

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Die Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol-Isomeren:
Experimentelle Untersuchung und kinetische Modellierung des
Reaktionssystems sowie Raman-Kalibrierung mit multivariaten
Methoden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr.-Ing.

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von

Anatol Leinweber

*03.09.1986 in Pawlodar, Kasachstan

aus Taching am See

Rostock, 2022

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00003885

Die Arbeit zum vorgelegten Manuskript wurde im Zeitraum von Juni 2015 bis September 2018 am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen durchgeführt unter der Betreuung von Dr.-Ing. Karsten Müller – ehemals Habilitand und Gruppenleiter unter Lehrstuhlinhaber Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt.

Prüfungskommission:

Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz (Vorsitzender)
Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren,
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik,
Universität Rostock

Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Müller (Gutachter)
Lehrstuhl für Technische Thermodynamik,
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik,
Universität Rostock

Prof. Dr. Sergey Verevkin (Gutachter)
Lehrstuhl für Allgemeine Physikalische Chemie,
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät,
Universität Rostock

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. Mareike Warkentin
Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik,
Universität Rostock

Einreichung: 2021

Verteidigung: 26. April 2022

„Everything should be made as simple as possible, but not simpler.“

– Albert Einstein

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Publikationen und Konferenzbeiträge veröffentlicht:

Publikationen:

- (1) Anatol Leinweber, P. Adametz, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Dezentrale Wasserstoffbereitstellung durch Reformierung oder durch LOHC – Ein energetisch-Ökologischer Vergleich“ *Chemie Ingenieur Technik*, **2016**, 88(9), 1259-1260
- (2) Anatol Leinweber, Karsten Müller, „Hydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Compound Monobenzyl Toluene: Reaction Pathway and Kinetic Effects” *Energy Technology*, **2018**, 6, 513-520.
- (3) Anatol Leinweber, Karsten Müller, „Solubility of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen in liquid Dibenzyl Toluene” *Journal of Chemical Engineering Data*, **2018**, 63(9), 3527-3522.

Konferenzbeiträge:

Vortrag

- (1) Anatol Leinweber, Rabya Aslam, Armin Fischer, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Hydrogenation reaction study in complex isomeric LOHC mixtures using Raman spectrometry“ auf dem 5. BHC-Symposium vom 20. bis 21.07.2016 in Waischenfeld.
- (2) Anatol Leinweber, Patrick Adametz, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Dezentrale Wasserstoffbereitstellung durch Reformierung oder durch LOHC – ein energetisch-ökologischer Vergleich“ auf der ProcessNet Jahrestagung vom 12. bis 15.09.2016 in Aachen.
- (3) Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Separation of Complex Mixtures of Aromatic Isomers and their hydrogenated Derivates by Batch-Rectification” auf dem AIChE Annual Meeting vom 13. bis 18.11.2016 in San Francisco, CA, USA.
- (4) Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Analytik komplexer LOHC-Systemen mittels Raman-Spektrometrie“ auf dem Tieftemperatur Thermodynamik Kolloquium vom 19. bis 26.02.2017 in Canazei, IT.

- (5) Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „In-situ Untersuchung zur Hydrierkinetik von Monobenzyltoluol-Isomeren mittels Raman-Spektrometrie“ auf dem Tieftemperatur Thermodynamik Kolloquium vom 10. bis 17.02.2019 in Canazei, IT.

Poster

- (1) Armin Fischer, Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, “In-situ Raman-Spectroscopy – Measurement of high pressure hydrogenation kinetics of toluene” auf der ESCRE vom 27. bis 30.10.2015 in Fürstfeldbruck.
- (2) Armin Fischer, Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „In-situ measurement of hydrogenation kinetics in the liquid phase“ auf dem 4. BHC Symposium vom 23. bis 25.11.2015 in Bad Staffelstein.
- (3) Anatol Leinweber, Patrick Adametz, Christian Jasch, Karsten Müller und Wolfgang Arlt, „Energetic and ecologic evaluation of two approaches for decentralized hydrogen supply” auf der iSEnEC vom 11. bis 12.07.2016 in Nürnberg.
- (4) Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, „Hydrogenation of LOHC material – kinetic effects and impact of isomeric mixtures“ auf der Jahrestagung Reaktionstechnik vom 07 bis 09.05.2018 in Würzburg.
- (5) Anatol Leinweber, Karsten Müller, Wolfgang Arlt, “Hydrogenation reaction of LOHC material monobenzyl toluene measured by Raman-Spectrometry” auf der iSEnEC vom 17. bis 18.07.2018 in Nürnberg.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich ganz herzlich bei der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg und speziell bei Prof. Wolfgang Arlt für die solide Ausbildung und schlussendlich für die Möglichkeit zur Erarbeitung der vorliegenden Arbeit bedanken. Die vorwiegend selbstbestimmte Arbeitsweise, die Teilnahme an zahlreichen Fachkonferenzen sowie die Erlanger Studentenzeit haben mich sowohl wissenschaftlich als auch persönlich sehr geprägt. Außerdem möchte ich der Universität Rostock für die Möglichkeit danken, mein Promotionsvorhaben auch abschließen zu dürfen. Speziell gilt mein Dank an die Prüfungskommission mit Prof. Bert Buchholz, Prof. Mareike Warkentin sowie den Gutachtern Prof. Karsten Müller und Prof. Sergey Verevkin für die Bereitschaft die vorliegende Arbeit zu begleiten.

Mein ganz besonderer Dank gilt dem heutigen Prof. und ehemaligen Dr. Karsten Müller in seiner betreuenden Funktion in Erlangen für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, die Geduld und motivierende Art sowie die angenehme Atmosphäre während der gemeinsamen Zeit. Außerdem möchte ich allen Personen danken, die direkt oder indirekt zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. An dieser Stelle vielen lieben Dank an meine ehemaligen Kollegen Detlef, Thomas, Thilo, Tobias, André, Patrick, Rabya, Jonas, Axel, Michael, Sebastian, Peter, Jürgen, Alex, Kathleen und Johannes für die großartige gemeinsame Zeit am Lehrstuhl, die ich nicht mehr missen möchte. An Vera und Elisabeth für die freundliche Unterstützung in organisatorischen Belangen und das viele Lachen. An Markus, Matthias und Wolfgang für die ständige handwerkliche Hilfsbereitschaft und den offenerzigen Umgang. An Petra für die durchgehende Unterstützung im Labor, und das Mitfiebern. An Liudmila für die zahlreichen Erklärungen zur Thermodynamik und die liebevolle Atmosphäre am Lehrstuhl. Bei meinen ehemaligen Studenten Ilyas Ercan, Maria Manger, Stephan Vogt, Marius Dreeke, Vanessa Noetzel, Steffen Eckert, Punthira Chinothaikul (May), Robert Stöber, Ferdinand Heusinger, Christian Jasch und Julian Heinz bedanke ich mich für die wertvollen Beiträge und Erfahrungen.

Großer Dank gilt meinen Freunden, die mich in den letzten Jahren trotz zwischenzeitlicher Funkstille verständnisvoll begleitet haben. Abschließender und sehr persönlicher Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie für die langjährige Unterstützung und den unermüdlichen Rückhalt. Ebenso meiner Lebenspartnerin Annika für das Geschenk unserer gemeinsamen Tochter und die bedingungslose Unterstützung in der abschließenden Phase dieser Arbeit.

Kurzfassung

Die CO₂-arme energiewirtschaftliche Nutzung von Wasserstoff erfährt vor allem in der heutigen Zeit wachsenden Zuspruch. Ebenso schnell steigt der Bedarf nach technischen Lösungen, um große Mengen an Wasserstoff leistungsdicht und sicher handhaben zu können. Eine Lösungsmöglichkeit bieten sogenannte flüssige organische Wasserstoffträger (Liquid Organic Hydrogen Carrier – kurz LOHC), die den Wasserstoff chemisch reversibel und inert zu binden vermögen. Als LOHC kommen eine Reihe verschiedener aromatischer Verbindungen in Frage.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System Monobenzyltoluol als ein isomeres LOHC-Gemisch untersucht. Dazu wurde das Isomer-Gemisch zunächst destillativ aufgetrennt und anschließend die Destillate unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung im Rahmen von Hydrierversuchen untersucht. Die Arbeit setzt sich aus drei Themenbereichen zusammen. Zunächst wurde das Reaktionssystem basierend auf GC-Proben analysiert. Hiermit wurden mögliche Reaktionsprodukte, Reaktionsnetzwerke sowie kinetische Einflussfaktoren identifiziert. Des Weiteren wurde die Reaktionsmischung mittels Raman-Spektrometrie in-situ vermessen. Das Raman-System wurde anhand multivariater Methoden wie Partial Least Square Regression (PLSR) und Multivariate Curve Resolution (MCR) kalibriert sowie deren Vorhersagekraft validiert. Schließlich wurde die Kinetik der Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol in einem detaillierten mathematischen Modell abgebildet.

Die Zusammensetzung des isomeren Reaktionsgemisches hat einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik der Hydrierreaktion. Die Kinetik wird hierbei durch die kompetitive Adsorption der beteiligten Reaktanden an der Katalysatoroberfläche bestimmt. Vergleichbare Effekte sind bereits in der Literatur zur kompetitiven Hydrierung von aromatischen Einring-Systemen wie Benzol und Xylol-Isomeren dokumentiert[1-3]. Raman-Messungen machten es möglich, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu jedem Zeitpunkt mittels PLSR vorherzusagen, ohne in das Reaktionssystem einzugreifen. Mit MCR konnten lediglich die Reinstoffspektren hochkonzentrierter Komponenten vorhergesagt werden. Die effektive Hydrierreaktion konnten anhand des Kinetikmodells als Summe der Einzelreaktionen abgebildet werden. Die ermittelten Modellparameter wurden anhand der Literaturangaben zu entsprechenden Einring-Systemen bestätigt.

Abstract

Nowadays, the industrial utilization of hydrogen becomes increasingly popular as a low-carbon energy source. In addition, there is an urgent need for technical solutions to enable save handling of large amounts of hydrogen. One interesting option are so called Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) that are able to take up hydrogen through a chemical reaction. In general, numerous aromatic compounds could be used as LOHC.

The scope of this work was to study monobenzyl toluene as an isomeric LOHC mixture. For this purpose the isomeric mixture was first separated by distillation. Afterwards the distillate fractions, which differed in isomer composition, were examined by hydrogenation experiments. This work can be summarized in three main topics. Initially, the reaction system of monobenzyl toluene was analyzed by gas chromatography. Hereby, reaction products, reaction networks and kinetic effects were identified. Furthermore, the reaction system was analyzed in-situ via Raman spectrometry. The Raman system was calibrated based on multivariate methods, such as Partial Least Square Regression (PLSR) and Multivariate Curve Resolution (MCR). These methods were validated with respect to their predictive power. Finally, the hydrogenation reaction of monobenzyl toluene was quantified in detail by a mathematical model.

The composition of the isomeric mixture has a significant effect on kinetics of the hydrogenation reaction. Kinetics are dominated by competitive adsorption among the participating reactants on the catalyst surface. Similar effects are already documented in literature on competitive hydrogenation of aromatic single-ring systems such as benzene and xylene isomers [1-3]. Raman measurements made it possible to predict the composition of the reactions mixture at any time using PLSR, without interfering with the reaction. However, only pure spectra of higher concentrated components using MCR. Using the kinetic model effective hydrogenation kinetics could be represented as the sum of all constituent reactions. Determined model parameter were compared with parameters of the corresponding single-ring systems, as shown in literature.

Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	I
Danksagung	III
Kurzfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XIII
1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 LOHC Konzept	3
2.2 Kinetik.....	6
2.2.1 Heterogen katalysierte Reaktionen.....	6
2.2.2 Bilanzierung eines idealen Rührkesselreaktors	9
2.2.3 Formalkinetische Ansätze	10
2.3 Modellierung	12
2.3.1 Parameterschätzung.....	13
2.3.2 Euler-Verfahren.....	14
2.3.3 Bewertung der Modelle.....	15
2.4 Hydrierung von Aromaten.....	16
2.4.1 Benzol.....	16
2.4.2 Substituierte Aromaten.....	17
2.4.3 Dibenzyltoluol	21
2.5 Raman-Spektroskopie	22
2.5.1 Raman-Spektrum.....	23
2.5.2 Qualitative und quantitative Analyse	27
2.5.3 Kalibrierung	28
2.6 Ableiten der Aufgabenstellung	31
3 Materialien und Methoden.....	33

3.1	Verwendete Chemikalien.....	33
3.2	Aufbau und Durchführung der Versuche.....	34
3.2.1	Stofftrennung.....	34
3.2.2	Reaktionsführung.....	37
3.2.3	Kompetitive Adsorptionsmessungen.....	40
3.2.4	Analytik.....	43
3.3	Multivariate Datenanalyse/datenbasierte Kalibrierung.....	44
3.4	Modellierung und Validierung.....	48
4	Stoffsystem Monobenzyltoluol.....	51
4.1	Stofftrennung und Edukte.....	53
4.2	Hydrierprodukte.....	59
4.3	Reaktionsnetzwerk.....	61
4.4	Wasserstoffverbrauch.....	62
4.5	Kinetische Einflussfaktoren.....	65
4.5.1	Temperaturabhängigkeit.....	65
4.5.2	Druckabhängigkeit.....	66
4.5.3	Begasungsstärke.....	68
4.5.4	Probenahme.....	68
4.5.5	Eduktzusammensetzung.....	69
4.6	Trennung der Hydrierprodukte.....	71
4.7	Messung der Adsorptionsfähigkeit.....	72
5	Kalibrierung der Analytik.....	79
5.1	GC-System.....	79
5.1.1	Identifizierung.....	79
5.1.2	Responsefaktoren.....	83
5.2	Raman-System.....	85
5.2.1	Statistische Strukturerkennung (PCA).....	87
5.2.2	Matrizenpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y}	90
5.2.3	Kalibrierung.....	92
5.2.4	Vergleich der Vorhersagemethoden.....	100
6	Modellierung der Hydrierreaktion.....	103

6.1	Modellbildung	103
6.1.1	Reaktionsmechanismus	103
6.1.2	Gleichungssystem	106
6.1.3	Startparameter	109
6.2	Parameterbestimmung	111
6.2.1	Diskrete Bestimmung nach EULER	112
6.2.2	Iterative Bestimmung mit MATLAB	113
6.3	Model Fit und Parameterdiskussion	113
6.4	Validierung des Modells	118
7	Zusammenfassung und Ausblick	121
A1	Ergänzende Informationen	125
A1.1	Übersicht der gewonnenen Destillatfraktionen	125
A1.2	Qualitative GC-Analyse	127
A1.3	MS-Spektren	130
A1.4	Kalibrierdaten für GC-FID	135
A1.5	Reinstoffspektren	140
A1.6	PCA	142
A1.7	Kalibrierung	144
A1.7.1	PLSR	146
A1.7.2	MCR-ALS	148
A1.8	Konzentrationsprofile aus in-situ Raman-Messung	150
A1.9	Modellergebnis aus Fit und Validierung	151
A1.9.1	Massebezogenes Modell	151
A1.9.2	Molbezogenes Modell	156
A2	Stoffdaten des Stoffsystems MBT	161
A2.1	Dampfdruck	161
A2.2	Dichte	162
A2.3	UV/VIS-Spektrum	165
A2.4	Brechungsindex	166
A2.5	Viskosität	169
A2.6	Löslichkeit	170

A2.6.1	Wasserstoff	170
A2.6.2	Wasser	172
Literaturverzeichnis		XV
Abbildungsverzeichnis.....		XXIII
Tabellenverzeichnis		XXXI

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A_i	allgemeine Bezeichnung für Stoff i	—
b_i	Adsorptionskoeffizient von Stoff i	—
c	Lichtgeschwindigkeit	m s^{-1}
D	Durchmesser	m
d	Partikeldurchmesser	mm
E	Photonenenergie	keV
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
f_i	Fugazität von Stoff i	Pa
F	Proportionalitätsfaktor zwischen K_{ij} und n_i	—
h	Planck'sches Wirkungsquantum	J s
I	Intensität	—
k_B	Boltzmann-Konstante	J K^{-1}
k_j	Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion j	$\text{mol}_i \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$
k_0	präexponentieller Faktor	$\text{mol}_i \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$
K_{i-j}	relativer Adsorptionskoeffizient von Stoff i bezogen auf Stoff j	—
M	Molare Masse	g mol^{-1}
m	Masse	g
n	Molmenge	mol
N_0, N_1		—
q	Normalschwingungskordinate	—
R_m	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
RS	Raman-Shift	cm^{-1}
r_j	Reaktionsrate der Reaktion j	$\text{mol}_i \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$
R_i	Stoffmengenänderungsrate von Stoff i	$\text{mol}_i \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$
S_0, S_1	Kennzeichnung des Schwingungszustandes eines Moleküls	—
T	absolute Temperatur	K
t	Zeit	s
t_N	masse-, bzw. molspezifisch normierte Zeit	$\text{s g}_{\text{kat}} \text{ g}_{\text{edukt}}^{-1}$ $\text{s g}_{\text{kat}} \text{ mol}_{\text{edukt}}^{-1}$
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3

V	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
w_i	Massenanteil von Stoff i	—
x_i, y_i	Molanteile von Stoff i	—
$\mathbf{x}_n, \mathbf{y}_n$	Kennzeichnung eines Vektors	—
\mathbf{X}, \mathbf{Y}	Kennzeichnung einer Matrix	—

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Polarisierbarkeit	—
α_{ij}	stöchiometrischer Koeffizient von Stoff i in Reaktion j	—
ε	Porosität	—
δ	Schichtdicke	m
ν	Frequenz	s^{-1}
ν	Wellenzahl	cm^{-1}
θ_i	relative Beladung der Katoberfläche mit Stoff i	—
λ	Wellenlänge	nm
ρ	Dichte	kg m^{-3}

Indizes

Symbol	Bezeichnung
0	Anfangszustand bzw. Reinstoff
C	Chromatographie Säule
P	Partikel
$Bett$	Packungsbett
i, j, k	Zählvariablen bzw. Zuordnung von Stoffen
kat	Katalysator
$edukt$	Edukt (H0-MBT)
S	Schwingung
E	Gleichgewicht (Equilibrium)
N	Normbedingungen bzw. Normierung

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung
AH	Aromaten Hydrierung
ALS	Alternating Least Square (Lösungsalgorithmus für MCR)
B	Benzol
CV	Kreuzvalidierung (<i>cross validation</i>)
DBT	Dibenzyltoluol
DLS	Dynamic Light Scattering (Messmethode)
DPM	Diphenylmethan
SSE	Fehlerquadratsumme (<i>sum of squared errors</i>)
Hem	Hemellitol
HR	Hauptring (Bezeichnung des zweifach substituierten MBT-Rings)
ID	Innendurchmesser
L	Länge
LOHC	Chemischer Wasserstoffträger (<i>liquid organic hydrogen carrier</i>)
MBT	(Mono)Benzyltoluol
MCR	Multivariate Curve Resolution
Mes	Mesitylen
P	Vorhersage (<i>prediction</i>)
PC	Principal Component (Hauptkomponenten)
PCA	Principal Component Analysis (Hauptkomponentenanalyse)
Pcu	Pseudocumol
RDS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (<i>rate determining step</i>)
RG	Reaktionsgeschwindigkeit
PLSR	Partial Least Square Regression
RMSE	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (<i>root mean square error</i>)
RMSECV	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (<i>root mean square error</i>) der Kreuzvalidierung (CV)
RMSEP	Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (<i>root mean square error</i>) der Vorhersage (P)
SR	Seitenring (Bezeichnung des einfach substituierten MBT-Rings)
T	Toluol
oX/mX/pX	ortho/meta/para Xylol

Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$TOF_i = \frac{n_i}{m_{kat}}$	Katalysator Produktivität bezüglich einer Komponente i (turn over frequency)	$\text{mol s}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$

1 Einleitung

Bereits 1874 thematisierte Jule Verne in seinem Roman „Die geheimnisvolle Insel“ die zukünftige Energieversorgung und prophezeite mit dem Satz „Wasser ist die Kohle der Zukunft“ schon damals das Potenzial von Wasserstoff. Erst 1971 wurde der Begriff „hydrogen economy“ von John O'M. Bockris im Sinne einer energiewirtschaftlichen Nutzung von Wasserstoff geprägt und weltweit verbreitet[4]. Bis heute verdichtet sich die Meinung vieler Experten, dass Wasserstoff zukünftig ein wichtiger Energierohstoff werden kann.

Dennoch tragen fossile Kohlenwasserstoffe wie Kohle, Erdöl und Erdgas immer noch mit knapp 80 % zur weltweiten Energieversorgung bei. Obwohl Wasserstoff den massenbezogenen Energieinhalt von herkömmlichen Flüssigtreibstoffen um einen Faktor drei übertrifft, ist für den Wasserstofftransport nicht die Masse, sondern das Volumen limitierend. Grund dafür ist die niedrige volumetrische Dichte von Wasserstoffgas, weshalb im Sinne der chemischen Wasserstoffspeicherung diverse Ansätze diskutiert werden. So kann der regenerativ erzeugte Wasserstoff in vernünftigen Mengen transportiert werden. Die beiden gängigen Transportformen, sowohl der Flüssigwasserstoff (LH₂) bei Temperaturen von etwa -253 °C als auch das komprimierte Wasserstoffgas (GH₂) bei Drücken von bis zu 700 bar basieren auf elementarem Wasserstoff. Der Wasserstofftransport kann aber auch in chemisch gebundener Form erfolgen. Das hochentzündliche Gas soll demnach inert in einer Flüssigkeit gebunden werden. Die klassische kohlenstoffbasierte Chemie ermöglicht es Wasserstoff in Verbindung mit Kohlendioxid irreversibel zu klassischen Energieträgern wie Methan, Methanol oder Fischer-Tropsch-Produkten umzuwandeln. Alternativ kann der Wasserstoff auch über eine chemisch reversible Reaktion in einer organischen Flüssigkeit, dem sog. Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC), gebunden werden. Der Transport kann anschließend über klassische Transportwege für Flüssigtreibstoffe erfolgen.

Die LOHC-Technologie zeigt großes Potenzial als Wasserstofftransportmedium und befindet sich bereits im frühen Kommerzialisierungsstadium. Es werden bereits erste Demonstrations-Anlagen betrieben. Ein konkreter „Business Case“ ist aktuell die Versorgung industrieller Abnehmer mit Abfallwasserstoff aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse, der bis dato verbrannt werden musste. Nichtsdestotrotz besteht großes Interesse an der weiteren Optimierung von Katalysator und Equipment. Für die weiterführende Prozessentwicklung ist es somit vorteilhaft Einflussfaktoren auf entsprechende Reaktionen zu verstehen und in mathematischen Modellen abzubilden. Dank eines kinetischen Modells werden die Details einer Reaktion quantitativ

zugänglich gemacht und erleichtern künftige Entwicklungsfähigkeiten. Allerdings stellt eine aussagekräftige Modellbildung hohe Ansprüche an die Analytik solcher Reaktionen. Vor allem die Analytik umfangreicher Reaktionssysteme hat den Nachteil, dass im klassischen Sinne der Probenahme wiederholt in das System eingegriffen werden muss. Die Anzahl an benötigten Proben ist umso höher, je umfangreicher und langwieriger der Reaktionsverlauf ist.

Aus diesem Grund werden chemische Reaktionen komplexer Multikomponenten-Systeme heutzutage zunehmend mittels spektroskopischen Methoden in-situ untersucht, um nicht in das System eingreifen zu müssen. Die Motivation zur Umsetzung solcher nicht-invasiven Analysemethoden unterscheidet sich dabei je nach Anforderung. Gründe dafür können besonders teure Reaktionsprodukte, aufwendige und arbeitsintensive Analytik oder auch die rigorose Modellierung chemischer Reaktionen sein.

In den letzten Jahren hat diese Art der Prozessanalytik einen starken Aufschwung erlebt. Grund dafür sind einerseits die verbesserte Erschwinglichkeit und die Notwendigkeit komplexer Messtechnik und andererseits der Fortschritt in der Informationstechnik, sodass die generierte Datenmenge auch verarbeitet werden kann. Vor allem spektroskopische Verfahren liefern Daten hoher Informationsdichte und können diese im Sekundentakt generieren. Um die versteckten Informationen aus den Daten herausziehen und interpretierbar machen zu können, werden heute zunehmend Verfahren der Multivariate Analyse eingesetzt[5-7].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Wasserstoffbeladungsreaktion einer Isomer-Mischung des LOHC-Systems Monobenzyltoluol spektroskopisch untersucht werden. Ferner soll die Reaktionskinetik der Hydrierreaktion umfassend analysiert und in einem Modell abgebildet werden. Das Potenzial der minimal-invasiven Messmethode mittels Raman-Spektrometrie soll für den gegebenen Fall eingeschätzt werden.

2 Theoretische Grundlagen

In Rahmen dieses Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der Arbeit aufgezeigt werden. Einführend soll das LOHC-Konzept in Kapitel 2.1 vorgestellt werden. Im darauf folgenden Kapitel 2.2 soll näher auf die notwendigen Schritte bei der kinetischen Modellierung heterogen katalysierter Reaktionen eingegangen werden.

Die grundlegenden Schritte und Berechnungsvorschriften bei der Umsetzung von kinetischen Modellen werden in Kapitel 2.3 vorgestellt. In Kapitel 2.4 soll der aktuelle Kenntnisstand zur Aromatenhydrierung ausgehend von bekannten Modellsystemen hin zu aktuellen Erkenntnisse aktueller LOHC Systeme beleuchtet werden. Anschließend soll die in-situ Messung via Raman-Spektroskopie in Kapitel 2.5 vorgestellt und die Aufgabenstellung dieser Arbeit in Kapitel 2.6 folgerichtig abgeleitet werden.

2.1 LOHC Konzept

Die reversible Hydrierung von sog. flüssige organische Wasserstoffträgern (engl. Liquid Organic Hydrogen Carrier, kurz: LOHC) ist ein mögliches Konzept die zukünftige Wasserstoffwirtschaft flächendeckend zu bedienen. Der Ansatz ist es den Wasserstoff nicht molekular (Druckwasserstoff, Flüssigwasserstoff, Adsorptivwasserstoff in porösen Materialien[8]), sondern chemisch gebunden in der hydrierten Form des LOHC (H_x-LOHC) einzulagern bzw. zu transportieren und bei Bedarf wieder freizusetzen. H_x kennzeichnet dabei die Anzahl (x) der chemisch gebundenen Wasserstoffatome. Das LOHC wird bei der H₂-Freisetzung wieder in die dehydrierte Form (H₀-LOHC) überführt und kann wieder neu mit H₂ beladen werden. Die chemische Bindung von Wasserstoff in einem LOHC sowie dessen Freisetzung ist in Abb. 2-1 schematisch dargestellt. Prädestiniert als LOHC sind aromatische Verbindungen, wie beispielsweise Dibenzyltoluol (H₀-DBT). Pro Benzolring können solche Systeme über eine heterogen katalysierte Hydrierreaktion bis zu sechs Wasserstoffatome aufnehmen.

Die entstehende cycloaliphatische Verbindung kann somit bis zu 6,2 mass% Wasserstoff in der Flüssigkeit binden. Der große Vorteil der beladenen LOHCs ist die chemische Bindung des Wasserstoffes in einer vergleichsweise inerten Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit ist einfach zu handhaben bei Temperaturen zwischen -5 und 350 °C[9] und muss nicht als Gefahrstoff eingestuft werden.

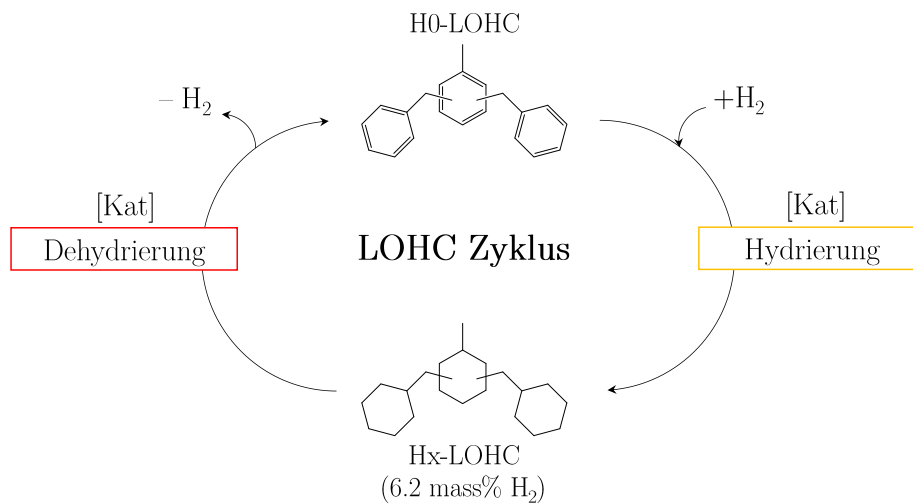


Abb. 2-1. Schematische Darstellung des LOHC-Konzeptes adaptiert nach [10-14].

Über die reversible Dehydrier-Reaktion lässt sich das Wasserstoffgas wieder freisetzen und die aromatische Verbindung dem LOHC-Zyklus zurückführen. Hydrierung sowie Dehydrierung erfolgen nur in Kontakt mit einem Katalysator. Bei der Hydrierung wird Reaktionswärme freigesetzt. Diese ist thermodynamisch bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken begünstigt. Zur Dehydrierung muss die gleiche Wärmemenge zugeführt werden, jedoch bei höheren Temperaturen. Die Dehydrierung ist bei niedrigen Drücken begünstigt. Die Richtung der Reaktion lässt sich in erster Linie durch Variation der Zustandsgrößen Temperatur und Druck beeinflussen[15].

Aus thermodynamischen Gesichtspunkten ist die Triebkraft einer Reaktion durch das Vorzeichen der Freien Reaktionsenthalpie $\Delta^R g$ festgelegt, die sich gemäß (2-1) aus einem enthalpischen und einem entropischen Anteil zusammensetzt.

$$\Delta^R g = \Delta^R h - T\Delta^R s \quad (2-1)$$

Damit die Reaktion in die gewünschte Richtung verläuft, muss $\Delta^R g$ möglichst negativ sein. Die Reaktionswärme $\Delta^R h$ ist bei der Hydrierung negativ und bei der Dehydrierung positiv. Somit ist die Hydrierreaktion zumindest enthalpisch begünstigt, die Dehydrierung aber nicht. Bei der Hydrierung erfolgt die Änderung der Reaktionsentropie $\Delta^R s$ in erster Linie durch die Wasserstoffbindung. Dieser Übergang von Gas zu Flüssig ist entropisch ungünstig, da die Entropieänderung negativ ist. Wird $\Delta^R g$ positiv kehrt sich die Richtung der Reaktion um. Entsprechend muss die Temperatur der exothermen Hydrierreaktion hinreichend niedrig sein, sodass der Betrag des entropischen Anteils $T\Delta^R s$ den energetischen Anteil $\Delta^R h$ nicht übersteigt. Das chemische Gleichgewicht wird erreicht, wenn $\Delta^R g = 0$ ist. Die Dehydrierung ist energetisch ungünstig, da Reaktionswärme zugeführt werden muss, ist aber aufgrund der Freisetzung des Wasserstoffgases ($\Delta^R s$ positiv) entropisch begünstigt. Die Temperatur ist somit ausreichend hoch zu wählen, um möglichst hohe Gleichgewichtsumsätze zu ermöglichen

Eine Reihe möglicher LOHC-Komponenten wurden bereits untersucht. Die historisch wichtigsten Komponenten sind Toluol[16-19] und N-Ethylcarbazol[20, 21, 14, 22], wobei sich Dibenzyltoluol[23, 24] bis dato als das state-of-the-art LOHC im europäischen Raum etabliert hat[25].

Tab. 2-1. Übersicht über die Kenndaten der wichtigsten LOHC-Systeme.

LOHC-System	Molmasse H0-LOHC g mol^{-1}	aufnehmbare H-Atome -	$\Delta^R h^+$ $\text{kJ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$	Wasserstoffanteil in Hx-LOHC $\text{kg}_{\text{H}_2} \text{kg}^{-1}$
Toluol (T)	92.14	6	68,3 ^A	0,062
N-Ethylcarbazol (NEC)	195.26	12	53 ^B	0,058
Benzyltoluol (MBT)	182.26	12	63,5 ^C	0,062
Dibenzyltoluol (DBT)	272.38	18	65 ^C	0,062

^A He et al.[26]

^B Teichmann et al.[12, 27]

^C Müller et al.[28]

Heterogene Ringsysteme wie N-Ethylcarbazol (NEC) haben den Vorteil, dass der Wasserstoff eine schwächere Bindung eingeht ($\Delta^R h$ niedriger) und somit bei niedrigerer Temperatur und weniger Energieeintrag dehydriert werden kann. Nachteilig ist der vergleichsweise hohe Schmelzpunkt von NEC von 69 °C sowie die starke Zersetzung des Moleküls bei erhöhten Reaktionstemperaturen. Dagegen zeigen MBT und DBT einen sehr breiten Liquidusbereich (MBT -30 bis 280 °C, DBT -34 bis 390 °C) wobei DBT im Vergleich zum flüchtigen MBT oder Toluol auch bei hohen Reaktionstemperaturen von etwa 300°C überwiegend flüssig vorliegt. Der Dampfdruck der Verbindungen sinkt somit in folgender Reihenfolge, aber auch die Reaktionsgeschwindigkeit[23].

$$\text{Dampfdruck/Kinetik: } \textit{Toluol} > \textit{MBT} > \textit{DBT}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch entscheidend für die Belade- sowie Entladezeit der LOHC-Systeme. DBT hat zwar einen sehr niedrigen Dampfdruck, kann aber auch nur vergleichsweise langsam de-/hydriert werden.

Verglichen mit Toluol bestehen MBT und DBT aus zwei bzw. drei Benzolringen und können je Molekül die zwei- bzw. dreifache Wasserstoffmenge reversibel aufnehmen. Der in der hydrierten Form der genannten Verbindungen enthaltene massenbezogene Wasserstoffanteil ist mit knapp 6,2 % identisch für homogene und nicht-kondensierte Ringsysteme[23]. Eine gängige 300 bar Stahlflasche hat 20 L Rauminhalt und kann somit bei Standardtemperatur bis zu 443 g Wasserstoff beinhalten[29]. Das

Gesamtgewicht vom Vollgut liegt bei 32,7 kg, woraus ein massenbezogener Wasserstoffanteil von 1,3 % resultiert. Der Transport von flüssigem Wasserstoff ermöglicht eine relative Transportkapazität von etwa 10,6 mass% Wasserstoff[30], hat jedoch den Nachteil, dass die Verflüssigung sehr energieintensiv ist. Zusätzlich muss aufgrund thermischer Verluste ein Teil des verdampfenden Wasserstoffs („boil-off“) kontinuierlich abgelassen werden, trotz superisolierter Behälter.

2.2 Kinetik

Sowohl bei der Beladung als auch bei der Entladung von bekannten LOHC-Systemen mit Wasserstoff handelt es sich um eine heterogen katalysierte Reaktion.

2.2.1 Heterogen katalysierte Reaktionen

Reaktionen an heterogenen Katalysatoren durchlaufen mehrere Teilschritte, die je nach Umgebungsbedingungen einen erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können. Diese Teilschritte sind schematisch in Abb. 2-2 dargestellt:

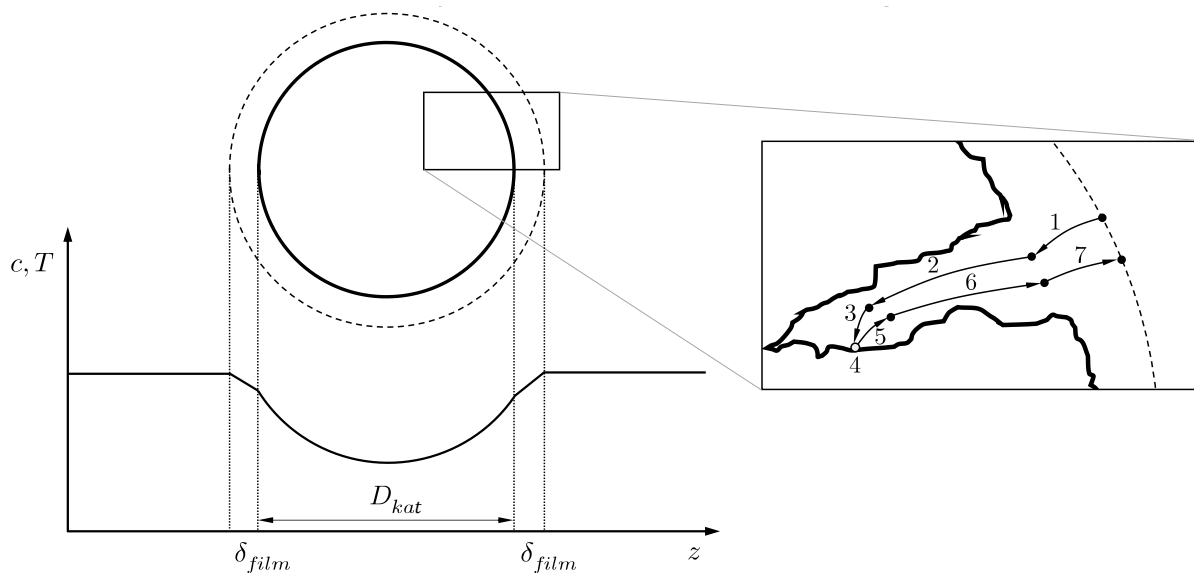


Abb. 2-2. Schematische Darstellung der Teilschritte heterogen katalysierter Reaktionen

- (1) Filmdiffusion der Edukte aus der fluiden Bulkphase an die äußere Katalysatoroberfläche
- (2) Porendiffusion der Edukte in das Katalysatorgefüge
- (3) Adsorption der Edukte am aktiven Zentrum
- (4) Chemische Umsetzung der adsorbierten Spezies an der Katalysatoroberfläche
- (5) Desorption der Produkte vom aktiven Zentrum
- (6) Porendiffusion der Produkte aus dem Katalysatorgefüge
- (7) Filmdiffusion von der äußeren Katalysatoroberfläche in die fluide Bulkphase

Zur Beschreibung dieser Vorgänge können verschiedene Konzepte zur Modellierung herangezogen werden. Diese Konzepte unterscheiden sich in:

- der Anzahl der betrachteten Teilschritte,
- den mechanistischen Annahmen (unterschiedlicher Detailtiefe) und
- der Zielsetzung.

Einteilung der Modellkonzepte

Ist der Diffusionseinfluss durch (1) und (7) sowie (2) und (6) nicht vernachlässigbar, wie in Abb. 2-2 durch einen Konzentrationsgradienten über das Katalysatorkorn angedeutet, muss dies im Modell berücksichtigt werden, da in diesem Fall die effektive Reaktionsgeschwindigkeit durch den vergleichsweise langsamen Stoffübergang limitiert wird.

Hierbei besteht die Möglichkeit die Fluidphase sowie die Katalysatorphase separat zu modellieren und über Randbedingungen zu koppeln. Die Beschreibung der Diffusionsvorgänge gemäß geeigneter Ansätze zur Filmtheorie legt dabei die Randbedingungen fest, um die Modelle zu verbinden.

Die Mikrokinetik [31] beschreibt die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit, wobei die Oberflächenreaktion (4) sowie die Sorption (3) und (5) berücksichtigt werden. Hierbei können hypothetische Annahmen zum Reaktionsmechanismus in das mikrokinetische Modell einfließen. Als bekannte mikrokinetische Ansätze sind Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal oder Mars-van-Krevelen zu nennen, die den Reaktionsmechanismus zumindest formal beschreiben können. Hierbei werden Annahmen zum Adsorptionsgleichgewicht [32], der dominierenden Oberflächenspezies und dem geschwindigkeitslimitierenden Schritt getroffen[33]. Die tatsächlichen Reaktionsmechanismen an der Katalysatoroberfläche kann ein mikrokinetischer Ansatz jedoch nicht detailliert beschreiben. Eine eindeutige Aufklärung dazu liefert die Elementarschritt-Kinetik[34].

Bei der Bestimmung der Mikrokinetik muss bei der Durchführung reaktionstechnischer Untersuchungen sichergestellt werden, dass sowohl Poren- (2)(6) als auch Filmdiffusion (1)(7) vernachlässigt werden können. Die Mikrokinetik gibt somit Aufschluss zur intrinsischen Aktivität eines Katalysators und kann zur umfassenden Untersuchung des Einflusses von Reaktionsbedingungen herangezogen werden[35, 36].

Die Makrokinetik [31] berücksichtigt zusätzlich zur eigentlichen Reaktion auch Stoff- und Wärmetransportphänomene. Demnach werden im Fall von intrapartikulären Konzentrationsgradienten neben (3)(4)(5) auch der geschwindigkeitslimitierende Einfluss der Porendiffusion (2)(6) erfasst. Entsprechend werden auch Temperaturgradienten durch unzureichenden Wärmetransport innerhalb der Poren erfasst. Hierbei ist je nach Anwendung zu unterscheiden, ob die effektive

Reaktionsgeschwindigkeit des Formkörperkatalysators oder die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit des aktiven Zentrums beschrieben werden soll.

Gewöhnlich werden bei reaktionstechnischen Untersuchungen effektive Reaktionsgeschwindigkeiten r_{eff} gemessen, da Diffusionswiderstände oft langsamer ablaufen als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit r_{intr} und somit geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Reaktion kann in dem Fall nur so schnell ablaufen, wie es der langsamste Teilschritt zulässt. Demnach kann die Makrokinetik lediglich die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit seiner Größe und Geometrie beschreiben. Effektiv ermittelte Geschwindigkeitsparameter sind folglich nicht auf andere Formen oder Größen eines Katalysatorsystems übertragbar. Ein umfassendes Scale-up ist somit nur auf Basis einer zuverlässig gemessenen Mikrokinetik möglich. Ist die Mikrokinetik bekannt, lassen sich Reaktionsabläufe mit Diffusionseinflüssen mithilfe vom Katalysatorwirkungsgrad-Konzepten (z.B. Thiele-Modul) oder Stofftransport-Ansätzen in Form einer effektiven Kinetik abbilden [37, 38]. Anhand der folgenden Kriterien-Gleichungen kann a priori überprüft werden, ob Diffusionswiderstände vorliegen oder bereits ausgeschlossen werden können.

Bewertung des Diffusionswiderstandes

Für den Fall, dass limitierende Diffusionseinflüsse auftreten, lassen sich diese durch gezielte Versuchsauslegung und geeignete Maßnahmen wie folgt unterdrücken.

Gradienten zwischen Bulkphase und Katalysatoroberfläche treten auf, wenn Filmdiffusion limitierend wirkt. Die Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit hat einen mindernden Einfluss auf die Filmdicke der Grenzschicht, was wiederum den Diffusionswiderstand verringert. Der Gradient zwischen Bulkphase und Katalysatoroberfläche wird vernachlässigbar.

Gradienten innerhalb des Katalysators treten auf, wenn Porendiffusion limitierend wirkt. Die Wahl kleinerer Katalysatorpartikel verkürzt intrapartikuläre Diffusionswege. Diese Maßnahme mindert den Konzentrationsgradienten und somit den Diffusionswiderstand in den Poren.

Je nach Zielsetzung kommt es dennoch oft vor, dass gezielt effektivkinetische Messungen durchgeführt werden, die eine hinreichend genaue makrokinetische Abbildung der Reaktionseinflüsse erlauben. Die Gültigkeit des makrokinetischen Modells ist entsprechend unter denselben Rahmenbedingungen und nur im Bereich der untersuchten Prozessparameter gegeben. Die Kenntnis solcher effektivkinetischer Modelle ist oft ausreichend und kann mit einfachen potenzialkinetischen Ansätzen abgebildet werden.

2.2.2 Bilanzierung eines idealen Rührkesselreaktors

Der Bilanzraum eines diskontinuierlichen idealen Rührkesselreaktors, wie er in Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb. 2-3 dargestellt.

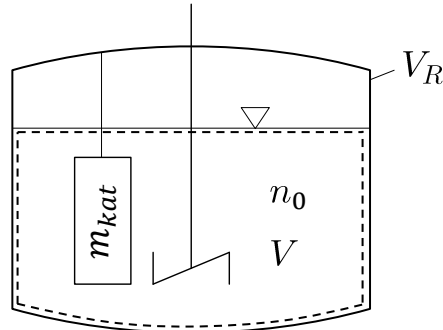


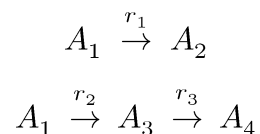
Abb. 2-3. Schematische Darstellung eines diskontinuierlichen idealen Rührkesselreaktors inklusive Bilanzraum

Die *Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit* eines Stoffes i ist gemäß (2-2) als die Verbrauchs- bzw. Bildungsrate R_i definiert. Diese ist entsprechend proportional zur eingesetzten Katalysatormasse m_{kat} und kann unter Verwendung der stöchiometrischen Koeffizienten α_{ij} sowie der *Reaktionsgeschwindigkeit* r_j berechnet werden, an denen Stoff i beteiligt ist [39].

$$R_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (2-2)$$

$$R_i = m_{kat} \sum \alpha_{ij} r_j \quad (2-3)$$

Um die *Reaktionsgeschwindigkeit* r_j einer Reaktion j beschreiben zu können, werden mathematische Ansätze verwendet (siehe Kapitel 2.2.3). Die stöchiometrischen Koeffizienten werden durch das Reaktionsnetzwerk wie folgt festgelegt.



In diesem Reaktionsnetzwerk sind die Stoffe A_1 bis A_4 ($i = 1,2,3,4$) beteiligt. Diese Stoffe werden in den Reaktionen r_1 bis r_3 ($j = 1,2,3$) gebildet bzw. verbraucht.

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \cdots & \alpha_{i1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{1j} & \cdots & \alpha_{ij} \end{pmatrix}$$

Der Stoff A_1 wird in Reaktion r_1 und r_2 gleichzeitig verbraucht. Die stöchiometrischen Koeffizienten α_{11} und α_{12} haben also den Wert -1 . Da Stoff A_1 in Reaktion r_3 weder verbraucht noch gebildet wird, ist α_{13} gleich 0. Außerdem handelt es sich hierbei um eine Parallelreaktion und es gilt:

$$|R_1| = r_1 + r_2$$

Die beobachtbare Netto-Verbrauchsrate von Stoff 1 setzt sich betragsmäßig aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktionen 1 und 2 zusammen.

Weiterhin wird Stoff 3 in Reaktion 2 gebildet und daraufhin in Reaktion 3 wieder verbraucht. Entsprechend nehmen die stöchiometrischen Koeffizienten α_{32} und α_{33} die Werte 1 und -1 an, α_{32} gleich 0. Hierbei handelt es sich um eine Folgereaktion und es gilt:

$$r_2 = r_3 \text{ (wenn } R_3 = 0)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_2 und r_3 sind in diesem Fall gleich groß, insofern sich die Netto-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von Stoff 3 nicht ändert. R_3 nimmt den Wert 0 an, da die identische Menge von Stoff 3 verbraucht und gebildet wird. Wird Stoff 3 schneller gebildet als verbraucht ($r_2 > r_3$) ist die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_3 positiv und Stoff 3 wird im Reaktionssystem akkumuliert und umgekehrt.

Aus der Stöchiometrie des Reaktionsnetzwerks lässt sich folgende Koeffizienten-Matrix ableiten:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \cdots & \alpha_{i1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_{1j} & \cdots & \alpha_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Es ist zweckmäßig die Zusammensetzung der Reaktionsphase mit intensiven Größen zu beschreiben. Als Bezugsgrößen werden üblicherweise Reaktionsvolumen V , Gesamtmolzahl n oder Gesamtmasse m herangezogen. Jedoch können sich die Bezugsgrößen V und n , im Gegensatz zur Bezugsgröße m , im Verlauf der Reaktion ändern.

$$R_i^* = \frac{dx_i}{dt} \tag{2-4}$$

$$R_i^* = \frac{m_{kat}}{n} \sum \alpha_{ij} r_j \tag{2-5}$$

Dementsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit pseudointensiven Größen gearbeitet.

2.2.3 Formalkinetische Ansätze

Zur mathematischen Beschreibung der Kinetik einer Reaktion r_j werden je nach Zielsetzung unterschiedliche Ansätze angewandt. Diese Ansätze beschreiben gegebene Reaktionen lediglich formal und entsprechen nicht zwingend der Realität. Deshalb muss stets geprüft werden, welche Teilschritte einer Reaktion mathematisch beschrieben werden sollen (siehe 2.2.1). Auf die wichtigsten formalkinetischen Ansätze soll im

Folgenden eingegangen werden, wobei von folgender Netto-Reaktionsgleichung ausgegangen wird:



Potenzansatz

Der einfachste mathematische Ansatz, um die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) einer Reaktion formell zu beschreiben ist der Potenzialansatz gemäß (2-6).

$$r = k[A]^n[B]^m \quad (2-6)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r setzt sich zusammen aus dem kinetischen Term und dem Potenzialterm, welche sich im einfachsten Fall aus dem Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k und aus dem Produkt der Konzentrationen der beteiligten Stoffe A und B zusammensetzen. Die Reaktionsordnung n bzw. m legt dabei die Konzentrationsabhängigkeit der RG fest. Dieser Ansatz findet verstärkt bei unkatalysierten Fluidreaktionen Anwendung.

Modellansätze für heterogen katalysierte Reaktionen beruhen oft auf Adsorptionsisothermen nach Langmuir. Dabei ist nicht mehr die Fluidphasenkonzentration ausschlaggebend für die Triebkraft der Reaktion (Potenzialterm), sondern die Oberflächenbeladung des Katalysators θ_i mit einer Komponente i .

$$\theta_i = \frac{b_i c_i}{1 + \sum b_i c_i} \quad (2-7)$$

Die Beladung θ_i ist von der Konzentration c_i einer Komponente i sowie deren Adsorptionsgleichgewichtskoeffizienten b_i abhängig. Der Koeffizient b_i ergibt sich aus einem Quotienten aus Adsorption und Desorption und spiegelt das Adsorptionsvermögen einer Komponente i wieder. Im Fall von schwach adsorbierenden Stoffen $b_i \ll 1$ wird der Potentialterm vernachlässigbar klein und die Reaktion verläuft 0. Ordnung, also konzentrationsunabhängig. Im Fall von stark adsorbierenden Stoffen $b_i \gg 1$ wird die Reaktion verstärkt konzentrationsabhängig. Die Adsorption nach Langmuir geht von einer homogenen Oberfläche aus, wobei die adsorbierten Moleküle untereinander keine Wechselwirkung aufweisen. Im Folgenden werden zwei Ansätze vorgestellt, die mögliche Reaktionsmechanismen darstellen. Die RG-Gleichungen dieser Mechanismen ergeben sich aus dem Ansatz des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (RDS). Beim RDS wird angenommen, dass die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators deutlich schneller abläuft als die Sorptionsschritte und somit stets von einem Sorptionsgleichgewicht ausgegangen werden kann.

Langmuir-Hinshelwood

Der Reaktionsmechanismus nach Langmuir-Hinshelwood (LH) geht davon aus, dass die Reaktionspartner A und B jeweils am Katalysator adsorbieren, bevor diese aus diesem Zustand weiterreagieren. Entsprechend ist die Reaktionsgeschwindigkeit r^{LH} proportional zu der Oberflächenbeladung θ_A und θ_B und kann gemäß (2-8) beschrieben werden.

$$r^{LH} = k\theta_A^n\theta_B^m \quad (2-8)$$

Eley-Rideal

Der Reaktionsmechanismus nach Eley-Rideal (ER) geht davon aus, dass nur Stoff A am Katalysator adsorbiert und mit dem Reaktionspartner B direkt aus der Fluidphase reagiert. Entsprechend geht nur A ein Sorptionsgleichgewicht mit dem Katalysator ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit r^{ER} ist somit proportional zu θ_A und zur Fluidkonzentration von B gemäß (2-9).

$$r^{LH} = k\theta_A^n[B]^m \quad (2-9)$$

2.3 Modellierung

Die Auslegung und Optimierung chemischer Prozesse basiert im Allgemeinen auf Bilanzgleichungen, welche thermodynamische und kinetische Modelle enthalten. Die Entwicklung eines kinetischen Modells zielt dabei auf die mathematische Beschreibung eines chemischen Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit ablaufender Teilreaktionen und der jeweils beteiligten Komponenten. Die kinetische Modellierung setzt jedoch Messungen in einem idealen Laborreaktor voraus. Basierend auf den erhaltenen Messwerten werden mathematische Ansätze gewählt, welche den qualitativen Verlauf der Messdaten bestmöglich abbilden können. Diese Ansätze enthalten neben den gemessenen Zustandsgrößen wie Konzentration, Druck und Temperatur auch Anpassungsparameter wie Stofffaktor und Aktivierungsenergie zur Beschreibung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten sowie die Reaktionsordnung zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit komponentenspezifischer Verbrauchs- oder Bildungsraten.

Ein kinetisches Modell setzt sich dabei zusammen aus den Bilanzgleichungen des betrachteten Reaktors unter Annahme eines Reaktionsnetzwerkes (siehe Kapitel 2.2.2) sowie eines Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 2.2.3). Daraus ergibt sich ein meist nicht-lineares Modell aus Differenzialgleichungen, welches nicht mehr analytisch gelöst werden kann.

2.3.1 Parameterschätzung

Bei der Modellierung sind neben der mathematischen Formulierung des kinetischen Modells folgende Elemente notwendig:

- Zielfunktion
- Optimierungsverfahren
- Startwerte

Ein kinetisches Modell soll die abzubildende Reaktion gemäß (2-10) beschreiben.

$$\mathbf{x} = f(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \quad (2-10)$$

Dieses Modell \mathbf{x} ist entsprechend eines formalkinetischen Ansatzes eine Funktion aus unabhängigen Variablen \mathbf{x} und Parametern \mathbf{p} zusammengesetzt. Der Vektor \mathbf{x} enthält die Prozessvariablen Zusammensetzung, Druck und Temperatur. Der Vektor \mathbf{p} enthält die wichtigsten kinetischen Parameter wie Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskoeffizienten, Reaktionsordnungen, Aktivierungsenergien, etc. Die Prozessvariablen \mathbf{x} werden dabei durch das Modell berechnet, indem ein kompletter Parametersatz \mathbf{p} vorgegeben wird.

Bei der Parameterschätzung handelt es sich um eine „*inverse Methode*“, da das Modell nachträglich an die experimentellen Reaktionsdaten angepasst werden muss. Die Anpassung erfolgt iterativ mit Hilfe eines geeigneten nicht-linearen Optimierungsverfahrens, indem die Parameter systematisch variiert werden, bis ein optimaler Parametersatz \mathbf{p} gefunden wurde.

Zielfunktion

Die interne Bewertungsgrundlage, ob ein neuer Parametersatz das Modell besser oder schlechter an die experimentellen Daten fitten lässt, wird durch eine Zielfunktion festgelegt. Die Bedingung, die eine Zielfunktion erfüllen muss, ist eine möglichst geringe Abweichung zwischen berechneten Variablen \mathbf{x}^{calc} und experimentellen Daten \mathbf{x}^{exp} . Diese Bedingung wird im einfachsten Fall dann erfüllt, wenn die Fehlerquadratsumme (sum of square errors – kurz SSE) gemäß (2-11) minimal ist.

$$SSE = \sum (\mathbf{x}^{calc} - \mathbf{x}^{exp})^2 \quad (2-11)$$

Bei komplexeren Zielfunktionen können die Variablen zusätzlich gewichtet oder Ungenauigkeiten in den Messdaten mitberücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zielfunktion nach SSE verwendet. Eine Übersicht weiterer möglicher Zielfunktionen bietet folgende Literaturquelle[40].

Optimierungsverfahren

Bei Optimierungsverfahren handelt es sich um iterative Lösungsverfahren, welche durch Variation der Parameter \mathbf{p} nach dem Minimum einer Zielfunktion suchen, bis ein Optimum gefunden wurde. Hierbei kann zwischen vielen Optimierungsverfahren (z.B. Gauß-Newton) unterschieden werden. Für weiterführende Informationen wird auf folgende Quelle verwiesen[41].

Startwerte

Im Gegensatz zum linearen Problem, dessen Gleichungssystem stets eine eindeutige Lösung besitzt, müssen nicht-lineare Probleme iterativ gelöst werden. Die Lösung eines nicht-linearen Problems erfolgt immer ausgehend von einem Startwert und nähert sich an das Minimum der Zielfunktion. Dabei können nicht-lineare Probleme mehrere lokale Minima aufweisen, wobei einzig und allein das globale Minimum die bestmögliche Lösung des Problems darstellt.

Die Auswahl von guten Startwerten ist eine essentielle Vorleistung für eine gute Lösung. Dazu ist eine detaillierte Betrachtung der Versuchsdaten notwendig, um Startwerte für die Optimierung zu ermitteln

2.3.2 Euler-Verfahren

Das analytische Lösen von Differentialgleichungen ist nicht immer möglich, weshalb in der Regel numerische Verfahren als Näherungslösung herangezogen werden. Eine Möglichkeit zur Näherungslösung ist die Diskretisierung eines Modells[42].

Nach dem Euler-Verfahren kann ein kinetisches Modell bestehend aus einer gewöhnlichen DGL und einem Parametersatz nachfolgende Punkte berechnet und gemäß (2-12) zu einer Funktion verbunden werden.

$$x_{k+1}(t_{k+1}) \approx x(t_k) + \Delta t \cdot f(x(t_k), t_k) \quad (2-12)$$

Ausgehend von einem Startwert $x(t_k)$ zum Zeitpunkt t_k lässt sich der folgende Wert $x_{k+1}(t_{k+1})$ mithilfe der lokalen Steigung der Funktion f' am Punkt (x_k, t_k) und der Diskretisierungsschrittweite Δt beschreiben. Der Zeitpunkt des folgenden Wertes t_{k+1} ist um Δt größer als der Zeitpunkt des entsprechenden Startwertes t_k .

$$t_{k+1} = t_k + \Delta t \quad (2-13)$$

Die Funktionswerte werden schrittweise für $k = 0, 1, 2, \dots$ anhand (2-12) berechnet. Dabei wird ein Funktionsergebnis im jeweiligen Folgeschritt als Startwert festgelegt, um den folgenden Funktionswert (2-13) zu generieren. Je niedriger die Schrittweite Δt , desto besser kann die diskrete Lösung $x(t_k) + \Delta t$ nach dem Euler-Verfahren die exakte Lösung $x_{k+1}(t_{k+1})$ abbilden.

Das Euler-Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit zum Zwecke der Visualisierung und der Sensitivitätsanalyse herangezogen.

2.3.3 Bewertung der Modelle

Grundsätzlich werden Modelle erstellt, um anschließend Daten vorhersagen zu können. Die Vorhersagegenauigkeit eines Modells wird in der Regel durch verschiedene Kennzahlen beschrieben. Neben der bereits eingeführten Fehlerquadratsumme SSE gemäß (2-11) wird bei der Modellierung RMSE als wichtigste Kennzahl herangezogen. Der RMSE ist die Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (root mean square error) und ist ein wichtiges Fehlermaß zur Beschreibung der Vorhersagegenauigkeit eines Modells. Der RMSE wird gemäß (2-14) berechnet.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (\mathbf{x}^{calc} - \mathbf{x}^{exp})^2} \quad (2-14)$$

Diese Kennzahl setzt sich aus der Abweichung der gemessenen und berechneten Zielgrößen \mathbf{x}^{exp} und \mathbf{x}^{calc} zusammen, die als Residuen bezeichnet werden. N ist die Anzahl der betrachteten Datenpunkte. Der RMSE kann auch datenspezifisch verwendet werden, um die Vorhersage bestimmter Datensatzbereiche zu vergleichen. Je niedriger der RMSE-Wert ausfällt, desto besser werden die betrachteten Messgrößen durch das Modell abgebildet. Bei vollständiger Übereinstimmung nimmt der RMSE den Wert Null an.

Weiterhin können die Ergebnisse eines Modells grafisch in Form von sogenannten Parity-Plots mit den gemessenen Daten verglichen werden. Dabei werden die vorhergesagten Daten auf der Ordinate über den gemessenen Daten auf der Abszisse aufgetragen. Der Parity-Plot ist eine elegante Möglichkeit die Residuen des Modells kompakt und übersichtlich darzustellen.

2.4 Hydrierung von Aromaten

Die Aromatenhydrierung ist von großem Interesse für die erdölaufbereitende Industrie. Verschiedene Arten von aromatischen Verbindungen, wie Benzole, Alkylbenzole oder polyzyklische aromatische Verbindungen müssen mit Wasserstoff umgesetzt werden. Stanislaus und Cooper [43] haben einen Überblick über die Grundlagen und die industriellen Aspekte der Aromatenhydrierung gegeben.

2.4.1 Benzol

Die heterogen katalysierte Hydrierung des Benzolringes wurde insbesondere von Le Page [44] ausführlich untersucht. Das Ziel war es den grundlegenden Mechanismus der Aromatenhydrierung an einen gängigen metallischen Hydrierkatalysator (wie Ni, Pd, Pt) zu verstehen.

Zahlreiche Forschungsgruppen [45-48] sind sich dahingehend einig, dass Benzolringe während der Reaktion flach auf der Oberfläche gängiger Hydrier-Katalysatoren adsorbieren, wobei womöglich π -Komplexe ausgebildet werden. Bereits 1934 wurde die erste Theorie von Horiuti und Polanyi [49] aufgestellt, dass die Hydrierung eines Benzolringes schrittweise ablaufen soll. Prasad et al. [50] schlugen einen umfassenderen Mechanismus vor, der zwischen zwei möglichen Reaktionsschemata unterscheidet, je nach dem in welcher Form der Benzolring an der Katalysatoroberfläche bindet. Dabei kann der Benzolring schrittweise durch Ausbildung partiell hydrierter Zwischenprodukte (Rooney-Mechanismus) bzw. vollständig in einem Schritt hydriert werden (Rideal-Mechanismus). Der Mechanismus der Benzolringhydrierung ist in Abb. 2-4 dargestellt:

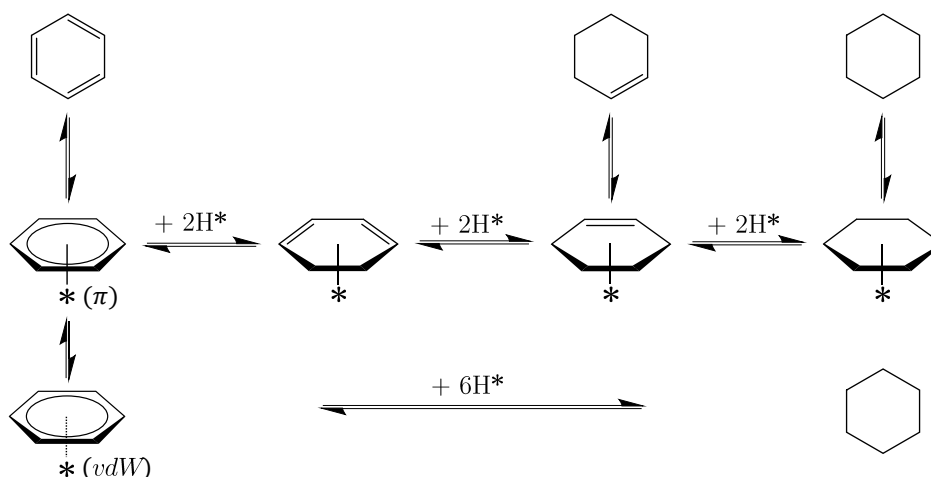


Abb. 2-4. Einschnitt (Rideal) und mehrstufiger (Rooney) Mechanismus der heterogen katalysierten Benzolringhydrierung adaptiert nach Prasad et al.[50].

Im Hydrierverlauf von Benzolen zu Cyclohexan konnten als Zwischenprodukt ausschließlich teilhydrierte Cyclohexen-Ringe nachgewiesen werden [51-55]. Aus

thermodynamischer Sicht ist die Bildung von Cyclohexadien-Ringen nicht möglich, da die Freie Bildungsenthalpie einer teilhydrierten Zwischenstufe bei Standardbedingungen etwa 23 kJ/mol höher ist, als die des Benzols [51].

Laut den Untersuchungen von Le Page [44] adsorbieren Aromat und Wasserstoff im Rahmen einer Gasphasenhydrierung kompetitiv im Druckbereich von 0 bis 0,5 MPa. In diesem Fall reagieren die benachbarten Molekülen auf der Katalysatoroberfläche. Ab einem Druckbereich von etwa 0,4 MPa beginnt der Übergangsbereich, in dem Aromat und Wasserstoff nicht mehr kompetitiv adsorbieren. In diesem Fall reagiert das H₂ aus der Gasphase direkt mit dem Aromaten an der Katalysatoroberfläche. Folglich scheint die Gasphasenhydrierung von Benzolringen bei Drücken unter 4-5 bar dem Mechanismus nach Eley-Rideal und bei Drücken höher 4-5 bar dem Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood nahe zu kommen.

Die Hydrierung von Benzol ist eine Reaktion 0. Ordnung und unabhängig von der Benzolkonzentration [56, 1]. Dennoch konnte gezeigt werden, dass das Hydrierprodukt Cyclohexan die Verbrauchsrate von Benzol negativ beeinflusst. Dieser Effekt wurde erst bei Umsätzen >95 % beobachtet und lässt darauf schließen, dass Cycloalkane mit steigender Konzentration zunehmender fähig werden Aromaten vom Katalysator zu verdrängen[44]. In diesem Bereich steigt die Reaktionsordnung entsprechend.

Es besteht Grund zu der Annahme, dass Aromaten auf gängigen metallischen Hydrierkatalysatoren deutlich stärker adsorbieren als Cycloalkane, da die Reaktionshemmung durch das Produkt erst bei nahezu vollständiger Dominanz der Cycloalkane vorliegt. Entsprechend muss das Adsorptionsvermögen b_i von Cyclohexan (CH) viel kleiner sein als das von Benzol (B).

$$b_{CH} \ll b_B$$

Der Mechanismus der Benzolringhydrierung lässt sich auf substituierte Benzolderivate übertragen, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll.

2.4.2 Substituierte Aromaten

Smith und Pennekamp[57, 56] haben 1945 erstmals die Hydrierkinetik von substituierten und alkylierten Benzolringen verglichen. Als Katalysator wurde Platin verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass die Hydrierung aller untersuchter Aromaten eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Wasserstoffdruckes und 0. Ordnung bezüglich der Benzolringkonzentration.

Rader und Smith[1, 58] haben 1961 die kompetitiven Hydrierung binärer Mischungen an Platin untersucht. Die Flüssigphasenhydrierung wurde mit Eisessig als Lösungsmittel durchgeführt. Dabei wurde außerdem die Adsorptionsfähigkeit der Reaktionsteilnehmer bestimmt. Diese wurde anhand der relative Adsorptionskonstante

K_{i-j} bestimmt, ausgehend von einer kompetitiven Adsorption der Stoffe i und j . Es wurde dabei angenommen, dass die jeweiligen Aromaten des binären Gemisches um die aktiven Plätze auf der Katalysatoroberfläche konkurrieren. Die Adsorption von Wasserstoff und Lösungsmittel wurde vernachlässigt. Der Ansatz für die kompetitive Adsorptionsisotherme nach Langmuir ist für die konkurrierenden Stoffe i und j durch die Gleichungen (2-15) und (2-16) gegeben.

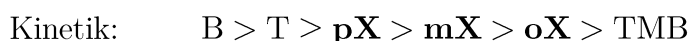
$$\theta_i = \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i + b_j c_j} \quad (2-15)$$

$$\theta_j = \frac{b_j c_j}{1 + b_i c_i + b_j c_j} \quad (2-16)$$

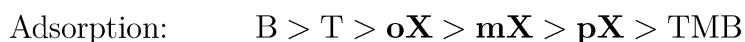
Aus dem Quotienten der zwei Gleichungen (2-15) und (2-16) lässt sich die relative Adsorptionsfähigkeit K_{i-j} gemäß (2-17) ausdrücken, welche die jeweilige Verteilung der Stoffe i und j zwischen der festen (stationären) und flüssigen (mobilen) Phase beschreibt.

$$K_{i-j} = \frac{b_i}{b_j} = \frac{\theta_i/c_i}{\theta_j/c_j} \quad (2-17)$$

Eine Übersicht über die gemessenen relativen Verbrauchsrate sowie relative Adsorptionsstärken ist in Tab. 2-2 gegeben. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Substitutionsgrad des Benzolringes abnimmt. Die Verbrauchsrate von Benzol und der methylierten Benzolderivaten nimmt in folgender Reihenfolge ab:



Das Adsorptionsvermögen nimmt ebenfalls mit dem Substitutionsgrad des Benzols ab. Je weniger Substituenten, desto stärker bindet das Benzol an der Katalysatoroberfläche. Die Adsorptionsstärke nimmt entsprechend in folgender Reihenfolge ab:



Trimethylbenzol-Isomere (TMB) reagieren generell langsamer und adsorbieren im Schnitt schwächer als niedriger substituierte Benzolringe und wurden unter dem Kürzel TMB zusammengefasst. Die dargestellten aromatischen Einring-Systeme wurden von vielen Forschungsgruppen an unterschiedlichen Hydrierkatalysatoren untersucht. Die kompetitive Hydrierung am Platin-Katalysator wurde durch Smith[56] und Rader[1] untersucht. Wauquier und Jungers [59] untersuchten 1957 das kompetitive Hydrierverhalten der Benzolderivate an Raney-Nickel und konnten Lösungsmittelleffekte ausschließen, indem sie die Flüssighydrierung in verschiedenen organischen Lösungsmitteln untersucht haben. Völter et al. haben 1968 vergleichbare Reaktionen an Rhodium, Cobalt[2] und Nickel[60] untersucht. Quantitativ

unterscheiden sich die Ergebnisse hinsichtlich Kinetik und Adsorption zwischen den Katalysatoren. Qualitativ bleibt die Reihenfolge jeweils unverändert.

Tab. 2-2. Übersicht über die Verbrauchsraten und Adsorptionsfähigkeiten aus kompetitiven Hydrierversuchen binärer Gemische am Platin-Katalysator. Die relativen Angaben beziehen sich auf Benzol als Referenzgröße.

relative Verbrauchsrate ^A		relative Adsorptionsfähigkeit ^B	
i	$R_{i-B} = \frac{k_i}{k_B}$	$i - j$	$K_{i-j} = \frac{b_i}{b_j}$
Benzol (B)	1,00	B – B	1,00
Toluol (T)	0,67	T – B	0,80
p-Xylol (pX)	0,71	oX – B	0,34
m-Xylol (mX)	0,55	mX – B	0,22
o-Xylol (oX)	0,38	pX – B	0,17
Mesitylen (Mes)	0,65	oX – T	0,48
Pseudocumol (Pcu)	0,36	mX – T	0,29
Hemellitol (Hem)	0,18	pX – T	0,25

^A Werte sind gemittelte Ergebnisse aus Rader und Smith[1] sowie Smith und Pennekamp[57] mit einer relativen Abweichung von 14 %

^B Werte sind gemittelte Ergebnisse aus Rader und Smith[1] aus direkten Messungen und querverglichenen Messungen mit einer relativen Abweichung von durchschnittlich 5 %

Tab. 2-3. Relative Adsorptionsstärken und Verbrauchsraten für die Xylol-Isomere ortho, meta und para. Bestimmung der Adsorptionsstärken erfolgte in kompetitiven Hydrierversuchen[58]. Die Verbrauchsraten wurden in Reinstoffversuchen bestimmt

$i - j$	Relative Adsorptionsfähigkeit ^A $K_{i-j} = \frac{b_i}{b_j}$	Relative Verbrauchsrate $R_{i-j} = \frac{k_i}{k_j}$
oX – pX	1,95	0,54
oX – mX	1,56	0,69
mX – pX	1,25	0,77

^A Werte sind gemittelte Ergebnisse aus der Dissertation von Rader[58] aus direkten Messungen und querverglichenen Messungen mit einer relativen Abweichung von durchschnittlich 1 %

Es fällt auf, dass sich die Xylol-Isomere hinsichtlich Kinetik und Adsorption genau gegensätzlich verhalten. Während die Hydriergeschwindigkeit von Xylol in der Reihenfolge von para, meta zu ortho abnimmt, nimmt das Adsorptionsvermögen in derselben Reihenfolge zu. Verglichen mit meta oder ortho reagiert das para-Isomer am schnellsten, adsorbiert aber am schwächsten an der Katalysatoroberfläche. In Tab. 2-3 wurden die Xylol-Isomere entsprechend der genannten Kriterien gegenübergestellt.

Die relative Adsorptionsfähigkeiten K_{i-j} wurden durch binäre Hydrierreaktionen verschiedener Stoffpaarungen von i und j bestimmt und gemäß (2-18) aus den Konzentrationsprofilen c_i und c_j abgeleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k_i und k_j wurden separat durch Reinstoffversuche bestimmt.

$$\ln \frac{c_i}{c_{i,0}} = \frac{K_{i-j} k_i}{k_j} \ln \frac{c_j}{c_{j,0}} \quad (2-18)$$

Die Gleichung (2-18) besagt, dass die logarithmische Konzentrationsänderung der Stoffe i und j unter Annahme einer kompetitiven Hydrierung proportional erfolgen muss, entsprechend der relativen Verbrauchsrate der Reinstoffreaktionen von i und j . Insofern sich die Adsorptionsstärke der beiden konkurrierenden Stoffe unterscheidet, hat die Adsorptionsfähigkeit Einfluss auf die relativen Konzentrationsverläufe und ist zusätzlich durch K_{i-j} zu gewichten. Die detaillierte Herleitung dieser Gleichung ist in der Dissertation von Rader[58] einsehbar.

Neben Einring-Systemen hat Smith et al.[61, 62] auch Zweiring- und Dreiring-Systemen untersucht, bestehend aus mehreren verknüpften Benzolringen. Untersuchungen von Mehr-ring-Systemen haben im Allgemeinen gezeigt, dass deren Hydrierung schrittweise erfolgt, indem ein Ring nach dem anderen hydriert wird. Hydrierprodukte mit steigendem Hydriergrad scheinen dabei zunehmend schwächer zu adsorbieren als der vollständig unhydrierte Polyring. Die Hydrierreaktion eines Benzolringes wird dabei mit zunehmender sterischer Hinderung eines Substituenten verstärkt ausgebremst. Entsprechend reagieren Mehr-ring-Verbindungen umso langsamer, je mehr Ringe sie im Molekül enthalten. Toluol reagiert 5 mal schneller verglichen mit Diphenylmethan (DPM) und 20 mal schneller als Triphenylmethan (TPM)[61]:

Kinetik: T >> DPM >> TPM

Der bremsende Einfluss wird zunehmend kleiner je weiter die Ringe voneinander entfernt sind. Während der mehrstufigen Hydrierreaktion von DPM bzw. TPM wird jeweils von einem kontinuierlichen Wasserstoffverbrauch berichtet. Die Hydrierstufen reagieren somit genauso schnell wie die Ausgangsstoffe. Die Autoren erklärten dies mit der Annahme, dass nur einzelne Ringe innerhalb einer Mehr-ring-Verbindung adsorbiert und hydriert werden können. Die übrigen Ringe in einem System wirken geschwindigkeitsmindernd auf die Hydrierreaktion, da die Wechselwirkung mit dem Katalysator zunehmend gehindert wird. Abhängig davon, ob die übrigen Ringe

unhydriert (als Phenylring) oder bereits hydriert (als Cyclohexylring) vorliegen, lässt sich die hemmende Wirkung der übrigen Ringe kaum unterscheiden[61, 62].

2.4.3 Dibenzyltoluol

Derzeit werden potenzielle LOHC-Systeme untersucht, die aus mehreren ungesättigten Ringen bestehen[63]. Auch Dibenzyltoluol (DBT) ist eine Mehrring-Verbindung und besteht aus drei aromatischen Ringen, welche über $-\text{CH}_2$ -Brücken miteinander verbundenen sind. Dabei ist der mittlere Ring von DBT dreifach substituiert. Durch die Anordnungsmöglichkeiten der Methyl-Gruppe und der zwei Benzyl-Gruppen können basierend auf dem dreifach substituierten Mittelring bereits 6 Strukturisomere ausgebildet werden. Die zwei Benzyl-Gruppen bilden die Seitenringe und sind einfach substituiert. Für die Umsetzung des LOHC Konzeptes ist jedoch die kommerziell erhältliche Mischung von Interesse, die als Marlotherm SH vertrieben wird. Marlotherm SH enthält jedoch insgesamt 15 nachweisbare Strukturisomere identischer Molekülmasse, wobei neben Verbindungen mit dreifach substituierten Mittelringen auch Verbindungen mit zweifach substituierten Seitenringen auftreten können. In diesem Fall sitzt die Methyl-Gruppe auf einem Seitenring des DBT-Strukturisomers.

Do et al. [24] haben bestätigen können, dass die Hydrierung von DBT in erster Linie schrittweise erfolgt, indem ein Ring nach dem anderen vollständig mit Wasserstoff gesättigt wird. Dabei reagieren die einfach substituierten Seitenringe bevorzugt, der dreifach substituierte Mittelring wird als letztes hydriert. Im Reaktionsgemisch konnten ausschließlich Reaktionsprodukte mit vollständig hydrierten oder mit vollständig unhydrierten Ringen nachgewiesen werden, aber keine teilhydrierten Cycloolefine. Die dreistufige Reaktion verlief konsekutiv von H0-DBT zu H6-DBT zu H12-DBT und weiter zu H18-DBT primär in der Ring-Reihenfolge Seite-Seite-Mitte. Abb. 2-5 zeigt eine Übersicht über die möglichen Reaktionsprodukte im Reaktionsnetzwerk von DBT. Der bevorzugte Reaktionspfad der Seitenring-Hydrierung erfolgt ausgehend von H0-DBT zu H18-DBT über den unten dargestellten Pfad. Die Dehydrierung von H18-DBT zu H0-DBT erfolgt bevorzugt über den oberen Pfad.

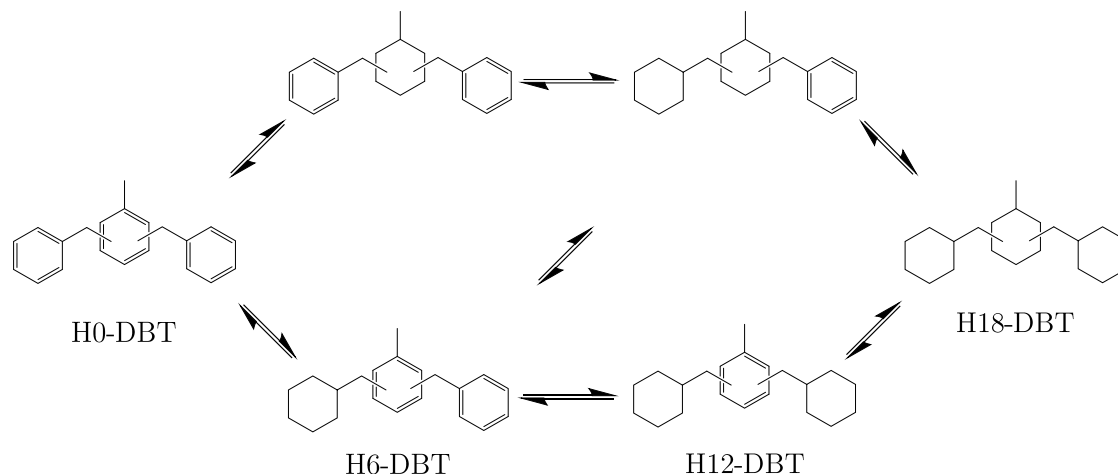


Abb. 2-5. Reaktionsnetzwerk und Übersicht über die möglichen Hydrierstufen von Dibenzyltoluol.

Verglichen mit den ersten zwei Hydrierstufen verlief die Bildung der dritte Hydrierstufe von DBT am langsamsten[23]. Dies entspricht der Hydrierung des dreifach substituierten Mittelrings.

Wie es bereits in Abb. 2-5 angedeutet wurde, bestehen sämtliche Hydrierstufen von DBT aus zahlreichen Isomeren. Bereits H0-DBT besteht aus 6 wesentlichen und bis zu 15 nachweisbaren Strukturisomeren. Die übrigen Hydrierstufen setzen sich jeweils aus mindestens genauso vielen Isomeren zusammen. Folgerichtig enthält das Reaktionssystem von DBT *mindestens* 90 unterschiedliche Stoffe, da der Großteil der Hydrierprodukte zusätzlich Stereoisomere ausbildet. Diese Komplexität macht das Reaktionssystem schwer zugänglich für eine umfassende Analyse.

2.5 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie gehört neben der Infrarot(IR)-Spektroskopie zu den schwingungsspektroskopischen Analyseverfahren. Dabei handelt es sich um optische und somit non-invasive Messverfahren. Die IR-Spektroskopie beruht auf der Absorption und die Raman-Spektroskopie auf der Streuung von Licht (Photonen). Somit können Raman-Signale aus allen Richtungen detektiert werden, wobei IR-Signale als transmittierendes Licht auf der gegenüberliegenden Seite der Lichtquelle detektiert werden müssen. Beide Verfahren können sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Analyse eingesetzt werden. Somit bieten diese spektroskopischen Verfahren gegenüber klassischen Analyse mittels Gaschromatographie deutliche Vorteile:

- Die optische Messung macht die Probeentnahme überflüssig. Somit können systematische Fehler ausgeschlossen werden (z.B. abweichender Zeitpunkt der Probenahme, Verfälschung der tatsächlichen Zusammensetzung in der Probenahmeleitung, usw.).

- Durch die entfallende Probeentnahme bleibt das zu untersuchende System stofflich unverändert. Der geringfügige Energieeintrag durch das Licht kann an dieser Stelle vernachlässigt werden. Somit eignet sich dieses quasi non-invasive Messverfahren besonders zur Untersuchung zeitlich veränderlicher Systeme (z.B. chemische Reaktionen).
- Weiterhin sind Messungen mit hoher zeitlicher Auflösung möglich, wobei lediglich die Belichtungszeit limitierend wirkt.

Die Raman- sowie IR-Spektroskopie nutzen die Eigenschaft der Moleküle, schwingen zu können. Je nach Größe und Komplexität können innerhalb eines Moleküls viele verschiedene Schwingungen auftreten, die aber in der Zusammensetzung charakteristisch für ein jedes Molekül sind. Bei der Schwingungsspektroskopie wird dieses Konvolut an Schwingungen innerhalb eines Moleküls in Form eines Spektrums erfasst. Das resultierende Reinstoffspektrum ist stoffspezifisch und für jedes Molekül so einzigartig wie ein „Fingerabdruck“. Im Folgenden soll darauf eingegangen werden, wie ein Raman-Spektrum aufgenommen werden kann und wie sich dieses zusammensetzt.

2.5.1 Raman-Spektrum

Die Grundlage einer Raman-Messung ist der sog. Raman-Effekt, welcher auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und molekularer Schwingung beruht. Zur Anregung des Raman-Effekts wird Licht einer definierten Wellenlänge (monochromatisches Licht) benötigt. Dabei weist energiereiches Licht mit hoher Frequenz ν eine niedrige Wellenlänge λ auf und umgekehrt. Die Wellenlänge ist definiert als Quotient aus Lichtgeschwindigkeit c und Frequenz ν . Es gilt:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (2-19)$$

Das anregende monochromatische Licht wird am Molekül in alle Richtungen gestreut. Durch Zerlegung des gestreuten Lichts lassen sich neben der Anregungswellenlänge der Lichtquelle noch weitere Spektrallinien nachweisen, die verglichen mit der Lichtquelle sowohl höhere als auch niedrigere Wellenlängen aufweisen. Diese sog. Raman-Linien wurden erstmalig im Jahr 1928 durch den indischen Physiker *Chandrasekhara Venkata Raman* experimentell nachgewiesen.

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kann als Stoßvorgang betrachtet werden und lässt sich gemäß Abb. 2-6 anhand von drei möglichen Fällen erklären. Hierbei ist zu beachten, dass die Energieniveaus innerhalb eines Moleküls nur diskrete Werte annehmen können. Durch das eintreffende Photon der Energie $h\nu_0$ wird das Molekül auf ein fiktives Energieniveau angehoben und kann nach dem Stoßvorgang ein beliebiges diskretes Schwingungsniveau einnehmen. Hierbei sind grundlegend drei Möglichkeiten denkbar.

1. Bei einem elastischen Stoß bleibt der Energiezustand des Moleküls unverändert. Dabei weist das gestreute Photon dieselbe Energie $h\nu_0$ auf wie vor dem Stoß. Dieser Anteil des Streulichtes überwiegt deutlich und ist im Raman-Spektrum als intensivste Spektrallinie, die sog. Rayleigh-Linie, zu sehen.

Ein sehr geringer Teil der Photonen wechselwirken mit dem Molekül, was einem unelastischen Stoß entspricht. Die Energie die dabei übertragen wird, entspricht in beiden folgenden Fällen dem Betrag der Anregungsenergie zwischen zwei Schwingungszuständen.

2. Das gestreute Photon hebt das Energieniveau einer Molekülschwingung, wird energieärmer (roter Pfeil) und weist damit eine geringere Frequenz (ν_1 bzw. ν_2) auf. Die resultierenden Spektrallinien sind hin zu niedrigen Wellenlängen verschoben und werden als Stokes-Linien bezeichnet.
3. Entsprechend ist es auch möglich, dass die Energie des gestreuten Photons größer wird (blauer Pfeil) und eine höhere Frequenz (ν_1' bzw. ν_2') aufweist. Die resultierenden Spektrallinien sind hin zu höheren Wellenlängen verschoben und werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Dies ist tendenziell bei steigenden Temperaturen möglich, wenn sich das Molekül bereits vor dem Stoß in einem angeregten Schwingungszustand befindet und die Anregungsenergie an das Photon abgibt.

Eine wesentliche Voraussetzung für das Aufnehmen von Raman Spektren ist eine angemessene Anregungsintensität des Lichts. Dabei darf die Anregungsenergie keine Elektronenübergänge auslösen (von S_0 nach S_1), da die schwachen Raman Signale durch intensive Fluoreszenzeffekte überlagert werden würden.

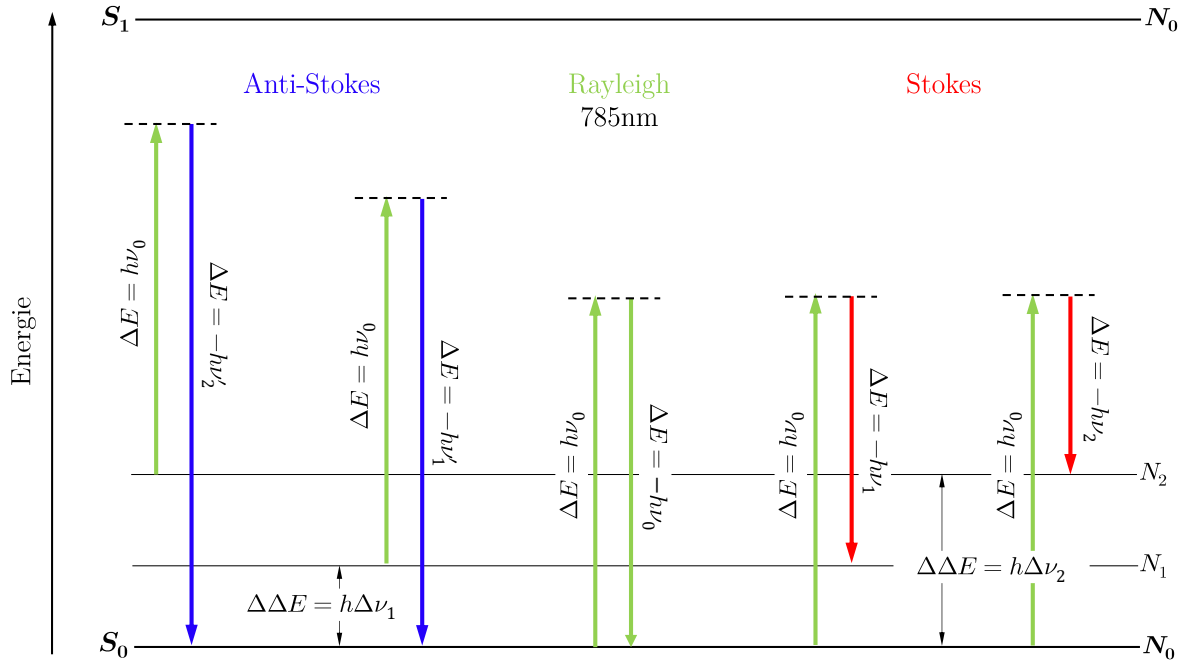


Abb. 2-6. Schematische Darstellung der Energiezustände im Fall der Rayleigh- und Raman-Streuung. Bei der Raman-Streuung kann die Wellenlänge des Lichtquelle (grüner Pfeil) um den selben Betrag zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Bereich: roter Pfeil) sowie zum kurzwelligem Spektralbereich (Anti-Stokes-Bereich: blauer Pfeil) verschoben werden. S_0, S_1 : Elektronenenergie im Grundzustand bzw. 1. Anregungszustand. N_0, N_1, N_2 : Schwingungsenergie im Grundzustand bzw. 1. sowie 2. Anregungszustand.

Ein Raman-Spektrum beinhaltet entsprechend die Information zu den Anregungsenergien sämtlicher vorkommender Schwingungszustände innerhalb eines Moleküls. Diese sind in Abb. 2-6 exemplarisch für eine Grundschwingung (S_0, N_0) und zwei weiteren angeregten Zuständen N_1 und N_2 mit $h\Delta\nu_1$ bzw. $h\Delta\nu_2$ gekennzeichnet. Im zugehörigen Raman-Spektrum (siehe Abb. 2-7) wird die Lichtintensität (Anzahl der eintreffenden Photonen) über dem Raman-Shift (RS) aufgetragen. RS ist wie folgt definiert:

$$RS = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_S} = \Delta\nu_S \quad (2-20)$$

Dabei werden die Wellenlängen des Raman verschobenen Streulichts λ_S auf die Anregungswellenlänge λ_0 bezogen. Dadurch werden Raman-Spektren untereinander vergleichbar und sind unabhängig von der Lichtquelle. Entsprechend erscheint die Rayleigh-Linie am Nullpunkt, die resultierenden Stokes und Anti-Stokes Linien erscheinen im positiven bzw. negativen RS -Bereich. Die Anregungsfrequenzen der Schwingungszustände sind direkt ablesbar, jedoch als Wellenzahl $\Delta\nu_S$. Die Wellenzahl ν ist definiert als Quotient aus Frequenz ν und Lichtgeschwindigkeit c gemäß (2-21).

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2-21)$$

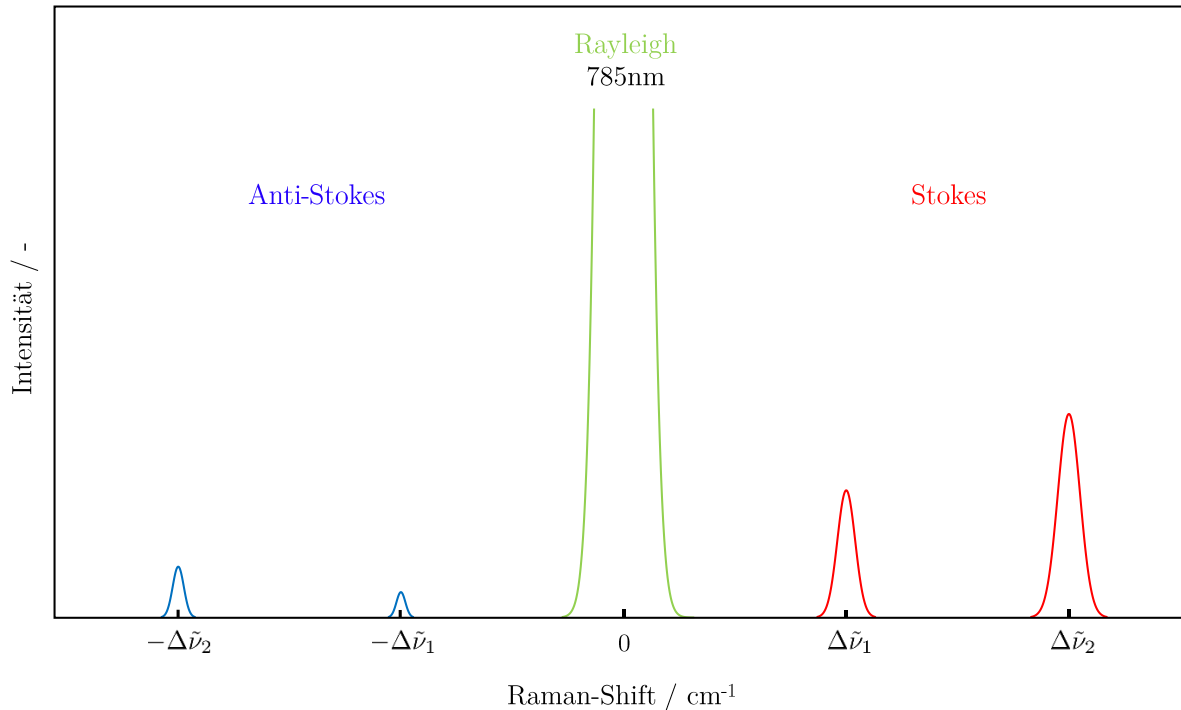


Abb. 2-7. Raman-Spektrum

Die Lichtintensität repräsentiert die Anzahl detektierter Photonen. Folglich werden in einem Spektrum die Anteile des Raman-verschobenen Lichtes gewichtet und die Intensität entsprechend der Photonenzahl aufgetragen. Ein Raman-Spektrum ist somit für ein jedes Molekül charakteristisch, da sich dieses aus einer einmaligen Kombination an Schwingungszuständen zusammensetzt. Die Wellenzahl $\Delta\nu_s$ steht für den Schwingungszustand und die Intensität für die Häufigkeit der jeweiligen Schwingung. Die Signalintensität ist gemäß (2-22) proportional zur Anregungsintensität I_0 und der Anzahl streuender Moleküle N im beleuchteten Volumenelement. Die Anregungsfrequenz ν_0 geht mit der vierten Potenz in die Berechnung der Streuintensität I ein, wobei die Änderung der Polarisierbarkeit α entlang der Normalschwingungskordinate q im Quadrat mit eingeht.

$$I \sim I_0 \nu_0^4 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)^2 \quad (2-22)$$

Die Rayleigh-Bande weist die höchste Intensität auf und wird bei Raman-Messungen nicht dargestellt, da die Eigenfrequenz der anregenden Lichtquelle in der Regel herausgefiltert wird. Die weniger intensiven Peaks rechts der Bande bilden das Stokes-Spektrum aus den Anteilen des Raman-verschobenen Lichts. Die Peaks im Anti-Stokes Bereich bilden ein Spektrum, das ein Spiegelbild des Stokes-Spektrums darstellt. Bei niedrigeren Temperaturen ist das Intensitätsniveau im Anti-Stokes Bereich jedoch sehr niedrig. Bei steigenden Temperaturen verschiebt sich das Verhältnis der zusammengehörigen Peaks auf die Anti-Stokes Seite, d.h. die Intensität nimmt im Stokes-Bereich mit steigender Temperatur ab und im Anti-Stokes-Bereich nimmt diese

entsprechend zu. Der Anti-Stokes Spektrum wird erst bei sehr hohen Temperaturen von zunehmendem Interesse. Das Intensitätsverhältnis zusammengehöriger Peaks im Stokes- und Anti-Stokes-Bereich ist temperaturabhängig und kann anhand (2-23) ausgedrückt werden:

$$\frac{I_{stokes}}{I_{anti-stokes}} = \frac{\nu_0 - \nu_S}{\nu_0 + \nu_S} \exp\left(\frac{h\nu_S}{k_B T}\right) \quad (2-23)$$

Das Verhältnis ist durch die Frequenz des anregenden und gestreuten Photons ν_0 bzw. ν_S , der Boltzmann-Konstante k_B und dem Planck'schen Wirkungsquantum h festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde angesichts moderater Temperaturen von bis zu 300 °C ausschließlich der Stokes-Bereich betrachtet.

2.5.2 Qualitative und quantitative Analyse

Ein Spektrum setzt sich qualitativ aus den einzelnen Schwingungen innerhalb eines Stoffes zusammen. Die Schwingungen werden im Spektrum aufgrund der Raman-Verschiebung wellenlängenabhängig in Form von Peaks dargestellt. Diese sog. Raman-Banden kommen je nach RS-Wert in unterschiedlicher Intensität vor. Die Position der Raman-Bande ist abhängig von der Bindung und der Masse der verbundenen Atome. Hochenergetische Schwingungen sind im Bereich hoher RS-Werte dargestellt (kleine Atommassen). Niederenergetische Schwingungen sind im Bereich niedriger RS-Werte dargestellt (hohe Atommassen). Wie bereits erwähnt ist die Zusammensetzung des Spektrums aus Raman-Bande und Intensität einmalig für einen Stoff. Die Quantifizierung von Stoffen kann somit anhand der Intensität einzelner Peaks erfolgen. Weisen unterschiedliche Stoffe gleichartige Schwingungen auf, so setzt sich die Intensität derselben Bande in einem Mischspektrums aus den Reinstoffbanden zusammen, vorausgesetzt intramolekulare Wechselwirkungen können vernachlässigt werden. Um Raman-Signale interpretieren zu können, ist eine Kalibrierung unumgänglich. Davor muss jedoch geklärt werden, von welchen Prozessparametern und in welcher Weise das Raman-Signal beeinflusst werden kann. Parameter wie *Druck*, *Temperatur* oder das Vorliegen von Mischungen mit starken *intermolekularen Wechselwirkungen* können einen erheblichen Einfluss auf die quantitative Analyse von Raman-Spektren haben[64].

Die Intensität der Raman-Banden verhält sich gemäß (2-22) direkt proportional zur Menge des untersuchten Stoffes. In kompressiblen Medien hat eine Druckerhöhung eine Intensitätssteigerung zur Folge, da sich die Moleküldichte in dem betrachteten Volumenelement erhöht. Mit abnehmendem Druck sinkt die Intensität entsprechend. Bei inkompressiblen Medien hat die Druckänderung keinen Effekt. Auch die Temperatur hat einen direkten Einfluss auf die Dichte des untersuchten Fluid. Abhängig davon ob es sich um ein Gas oder eine Flüssigkeit handelt, ist der Einfluss größer bzw. kleiner. Generell gilt, je höher die Temperatur, desto niedriger die Fluidichte und umso niedriger die Signalintensität. Mit abnehmender Temperatur

steigt das Intensitätsniveau entsprechend. Des Weiteren kann es zur Verbreiterung oder auch Verschiebung von Raman-Banden hin zu niedrigeren bzw. höheren RS-Werten kommen. Sowohl Temperatur- als auch Druckänderungen können Einfluss auf einzelne Molekülschwingungen haben und somit zur Verschiebung einzelner Banden führen. Die Einflussfaktoren müssen entsprechend im Einzelfall untersucht werden[65].

Auch intermolekulare Wechselwirkungen unterschiedlicher Komponenten in einer Probe können die resultierenden Raman-Spektren beeinflussen. So kann es vorkommen, dass sich die formalen Reinstoffspektren einer Mischung von den tatsächlichen Reinstoffspektren unterscheiden, da sich diese Komponenten in der Mischung anders verhalten. Nichtsdestotrotz funktioniert das Prinzip der linearen Superposition, da die Volumenelemente, die an der Raman-Streuung beteiligt sind, durch die Fokussierung in der Regel sehr klein sind[66].

2.5.3 Kalibrierung

Um die aufgenommenen Raman-Signale kalibrieren zu können sind entweder Spektraldaten von Reinstoffen notwendig (reinstoffbasierte Kalibrierung) oder eine sehr große Menge an möglichst unterschiedlicher Spektraldaten desselben Systems in Form von Gemischen (datenbasierte Kalibrierung).

Reinstoffbasierte Kalibrierung

Die reinstoffbasierte Kalibrierung setzt in erster Linie die Kenntnis aller Reinstoffspektren voraus. Es wird unterschieden zwischen univariater und multivariater Kalibrierung, je nachdem ob einzelne Reinstoffpeaks stoffspezifisch betrachtet werden können (univariat) oder die Kalibrierung ausgehend von einem Gemisch mehrerer Stoffe erfolgen muss. Bei Letzterem überlagern sich die Reinstoffspektren derart, dass keine eindeutige Zuordnung einzelner Reinstoffpeaks möglich ist und der gesamte Spektralbereich ausgewertet werden muss (multivariat).

In einem Reinstoffspektrum verhält sich die Fläche bzw. Höhe jedes einzelnen Peaks linear zur Stoffmenge. Die Proportionalität ist physikalisch begründet und kann gemäß Gl. (2-22) beschrieben werden. Dieser funktionale Zusammenhang kann im Rahmen der sog. *univariaten Kalibrierung* ausgenutzt werden[7]. Hierbei wird als einzige Variable die Änderung der Peakfläche bzw. -intensität bei einer charakteristischen Wellenlänge $I_{0i}(RS)$ in Abhängigkeit von der variierten Stoffmenge bestimmt. Dieser Zusammenhang kann entsprechend mit einer Geradengleichung beschrieben werden:

$$I_{0i}(RS) = b_0 + b_1 N \quad (2-24)$$

Ferner können mehrere Peaks oder sogar das ganze Reinstoffspektrum für die Kalibrierung herangezogen werden. Hierbei handelt es sich um die sog. *multivariate Kalibrierung*, da der betrachtete Spektrums-Bereich als eine Abfolge mehrerer

unabhängiger Variablen angesehen werden kann. Im Zuge einer univariaten Kalibrierung können auch im Fall einer Mischung charakteristische Peaks herangezogen werden, die ausschließlich einer Komponente zugeordnet werden können.

Insofern sich die Peaks eines Mischspektrum nicht mehr eindeutig einer Komponente zuordnen lassen, findet der lineare Ansatz gemäß (2-24) keine Anwendung mehr. In diesem Fall wird die Änderung des Peaks durch die Beiträge mehrerer Komponenten überlagert und ist nicht mehr zwingend linear. Entsprechend kann auch in diesem Fall die multivariate Kalibrierung angewandt werden, da ganze Peak-Bereiche aus aufeinanderfolgenden Peaks als ein Datensatz unabhängiger Variablen betrachtet werden können. Die Reinstoffpeaks I_{0i} einer Komponente i sind durch den Molenbruch x_i der jeweiligen Komponente i gewichtet und ergeben in Summe den Peak der Mischung I_{mix} RS gemäß des Superpositionsprinzips (2-25).

$$I_{mix}(RS) = \sum x_i I_{0i}(RS) \quad (2-25)$$

In der Matrixschreibweise setzt sich das Mischspektrum wie folgt aus den Reinstoffspektren zusammen¹.

$$\begin{pmatrix} I_{mix} RS_1 \\ \vdots \\ I_{mix} RS_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{01} RS_1 & \cdots & I_{0i} RS_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ I_{01} RS_m & \cdots & I_{0i} RS_m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_i \end{pmatrix} \quad (2-26)$$

Das Mischspektrum ist ein Vektor aus m Variablen. Die Spektren von i Reinstoffen sind in der $(m \times i)$ -Matrix enthalten. Die Gewichtungsfaktoren werden durch den Vektor aus i Variablen bestimmt, welche die Molenbrüche aller am Stoffsystem beteiligten Stoffe i darstellen. Hierbei handelt es sich wiederum um ein lineares Gleichungssystem, das für ein beliebiges Mischspektrum analytisch gelöst werden kann, insofern die Reinstoffspektren aller beteiligten Komponenten (i Spalten) bekannt sind. Dazu müssen sämtliche Spektren bei den selben RS-Werten aufgenommen (m Zeilen) sowie die Bedingung $m \geq i$ erfüllt sein.

Sind die Reinstoffspektren nicht bekannt ist das Gleichungssystem unterbestimmt und kann nicht mehr analytisch gelöst werden. Eine Lösung für dieses Problem liefert die datenbasierte Kalibrierung.

¹ Die Gültigkeit der Gleichung (2-25) setzt voraus, dass sämtliche Spektren bei identischen Rahmenbedingungen aufgenommen wurden. Druck, Temperatur sowie Laserintensität sind als unveränderliche Größen angenommen.

Datenbasierte Kalibrierung

Für den Fall, dass keine Reinstoffspektren bekannt sind, können für die multivariate Kalibrierung varianzbasierte Regressionsmethoden herangezogen werden. Die Berechnungsgrundlage bildet dabei eine Datenbasis aus hinreichend vielen Proben mit möglichst großer Varianz bezüglich der Zusammensetzung der jeweiligen Proben. Ziel einer datenbasierten Kalibrierung ist es den funktionalen Zusammenhang zweier abhängiger Datensätze unterschiedlicher Dimension zu beschreiben. Die Datenbasis für die Regression bilden beispielsweise ein Datensatz X , bestehend aus den Mischspektren, und ein von X abhängiger Datensatz Y , bestehend aus den entsprechenden Zusammensetzungen der Mischung. Vor allem bei Datensätzen unterschiedlicher Dimension ist dieser funktionale Zusammenhang für das menschliche Auge kaum oder gar nicht ersichtlich.

Im Zuge der Kalibrierung werden möglichst unterschiedliche Proben eines Stoffsystems vermessen und in den zwei Datensätzen systematisch als unabhängige Variablen zusammengefasst. Die Variablen des Datensatzes X sind schnell und einfach zugänglich, dazu muss lediglich ein Spektrum aufgenommen werden. Die Bestimmung der Referenzvariablen des Datensatzes Y ist jedoch langwierig und aufwendig, da beispielsweise GC-Proben gezogen, verdünnt und analysiert werden müssen. So wird jedem Spektrum einer jeden Probe ein Erfahrungswert in Form der zugehörigen Zusammensetzung des Stoffsystems zugeordnet. Anhand der resultierenden Korrelation lassen sich schließlich aus unbekanntem Spektren gewünschte Zielgrößen vorhersagen.

Je nachdem welche Zielgröße gefragt ist, gibt es unterschiedliche Regressionsmethoden, um die angesprochene funktionale Abhängigkeit abzubilden. Varianzbasierte Regressionsmethoden wie *Partial Least Square Regression* (PLSR) oder *Multivariate Curve Resolution* (MCR) können entsprechend die komponentenspezifische Zusammensetzung einer Mischung bzw. die Reinstoffspektren der beteiligten Komponenten vorhersagen. Auf diese zwei Methoden der multivariaten Kalibrierung soll im Methodenteil (Kapitel 3.3) näher eingegangen werden. Allerdings sind multivariate Regressionsmethoden nur dann anwendbar, wenn ein struktureller Zusammenhang in den Datensätzen gegeben ist. Um zu prüfen, ob eine Struktur erkennbar ist, kann die *Principal Component Analysis* (PCA) herangezogen werden (siehe Kapitel 3.3).

Es ist zu beachten, dass die genannten Regressionsmethoden rein statistische Kalibriermodelle darstellen, die aus der Datenvarianz abstrakte Regressionskoeffizienten (sog. latente Variablen) berechnen. Diese Korrelationen müssen nicht zwingenderweise eine physikalische oder chemische Bedeutung haben.

2.6 Ableiten der Aufgabenstellung

Generell kommen verschiedene organische Stoffsysteme für die Nutzung als LOHC in Frage. Dabei geht es um die Fähigkeit der Stoffe große Mengen an Wasserstoff reversibel in einer organischen Flüssigkeit zu binden, um damit den Transport möglichst einfach, sicher und effizient zu gestalten. Die Ein- sowie Auslagerung des Wasserstoffs erfolgt jeweils über eine chemische Reaktion unter Anwesenheit eines Katalysators. Hydrier- sowie Dehydrierreaktion bilden den Kern des LOHC-Prozesses. Für die Prozessentwicklung und vor allem für die Prozessoptimierung ist es sinnvoll diese Reaktionen modelltechnisch abzubilden. Reaktionsmodelle können z.B. für die Abschätzung wichtiger kinetischer Parameter oder zu Simulationszwecken eingesetzt werden, um das Verhalten einer Reaktion phänomenologisch vorherzusagen. Vor allem bei der Anwendung sog. inverser Methoden im Rahmen der Modellierung sind zuverlässige experimentelle Daten zwingend notwendig. Hierbei werden hohe Anforderungen an die Prozessanalytik gestellt. Vor allem muss einfache Umsetzbarkeit sowie die hohe Genauigkeit gängiger Analysemethoden gegeben sein.

Für die Analyse hochsiedender Flüssigkeiten kommt klassisch die eindimensionale Gas Chromatographie (1D-GC) zum Einsatz [10, 67]. Jedoch ist die Selektivität der besten chromatographischen Säulen nicht ausreichend, um komplexe Multikomponenten-Stoffsysteme wie DBT und dessen Hydrierprodukte aufzutrennen und eine umfassende Analyse zu ermöglichen. In diesem Fall finden vermehrt umfassende zweidimensionale GC-Methoden Anwendung durch Kombination zweier verschiedener Trennsäulenarten [68]. Der Anspruch an die Prozessanalytik ist in den letzten Jahren enorm gestiegen, v.a. hinsichtlich komplexer Messtechnik, der damit verbundenen großen Datenmengen und rechenintensiver Auswertemethoden [7]. Vor allem mit spektroskopischen Verfahren ist es möglich in wenigen Sekundenbruchteilen große Datenmengen mit hohem Informationsgehalt zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil der Spektroskopie ist die minimal-invasive in-situ Analyse, da die optische Messung unmittelbar am Ort des Geschehens erfolgt und im Gegensatz zur GC-Analyse keinen Eingriff in das Messsystem erfordert. Die Idee ist es, die heutzutage verfügbaren Möglichkeiten der computergestützten quantitativen Analytik Methoden der Raman-Spektroskopie zu nutzen und damit ein komplexes Reaktionssystem aus verschiedenen Isomeren zu untersuchen.

Nach dem aktuellen Stand des Wissens ist keine Literatur bekannt, die die komponentenspezifische Reaktionskinetik des LOHC-Systems DBT über die Wasserstoffverbrauchrate hinaus beleuchtet. Dies ist in erster Linie bedingt durch die Schwierigkeit DBT umfassend analysieren zu können.

MBT ist ein einfacheres Gemisch, welches im Gegensatz zu DBT in der unhydrierten Stufe H0 aus den drei Isomeren ortho, meta und para besteht. Im Gegensatz zu Xylol

welches ebenfalls ortho, meta und para Isomere ausbildet, besteht MBT gleichzeitig aus mehreren Ringen, weshalb es wie DBT ringweise hydriert werden muss. Somit stellt das Stoffsystem MBT ein überschaubares Isomergemisch dar, welches in einem mehrstufigen Hydrierprozess beladen werden muss.

Der Hintergrund dieser Betrachtung ist der, dass Multiring-Systeme formell aus den bekannten Modellkomponenten aufgebaut zu sein scheinen und zumindest qualitativ vergleichbare Reaktionsverhalten aufweisen sollten. Einfach substituierte Seitenringe innerhalb eines Multiring-Systems entsprechen formell Toluol. Zweifach bzw. dreifach substituierte Ringe entsprechen formell Xylol bzw. Trimethylbenzol. Es besteht Grund zur Annahme, dass das Reaktionsverhalten dieser Modellkomponenten auf komplexe Isomer-gemische wie MBT und DBT übertragen werden kann. In Folge ließe sich die Hydrierreaktion von MBT qualitativ anhand der jeweiligen Hydrierreaktion von Toluol und Xylol erklären. Ebenso ließe sich die Hydrierung von DBT anhand der jeweiligen Hydrierreaktion von Toluol und Trimethylbenzol qualitativ ableiten.

Im Rahmen der spektroskopischen Untersuchung der Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol lässt sich folgende Zielsetzung für diese Arbeit ableiten:

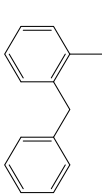
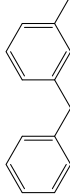
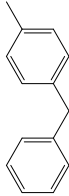
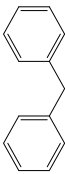
- Das Reaktionssystem MBT soll umfassend analysiert werden. Weiterhin sollen Gemeinsamkeiten zu gut dokumentierten Reaktionssystemen (wie Toluol, Xylol, usw.) aufgezeigt werden, um gezielte Schlussfolgerungen für komplexe und analytisch begrenzt zugängliche Multikomponentensysteme (wie DBT) treffen zu können.
- Die reaktionsbegleitende in-situ Analytik mittels Raman-Spektrometrie soll hinsichtlich der Umsetzbarkeit, der Genauigkeit und dessen Potentials bewertet werden.
- Die realkinetischen Beobachtungen zum Reaktionssystem MBT sollen schließlich in einem geeigneten mathematischen Modell abgebildet und hinsichtlich seiner Plausibilität bewertet werden.

3 Materialien und Methoden

3.1 Verwendete Chemikalien

Das in dieser Arbeit untersuchte Stoffsystem Monobenzyltoluol (MBT) ist als industriell relevantes Wärmeträgeröl unter den Namen *Marlotherm® LH* erhältlich und wurde durch *Sasol Deutschland* zur Verfügung gestellt. Dabei handelt es sich synthesebedingt um ein Gemisch aus drei Hauptisomeren, die einen Methylsubstituenten in ortho-, meta- oder para-Stellung tragen und dem unsubstituierten Nebenprodukt Diphenylmethan (DPM). Die Zusammensetzung der verwendeten Marlotherm® LH Mischung kann Tab. 3-1 entnommen werden.

Tab. 3-1. Inhalt und Zusammensetzung des zur Verfügung gestellten Komponentengemisches Marlotherm LH inkl. Chargennummer 1544.

Nomenklatur	ortho(1,2)-MBT	meta(1,3)-MBT	para(1,4)-MBT	DPM
Chemische Struktur				
Inhalt /mol%	45,1	6,6	47,8	0,5
CAS-Nr.	713-36-0	620-47-3	620-83-7	101-81-5

Neben dem Marlotherm® Gemisch wurden von Sasol jeweils 20 ml der MBT-Isomere ortho, meta und para in 99 mol%iger Reinheit bereitgestellt. Zu weiteren Versuchszwecken wurde das zur Verfügung gestellte Marlotherm® LH destillativ aufkonzentriert und in Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung gesammelt. DPM wurde abgetrennt. Da große Mengen MBT für die darauffolgenden Reaktionsexperimente benötigt wurden, erfolgte die Stofftrennung im Pilotmaßstab. Die destillative Stofftrennung spielt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle, da reine Isomere sehr rar und nicht in den benötigten Mengen verfügbar waren.

Sämtliche in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden mit einem Ruthenium auf Aluminiumoxid geträgerten Formkatalysator durchgeführt. Bei den zylindrischen Formkörpern handelt es sich um 5 mm x 5 mm (d x L) große Al₂O₃-Pellets mit einer Ruthenium-Beladung von 0.5 mass% nach dem Core-Shell-Prinzip (siehe Abb. 3-1).

Das katalytisch aktive Material befindet sich ausschließlich in der Hülle, der Kern des Formkörpers ist katalytisch inaktiv.



Abb. 3-1. Core-Shell Katalysatorpellets. Ruthenium zu 0.5 mass% beschichtet auf 5 mm x 5 mm (d x L) Pellets aus γ -Aluminiumoxid.

Für die Adsorptionsmessungen wurde ein zu 5 mass% Ruthenium beschichtetes Aluminiumoxidpulver von *Alpha Aesar* (CAS-Nr. 7440-18-8) verwendet. Der Core-Shell-Katalysator sowie das Katalysatorpulver wurden durch den *Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik* (CRT, FAU) bereitgestellt.

Die Hydrierreaktionen wurden mit Wasserstoff 5.0 (CAS-Nr. 1333-74-0) aus 300 bar Druckgasflaschen von *Linde Gas* durchgeführt.

3.2 Aufbau und Durchführung der Versuche

Die Destillatfraktionen wurden als Edukte in Hydrierexperimenten mit Wasserstoff umgesetzt. Die Hydrierkinetik des komplexen Stoffsystems konnte ausgehend von der variierenden Edukt-Zusammensetzung untersucht werden. Der zeitliche Reaktionsverlauf der MBT-Fraktionen wurde messtechnisch mit zwei unterschiedlichen Methoden aufgenommen:

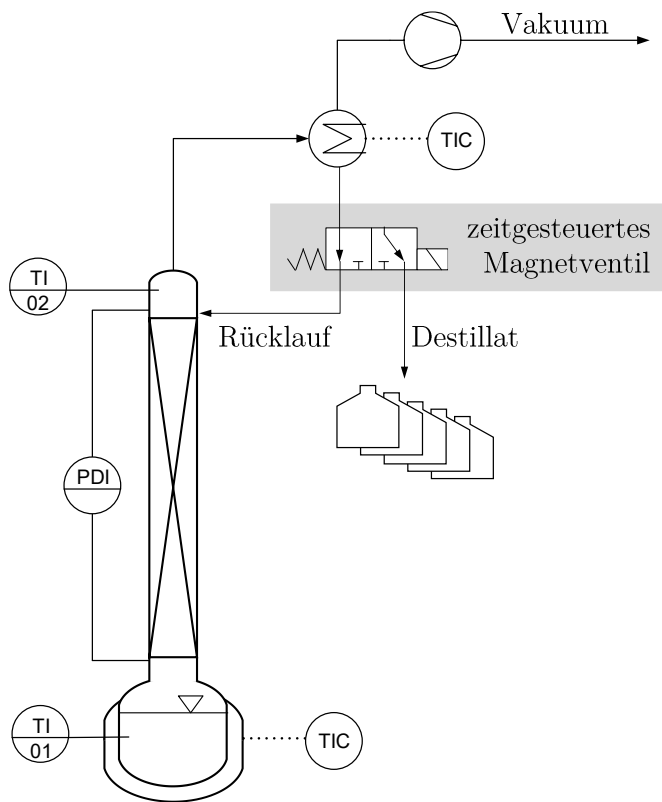
1. invasive Messung durch direkte Probenahme aus der Reaktionsmischung und anschließende GC-Analyse.
2. nicht-invasive in-situ Messungen mittels Raman-Spektrometrie.

Die verwendeten Anlagen und Analysemethoden sollen im Folgenden vorgestellt und spezifiziert werden. Anschließend sollen die zwei verwendeten Methoden für die Auswertung von Raman-Daten hinsichtlich ihrer Anwendung beleuchtet werden. Die Auswertung der GC-Daten wird als hinreichend bekannt angenommen und soll an dieser Stelle nicht weiter thematisiert werden.

3.2.1 Stofftrennung

Die in *Marlotherm® LH* enthaltenen Komponenten wurden im Pilot-Maßstab mit Hilfe einer Batch-Rektifikationsapparatur der Firma *Normag GmbH* aufkonzentriert.

Weiterführende Stofftrennungen wurden in einer Mikro-Drehbandkolonne im Labor-Maßstab durchgeführt. Der schematische Aufbau der destillativen Stofftrennung ist in Abb. 3-2 dargestellt.



A Pilotmaßstab (DN80):
Sulzer Strukturpackung DXP



B Labormaßstab (DN5):
Drehband aus Teflon

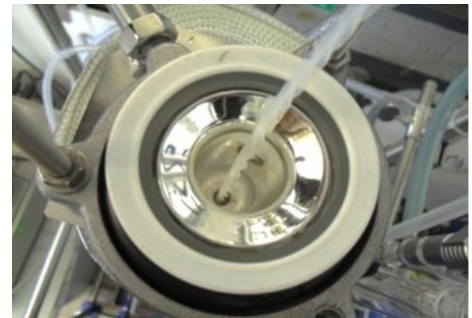


Abb. 3-2 Schematischer Aufbau der Batch-Rektifikation. Je nach Anwendung wurde die Stofftrennung in zwei Ausführungen, im Pilot- oder Labor-Maßstab, durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in beiden Ausführungen identisch, unterscheidet sich jedoch in der Art der Kolonneneinbauten. (A) Die Kolonne im Pilotmaßstab (DN80 mit 20 L Vorlagebehälter) enthält eine Strukturpackung (Sulzer DXP). (B) Im Labormaßstab enthält die Kolonne (DN5 mit 500 mL Vorlagebehälter) stattdessen ein sog. Drehband, das innerhalb der Kolonne axial angetrieben wird.

Die Kolonne wurde über einen wassergekühlten Kondensator evakuiert. Der Druck war somit im Kolonnenkopf am niedrigsten. Zum Schutz der Vakuumpumpe wurde davor eine mit Flüssigstickstoff betriebene Kühlfalle eingesetzt. Die Heizleistung wurde im Sumpf über die Temperatur der elektrischen Sumpfheizung vorgegeben. Bei steigender Sumpftemperatur musste die Heizleistung manuell durch Erhöhung der Heiztemperatur angepasst werden. Der Kolonnenschuss ist zu Isolationszwecken doppelwandig ausgeführt und verspiegelt. Indem eine elektrische Mantelheizung mit etwa 10 K oberhalb der Dampftemperatur betrieben wurde, konnten mögliche Wärmeverluste über den Kolonnenschuss vernachlässigt werden. Die Kolonne wurde über Temperatursensoren im Kopf und im Sumpf überwacht. Über die Packungshöhe der Pilotanlage wurde zusätzlich der Differenzdruck gemessen. Das Rücklaufverhältnis wurde über ein

zeitgesteuertes Magnetventil am Kolonnenkopf eingestellt. Das anfallende Destillat wurde schließlich fraktioniert.

Um Destillatfraktionen abziehen zu können, musste der Destillatauffangbehälter abgeschottet und begast werden. Anschließend wurde die Kolonne auf vollständigen Rücklauf geschaltet, um den Behälter zu evakuieren. Nach etwa 20 Minuten wurde der stationären Betriebszustand erreicht und das Destillat konnte erneut gesammelt werden. Die Pilotanlage konnte solange betrieben werden bis im Sumpf etwa 5 % der Vorlagemasse übrigblieb. Die Laborkolonne konnte bis etwa 20 % Sumpfrückstand betrieben werden.

Über Nacht konnte die Kolonne abkühlen und am Morgen wieder aufgefüllt werden. Die Kolonne musste etwa 1,5 Stunden bei vollständigem Rücklauf hochgefahren werden, bis der stationäre Betriebszustand erreicht war.

3.2.1.1 Batch-Rektifikationskolonne im Pilotmaßstab

Die Glas-Kolonne ist für den Betrieb im Vakuum (0 bis 1,1 bar Absolutdruck) ausgelegt und ist mit zulässigen Temperaturen bis 210 °C besonders für die Auftrennung hochsiedender Komponenten geeignet. Im Inneren ist eine DXP Strukturpackung (DN80, SS 1.4404, H=2 m) der Firma *Sulzer Chemtech* (Schweiz) verbaut.

Mit dem 20 L Vorlagebehälter wurde diese Kolonne ausschließlich zur Abtrennung von Diphenylmethan (DPM) sowie zur Aufkonzentrierung der einzelnen H0-MBT-Isomere verwendet, um die Kapazitäten für die folgenden Hydrierversuche (siehe Kapitel 3.2.2) bereitzustellen zu können.

3.2.1.2 Drehbandkolonne im Labormaßstab

Die Mikro-Drehbandkolonne mit dem 500 mL Vorlagebehälter wurde in ihrer Betriebsweise analog zu der Kolonne im Pilot-Maßstab gehandhabt und ist für identische Betriebsbedingungen ausgelegt. Ein wesentlicher Unterschied ist das Drehband aus PTFE im Inneren der Kolonne (DN5, H=1 m), welches mit bis zu 3500 Umdrehungen pro Minute um die eigene Längsachse gedreht wird. Die Drehzahl ist dabei entscheidend für die Trenneffizienz. Höhere Drehzahlen intensivieren den Phasenaustausch und erhöhen die effektive Stufenzahl.

Die Mikro-Drehbandkolonne konnte aufgrund Ihrer geringe Kapazität genutzt werden, um geringere Mengen einer teilhydrierten Reaktionsproduktmischung in die jeweiligen Hydrierstufen auftrennen zu können. Diese konzentrierten Reinstoffe wurden anschließend zur GC-Kalibrierung (siehe Kapitel 5.1) sowie für Stoffdatenmessungen verwendet (siehe Anhang A2).

3.2.2 Reaktionsführung

Die Hydrierexperimente wurden in einem Batch-Autoklaven *midiclave Typ 4E* der Firma *Büchi AG* (Schweiz) durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 3-3 dargestellt.

Hydrierautoklav

Der Autoklav ist für Drücke bis 250 bar und Temperaturen bis 300 °C ausgelegt und hat ein Innenvolumen von 1,1 L. Dieser enthält einen Katalysatorkorb sowie ein magnetgelagertes Gaseintragsrührwerk mit einer maximalen Drehzahl von 3000 rpm. Der Reaktor kann über eine Vakuumpumpe evakuiert werden.

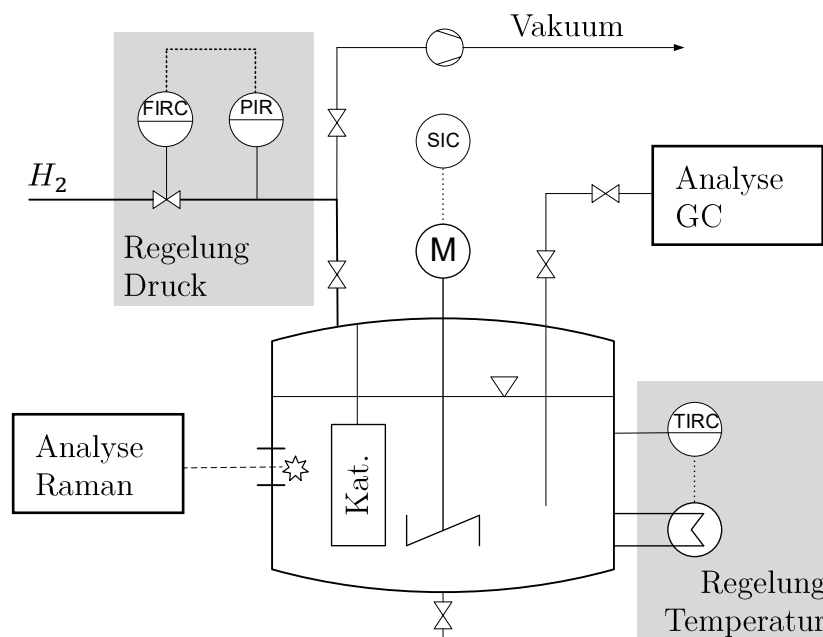


Abb. 3-3. Schematischer Aufbau des Hydrierautoklaven.

Der Hydrier-Autoklav ist über einen Druckminderer mit einer 300 bar Druckgasflasche (Hydrogen 5.0 von Linde Gas) verbunden. Der Wasserstoffdruck im Inneren des Reaktors wird über die Kombination aus Druckaufnehmer (PIR) und vorgeschaltetem Mass Flow Controller (FIRC) eingestellt. Die Temperierung erfolgt je nach Bedarf über eine elektrische Heizung oder über einen zuschaltbaren Kühlkreislauf im Mantelraum des Reaktors. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Pt100 Widerstandsthermometer (TIRC).

Für die notwendige Analyse der Reaktionszusammensetzung wurde im Reaktor eine Probeentnahmestrecke nach dem Schleusenprinzip vorgesehen, um GC-Proben ziehen zu können. Über Sichtfenster im Reaktormantel kann die in-situ Analyse via Raman-Spektroskopie erfolgen.

Durchführung

Sämtliche Versuche wurden unter identischen Rahmenbedingungen durchgeführt. Für jeden Versuch wurden stets neue Katalysatorpellets verwendet, welche vor der Reaktion reduziert werden mussten, um adsorbierte Wasser- sowie Sauerstoff- und Stickstoff-Moleküle zu resorbieren und mit Wasserstoff zu beladen. Dazu wurde der Reaktorraum über die Vakuumpumpe evakuiert und der Katalysator mindestens eine Stunde lang bei 100°C und 4 bar Wasserstoffatmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurde der evakuierte Reaktionsraum über die Probenahmeleitung mit Edukt befüllt.

Als Katalysator wurden 5 mm x 5 mm (d x L) große Ru/Al₂O₃-Pellets mit einer Ruthenium-Beladung von 0.5 mass % verwendet. Als Edukt wurden parallel etwa 750 mL Monobenzyltoluol (die unhydrierte Form wird im Folgenden als H0-MBT bezeichnet) in einem Ultraschallbad bei Vakuumbedingungen entgast. Das Massenverhältnis von Edukt zu Katalysator betrug 100:1.

Der Reaktorinhalt wurde über die Mantelheizung temperiert. Während der Aufheizphase wurde der Rührer für die notwendige Konvektion mit einer Drehzahl von etwa 300 rpm betrieben. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur, wurde das restliche Reaktorvolumen bis zum Erreichen des Reaktionsdruckes mit Wasserstoff befüllt. Nach dem Einstellen der gewünschten Reaktionsbedingungen wurde die erste Probe gezogen und die Reaktion gestartet. Der Katalysatorkorb befindet sich dabei vollständig in der Flüssigphase. Die Reaktion wurde erst durch den Wasserstoffeintrag über den Begasungsrührer gestartet, nachdem die Rührerdrehzahl auf einen gewünschten Wert zwischen 1000 und 2000 rpm eingestellt wurde. Während der anschließenden Reaktionsphase wurden flüssige Proben aus dem Reaktionsraum entnommen. Dazu wurde im Takt von etwa einer Stunde die Probenahmestrecke dreifach gespült, eine Probemenge von etwa 2 g gezogen und im Anschluss die Zusammensetzung im GC bestimmt (siehe Kapitel 5.1). Zusätzlich wurde der Reaktionsverlauf jedes Versuches mit dem Raman-Spektrometer aufgenommen (siehe Kapitel 5.2). Eine Übersicht zu den Versuchsbedingungen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Hydrierreaktionen sind im Tab. 3-2 zu finden.

Die Zeitpunkte der Probeentnahme wurde derart abgestimmt, dass jeder GC-Probe ein Raman-Spektrum zugeordnet werden konnte, um im Anschluss eine Kalibrierung der Raman-Analytik zu ermöglichen.

Tab. 3-2. Übersicht zu Versuchsbedingungen der Hydrierversuchsexperimente mit Verweis auf die resultierenden Ergebnisse.

	<i>P</i>	<i>T</i>	<i>m_{kat}</i>	<i>m_{edukt}</i>	Drehzahl	Zusammensetzung		
	bar(g)	°C	g	g		rpm	meta	ortho
R2	50	175	19,28	772	1050	1	2	97
R4	50	175	18,78	779	1050	1	2	97
R5	100	175	7,84	869	1050	1	2	97
➔ Wasserstoffverbrauchskurve (siehe Kap 4.4)								
R1	50	150	18,71	736	1050	1	2	97
R2	50	175	19,28	771,58	1050	1	2	97
R3	50	200	18,61	737	1050	1	2	97
R4	50	215	18,78	778,8	1050	1	2	97
➔ Einfluss von Temperatur (siehe Kap 4.5.1)								
R6	100	175	7,43	730,66	2100	2	2	96
R2	50	175	19,28	772	1050	1	2	97
R7	20	175	18,25	759	1050	1	2	97
➔ Einfluss von Druck (siehe Kap 4.5.2)								
R5	100	175	7,84	869	1050	1	2	97
R8	100	175	4,14	805	2100	1	2	97
R9	50	175	7,86	770	1050	1	2	97
R10	20	175	7,93	779	2100	1	2	97
➔ Katalysatorkorb auf Höhe Gaseintrag (siehe Kap 4.5.3)								
R2	50	175	19,28	772	1050	1	2	97
R11	50	175	7,86	699	1050	1	2	97
➔ Einfluss von Probenahme (siehe Kap 4.5.4)								
V2	100	175	7,43	731	2100	2	2	96
V3	100	175	7,42	739	2100	5	12	83
V4	100	175	13,01	761	2100	8	27	65
V5	100	175	7,40	712	2100	7	45	48
V6	100	175	17,04	740	2100	6	90	3
➔ Einfluss von Zusammensetzung (siehe Kap 4.5.5)								

3.2.3 Kompetitive Adsorptionsmessungen

Im Rahmen dieses Kapitels werden adsorptive Wechselwirkungen des Hydrierkatalysators mit verschiedener LOHC-Verbindungen untersucht. Dazu wurde das kompetitive Absorptionsverhalten der wichtigsten LOHC-Komponenten in Mischungen betrachtet.

Das verwendete chromatographische System ist ein *Merck/Hitachi La Chrom Elite* HPLC im analytischen Maßstab mit einer Entgasungseinheit (Knauer), einer Gradienten Pumpe (L-7100), einem Autosampler mit Injektionsmodul und einem UV-Vis Detektor mit einstellbarer Wellenlänge. Die HPLC-Säule (7.8 mm ID x 300mm L) wurde manuell mit dem pulverförmigen Katalysatormaterial (Ru/Al₂O₃-Pulver mit 5 mass% Ruthenium) befüllt und als stationäre Phase für die Durchführung der HPLC-Versuche verwendet.

Packen von HPLC-Säulen

Die ideale Säulenpackung besteht aus Effizienzgründen (HETP) aus möglichst feinem Pulver, bestehend aus kugelförmigen Partikeln in einheitlicher Größe, um den effizienz mindernden Einfluss der Eddy-Diffusion minimal zu halten. Jedoch weisen Pulver in der Regel keine monodisperse Partikelgrößenverteilung auf und die Partikel sind nicht kugelförmig. Technisch werden HPLC-Säulen mit bis zu 5 µm feinen Partikeln gepackt, die enge Partikelgrößenverteilung aufweisen. Als Kriterium für eine angemessene Partikelgrößenverteilung wird ein Bereich für die größten sowie die kleinsten zulässigen Partikel festgelegt. Der Bereich zwischen dem größten zulässigen Partikeldurchmesser $d_{0,9}$ und dem kleinsten zulässigen Partikeldurchmesser $d_{0,1}$ soll möglichst klein sein und 80 % der Partikelmenge enthalten, wobei die oberen und unteren 10 % der Verteilung i.d.R. nicht berücksichtigt werden. Von einer hinreichend engen Partikelgrößenverteilung wird dann ausgegangen, wenn das Verhältnis $d_{0,9}$ zu $d_{0,1}$ einen Wert von 1,6 nicht überschreitet[69]. Feine Pulver müssen in einem geeigneten Lösungsmittel dispergiert werden, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden. Entsprechend muss die Klassierung ebenfalls „nass“ erfolgen. Die Partikel werden anschließend als Slurry unter Hochdruck durch die Säule gepumpt und setzen sich gleichmäßig in der Säule ab. Grobe rieselfähige Pulver können dagegen auch trocken klassiert und gepackt werden. Als Packmaterial wurde ein rieselfähiges Ru/Al₂O₃-Pulver mit 5 mass% Ruthenium der Klasse 80-100 µm verwendet. Das Pulver wurde in einem Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 200°C behandelt und trocken in die Säule gepackt.

Säulencharakterisierung

Um die Säule charakterisieren zu können müssen die Säulendimensionen sowie die Gesamtporosität der stationären Phase bekannt sein. Die Gesamtporosität der

Säulenpackung ε_{ges} ergibt sich gemäß (3-1) aus der Totzeit der Säule $t_{0,S}$, dem Volumenstrom V und dem Volumen der leeren Säule V_S .

$$\varepsilon_{ges} = \frac{t_{0,S}V}{V_S} \quad (3-1)$$

Das Säulenvolumen ergibt sich aus den Innendurchmesser D und der Säulenlänge L_S gemäß (3-2).

$$V_S = \frac{\pi}{4} D^2 L_S \quad (3-2)$$

Die Totzeit der Säule $t_{0,S}$ beschreibt die Zeit die ein Stoff benötigt, um die Säulenpackung zu durchströmen. Jedoch ist diese nicht direkt messbar und muss über die Totzeit t_0 bestimmt werden, die sich gemäß (3-3) aus $t_{0,S}$ selbst und der Totzeit des übrigen Systems $t_{0,sys}$ zusammensetzt.

$$t_0 = t_{0,S} + t_{0,sys} \quad (3-3)$$

Die effektive Totzeit t_0 kann wiederum anhand eines porengängigen Tracer bestimmt werden, welcher idealerweise nicht mit der Säulenpackung wechselwirkt. Dazu wird die Retentionszeit des Tracer Peaks über die Säule gemessen. Die Totzeit des Systems $t_{0,sys}$ wird entsprechend über einen Puls ohne Säule ermittelt.

Die Gesamtporosität im Fall eines porengängigen Tracers setzt sich schließlich gemäß (3-4) aus der Porosität des Packungsbetts ε_{Bett} und der Partikelporosität ε_P zusammen.

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_{Bett} + \varepsilon_P (1 - \varepsilon_{Bett}) \quad (3-4)$$

Durchführung

Mit dem Ziel kompetitive Adsorptionseffekte untersuchen zu können, wurden HPLC-Messungen durchgeführt, wobei folgende drei Mischungen aus LOHC-Einzelkomponenten über eine mit Katalysator gepackte Säule gepumpt wurden.

Tab. 3-3. Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die HPLC-Versuche. Einwaagen wurden jeweils mit 1000 µl Cyclohexan aufgefüllt.

Mischung	Einwaage / mg
(1) H0-MBT Isomere	34,4 (H0-MBT m) 34,9 (H0-MBT o) 35,2 (H0-MBT p)
(2) para MBT Hydrierstufen	32,2 (H0-MBT p) 33,5 (H6-MBT p) 35,5 (H12-MBT p)
(3) LOHC-Systeme	49,6 (H0-DPM+H0-MBT o+H0-DBT #4) (zu je 40,7+39,0+28,4 mol%)

Die Mischungen wurden jeweils in Cyclohexan gelöst. Es wurden 10 µl Lösung in das System injiziert und mit einem Durchsatz von 1 ml/min bei 25°C durch das System gepumpt. Die eluierte Lösung wurde im halbminütigen Takt manuell fraktioniert. Die Fraktionen wurden anschließend im GC-FID hinsichtlich Zusammensetzung analysiert.

Die Retentionszeit $t_{R,i}$ der Fraktionen wurde anhand der gemessenen Konzentrationen sowie der gemittelten Probenahmezeit t zum Zeitpunkt p gemäß Gl. (3-5) bestimmt.

$$t_{R,i} = \frac{\sum_p c_{ip} t \Delta t}{\sum_p c_{ip} \Delta t} \quad (3-5)$$

Die relative Adsorptionsfähigkeit K_{i-j} kann schließlich entsprechend (3-6) über das Verhältnis der Retentionszeiten t_R eines Stoffes i bezogen auf Stoff j sowie der Totzeit t_0 berechnet werden und entspricht dem Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten b_i und b_j gemäß (2-17).

$$K_{i-j} = \frac{t_{R,i} - t_0}{t_{R,j} - t_0} = \frac{b_i}{b_j} \quad (3-6)$$

3.2.4 Analytik

Zur Analyse der Reaktionsproben wurde sowohl die Gaschromatographie als auch die Raman-Spektrometrie parallel angewandt. Das parallele Aufzeichnen korrelierender Daten bildet im Folgenden die Basis für die Kalibrierung des Raman-Systems (siehe Kapitel 5.2).

Gaschromatographie

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit gezogene Proben wurden in einem *Agilent* Gaschromatographen 7890 A quantitativ analysiert. Das System ist mit einem Autosampler (7683 D), einer *Restek Rxi ®-17Sil* Säule (30 m L x 250 µm ID x 0.25 µm d_r) sowie einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) ausgestattet.

Vor der Injektion wurden 2 mg einer flüssigen Probe mit 750 µL n-Hexan verdünnt. Anschließend wurde 1 µL der Lösung mittels Autosampler in die Verdampfungskammer bei 300 °C injiziert und in einem Split-Verhältnis von 1:50 mittels Helium-Trägergas in die Säule geleitet. Dem Säulenofen wurde folgende Temperaturrampe vorgegeben. Angefangen bei 50 °C wurde die Säule mit 30 °C/min auf 140 °C aufgeheizt und die Temperatur 20 min gehalten. Mit 40 °C/min wurde anschließend von 140 auf 250 °C temperiert und 10 min lang gehalten. Die Gesamtlaufzeit betrug 35,75 min.

Zusätzliche Analysen zur Identifizierung wurden in einem GC-System mit Massenspektrometer durchgeführt.

Raman-Spektrometrie

Raman-Messungen wurden mit einem inVia Spektrometer von *Renishaw* durchgeführt. Als Lichtquelle wurde ein 300 mW Dioden Laser, der monochromatisches Licht im NIR-Bereich mit einer Wellenlänge von 785 nm generiert. Dieses Licht dient der Anregung des Raman-Effekts und wurde über ein Glasfaserbündel zum Reaktor geführt. Die Regulierung der Laserintensität erfolgte über ND-Filter. Die Belichtungsdauer wurde über die Verschlusszeit der Blende eingestellt.

Die Raman-Messungen wurden über eine Fiber Optical Probe (FOP) mit einem 20-fach-Objektiv mit einer Brennweite von 100 mm realisiert. Mit Hilfe dieser zur Verfügung stehenden Brennweite konnte die Distanz zwischen Objektiv und Reaktorinnerem überwunden werden und der anregende Laserstrahl über das Schaufenster² in das Innere des Reaktors fokussiert werden. Hier kommt es zur bereits erwähnten Streuung der Rayleigh- sowie der um den Raman-Effekt verschobenen

² Das Schaufenster besteht aus Borosilikatglas 3.3. Für das Lichtspektrum im Wellenlängenbereich 310–2200 nm ist die Absorption durch das Glas vernachlässigbar gering.

Lichtstrahlen. Die Signalverarbeitung erfolgt über die um 180° zurückgestreute Strahlung, welche wiederrum im Spektrometer erfolgt. Dabei wird am sog. Notch-Filter das Licht der Anregungswellenlänge (785 nm) gefiltert und nur das Licht der Wellenlänge größer 785 nm (Stokesbereich) durchgelassen. An einem optischen Gitter mit einer Schlitzdichte von 1200 mm^{-1} erfolgt die Lichtbrechung, wodurch die spektralen Bestandteile des Lichts aufgelöst werden können. Das resultierende Spektrum wird schließlich auf einem CCD-Chip mit einer Auflösung von 1024×248 Pixel örtlich aufgelöst. Daraus ergibt sich eine maximal erreichbare spektrale Auflösung von 0,08 nm.

Vor jedem Versuch wird der Laser eine Stunde lang auf Betriebstemperatur gebracht und mit einem optischen Leistungsmessgerät die Ausgangsleistung an der FOP gemessen. Die Lichtleistung betrug 20-30 mW. Die FOP wurde in Richtung Reaktorinneres so ausgerichtet, dass der Lichtstrahl unmittelbar hinter dem Schauglas fokussiert und somit die Zusammensetzung der Flüssigphase erfassen kann. Die Ansteuerung des Raman-Spektrometers erfolgt über die Software *Wire* mit folgenden Messeinstellungen. Die Raman-Spektren werden mit einer Laserleistung von 100 % (20-30 mW), mit einer Belichtungszeit von einer Sekunde sowie in einem RS-Bereich von 150 bis 3200 cm^{-1} aufgenommen. Um eine Messung über den gesamten RS-Bereich zu ermöglichen, musste das optische Gitter stufenweise gedreht werden. Somit setzen sich die erfassten Spektren im gegebenen RS-Bereich aus vier Teilbereichen zusammen mit einer Überlappung von drei Pixeln. Für jede Messung werden 5 Spektren akkumuliert. Somit ergibt sich die Akquisitionsdauer eines Spektrums von 20 Sekunden. Im Laufe eines Versuches wurde alle 5 Minuten ein neues Spektrum aufgenommen.

3.3 Multivariate Datenanalyse/datenbasierte Kalibrierung

Da der Großteil der Reinstoffspektren nicht zugänglich war, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Kalibrierung ausschließlich mit multivariaten Methoden der Datenanalyse durchgeführt. Die Datenanalyse hat im Wesentlichen folgende Ziele:

- Strukturerkennung in einem Datensatz (siehe PCA).
- Korrelation mehrerer Datensätze (siehe PLSR und MCR).

Die multivariate Datenanalyse ist im Speziellen immer dann notwendig, wenn komplexe Datensätze betrachtet werden müssen, die sich jeweils aus vielen unabhängigen Datenpunkten zusammensetzen[7]. Im Rahmen dieser Arbeit steckt die Komplexität in den aufgenommenen Spektren der Reaktionsmischungen, die sich jeweils aus vielen unabhängigen Peaks zusammensetzen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Bei der Multivariaten Analyse wird somit nicht nur ein Peak (univariat) betrachtet, sondern der gesamte Spektral-Bereich auf einmal (multivariat) ausgewertet.

Um Datenanalysemethoden zielführend nutzen zu können, müssen die Daten in einer geforderten Form aufbereitet werden. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Methoden werden im Folgenden hinsichtlich deren Zielsetzung und der geforderten Datenkonditionierung beleuchtet und die Verfahrensschritte im Wesentlichen erklärt.

Principal Component Analysis (PCA)

Ein wichtiges multivariates Datenanalysewerkzeug zur Klassifizierung unüberschaubar großer Datensätze ist die Hauptkomponentenanalyse (engl. *Principal Component Analysis*, PCA)

Die PCA hat das Ziel unüberschaubar große Datenmengen ohne Informationsverlust zu komprimieren. Diese Datenreduktion bezieht sich auf die vielen Variablen (Merkmale) der vermessenen Objekte. Dabei werden die vielen Ursprungsvariablen in möglichst wenige latente Variablen zusammengefasst, welche trotz alledem die wesentlichen Informationen des Datensatzes enthalten. Ursprungsvariablen, die untereinander korrelieren tragen nicht zur Datenvarianz bei und liefern keine neue Information. Im Rahmen der PCA werden die Datensätze auf eine minimale Anzahl an sog. latenten Variablen reduziert. Diese latenten Variablen sind voneinander unabhängig und werden als Faktoren oder Hauptkomponenten (engl. *Principal Components*, PC) bezeichnet. Mathematisch lassen sich Hauptkomponenten durch eine Achsentransformation bestimmen, indem die neue Koordinatenachse in Richtung der maximalen Varianz der Ausgangsdaten zeigt[6].

Dazu wird ein zu untersuchender Datensatz \mathbf{X} gemäß (3-7) in Gewichtungsmatrix \mathbf{T} (scores) und Faktorenmatrix \mathbf{P} (loadings) zerlegt.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (3-7)$$

Die Ausgangsdatenmatrix \mathbf{X} hat die Dimension ($s \times m$) und besteht aus s Zeilen mit m Spalten. Gemäß der vorgegebenen Struktur muss \mathbf{X} gemessene Mischspektren bei m unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten. Ein Spektrum soll einem Intensitäts-Vektor mit Spektralwerten bei s unterschiedlichen RS -Werten entsprechen. \mathbf{T} und \mathbf{P} sind entsprechend ($s \times n$) bzw. ($m \times n$)-Matrizen. \mathbf{E} ist eine Residuenmatrix der Dimension ($s \times m$).

Ziel dieser Zerlegung ist es, einen unübersichtlichen m -dimensionalen Datenraum in einen wesentlich kleineren n -dimensionalen Faktorenraum mit orthogonalen Koordinatenachsen zu transformieren. Das neue orthogonale Koordinatensystem ermöglicht es dem Nutzer mögliche Strukturen in den Ausgangsdaten zu erkennen und enthaltene Objekte zu klassieren. Die Anzahl der neuen Koordinatenachsen entspricht der Anzahl an Hauptkomponenten. Die Ausrichtung der Koordinatenachsen wird dabei durch die Faktorenmatrix \mathbf{P} beschrieben. Wie viele Hauptkomponenten bzw. Koordinatenachsen zur Beschreibung des Datensatzes nötig sind, ist abhängig von deren

Varianz. Je höher die Varianz, desto weniger Hauptkomponenten sind notwendig, um den Datensatz zu beschreiben. Je mehr Reinstoffe bei gleichzeitig abnehmender Varianz betrachtet werden, desto mehr Koordinatenachsen werden benötigt (n wird größer), um den zunehmend komplexen Datensatzmatrix zu beschreiben. Je besser \mathbf{T} und \mathbf{P} die Datenmatrix \mathbf{X} beschreiben, desto kleiner sind die Fehlerwerte der Residuenmatrix \mathbf{E} .

Partial Least Square Regression (PLSR)

Partial Least Square Regression (PLSR) ist eine multivariate Methode, die auf einer Korrelation zweier voneinander abhängiger Datensätze basiert.

Diese Regressionsmethode ermöglicht es eine Kalibrierung der Raman-Spektren durchzuführen und schließlich die Zusammensetzung einer unbekanntem Mischung vorherzusagen. Die direkte Vorhersage der Zusammensetzung wird durch eine aufwendige datenbasierte Kalibrierung ermöglicht. Es müssen lediglich zwei korrelierende Datensätze \mathbf{X} und \mathbf{Y} bekannt sein. Dabei enthält \mathbf{X} die Mischspektren zu Proben unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei sich \mathbf{Y} aus den GC-Analysen der entsprechenden Proben zusammensetzt. Anschließend wird für \mathbf{X} und \mathbf{Y} jeweils eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt, mit dem Unterschied, dass beide Datensätze über die Wichtungsfaktorenmatrix \mathbf{W} verbunden sind.

Die Zerlegung von Spektral-Datensatz \mathbf{X} sowie GC-Datensatz \mathbf{Y} erfolgt gemäß (3-8) und (3-9).

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (3-8)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{F} \quad (3-9)$$

Die resultierenden PLS-Komponenten sind nicht zu verwechseln mit den Hauptkomponenten der PCA. Der iterative³ Algorithmus zur Berechnung der PLS-Komponenten ist an dieser Stelle nicht wichtig für das Verständnis der Arbeit. Dieser ist ausführlich im Lehrbuch von W. Kessler[6] beschrieben. Die Anzahl an PLS-Komponenten hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kalibrierung. Die maximale Anzahl der berechneten PLS-Komponenten muss kleiner sein als die Anzahl der berücksichtigten Proben ($m-1$). Je höher die Anzahl der PLS-Komponenten, desto kleiner ist der Kalibrierfehler des Modells. Ab einer bestimmten Anzahl ändert sich der Kalibrierfehler unwesentlich. Dieser Punkt wird meistens als die optimale Anzahl an PLS-Komponenten festgelegt, da jede weitere PLS-Komponente wiederum den Schätzfehler erhöhen würde. Bei der Anzahl an PLS-Komponenten gilt es einen

³ Die PLS-Komponenten werden nach dem sog. NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Square) Algorithmus berechnet. Der Algorithmus wurde in den 70er Jahren mit dem Ziel entwickelt ökonomische Daten auszuwerten.

Kompromiss zwischen „overfitting“ (zu viele Komponenten) und „underfitting“ (zu wenige Komponenten) zu finden[6].

Bei der Datenordnung ist zu beachten, dass \mathbf{X} ($s \times m$) und \mathbf{Y} ($k \times m$) gleich viele Spalten m aufweisen. Die Matrix \mathbf{Y} setzt sich zusammen aus m gemessenen Proben mit Konzentrationsdaten zu k enthaltenen Stoffen. Der Algorithmus gibt als Lösung die Regressionskoeffizienten-Matrix \mathbf{B} ($s \times k$). Entsprechend werden die Loadings \mathbf{P} und \mathbf{Q} aus beiden Datensätzen sowie \mathbf{W} gemäß (3-10) in der Berechnung von \mathbf{B} berücksichtigt.

$$\mathbf{B} = \mathbf{W} \mathbf{P}^T \mathbf{W}^{-1} \mathbf{Q}^T \quad (3-10)$$

$$\mathbf{b}_0 = \mathbf{y}^T - \mathbf{x}^T \mathbf{B} \quad (3-11)$$

Der Vektor \mathbf{b}_0 legt den Offset des Regressionskoeffizienten gemäß (3-11) fest. Anhand der PLSR, lassen sich für jeden Stoff entsprechend Regressionskoeffizienten bestimmen, um anschließend die entsprechende Zusammensetzung vorhersagen zu können. Sind die stoffspezifischen Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_k sowie \mathbf{b}_0 bekannt, lässt sich die Zusammensetzung \mathbf{y}_k eines jedes Stoffes k anhand (3-12) bestimmen.

$$\mathbf{y}_k = \mathbf{b}_0 + \mathbf{x}_m^T \mathbf{b}_k \quad (3-12)$$

Die Vorhersage kann aus einem beliebigen Mischspektrum \mathbf{x}_m erfolgen, vorausgesetzt das Mischspektrum befindet sich innerhalb des Varianzbereiches des Kalibrierdatensatzes. Denn wie die Hauptkomponenten der PCA sind auch die Regressionskoeffizienten der PLSR lediglich Variablen statistischer Natur und haben keine physiko-chemische Bedeutung. Eine Extrapolation ist hierbei nicht möglich.

Multivariate Curve Resolution (MCR)

Ziel der multivariaten Kurvenauflösung (MCR) ist es, die Basisinformationen zu den einzelnen Komponenten herauszulesen, die in einem Datensatz \mathbf{X} enthalten sind. Im Fall von spektralen Daten wird ein gemessener Datensatz \mathbf{X} bestehend aus den gemessenen Mischspektren in die darin enthaltenen Reinstoffspektren zerlegt. Gemäß (3-13) erfolgt die Zerlegung der Matrix \mathbf{X} in die Matrizen \mathbf{Y} und \mathbf{S} sowie die Residuenmatrix \mathbf{E} . Die Struktur der Zerlegung ist bereits aus der PCA bekannt.

$$\mathbf{X} = \mathbf{Y} \mathbf{S}^T + \mathbf{E} \quad (3-13)$$

Die Ausgangsmatrix \mathbf{X} der Dimension ($m \times s$) setzt sich aus Spektren von m gemessenen Proben zusammen mit jeweils s Spektralwerten. Während die Matrix \mathbf{S}^T ($k \times s$) in k Zeilen die Reinstoffspektren aus s Spektralwerten enthält, setzt sich die Matrix \mathbf{Y} ($m \times k$) aus den Konzentrationen von k Reinstoffen aus m Proben zusammen. Matrix \mathbf{E} enthält den spektralen Rest, der durch die Reinstoffe nicht erklärt werden kann.

Ist keine Vorkenntnis über die Ausgangsmatrix \mathbf{X} verfügbar, d.h. weder \mathbf{Y} noch \mathbf{S} ist bekannt, so wird eine PCA durchgeführt. Basierend auf den latenten Variablen \mathbf{P} und \mathbf{T} aus der PCA, können anschließend sämtliche Reinstoffinformationen berechnet werden, indem eine Rotationsmatrix \mathbf{R} bestimmt wird.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{P}^T = \underbrace{\mathbf{T} \mathbf{R}}_{=\mathbf{Y}} \underbrace{\mathbf{R}^{-1} \mathbf{P}^T}_{=\mathbf{S}^T} \quad (3-14)$$

Aufgrund der Mehrdeutigkeit der Rotationsmatrix, ist es nicht immer möglich eine eindeutige Lösung für dieses Problem zu finden. Dieses sog. „rotational ambiguity“ Problem kann durch das Festlegen von Nebenbedingungen gelöst werden. Eine wichtige Nebenbedingung ist die Forderung, dass sowohl Spektral- als auch Konzentrationsdaten ausschließlich positive Werte annehmen dürfen. Im Allgemeinen kann jede mögliche Information zu den Reinstoffdaten als Nebenbedingung bei der Berechnung von \mathbf{Y} und \mathbf{S} berücksichtigt werden.

Alternativ können \mathbf{Y} und \mathbf{S} mittels MCR auch direkt über ein Alternating Least Squares-Verfahren (MCR-ALS) berechnet werden. Dabei werden \mathbf{Y} und \mathbf{S} bestimmt, indem Startwerte für Matrix \mathbf{Y} oder \mathbf{S} abgeschätzt und das Ergebnis abwechselnd über (3-15) und (3-16) iterativ berechnet wird[70].

$$\mathbf{S}^T = (\mathbf{Y}^T \mathbf{Y})^{-1} \mathbf{Y}^T \mathbf{X} \quad (3-15)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \mathbf{S} (\mathbf{S}^T \mathbf{S})^{-1} \quad (3-16)$$

Als Schätzung können entsprechend bekannte Reinstoffspektren oder Konzentrationen der bekannten Reinstoffe verwendet werden[71]. Die Eindeutigkeit der Lösung wird stets über die verwendeten Nebenbedingungen bzw. die Startwerte festgelegt. Analog zur PLSR bilden also auch hier die Spektral-Daten \mathbf{X} der Proben sowie die zugehörigen GC-Daten \mathbf{Y} die erforderliche Datenbasis, wobei letzteres als erste Schätzung \mathbf{Y} für MCR-ALS gehandhabt wird.

3.4 Modellierung und Validierung

Mathematische Modelle haben im Allgemeinen das Ziel einer möglichst verlässlichen Vorhersage. Unabhängig davon wie plausibel ein Modell erscheint, ist auch ein gut angepasstes Modell lediglich als Hypothese und nicht sofort als fundierte Aussage zu betrachten. Die Richtigkeit eines Modells kann nicht eindeutig bewiesen werden. Eine Hypothese kann jedoch durch experimentelle Untersuchungen klar und deutlich widerlegt werden[72]. Entsprechend muss ein optimiertes Modell

1. alle experimentellen Beobachtungen beschreiben können.
2. in seinen mechanistischen Annahmen plausibel sein.
3. seine Vorhersagefähigkeit demonstriert haben.

Ein valides Modell muss alle drei Kriterien erfüllen. Dazu muss zum einen die Genauigkeit sowie die Reproduzierbarkeit der Versuche untersucht werden. Zum anderen müssen die angenommenen Mechanismen die Realität möglichst gut beschreiben. Wie gut ein Modell die Realität beschreiben kann (zumindest im Rahmen seiner Gültigkeit), muss mit einem unabhängigen Datensatz validiert werden.

Im Rahmen der Parameterschätzung (siehe 2.3.1) wird ein experimenteller Datensatz, an den ein mathematisches Modell angepasst werden soll, in zwei unabhängige Datensätze unterteilt. Gemäß Guyon et al. [73] empfiehlt es sich den Datensatz in Test- und Trainings-Set in einem Verhältnis von 25 % aufzuteilen. Beide Datensätze müssen den betrachteten Datenbereich möglichst im gleichen Umfang abdecken. Der eine Datensatz dient dabei zur Modellbildung oder Parameterschätzung und wird als Trainings-Set bezeichnet. Das Trainings-Set wird herangezogen, um ein vermeintliches Modell an diesen Datensatz zu fitten. Der andere Datensatz wird Test-Set genannt und dient zur Validierung. Das Test-Set soll repräsentativ, aber dennoch unabhängig vom Trainings-Set sein. Die im Rahmen des Trainings-Sets geschätzten Parameter werden zur Berechnung neuer Modellwerte im Bereich des Test-Sets verwendet. Das Test-Set dient zum Datenabgleich, um die Vorhersagefähigkeit des Modells bewerten zu können (siehe 3.4). Auf Basis des Trainingssets wurden über ein geeignetes Modell Zielgrößen berechnet. Anschließend wurden die berechneten Zielgrößen eines Modells stets mit den gemessenen Größen des Testsets verglichen. Im Rahmen der Validierung wird prinzipiell die Vorhersagekraft eines Modells bewertet. Dazu wurden unabhängige Daten verwendet, die nicht an der Kalibrierung beteiligt waren. Für den Fall, dass zu wenig Daten zur Verfügung stehen, ist es schwierig einen aussagekräftigen Datensatz aus dem Trainingsset der Kalibrierung für entnehmen, um eine sinnvolle Validierung zu realisieren. In diesem Fall wurde eine k -fache Kreuzvalidierung (CV) verwendet. Hierbei wird ein Teil der Daten beim Erstellen des Trainingssets ausgesondert und für die Validierung verwendet. Dieser Prozessschritt wird k mal wiederholt, bis alle Proben an der Validierung beteiligt waren. Aus den Residuen der einzelnen k Schritte kann anschließend der mittlere Kalibrierfehler der Kreuzvalidierung RMSECV bestimmt werden.

Die Validierung erfolgte im Rahmen der kinetischen Modellierung sowie der Multivariaten Kalibrierung des Raman-Systems nach demselben Prinzip. Die Zielfunktionen des kinetischen Modells sowie des Kalibriermodells nach PLSR und MCR wurden durch Zielgrößen festgelegt. Sowohl das kinetische Modell als auch die PLSR haben die chemische Zusammensetzung in Form des Molenbruchs x_i als Zielgröße. Bei MCR wurden die Spektralwerte von gemessenen und vorhergesagten Reinstoffspektren $I_{0i} = f(RS)$ verglichen.

Die Multivariate Datenanalyse, die kinetische Modellierung sowie die jeweilige Validierung erfolgte anhand der Software MATLAB R2015a.

4 Stoffsystem Monobenzyltoluol

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in den folgenden drei Kapitel vorgestellt. Es wurde primär das Stoffsystem MBT untersucht, welches zunächst vorgestellt werden soll. Anschließend soll die Kalibrierung der Analytik sowie die kinetische Modellierung des Stoffsystems beleuchtet werden.

Als Grundlage für die Untersuchungen stand die kommerziell erhältliche Ausgangsmischung *Marlotherm LH* zur Verfügung, die sich aus den drei MBT Isomeren sowie einer geringen Menge Diphenylmethan (DPM) zusammensetzen. Die Zusammensetzung ist aus Tab. 3-1 zu entnehmen. Neben DBT wird auch MBT als ein potenzielles LOHC-System angesehen[23]. MBT besteht aus zwei aromatischen Ringen, die über eine $-CH_2-$ Brücke miteinander verbunden sind. Der Seitenring ist einfach substituiert. Der zweifach substituierte Hauptring ist durch die Anordnungsmöglichkeiten der Methyl-Gruppe ($-CH_3$) und Benzyl-Gruppe ($-CH_2-C_6H_6$) der Grund für die Ausbildung der drei Strukturisomere ortho(1,2), meta(1,3) und para(1,4). Die mehrstufige Hydrierreaktion sowie die überschaubare Anzahl an Isomeren machen MBT zu einem interessanten Stoffsystem, um dessen Hydrierreaktion umfassend untersuchen zu können. Zusätzlich kombiniert MBT, vergleichbar zu DBT, Ringsysteme unterschiedlicher Substitutionsgrade in einem Molekül.

Um das Reaktionssystem der MBT Hydrierung untersuchen zu können musste im Sinne der statistischen Versuchsplanung die Zusammensetzung des Multikomponentensystems systematisch variiert werden. Dazu werden zunächst grundlegende Beobachtungen zur destillativen Isomer-Trennung zusammengefasst und die Notwendigkeit dieser Stofftrennung verdeutlicht. Anschließend werden Beobachtungen zur nachfolgenden Hydrierreaktion von MBT zusammengefasst und reaktionsphänomenologische Erkenntnisse vorgestellt, die im Rahmen zahlreicher Reaktionen gewonnen werden konnten. Die durchgeführten Reaktionen unterscheiden sich in erster Linie in der Isomer-Zusammensetzung des MBT-Eduktes. Schließlich wird auch die destillative Auftrennung der Reaktionsprodukte vorgestellt. Die Produktdestillation dient der Auftrennung der wesentlichen Bestandteile des MBT-Systems und bildet die Grundlage für die Analytik und Stoffdatengewinnung. Die Ergebnisse der durchgeführten Stoffdatenmessungen wurden in Anhang A2 zusammengefasst.

Die folgenden Ergebnisse wurden im Rahmen der Abschlussarbeiten von Stephan Vogt [74], Marius Dreeke [75], und Vanessa Noetzel [76] generiert. Die grundlegenden

Erkenntnisse zum Reaktionssystem MBT wurden bereits 2018 in Form eines wissenschaftlichen Beitrages im Journal *Energy Technology* veröffentlicht [77].

4.1 Stofftrennung und Edukte

In Vorbereitung auf die Hydrierversuche von MBT wurden erste Überlegungen zu einer zielführenden Versuchsplanung getroffen. Basierend auf dem Versuchsplan wurde anschließend die destillative Stofftrennung untersucht, wodurch die zur Untersuchung des Reaktionssystems notwendigen Edukte bereitgestellt werden konnten.

Versuchsplanung

Im Rahmen der Versuchsplanung wurden Zielgrößen untersucht, die von einem oder mehreren Einflussfaktoren abhängig sind. Dabei können Wechselwirkungen zwischen mehreren abhängigen Faktoren auftreten, die einen ähnlichen Einfluss auf das Versuchsergebnis haben. Um abhängige Einflussfaktoren nun einzeln untersuchen zu können, muss der Versuchsraum sinnvoll geplant werden. Vor allem in Mischungen hängen die Einflussfaktoren voneinander ab, da sich durch Änderung der Konzentration einer Komponente mindestens der Wert einer weiteren Komponente ändern muss. Im Fall des vorliegenden ternären Systems von H0-MBT wird im Sinne der statistischen Versuchsplanung die Verwendung eines „Mixture Designs“ mit einer möglichst gleichmäßigen Verteilung der Versuchspunkte empfohlen, die den gesamten Versuchsraum abdecken [7]. Ein Beispiel für einen solchen statistischen Versuchsplan ist für den vorliegenden Fall eines ternären Eduktgemisches in Abb. 4-1 dargestellt. Für die Untersuchung des bestehenden Gemisches sind gemäß der dargestellten Versuchsplanung mindestens sieben Versuche notwendig.

Demnach ist es wünschenswert Reaktionsversuche mit variierender Zusammensetzung durchzuführen. Idealerweise sollen Reinstoffversuche durchgeführt werden, um die Einflüsse beteiligter Komponenten ausschließen zu können. Die Planung der bevorstehenden Hydrierversuche soll entsprechend systematisch und gleichverteilt über den gesamten Versuchsraum durchgeführt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Erkenntnisse aus statistischen Versuchen ihre Gültigkeit ausschließlich im untersuchten Bereich haben und nicht darüber hinaus extrapolierbar sind. Außerdem müssen solche Erkenntnisse stets durch unabhängige Versuche innerhalb desselben Versuchsraumes validiert werden (siehe Kapitel 3.4).

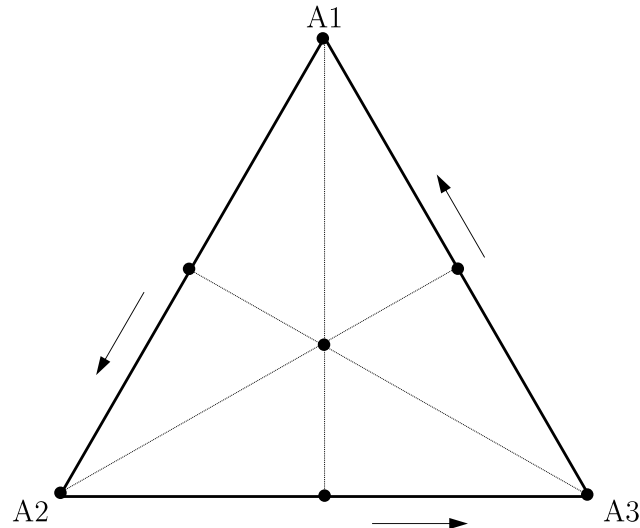


Abb. 4-1. Statistischer Versuchsplan für eine ternäre Mischung nach dem 3-Komponenten-Simplex-Design (adaptiert von Kessler[7]) bestehend aus drei Reinstoffversuchen, drei binären Versuchen und einem ternären Zentralversuch.

Stofftrennung mittels Batch-Destillation

Die Auftrennung der Ausgangsmischung in deren Bestandteile erfolgte mit der Batch-Rektifikationskolonne im Pilotmaßstab. Durch die Möglichkeit des Vakuumbetriebes lassen sich auch schwersiedende Gemische wie MBT aufgrund des sinkenden Dampfdruckes bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen destillieren.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die destillative Trennung von Isomer-Gemischen wie H0-MBT aufwendig ist und keine sinnvolle Verfahrenswahl darstellt, da es sich um ein engsiedendes Gemisch handelt und die Flüchtigkeit der Isomere somit nahezu identisch ist. Nichtsdestotrotz war die Verfahrensauswahl im gegebenen Fall zweckmäßig, da die bereits zur Verfügung stehende Vakuum-Kolonne – trotz begrenzter Trennleistung – angemessene Mengen Reaktionsmaterial in variierender Zusammensetzung bereitstellen konnte.

Die in der Ausgangsmischung enthaltenen Reinstoffe sieden in folgender Reihenfolge. Die Siedepunkte der Isomere unterscheiden sich um etwa 1 K[78, 79].

$$T_{0,DPM}^{LV} \ll T_{0,meta}^{LV} < T_{0,ortho}^{LV} < T_{0,para}^{LV}$$

Abgesehen von H0-DPM, welches destillativ sehr gut aus dem Ausgangsgemisch entfernt werden kann, handelt es sich bei H0-MBT um ein ternäres System aus Leichtsieder (meta), Mittelsieder (ortho) und Schwersieder (para). Nähere Angaben zu den physikalischen Stoffdaten der H0-MBT Isomere können Anhang A2 entnommen werden.

Da es sich hierbei um eine diskontinuierliche Batch-Destillation handelt, ändert sich die Zusammensetzung im Sumpf, da leichtsiedende Bestandteile begünstigt verdampft und schwersiedende Bestandteile verstärkt zurückgehalten werden. Folglich ändert sich die resultierende Destillatzusammensetzung. Die Änderung der Destillatzusammensetzung ist für drei verschiedene Batches in Abb. 4-2 dargestellt. Im Rahmen der durchgeführten Batch-Versuche wurde unter anderem das Rücklaufverhältnis variiert und dessen Einfluss auf die Trennleistung untersucht. Nähere Informationen sind der Abschlussarbeit von Marius Dreeke zu entnehmen[75].

Trotz der niedrigen Konzentration von H0-DPM in der Ausgangsmischung lässt sich diese relativ flüchtige Komponente problemlos abtrennen. Das Rücklaufverhältnis hat im betrachteten Bereich keinen nennenswerten Einfluss auf die Trennleistung. Bereits nachdem 10 % der vorgelegten Feedmasse in Form von Destillat abgezogen wurden (siehe D:F-Verhältnis von 0,1 in Abb. 4-2), ist der Großteil der DPM-Menge im Destillat enthalten und der resultierende DPM-Gehalt des übrigen Systems liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

Im Fall der ternären Isomer-Mischung hat das Rücklaufverhältnis einen positiven Einfluss auf die Reinheit des Destillats. Ausgehend von der gleichen Sumpfkonzentration hat eine Erhöhung des Rücklaufverhältnisses von 10 auf 15 bzw. auf 20 eine Erhöhung des ortho-Gehalts im Destillat (H0-MBT o) um durchschnittlich 10 bzw. 3 % zur Folge. Der Anteil des Schwersieders para (H0-MBT p) sinkt dagegen um den entsprechenden Betrag, wobei der meta-Anteil im Destillat (H0-MBT m) im Wesentlichen unverändert bleibt. Ein Rücklaufverhältnis höher 20 ist nicht empfehlenswert, da sich die Destillationszeit unverhältnismäßig verlängert, ohne die Trennleistung nennenswert zu verbessern.

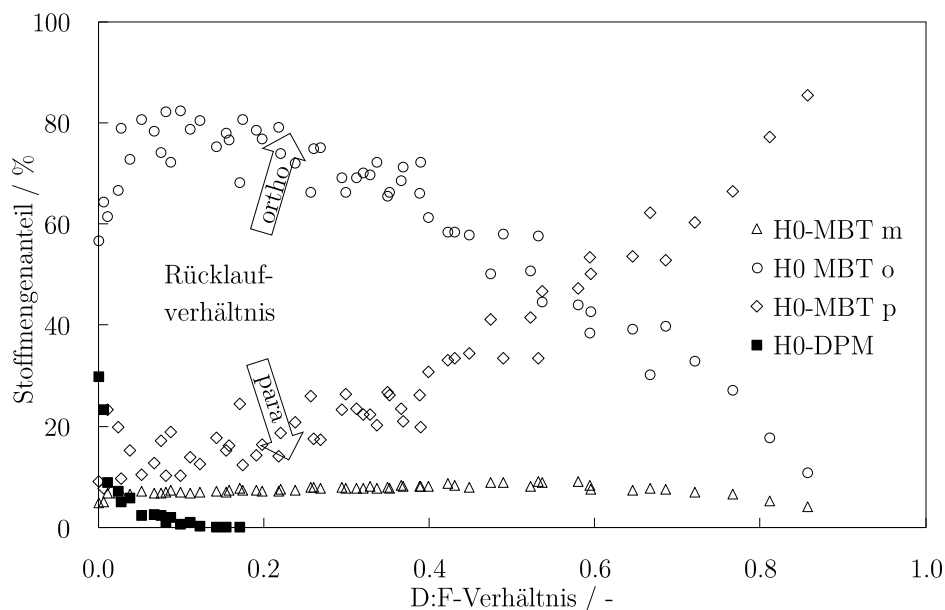


Abb. 4-2. Konzentrationsprofil des entnommenen Destillats über die normierte Destillationszeit (dargestellt als Destillat-zu-Feed-Verhältnis D:F) bei Rücklaufverhältnissen von 10, 15 bzw. 20. Als Feed-Vorlage für die Batch-Destillation wurde jeweils die Ausgangsmischung mit einer Zusammensetzung gemäß Tab. 3-1 verwendet.

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass das ternäre Isomer-Gemisch destillativ nicht aufgetrennt werden kann. Es ist lediglich eine aufwendige Aufkonzentrierung von ortho und para realisierbar. Das leichtsiedende meta-Isomer kann im Destillat nicht aufkonzentriert werden. Ein möglicher Grund dafür ist die Ausbildung eines Azeotrops innerhalb des engsiedenden Gemisches. Im Destillat unterscheidet sich der Anteil des Leichtsieders unwesentlich vom Sumpfgehalt. Ausgehend von einer gegebenen Sumpfzusammensetzung von maximal 13 mol% meta H0-MBT konnte diese Zusammensetzung auch im Destillat nicht überschritten werden. Der Verlauf der Destillationslinie in Abb. 4-3 deutet darauf hin, dass das ternäre Gemisch womöglich ein hochsiedendes binäres Azeotrop zwischen den Isomeren ortho und meta ausbildet. Dieses Azeotrop teilt den Destillationsbereich durch eine Destillationsgrenzlinie und ist in Abb. 4-3 schematisch dargestellt. Aus diesem Grund konnte das binäre Azeotrop im Rahmen dieser Arbeit destillativ nicht überwunden und der ursprüngliche Versuchsplan gemäß Abb. 4-1 nicht realisiert werden. Entsprechend wurden die folgenden Hydrierversuche ausgehend von den gesammelten Destillatfraktionen durchgeführt.

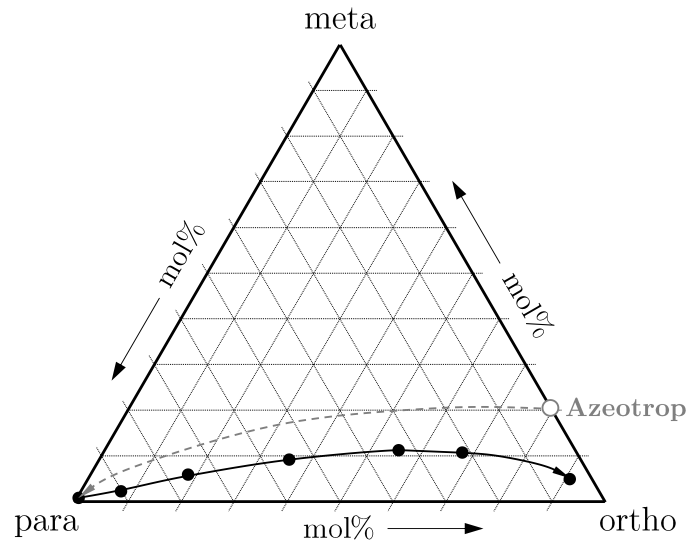


Abb. 4-3. Ternäres Diagramm des Gemisches von H0-MBT Isomeren bei $P=3$ mbar im Kolonnenkopf. Die tatsächlich erreichten Destillatzusammensetzungen des ternären Systems sind durch Punkte dargestellt. Die Lage des hochsiedenden binären Azeotrops sowie die grau dargestellte hypothetische Destillationsgrenzlinie wurden beispielhaft festgelegt und entspricht nicht der Realität. Die Siedereihenfolge ergibt sich somit von Schwersieder zu Leichtsieder wie folgt: Azeotrop – para – ortho – meta

Prozessintensivierung der Stofftrennung

Aus den letzten 5 mass% einer einmaligen Batch-Vorlage von 15 kg wurde para-MBT in 95 mol%iger Reinheit isoliert. Jedoch darf der Sumpf im Batchbetrieb nicht leerlaufen und die letzten 10 mass% des Feed müssen in mehreren Batches gesammelt werden, um final bis zur gewünschten Reinheit destilliert werden zu können. Sumpfrückstände werden solange gesammelt und aufdestilliert bis keine Leichtsieder mehr enthalten sind und hinreichend reines para-MBT über den Kopf abgezogen werden kann. Bei einem Rücklaufverhältnis von 15 wurden aus dem Isomer-Gemisch in 115 Stunden effektiver Betriebszeit und mindestens drei Batches etwa 1 kg para MBT isolieren.

Die Gewinnung von para MBT wurde im weiteren Verlauf dahingehend optimiert, dass aus den letzten 10 mass% einer konsequent aufgefüllten Batch-Vorlage von insgesamt 40 kg Inhalt etwa 99 mol%iges para MBT isoliert werden konnte. Die Voraussetzung dafür ist, dass bereits Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung vorhanden sind. Der Vorlage-Behälter der Kolonne wurde im Destillationsverlauf wiederholt mit einer entsprechenden Fraktion aufgefüllt, insofern deren Zusammensetzung in etwa der aktuellen Sumpf-Zusammensetzung entsprach. In einem vergleichbaren Betriebszeitraum von 115 Stunden wurden auf diese Weise etwa 2,5 kg para MBT isoliert. Dadurch konnte die Ausbeute an para MBT um 250 % erhöht und die Stillstandzeiten reduziert werden.

Bildung von schwersiedenden Nebenprodukten

Während der H0-MBT Destillation konnte eine kontinuierlich zunehmende Verfärbung des Sumpfinhaltes in der gepackten Destillationskolonne im Pilotmaßstab beobachtet werden. Die Verfärbung entwickelte sich über den Destillationsverlauf von leicht gelblich hin zu tiefbraun. In der Drehbandkolonne dagegen konnte keine vergleichbare Verfärbung des Sumpfinhaltes beobachtet werden. In wenigen Stabilitätsversuchen wurde demonstriert, dass nur in Gegenwart des Packungsmaterials eine verstärkte Verfärbung des Sumpfinhaltes beobachtet werden konnte. Die Stabilitätsversuche wurden in einem temperierten Glaskolben bei 280 °C über einen Zeitraum von 22 Stunden durchgeführt und sind in der Abschlussarbeit von Marius Dreeke [75] zu finden. Die Strukturpackung in der Kolonne besteht aus nichtrostendem authentischen Stahl 1.4404 (316 L). Bereits Spuren an gelöstem Sauerstoff scheinen in Verbindung mit 1.4404 Werkstoff zu verstärkter Verfärbung des Destillationssumpfes zu führen. Als mögliche Nebenprodukt wurden in erster Linie diverse Dimethyldiphenylmethan Isomere nachgewiesen sowie oxidierte Derivate von Diphenylketonen vermutet, die u.a. neben weiteren schwersiedenden Polyaromaten für die Verfärbung des Sumpfinhaltes verantwortlich zu sein scheinen. Die Bildung von schwersiedenden aromatischen Ketonen kann auf die katalytische Wirkung des Packungsmaterials zurückgeführt werden. Ohne katalytisch aktives Material fällt die Nebenproduktbildung von 0,5 mass% sogar bei kontinuierlicher Zugabe sauerstoffhaltiger Druckluft um den Faktor 8 niedriger aus. Benzophenone wurden bereits in den 1870er Jahren von Zincke und Plascuda als katalytisches Oxidationsprodukt von Benzyltoluol und Dibenzyltoluol untersucht[80, 81]. Aromatische Ketone sind als Zwischenstufe zum Zersetzungsprodukt aus kondensierten Ringsystemen wie z.B. Anthracen anzusehen [82-84].

Bereitstellung des Eduktes

Die Packungskolonne im Pilotmaßstab wurde bei einem Vakuum von 3 mbar betrieben, die Kopftemperatur betrug entsprechend 105 °C. Die Sumpftemperatur betrug 140 °C. Die Betriebstemperatur der Mantelheizung im Sumpf betrug 240 °C und wurde über einen Leistungssteller vorgegeben. Die Verdampfungsrate betrug etwa 5,5 kg pro Stunde. Der gemessene Druckverlust über die Kolonnenpackung betrug bei gegebenen Betriebsbedingungen etwa 10 mbar. Die Kolonne wurde bei einem Rücklaufverhältnis (RLV) von 20-15 und mit abnehmender Konzentrationen des ortho Isomers bei einem RLV von 10-5 betrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Destillatfraktionen an H0-MBT isoliert die im weiteren Verlauf in den Versuchen V3 hydriert wurden. Eine Übersicht über die Isomeren-Zusammensetzung der einzelnen Versuche ist in Tab. A1-2 im Anhang zu finden.

4.2 Hydrierprodukte

Die destillativ gewonnen H0-MBT Fraktionen unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung wurden im Anschluss im Autoklaven hydriert. Während der Hydrierreaktion wurden Proben gezogen und bezüglich der sich ändernden Zusammensetzung ausgewertet. Der detaillierte Hydrierverlauf mit allen beteiligten Reaktionsprodukten ist in Abb. 4-4 am Beispiel des MBT-Isomers in para-Stellung dargestellt. Der Hydrierverlauf sowie die zugehörigen Hydrierprodukte sind repräsentativ für alle MBT-Isomere. Eine ausführliche Beschreibung zur umfassenden Identifizierung der Hydrierprodukte ist in Kapitel 5.1 beschrieben.

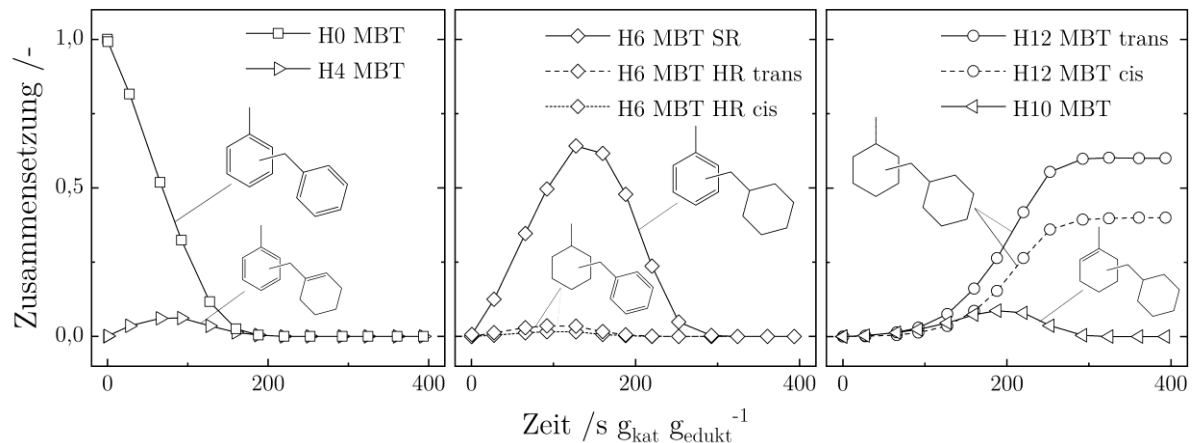


Abb. 4-4. Exemplarischer Reaktionsverlauf von Monobenzyltoluol dargestellt anhand der gemessenen GC-Analysedaten während der Hydrierreaktion mit einer 97 % reinen para-Isomer Mischung bei 100 bar und 175 °C (Versuch V2).

Aus Abb. 4-4 ist zu erkennen, dass aus einem H0-Isomer drei H6-Isomere und zwei H12-Isomere gebildet werden. Dabei fallen je Strukturisomer eine hoch konzentrierte und zwei niedrig konzentrierte Komponenten an, die aufgrund der molaren Masse der H6-Spezies zugeordnet werden können. ¹H-NMR-Messungen durch A. Bösmann vom Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT, FAU Erlangen) führten zu der Erkenntnis, dass die hoch konzentrierte H6-MBT Komponente einen hydrierten **SeitenRing** (kurz SR) aufweist. Die zwei niedrig konzentrierten H6-Isomere weisen auf einen hydrierten **HauptRing** (kurz HR) hin. Die niedrig konzentrierten Komponenten sind auf die möglichen Stereoisomere zurückzuführen, wobei die Substituenten zueinander in cis- oder trans-Stellung stehen können.

Im Hydrierverlauf fällt auf, dass H0-MBT stufenweise zu H6- und schließlich zu H12-MBT reagiert. Die Reaktionsprodukte sind überwiegend vollständig hydrierte oder vollständig dehydrierte Ringe. Die dominierende H6-MBT Komponente wurde durch die Hydrierung des SR gebildet. Erst im zweiten Schritt wird der zweifach substituierte Hauptring von H6 zu H12-MBT hydriert. Die bevorzugte Hydrierung von niedrig

substituierten Ringen wurde bereits im Rahmen der Hydrierung des strukturell verwandten DBT beobachtet[24].

Im Gegensatz zu DBT konnten im Fall von MBT als Nebenprodukt H6-MBT-HR-Isomere in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Dies weist auf eine Parallelreaktion hin, bei der zunächst der zweifach substituierte Hauptring (von H0- zu H6-MBT) und erst anschließend der einfach substituierte Seitenring (von H6- zu H12-MBT) hydriert wird. Des Weiteren wurden viele, sehr niedrig konzentrierte Verbindungen wie H4- oder H10-MBT nachgewiesen, die teilhydrierte Ringsysteme enthalten. Dies weist darauf hin, dass ein Aromaten-Ring innerhalb des MBT Moleküls entweder vollständig in einem Zug oder auf einem Umweg über eine teilhydrierte Zwischenstufe hydriert werden kann. Beide Reaktionspfade zur Aromaten-Hydrierung sind möglich und wurden bereits von Prasad et al.[50] vorgeschlagen. Die ausführliche Untersuchungen zum Reaktionspfad von MBT erfolgt in Kapitel 4.3..

Bei der Bildung von Stereoisomeren können stets beide Isomere, sowohl cis als auch trans im Fall von H6-MBT HR und H12-MBT nachgewiesen werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Ausbildung der cis-Form an der Oberfläche des Katalysators kinetisch begünstigt ist und somit dem höher konzentrierten Isomer entspricht[43].

Nach vollständiger Hydrierung von MBT wurden anschließend Isomerisierungsreaktionen zwischen cis- und trans-H12-MBT beobachtet, die in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtes ablaufen. Solche Isomerisierungsreaktionen wurden bereits bei der Hydrierung von monozyklischem Xylol beobachtet und folgen einem sog. *rollover-Mechanismus* [85, 86]. Produkte mit Substituenten in trans-Stellung werden im Falle der Strukturisomere ortho und para thermodynamisch bevorzugt, weshalb sich das Gleichgewicht nach Vollendung der Hydrierreaktion von cis zugunsten von trans verschiebt. Im Fall von meta-Isomeren ist die Produktbildung mit Substituenten in cis-Stellung sowohl kinetisch als auch thermodynamisch begünstigt [76].

Zwischenprodukte mit teilhydrierten Cyclohexen-Ringen, wie H4- und H10-MBT, ließen sich lediglich in geringen Mengen nachweisen. Teilhydrierte Verbindungen wie H2- oder H8-MBT konnten dagegen nicht nachgewiesen werden. Basierend auf thermodynamischen Betrachtungen ist die Hydrierung eines Benzol-Ringes zu einem Cyclohexadien-Ring (H2) nicht möglich, da die Freie Gibbs'sche Enthalpie einer teilhydrierten Zwischenstufe bei Standardbedingungen etwa 23 kJ/mol höher ist, als die des Benzols [51]. Ausgehend von Benzol (H0) ist thermodynamisch lediglich die Hydrierreaktion zu Cyclohexen (H4) und Cyclohexan (H6) möglich.

4.3 Reaktionsnetzwerk

Aus den gemessenen Konzentrationsprofilen der Reaktionsteilnehmer wurden Netto-Stoffmengenänderungsraten in Abhängigkeit der Reaktionszeit bestimmt, woraus ein möglicher Reaktionspfad für den Hydrierverlauf des Stoffsystems MBT abgeleitet werden konnte. Eine detaillierte Beschreibung des Vorgehens ist in einer separaten Publikation beschrieben[77]. Im Allgemeinen ist das Reaktionsnetzwerk der Hydrierreaktion von MBT eine Kombination aus Folge und Parallelreaktionen und ist schematisch in Abb. 4-5 dargestellt.

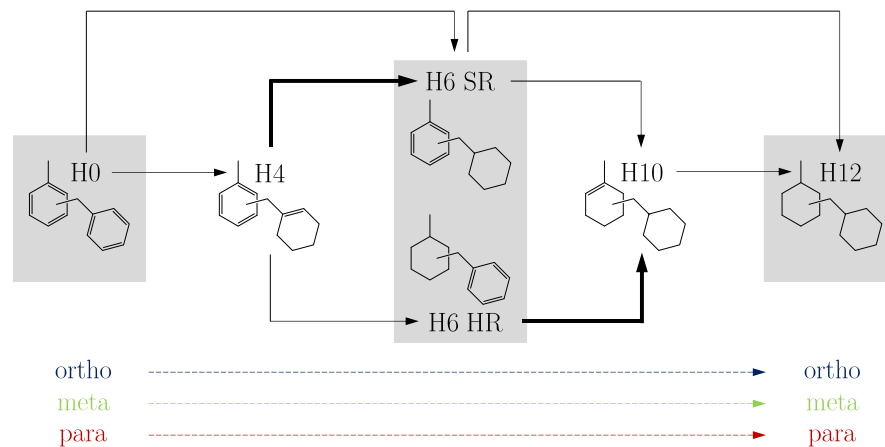


Abb. 4-5. Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes zur Hydrierung von Monobenzyltoluol (MBT)

In Anlehnung an die Theorie von Prasad et al. [50] zu den möglichen Mechanismen der Benzol-Ringhydrierung, lässt sich der Hydrierverlauf von MBT in zwei parallel zueinander ablaufende Hauptreaktionen unterteilen. Zum einen lässt sich die ringweise Hydrierung von H0-MBT zu den Hauptprodukten H6- und H12-MBT beobachten. Dies entspricht der vollständigen Hydrierung des Benzol-Ringes in einem Schritt nach dem *Rideal-Mechanismus* [87, 88]. Parallel zur vollständigen Ringhydrierung scheint eine Teilhydrierung der Benzol-Ringe abzulaufen. Dies entspricht der schrittweisen Hydrierung des Benzol-Ringes nach dem *Rooney-Mechanismus* [46]. Dabei wird H0-MBT schrittweise über die Zwischenstufe H4-MBT zu H6-MBT und über eine weitere Zwischenstufe H10-MBT zu H12-MBT hydriert. Die nachgewiesenen H4- bzw. H10-Isomere konnten aber aufgrund der niedrigen Konzentration nicht differenziert werden und wurden jeweils in Summe zu H4- bzw. H10-MBT zusammengefasst.

Alle Strukturisomere (ortho, meta und para) reagieren gleichzeitig in parallel ablaufenden Reaktionen und folgen jeweils dem vorgeschlagenen Reaktionspfad gemäß Abb. 4-5. Eine Isomerisierung zwischen den Strukturisomeren wurde nicht beobachtet. Sämtliche H0-MBT Stellungsisomere, die als ortho, meta oder para mit Wasserstoff reagieren, resultieren in den entsprechend hydrierten Derivaten desselben Stellungsisomers.

Aus den Netto Stoffmengenänderungsraten lässt sich der Grund für die Dominanz von H6-SR-Verbindung gegenüber der H6-HR-Verbindung ableiten. In Anlehnung an die Erkenntnisse von Do et al. [24] zum Reaktionspfad von DBT, wird auch im Fall von MBT die Hydrierung des einfach substituierten Seitenringes innerhalb des Moleküls kinetisch begünstigt. Die Nettobildungsrate von H6 SR ist am höchsten, wenn die Konzentration von H4 am höchsten ist. Diese Beobachtung gibt Grund zur Annahme, dass H6-SR primär dann gebildet wird, wenn H4 schnell weiterreagiert. Die Bildung von H6-HR kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist die anschließende Verbrauchsreaktion von H6-HR kinetisch stärker begünstigt als die Verbrauchsreaktion von H6-SR. Entsprechend erreicht die Bildungsrate von H10 an der Stelle ihren Maximalwert, an dem die Konzentration von H6-HR zeitgleich am höchsten ist. Dies ist ebenfalls mit der Beobachtung verbunden, dass die Hydrierung des einfach substituierten Seitenringes von H6-HR kinetisch stärker begünstigt ist, verglichen mit dem zweifach substituierten Hauptring innerhalb der Verbindung H6-SR.

Dieselben kinetischen Beobachtungen haben auch andere Forschungsgruppen mit Toluol und Xylol gemacht (siehe Kapitel 2.4). Dabei entspricht Toluol formell dem einfach substituierten Seitenring innerhalb einer MBT-Verbindung und Xylol dem zweifach substituierten Hauptring. Im Vergleich wird Toluol bei identischen Bedingungen und in Verbindung mit demselben metallischen Hydrierkatalysator schneller hydriert als Xylol (siehe Kapitel 2.4.2). Somit ist die Annahme naheliegend, dass Mehr-ring-Systeme (wie MBT und ferner DBT) durch bereits untersuchte Modellsysteme (wie Toluol, Xylol und ferner Trimethylbenzol) beschrieben werden können.

4.4 Wasserstoffverbrauch

Der Wasserstoffverbrauchrate ist direkt proportional zur Katalysatormenge, weshalb der Wasserstoffverbrauch im Folgenden auf die eingesetzte Katalysatormasse bezogen wird. Der Wasserstoffverbrauch hat die Einheit $\text{Nm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$. Die Summe des verbrauchten Wasserstoffs (Integral über Wasserstoffverbrauch) ist abhängig von der eingesetzten zu hydrierenden Edukt-Menge. Die vollständige Hydrierung dauert länger je mehr Edukt und weniger Katalysator vorliegen und erfolgt umso schneller bei abnehmender Edukt- und zunehmender Katalysatormenge. Um die Hydrierreaktionen untereinander vergleichbar zu machen wird die Reaktionszeit auf das Massenverhältnis von Edukt und Katalysator bezogen. Die normierte Reaktionszeit hat somit die Einheit $\text{s g}_{\text{kat}} \text{g}_{\text{edukt}}^{-1}$. Die Wasserstoffverbrauchsrates wurde über den zeitlichen Reaktionsverlauf für zwei unterschiedliche Hydrierreaktionen gemessen und ist in Abb. 4-6 dargestellt.

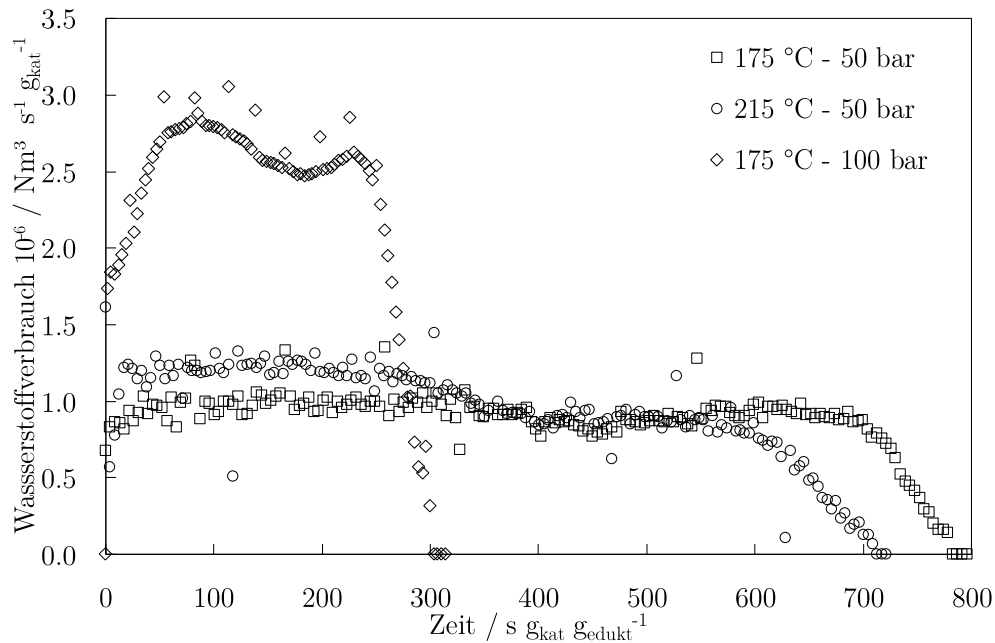


Abb. 4-6. Gemessener Wasserstoffverbrauch als Funktion der Zeit während der Hydrierreaktion eines 97 % reinen para-Isomer Mischung bei 100 bar und 175 °C sowie bei 50 bar und 175 °C bzw. 215 °C.

Der dargestellte Verlauf der Wasserstoffverbrauchskurve ist charakteristisch für sämtliche Hydrierreaktionen. Daraus lassen sich folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Am zeitlichen Verlauf des Wasserstoffverbrauchs ist zu erkennen, dass die Hydrierreaktion zweistufig abläuft. Der Wasserstoffverbrauch ist im ersten Abschnitt höher als im Zweiten. Dies deutet darauf hin, dass die Bildungsreaktion der ersten und zweiten Hydrierstufe unterschiedlich schnell abläuft. Die erste Hydrierstufe (H6-MBT) wird schneller gebildet als die zweite Hydrierstufe (H12-MBT).
- Die Bildungsreaktion der ersten Hydrierstufe ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt der temporäre Wasserstoffverbrauch wie erwartet zu. Die Bildungsreaktion der zweiten Hydrierstufe weist keine derartige Temperaturabhängigkeit auf und bleibt im betrachteten Temperaturbereich unverändert.
- Der Wasserstoffverbrauch durchläuft während der Hydrierreaktion zwei Maxima. Der Verlauf der Wasserstoffverbrauchskurve ähnelt dabei dem Konzentrationsprofil der Intermediate H4- und H10-MBT.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Nebenreaktionen von H4- und H10-MBT zu jeweils H6- und H12-MBT sehr viel schneller abläuft als die anderen Schritte der Hydrierreaktion. Aufschluss soll die Parameterschätzung in Kapitel 6.2 liefern.

Da nicht für alle Reaktionen Wasserstoffverbrauchskurven aufgenommen werden konnten, wird für die Auswertung des Wasserstoffverbrauchs der Konzentrationsverlauf des gebildeten H6-MBT herangezogen. H6-MBT ist das gemeinsame Reaktionsprodukt der Hydrierreaktion von H0- sowie H4-MBT. Die zeitliche Mengenzunahme von H6 verläuft nahezu linear und entspricht der Summe des verbrauchten Wasserstoffs, der chemisch in H6-MBT gebunden wird. Die Verbrauchsrate von H6-MBT eignet sich somit für die kinetische Auswertung und ergibt sich aus der Steigung der Geraden in Abb. 4-7.

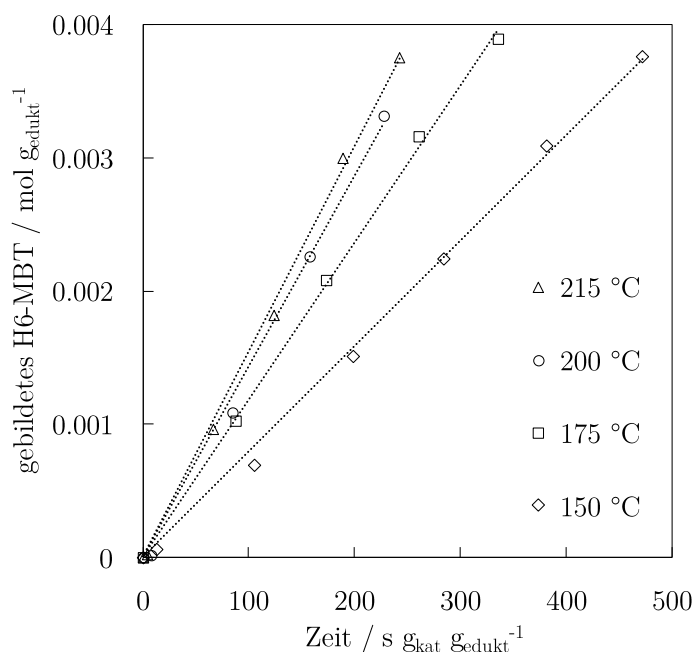


Abb. 4-7. Gebildete H6-MBT Menge als Funktion der Zeit bei einem Reaktionsdruck von 50 bar und variierender Reaktionstemperatur.

Um ein mol H6-MBT bilden zu können, wird die dreifache Menge an Wasserstoffgas benötigt. Entsprechend wurde aus diesen Daten die Wasserstoffverbrauchsrate in Form eines Wasserstoffvolumenstroms bei Normbedingungen pro Gramm Katalysator für die MBT-Hydrierreaktion bestimmt. Diese kann als Produktivität des Katalysators angesehen werden und wird in Form der Turnover-Frequency (TOF) Kennzahl angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der TOF ist in Tab. 4-1 dargestellt.

Die aus der H6-Menge berechneten TOF-Werte bei 448,15 K und 488,15 K stimmen mit den gemessenen Wasserstoffverbrauchswerten des ersten Hydrierabschnittes (wie in Abb. 4-6 dargestellt) überein.

Tab. 4-1. Der temperaturabhängige Wasserstoffverbrauch der Hydrierreaktion von para-MBT (97 mol%) als Produktivität des Ru/Al₂O₃-Katalysators bei 50 bar Reaktionsdruck.

Temperatur K	Katalysator Produktivität (TOF) Nm ³ s ⁻¹ g _{kat} ⁻¹
423,15	5,82E-07
448,15	8,67E-07
473,15	1,05E-06
488,15	1,13E-06

4.5 Kinetische Einflussfaktoren

Neben der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Hydrierreaktion wurden weitere kinetische Effekte beobachtet. So hatte die Begasungsstärke, die Probenahme sowie die Zusammensetzung einen entscheidenden Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, die sich in sinkenden Wasserstoffverbrauchsraten widerspiegelt.

4.5.1 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Hydrierreaktion wurde bei 50 bar und bei identischer Edukt-Zusammensetzung durchgeführt. Als Edukt wurde das aufkonzentrierte H0-MBT Gemisch verwendet, welches zu 97 % überwiegend aus dem para Isomer bestand. Die bestimmten TOF-Werte wurden logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen und sind in Abb. 4-8 dargestellt. Aus dem resultierenden Arrhenius-Diagramm kann anschließend die Aktivierungsenergie der Reaktion aus der Kurvensteigung ermittelt werden. Die Kurvensteigung lässt sich gemäß (4-1) beschreiben.

$$\ln TOF \propto \frac{E_A}{R} T^{-1} \quad (4-1)$$

Die dargestellte TOF beschreibt ausschließlich die Bildungsreaktion der ersten Hydrierstufe, welche sich allerdings aus mehreren Einzelreaktionen zusammensetzt. Die erste Hydrierstufe wird zum einen über eine Direktreaktion von H0-MBT zu H6-MBT gebildet und zum anderen über eine parallel ablaufende Teilhydrierung von H0- über H4-MBT zu H6-MBT.

Basierend auf dem in Abb. 4-8 dargestellten Wasserstoffverbrauch lässt sich lediglich eine effektive Aktivierungsenergie in Höhe von 25 kJ mol⁻¹ H₂ bestimmen. Die Einzelreaktionen sind in dieser Form nicht zugänglich. Ab einer Reaktionstemperatur von 175 °C nimmt die Aktivierungsenergie ab und fällt um 50 % niedriger aus. Ab 200 °C sinkt der Wert um weitere 10 %. Diese Beobachtung deutet auf eine stark limitierende Filmdiffusion hin. Trotz der Verwendung eines egg-shell

Formkörperkatalysators nimmt der Einfluss der Porendiffusionslimitierung bereits bei Temperaturen über 200 °C zu.

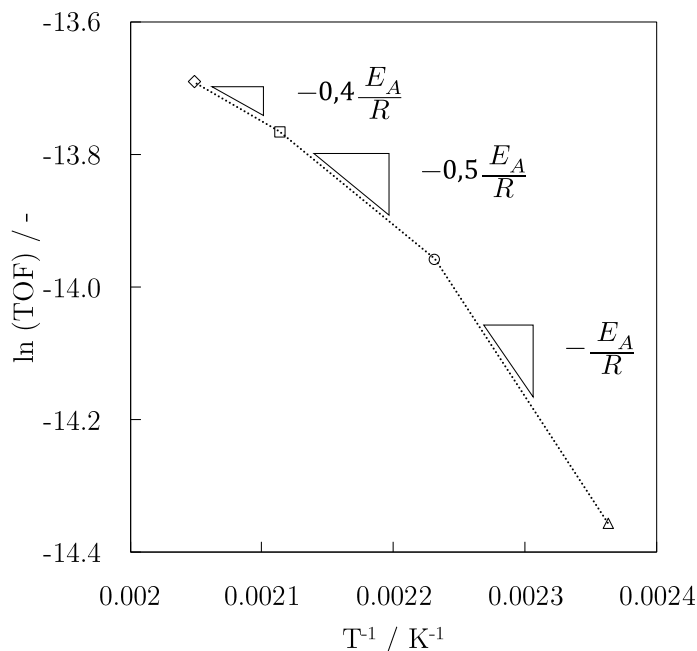


Abb. 4-8. Temperaturabhängigkeit der normierten Wasserstoffverbrauchsrate bei 50 bar Wasserstoffatmosphäre in Form einer Turnover-Frequency (TOF) von Wasserstoff in der Einheit $\text{Nm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$.

Anhand der Wasserstoffverbrauchskurven konnte hinsichtlich der Bildung der zweiten Hydrierstufe keine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Die Aktivierungsenergie scheint in diesem Fall verschwindend gering zu werden, was auf eine zunehmend starke Stofftransportlimitierung hindeutet.

4.5.2 Druckabhängigkeit

Die Druckabhängigkeit der Hydrierreaktion wurde anhand von Experimenten bei 175 °C ausgehend von einer identischen Edukt-Zusammensetzung mit 97 % para-H0-MBT durchgeführt. Abb. 4-9 liefert eine Übersicht über die TOF-Werte zu Beginn der Reaktionen bei unterschiedlichen Reaktionsdrücken.

Die Daten lassen sich in zwei Kategorien einordnen, gekennzeichnet durch schwarze und weiße Datenpunkte. Die Ergebnisse unterscheiden sich in der Lage des Katalysatorkorbes bezüglich des axial wirkenden Begasungsrührers. Die weiß gekennzeichneten Datenpunkte ergaben sich aus der Stellung des Katalysatorkorbes auf Höhe des Gaseintrages. Bei den schwarz gekennzeichneten Ergebnissen wurde der Katalysatorkorb oberhalb des Begasungsbereiches platziert. Es ist zu erkennen, dass das direkte Platzieren des Katalysatorkorbes an der Dispersionsöffnung des

Begasungsrührers die Reaktionsrate negativ beeinflusst. Je höher die Rührerdrehzahl (1000 bzw. 2000 rpm), desto höher der Gaseintrag und umso stärker wird die Reaktion ausgebremst. Dieser Effekt wird mit steigendem Druck der Gasphase verstärkt und ist bei einem Reaktionsdruck von 100 bar deutlich ausgeprägt. Wird der Katalysator außerhalb des Begasungsbereiches platziert (siehe schwarze Datenpunkte), so hat die Rührerdrehzahl und somit die Begasungsstärke keinen Einfluss auf die Reaktionsrate.

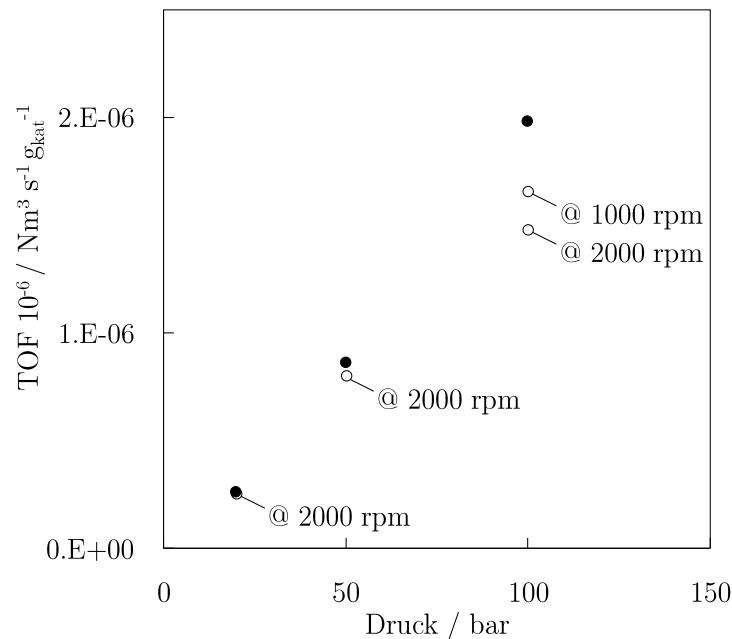


Abb. 4-9. Darstellung der Druckabhängigkeit der Hydrierreaktionen von 97 %igem para MBT bei 175 °C anhand des normierten Wasserstoffverbrauchs (TOF) zu Beginn der Reaktion (• – Katalysatorkorb oberhalb vom Begasungsbereich des Rührers; ◦ – Katalysatorkorb im Begasungsbereich des Rührers)

Die Reaktionsordnung der Reaktion bezüglich des Reaktionsdruckes konnte aus den schwarzen Datenpunkten abgeleitet werden. Durch Logarithmieren der Daten lässt sich die Reaktionsordnung aus der Geradensteigung berechnen. Die Hydrierrate ist folglich proportional zur 1,25-fachen Potenz des Druckes.

$$TOF \propto P^{1,2-1,3}$$

Die Reaktionsordnung der Hydrierreaktion bezüglich des effektiven Reaktionsdruckes lässt sich auf diese Weise gut abschätzen und wurde in einen Größenordnungsbereich von 1,2 bis 1,3 bestimmt.

4.5.3 Begasungsstärke

Der Grund für die angesprochene bremsende Wirkung des Gaseintrages soll im Folgenden geklärt werden. Der zunehmende Gaseintrag durch Erhöhung der Rührerdrehzahl von 1000 rpm auf 2000 rpm senkt die TOF, insofern sich der Katalysatorkorb im Begasungsbereich befindet. Mit steigendem Wasserstoffdruck wird der Einfluss des Gaseintrags auf die Reaktionsgeschwindigkeit verstärkt. Bei 20 bar wird die TOF um 4 % gesenkt, bei 100 bar dagegen wird die TOF bereits um 11% gesenkt. Der offensichtliche Grund dafür ist die zunehmende Verdrängung der Flüssigkeit von der Katalysatoroberfläche durch das eingetragene Wasserstoffgas. Dadurch dass die Hydrierreaktion in der Flüssigphase stattfindet, wird die Reaktion verlangsamt (siehe Abb. 4-9). Der Grund dafür ist die unvollständige Nutzung der Katalysatoroberfläche. Die Wasserstoffverbrauchskurve des Versuche bei 100 bar gemäß Abb. 4-6 lassen sich über einen Skalierungsfaktor von etwa 0,8 auf die ausgebremsten Versuche abbilden. Die verstärkte Blasenbildung lässt sich zumindest qualitativ über das Schaufenster des Reaktors beobachten sowohl bei steigender Rührerdrehzahl als auch bei steigenden Reaktionsdrücken.

Für die kinetische Auswertung wurden ausschließlich ungebremste Versuche verwendet, bei denen sich der Katalysatorkorb außerhalb des Begasungsbereiches befand. Die kinetisch beeinflussten Versuche, bei denen der Katalysatorkorb direkt begast wird, eignen sich somit nicht zur kinetischen Auswertung. Nichtsdestotrotz kann eine Limitierung des Wasserstofftransportes aus der Gasphase in die reagierende Flüssigphase ausgeschlossen werden. Vorarbeiten am Lehrstuhl zum Hydrierverhalten der Systeme 1-Okten, Toluol und NEC zeigten, dass dahingehend keinerlei Stofftransportlimitierungen beobachtet werden konnten[89-91]. Die Hydrierung von MBT ist eine im Vergleich deutlich langsamere Reaktion und ebenfalls unabhängig vom Gaseintrag.

Die verstärkte Blasenbildung hat zusätzlich einen stark intensitätsmindernden Einfluss auf aufgenommenen Raman-Spektren. Der steigende Gaseintrag senkt die Stoffdichte und somit das Intensitätsniveau der Raman-Spektren und hat somit einen negativen Einfluss auf die Signalintensität und somit auf das Signal:Rauschen-Verhältnis (S:R).

4.5.4 Probenahme

Die Entnahme von Proben zu Analysezwecken ist klassisch mit einem Eingriff in das System verbunden. Solche invasiven Analysen haben einen erheblichen Einfluss auf das System. Wie der Wasserstoffverbrauch der vollständigen Hydrierreaktion von MBT durch die Probeentnahme beeinflusst wird, ist in Abb. 4-10 dargestellt.

Aus dem Integral der Wasserstoffverbrauchskurve wurde eine Wasserstoffmenge von insgesamt $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3$ bestimmt. Diese Menge an Wasserstoff ist notwendig, um ein

Gramm H0-MBT vollständig zu hydrieren. Werden jedoch im Reaktionsverlauf Proben entnommen wird entsprechend weniger Wasserstoff benötigt und die Hydrierreaktion ist früher abgeschlossen. Es ist zwar möglich die entnommene Probenmenge zu verrechnen, wobei die Bezugsmasse des Eduktes (g_{edukt}) im Reaktionsverlauf schrittweise reduziert werden müsste.

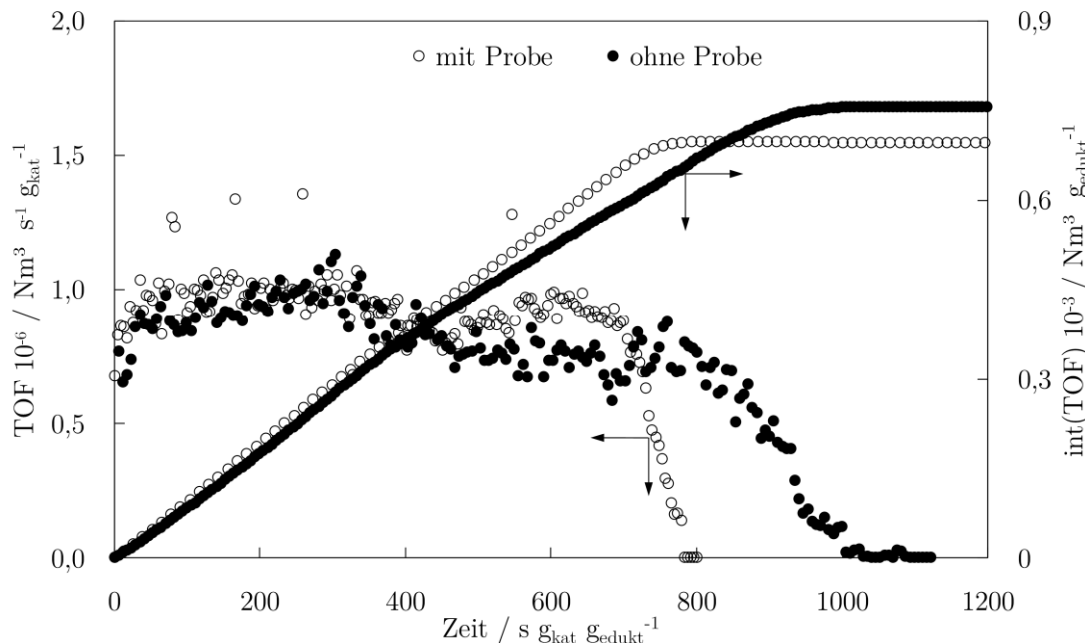


Abb. 4-10. Verlauf des Wasserstoffverbrauchs (TOF) mit und ohne Entnahme von Proben. Betrachtete Hydrierreaktion von 97 %igem para MBT bei 50 bar und 175 °C.

Eine elegantere Methode ist es folglich auf die klassische Probenahme zu verzichten und die Analyse nicht-invasiv zu gestalten. Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei Möglichkeiten eines solchen Vorgehens aufgegriffen und in Kapitel 0 näher beleuchtet werden.

4.5.5 Eduktzusammensetzung

Bis hierhin wurden die Einflussfaktoren der Reaktion mit nahezu reinem para-MBT als Edukt untersucht. Das Edukt der durchgeführten Reaktionen bestand anteilig zu 97 % aus dem para-Isomer. Wie bereits in Kapitel 4.3 beobachtet, bleibt die Isomer-Zusammensetzung über den Hydrierverlauf unverändert. Die Isomere werden in parallel ablaufenden Reaktionen hydriert. Dies ist stets der Fall, unabhängig davon welche Isomer-Zusammensetzung das eingesetzte Edukt zu Beginn der Reaktion aufweist. Allerdings hat diese Zusammensetzung des Edukts einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die effektive Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs.

In Abb. 4-11 sind beispielhaft die TOF-Werte für Reaktionen mit Edukten unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass

die effektive Hydriergeschwindigkeit der kommerziell erhältliche Isomer-Mischung in der Versuchsreihe am niedrigsten ausfällt. Das Edukt besteht zu 7 mol% aus meta, zu 45 mol% aus ortho und zu 48 mol% aus dem para Isomer und ist im Diagramm entsprechend als 7m 45o 48p dargestellt.

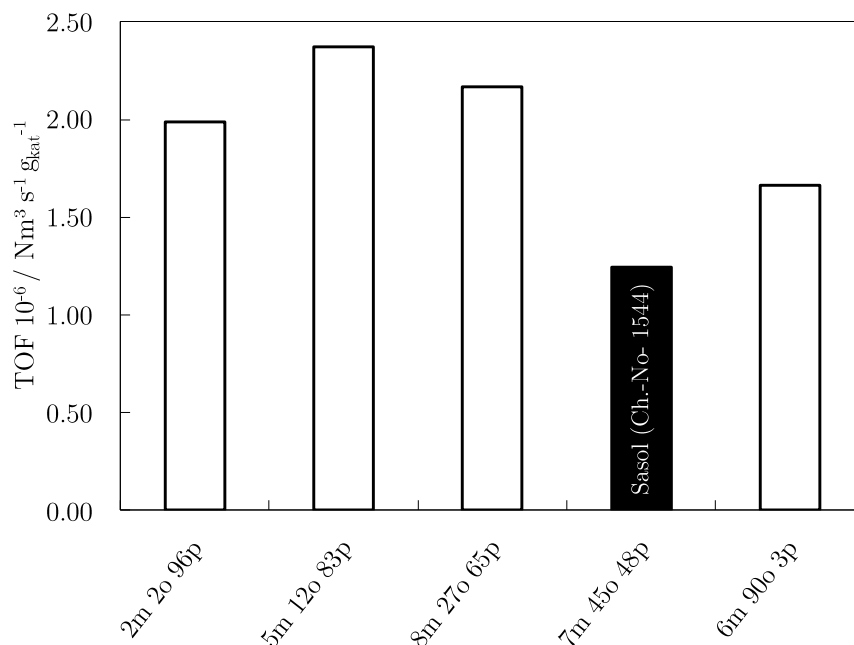


Abb. 4-11. Gegenüberstellung der effektiven Hydriergeschwindigkeit von MBT-Mischungen unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung. Einheitliche Reaktionsbedingungen von jeweils 100 bar und 175 °C.

Durch Aufkonzentrierung der Isomere lässt sich die Hydrierreaktion effektiv beschleunigen. So reagieren Edukt-Mischungen, die überwiegend aus ortho- (2m 2o 96p) bzw. para-Isomer (6m 90o 3p) bestehen, effektiv um 34 % bzw. 60 % schneller als die kommerziell erhältliche Isomer-Mischung von Sasol (schwarz gekennzeichnet). Diese Beobachtung für das Stoffsystem MBT wurde qualitativ anhand der Beobachtungen von Smith et al.[1, 57] zu den Modellkomponenten ortho-, meta- und para-Xylol bestätigt. Entsprechend den in Tab. 2-2 dargestellten Messdaten wird reines para-Xylol effektiv um 87 % schneller hydriert als ortho-Xylol. Anders als bei der Forschungsgruppe um Smith et al., die ausschließlich binäre Mischungen untersucht hat, liegt in diesem Fall eine ternäre Mischung vor. Die effektive Hydriergeschwindigkeit scheint ein Optimum bei einer bestimmten Isomer-Zusammensetzung zu besitzen. Dieses befindet sich zumindest im Rahmen des untersuchten Bereiches bei einer Edukt-Zusammensetzung von etwa 5m 12o 83p. Diese Isomer-Mischung weist im Vergleich zur kommerziellen Mischung eine um 91 % höhere Hydrierrate auf.

Rader [58] erklärt diesen kinetischen Effekt durch kompetitive Reaktion der Reaktivkomponenten an der Katalysatoroberfläche. Bei binären Isomer-Mischungen ist dieser Effekt laut Rader auf die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit der Xylol-Isomere

zurückzuführen. Durch den Vergleich der Xylol-Isomere wurde festgestellt, dass para die höchste Reaktionsrate, jedoch die niedrigste Adsorptionsfähigkeit aufweist. Innerhalb der Isomer-Reihe weist ortho dagegen die niedrigste Reaktionsrate bei höchster Adsorptionsfähigkeit auf. Ausgehend von einer äquimolaren Mischung von ortho und para-Xylol liegt ortho-Xylol während der heterogen katalysierten Hydrierreaktion als dominierende Komponente an der Katalysatoroberfläche vor. Die vergleichsweise langsame Reaktionsgeschwindigkeit des ortho-Xylols wird somit im Fall von binären Isomer-Mischungen durch das para-Isomer ausgebremst. Aufgrund der geringeren Adsorptionsfähigkeit des para-Isomers kann die schneller reagierende Komponente scheinbar nicht in ausreichendem Maße zur Effektivkinetik der Mischung beitragen. Somit läuft die Reaktion der binären Mischung langsamer ab als die Reaktionen der einzelnen Isomere. Die Gültigkeit dieser Theorie soll im folgenden Kapitel 4.6 durch qualitative Messungen der Adsorptionsfähigkeit beteiligter Komponenten untersucht werden.

Qualitativ liefern die in Abb. 4-11 dargestellten Messungen bereits einen guten Anhaltspunkt bezüglich der optimalen Zusammensetzung, die Ursachen können aber nur schwer begründet werden. Um die Reaktionen im Detail untersuchen zu können, ist es von großem Interesse die Hydrierreaktion von MBT vor allem in Abhängigkeit von dessen Isomer-Zusammensetzung modelltechnisch abzubilden. Anhand eines kinetischen Modells kann z.B. die optimale Zusammensetzung vorhergesagt werden. Der große Vorteil zu den dargestellten Messungen ist, dass neben der effektiv messbaren Kinetik zusätzlich Reaktionsdetails quantitativ erfasst werden können. Ein Modell bietet somit eine einzigartige Möglichkeit die Gesamtreaktion in Einzelreaktionen zerlegen zu können. Auf diese Weise können vor allem komplexe Reaktionen wie die Hydrierung von MBT auch quantitativ zugänglich gemacht werden. Die Zugänglichkeit von Multikomponentensystemen soll an dieser Stelle die Notwendigkeit eines kinetischen Modells verdeutlichen. Ein erster Ansatz zur Modellierung der Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol wird in Kapitel 6 vorgestellt.

4.6 Trennung der Hydrierprodukte

Die Auftrennung der Hydrierprodukte erfolgte aufgrund der begrenzten Probemenge in der Drehband-Rektifikationskolonne im Labormaßstab. Die Destillation erfolgte auch hier im Vakuumbetrieb.

Durchführung

Als Einsatzstoffe wurden ausschließlich voll- und halbeladene Reaktionsprodukte aus den Hydrierversuchen eingesetzt. Es wurden halb-hydrierten Produkte verwendet, die bereits keine schwersiedenden H₀-MBT Komponenten mehr enthalten. Die hydrierten Einsatzstoffe bestanden in erster Linie aus reinem para-Isomer, das ursprünglich in der

großen Packungskolonne gewonnen wurde. Somit konnten die wesentlichen Hydrierstufen H6 und H12 von para-MBT gewonnen werden. Eine Übersicht der gewonnenen Destillatfraktionen kann aus Tab. 4-2 entnommen werden.

Die Kopftemperatur in der Drehbandkolonne unterscheidet sich je nach Hydrierstufe des Destillats. Bei etwa 3 mbar Betriebsdruck wurde im Fall der leichtsiedenden Hydrierstufe (H12-MBT) eine Kopftemperatur von 81 bis 83 °C gemessen. Die Kopftemperatur im Fall der mittelsiedenden Hydrierstufe (H6-MBT) sowie des unhydrierten Schwersieders (H0-MBT) wurde bei etwa 3 mbar zu jeweils 89 bis 91 °C bzw. 106 °C bestimmt.

Tab. 4-2. PD (Destillation im Pilot-Maßstab) und MD (Destillation im Mikro-Maßstab)

Destilla t #	H12-MBT (ortho/ meta/ para) / mol%	H6-MBT (ortho/ meta/ para) / mol%	H0-MBT (ortho/ meta/ para) / mol%	Meng e / g
PD1	–	–	91,7 / 06,1 / 02,2	10.000
PD2	–	–	67,9 / 10,6 / 21,5	10.000
PD3	–	–	53,6 / 11,1 / 35,3	10.000
PD4	–	–	36,5 / 08,4 / 55,1	10.000
PD5	–	–	18,4 / 06,1 / 75,5	10.000
PD6	–	–	07,4 / 02,4 / 90,3	9.000
PD7	–	–	01,0 / 00,0 / 99,0	2.000
MD1	01,4 / 00,0 / 98,1	–	–	20
MD2	–	00,7 / 00,3 / 99,0	–	20
MD3	–	–	01,0 / 00,0 / 99,0	1.000

4.7 Messung der Adsorptionsfähigkeit

Es wurden Messungen zur Adsorptionsfähigkeit ausgewählter LOHC-Komponenten in der Flüssigphase durchgeführt. Die Ergebnisse wurden zum Zwecke der Parameterbereitstellung für die Kinetik-Modellierung benötigt. Außerdem wurden die Ergebnisse als Vergleich zu Literaturaussagen bezüglich bekannter Stoffsysteme herangezogen, die im Rahmen dieser Arbeit als Vorlagen für das MBT-System dienen.

Um die HPLC-Messungen zu ermöglichen, wurde eine HPLC-Säule mit Katalysatormaterial gepackt, charakterisiert und für die wesentlichen kompetitiven Flüssig-Adsorptionsversuche bereitgestellt. Die Einsatzstoffe, die im Folgenden auf Ihr kompetitive Adsorptionsverhalten untersucht wurden, wurden ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit destillativ als Reinstoffe gewonnen. Eine Übersicht der gewonnenen Reinstoffe kann Tab. A1-1 im Anhang entnommen werden.

Herstellen der Säulenpackung

Qualitative HPLC-Messungen (High Pressure Liquid Chromatography) wurden durchgeführt, um die relative Größenordnung der theoretisch abgeleiteten Adsorptionskoeffizienten messtechnisch abbilden zu können. Als stationäre Phase wurde der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Ru/Al₂O₃-Katalysator in feiner Pulverform verwendet. Dazu wurde das trockene Katalysatorpulver in eine HPLC-Säule gepackt, um anschließend die Retentionszeiten der jeweiligen Stoffe über die Katalysatorschüttung bestimmen zu können.

Die Partikelgröße des gegebenen Katalysatorpulvers ist zwischen 0,5 µm und 350 µm sehr breit verteilt. Die Messung der Feinanteile im Pulver erfolgte in Wasser mittels dynamischer Lichtstreuung und wurde von Benedikt Köninger am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG, FAU Erlangen) durchgeführt. Die bestimmte Partikelgrößenverteilungskurve Q_3 sowie die Partikelgrößenverteilungsdichte sind in Abb. 4-12 dargestellt. Der Grobanteil des untersuchten Katalysatorpulvers lag als Bodensatz vor und konnte bei der DLS-Messung nicht berücksichtigt werden.

Der Grobanteil ist ab einer Partikelgröße von 50 µm rieselfähig und neigt nicht zur Bildung von Agglomeraten. Es war somit nicht notwendig die Säule „nass“ nach dem Slurry-Verfahren[92] zu packen. Da die Partikelgrößenverteilung der gepackten Säule möglichst homogen sein soll, wurde das Katalysatorpulver auf eine Partikelgröße von 80-100 µm über Trockensiebe klassiert. Unter der Annahme, dass die größten und feinsten Anteile des Pulvers den oberen und unteren Siebgrößen entsprechen, weist das klassierte Katalysatorpulver mit einem $d_{0,9}/d_{0,1}$ -Wert von 1,25 eine annnehmbar gleichmäßige Partikelgrößenverteilung auf.

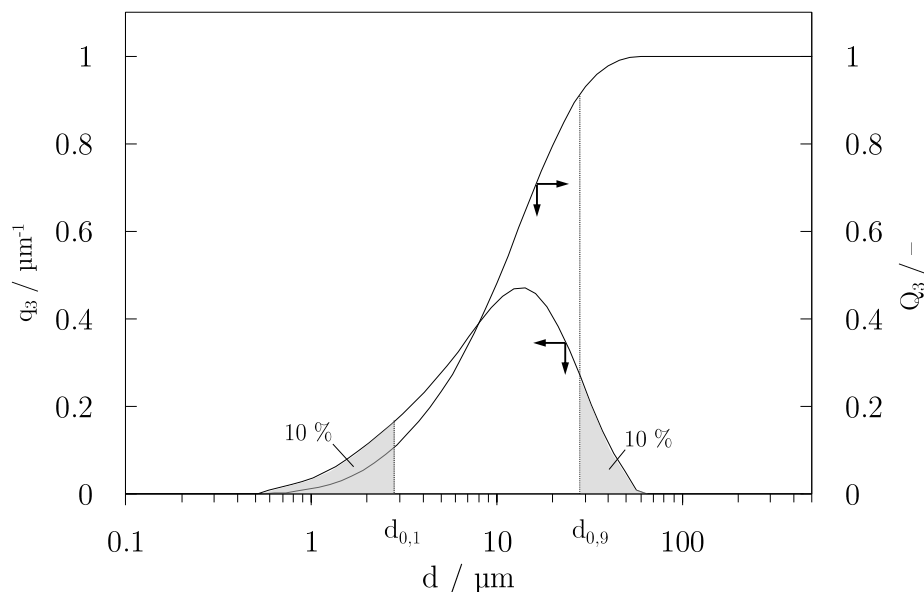


Abb. 4-12. Partikelgrößenverteilung der dispergierten Feinpulveranteile des Ru/Al₂O₃ Katalysatorpulvers in Wasser. Sedimentierte Partikel der Größe 50 μm oder höher konnten bei der Messung nicht berücksichtigt werden.

Bevor das Katalysatormaterial in die Säule gefüllt werden konnte, wurde das Pulver in einem Vakuumtrockenschrank bei 40 mbar und 200 °C über einen Zeitraum von 24 h entfeuchtet. Es konnten insgesamt 5,28 g Katalysatorpulver in einem Säulenvolumen von 14,34 ml untergebracht werden. Dies entspricht einer Schüttdichte von 0,368 g ml⁻¹.

Charakterisieren der Säulenpackung

Um die durchgeführten Messungen auswerten zu können, wurde die Säule charakterisiert. Als mögliche Lösemittel wurden Heptan, Oktan und Cyclohexan getestet.

Tab. 4-3. Retentionszeiten verschiedener Lösemittel

	$t_{R,i} \pm \sigma$ / min	K_{i-j} / -
Cyclohexan	12,9 ± 0.2	1.0 (j)
Heptan	13,9 ± 0.3	1.08
Oktan	14,4 ± 0.2	1.12

Zur Charakterisierung wurde Cyclohexan (das Lösemittel mit der niedrigsten Retentionszeit bzw. Adsorptionsfähig) mit und ohne Säule durch das verwendete HPLC-System gepumpt. Die Totzeiten t_0 und $t_{0,sys}$ ergeben sich aus der gemessenen Verweilzeit des Lösemittels Cyclohexan mit bzw. ohne Säule. Aus den gemessenen

Totzeiten t_0 und $t_{0,sys}$ des Lösemittels Cyclohexan mit bzw. ohne Säule ergeben sich die Totzeit der Packung $t_{0,S}$ bzw. die Gesamtporosität ε_{ges} entsprechend Gl. (3-3) bzw. (3-1) wie folgt:

$$t_0 = 12,9 \text{ min}$$

$$t_{0,sys} = 0,4 \text{ min}$$

$$t_{0,S} = 12,5 \text{ min}$$

$$\varepsilon_{ges} = 0,87$$

Untersuchung der kompetitiven Adsorption

Mit Hilfe der HPLC-Versuche konnte die kompetitive Adsorptionsfähigkeit qualitativ untersucht werden. Dazu wurden eine Mischung aus drei verschiedenen Isomeren der Hydrierstufe H0-MBT, eine Mischung aus drei verschiedenen Hydrierstufen des para-MBT-Isomers sowie eine Mischung aus Einzelkomponenten der LOHC-Systeme MBT, DPM und DBT in der Hydrierstufe H0 untersucht.

Die Retentionszeiten der jeweiligen Einzelkomponenten der Mischung wurden gemäß Gl. (3-5) bestimmt und sind in Tab. 4-4 zu finden. Das relative Adsorptionsvermögen K_{i-j} wurden gemäß Gl. (3-6) bestimmt und sollen im Folgenden diskutiert werden.

Die K_{i-j} -Werte der Einzelkomponenten der Mischung der H0-MBT Isomere sind vergleichbar, weshalb sich die Adsorptionsfähigkeit b_i unwesentlich unterscheidet. Das Ergebnis bestätigt die Literaturaussagen (siehe Kapitel 2.4.2) dahingehend, dass die Adsorptionsstärke der Isomere ortho, meta und para in der gleichen Größenordnung liegen. Jedoch kann die Aussage zu der geschlussfolgerten Adsorptionsreihenfolge

$$b_{H0o} \geq b_{H0m} \geq b_{H0p}$$

nicht eindeutig bestätigt werden, da die Standardabweichung der Messwerte die vermeintlichen Unterscheide übersteigt. Die K_{i-j} -Werte der Mischung aus para MBT unterschiedlicher Hydrierstufen werden mit zunehmender Hydrierstufe kleiner. Daraus lässt sich ableiten, dass das Adsorptionsvermögen der Hydrierstufen in der Reihenfolge

$$b_{H0} \gg b_{H6} \gg b_{H12}$$

deutlich abnimmt. Somit bestätigt sich die Literaturaussage, dass ungesättigte Aromaten stärker adsorbieren als gesättigte Cycloalkane.

Tab. 4-4. Übersicht über gemessene Retentionszeiten und die daraus abgeleiteten relativen Adsorptionsvermögen verschiedener H0-Isomere des Systems MBT, deren Hydrierstufen sowie unterschiedlicher LOHC-Systeme. Messwerte sind als Mittelwerte aus drei Versuchsreihen mit deren Standardabweichung angegeben. Die Bezugskomponente der relativen Adsorptionsfähigkeit ist je Versuch fett markiert. Die Zusammensetzungen der jeweils untersuchten Mischung sind in Tab. 3-3 zu finden.

	$t_{R,i} \pm \sigma$ / min	K_{i-j} / -
H0-MBT Isomere		
H0-MBT o	15.4 ± 0.3	1.0 (j)
H0-MBT m	15.3 ± 0.3	1.0
H0-MBT p	15.4 ± 0.3	1.0
para MBT Hydrierstufen		
H0-MBT p	15.8 ± 0.2	1.0 (j)
H6-MBT p	13.9 ± 0.0	0.41
H12-MBT p	13.0 ± 0.1	0.14
LOHC-Systeme		
H0-MBT p	14.2 ± 0.3	1.0 (j)
H0-DPM	14.5 ± 0.1	1.17
H0-DBT #4 ^A	16.3 ± 0.1	2.21

^A Eines der vielen H0-DBT Isomere konnte im Rahmen der Dissertation von Rabya Aslam[93] mit einem Molenanteil von 97,5 % isoliert werden. Hierbei handelt es sich um das Isomer #4, welches in der kommerziellen Mischung *Marlotherm SH* dominierend mit einem Molenanteil von etwa 30 % vorkommt.

Auch hinsichtlich des Vergleiches unterschiedlich substituierter Aromaten bestätigen sich die Aussagen der Literatur. Höher substituierte Aromaten grundsätzlich adsorbieren schwächer als niedriger substituierte Derivate. Ebenso adsorbieren Mehr-ring-Systeme mit steigender Anzahl an aromatischen Ringen zunehmend stärker an der Katalysatoroberfläche als Einring-Systeme.

$$b_{H0-MBT} < b_{H0-DPM} \ll b_{H0-DBT}$$

Wie bereits in den Kapiteln 2.4.2 und 4.3 beobachtet, sind im Adsorptionsverhalten von MBT-Isomeren Analogien zu Einring-Systemen, wie Benzol, Toluol, Xylol und Trimethylbenzol zu erkennen. Die HPLC-Versuche zeigen, dass die Hydrierstufen des MBT-Systems qualitativ ein vergleichbares Adsorptionsverhalten aufweisen.

Die Reaktion von MBT weist abgesehen von der Isomeren-Zusammensetzung des Eduktes auch im weiteren Hydrierverlauf dieselben kinetischen Effekte auf wie die einschlägigen substituierten Aromaten, die bereits in Kapitel 2.4.2 im Einzelnen diskutiert wurden.

Scheinbar lassen sich diese Analogien tatsächlich auf komplexere Mehrring-Systeme (wie MBT und DBT) übertragen. Eine wichtige Voraussetzung für diese Betrachtung ist jedoch eine verlässliche und genauere Analyse des Reaktionssystems. Das Reaktionssystem soll basierend auf den Erkenntnissen dieses Kapitels in einem mathematischen Modell abgebildet werden (siehe Kapitel 6).

5 Kalibrierung der Analytik

Eine nicht-invasiven Analyse hat wie bereits erwähnt große Vorteile gegenüber einer klassischen invasiven Analyse. Die Messung von Raman-Spektren erspart und vereinfacht viele Arbeitsschritte dauerhaft. Allerdings muss diese Messtechnik aufwendig kalibriert werden. Dieses Kapitel beleuchtet das Vorgehen der multivariaten Kalibrierung eines Raman-Spektrometers für ein komplexes Multikomponentensystem anhand von MBT.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Kalibrierung des Raman-Spektrometers auf Basis der GC-Analyse der gesammelten Reaktionsdaten. Dazu wurden sämtliche am Reaktionssystem beteiligte Stoffe chromatographisch identifiziert. Im Sinne einer umfassenden Identifizierung war die Kombination aus Isomeren-Trennung und anschließender Hydrierreaktion hilfreich. Neben der qualitativen Analyse wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Robert Stöber quantitative Analysedaten des GC-Systems bewertet. Die umfassende Unterscheidung sowie die Verlässlichkeit der GC-Daten sind Voraussetzung für die erfolgreiche Kalibrierung des Raman-Systems. Die Möglichkeiten einer MBT-bezogenen Kalibrierung des Raman-Systems wurden primär im Rahmen der Abschlussarbeiten von Stephan Vogt, Vanessa Noetzel und Julian Heinz untersucht.

5.1 GC-System

Die qualitative sowie die quantitative Analyse des MBT-Systems erfolgte primär über ein GC-System mit FID-Detektor. Die umfassende qualitative Analyse dieses Stoffsystems ist für eine zuverlässige Kalibrierung zwingend notwendig und wurde anhand vieler Reaktionsproben realisiert, die unterscheidbar waren hinsichtlich Hydriergrad und Isomer-Zusammensetzung. Im Folgenden wird erklärt, wie sämtliche Komponenten identifiziert werden konnten. Anschließend soll die Gewichtung der Detektorsignale hinsichtlich der Quantifizierung verschiedener MBT-Komponenten in Form von Responsefaktoren bewertet werden.

5.1.1 Identifizierung

Die Unterscheidung der MBT-Komponenten unterschiedlicher Hydrierstufen erfolgt via GC-MS. Die Methodik zum Lesen von MS-Spektren wird im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt und kann in einschlägigen Literaturquellen[94-96] nachgeschlagen werden. Die MS-Spektren der untersuchten Komponenten sind in Anhang A1 zu finden.

In den genannten Spektren ist die Häufigkeit der auftretenden Molekülfragmente gegen das Masse-Ladungsverhältnis (m/z) aufgetragen. Der Molekülpeak bei dem höchsten m/z -Wert steht für die Molekülmasse und weist bei den nächsthöheren Massenzahlen $m+1$ und $m+2$ zwei Isotopenpeaks auf, die in der Natur bei großen Kohlenwasserstoffmolekülen wie MBT mit erhöhter Häufigkeit auftreten. Die entsprechenden nominellen Molekülmassen sind in Tab. 5-1 aufgelistet. Außerdem weisen die Spektren der aromatischen MBT-Verbindungen typische Zerfallsmuster auf. Dabei wurden Fragmente bei einer Massendifferenz von $m-15$ relativ zu Molekülmasse beobachtet, was einer Abspaltung der Methylgruppe ($-\text{CH}_3$) vom Aromaten entspricht. Somit waren Molekülfragmente bei ($m/z=182$) und ($m/z=167$) erkennbar. Weiterhin weisen die MS-Spektren typische Fragmente der benzylichen Spaltung gemäß Abb. 5-1 auf. Wobei das entstehende Benzylkation (n) in ein stabiles Tropyliumkation (p) der Massenzahl ($m/z=91$) umgelagert wird. Durch Abspaltung von $-\text{C}_2\text{H}_2$ entsteht ein weiteres stabiles Zerfallsprodukt (q), das in den Spektren bei der Massenzahl ($m/z=65$) nachgewiesen werden kann. Ein möglicher ungünstiger Pfad geht über das weniger stabile Phenyl- (r) und Allylkation (s) bei ($m/z=77$) und ($m/z=51$).

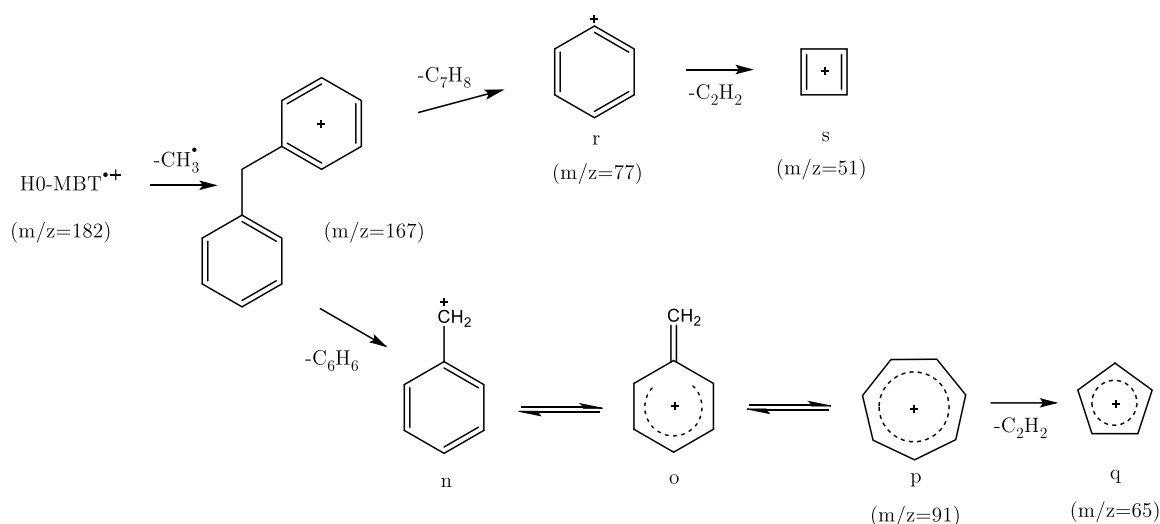


Abb. 5-1. Mögliche Fragmentierungspfade von MBT über Phenyl-(r) und Benzylkation (n) und typischen Fragmente der benzylichen Spaltung (Abbildung adaptiert nach Hesse[94]).

Die Hydrierstufen H0, H4, H6, H10, H12-MBT wiesen jeweils mehrere Isomere auf. Tab. 5-1 bietet eine Übersicht über 24 mögliche Komponenten, die bei der Hydrierung der kommerziell erhältlichen Isomer-gemisches *Marlotherm LH* in der Reaktionsmischung vorkommen. Es konnten drei H0-MBT Komponenten, zwölf H6-MBT Komponenten sowie sechs H12-MBT-Komponenten festgestellt werden. Die Unterscheidung der MBT-Isomere einer Hydrierstufe konnte anschließend anhand von drei Hydrierversuchen gewährleistet werden. Die Hydrierversuche unterschieden sich hinsichtlich der Isomer-Zusammensetzung ihrer Versuche. Es wurde angenommen, dass im Hydrierverlauf keine Isomerisierungsreaktionen auftreten können, bei der die Substituenten zwischen ortho-, meta- und para-Stellung wechseln. Folglich resultiert

aus einem bestimmten Isomer (ortho, meta oder para) ein entsprechendes Hydrierprodukt derselben Spezies. In Anhang A1 wurden der Hydrierverlauf der Versuche in Abb. A1-2, Abb. A1-3 und Abb. A1-4 auszugswiese dargestellt. Nach einem Ausschlussverfahren konnten die Hydrierprodukte dominanter Edukt-Mischungen, die vorwiegend aus Isomeren wie para, ortho oder meta bestehen, einem der Ursprungsisomere zugeordnet und somit identifiziert werden. Diese Edukt-Mischungen konnten in Form von Destillatfraktionen im Rahmen dieser Arbeit bereitgestellt werden. Auch die Spezifikationen sämtlicher MBT-Isomere ist in Tab. 5-1 zu finden.

Wie bereits in Kapitel 4.2 angesprochen, können zusätzlich cis- und trans-Stereoisomere vorkommen, insofern der methylierte Hauptring (HR) hydriert ist. Auch hier sprechen einige Argumente dafür, dass die kinetisch bevorzugt gebildeten Isomere in cis-Konfiguration vorliegen müssen. In Anlehnung an die Stoffdaten von Lamneck et al.[78] weisen die sechs Isomere von Dimethylcyclohexan (DMCH) dieselbe Siedereihenfolge wie H12-MBT, vom Leichtsieder cis(1,3) über trans(1,4), trans(1,2), trans(1,3) und cis(1,4) bis zum Schwersieder cis(1,2). Des Weiteren konnte nach vollständiger Hydrierung der Isomere ortho und para eine sehr langsame Isomerisierungsreaktion beobachtet werden, wobei die cis-Konfiguration zugunsten der thermodynamisch stabileren trans-Konfiguration verbraucht wird. Nur das vollständig hydrierte meta-H12-MBT weist nach Reaktionsende eine weitere Zunahme der cis-Konfiguration auf, wobei trans verbraucht wird. Analog zu DMCH scheint auch der H12-MBT in der stabilen Sesselform vorzuliegen, wobei die cis-Konfiguration der Substituenten in meta-Stellung thermodynamisch günstiger ausfällt als die trans-Konfiguration. Am Katalysator scheint die Bildung von cis-Isomeren also kinetisch begünstigt zu sein. Nach vollständiger Hydrierung werden zusätzlich cis/trans-Isomerisierungsreaktionen beobachtet, die aber im Vergleich zur Hydrierreaktion sehr langsam ablaufen.

Die teilhydrierten Hydrierstufen H4 und H10 wiesen jeweils undefinierbar viele niedrig konzentrierte Isomere auf, die jedoch anhand gegebener Versuche oder verfügbarer Analytik nicht unterschieden werden konnten. Folglich wurden sämtliche Isomere derselben Molekülmasse jeweils zu H4- bzw. H10-MBT zusammengefasst. Die Hydrierstufen von DPM weisen keine Isomere auf und bestanden nachweislich aus jeweils einer Komponente, wobei kein H4-DPM nachgewiesen werden konnte.

Tab. 5-1. Übersicht über die Reaktionsprodukte ausgehend von der Hydrierreaktion der kommerziell von Sasol erhältlichen Isomer-Mischung Marlotherm LH (Ch-No. 1544).

Eluent #	t_R / min	Bezeichnung	Isomer	hydrierter Ring	cis/trans	Molmasse / g mol ⁻¹
2	8.58	H12-MBT_1	meta	SR+HR	cis	194
3	8.74	H12-MBT_2	para	SR+HR	trans	194
5	9.06	H12-MBT_3	ortho	SR+HR	trans	194
6	9.12	H12-MBT_4	meta	SR+HR	trans	194
7	9.43	H12-MBT_5	para	SR+HR	cis	194
8	9.99	H12-MBT_6	ortho	SR+HR	cis	194
9	10.07	H10-MBT_1	nicht unterscheidbar (wurde zusammengefasst)			192
	10.15	H10-MBT_2				192
	10.95	H10-MBT_3				192
	11.20	H10-MBT_4				192
	11.77	H10-MBT_5				192
11	11.85	H6-MBT_1	ortho	HR	trans	188
12	12.10	H6-MBT_2	para	HR	trans	188
13	12.64	H6-MBT_3	meta	HR	trans	188
14	12.80	H6-MBT_4	meta	HR	cis	188
15	13.27	H6-MBT_5	para	HR	cis	188
16	14.41	H6-MBT_6	meta	SR	–	188
17	14.54	H6-MBT_7	ortho	HR	cis	188
18	14.90	H6-MBT_8	para	SR	–	188
20	15.50	H6-MBT_9	ortho	SR	–	188
21	13.85	H4-MBT_1	nicht unterscheidbar (wurde zusammengefasst)			186
	14.26	H4-MBT_2				186
	15.87	H4-MBT_3				186
	16.71	H4-MBT_4				186
	17.38	H4-MBT_5				186
22	21.63	H0-MBT_1	meta	–	–	182
23	22.05	H0-MBT_2	ortho	–	–	182
24	22.37	H0-MBT_3	para	–	–	182
1	7.86	H12-DPM				180
4	8.95	H10-DPM				178
10	10.69	H6-DPM				174
19	15.18	H0-DPM				168

5.1.2 Responsefaktoren

Die Kalibrierung des FID-Detektors, der für sämtliche quantitativen Analysen in dieser Arbeit verwendet wurde, konnte anhand der Hydrierstufen H0-, H6- und H12-MBT einzelner para-Isomere durchgeführt werden. Auch die Responsefaktoren der Isomere ortho, meta und para des unhydrierten H0-MBT wurden untersucht. Komponenten wie H4- und H10-MBT waren als Reinstoffe nicht zugänglich und mussten abgeschätzt werden.

Der FID-Detektor im verwendeten GC ist ein verbreiteter Signalgeber zur Quantifizierung organischer Verbindungen. Für nähere Informationen zur Funktionsweise eines FID-Detektors wird auf einschlägige Literatur[97-100] verwiesen. Der FID fungiert als Kohlenstoffzähler, indem organische Verbindungen im FID pyrolysiert und ionisiert werden und die entstehenden Ionen schließlich an einer Sammelelektrode elektrische Ströme erzeugen. Diese werden in der Größenordnung Picoampere (pA) gemessen und können zur Quantifizierung von Kohlenstoffatomen verwendet werden. Die detektierte Stoffmenge kann aus dem Integral des Signals über die Zeit (pA s) als Fläche des entsprechenden Peaks bestimmt werden. Jedoch können unterschiedliche Konfigurationen des Kohlenstoffs oder Fremdatome (z.B. O, N) die Wertigkeit dieses Signals verfälschen und müssen kalibriert werden. Insbesondere unterscheiden sich die Signale hochsiedender Kohlenwasserstoffen [101].

Cuadros-Rodriguez et al.[102, 103] bieten eine Übersicht über etablierte Kalibriermethoden. Da die wichtigsten MBT-Reinstoffe im Rahmen dieser Arbeit bereitgestellt werden konnten, kann eine externe Kalibrierung durchgeführt werden. Dafür wurden in drei Versuchsreihen Stammlösung der in Tab. A1-1. im Anhang dargestellten Reinstoffe hergestellt. Ausgehend von den Stammlösungen wurde anschließend Verdünnungsreihen pipettiert oder direkt als GC-Proben eingewogen. Die resultierenden Reinstofflösungen unterschiedlicher Konzentration wurden schließlich im GC-FID gemessen. Zur Berechnung des stoffspezifischen Responsefaktors RF_i von i wurde die gelöste Stoffmenge n_i des Reinstoffs i mit dem Detektorsignal in Form einer zugehörigen Peakfläche A_i des Reinstoffs i in Verhältnis gesetzt (siehe (5-1)).

$$RF_i = \frac{n_i}{A_i} \quad (5-1)$$

Ist die Peakfläche bekannt, kann über den Responsefaktor die Stoffmenge direkt berechnet werden. Der RF_i gibt somit Auskunft über die Wertigkeit des Detektorsignals bezüglich einer Komponente i . Zu beachten ist hierbei, dass sich die in Tab. 5-2 gegebenen Retentionsfaktor auf die Probeneinwaage beziehen, die mit 750 μ L Lösungsmittel verdünnt wurde. Für die Bestimmung der Wertigkeit kann der relative Responsefaktor RRF_{i-j} herangezogen werden. Dieser ist gemäß (5-2) als Verhältnis der

Responsefaktoren einer Komponente i und einer Bezugs Komponente j definiert und ist unabhängig von Analysemethode.

$$RRF_{i-j} = \frac{RF_i}{RF_j} \quad (5-2)$$

Ist der RRF -Wert größer eins, so wird die detektierte Peakfläche im Vergleich zu der Bezugs Komponente (hier H0-MBT para) unterschätzt. Ist der RRF -Wert kleiner eines so wird die Peakfläche überschätzt und die tatsächliche Stoffmenge ist geringer.

Tab. 5-2. Übersicht über die gemessenen Responsefaktoren für die wichtigsten MBT-Komponenten sowie für MBT, DBT und DPM in der unhydrierten Form. Die Mengenangaben beziehen sich stets auf GC-Proben mit 750 μ L Lösungsmittelvolumen.

Komponente	$RF_i \pm \sigma_{RF}$ / nmol pA ⁻¹ s ⁻¹	RRF_{i-j} / -
MBT-Komponenten		
H0-MBT ortho	9.89E-03 \pm 5.48E-04	1.01
H0-MBT meta	9.67E-03 \pm 4.81E-04	0.99
H0-MBT para	9.91E-03 \pm 5.39E-04	1.00 (j)
H6-MBT para	9.61E-03 \pm 6.17E-04	0.99
H12-MBT para	9.53E-03 \pm 4.73E-04	0.98
andere Stoffsysteme		
H0-DPM	1.04E-02 \pm 6.37E-05	1.10
H0-MBT	9.42E-03 \pm 2.63E-05	1.00 (j)
H0-DBT	6.36E-03 \pm 1.19E-04	0.68

Das Ergebnis der Kalibrierung zeigt, dass die Hydrierstufen H6- und H12-MBT im Vergleich zu H0-MBT zunehmend überschätzt werden. Der Responsefaktor sinkt entsprechend um jeweils 1 % in der Reihenfolge:

$$H0 > H6 > H12$$

Der Responsefaktor der Isomere von H0-MBT unterscheidet sich in der Größenordnung 1 %, insofern die Analyse auf Basis der Stoffmenge erfolgt. Basierend auf den Kalibrierdaten lässt sich schlussfolgern, dass die FID-Kalibrierung für das Stoffsystem auf molarer Basis nicht notwendig ist. Die Kalibrierdaten streuen mit einer durchschnittlichen Standardabweichung von 5 %, die deutlich höher ausfällt als die Abweichung des molaren Analyseergebnisses.

Dagegen unterscheidet sich der molare Responsefaktor unterschiedlicher LOHC-Systeme. So sinkt der Responsefaktor für die betrachteten Stoffsysteme in der Reihenfolge:

$$DPM > MBT > DBT$$

Das FID-Signals von DPM ist im Vergleich zu MBT höher zu werten, das DBT-Signal dagegen niedriger.

Bei der Verwendung der Responsefaktoren ist zu beachten, dass sich die Wertigkeit des Detektorsignals deutlich unterscheidet, insofern die Analyse massenbasiert erfolgen soll. Das unterschiedliche Molekülgewicht muss hierbei mitberücksichtigt werden. Der massenbasierte RRF wurde gemäß (5-3) über das Verhältnis der Molmassen M_i und M_j aus den tabellierten molbasierten RF_i berechnet:

$$RRF_{i-j}(g) = \frac{RF_i(mol) M_i}{RF_j(mol) M_j} \quad (5-3)$$

Hydrierstufen wie H4- und H10-MBT konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden, da diese messtechnisch nicht zugänglich waren aufgrund ihrer niedrigen Konzentration. Die Wertigkeit dieser Komponenten konnte anhand der *Effective Carbon Number* (ECN)[104] lediglich abgeschätzt werden.

Unter Annahme der Allgemeingültigkeit kann der RRF stellvertretend aus dem ECN-Verhältnis der Komponenten Cyclohexen und Benzol bestimmt werden. Die ECN-Werte für Benzol und Cyclohexen sind mit einem Wert von 6,0 bzw. 5,61 tabelliert[99]. Daraus ergibt sich ein molbasierter RRF von 0,94. Aufgrund der niedrigen Konzentration von H4- und H10-Komponenten und der Tatsache, dass es sich dabei um eine Vorhersage handelt, wurde die Abweichung im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Die Abweichung in Höhe von knapp 6 %-Punkten liegt außerdem innerhalb der Größenordnung der Standardabweichung der Kalibrierdaten.

5.2 Raman-System

Die Kalibrierung des Raman-Systems erfolgte anhand multivariater Methoden, da Spektraldaten der meisten MBT-Komponenten nicht zugänglich waren.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten lediglich die Spektraldaten der fünf wichtigsten MBT-Komponenten mit dem Raman-System aufgenommen werden. Die Spektraldaten der drei Isomere von H0-MBT sind in Abb. A1-19 im Anhang zu finden. Außerdem sind dort die Spektren der Hydrierstufen H6- und H12-MBT des para-Isomers zu finden, die im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend als Reinstoff isoliert werden konnten. Die Reinheiten der gemessenen Proben sind Tab. A1-1 im Anhang zu entnehmen.

Ferner wurden im Reaktionsverlauf mehrerer Hydrierversuche im fünf Minutentakt Spektraldaten aufgenommen. Parallel wurden je Versuch stündlich GC-Proben gezogen. Die GC-Proben können entsprechend des Probenzeitpunktes mit den entsprechenden Mischspektren in Verbindung gebracht werden. Diese Spektraldaten bilden die Datenmatrix \mathbf{X} , wie es bereits in Kapitel 2.5.3 besprochen wurde. Die

vergleichbaren GC-Daten bilden entsprechend die Datenmatrix \mathbf{Y} . Die Spektraldaten aus Versuch V4 sind beispielhaft in Abb. 5-2 dargestellt. Die zugehörigen GC-Daten sind Tab. A1-2 im Anhang zu entnehmen.

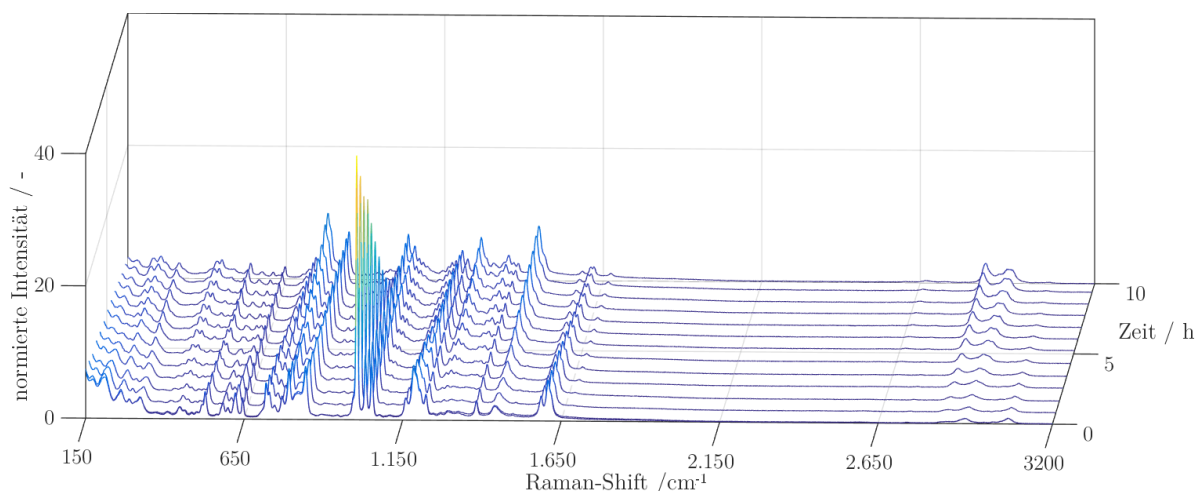


Abb. 5-2. Raman-Spektren über einen RS-Bereich von 150 bis 3200 cm^{-1} . Die dargestellten Roh-Spektren wurden über den zeitlichen Verlauf der Hydrierreaktion von Marlotherm LH (Versuch V4, Fassware, Ch-No. 1544) bei 100 bar und 175 $^{\circ}\text{C}$ aufgenommen und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert. Die Isomer-Zusammensetzung kann Tab. A1-2 entnommen werden.

Die Spektren zeigen einen deutlichen Peak bei einem RS-Wert von 1000, der charakteristisch ist für die Schwingung eines Benzolrings. Durch die Hydrierung nimmt die Signalintensität der Spektren im Hydrierverlauf deutlich abnimmt.

Für die folgende Kalibrierung wurden die aufgenommene Roh-Spektren bearbeitet. Vorbehandlungsmethoden sind ein wichtiger Bestandteil der Kalibrierung. Diese entscheidet darüber, ob die anschließende Auswertung besser oder auch schlechter ausfällt. Das Resultat muss stets im Einzelfall geprüft werden[105].

Im Rahmen der Masterarbeit von Stephan Vogt konnte gezeigt werden, dass sowohl das Glätten als auch die Basislinienkorrektur auf Grund der Fehleranfälligkeit nicht zielführend für das gegebene Stoffsystem sind. Die Basislinie ist in erster Linie im Bereich niederenergetischer Schwingungen anwendbar. Jedoch ist in diesem Bereich die potenzielle Informationsquelle für die Isomer-Zusammensetzung angesiedelt, wobei das Risiko hoch ist, die hier enthaltene Informationen zu verfälschen. Auch das Glätten verzerrt die Spektralinformation und zeigte bei dem gegebenen System keinen Mehrwert[74].

Das Schneiden und Normieren der Spektren hat jedoch einen besonders hohen Einfluss auf die Genauigkeit der anschließenden Auswertung. Das Ergebnis der Kalibrierung konnte durch die Vorbehandlungsschritte um 42 % verbessert werden. Für das

gegebene Stoffsystem musste der größtmögliche Spektralbereich des Raman-Systems schrittweise aufgenommen und aus vier Teilen zusammengesetzt werden. Ein Rohspektrum (wie in Abb. 5-2) besteht somit aus 3161 Spektralwerten, die den Spektralbereich auflösen. Die Spektralbereiche zwischen 1700 bis 2800 sowie 3100 bis 3200, die neben dem Rauschen keinerlei Information enthalten, wurden anschließend entfernt. Im Folgenden wurden ausschließlich die aussagekräftigen Spektralbereiche zwischen 150 und 1700 sowie 2800 und 3100 ausgewertet. Die Spektren wurde jeweils auf ihren Maximalwert- sowie Mittelwert normiert.

5.2.1 Statistische Strukturerkennung (PCA)

Damit die datenbasierte Kalibrierung anhand multivariater Methoden durchgeführt werden kann, muss im ermittelten Spektraldatensatz eine Struktur erkennbar sein. Der Spektraldatensatz besteht aus den Mischspektren aus mehreren Versuchen, die im Reaktionsverlauf mit dem Raman-System aufgenommen wurden. Die chemische Zusammensetzung der entsprechenden Mischungen ist jeweils bekannt (siehe Tab. A1-2 im Anhang).

Der resultierende Spektraldatensatz \mathbf{X} besteht aus den 1726 Spektralwerten der 121 betrachteten Proben der Versuche V1-V9, was einer (1726×121) -Matrix entspricht. Da das menschliche Auge in dieser Datenfülle keine Struktur zu erkennen vermag, wurde eine datenbasierte Analyse mittels PCA durchgeführt. Damit wird in erster Linie geprüft, ob Strukturen im Datensatz vorhanden sind, die für die anschließende Kalibrierung ausgenutzt werden können. Dazu wurde der Spektraldatensatz gemäß Gl. (3-7) zerlegt und konnte anhand der ermittelten Faktoren bzw. Hauptkomponenten (Prinzipal Components – kurz PC) in einer übersichtlichen, strukturierten Form anhand Abb. 5-3 dargestellt werden. Die Struktur des Datensatzes ist durch die Probenauswahl festgelegt. Die Struktur wird durch dessen Varianz gewährleistet. Je höher die Varianz der Daten, desto breiter ist der Bereich der durch die Hauptkomponenten aufgespannt werden kann. Ein breit verteilter Bereich spricht für einen hohen Informationsgehalt. Konzentrieren sich die Punkte allerdings an einem Fleck so liefern diese keine neue Information. Die Proben im gegebenen Fall sind Reaktionsproben aus unterschiedlichen Versuchen und unterscheiden sich hinsichtlich der Isomer-Zusammensetzung sowie des Hydriergrades.

Die PCA wurde anhand MATLAB-Funktion `pca(X)` durchgeführt, welche unter anderem die Hauptkomponenten in Form einer `score` Matrix bestimmt. Als Eingangsvariable ist lediglich die Spektralmatrix \mathbf{X} erforderlich. Anhand der in Abb. 5-3 dargestellten PCA-Daten ist die Struktur eindeutig zu erkennen. Der Spektraldatensatz setzt sich aus den Proben der Versuche V1-V9 sowie den gemessenen Einzelspektren zusammen. Dieser spannt mit den Hauptkomponenten PC1 und PC2 einen orthogonalen Raum auf, dessen Größe überwiegend auf die Varianz der Isomere

ortho und para sowie der Hydriergrade zurückzuführen ist. Aus dem sogenannten Score-Plot ist nachvollziehbar, dass hierbei der Reaktionsverlauf der einzelnen Hydrierversuche dargestellt ist.

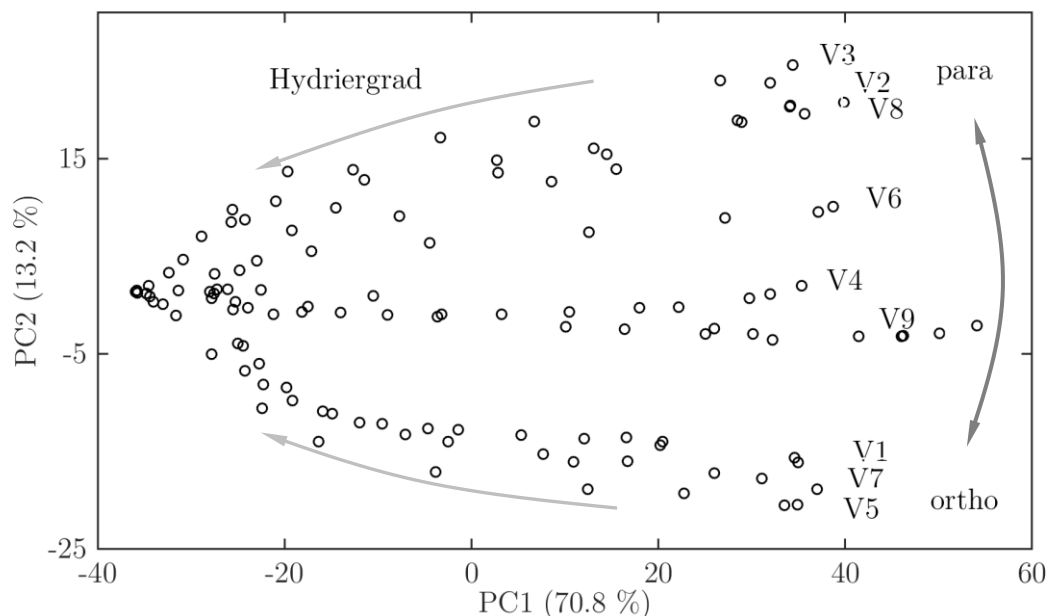


Abb. 5-3. Score-Plot einer Spektraldaten-Matrix aus 121 Proben, die sich hinsichtlich der Isomer-Zusammensetzung und des Hydriergrades unterscheiden. Die Spektraldaten wurden geschnitten und auf den Mittelwert des jeweiligen Spektralbereiches normiert. Die Zusammensetzungen der entsprechenden Proben aus Versuch V1-V9 sind Tab. A1-2 im Anhang zu entnehmen.

Die ersten beiden dargestellten Hauptkomponenten PC1 und PC2 sind in der Lage 70,8 % bzw. 13,2 % des Datensatzes zu beschreiben. PC3 und PC4 beschreiben weitere 5,1 % bzw. 3,0 %. Bereits diese vier Hauptkomponenten beinhalten 92,1 % der Information, die im gesamten Datensatz enthalten sind. Um den vorliegenden Datensatz vollständig zu beschreiben, würden 120 Hauptkomponenten benötigt. Jedoch können mit den ersten 10 PCs bereits 98,5 % der Daten beschrieben werden, wobei jede weitere PC nur marginal zur genaueren Beschreibung des Systems beitragen kann.

Interpretation des Score-Plots

Im Score-Plot lässt sich, wie oben durch den Pfeil angedeutet; der Hydrierverlauf der Reaktionsmischung hoher para-Konzentration von links nach rechts verfolgen. Die Verläufe im unteren Bereich des Diagramms haben einen nach unten zunehmende ortho-Gehalt und der Hydriergrad steigt ebenfalls von rechts nach links. Je eindeutiger die PCA diese Daten strukturieren kann und je breiter der durch die PCs aufgespannte Bereich, desto besser lassen sich die Proben hinsichtlich Ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Auffällig ist hierbei, dass die rechts ausgerichteten Spektraldaten, die einen zunehmend niedrigen Hydriergrad aufweisen, tendenziell besser unterschieden

werden können, als die Spektraldaten der Hydrierprodukte, die auf der linken Seite konzentrisch in einem unübersichtlichen Bereich zusammenlaufen. Die Unterscheidung der Hydrierprodukte wird erschwert, da die Proben mit steigendem Hydriergrad eine zunehmend indifferente Datenstruktur aufweisen. Anhand der Spektraldaten in Abb. 5-2 ist erkennbar, dass das Intensitätsniveau des Raman-Signals mit steigendem Hydriergrad abnimmt. Hier besteht offensichtlich ein Zusammenhang.

Neben den mittelwertnormierten Daten wurden dieselben Proben basierend auf einer Maximalwertnormierung untersucht. Die maximalwertnormierten Daten weisen ebenfalls eine erkennbare Struktur auf. Der Hydrierverlauf ist hierbei in Form eines Bogens dargestellt. Die Ergebnisse der mittelwert- sowie der maximalwertnormierten Daten ist jeweils in Abb. A1-21 und Abb. A1-22 dargestellt. Allerdings erscheint die Unterscheidung der Isomer-Zusammensetzung weniger eindeutig zu sein. Verglichen mit den maximalwertnormierten Daten weisen mittelwertnormierte Daten eine deutlich erkennbare Struktur auf und werden voraussichtlich ein besseres Kalibrierergebnis liefern.

Probenauswahl

Für die in dieser Arbeit verwendeten Regressionsmethoden (PLSR und MCR) ist die Unterscheidbarkeit der Daten entscheidend für den Erfolg der Kalibrierung. Die PCA liefert hierfür die Basis, indem die Daten so transformiert werden, dass die Datenvarianz maximal ist. Indifferente Daten sind für diese Art der Kalibrierung zu vermeiden, da diese keine neuen Informationen liefern, aber die Ungenauigkeit der Methodik erhöhen können[6]. Abhängig davon welche und wie viele Proben in einen Datensatz aufgenommen werden, ändert sich auch das Ergebnis der PCA und hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kalibrierung. Es wird empfohlen viele unterschiedliche Proben zu verwenden, die den aufgespannten Bereich der Score-Plots möglichst großflächig abdecken und mindestens vier Stützpunkte aufweisen[6]. Vor allem bei komplizierten Stoffsystemen wie MBT, ist es naheliegend möglichst viele Proben in die Kalibrierung einfließend zu lassen, da jede am Stoffsystem beteiligte Komponente über einen breiten Konzentrationsbereich kalibriert werden muss. Anhand der Datenstruktur des in Abb. 2-1 dargestellten Datensatzes lässt sich aber schlussfolgern, dass einige Versuche überflüssig sein könnten. So scheinen sich die Versuche V3, V2 und V8 sowie die Versuche V1, V7 und V5 kaum zu unterscheiden, obwohl diese auf Konzentrationseben zusätzliche Stützpunkte für die Kalibrierung liefern. Basierend auf dem Ergebnis der PCA kann die Probenauswahl an diesen Stellen deutlich reduziert werden.

Nichtsdestotrotz verläuft die Probenauswahl stets iterativ. Ob die Proben gut ausgewählt wurden, ist grundsätzlich erst am Resultat der Kalibrierung ersichtlich. Anhand der Struktur ausgewählter Proben wurden mittels PCA außerdem qualitative

Aussagen zum Erfolg der Kalibrierung getroffen. Hierbei wurde festgestellt, dass die erkennbare Struktur je nach Probenauswahl mehr oder weniger definiert abgebildet werden kann. Verantwortlich dafür ist die Signal-Intensität der aufgenommenen Spektren, die zwischen den Versuchen teilweise stark geschwankt hat. Die in Abb. 2-1 abgebildete Struktur wurde deutlich definierter, sobald man ausschließlich Versuche hoher Intensität ausgewählt hat. Wie bereits erwähnt sinkt die Signalstärke während jedes Versuchs deutlich ab. Die Signalstärken in Verlauf der einzelnen betrachteten Versuche sind in Abb. A1-1 im Anhang dargestellt.

5.2.2 Matrizenpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y}

Die im Rahmen dieser Arbeit generierten Proben wurden durch destillative Trennung im Pilot-Maßstab (siehe 3.2.1) ermöglicht. Die resultierenden Proben unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung wurden anschließend durch mehrere katalytischen Reaktionen (siehe 3.2.2) hydriert. Während der Reaktion wurden Spektraldaten aufgenommen und zugehörige GC-Proben gezogen. Eine Übersicht zu den gezogenen Proben ist Tab. A1-2 im Anhang zu entnehmen.

Die zusammengehörenden Datenpaare aus Spektrum \mathbf{x}_n und GC-Ergebnis \mathbf{y}_n werden im Rahmen der anschließende Kalibrierung korreliert und müssen entsprechend vorbereitet werden. Die Datenpaare werden gemäß dem in Abb. 5-4 dargestellten Schema zu Matrix \mathbf{X} bzw. \mathbf{Y} angeordnet.

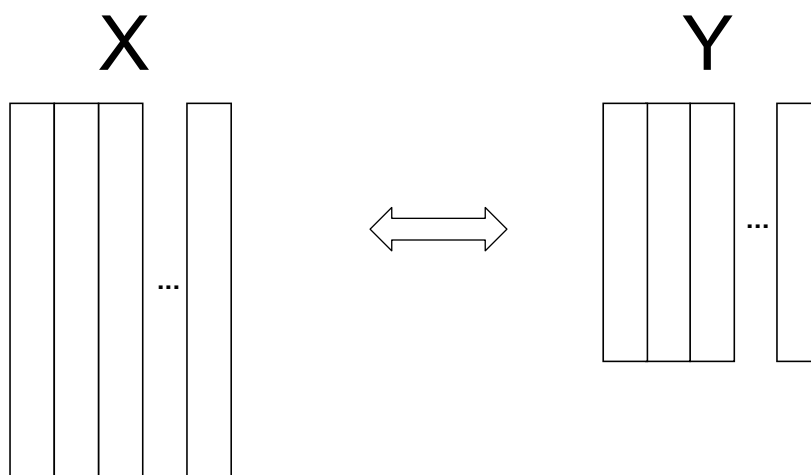


Abb. 5-4. Schematische Darstellung der Matrizenanordnung von \mathbf{X} und \mathbf{Y} .

Spektrum \mathbf{x}_n und GC-Ergebnis \mathbf{y}_n bestehen jeweils aus den Spektralwerten des betrachteten Spektralbereiches und den GC-Werten aller beteiligten Komponenten. Der Index n steht hierbei für die Anzahl der Proben.

Zusammensetzung des Spektraldatensatzes X

Basierend auf der multivariaten Datenanalyse mittels PCA konnte schließlich ein optimaler Spektraldatensatz ausgewählt werden. Der in Abb. 5-5 dargestellte Score-Plot zeigt den Spektraldatensatz, der aus den ausgewählten Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5 erzeugt wird.

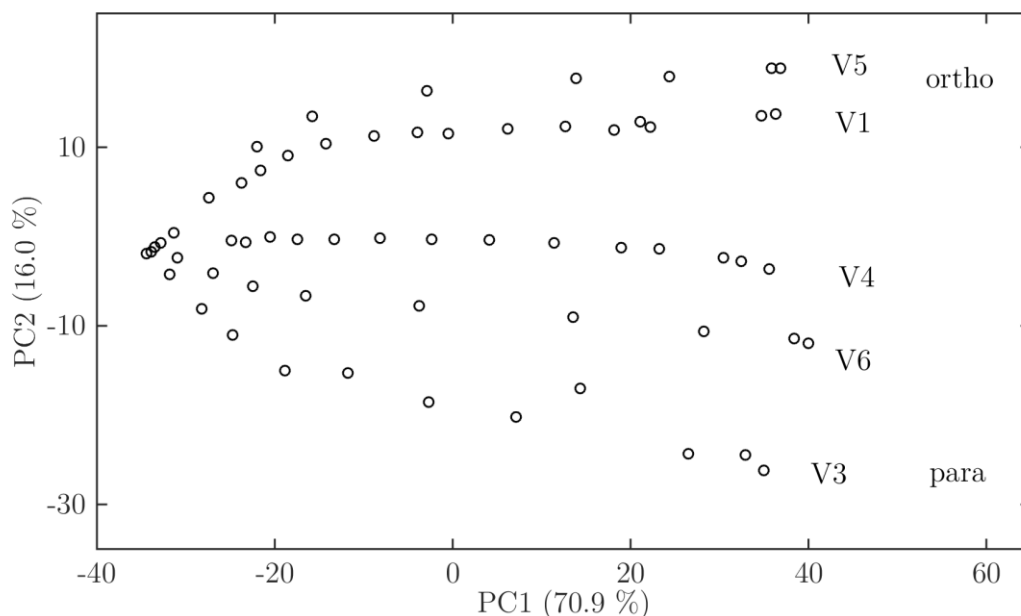


Abb. 5-5. Score-Plot der 61 ausgewählten, mittelwertnormierten Spektren aus den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5.

Die Probenauswahl zeigt eine sehr definierte Struktur auf. Informationen zur Proben-Zusammensetzung sowie das ausführliche Ergebnis der PCA wurden in Anhang Abb. A1-23 zur Verfügung gestellt. Sämtliche aufgenommenen Rohspektren in Form des Vektors \mathbf{x}_n bestehen aus 3161 Spektralwerten. Nach dem Schneiden werden sämtliche Spektren auf den aussagekräftigen Bereich aus insgesamt 1726 Spektralwerten reduziert.

Zusammensetzung des GC-Datensatzes Y

Die Kalibrierung basiert auf GC-Daten unterschiedlicher Detailtiefe. Die Detailtiefe der Spektraldatensätze unterscheidet sich in der Vorgabe der im System enthaltenen Stoffe, die bei der Kalibrierung berücksichtigt werden. Dazu wurden die zu berücksichtigenden Stoffe in zwei Detailstufen definiert:

1. Detailstufe D1

Hier wurden 21 Komponenten des Reaktionssystems einschließlich DPM berücksichtigt. Nur begrenzt vorkommende Einzelkomponenten wurden zu Komponentengruppen zusammengefasst.

2. Detailstufe D2

Alle vergleichbaren Einzelkomponenten wurden zu 11 Komponentengruppen zusammengefasst. DPM wurde hierbei nicht berücksichtigt.

In Tab. A1-7 ist eine Übersicht gegeben wie detailliert die Stoffe berücksichtigt werden. Die resultierenden Datenpunkte wurden in einem Spinnendiagramm (Abb. 5-6) dargestellt.

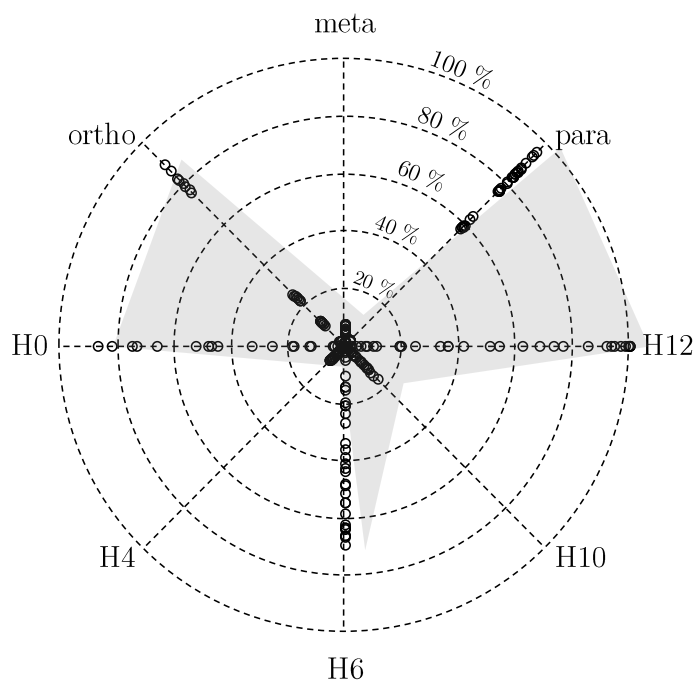


Abb. 5-6. Übersicht der Komponenten-Zusammensetzung der optimalen Probenauswahl Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Für die Übersichtlichkeit wurden die Komponenten zu Gruppen zusammengefasst.

Daraus ist ersichtlich, dass die Proben die Komponenten der Hydrierstufen H0-, H6 und H12 sowie der Isomerspezies ortho und para in einem breiten Konzentrationsbereich enthalten. Die Proben enthalten Hydrierstufen H4- und H10 sowie meta-Isomere in einem begrenzten Konzentrationsbereich bis maximal 10 mol%.

5.2.3 Kalibrierung

Für die Kalibrierung und die anschließende Validierung wurden mittels PCA zwei voneinander unabhängigen Datensätze ausgewählt. Das Trainingsset zur Kalibrierung bestand aus dem Datensatzpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y} der Versuchsproben aus V3, V6, V4, V1 und V5. Das Testset zur Validierung bestand aus dem Datensatzpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y} der Versuchsproben aus V2. Die Aufteilung der Datensätze erfolgt nach Guyon et al. [73] in einem Verhältnis von etwa 25 %. Der größere Datensatz wurde als Training-Set zur

Kalibrierung verwendet. Der zweite Datensatz wurde als Test-Set zur Validierung herangezogen. Dieser darf nicht im Kalibrierdatensatz enthalten sein, muss aber genauso repräsentativ sein. Entsprechend wurden hierfür Proben ausgewählt, die innerhalb des Kalibrierdatensatzes einen möglichst großen Score-Bereich abdecken.

Die Kalibrierung erfolgt je nach Zielsetzung mit Methoden der Partial Least Square Regression (PLSR) und der Multivariate Curve Resolution (MCR) nach dem Alternative Least Square (ALS) Verfahren. Beide Methoden sind über MATLAB zugänglich. Für PLSR gibt es eine integrierte MATLAB-Funktion nach dem SIMPLS-Algorithmus[106, 107] und für MCR-ALS ist im Internet eine kostenlose MCR-ALS Toolbox V2.0[108, 70] erhältlich.

5.2.3.1 Vorhersage der Zusammensetzung (PLSR)

Das Raman-System wurde anhand des PLSR-Verfahrens kalibriert. Basierend auf der Kalibrierung nach dieser Methode lässt sich die chemische Zusammensetzung eines gemessenen MBT-Spektrums vorhersagen. Entsprechend wurden für jede Komponente Regressionskoeffizienten in Form eines Vektors ($1 \times s$) bestimmt, die es ermöglichen die chemische Zusammensetzung aus einem beliebigen Mischspektrum direkt zu berechnen. Das Mischspektrum wurde als Spektralwert-Vektor der Dimension ($1 \times s$) aufgezeichnet. Im Rahmen der PLSR werden intern PLS-Komponenten berechnet, die entscheidend für das Kalibrierergebnis sind. Die optimale Anzahl der PLS-Komponenten wurde entsprechend iterativ am Ergebnis der Validierung anhand einschlägiger Kennzahlen bestimmt. Um die folgenden Ergebnisse der PLSR deuten zu können, sollen die unterschiedlichen Kennzahlen an dieser Stelle kurz erklärt werden. Der $RMSECV_{PLS}$ bewertet das Kalibriermodell selbst und ergibt sich in Rahmen einer Kreuzvalidierung CV aus den Residuen \mathbf{E} und \mathbf{F} des Kalibriermodells (siehe Gl. (3-8) und (3-9)). Der RMSE-Wert muss Werte nahe Null aufweisen, um von einem gut gefitteten PLSR-Modell ausgehen zu können. Sowohl $RMSEP_{CV}$ als auch $RMSEP_{VAL}$ bewerten den effektiven Vorhersagefehler anhand unterschiedlicher Validierungsverfahren.

Kalibrierung mit Trainingsset

Die PLS-Regression wurde mit der MATLAB-Funktion `plsregress(X, Y, ncomp)` durchgeführt. Als Eingabegrößen sind das Datensatzpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y} sowie die Anzahl der berücksichtigten PLS-Komponenten (`ncomp`) notwendig. Zu beachten ist hierbei, dass die Variablen \mathbf{X} (1726×61) und \mathbf{Y} (21×61) paarweise dieselben Probandaten in identischer Reihenfolge enthalten und in transponierter Form an die Funktion übergeben werden müssen. An den Dimensionen des Matrixpaares ist zu erkennen, dass das Raman-System basierend auf einer optimalen Auswahl von 61 Proben kalibriert wird. Die entsprechende Probenzusammensetzung basiert auf der GC-Analyse von 21 berücksichtigten Komponenten gemäß Detailstufe D1. Die Kalibrierung des Raman-Systems basiert auf 10 berechneten PLS-Komponenten, um Kalibrierfehler durch das

„underfitting“ auszuschließen. Diese Komponentenanzahl ist ein guter Kompromiss, da sowohl der Kalibrierfehler ab der zehnten PLS-Komponente nur noch unwesentlich reduziert werden konnte als auch Schätzfehler anhand eines „overfitting“ annehmbar klein sein sollte, da die 10 PLS-Komponenten mit der 6-fachen Menge an Proben berechnet werden konnten. Der Fehler des Kalibriermodells konnte aus Abb. 5-7 anhand der entsprechenden RMSECV-Werte der Residuen \mathbf{E} und \mathbf{F} in Höhe von 2,71 und 6,44 abgelesen werden.

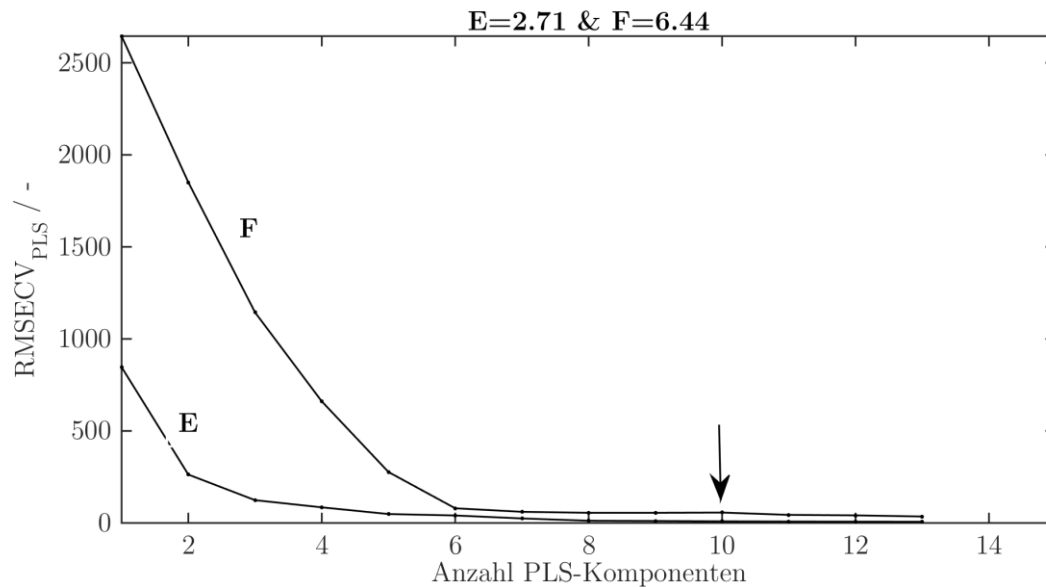


Abb. 5-7. Residuen des PLSR-Modells in Abhängigkeit der Zahl an PLS-Komponenten. Der bestimmte Kalibrierfehler des Modells basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D1 berücksichtigt.

Die wichtigste Ausgabegröße der PLSR ist die Regressionskoeffizienten-Matrix \mathbf{B} (1726×21), die die Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_k der 21 Komponenten enthält sowie Regressionsoffset \mathbf{b}_0 in Zeile 1727 enthält. Anhand dieser Kalibrierung konnte anschließend die Komponenten-Zusammensetzung direkt aus einem beliebigen Spektrum gemäß Gl. (3-12) berechnet werden.

Validierung mit Testset

Zur Validierung wurden gemessene und vorhergesagte Konzentrationswerte gegenübergestellt. Die Validierung der Vorhersagegenauigkeit des Kalibriermodells erfolgte in zwei Schritten anhand der RMSEP-Kennzahl. Zum einen wurde eine Kreuzvalidierung mit unabhängigen Daten innerhalb des Trainingssets durchgeführt (CV – als interne Validierung). Hierbei wurden 10 interne Testsets bestimmt und mittels CV validiert. Zum anderen wurde die Kalibrierung anhand unabhängiger Proben validiert, die nicht im Trainingsset enthalten sind (VAL – als externe Validierung). Für die externe Validierung wurde das Testset bestehend aus den GC-Proben von Versuch V2 herangezogen. Die Bewertung der Vorhersagegenauigkeit des

Modells erfolgte anhand der entsprechend Kennzahlen $RMSEP_{CV}$ und $RMSEP_{VAL}$. Die Ergebnisse sind in Form von zwei Parity-Plots in Abb. 5-8 dargestellt. Der linke Plot fasst das Ergebnis der internen Validierung CV zusammen, wobei der rechte Plot für die externe Validierung (VAL) steht. $RMSEP_{CV}$ und $RMSEP_{VAL}$ weisen entsprechend Werte in Höhe von 0,79 und 1,66 auf.

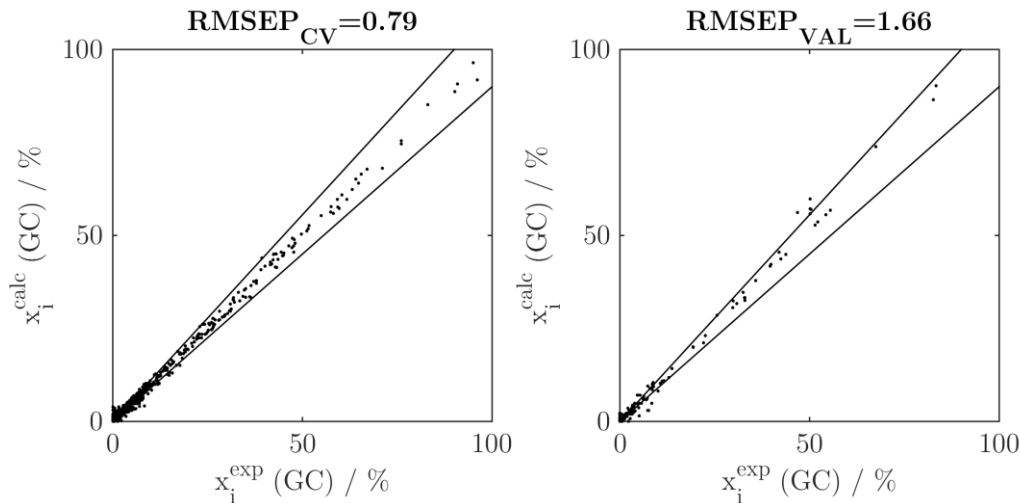


Abb. 5-8. Parity-Plots zur Darstellung der Vorhersagegenauigkeit des Kalibriermodells. Kalibriermodell basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D1 berücksichtigt.

Der $RMSEP_{CV}$ beschreibt die Güte der Vorhersage ohne äußere Einflussfaktoren, wie z.B. Intensitäts- oder Temperaturschwankungen. In dem linken Plot sind sämtliche vorhergesagte und gemessene Daten aus den Versuchen V1-V6 gegenübergestellt. Der $RMSEP_{VAL}$ berücksichtigt dagegen auch äußere Einflussfaktoren mit Hilfe eines unabhängigen Versuches und hat somit mehr Aussagekraft. Im rechten Plot sind vorhergesagte und gemessene Daten aus Versuch V2 gegenübergestellt. Obwohl durch den Gaseintrag geringe Temperatur- sowie Intensitätsschwankungen nicht ausgeschlossen werden können, liefert die externe Validierung (VAL) annehmbare Ergebnisse. Bei einem Stoffmengenanteil größer 10 % weisen die vorhergesagten Daten eine relative Abweichung von durchschnittlich 1 % ab. Bei einem Stoffmengenanteil kleiner 10 % weisen die vorhergesagten Daten eine relative Abweichung von durchschnittlich 15 % auf. Die validierten Daten liegen dabei größtenteils innerhalb eines 10 %igen Abweichungsbereiches. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde an dieser Stelle auf die stoffspezifischen Parity-Plots gemäß Detailstufe D1 verzichtet. Die entsprechenden $RMSEP$ -Werte der einzelnen Stoffe sind jedoch in Abb. 5-9 dargestellt. Bis auf einige Ausreißer, die auf höhere Konzentrationen der Stoffe H12-MBT 5p oder H0-MBT 1p+2o zurückzuführen sind, konnten auch niedrig konzentrierte Stoffe, wie die Hydrierstufen H4- und H10-MBT sowie sämtliche Stoffe der meta-Spezies, vorhergesagt werden.

Wie schon an den Hydrierstufen H4 und H10 zu sehen, können gleichartige Stoffe im Rahmen der PLSR ohne weiteres zu Stoffgruppen zusammengefasst werden. Dies soll an der Kalibrierergebnisse gemäß Detailstufe D2 aufgezeigt werden. Das entsprechende Ergebnis der Kalibrierung ist in Abb. A1-24 im Anhang dargestellt.

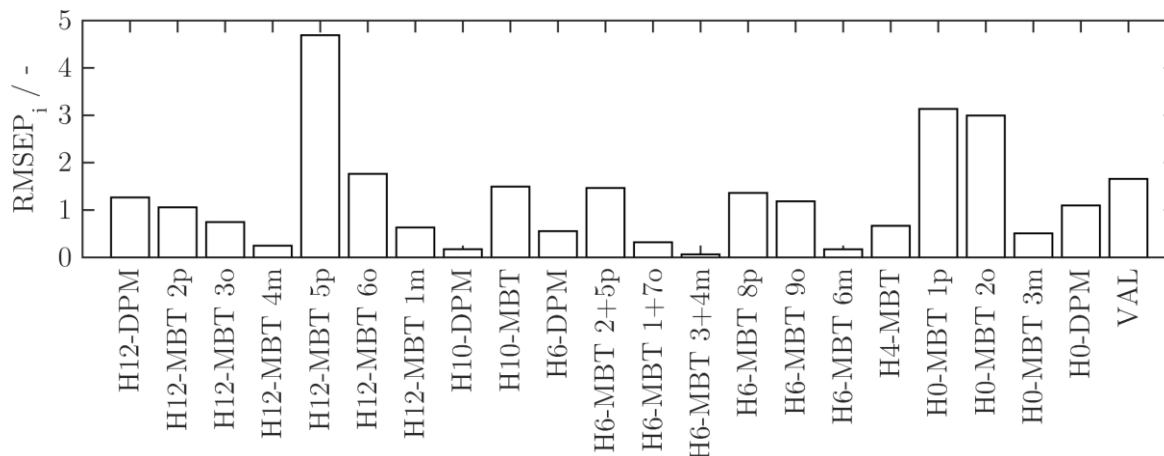


Abb. 5-9. RMSEP-Werte der berücksichtigten Stoffe i gemäß Detailstufe D1.

Die RMSEP-Werte gemäß D2 fallen im Vergleich zu D1 höher aus, was aber auf die erhöhten Konzentrationen der Stoffgruppen zurückzuführen ist. Die Validierung der Parity-Plots von D2 lieferte vergleichbare Ergebnisse zu D1. Die Parity-Plots der einzelnen Stoffe gemäß Detailstufe D2 sind in Abb. A1-25 im Anhang zu finden und korrelieren zu den Ergebnissen gemäß Detailstufe D1.

Grenzen der Methodik

Die Kalibrierung mittels PLSR wird durch folgende Faktoren negativ beeinflusst:

- niedrige Laserintensität
- Art der Spektren-Verarbeitung
- Temperaturschwankungen

Voraussetzung für eine gute Kalibrierung ist ein hinreichend großes Intensitätsniveau der aufgenommenen Spektren. Bereits eine Abnahme der Laserleistung um 30 % senkt das Intensitätsniveau des Raman-Spektrums um 75 %. Entsprechend hatte die zusätzliche Berücksichtigung der intensitätsschwachen Versuche V7-V9 bereits eine Erhöhung des RMSEP um durchschnittlich 100 % zur Folge. Aus diesem Grund wird empfohlen in-situ Messungen bei mindestens 25 mW effektiver Laserleistung durchzuführen. Messungen bei einem FOP-Output kleiner 15 mW sind bei den gegebenen Rahmenbedingungen unbrauchbar, da die Raman-Signale der vielen Reaktionsstoffe im Rauschen untergehen.

Von einer Kalibrierung basierend auf maximalwertnormierten Spektren wird abgeraten. Grund dafür ist das abnehmende Raman-Signal, das auf die Reaktionsprodukte zurückzuführen ist, die während einer Hydrierreaktion entstehen. Die abnehmende Intensitätsnivau der Raman-Spektren ist ein charakteristisches Strukturmerkmal und muss hinsichtlich eines guten Kalibrierergebnisses erhalten bleiben. Dies gelingt jedoch nur mit der Normierung bezogen auf den Mittelwert eines Spektrums. Bedingt durch die Maximalwertnormierung geht diese Struktur verloren und führt zu schlechteren Kalibrierergebnissen. Der RMSEP verschlechtert sich in diesem Fall um durchschnittlich 75 %.

Die Temperaturabhängigkeit des Raman-Signals lässt sich mit dieser Kalibriermethode aber nicht berücksichtigen. Die mittels PLSR ermittelten Regressionskoeffizienten \mathbf{b}_k sind nämlich temperaturspezifisch und führen bei abweichenden Temperaturen zu einer schlechteren Vorhersagegenauigkeit. Der $\text{RMSEP}_{\text{VAL}}$ nimmt ausgehend von mittelwert- bzw. maximalwertnormierten Spektren durchschnittliche Werte zwischen 3,4 und 6,7 an, wodurch die Vorhersage unbrauchbar wird. Um Zusammensetzungen bei einer gewünschten Temperatur vorhersagen zu können, müssen die Spektren für die Kalibrierung bei derselben Temperatur aufgenommen, um die entsprechenden Regressionskoeffizienten bestimmen zu können. Die Temperaturabhängigkeit der Regressionskoeffizienten wurde in der Masterarbeit von Vanessa Noetzel[76] untersucht. Doch das Korrelieren der Temperaturabhängigkeit ist an dieser Stelle nicht möglich, da es sich hierbei um rein statistische Größen handelt.

5.2.3.2 Vorhersage der Reinstoffspektren (MCR-ALS)

Zusätzlich wurde das Raman-System anhand des MCR-ALS-Verfahrens kalibriert. Basierend auf der Kalibrierung nach dieser Methode wurden Reinstoffspektren aller beteiligter Komponenten vorhergesagt. Sind die Reinstoffspektren I_{0i} aller Stoffe i bekannt, so können im Rahmen des Superpositionsprinzips auch Temperaturabhängigkeiten gemäß (5-4) abgebildet werden.

$$I_{mix}(T) = \sum \alpha_i(T) x_i I_{0i} \quad (5-4)$$

MCR bietet hiermit die Möglichkeit auch Temperaturschwankungen mathematisch abzubilden. Durch Kenntnis der Reinstoffspektren I_{0i} und der temperaturspezifischen Faktoren $\alpha_i(T)$ kann das lineare Gleichungssystem analytisch für ein beliebiges Mischspektrum I_{mix} aufgelöst und die stoffliche Zusammensetzung x_i der Mischung bestimmt werden.

Kalibrierung mit Trainingsset

MCR-ALS wurde mit der implementierten MATLAB-Funktion `mcr_main` durchgeführt. Als Eingabegrößen wurden wie gehabt das Datensatzpaar \mathbf{X} und \mathbf{Y} sowie die Anzahl der Komponenten und einige Nebenbedingungen benötigt. Auch hier

wurden die Matrizen \mathbf{X} (61×1726) und \mathbf{Y} (61×21) in geschnittener und normierter Form an das GUI (Graphic User Interface) übergeben. Die Zahl der Komponenten ist bei diesem Verfahren durch die Anzahl der berücksichtigten Stoffe i festgelegt, weshalb die MCR entsprechend der berücksichtigten Detailstufe mit 21 (siehe D1) und 11 Komponenten (siehe D2) durchgeführt wurde. Basierend auf dieser Vorgabe kann die MCR bereits erste Schätzwerte für \mathbf{Y} und \mathbf{S} gemäß Gl. (3-14) berechnen. Die hierbei berechnete Rotationsmatrix liefert nur eine von vielen möglichen Lösungen. Entscheidend für den Erfolg der Kalibrierung sind die Nebenbedingungen (constraints), die für die iterative Berechnung der Spektren-Matrix \mathbf{S} und der Konzentrations-Matrix \mathbf{Y} erfüllt werden müssen.

Als Nebenbedingung für \mathbf{Y} wurden bei der Berechnung ausschließlich geschlossene Massenbilanzen (closure) sowie positive Konzentrationswerte (non-negativity) zugelassen. Die Konzentrationswerte aller in einer Probe berücksichtigten Stoffe müssen in Summe den Wert 100 ergeben. Ferner wurden die Konzentrationswerte aller berücksichtigten Komponenten durch die Methode ‚forced to zero‘ berechnet. Als Nebenbedingung für \mathbf{S} wurden ausschließlich positive Spektralwerte zugelassen, die mit der Methode ‚fast non-negative least square‘ (fnnls) bestimmt wurden. Für weiterführende Informationen zum Vorgehen und zur Begriffsklärung wird auf die Anleitung nach Jaumot et al.[108] verwiesen. Durch Vorgabe des Datensatzpaares \mathbf{X} und \mathbf{Y} und unter Beachtung der Nebenbedingungen wurden schließlich die Reinstoffspektren \mathbf{S} anhand einer ALS-Optimierung vorhergesagt.

Validierung mit gemessenen Reinstoffspektren

Die Validierung der Vorhersagegenauigkeit von Reinstoffspektren mittels MCR erfolgte durch einen direkten Vergleich mit gemessenen Reinstoffspektren. Die Gegenüberstellung der gemessenen und vorhergesagten Spektren ist für Detailstufe D1 bzw. D2 in der entsprechenden Abb. A1-26 bzw. Abb. A1-27 im Anhang zu finden. Die RMSEP-Werte der Vorhersage sind spektrenspezifisch in Abb. 5-10 bzw. Abb. 5-11 dargestellt. Dabei konnte die Vorhersage lediglich anhand der 6 gemessenen Reinstoffspektren validiert werden (siehe Anhang A1.5).

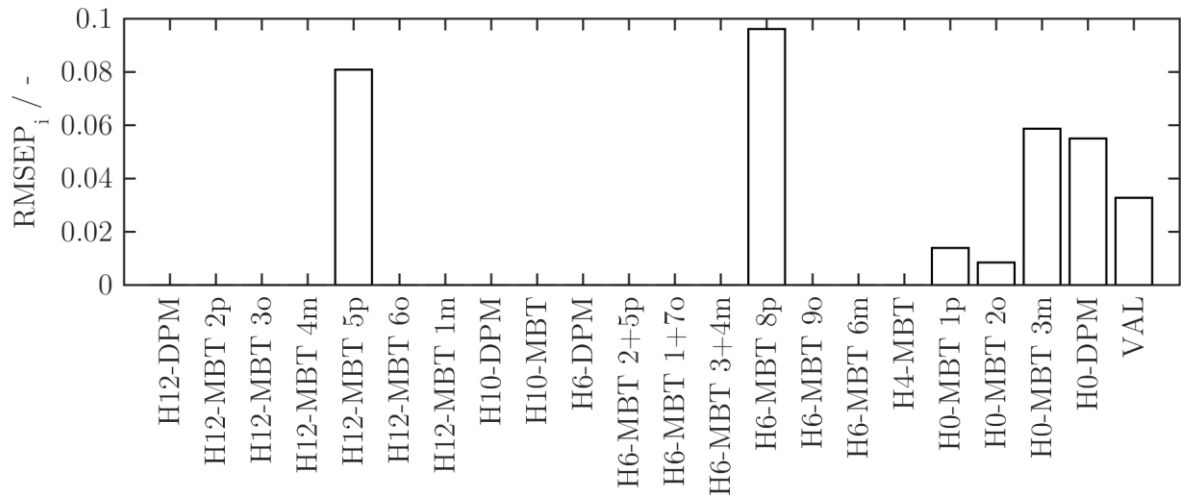


Abb. 5-10. RMSEP-Werte der vorhergesagten Reinstoffspektren der Stoffe i gemäß Detailstufe D1. Kalibrierung erfolgte mit mittelwertnormierten Spektren.

Die Kalibrierung mit mittelwertbasierten Spektren gemäß Detailstufe D1 lieferte nachweislich die vergleichsweise besten Ergebnisse bei der Vorhersage der Reinstoffspektren von H0-MBT 1p und 2o. Die niedrigen RMSEP-Werte sowie die Übereinstimmung mit den gemessenen Spektraldaten bestätigen diese Aussage. Nichtsdestotrotz sind nicht alle vorhergesagten Reinstoffspektren brauchbar und weichen stark von den gemessenen Spektren ab. Dies ist vor allem für niedrig konzentrierte Stoffe der meta-Spezies, für die Zwischenhydrierstufen H4 und H10 sowie das DPM-System, wobei die Vorhersagegenauigkeit aufgrund fehlender Spektraldaten nicht nachgewiesen werden kann.

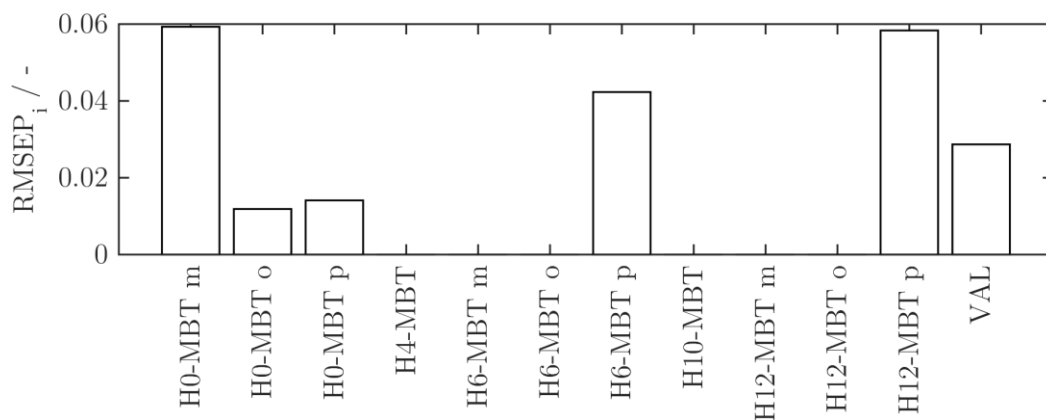


Abb. 5-11. RMSEP-Werte der vorhergesagten Reinstoffspektren der Stoffe i gemäß Detailstufe D2. Kalibrierung erfolgte mit mittelwertnormierten Spektren.

Die Vorhersage gemäß Detailstufe D2 unterscheidet sich laut RMSEP unwesentlich von der Vorhersage gemäß D1. Die vorhergesagten Spektren sind entsprechend in Abb. A1-27 und Abb. A1-26 abgebildet. Die Spektren können qualitativ tatsächlich vorhergesagt werden, sind für weiterführende quantitative Berechnungen jedoch nur

bedingt brauchbar. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass es sich abgesehen von ortho-, meta- und para-H0-MBT ausschließlich um Stoffgruppen handelt. Somit sind diese vorhergesagten Summenspektren abstrakt zu werten. Die vermeintlich bessere Abbildung der Spektren ist auf die niedrigere Komponentenanzahl (11 statt 21) zurückzuführen, da somit der Schätzfehler gesenkt werden kann. Basierend auf der Datenbasis aus 61 Spektren müssen nur noch 11 statt 21 MCR-Komponenten berechnet werden, wobei für jede Komponente lediglich 3 statt 6 Datenpunkte zur Verfügung stehen.

Die vorhergesagten Spektren weisen basierend auf einer Kalibrierung mit maximalwertnormierten Spektren um 10 % höhere $RMSEP_{VAL}$ -Werte auf. Somit liefert die Kalibrierung mit mittelwertnormierten Spektren auch bei der MCR minimal bessere Ergebnisse verglichen mit maximalwertnormierten Spektren. Der Unterschied ist aber deutlich geringer als bei der PLSR.

Grenzen der Methodik

Da MCR die Reinstoffdaten aus den aufgenommenen Mischspektren auflösen muss (Curve Resolution), ist diese Methode sehr empfindlich hinsichtlich der Signalstärke der zu verarbeiteten Daten. Aufgrund des niedrigen Intensitätsniveaus werden vor allem Reinstoffspektren niedrig konzentrierter Komponenten unzureichend gut vorhergesagt. Hierbei ist das S:R-Verhältnis zu niedrig, sodass diese Methode das Rauschen verstärkt als Signal mitberücksichtigt. Aus dem gleichen Grund werden Komponenten steigender Hydrierstufe zunehmend schlecht vorhergesagt, da die Cycloalkan-Verbindungen niedrigere Dichten aufweisen und schwächer ausgeprägte Raman-Spektren liefern als die entsprechenden Aromaten-Verbindungen.

Hierbei ist zu bedenken, dass es der wesentliche Zweck der Kalibrierung ist die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen vorherzusagen. MCR erfüllt diesen Zweck lediglich auf Umwegen, indem es die Vorhersage der Reinstoffspektren ermöglicht und die Zusammensetzung anschließend anhand des Superpositionsprinzips abgeleitet werden kann. Wenn die Temperaturabhängigkeit des Raman-Signals also berücksichtigt werden soll, muss dieser Umweg gegangen werden. Jedoch setzt dieser Umweg voraus, dass MCR seinen eigentlichen Zweck umfassend erfüllen kann, indem alle Reinstoffspektren vorhergesagt werden. Die Lösung des Superpositionsprinzips ist hinfällig, wenn ein einziges Reinstoffspektrum falsch wiedergegeben wurde.

5.2.4 Vergleich der Vorhersagemethoden

Angesichts der Tatsache, dass so viele Stoffe in dem vorliegenden Reaktionssystem vorkommen, entscheidet das Intensitätsniveau der aufgenommenen Mischspektren über den Erfolg der Kalibrierung. Hierbei ist zu beachten, dass im Zweifel das Raman-Signal anteilig durch die Anzahl der beteiligten Reinstoffe geteilt werden muss. Bei einer

unzureichend hohen Intensität kann es vorkommen, dass die im Raman-Signal enthaltenen Reinstoffinformationen im Rauschen untergehen. Davon sind vor allem Stoffe betroffen, die nur in geringen Mengen vorkommen. Grundsätzlich gilt, je höher das Intensitätsniveau der aufgenommenen Spektren und je höher der Anteil des Stoffes, desto genauer kann dessen Kalibrierung und Vorhersage durchgeführt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden sind strukturbasiert und erfordern somit eine gewisse Datenvarianz. Die Strukturanalyse mittels PCA hat gezeigt, dass die notwendige Datenvarianz zum einen durch die Hydrierreaktion selbst und zum anderen durch die Stofftrennung gewährleistet werden kann. Basierend auf der Probenauswahl und der damit erzeugten Datenstruktur konnte auch die Kalibrierung von Vielstoffsystemen wie MBT erfolgreich demonstriert werden, obwohl keine Reinstoffdaten zugänglich waren.

Die niedrig konzentrierten Stoffe, die anteilig bis zu 10 mol% in der Mischung ausmachten, sind grundsätzlich schlechter kalibriert im Vergleich zu den Stoffen mit einem Anteil von bis zu 96 mol%. Grund ist in erster Linie das deutlich niedrigere Intensitätsniveau, das Konzentrationsbedingt um einen Faktor 10 niedriger ausfällt.

Unabhängig davon weisen die verwendeten Kalibriermethoden unterschiedliche Empfindlichkeiten bezüglich der Güte der gegebenen Datenbasis auf. Sowohl MCR als auch PLSR wurden basierend auf derselben Datenbasis kalibriert. Jedoch weist MCR im Vergleich zu PLSR die deutlich schlechtere Vorhersagequalität auf, vor allem hinsichtlich der niedrig konzentrierten Komponenten.

Die PLSR-Methode zeigte hinreichend gute Kalibrierergebnisse und erzielte sogar für niedrig konzentrierte Stoffe Vorhersagegenauigkeiten im Bereich von $\pm 10\%$. Die MCR-Methode konnte zumindest die Reinstoffspektren hoch konzentrierter Komponenten hinreichend genau vorhersagen. Die Vorhersagegenauigkeit niedrig konzentrierter Komponenten wurde aufgrund des sinkenden Intensitätsniveaus zunehmend negativ beeinflusst. Bedingt durch die Tatsache, dass die Konzentrationen mittels MCR nur über Umwege vorhergesagt werden können, ist das Endergebnis zusätzlich fehlerbehaftet. Dementsprechend müssten sämtliche Reinstoffspektren verlässlich vorhergesagt werden, damit Konzentrationswerte nach dem Superpositionsprinzip berechnet werden können.

In Summe lässt sich zusammenfassen, dass PLSR eine mächtige Methode darstellt, um die Zusammensetzung des MBT-Systems trotz begrenzter Datenbasis in-situ messen zu können. Die MCR-Methode ist für die Vorhersage der Zusammensetzung basierend auf der gegebenen Datenbasis nicht brauchbar. Nichtsdestotrotz bleibt der MCR-Methode das notwendige Potenzial erhalten physikalisch begründbare Daten (Reinstoffspektren) zu liefern, sodass zukünftig auch externe Einflussfaktoren mitberücksichtigt werden können. Der Vorteil ist die Anwendbarkeit des Superpositionsprinzips. Für eine solide

Kalibrierung sind zum einen eine größere Datenbasis und zum anderen intensivere Raman-Signale notwendig. Eine vielversprechende MCR-Kalibrierung verlangt jedoch eine Datenbasis aus etwa 240 Proben und ein Intensitätsniveau von etwa einer Million Counts, um auch Stoffanteile unter 1 mol% auflösen zu können. Die Genauigkeit der Vorhersage könnte durch ein höheres Intensitätsniveau des Raman-Signals verbessert werden. Eine weitere Leistungssteigerung konnte zumindest am gegebenen Raman-System nicht gewährleistet werden.

6 Modellierung der Hydrierreaktion

Für die detaillierte Beschreibung der Hydrierreaktion, wird ein valides kinetisches Modell benötigt, was wiederum die Kenntnis der kinetischen Parameter voraussetzt. Die regelmäßige Probenahme und Messung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bot eine geeignete Datenbasis, um ein kinetisches Modell zu finden, welches die Hydrierreaktion inklusive der kinetischen Effekte abzubilden vermag. Im Zuge der anschließenden Parameterschätzung wurden die Parameter des Modells an die experimentellen Daten gefittet. Das in diesem Kapitel vorgestellte Modell ist in einem iterativen Prozess entstanden.

Zunächst soll das Modell und dessen Annahmen genauer vorgestellt werden. Danach soll auf die Vorgehensweise der Parameterbestimmung eingegangen werden. Schließlich sollen die getroffenen Vereinfachungen auf Basis bekannter kinetischer Effekte erläutert und die Ergebnisse des gefitteten Modells vorgestellt werden.

6.1 Modellbildung

Das Modell setzt sich modular aus dem Reaktionsmechanismus und dem Reaktionspfad gemäß Gl. (2-5) zusammen. Der Reaktionsmechanismus wird dabei durch die Geschwindigkeit r_j der Einzelreaktion j festgelegt. Der Reaktionspfad wird durch die stöchiometrischen Faktoren α_{ij} berücksichtigt. Basierend auf diesen Modellvorgaben ergibt sich ein Gleichungssystem aus gewöhnlichen DGLs, welches mittels Parameterschätzung an die experimentellen Daten entsprechend dem in Abb. 6-2 dargestellten Schema angepasst wurde.

6.1.1 Reaktionsmechanismus

Zur Aufstellung eines zielführenden Modells wurden sämtliche MBT-Komponenten der Detailstufe D2 herangezogen (siehe S. 92 und Tab. A1-7 im Anhang). Auf dieser Basis konnte das zu untersuchende MBT-System hinsichtlich der Isomer-Zusammensetzung hinreichend genau identifiziert werden, wobei das System auf die wesentlichen Reaktionsteilnehmer begrenzt werden konnte.

Weiterhin wurde angenommen, dass die drei Isomere in drei parallel ablaufenden Reaktionen hydriert werden. Ausgehend von einer Anfangszusammensetzung bleibt im weiteren Reaktionsverlauf das Verhältnis der Strukturisomere im entstehenden Produkt stets unverändert.

Im Wesentlichen wurden die MBT-Hydrierstufen H0, H4, H6, H10 und H12 in der jeweiligen Isomer-Kombination ortho, meta und para betrachtet. Das Reaktionsnetzwerk gemäß Abb. 6-1 wurde als Basis für die Modellbildung herangezogen.

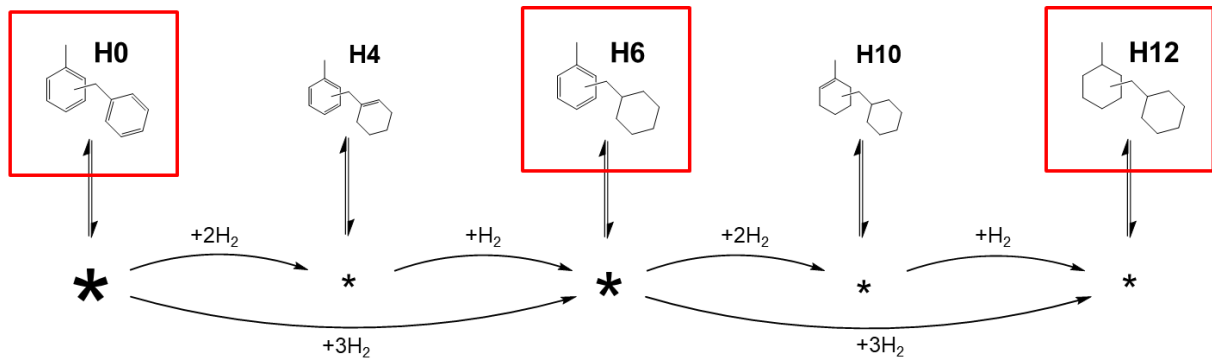
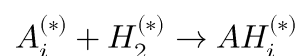


Abb. 6-1. Schematische Darstellung des vereinfachten Reaktionsmechanismus für die Modellbildung. Der Reaktionsmechanismus ist jeweils für die betrachteten MBT-Isomere ortho, meta und para gültig.

Als Reaktionsmechanismus wurde ein kinetischer Ansatz verwendet, der die Adsorptionseffekte darzustellen vermag. Die Reaktion von MBT mit Wasserstoff wurde im Folgenden ausgehend von zwei Mechanismen abgeleitet. Die Reaktionsmechanismen nach Langmuir-Hinshelwood bzw. Eley-Rideal lieferten eine vernünftige Basis[44]. Mechanistisch unterscheiden sich diese Ansätze im gegebenen Fall durch die Wasserstoffaufnahme. H_2 kann hierbei entweder in „flüssig gelöster Form“ von der Katalysatoroberfläche oder direkt aus der Gasphase mit dem MBT reagieren. Die Annahme des thermodynamischen Adsorptionsgleichgewichts aller relevanten Stoffe zwischen Flüssigphase und Katalysatoroberfläche gemäß Langmuir-Isotherme ist hierbei wesentlich für die Betrachtung.

Langmuir-Hinshelwood

Der Reaktionsmechanismus nach Langmuir Hinshelwood (LH) basiert auf der Annahme, dass die Reaktionspartner A_i und H_2 an der Katalysatoroberfläche (*) adsorbieren bevor diese zu einem Produkt $AH_i^{(*)}$ umgesetzt werden können. Die entsprechende Reaktion erfolgt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit vom Beladungsgrad der Edukte und H_2 abhängig.

$$r_j^{LH} = k_j \theta_i^{n_i} \theta_{H_2}^m \quad (6-1)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion wurde hierbei über die Oberflächenbeladung des Katalysators mittels Langmuir-Isotherme umschrieben (siehe (6-2)).

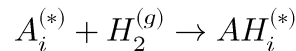
$$\theta_i = \frac{b_i x_i}{\sum_{i=1}^k b_i x_i} \quad (6-2)$$

Da es sich bei dieser Annahme um ein reines Flüssigsystem handelt, ist die Annahme einer vollständigen Oberflächenbeladung gerechtfertigt. Der klassische ‚1+‘ Term im Nenner entfällt somit. Der Beladungsgrad kann entsprechend Werte zwischen Null und Eins annehmen.

$$r_j^{LH} = k_j \left(\frac{b_i x_i}{b_{H_2} x_{H_2} + \sum b_i x_i} \right)^{n_i} \left(\frac{b_{H_2} x_{H_2}}{b_{H_2} x_{H_2} + \sum b_i x_i} \right)^m \quad (6-3)$$

Eley-Rideal

Der Reaktionsmechanismus nach Eley-Rideal (ER) erfolgt unter der Annahme, dass Stoffe A_i an der Katalysatoroberfläche (*) adsorbieren und mit H_2 direkt aus der Gasphase (g) zu einem Produkt $AH_i^{(*)}$ reagieren gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit nur vom Bedeckungsgrad des Edukts i sowie vom Partialdruck des gasförmigen Reaktionspartners abhängig.

$$r_j^{ER} = k_j \theta_i^{n_i} P_{H_2}^m \quad (6-4)$$

Unter der Annahme der Adsorptionsisotherme nach Langmuir ergibt sich:

$$r_j^{ER} = k_j \left(\frac{b_i x_i}{\sum b_i x_i} \right)^{n_i} (P_{H_2})^m \quad (6-5)$$

Da keine Absolutwerte für b_i bekannt sind, werden im Folgenden sämtliche Angaben zur Adsorptionsstärke in Form des relativen Adsorptionskoeffizienten K_{i-j} angegeben. Durch die einheitliche Normierung auf den Stoff para-H0-MBT wird im Folgenden nur der Ausdruck K_i verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Gleichungen ändert sich für LH und ER entsprechend Gl. (6-6) bzw. (6-7):

$$r_j^{LH} = k_j \left(\frac{K_i x_i}{K_{H_2} x_{H_2} + \sum K_i x_i} \right)^{n_i} \left(\frac{K_{H_2} x_{H_2}}{K_{H_2} x_{H_2} + \sum K_i x_i} \right)^m \quad (6-6)$$

bzw.

$$r_j^{ER} = k_j \left(\frac{K_i x_i}{\sum K_i x_i} \right)^{n_i} (P_{H_2})^m \quad (6-7)$$

6.1.2 Gleichungssystem

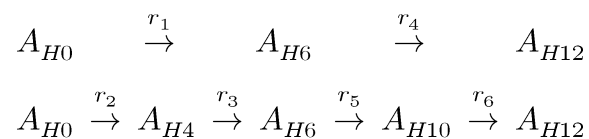
Im Folgenden sollen die Reaktionsgleichungen für den Wasserstoffverbrauch sowie für die modellrelevanten MBT-Komponenten hergeleitet werden. Beide Gleichungssysteme können separat betrachtet werden und haben einen unterschiedlichen Verwendungszweck.

MBT-Komponenten

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i lässt sich dabei gemäß Gl. (2-4) und (2-5) im Rahmen der Reaktorbilanzierung berechnen:

$$R_i = \frac{dx_i}{dt} = \sum \alpha_{ij} r_j \quad (6-8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j lässt sich dabei durch einen geeigneten formalkinetischen Ansatz (siehe Kapitel 2.2.3) abbilden, wobei sich die stöchiometrischen Koeffizienten aus dem Reaktionsnetzwerk ableiten lassen (siehe Kapitel 2.2.2). Das Reaktionsnetzwerk, welches die Beobachtungen in Kapitel 4.3 möglichst treffend abbildet, lässt sich wie folgt formulieren:



Hierbei werden lediglich die Hinreaktionen berücksichtigt, da MBT bei den betrachteten Bedingungen stets vollständig hydriert wurde. Die Koeffizienten-Matrix ergibt sich entsprechend aus der Stöchiometrie der Reaktionen.

$$\begin{array}{c|cccccc} & j: & r_1 & r_2 & r_3 & r_4 & r_5 & r_6 \\ \hline i: & & & & & & & \\ H0 & & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H4 & & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ H6 & & 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ H10 & & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ H12 & & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{array}$$

Die molare Zusammensetzung x_i einer MBT-Komponente i lässt sich gemäß (6-9) als Integral von R_i über die Reaktionszeit t darstellen. Anhand der Faktoren aus eingesetzter Katalysatormasse m_{kat} und Eduktmenge n_{H0} wird R_i normiert. Anhand der Normierung sind die Reaktionen unabhängig von der Einwaage der Einsatzstoffe und werden somit vergleichbar gemacht. Die Reaktionszeit t kann anschließend zu der normierten Reaktionszeit t_N zusammengefasst werden und hat die Einheit $s g_{kat} mol_{H0}^{-1}$ (siehe (6-10)).

$$x_i = \frac{m_{kat}}{n_{edukt}} \sum_j \int R_j dt \quad (6-9)$$

$$x_i = \sum_j \int \alpha_{ij} r_j dt_N \quad (6-10)$$

Während diversen Experimenten wurden GC-Proben gezogen, wodurch Konzentrationsprofile aller relevanten Komponenten im Reaktionsverlauf abgeleitet werden konnten. Die berechneten Zusammensetzungen x_i^{calc} der MBT-Komponenten i kann anschließend den experimentell gemessenen Konzentrationsprofilen x_i^{exp} aller Komponenten i gegenübergestellt werden, welche ebenfalls als Funktion von t_N aufgetragen werden müssen. Die Gegenüberstellung dieser Größen wurde zur Parameterbestimmung herangezogen.

Der molare Anteil x_i einer MBT-Komponente i ist im gegebenen Fall auf die molare Menge n_{H_0} der Komponente H0-MBT bezogen, die als Edukt eingesetzt wurde. Dies ist zulässig, da die Molmenge ($\sum \alpha_{ij} = 0$) von MBT während der Hydrierreaktion erhalten bleibt. Die Molekülmasse nimmt jedoch im Hydrierverlauf zu. Die Masse als Bezugsgröße ist zwar nicht falsch aber nicht zielführend für die Modellierung.

Wasserstoff

Der Wasserstoffpartialdruck wird während der Reaktion konstant gehalten und kann im gegebenen Fall als Reaktionspartner separat berücksichtigt werden, worauf im Folgenden eingegangen werden soll.

Für die Bildung von vollhydrierten Benzolring-Derivaten werden jeweils drei H_2 Moleküle benötigt, wie es bei der Reaktion r_1 und r_4 der Fall ist. Dagegen ist für die Bildung und die Folgereaktion von teilhydrierten Cycloolefin-Derivaten entsprechend zwei bzw. ein Molekül(e) Wasserstoff notwendig, wie es bei der Reaktion r_2 und r_5 bzw. bei der Reaktion r_3 und r_6 der Fall ist. Die Stöchiometrie-Matrix von Wasserstoff sieht wie folgt aus:

$j:$	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
$i:$						
H_2	-3	-2	-1	-3	-2	-1

Da der Wasserstoff während der Hydrierreaktion kontinuierlich verbraucht wird ($\sum \alpha_{H_2j} = -12$), muss dieser von außen zugeführt werden. Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für Wasserstoff wurde gemäß (6-11) aus den bereits bekannten Reaktionsgleichungen r_j hergeleitet.

$$R_{H_2} = (3r_1 + 2r_2 + r_3 + 3r_4 + 2r_5 + r_6) \quad (6-11)$$

Die in LOHC gebundene spezifische Wasserstoffmenge x_{H_2} ergibt sich aus dem Integral von R_{H_2} und kann anhand der allgemeinen Gaskonstante R_A sowie Druck und Temperatur bei Normbedingungen in den spezifischen Volumenstrom v_{H_2} umgerechnet werden.

$$x_{H_2} = \int R_{H_2} dt_N \quad (6-12)$$

$$v_{H_2} = \frac{R_A T_N}{P_N} x_{H_2}^{calc} \quad (6-13)$$

Der spezifische Wasserstoffverbrauch der Reaktion v_{H_2} entspricht dem Integral der Katalysatorproduktivität TOF über dem Reaktionsverlauf.

Während diverser Experimente wurde Wasserstoff mittels eines Massflow Controller (MFC) druckgeregelt in den Reaktionsraum dosiert. aufgezeichnet. Der Dosierstrom wurde kontinuierlich während der Reaktion mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ gemessen. Der Wasserstoffverbrauch ist unabhängig von der Datenbasis der GC-Proben, welche die Basis der Modellierung bilden. Der gemessene und der berechnete Wasserstoffverbrauch $v_{H_2}^{exp}$ bzw. $v_{H_2}^{calc}$ können somit für eine aussagekräftige Validierung des Kinetik-Modells gegenübergestellt werden.

Die zugehörigen Einheiten der relevanten Größen des Gleichungssystems sind in Tab. 6-1 dargestellt.

Tab. 6-1. Übersicht über die Einheiten der wichtigsten Variablen des Gleichungssystems und deren Bedeutung

Variable	Einheit	Bedeutung
x_i	$mol_i mol_{H_0}^{-1}$	Molenanteil der Komponente i im Reaktionsgemisch
t_N	$s g_{kat} mol_{edukt}^{-1}$	normierte Reaktionszeit
R_i	$mol_i s^{-1} g_{kat}^{-1}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i (entspricht TOF)
r_j	$mol_i s^{-1} g_{kat}^{-1}$	Katalysatorspezifische Geschwindigkeit der Reaktion j
k_j	$mol_i s^{-1} g_{kat}^{-1}$	Katalysatorspezifischer Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion j
K_i	–	Relativer Adsorptionskoeffizient von Stoff i bezogen auf para H0-MBT
n_i	–	Reaktionsordnung bezüglich Stoff i
v_{H_2}	$Nm_{H_2}^3 mol_{H_0}^{-1}$	Spezifischer Wasserstoffvolumenstrom bei Normbedingungen

Die Berechnungen basieren im Unterscheid zu den Beobachtungen in Kapitel 4 auf der Normierung bezüglich Katalysatormasse [g_{kat}] und Molmenge [mol_{edukt}] statt Masse [g_{edukt}] des eingesetzten Eduktes. Das Vorgehen ist der dargelegten mathematischen Herleitung in Kapitel 6.1.2 geschuldet, um im Folgenden die Vergleichbarkeit zwischen modellierten und experimentellen Daten gewährleisten zu können.

6.1.3 Startparameter

In Summe sind zur Beschreibung des dargestellten Gleichungssystems 47 Parameter notwendig. Tab. 6-2 liefert eine Übersicht über die notwendigen Parameter und die Grundlage zur Bestimmung der verwendeten Startparameter für die anschließende numerische Beschreibung der Kinetik in Kapitel 6.2.

Wie bereits erwähnt, erfordern numerische Verfahren gute Startwert für die Parameterschätzung, welche erst ermittelt werden mussten. Die Startwertschätzung erfolgte manuell und wird in Kapitel 6.2.1 erläutert. Durch folgende vereinfachende Annahmen konnte der gesuchte Parametersatz auf 18 Parameter (siehe grau hinterlegte Zahlenwerte in Tab. 6-2) reduziert werden, sodass im Folgenden nur diese manuell angepasst werden mussten.

Annahmen und Vereinfachungen

Basierend auf der Kenntnis der kinetischen Einflussfaktoren konnten Erfahrungswerte in Form von Rahmenbedingungen in den Startparametern verarbeitet werden. Diese Rahmenbedingungen führten zu einer erheblichen Vereinfachung des Modells. Hierbei wurden die dokumentierten Beobachtungen zu gut dokumentierten Modellsystemen (siehe Kapitel 2.4.2) und die Untersuchungen zum Stoffsystem MBT (siehe Kapitel 4) berücksichtigt. Ausgehend vom ursprünglichen Modell-Ansatz, konnte die Anzahl der gesuchten Startparameter mit Hilfe folgender Annahmen auf 18 unbekannte Parameter reduziert werden:

- Die Adsorptionsstärke der MBT-Isomere ist verschieden. Das Verhältnis ist für alle Hydrierstufen gleich.
- Die Adsorptionsstärke von H0, H6 und H12-MBT nimmt mit der Hydrierstufe ab. Das Verhältnis ist für alle Isomere gleich. Die Ergebnisse der HPLC-Messungen wurden als Startparameter hinterlegt.
- Die Adsorptionsstärke von H4 und H10 ergibt sich aus dem Kurvenverlauf der Konzentrationsprofile:
H4 adsorbiert schwächer als H0 und schwächer als H6. H10 adsorbiert schwächer als H6 aber stärker als H12. Die Adsorptionsstärke der teilhydrierten Aromaten-Ringe ist vergleichbar groß und gilt für alle Isomere gleichermaßen.

Tab. 6-2. Übersicht der 47 notwendigen Parameter, die zur Beschreibung des Kinetik Modells notwendig sind. Dieser Parametersatz wurde als Startwert für die Parameterschätzung verwendet.

Geschwindigkeitskoeffizienten k_j für Reaktion j				
k_j	j	MBT		
		para	meta	ortho
	1	1 (=0,08)	0,77^B	0,54^B
	2	0,30	0,77 · 0,30	0,54 · 0,30
	3	8000	0,77 · 8000	0,54 · 8000
	4	0,50	0,77 · 0,50	0,54 · 0,50
	5	0,2	0,77 · 0,20	0,54 · 0,20
	6	2000	0,77 · 2000	0,54 · 2000
relatives Adsorptionsvermögen K_i für Komponente i				
K_i	i	MBT		
		para	meta	ortho
	H0	1	1,25^B	1,95^B
	H4	0,32	1,25 · 0,32	1,95 · 0,32
	H6	0,41^A	1,25 · 0,41	1,95 · 0,41
	H10	0,32	1,25 · 0,32	1,95 · 0,32
	H12	0,14^A	1,25 · 0,14	1,95 · 0,14
		Wasserstoff		
	H ₂	6 10⁻⁶		
Reaktionsordnung n_i bzw. m_i bezüglich Stoff i				
n_i bzw. m_i	i	MBT		
		para	meta	ortho
	H0	0,6^C	0,9	0,6
	H4	4,0	3,2	2,1
	H6	2,9	2,3	1,5
	H10	4,0	3,2	2,1
		Wasserstoff		
	H ₂	1,3^A		

^A Experimentelle Daten (Adsorptionsvermögen siehe Tab. 4-4 und Reaktionsordnung bezüglich H₂ siehe Kapitel 4.5.2)

^B Literatur Daten (Adsorptions- und Kinetik-Daten von Xylol Isomeren siehe Tab. 2-3)

^C Berechnungsbasis für die Reaktionsordnung der übrigen Stoffe i (ausgehend von Proportionalitätsannahme $K_i \sim \frac{1}{n_i}$ mit Proportionalitätsfaktor F=2)

- Die Reaktionsordnung ist indirekt proportional zur relativen Adsorptionsstärke. Die Reaktionsordnung aller Stoffe i konnte somit ausgehend von der Schätzung einer Stoffes (siehe grau hinterlegter n_i -Wert in Tab. 6-2) und der Kenntnis der relativen Adsorptionsstärken berechnet werden.
- Die Reaktionsordnung hinsichtlich Wasserstoff wurde anhand vorliegender experimenteller Daten bestimmt. Das Ergebnis wurde als Startparameter hinterlegt.
- Die Größenordnung der Geschwindigkeitskoeffizienten einzelner Reaktionen konnten ausgehend vom para-Isomer abgeleitet werden. Dazu wurden Erfahrungswerte aus der Publikation [77] sowie Kapitel 4.3 herangezogen. Das Verhältnis gilt für alle drei Isomere gleichermaßen.

6.2 Parameterbestimmung

Die Vorgehensweise bei der Entwicklung eines kinetischen Modells wurde in Abb. 6-2 schematisch dargestellt. Ein kinetisches Modell ist gemäß Gl. (2-10) eine Funktion der Parametervariablen \mathbf{p} und der Prozessvariablen \mathbf{x} . Die Modellfunktion stellt in diesem Fall eine zeitliche Ableitung der Prozessvariablen dar und verknüpft diese miteinander in Form einer DGL. Sind gute Startwerte bekannt, kann anhand der kinetischen Parameter das Modell gelöst werden. Aus der Lösung des DGL System ergibt sich der zeitliche Verlauf der Prozessvariable x_i^{calc} .

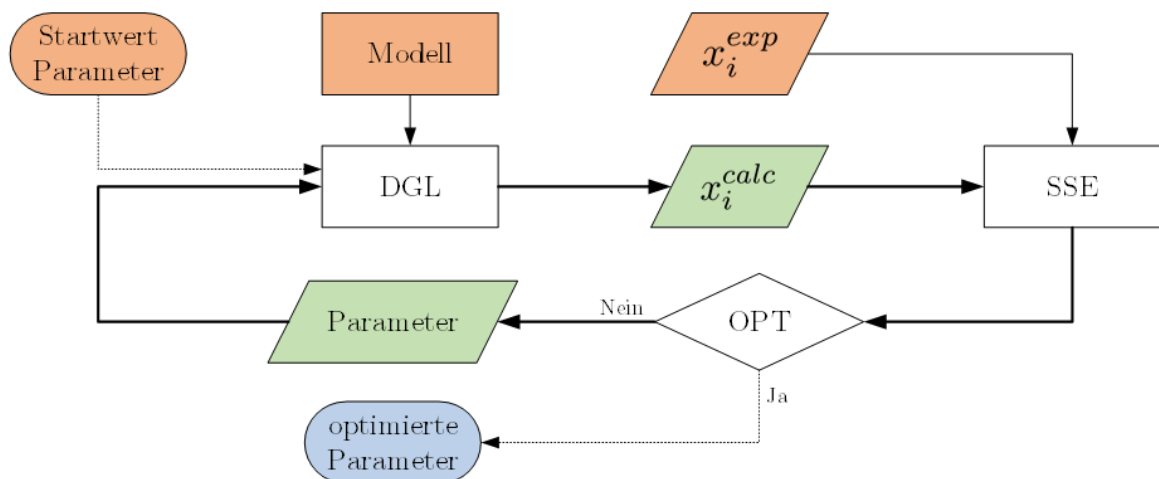


Abb. 6-2. Schema der iterativen Bestimmung der optimalen Parameter eines kinetischen Modells.

Die berechnete Prozessvariable x_i^{calc} wird anschließend mit den experimentell bestimmten Daten gemäß Gl. (2-11) verglichen. Insofern die berechneten und experimentellen Werte voneinander abweichen, werden anhand des Optimierungsalgorithmus neue Parametervariablen derart bestimmt, sodass die experimentellen Daten besser vom Modell abgebildet werden können. Entsprechend

werden die Parameter iterativ variiert, bis ein Minimum des SSE gefunden werden konnte. Der Optimierungsalgorithmus bestimmt also einen optimalen Parametersatz für das gegebene Modell, das die experimentellen Daten so gut wie möglich abzubilden vermag.

Für das dargestellte Optimierungsverfahren sind als Vorgabe Modellfunktion, Startwert-Parameter sowie Experimentaldaten gefordert die in Abb. 6-2 durch orange Felder gekennzeichnet sind. Die grün gekennzeichneten Felder werden iterativ durch den Lösungsalgorithmus berechnet. Der optimale Parametersatz (blau gekennzeichnet) ist das Ergebnis der Optimierung.

Zur Modellfindung wurden die zwei aufgeführten Reaktionsmechanismen nach LH und ER an die experimentellen Daten gefittet. Angesichts des Druckniveaus der Reaktion (>50 bar) verläuft die Hydrierreaktion bevorzugt nach dem LH-Mechanismus. Dieses Verhalten wurde bereits von Le Page et al. [44] beobachtet und konnte im Rahmen dieser Arbeit durch den eindeutigen Fit bestätigt werden. Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich auf die Modellierung basierend auf dem LH-Mechanismus eingegangen.

6.2.1 Diskrete Bestimmung nach EULER

Da es sich hierbei um ein komplexes Modell basierend auf 47 Parametern handelt, ist Vorsicht bei der Auswahl der Startparameter geboten. Um die Empfindlichkeit des Modells auf die einzelnen Parameter untersuchen zu können, wurde zunächst ein diskretes Kinetik-Modell der Hydrierreaktion aufgebaut. Das EULER-Verfahren ermöglichte im Rahmen dieser Arbeit die Visualisierung des Modellverhaltens und wurde in Excel tabellarisch gemäß Gl. (2-12) aufgebaut.

Ausgehend von einer Anfangszusammensetzung x_i t_k zum Zeitpunkt t_k konnte mithilfe der lokalen Steigung $\Delta x_i(t_k)/\Delta t$ der Funktion am Punkt (x_i, t_k) und der Schrittweite Δt der folgende Wert $x_i(t_{k+1})$ zum Zeitpunkt t_{k+1} für jede einzelne Komponente i beschrieben werden. Die lokale Steigung entspricht dem Ausdruck für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i gemäß Gl. (6-8) und bietet nach k diskreten Schritten eine gute Näherungslösung zur Darstellung der Konzentrationsverläufe einzelner Komponenten des LOHC-Systems für kleine Δt .

Die Variation der Modellparameter erfolgte manuell. Die diskret berechneten Daten konnten auf diese Weise effizient untersucht und qualitativ mit den experimentellen Daten verglichen werden. Die mit EULER ermittelten Modellparameter wurden anschließend als Startparameter für die numerische Berechnung eines optimalen Parametersatzes in Kapitel 6.2.2 verwendet. Wie bereits in Kapitel 6.1.3 beschrieben konnten die Parameter anhand von detaillierten Beobachtungen (siehe Kapitel 4) und Erfahrungswerten aus Literatur (siehe Kapitel 2.4.2) und eigenen Experimenten (siehe

Kapitel 4.7) eingegrenzt werden. Durch vereinfachende Annahmen konnte die Anzahl der zu variierenden Parameter vom 47 auf 18 Parameter reduziert werden. Dieses Näherungsverfahren hat schließlich die manuelle Optimierung der Startparameter im Rahmen des diskreten EULER-Verfahrens ermöglicht.

6.2.2 Iterative Bestimmung mit MATLAB

Auf Basis der diskret ermittelten Startparameter wurde eine numerische Lösung des Kinetik-Modells mittels MATLAB durchgeführt.

Als Optimierungsalgorithmus wurde `fminsearch(optfun,para0)` verwendet. Als Zielfunktion `optfun` wurde die SSE-Gleichung (2-11) hinterlegt. Es wurden die 47 Startparameter `para0` vorgegeben, welche vorab im EULER Verfahren manuell ermittelt werden konnten. Die Parameter wurden schrittweise optimiert. In jedem Iterationsschritt musste das DGL-Systems des aufgestellten Kinetik-Modells basierend auf den schrittweise optimierten Parametern gelöst und die berechneten $x_i(t)$ Werte mit den gemessenen Werten verglichen werden.

Als DGL-Lösungsalgorithmus wurde `ode45(odefun,t_step,x0)` verwendet. Es wurde die Zusammensetzung `x0` zum Zeitpunkt 0 sowie der Zeitvektor `t_step` mit definierter Schrittweite vorgegeben. Als Zielfunktion `odefun` wurde das hergeleitete DGL-Gleichungssystem des LH-Mechanismus hinterlegt. Anhand der Optimierungsfunktion wurde der Ergebnisvektor des Gleichungssystems $x_i^{calc}(t_{step})$ schrittweise an die gemessenen GC-Werte $x_i^{meas}(t)$ durch Optimierung der Startparameter angepasst. Zur Berechnung des SSE wurden zusammengehörende Werte zur entsprechenden Zeit t verglichen. Für den Fall einer erfolgreichen Optimierung wurde als Abbruchkriterium eine Toleranz kleiner 10^{-3} definiert, die innerhalb von 10000 Iterationsschritten erreicht werden muss.

6.3 Model Fit und Parameterdiskussion

Die Parameteroptimierung mittels MATLAB wurde erfolgreich mit Hilfe der in Tab. 6-2 dargestellten Startparameter mit einem RMSE-Wert von $3,76 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt. Das Ergebnis des Model-Fits kann aus Abb. A1-31 im Anhang entnommen werden. Es wurden die berechneten Konzentrationsprofile den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die Konzentrationsverläufe der wesentlichen Komponenten (Detailstufe D2) konnten aus Sicht der vorliegenden Datenbasis mit geringen Abweichungen kleiner 5 % abgebildet werden. Es sind lediglich Abweichungen in Konzentrationsverlauf von H4-MBT erkennbar, die in erster Linie auf die vereinfachenden Annahmen des Modells zurückzuführen sind. Hier wurde die Reaktion von H4 zu H6 als Summe aller H4- bzw. H6-Komponenten eines Isomers

zusammengefasst. Die Parallelreaktion von H0 über H4 zu H6 ist ein wichtiger Reaktionsschritt, wie sich im Folgenden bei der Parameterdiskussion zeigen wird.

Die optimierten Parameter sind im Anhang in den Tab. A1-17 bis Tab. A1-25 angegeben. Die Parameter sind jeweils in Form von Koeffizientenmatrizen für die drei MBT-Isomere para, meta und ortho und die folgenden zugehörigen Parametersätze dargestellt:

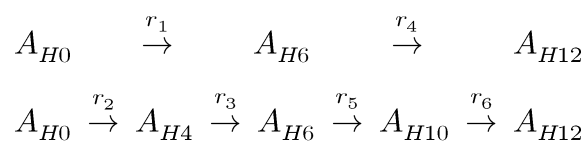
- Geschwindigkeitskoeffizienten k_j für die 6 Reaktionen j
- Adsorptionskoeffizienten K_i für die 5 Komponenten i
- Reaktionsordnung n_i für die 4 relevanten Komponenten i

Der Aufbau der dargestellten Koeffizientenmatrizen soll anhand von Abb. 6-3 für die anschließende Parameterdiskussion erläutert werden.

k_j	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
1,00	0,08	0,03	270	0,03	0,01	157
0,08	1	0,38	3258	0,41	0,17	1899
0,03		1	8667	1,10	0,46	5053
270			1	0,00	0,00	0,58
0,03				1	0,42	4605
0,01					1	10884
157						1

Abb. 6-3. Darstellung einer Koeffizientenmatrix am Beispiel des Parametersatz für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_j der 6 Reaktionen ausgehend vom para-Isomer.

Die eigentliche Koeffizientenmatrix ist grundsätzlich symmetrisch aufgebaut und farbig hinterlegt. Im Fall von k_j hat die Matrix die Dimension $(j \times j)$ und beinhaltet in der oberen Hälfte die Quotienten der j optimierten Parameter für das para-Isomer. Oberhalb und links der Koeffizientenmatrix ist jeweils der tatsächliche Parametersatz von k_j dargestellt. Die Parameter in Spalte r_1 bis r_6 werden jeweils auf den Parameter in Zeile 1 bis 6 bezogen. Somit beinhaltet Zeile 1 der Matrix die Quotienten von Parameter k_j der Reaktionen r_1 bis r_6 bezüglich k_1 von Reaktion 1. Die Zeile 2 die Quotienten bezüglich k_2 usw. Die Koeffizientenmatrix liefert somit die nötige Übersicht über das Größenverhältnis der Parameter und das dargestellte Reaktionsnetzwerk:



Die Koeffizientenmatrizen von K_i und n_i sind im Gegensatz zu k_j abhängig von Stoff i und nicht von Reaktion j . Der Aufbau ist jedoch identisch. Der eingerahmte Wert an

der linken oberen Ecke der Matrix ist der Vergleichsfaktor, der die Parameter k_j , K_i und n_i für die jeweiligen Isomere ins Verhältnis setzt. Da sich sämtliche Vergleichsfaktoren auf das para-Isomer beziehen ist der dargestellte Wert in Abb. 6-3 für das selbe Isomer gleich Eins.

Geschwindigkeitskoeffizienten k_j und Reaktionsordnung n_i

Das Ergebnis der Parameteroptimierung bestätigt in erster Linie das angenommene Verhältnis der Geschwindigkeitskoeffizienten der parallel ablaufenden Isomer-Reaktionen. Das Verhältnis nimmt wie vorhergesagt in der Reihenfolge von para über meta zu ortho ab. Die Reaktion r_1 von para-H0 zu para-H6 hat einen Wert von 0,08. Die Reaktion ausgehend von meta bzw. ortho ist jeweils um den Faktor 0,93 bzw. 0,55 langsamer.

Ausgehend von der Koeffizientenmatrix der jeweiligen Isomere bestätigen sich die Größenordnungen der k_j -Werte der jeweiligen Reaktionen r_1 bis r_6 . Im direkten Isomer-Vergleich ist auffällig, dass vor allem das meta-Isomer verstärkt über die teilhydrierte Stufe H4 (r_2) verläuft. Jedoch ist die Reaktion r_1 stets dominierend. Der k_2 -Wert ist um Faktor 0,42 kleiner als k_1 . Das para-Isomer liegt mit einem Faktor von 0,38 in derselben Größenordnung, wobei meta mit einem Faktor von 0,18 deutlich weniger H4 ausbildet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der vergleichbaren Reaktion r_4 von H6 zu H12 bzw. der Reaktion r_5 von H6 zu H10 fallen deutlich niedriger aus im Vergleich zu r_1 bzw. r_2 . Gleichzeitig ist die Reaktionsordnung bezüglich H6 bzw. H10 größer im Vergleich zu H0 und H4, sodass die Geschwindigkeit der Reaktion nicht unbedingt niedriger ausfallen muss. Auch bei der Hydrierung des zweiten MBT-Ringes ist die vollständige Ringhydrierung dominierend. Jedoch ist der k_5 Wert der Bildungsreaktion von H10 deutlich präsenter als die Bildungsreaktion von H4. In diesem Fall reagiert das ortho-Isomer verstärkt über die teilhydrierte Stufe H10. Der k_5 -Wert für ortho ist nunmehr um den Faktor 0,69 kleiner als k_4 . Für para bzw. meta fällt der k_5 -Wert der vergleichbaren Reaktion um einen Faktor 0,51 bzw. 0,48 niedriger aus als k_4 . Die Auswertung der Hydrierversuche bestätigen, dass während der Hydrierung von para-MBT vergleichsweise viel H4 und bei ortho-MBT vergleichsweise viel H10 nachgewiesen werden konnte.

Entsprechend den Literaturangaben erfolgt die Hydrierung von teilhydriert aromatischen Ringen wie H4 bzw. H10 sehr schnell. Die H4-Verbrauchsreaktion r_2 ist um den Faktor 8000 bis 40000 höher als die H4-Bildungsreaktion r_3 . Hier ist jedoch zu beachten, dass sich die Reaktionsordnung bezüglich H4 (siehe r_3) deutlich von der Reaktionsordnung bezüglich H0 (siehe r_1 und r_2) unterscheidet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten sind somit nicht direkt vergleichbar. Dasselbe gilt für Reaktion r_4 und r_5 die jeweils die gleiche Reaktionsordnung bezüglich H6 haben, jedoch nicht mit r_6 verglichen werden dürfen, da die Reaktionsordnung bezüglich H10

deutlich von der Reaktionsordnung bezüglich H6 abweicht. Nichtsdestotrotz lässt sich die niedrige Konzentration an teilhydrierter H4- bzw. H10-Stufe durch die schnelle Verbrauchsreaktionen r_3 bzw. r_6 erklären. Vergleichsweise hohe Wert für k_j und n_i , begründen die Geschwindigkeit sowie die hohe Konzentrations-abhängigkeit der Reaktion.

Adsorptionskoeffizienten K_i

Die relative Adsorptionsfähigkeit K_i nimmt wie vorhergesagt in der Reihenfolge von para über meta zu ortho zu. Somit lässt sich auch die Annahme bestätigen, dass sich die kinetisch begünstigten para-Isomere angesichts der begrenzten Katalysatoroberfläche gegen die langsam reagierenden Isomere meta und ortho behaupten müssen.

Die Adsorptionsfähigkeit b_i von meta-H0-MBT ist um den Faktor 1,27 größer als die von para-H0-MBT. Der Faktor entspricht hierbei dem K_i -Wert. Der K_i -Wert von ortho-H0-MBT liegt bei 1,36. Ausgehend von der Koeffizientenmatrix der jeweiligen Isomere wird die Größenordnungen der vorhergesagten K_i -Werte durch das Modellergebnis durchgehend bestätigt. Die Adsorptionsfähigkeit nimmt wie bereits angenommen in der Reihenfolge von H0, H6 zu H12 ab. Die Adsorptionsfähigkeit der teilhydrierten Hydrierstufen H4 bzw. H10 liegt jeweils unterhalb von H0 oder H6, jedoch oberhalb von H12.

$$b_{H0} > b_{H6} > b_{H4} \geq b_{H10} > b_{H12}$$

Auffällig ist hierbei der Zusammenhang zwischen der Reaktionsordnung n_i und dem Adsorptionskoeffizienten K_i . Wie im Folgenden dargestellt wird auch diese Annahme im Wesentlichen bestätigt.

Proportionalität von n_i und K_i

In Abb. 6-4 ist die Abhängigkeit von K_i und n_i dargestellt. Die ursprüngliche Annahme der indirekten Proportionalität war insofern gerechtfertigt, da die Reaktionsordnung und somit die Konzentrationsabhängigkeit einer Komponente i mit abnehmender Adsorptionsstärke derselben Komponente erhöht wird. Der tatsächliche Umrechnungsfaktor F liegt jedoch im ungefähren Streubereich von 0,5 bis 1,5.

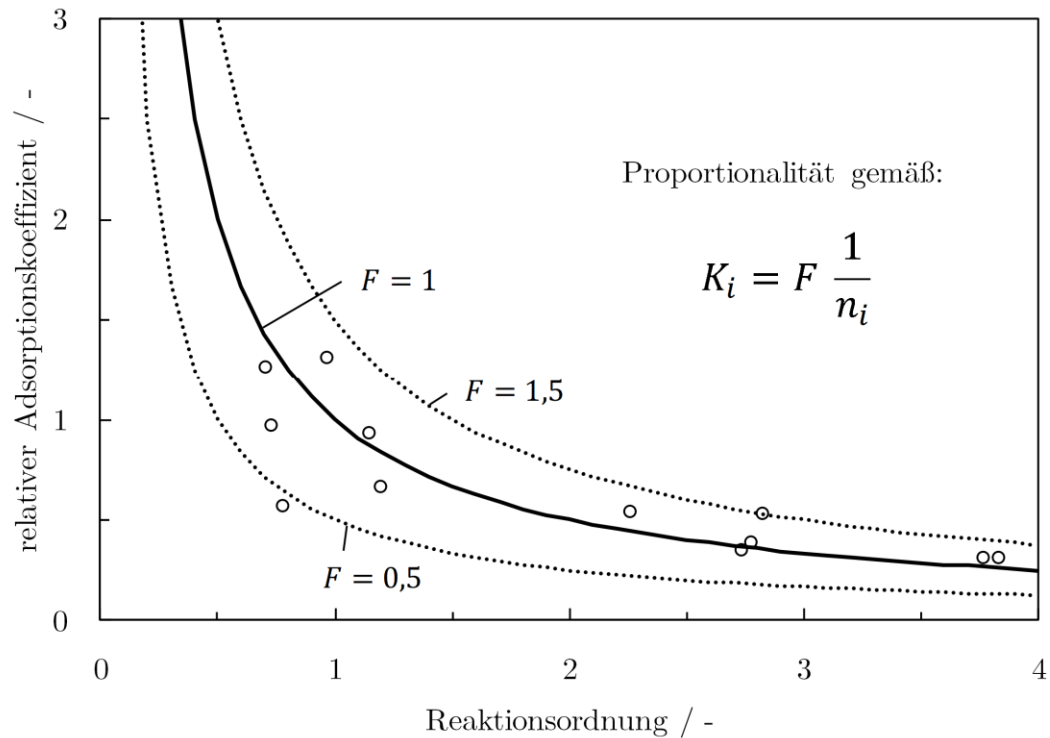


Abb. 6-4. Abhängigkeit zwischen Reaktionsordnung n_i und relativer Adsorptionsfähigkeit K_i . Die gegenübergestellten Parameter K_i und n_i sind mit Kreisen gekennzeichnet. Die Linien stellen den Funktionsverlauf der dargestellten Umkehrfunktion mit dem Faktor $F=0,5$, $F=1$ und $F=1,5$ dar.

Bewertung der Datenbasis

Ausgehend von 11 betrachteten Komponenten gemäß Detailstufe D2 und etwa 10 Probenahmen pro Reaktion stand eine Datenbasis von durchschnittlich 110 Datenpunkten für die Modellierung zu Verfügung. Bei 47 Parameter standen für den Fit je Parameter etwa 2,3 Datenpunkte zur Verfügung. Der Umfang der GC-Datenbasis ist durchaus knapp, doch die Qualität der Daten ist hochwertig.

Die Raman-Messung bot an dieser Stelle die Möglichkeit bei den gegebenen Randbedingungen die Datenbasis um den Faktor 100 zu vergrößern. Des Weiteren bot die nicht-invasive Raman-Messung den verfälschenden Einfluss der Probenentnahme (vgl. Kapitel 4.5.4) zu vermeiden. Jedoch wurde im Rahmen dieser Arbeit wissentlich darauf verzichtet das Kinetik-Modell an die Raman-Daten zu fitten. Grund dafür ist zum einen die mangelnde Qualität der hervorgesagten Raman-Daten, bedingt durch die niedrige Signalintensität und messtechnische Schwankungen bzw. Störsignale. Nichts desto trotz ist ein Auszug der vorhergesagten Konzentrationsprofile in Abb. A1-28 im Anhang zu finden, die auf den in-situ aufgenommenen Raman-Daten basieren.

6.4 Validierung des Modells

Die Validierung der Aussagekraft der durchgeführten Parameteroptimierung wurde anhand der Wasserstoffverbrauchsmessung durchgeführt. Die H_2 -Verbrauchskurven wurden reaktionsbegleitend aufgenommen und sind unabhängig von den gezogenen GC-Proben auf denen der Model-Fit basiert. Anhand der Modellparameter wurde der H_2 -Verbrauch numerisch ermittelt mittels der Differenzialgleichung (6-11).

Der normierte Wasserstoffverbrauch (vgl. TOF) ist abhängig von Druck und Temperatur. Dieser wurde bei 50 und 100 bar gemessen und lag durchschnittlich bei etwa $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{kat}}^{-1}$ (siehe auch Abb. 4-6). Aus dem Integral des gemessenen Wasserstoffvolumenstroms ergibt sich eine H_2 -Menge zu etwa $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3$ pro Gramm des eingesetzten H0-MBT bzw. $0,14 \text{ Nm}^3$ pro mol eingesetztes H0-MBT, die zur vollständigen Hydrierung benötigt werden. Diese Menge entspricht dem Integral der Katalysatorproduktivität TOF und ist unabhängig von jeglichen Reaktionsbedingungen.

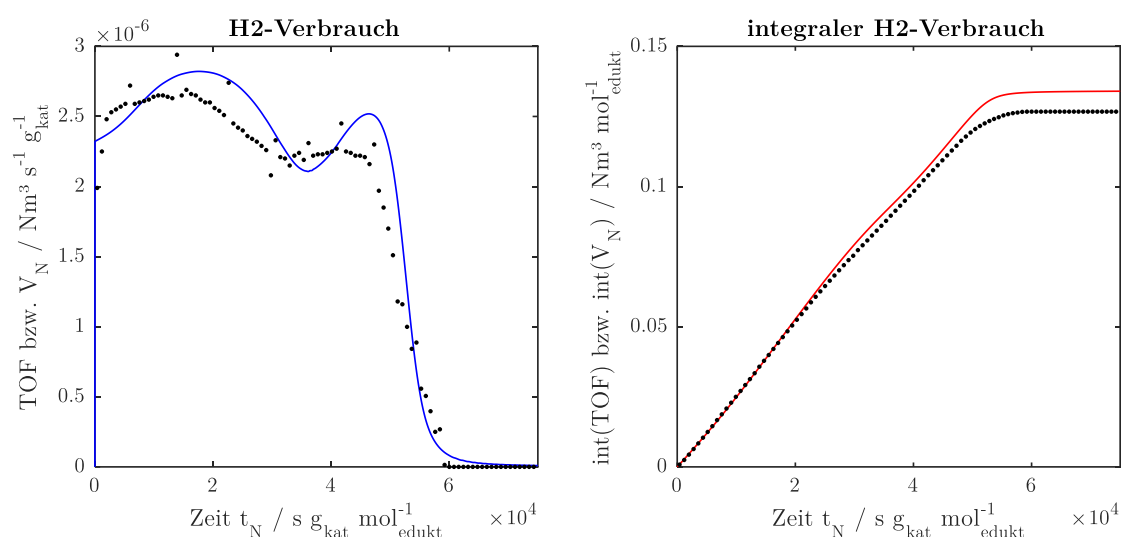


Abb. 6-5. Ergebnis der Validierung zum molbasierten Modell mit $\text{RMSE}=7,73 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken das Modellergebnis.

Die Validierung des gemessenen und berechneten Wasserstoffverbrauchs gemäß Abb. 6-5 (links) bestätigt im Wesentlichen den charakteristischen Wasserstoffverbrauch der Reaktion, die im Reaktionsverlauf zwei Maxima durchläuft. Die Modellwerte weisen eine durchschnittliche Abweichung von 13 % auf und fallen tendenziell höher aus. Die Genauigkeit der Wasserstoffverbrauchsmessung lag bei $\pm 10 \%$, wobei die Ungenauigkeit der Vorhersage um 3 % höher ausfällt.

Der charakteristische Verlauf des Wasserstoffverbrauchs wurde bereits in Kapitel 4.4 behandelt. Zudem ist die parallel zur vollständigen Ringhydrierung (H0 zu H6 bzw. H6 zu H12) verlaufende Teilhydrierung über die Zwischenstufen H4 bzw. H10 eine wichtige

Reaktion. Das ist auch dem Verlauf der Wasserstoffverbrauchskurve (TOF) in Abb. 6-5 (links) zu entnehmen. Der Verlauf über die zwei Maxima ist auf die Konzentrationsverläufe von H4 bzw. H10 zurückzuführen, die jeweils für das erste bzw. zweite Wasserstoffverbrauchsmaximum verantwortlich sind. Der Reaktionsweg über die teilhydrierten Zwischenstufen ist der kinetisch günstigere Weg, da die jeweiligen Reaktionen sehr schnell verlaufen verglichen mit der vollständigen Ringhydrierung. Die Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen Wasserstoffverbrauchsmaxima sind wie bereits beim Model-Fit mit der vereinfachenden Annahme zu begründen, dass H4, H6 und H10 als die Summe der jeweiligen Komponenten betrachtet wurden.

Bezüglich des Niveauunterschieds zwischen dem ersten und zweiten Maximum liefert das vereinfachte Modell keine eindeutige Erklärung. Die Bildungsreaktionen sowie die Verbrauchsreaktionen von H6-MBT haben unterschiedliche Reaktionsordnungen und sind somit nicht vergleichbar basierend auf ihren Geschwindigkeitskoeffizienten. Ein möglicher Grund für das vergleichsweise hohe Niveau des ersten Maximums wäre die überwiegende Hydrierung des einfach substituierten Seitenrings (SR). Im zweiten Schritt wäre Hydrierung des methylierten Hauptringes (HR) denkbar. Die Reaktion des zweifach substituierten Ringes erfolgt, wie bereits in Kapitel 4.3 dargelegt, langsamer und könnte für das niedrigere Niveau des Wasserstoffverbrauchs verantwortlich sein.

Dem integralen Wasserstoffverbrauch $\text{int}(\text{TOF})$ in Abb. 6-5 (rechts) ist zu entnehmen, dass die Summe des verbrauchten Wasserstoffs rechnerisch höher ausfällt als tatsächlich gemessen. Dieses Ergebnis ist der Tatsache geschuldet, dass das Modell die entnommenen GC-Proben nicht berücksichtigt. Die ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten werden somit überschätzt, da die Reaktion rechnerisch schneller abläuft. Dieser Einflussfaktor wurde bereits in Kapitel 4.5.4 betrachtet und ist übersichtlich in Abb. 4-10 dargestellt. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit in-situ Messungen ohne invasive Probenahmen aufgenommen. Diese konnten aber auf Grund der abfallenden Raman-Intensität und der folglich mangelnden Vorhersagequalität nicht zielführend für die Modellierung verwendet werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es die katalytische Hydrierreaktion des Stoffsystems Monobenzyltoluol zu Perhydro-Monobenzyltoluol mittels Raman-Spektrometrie zu untersuchen. Das Raman-System musste kalibriert werden, um die Zusammensetzung des Reaktionssystems in-situ verfolgen zu können. Die destillative Aufbereitung vom Fraktionen des Stoffsystems war die Grundlage für den Erfolg dieser Arbeit. Basierend auf den Destillationsprodukten konnten einerseits die stofflichen Einflüsse der Reaktivsystems untersucht werden. Andererseits konnte die resultierende Varianz der gesammelten Datenbasis für die multivariate Kalibrierung des Raman-Systems genutzt werden. In Summe lässt sich diese Arbeit in Folgende in drei Bereiche unterteilen und anschließend zusammenfassen:

- Untersuchung des Reaktionssystems
- Kalibrierung des Raman-Systems
- Modellierung der Kinetik

Reaktionssystem Monobenzyltoluol

Angesicht der Komplexität des Isomer-Gemisches Monobenzyltoluol konnte das Stoffsystem aus mindestens 21 messbaren Komponenten vollständig identifiziert werden. Ausgehend von den durchgeführten Hydrierversuchen wurde das vorliegende Reaktionsnetzwerk analysiert. Mögliche Reaktionswege konnten basierend auf den Erkenntnissen aus gut dokumentierten Stoffsystemen wie Benzol oder Xylol erklärt werden.

Die Versuchsplanung erfolgte mit dem Ziel maximale Varianz bezüglich der Isomer-Zusammensetzung zu erzeugen. Ausgehend davon konnte vor allem der Einfluss der Isomer-Zusammensetzung auf die Gesamtkinetik der Reaktion untersucht werden. Als weitere kinetische Einflussfaktoren wurden Temperatur, Druck und der Einfluss der invasiven Probenahme auf die Gesamtreaktion untersucht.

Schließlich wurden aus den Erkenntnissen aus Literatur und Experimenten die Notwendigkeit abgeleitet, dass das unterschiedlich starke Adsorptionsvermögen der beteiligten Hydrierstufen für den Verlauf der Reaktion verantwortlich ist. Diese Beobachtungen wurden durch erste kompetitive Flüssig-Adsorptionsmessungen mittels High Pressure Liquid Chromatography (HPLC) qualitativ bestätigt.

Raman-Kalibrierung

Weiterhin wurde ein Raman-System für das Stoffsystem Monobenzyltoluol kalibriert. Die Kalibrierung basiert einzig und allein auf der erzeugten Varianz der Daten, da keine Reinstoffspektren für das Mehrstoffgemisch zugänglich waren.

Um den Kalibrierbereich sowie die Varianz der einzelnen Komponenten zu erhöhen, wurden die Isomere des Ausgangsstoffs Monobenzyltoluol vor der Reaktion mittels Batch-Rektifikation im Pilotmaßstab aufkonzentriert. Die Destillatfraktionen unterschiedlicher Isomeren-Zusammensetzung wurden für Hydrierreaktionen verwendet. Die Kalibrierung wurde mit Hilfe von multivariaten Regressionsmethoden durchgeführt. Dazu wurden Raman-Spektren während den Hydrierreaktionen von Monobenzyltoluol aufgenommen und Analysedaten klassischer GC-Proben gegenübergestellt. Anschließend wurden Kalibriermethoden wie Partial Least Square Regression (PLSR) und Multivariate Curve Resolution (MCR) hinsichtlich ihrer Genauigkeit sowie ihres Potenzials bewertet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zusätzlich die Vorhersage von Zusammensetzungen in Reaktionsgemischen sowie die Vorhersage von Reinstoffspektren aus in-situ aufgenommenen Reaktions-Spektren ermöglicht. Die Raman-Kalibrierung bietet somit die Basis für die nicht-invasive online Messung von Konzentrationsprofilen im Stoffsystem Monobenzyltoluol.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Raman-System interessante Vorteile bietet, insofern eine gute Datenbasis und solide Kalibrierung vorliegt. Jedoch ist das verwendete Raman-System generell sehr empfindlich für äußere Einflüsse und bedarf einer regelmäßigen Kontrolle und Wartung. So führen unerwartete Drifts im Spektralbereich zu Verfälschungen der Datenbasis, die das nachträgliche Datenhandling massiv erschweren. Äußere Temperaturschwankungen sowie Alterungseffekte der Lichtquelle haben einen stark negativen Einfluss auf das Signalniveau.

Kinetik-Modellierung

Abschließend wurde ein kinetischer Modellierungsansatz zur Beschreibung der Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol entworfen. Anhand dieses Kinetik-Modells können die beobachteten Einflussfaktoren über die Modellparameter abgebildet werden.

Im Wesentlichen kann zusammengefasst werden, dass die Adsorption beteiligter Reaktionsteilnehmer einer komplexen Mischung einen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik gängiger aromatischer „LOHC-Systeme“ hat. Dabei erhöht sich die Konzentrationsabhängigkeit der Kinetik einer Komponente indirekt proportional zu ihrer relativen Adsorptionsstärke. Dies ist abhängig von den Reaktionsteilnehmern eines gemischt-aromatischen Systems. Dabei können bisherige Beobachtungen an Modellsystemen wie z.B. Benzol - Cyclohexan auf komplexere Stoffsysteme wie MBT

oder sogar DBT übertragen werden, vorausgesetzt es handelt sich um aromatische Systeme.

Es konnte bestätigt werden, dass Hydrierprodukte von aromatischen Verbindungen mit steigendem Hydriergrad ein abnehmendes Adsorptionsvermögen auf den gängigen Hydrierkatalysatoren aufweisen. Das abnehmende Adsorptionsvermögen ist auf ein zunehmendes Cycloalkan-zu-Aromat-Verhältnis zurückzuführen. Diese Annahme wurde durch HPLC-Messungen sowie durch den mikrokinetischen Ansatz bestätigt. Das Adsorptionsvermögen der auftretenden MBT-Hydrierstufen nimmt in folgender Reihenfolge ab:

$$b_{H0} > b_{H6} > b_{H12}$$

Zudem vermindert ein zunehmender Substitutionsgrad eines Aromaten das Adsorptionsvermögen. Die Anzahl an aromatischen Ringen innerhalb eines Moleküls verstärkt dagegen die Bindung an der Katalysatoroberfläche. Das konnte ebenfalls durch die HPLC-Messung bestätigt werden. Das Adsorptionsvermögen der LOHC-Systeme DBT, DPM und MBT nimmt entsprechend in folgender Reihenfolge ab:

$$b_{DBT} > b_{DPM} > b_{MBT}$$

Die unterschiedlichen Adsorptionsstärken der Komponenten einer LOHC-Mischung legen die Reihenfolge der stufenweise Hydrierreaktion fest. Zuerst reagieren die stark adsorbierenden Komponenten als dominierende Spezies an der Katalysatoroberfläche. Erst bei abnehmender Konzentration kommt es zu einer verstärkten Hydrierung der in der Reihenfolge adsorptionsschwächeren Spezies. Bei der Hydrierreaktion werden somit adsorptionsstarke Edukte erst bei fortschreitender Reaktion durch die hohe Konzentration der adsorptionsschwächeren Produkte verdrängt. Im Umkehrschluss bedeutet es aus Sicht der Dehydrierreaktion, dass adsorptionsschwachen Edukte zunehmend durch adsorptionsstarke Produkte von der Katalysatoroberfläche verdrängt werden. Dies geschieht in diesem Fall bereits bei geringen Aromaten-Konzentrationen, wodurch die deutlich langsamere Kinetik der Dehydrierreaktion begründet werden kann.

Ausblick

Am Ende dieser Arbeit wurden jeweils 10 kg Destillat von acht Fraktionen unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung bereitgestellt. Bei Bedarf bietet das gesammelte Material eine ausreichend große Basis, um die Hydrierreaktionen auf ihre Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Außerdem können die zusätzlich isolierten Reinstoffe für weiterführende Stoffdatenmessungen verwendet werden.

Darüber hinaus bietet das Raman-System weitere Möglichkeiten zur Datenaufbereitung. So ist die direkte Regression kinetischer Modelle an gemessene

Spektraldaten bereits weit verbreitet[109]. In der Literatur gibt es zahlreiche Anwendungsfälle[110-112]. Für den Fall, dass weitere Reinstoffdaten zugänglich sind, ist die direkte Regression eine interessante Möglichkeit der kinetischen Modellierung mit multivariaten Methoden. Das direkte Fitten kinetischer Modelle an Spektraldaten erspart den klassischen Zwischenschritt der Konzentrationsbestimmung.

Der vorgestellte Modellierungsansatz zur Abbildung der Hydrierreaktion kann bei Bedarf erweitert werden und für weiterführende reaktionstechnische Optimierungen verwendet werden. Die Erkenntnis, dass der Wasserstoff der Hydrierreaktion gemäß dem Langmuir Hinshelwood-Mechanismus aus der Flüssigphase gezogen wird, begründet die Berücksichtigung der Wasserstofflöslichkeit bei der Modellierung von LOHC-Systemen. Die quantifizierbaren Erkenntnisse des Kinetik-Modells können bereits jetzt gewinnbringend für künftige Optimierungen am Katalysatorkonzept eingesetzt werden.

A1 Ergänzende Informationen

A1.1 Übersicht der gewonnenen Destillatfraktionen

Tab. A1-1. Reinheiten und Zusatzinformationen zu den wichtigen Proben, die für Stoffdatenmessung und Kalibrierung verwendet wurden. Der Großteil der Isomere wurde destillativ aufgetrennt am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der FAU Erlangen-Nürnberg (TVT Erlangen).

Probenname	Reinheit	Art der Verunreinigung
H0-MBT ortho ^A	98.8 %	andere H0-MBT Isomere
H0-MBT meta ^A	98.9 %	andere H0-MBT Isomere
H0-MBT para ^A	99.7 %	andere H0-MBT-Isomere
H6-MBT para	99.0 % ^B	andere H6-MBT-Isomere
H12-MBT para	98.3 % ^C	andere H12-MBT Isomere ^D
H0-DPM ^E	99.9 %	-
H0-DBT_4 ^F	97.0 %	andere H0-DBT Isomere

^A bereitgestellt von Sasol Germany

^B 99.0 % Isomer H6-MBT_8 (para H6 mit hydriertem Seitenring). Probe wurde destillativ isoliert.

^C 98.3 % Isomer H12-MBT_2 und 5 (para H12 in cis- und trans-Stellung) wobei 95.6 % H12-MBT_5. Probe wurde destillativ aus der vollhydrierten Reaktionsmischung isoliert.

^D enthält 0.3 % H6-MBT_8

^E erworben von Sigma Aldrich (CAS-No. 101-81-5)

^F destillativ isoliert im Rahmen der Promotion von Rabya Aslam [93] am TVT in Erlangen.

Tab. A1-2. Übersicht zu Versuchs- und Reinstoffspektren, die für die Kalibrierung aufgenommen wurden. Die Versuche V1-V9 unterscheiden sich in der Zusammensetzung und bestehen aus mindestens 10 Reaktionsproben. Die Proben wurden entsprechend mit einer festen Nummer versehen.

#	Probe	meta MBT / mol%	ortho MBT / mol%	para MBT / mol%	DPM / mol%
1-12	V3	2	2	96	-
13-25	V8	2	3	95	-
26-39	V2	5	12	83	-
40-49	V6	8	27	65	-
50-68	V9	3	23	24	50
71-82	V4 ^B	7	45	48	1
83-96	V1	6	76	9	8
97-110	V7	8	82	8	2
111-120	V5	6	90	3	-
121	S1		H0-MBT ortho ^A		
122	S2		H0-MBT meta ^A		
123	S3		H0-MBT para ^A		
124	S4		H6-MBT para ^A		
125	S5		H12-MBT para ^A		
126	S6		H0-DPM ^A		

^A Die Reinheiten der Reinstoffspektren sind Tab. A1-1 zu entnehmen.

^B Hydrierversuch mit kommerzieller MBT-Isomermischung (Fassware Ch-Nr. 1544)

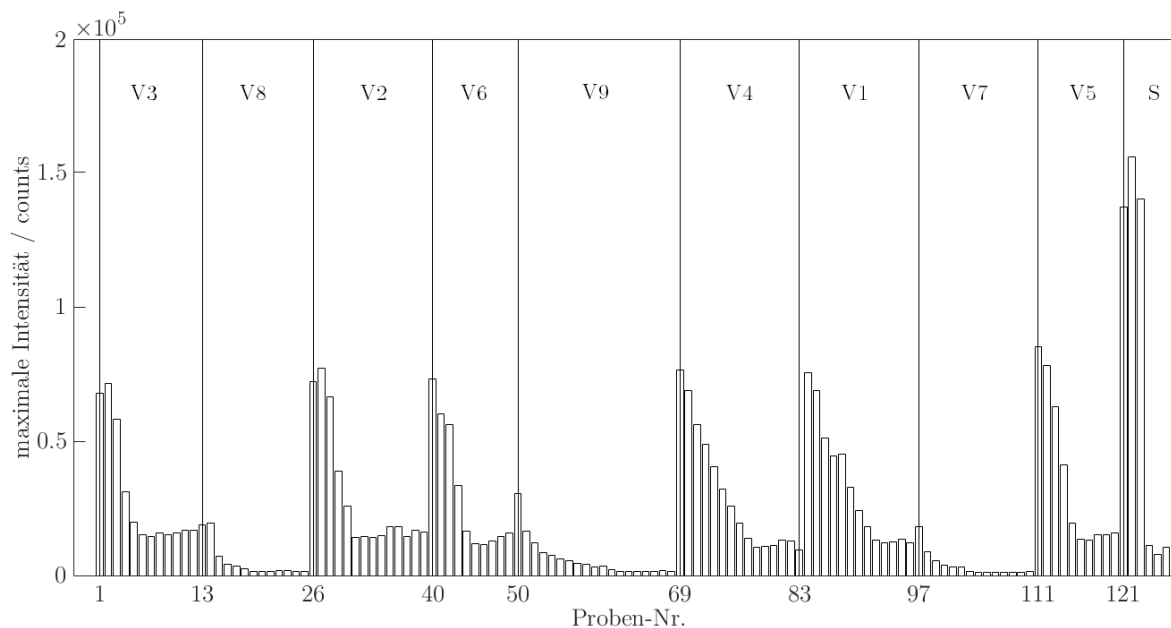


Abb. A1-1. Maximalwerte der Raman-Signale im Reaktionsverlauf von Versuch V1-V9. Und der gemessenen Einzelspektren. Die Probennummern sind in Tab. A1-2 gelistet.

A1.2 Qualitative GC-Analyse

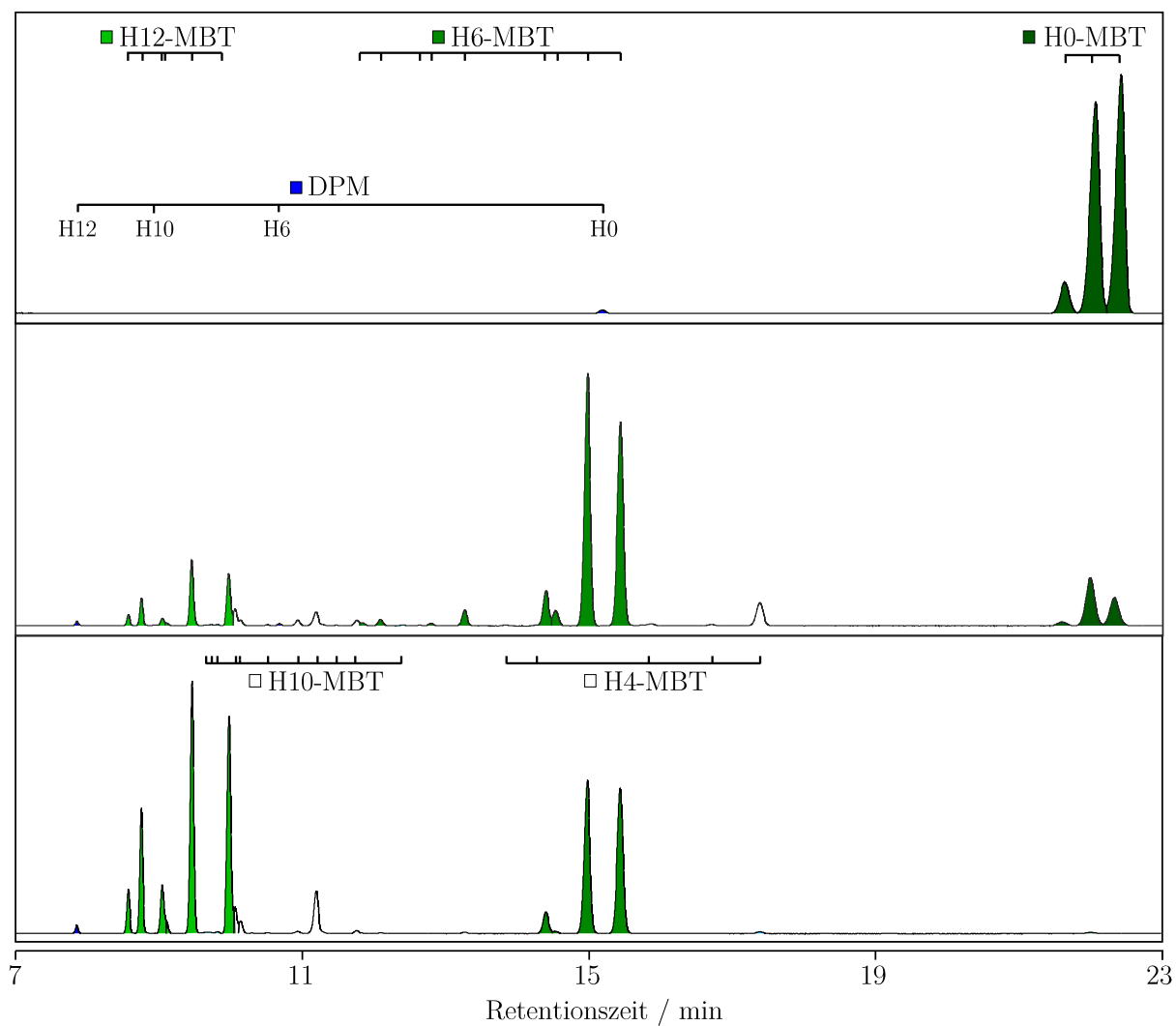


Abb. A1-2. GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion von Marlotherm LH (Ch-No. 1544). (siehe Versuch V4_0, V4_9 und V4_13). Die Unterscheidung der dargestellten Hydrierstufen von MBT und DPM erfolgt via Massenspektrometer (GC-MS).

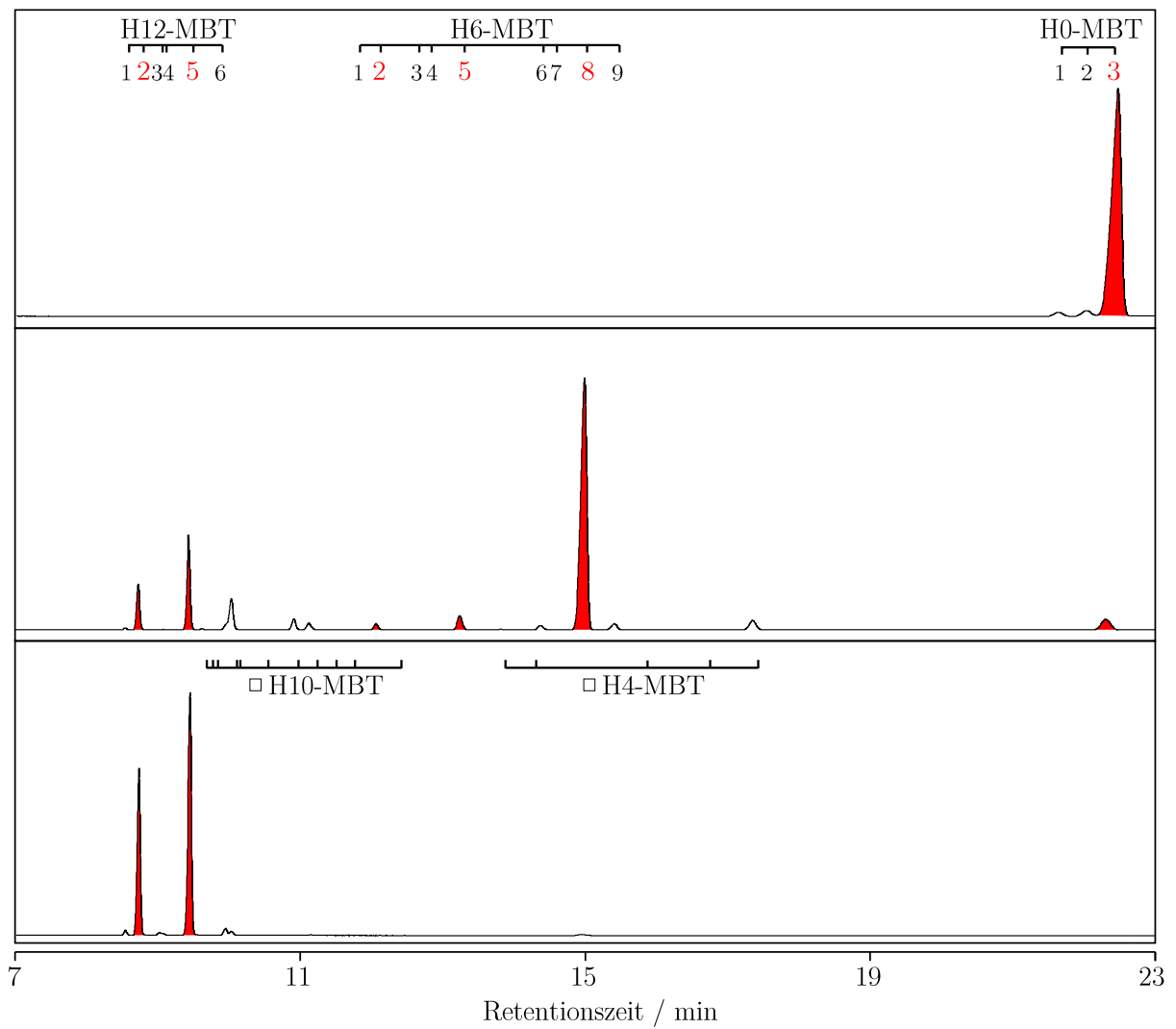


Abb. A1-3. GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion einer para reichen Destillatfraktion der Isomer-Zusammensetzung 2m 2o 96p (siehe Versuch V3_0, V3_6 und V3_12).

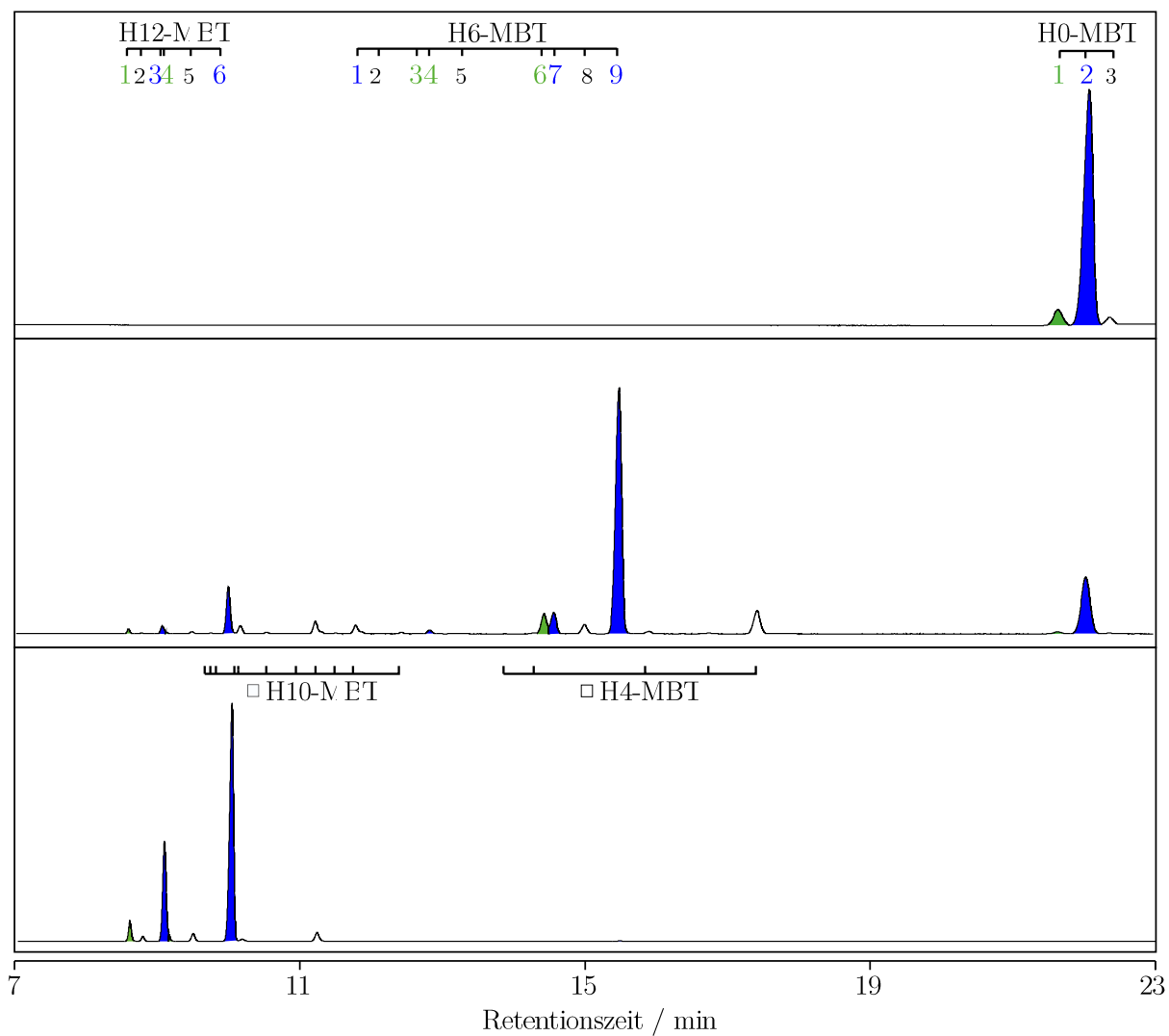


Abb. A1-4. GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion einer ortho reichen Destillatfraktion der Isomer-Zusammensetzung 6m 90o 3p (siehe Probe V5_0, V5_4 und V5_9).

A1.3 MS-Spektren

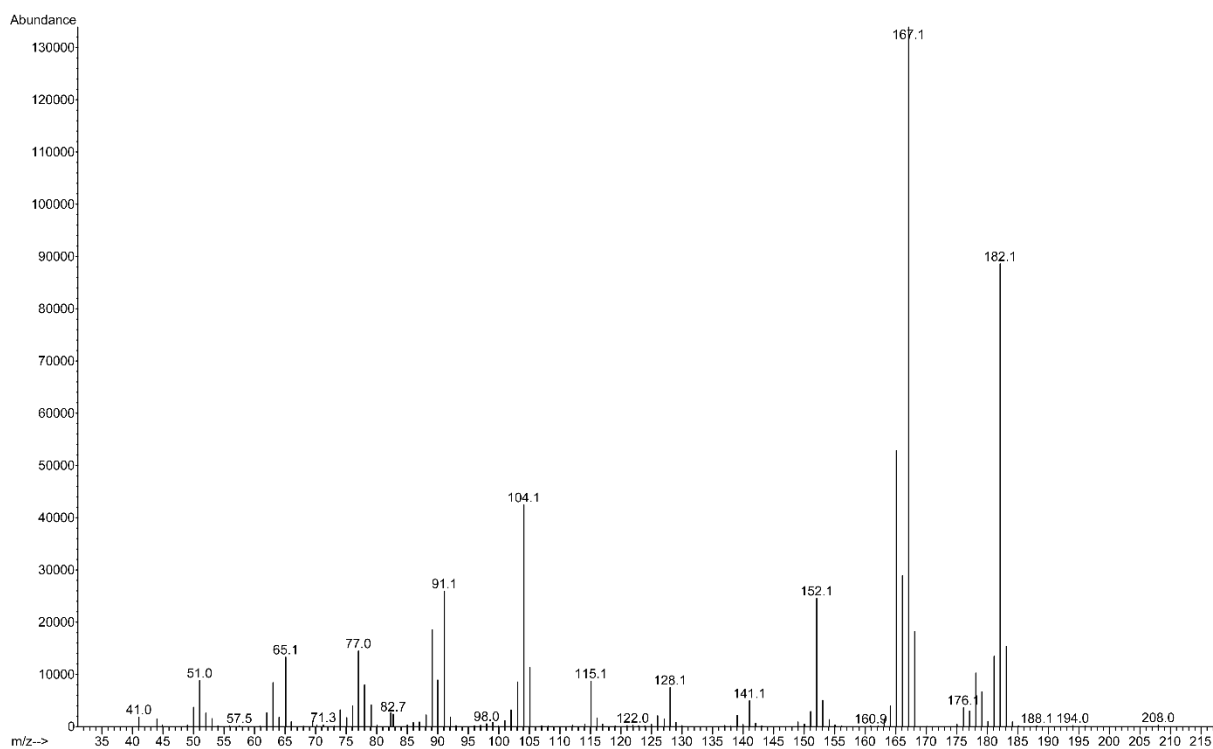


Abb. A1-5. Massenspektrum von ortho H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 22,05 min)

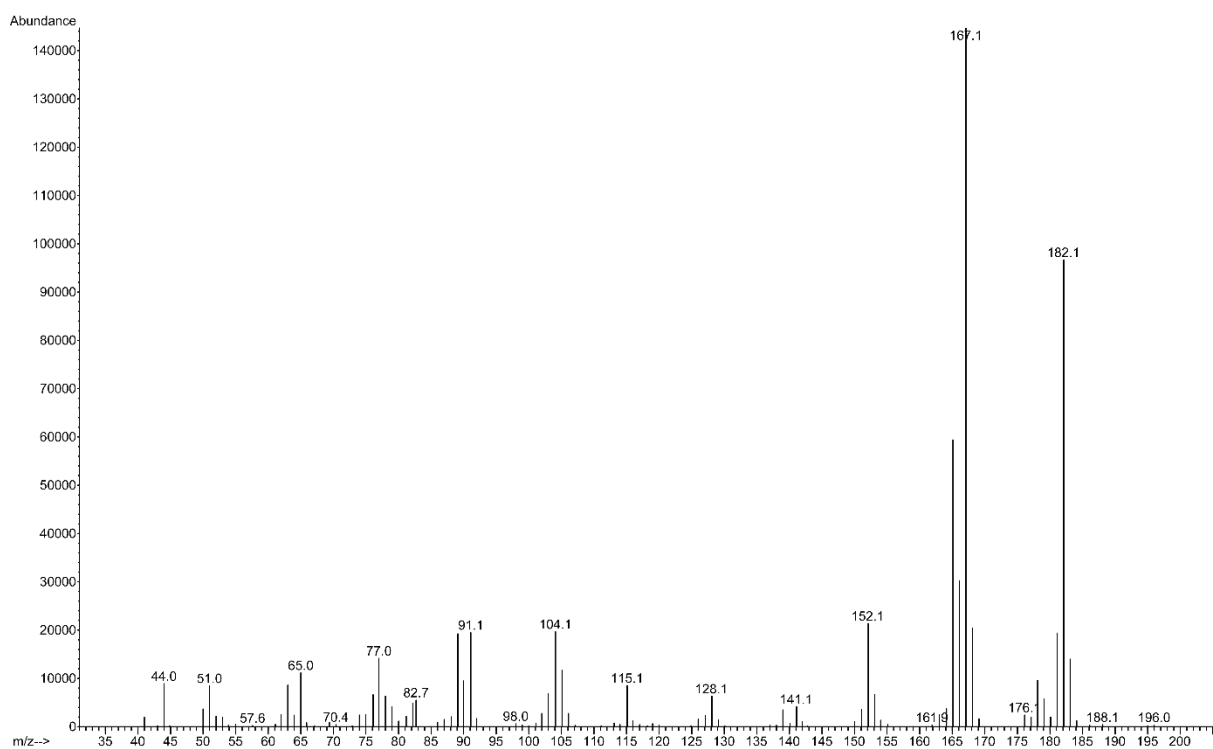


Abb. A1-6. Massenspektrum von meta H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 21,63 min)

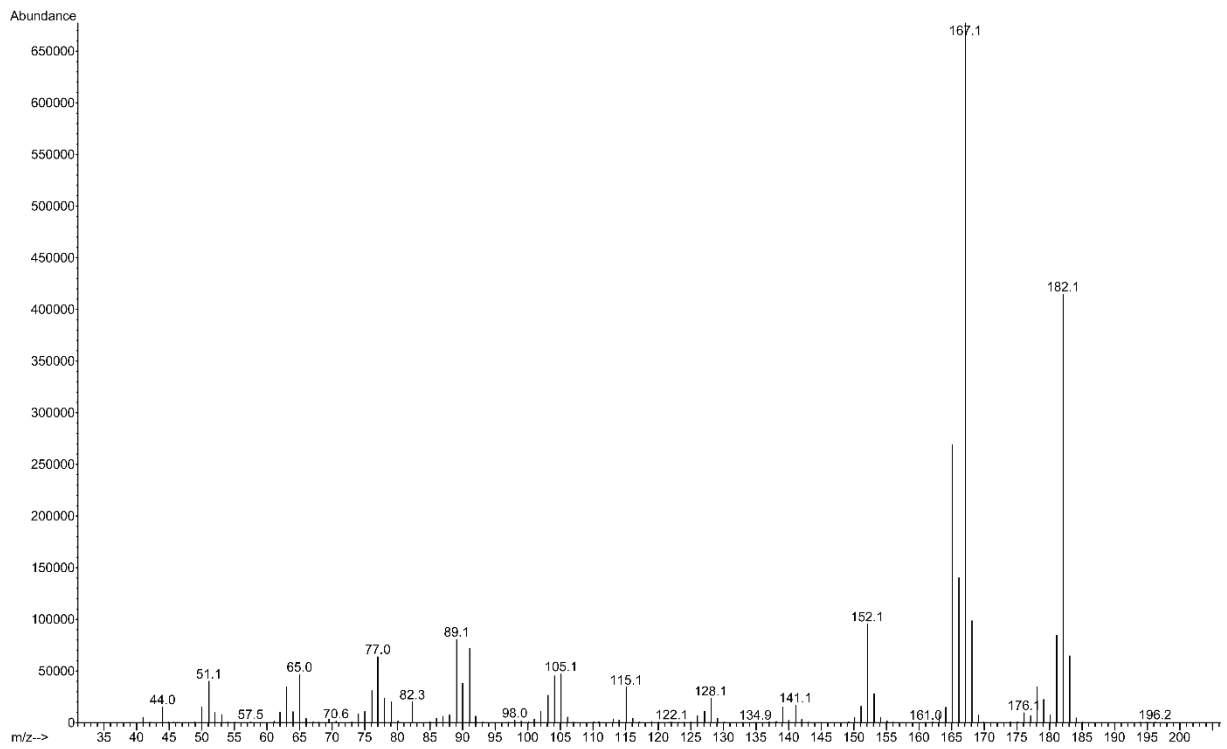


Abb. A1-7. Massenspektrum von para H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 22,31 min)

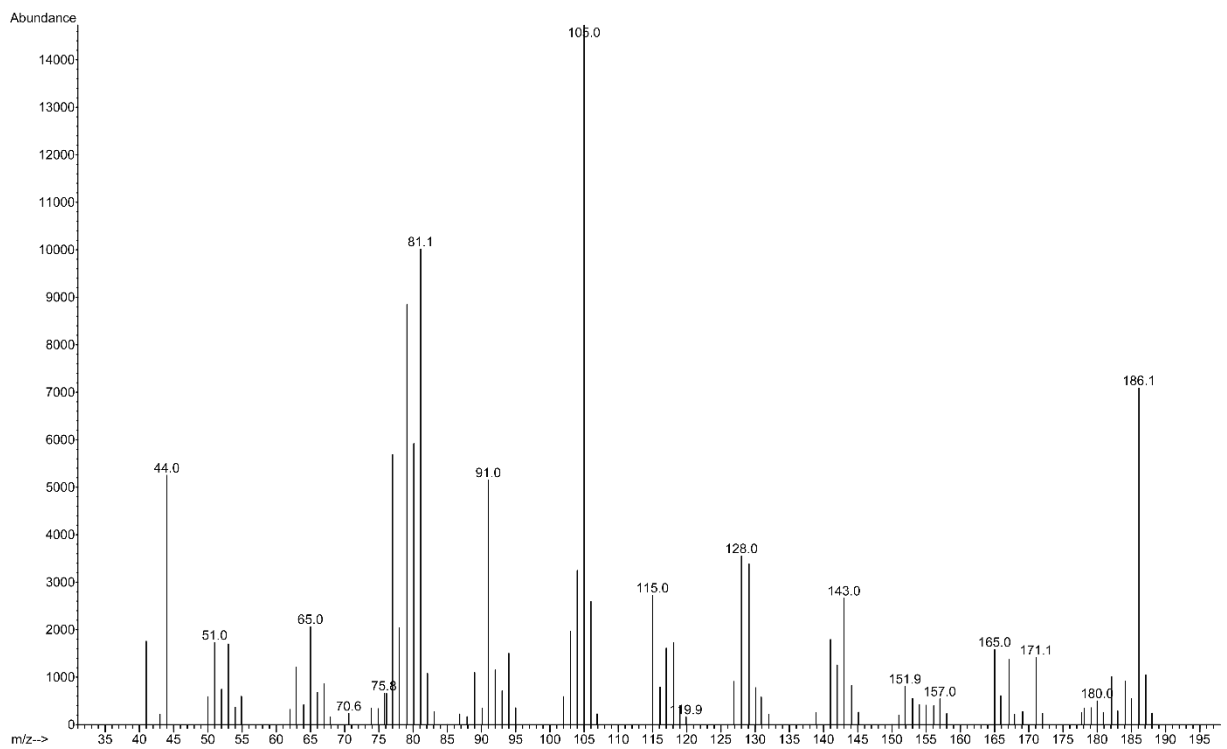


Abb. A1-8. Massenspektrum von 4-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 16,07 min)

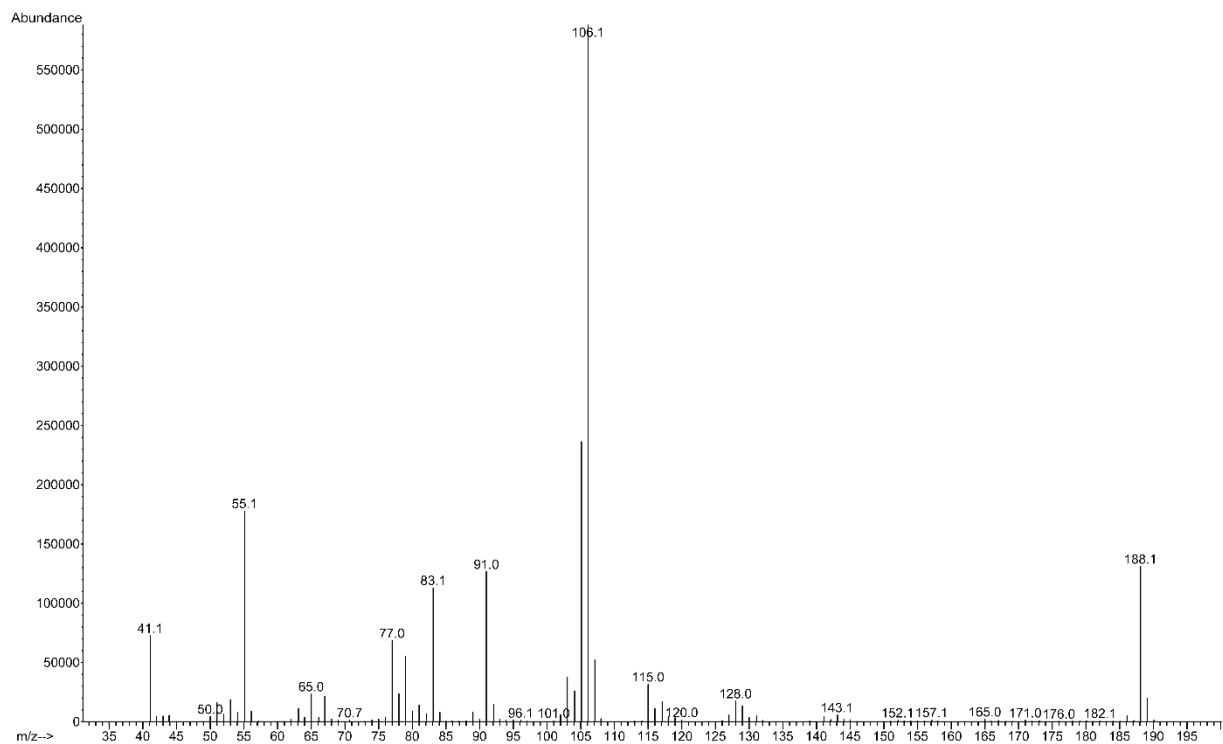


Abb. A1-9. Massenspektrum von H6-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 15,43 min)

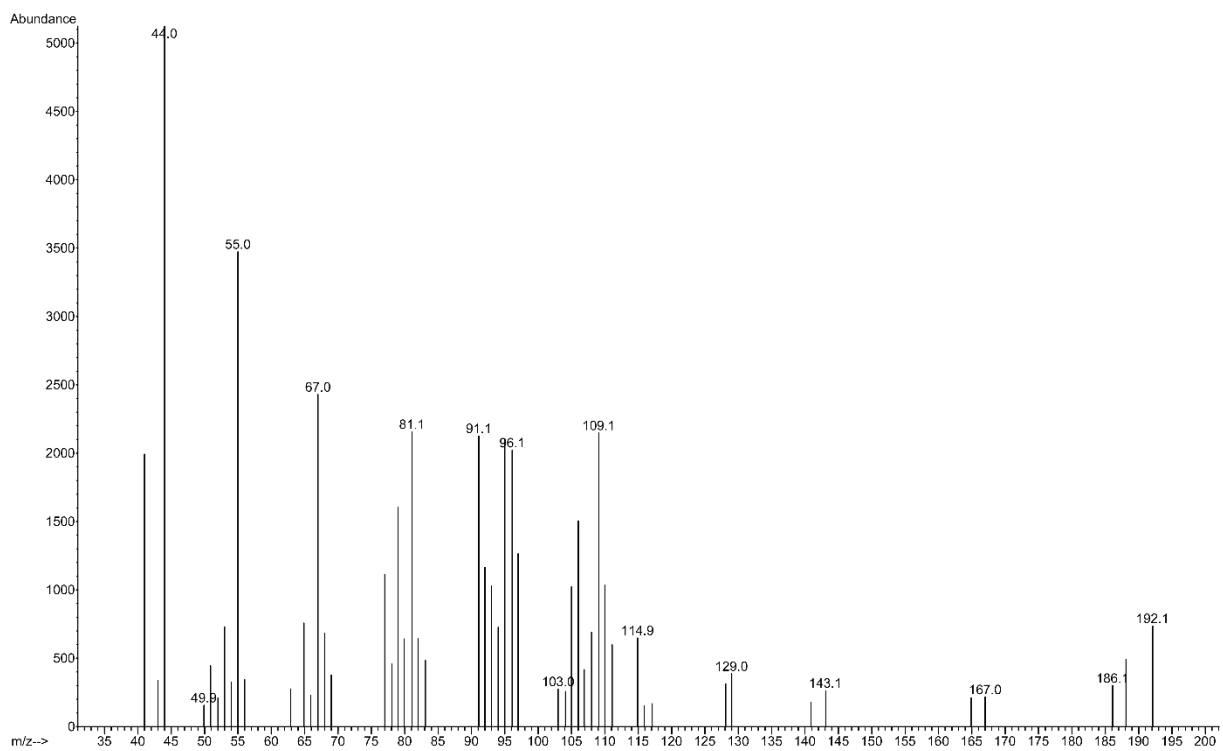


Abb. A1-10. Massenspektrum von H10-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 10,15 min)

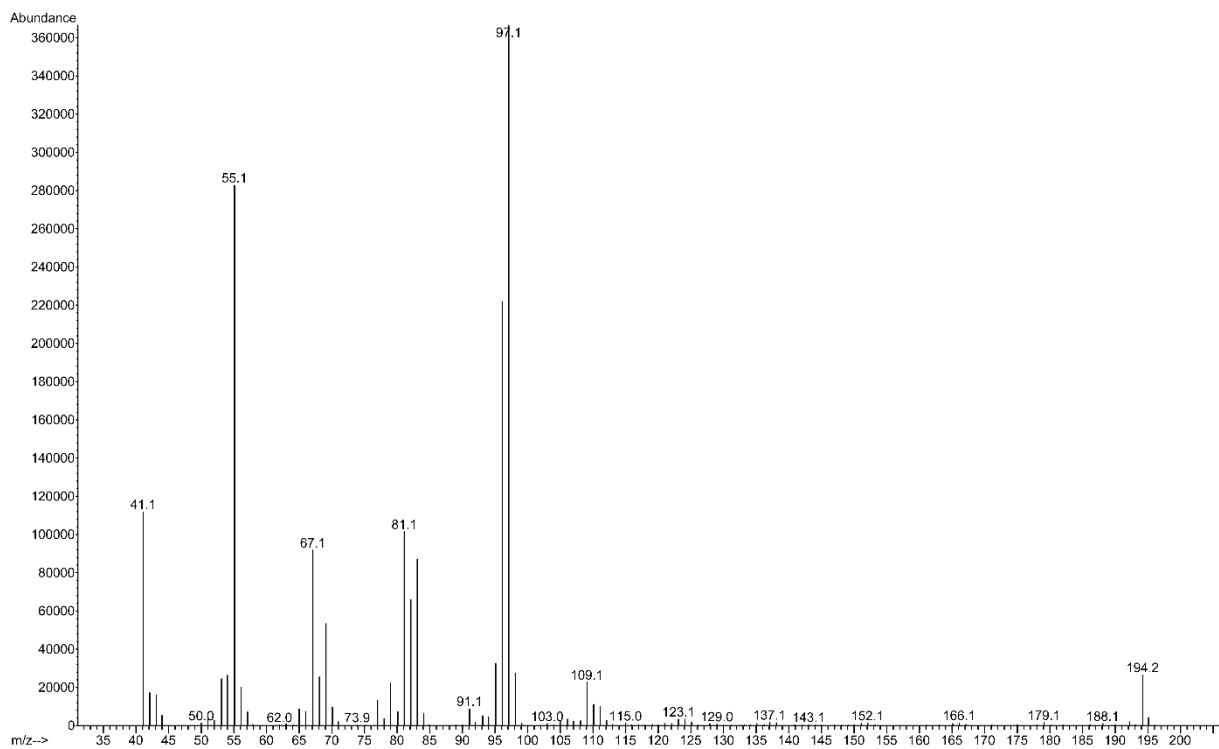


Abb. A1-11. Massenspektrum von H12-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 9,98 min)

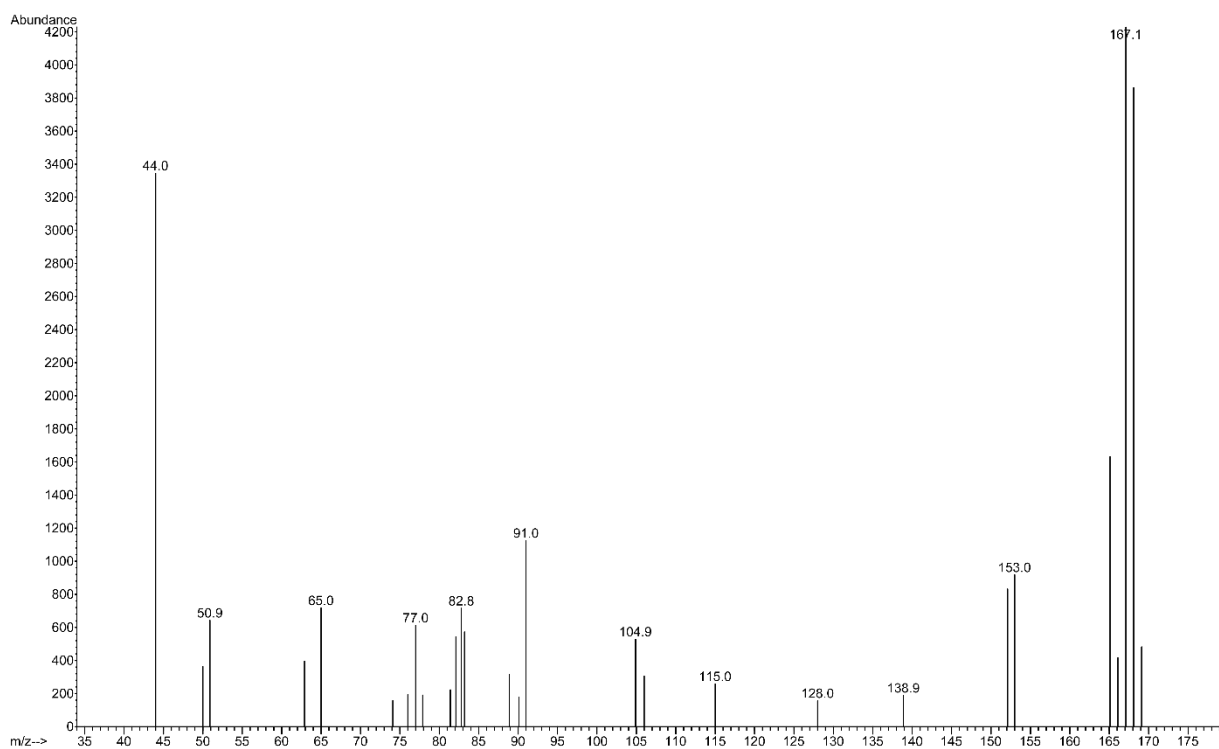


Abb. A1-12. Massenspektrum von H0-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 15,18 min)

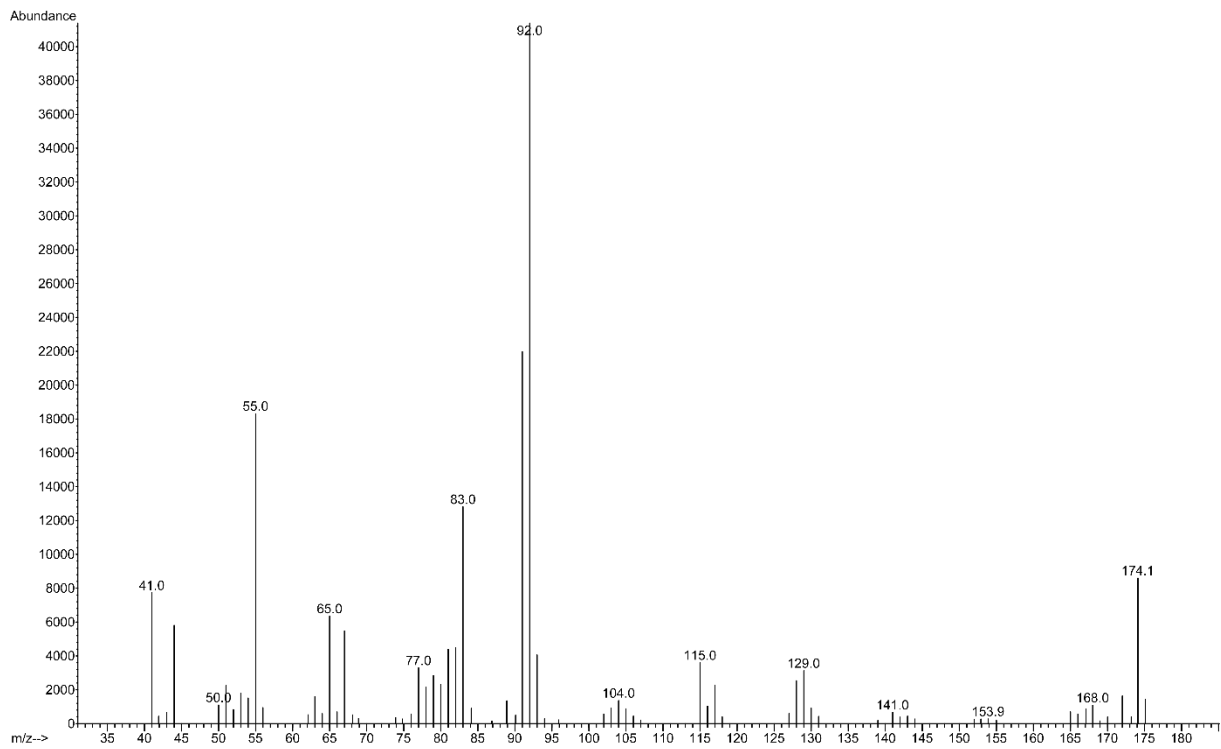


Abb. A1-13. Massenspektrum von H6-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 10,69 min)

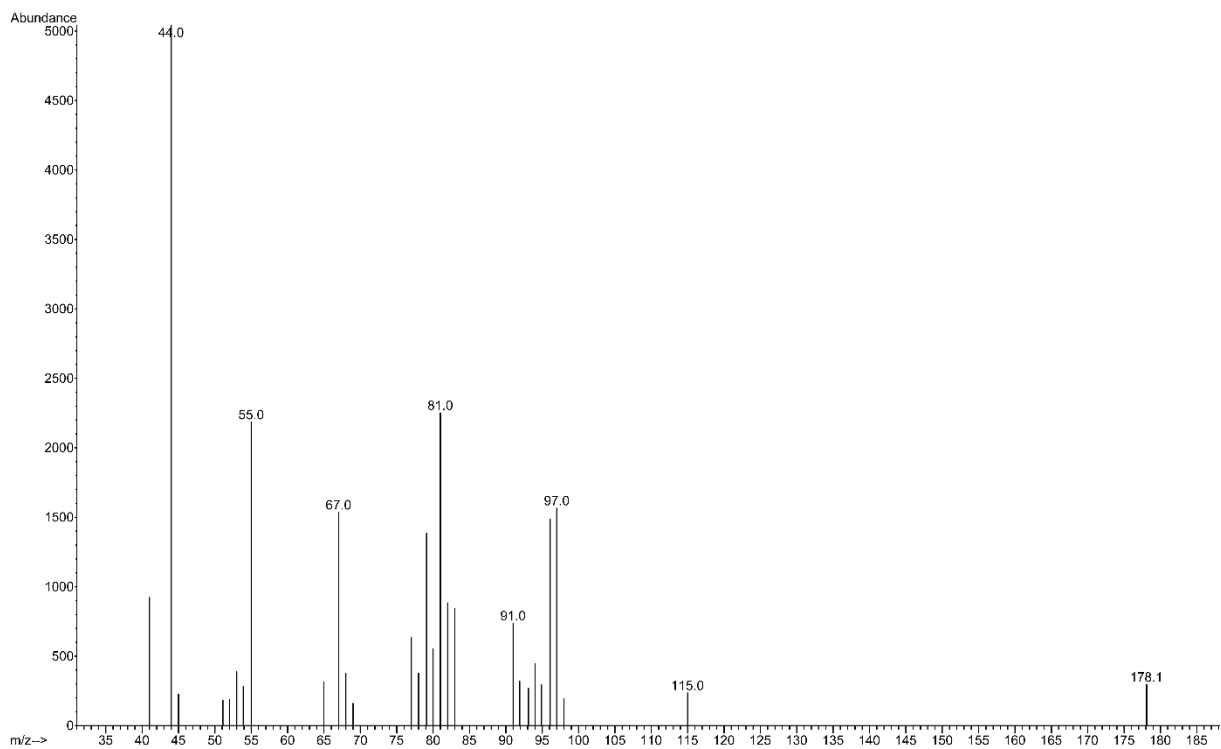


Abb. A1-14. Massenspektrum von H10-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 8,94 min)

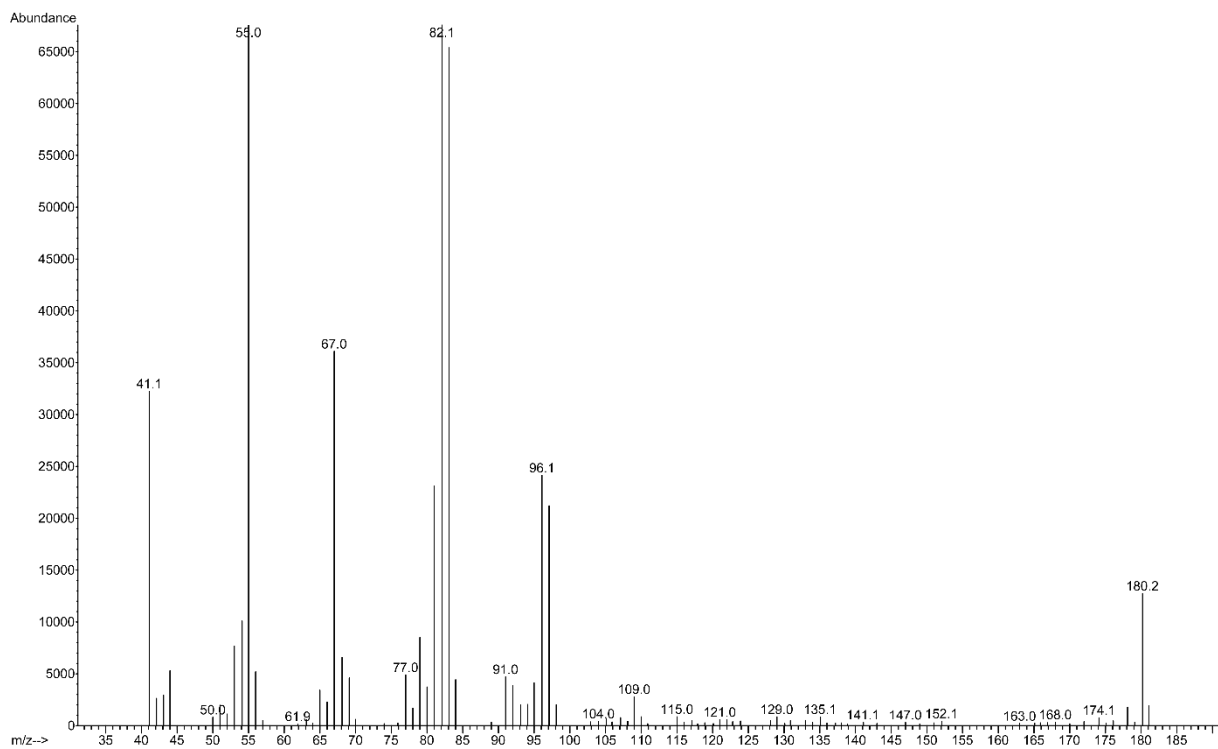


Abb. A1-15. Massenspektrum von H12-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 7,86 min)

A1.4 Kalibrierdaten für GC-FID

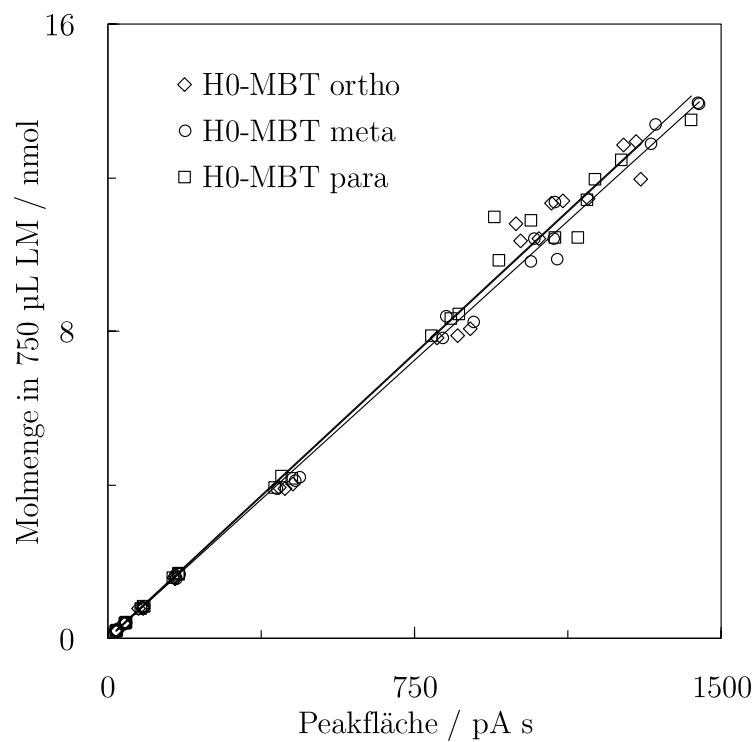


Abb. A1-16. GC-FID Kalibriergeraden der unterschiedlichen Strukturisomere von H0-MBT.

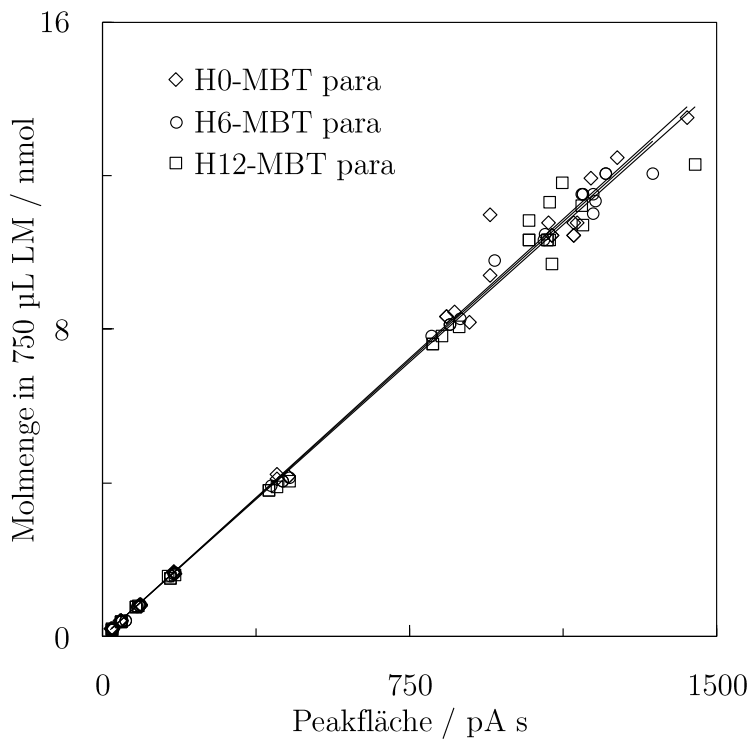


Abb. A1-17. GC-FID Kalibriergeraden der Stoffe H0-, H6- und H12-MBT, jeweils als para-Isomer vorliegend.

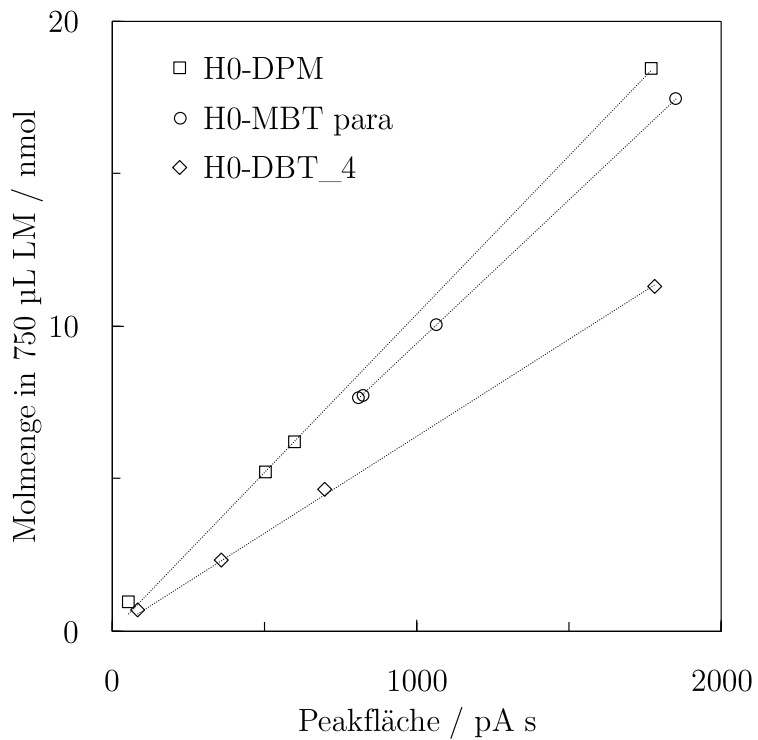


Abb. A1-18. GC-FID Kalibriergeraden der Stoffe H0-DPM, H0-MBT und H0-DBT jeweils als Einzelkomponente vorliegend.

Tab. A1-3. GC-FID Kalibrierdaten der unterschiedlichen Strukturisomere von H0-MBT.

	H0-MBT ortho			H0-MBT meta			H0-MBT para		
	n	m	A	n	m	A	n	m	A
	/ nmol	/ mg	/ pA s	/ nmol	/ mg	/ pA s	/ nmol	/ mg	/ pA s
Verdünnung 1	7.83	1.4	805	7.82	1.4	819	8.33	1.5	840
	3.91	0.7	433	3.91	0.7	414	4.17	0.8	452
	1.57	0.3	165	1.56	0.3	169	1.67	0.3	174
	0.78	0.1	87	0.78	0.1	88	0.83	0.2	91
	0.39	0.1	44	0.39	0.1	46	0.42	0.1	45
	0.20	0.0	23	0.20	0.0	23	0.21	0.0	23
Verdünnung 2	8.06	1.5	886	8.24	1.5	896	7.89	1.4	791
	4.03	0.7	455	4.12	0.8	458	3.94	0.7	408
	1.61	0.3	165	1.65	0.3	166	1.58	0.3	159
	0.81	0.1	86	0.82	0.2	87	0.79	0.1	82
	0.40	0.1	43	0.41	0.1	46	0.39	0.1	42
	0.20	0.0	21	0.21	0.0	23	0.20	0.0	20
Verdünnung 3	7.87	1.4	856	8.38	1.5	827	8.44	1.5	858
	3.94	0.7	419	4.19	0.8	471	4.22	0.8	426
	1.57	0.3	161	1.68	0.3	175	1.69	0.3	174
	0.79	0.1	76	0.84	0.2	91	0.84	0.2	88
	0.39	0.1	41	0.42	0.1	46	0.42	0.1	44
	0.20	0.0	20	0.21	0.0	23	0.21	0.0	24
Direkteinwaage	10.41	1.9	1055	9.88	1.8	1100	10.46	1.9	1151
	11.45	2.1	1176	10.40	1.9	1043	10.98	2.0	945
	11.97	2.2	1303	10.40	1.9	1092	10.46	1.9	1095
	10.81	2.0	998	13.94	2.5	1445	11.42	2.1	1171
	12.87	2.3	1261	11.37	2.1	1095	9.86	1.8	956
	11.33	2.1	1085	9.82	1.8	1035	10.90	2.0	1034
	10.37	1.9	1011	13.40	2.4	1339	12.47	2.3	1256
	12.95	2.4	1292	12.89	2.3	1328	13.50	2.5	1426
	11.40	2.1	1113	13.92	2.5	1446	11.95	2.2	1191

Tab. A1-4. GC-FID Kalibrierdaten der Stoffe H0-, H6- und H12-MBT, jeweils als para-Isomer vorliegend.

	H0-MBT para			H6-MBT para			H12-MBT para		
	n_i / nmol	m_i / mg	A_i / pA s	n_i / nmol	m_i / mg	A_i / pA s	n_i / nmol	m_i / mg	A_i / pA s
Verdünnung 1	8.19	1.5	895	7.84	1.5	803	7.83	1.5	829
	4.10	0.7	426	3.92	0.7	412	3.91	0.8	425
	1.64	0.3	175	1.57	0.3	164	1.57	0.3	158
	0.82	0.1	90	0.78	0.1	83	0.78	0.2	80
	0.41	0.1	42	0.39	0.1	43	0.39	0.1	44
	0.20	0.0	19	0.20	0.0	22	0.20	0.0	21
Verdünnung 2	8.33	1.5	840	8.13	1.5	847	7.63	1.5	806
	4.17	0.8	452	4.06	0.8	439	3.82	0.7	406
	1.67	0.3	174	1.63	0.3	173	1.53	0.3	165
	0.83	0.2	91	0.81	0.2	88	0.76	0.1	81
	0.42	0.1	45	0.41	0.1	55	0.38	0.1	44
	0.21	0.0	23	0.20	0.0	25	0.19	0.0	22
Verdünnung 3	8.44	1.5	858	8.28	1.6	872	8.08	1.6	869
	4.22	0.8	426	4.14	0.8	456	4.04	0.8	454
	1.69	0.3	174	1.66	0.3	177	1.62	0.3	177
	0.84	0.2	88	0.83	0.2	91	0.81	0.2	86
	0.42	0.1	44	0.41	0.1	46	0.40	0.1	45
	0.21	0.0	24	0.21	0.0	23	0.20	0.0	21
Direkteinwaage	10.79	2.0	1087	10.32	1.9	1075	10.71	2.1	1171
	10.79	2.0	1157	9.81	1.8	955	9.69	1.9	1095
	10.79	2.0	1149	11.35	2.1	1202	11.22	2.2	1169
	10.46	1.9	1151	11.01	2.1	1196	10.34	2.0	1085
	10.98	2.0	945	11.53	2.2	1172	10.34	2.0	1042
	10.46	1.9	1095	12.06	2.3	1228	11.32	2.2	1091
	12.47	2.3	1256	10.49	2.0	1081	11.81	2.3	1121
	13.50	2.5	1426	12.05	2.3	1342	10.83	2.1	1042
	11.95	2.2	1191	11.53	2.2	1169	12.30	2.4	1447
	10.46	1.9	1151	11.53	2.2	1196	10.34	2.0	1085
	9.41	1.7	945	11.53	2.2	1172	10.34	2.0	1042
	10.46	1.9	1095	12.06	2.3	1228	10.34	2.0	1091
	8.33	1.5	840	8.13	1.5	847	7.63	1.5	806
	4.17	0.8	452	4.06	0.8	439	3.82	0.7	406
	1.67	0.3	174	1.63	0.3	173	1.53	0.3	165
0.83	0.2	91	0.81	0.2	88	0.76	0.1	81	
0.42	0.1	45	0.41	0.1	55	0.38	0.1	44	

Tab. A1-5. GC-FID Kalibrierdaten der Stoffe H0-DPM, H0-MBT und H0-DBT.

	H0-DPM			H0-MBT			H0-DBT		
	n_i	m_i	A_i	n_i	m_i	A_i	n_i	m_i	A_i
	/ nmol	/ mg	/ pA s	/ nmol	/ mg	/ pA s	/ nmol	/ mg	/ pA s
Direkt	0.95	0.2	54	7.62	1.4	809	0.66	0.2	87
	5.19	0.9	507	7.72	1.4	825	2.29	0.6	359
	6.21	1.0	602	10.04	1.8	1065	4.61	1.3	698
	18.42	3.1	1772	17.45	3.2	1852	11.28	3.1	1785

A1.5 Reinstoffspektren

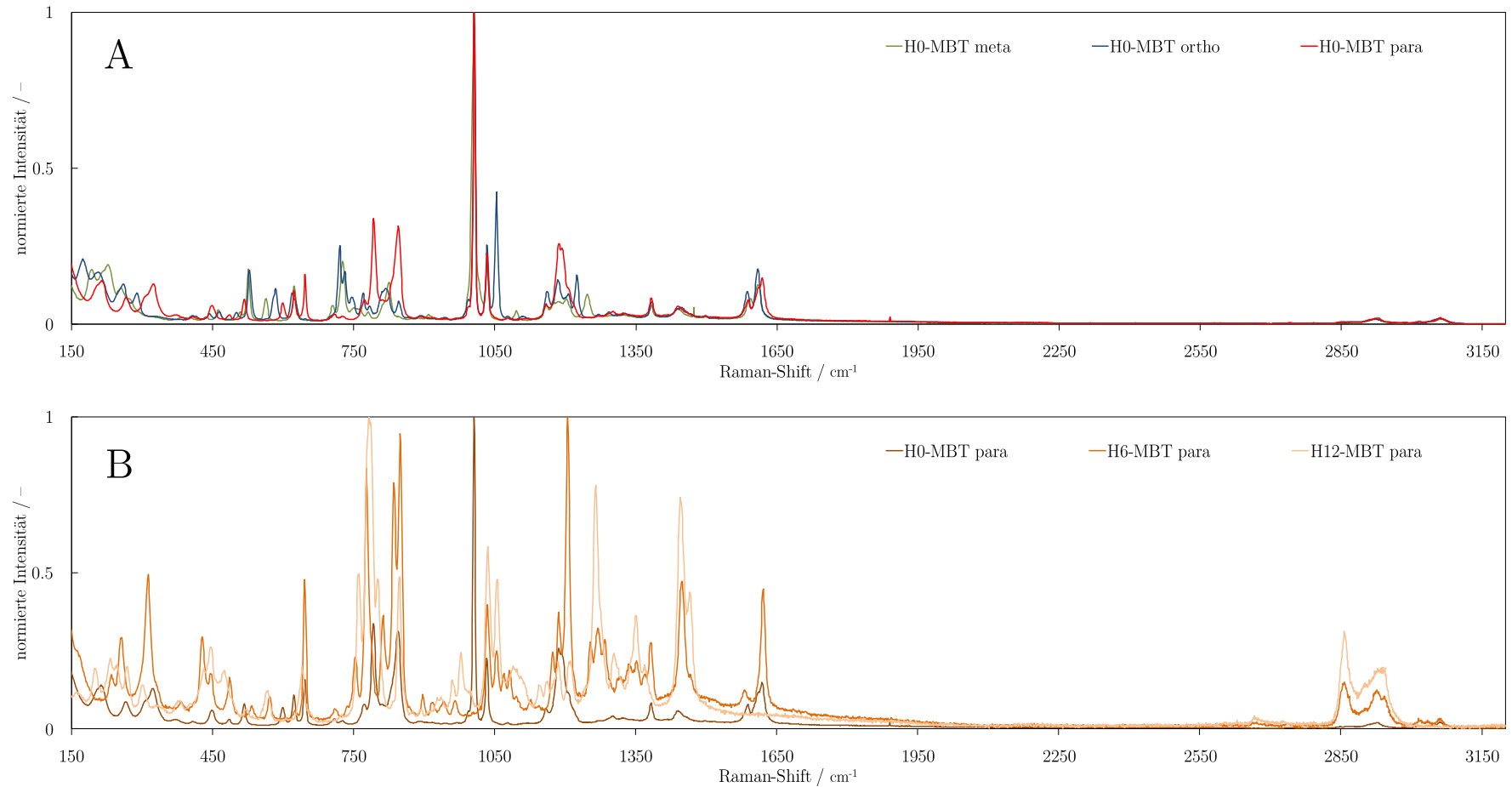


Abb. A1-19. Reinstoffspektren der drei H0-MBT Isomere (siehe Spektrum A) und der Hydrierstufen H0- H6- und H12-MBT des para Isomers (siehe Spektrum B), die destillativ im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend als Reinstoffe isoliert werden konnten. Die Reinheiten der Destillatfraktionen sind in Tab. 5-1 dargestellt

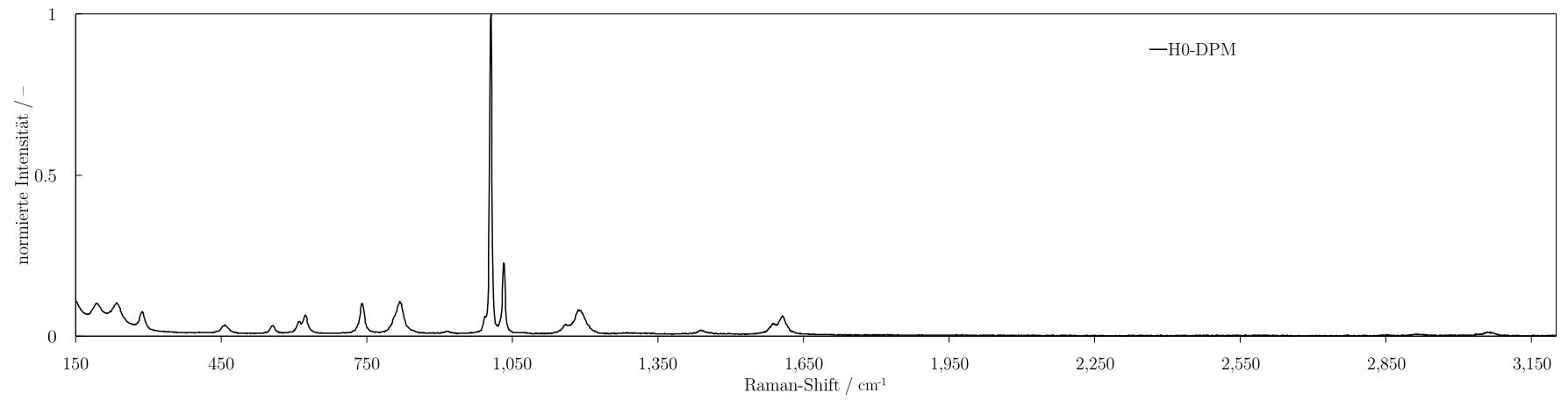


Abb. A1-20. Reinstoffspektrum von H0-DPM

A1.6 PCA

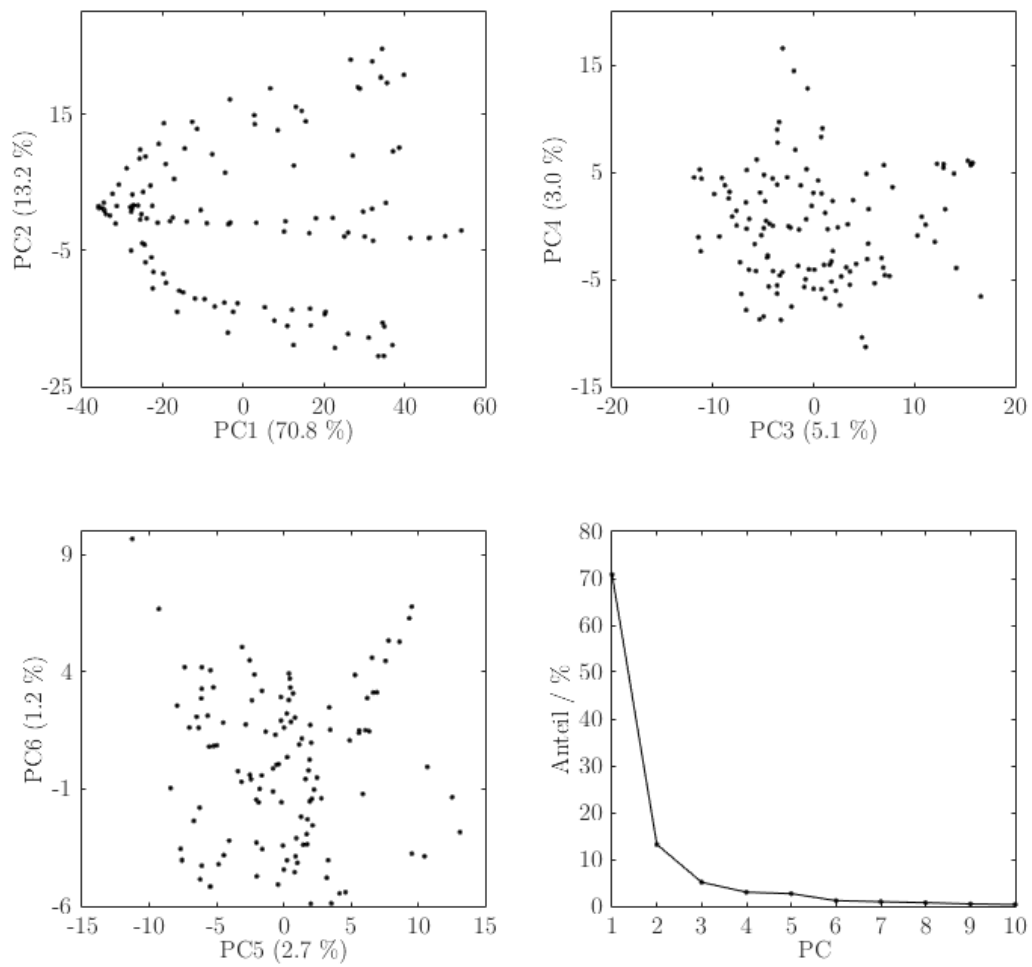


Abb. A1-21. Ergebnis der PCA basierend auf den Proben der Versuche V1-V9. Spektraldatensatz X wurde auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert.

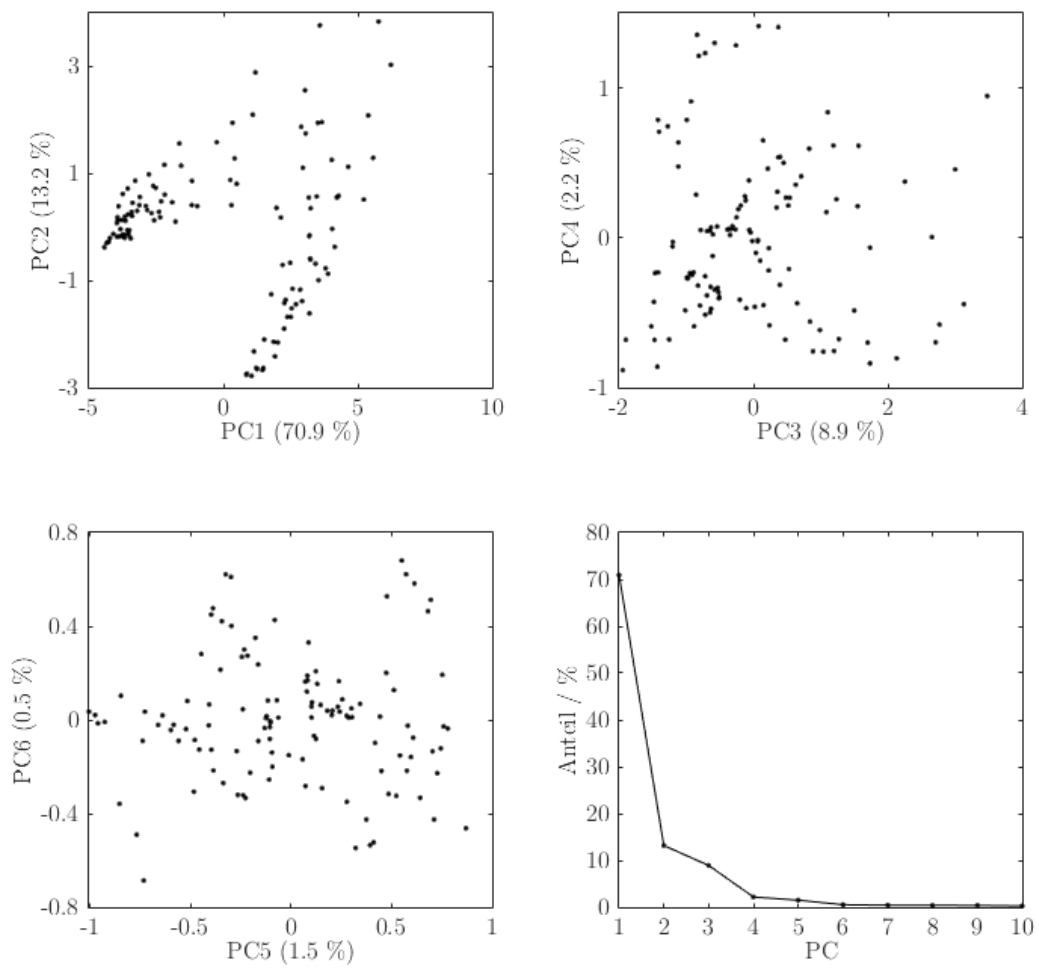


Abb. A1-22. Ergebnis der PCA basierend auf den Proben der Versuche V1-V9. Spektraldatensatz X wurde auf den Maximalwert des jeweiligen Spektrums normiert.

A1.7 Kalibrierung

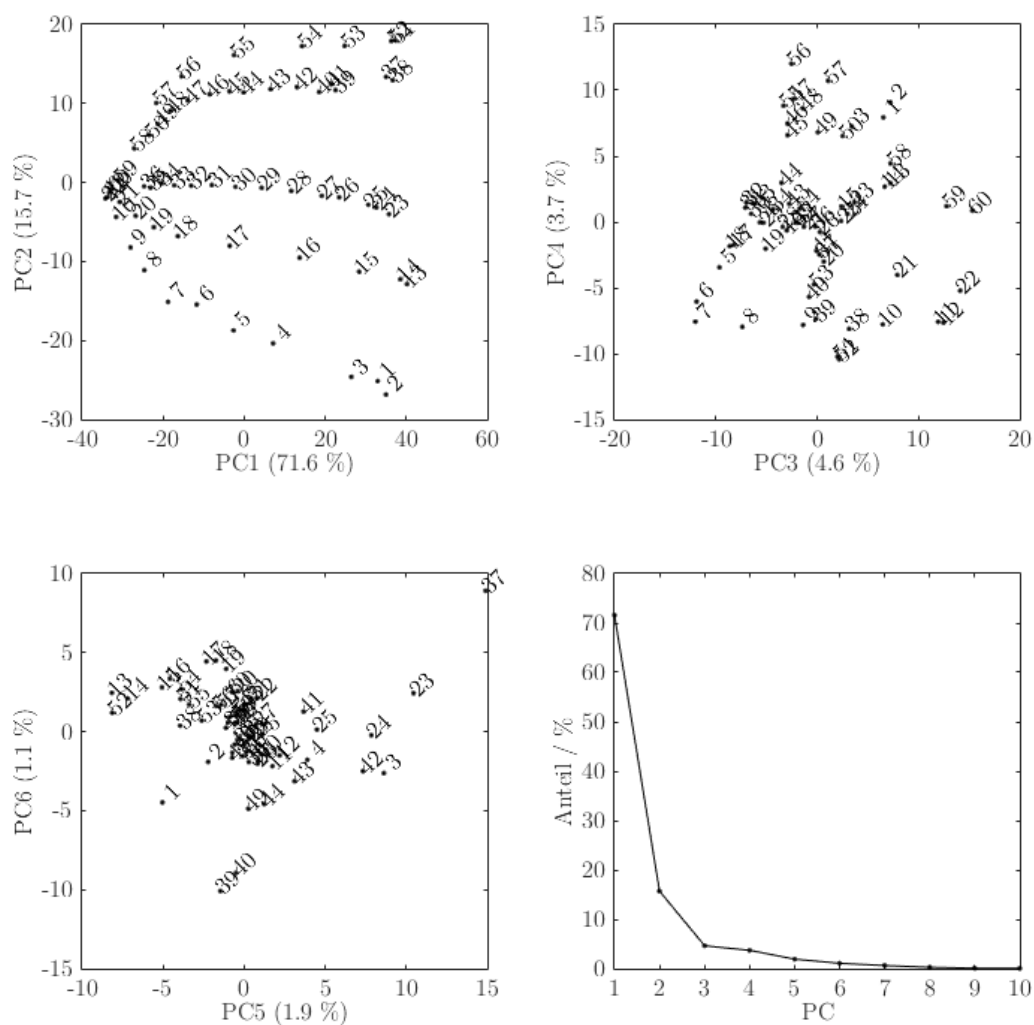


Abb. A1-23. Ergebnis der PCA basierend auf der optimalen Probenauswahl basierend auf den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Spektraldatensatz X wurde auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert.

Tab. A1-6. Übersicht zu der optimalen Probenauswahl basierend auf den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Diese Proben wurden für die PCA in Abb. A1-23 und die Kalibrierung in Kapitel 5.2.3 verwendet.

#	Probe	meta MBT / mol%	ortho MBT / mol%	para MBT / mol%	DPM / mol%
1-13	V3	2	2	96	-
14-24	V6	8	27	65	-
25-38	V4	7	45	48	1
39-52	V1	6	76	9	8
53-61	V5	6	90	3	-

Tab. A1-7. Liste der für die Kalibrierung berücksichtigten Komponenten gemäß Detailstufe D1 und D2.

Detailstufe D1		
Komponente #	Bezeichnung	Anmerkung
1	H12-DPM	Einzelkomponente
2	H12-MBT_2_p	Einzelkomponente
3	H12-MBT_4_o	Einzelkomponente
4	H12-MBT_3_m	Einzelkomponente
5	H12-MBT_5_p	Einzelkomponente
6	H12-MBT_6_o	Einzelkomponente
7	H12-MBT_1_m	Einzelkomponente
8	H10-DPM	Einzelkomponente
9	H10-MBT	Summe aller H10-MBT Isomere
10	H6-DPM	Einzelkomponente
11	H6-MBT_2+5_p	Summe der zwei para Isomere
12	H6-MBT_1+7_o	Summe der zwei ortho Isomere
13	H6-MBT_3+4_m	Summe der zwei meta Isomere
14	H6-MBT_8_p	Einzelkomponente
15	H6-MBT_9_o	Einzelkomponente
16	H6-MBT_6_m	Einzelkomponente
17	H4-MBT	Summe aller H4-MBT Isomere
18	H0-MBT_3_p	Einzelkomponente
19	H0-MBT_2_o	Einzelkomponente
20	H0-MBT_1_m	Einzelkomponente
21	H0-DPM	Einzelkomponente
Detailstufe D2		
Komponente #	Bezeichnung	Anmerkung
1	ortho H0	Einzelkomponente
2	meta H0	Einzelkomponente
3	para H0	Einzelkomponente
4	H4	Summe aller Isomere
5	ortho H6	Summe der drei ortho Isomere
6	meta H6	Summe der drei meta Isomere
7	para H6	Summe der drei para Isomere
8	H10	Summe aller Isomere
9	ortho H12	Summe der zwei ortho Isomere
10	meta H12	Summe der zwei meta Isomere
11	para H12	Summe der zwei para Isomere

A1.7.1 PLSR

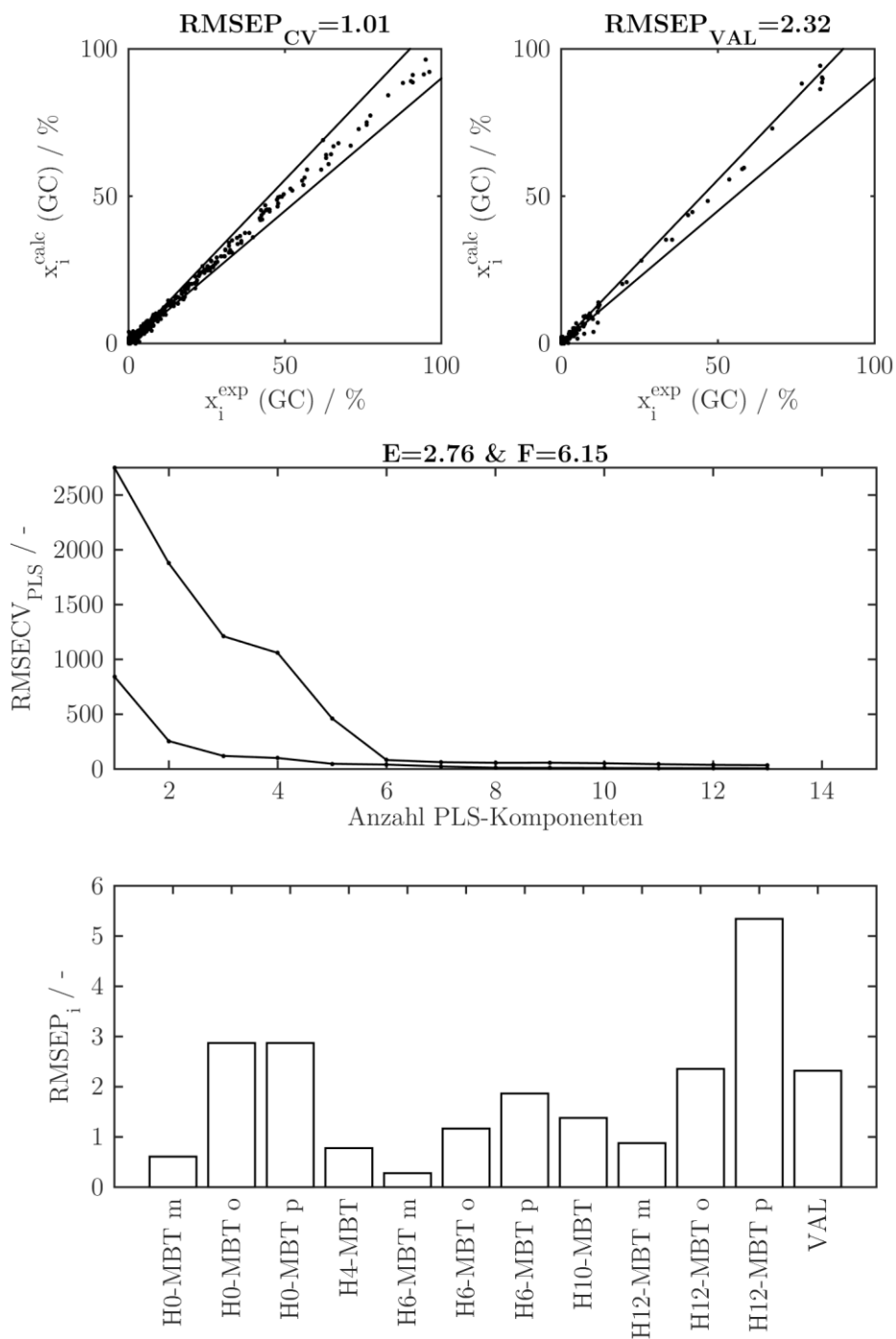


Abb. A1-24. Ergebnis der PLSR-Kalibrierung basierend auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D2 berücksichtigt basierend auf der Validierung mit Versuch V2 (VAL – externe Validierung).

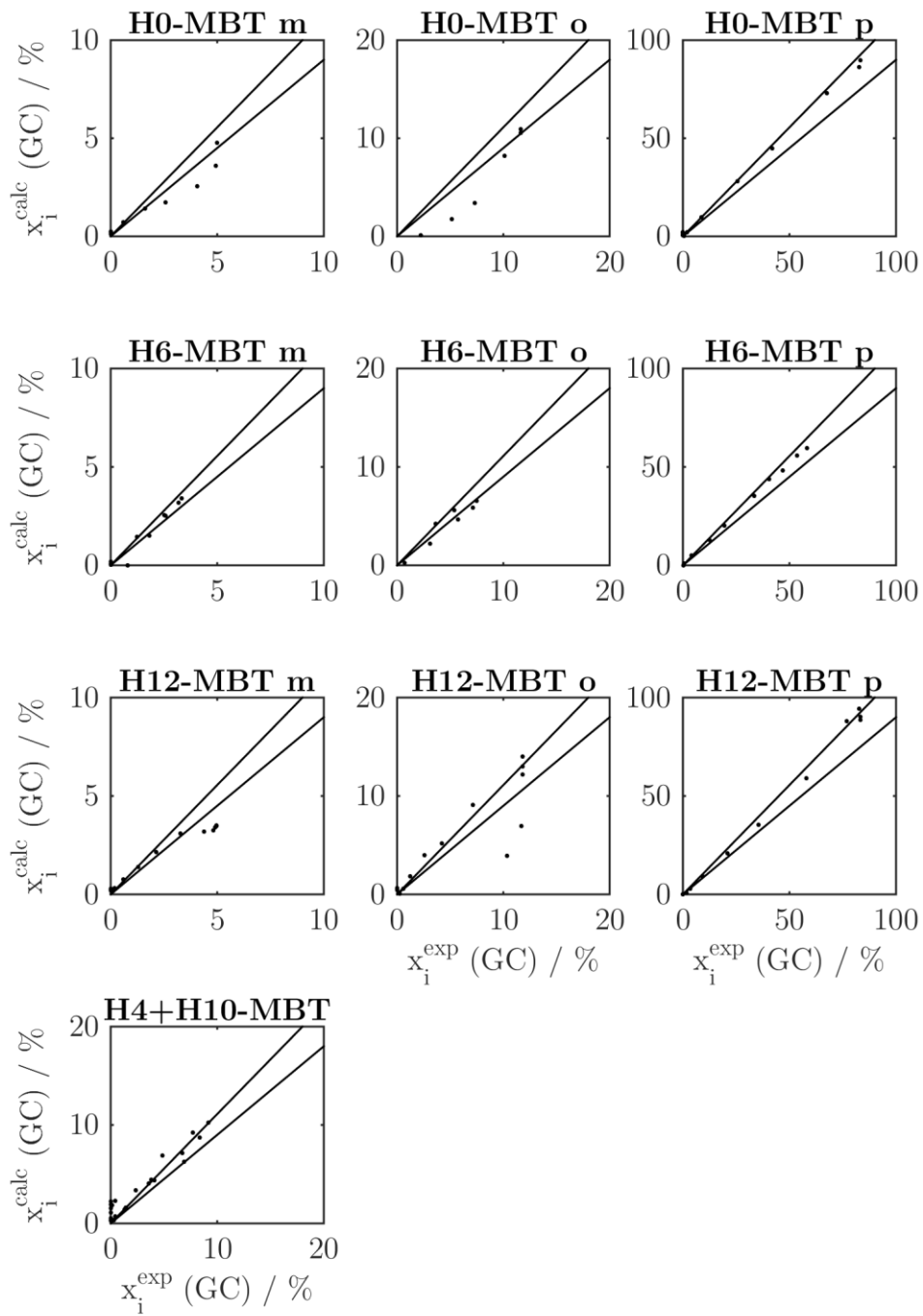


Abb. A1-25. Parity-Plots der berücksichtigten Stoffe i gemäß Detailstufe D2 basierend auf der Validierung mit den GC-Daten aus Versuch V2. Kalibriermodell basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren.

A1.7.2 MCR-ALS

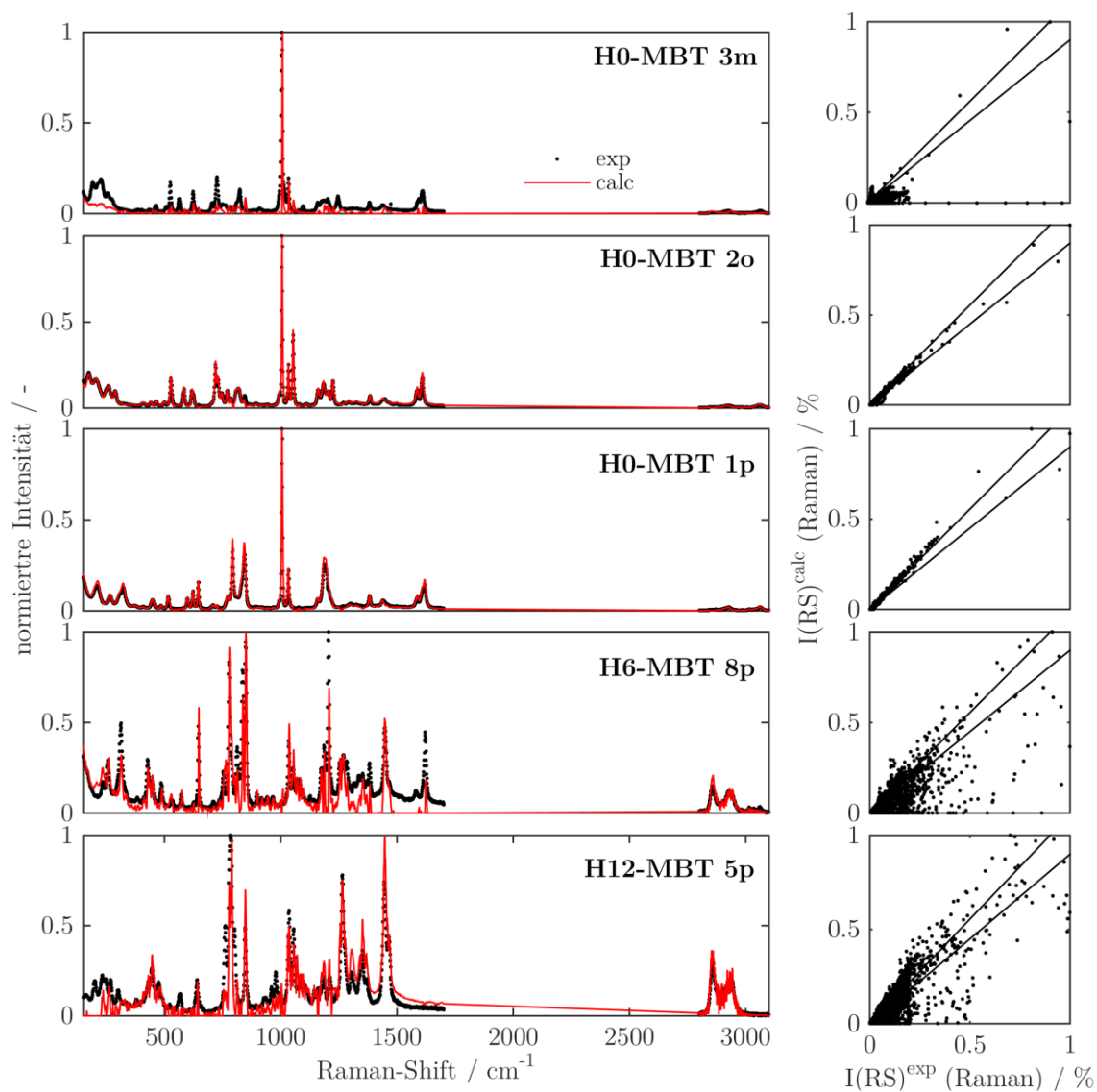


Abb. A1-26. Validierung des MCR-Ergebnisses durch Gegenüberstellung der gemessenen und vorhergesagten Reinstoffspektren basierend auf der Kalibrierung ausgehend von den Spektraldaten der Versuche V3 V6 V4 V1 und V5. Berücksichtigt wurden die Komponenten gemäß Detailstufe D1.

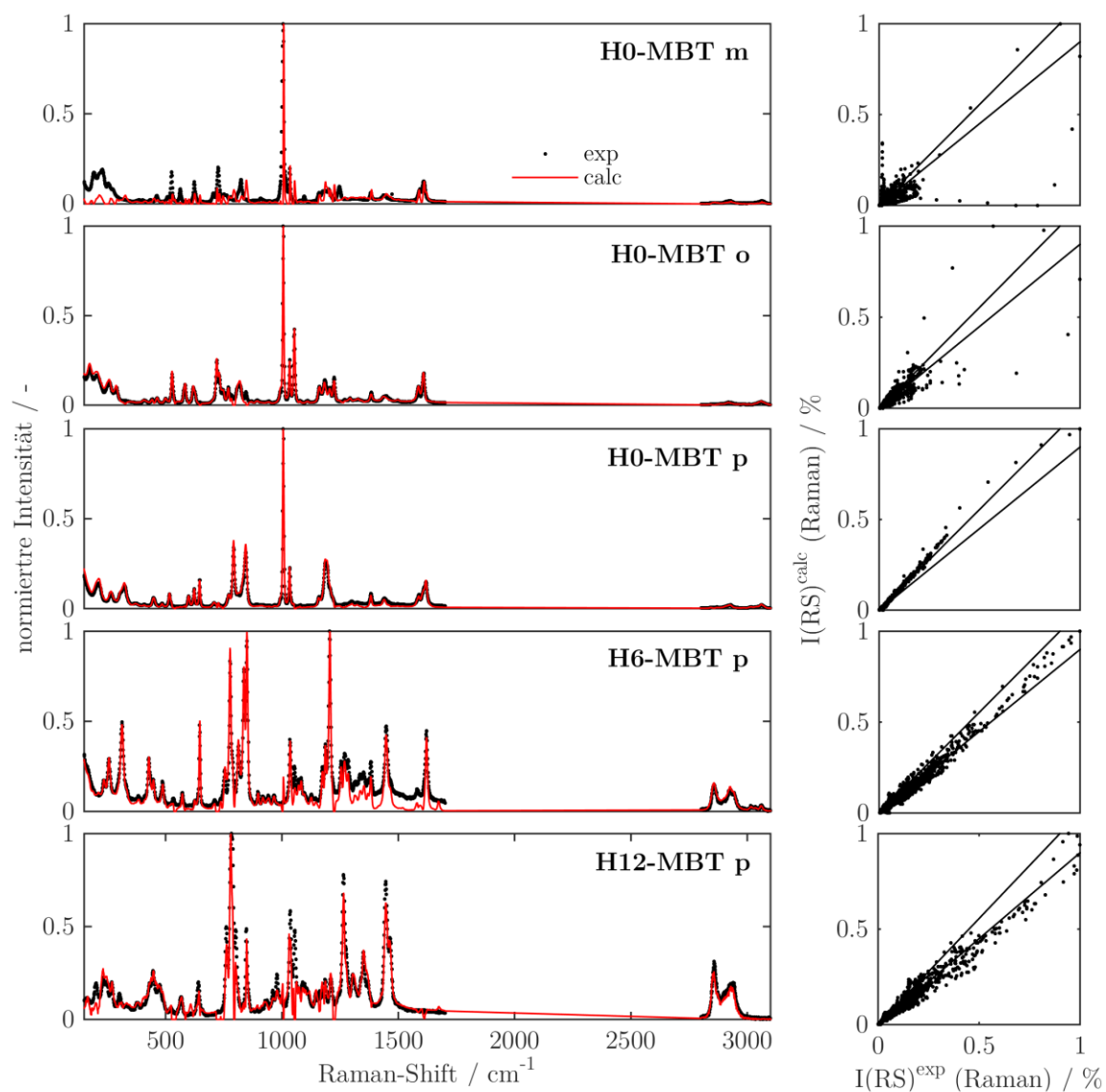


Abb. A1-27. Validierung des MCR-Ergebnisses durch Gegenüberstellung der gemessenen und vorhergesagten Reinstoffspektren basierend auf der Kalibrierung ausgehend von den Spektraldaten der Versuche V3 V6 V4 V1 und V5. Berücksichtigt wurden die Komponenten gemäß Detailstufe D2.

A1.8 Konzentrationsprofile aus in-situ Raman-Messung

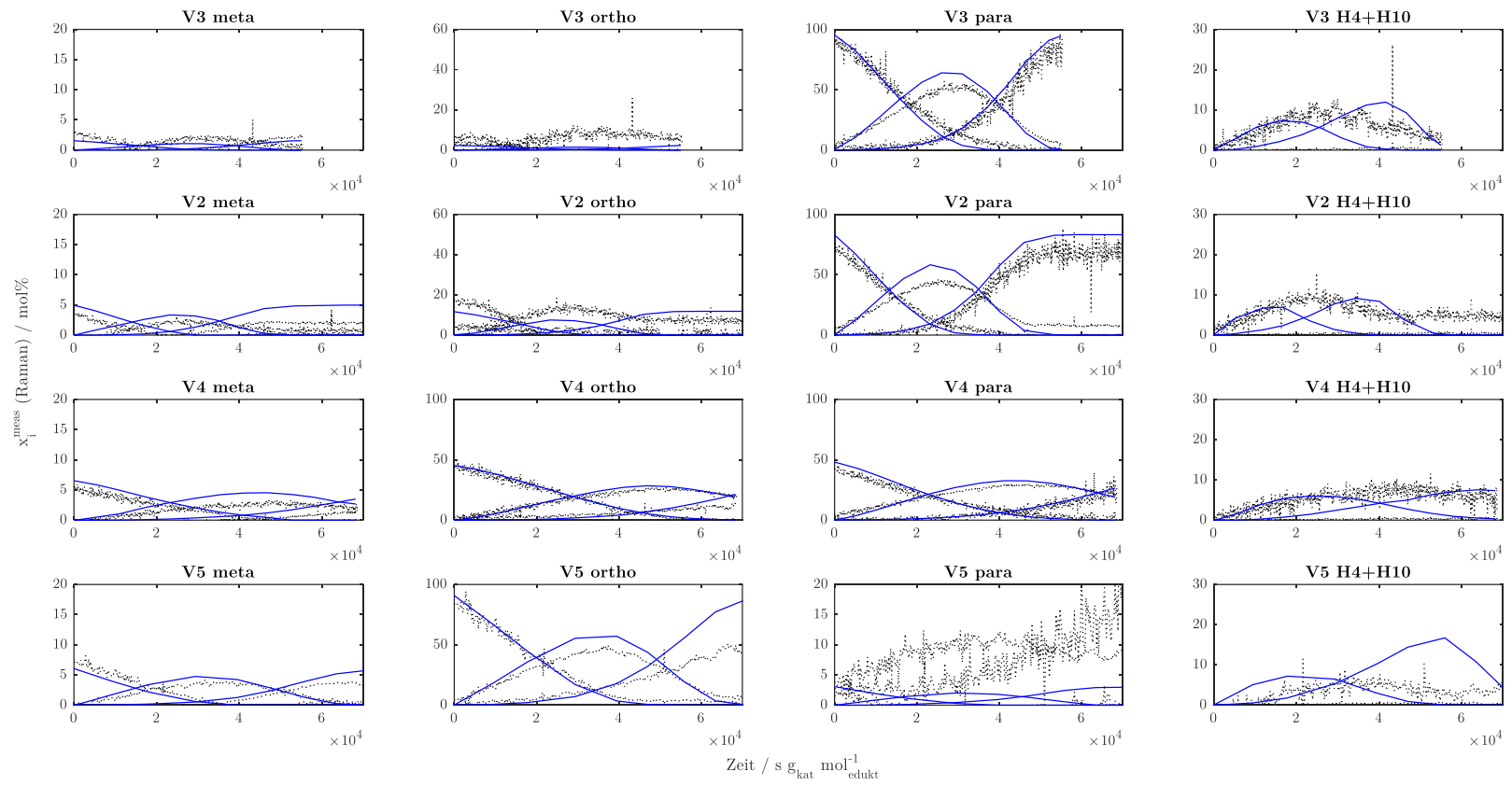


Abb. A1-28. Ergebnis zur Vorhersage der Konzentrationsprofile aus der in-situ Messung via Raman-Spektrometer (gepunktete Linie) im Vergleich mit den GC-Messungen (durchgehende Linie). Ausgewertet wurden die Versuche V3, V2, V4 und V5.

A1.9 Modellergebnis aus Fit und Validierung

A1.9.1 Massebezogenes Modell

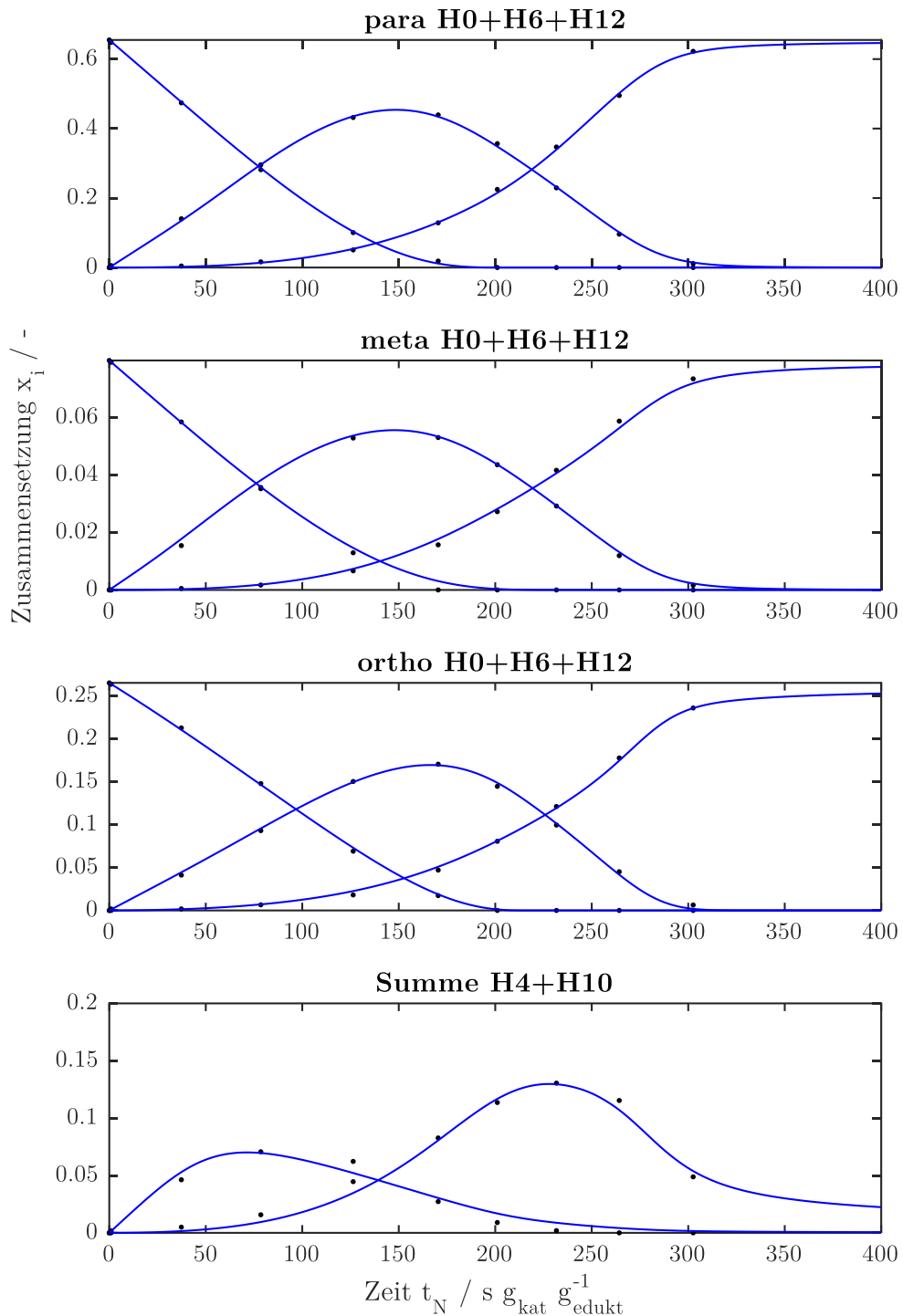


Abb. A1-29. Fit Ergebnis zum massebasierten Modell mit $\text{RMSE}=3,31 \cdot 10^{-3}$. Die Punkte zeigen der Konzentrationsverlauf basierend auf den GC-Daten, die während der Reaktion gezogen wurden. Die durchgehende Linie entspricht dem Modellergebnis.

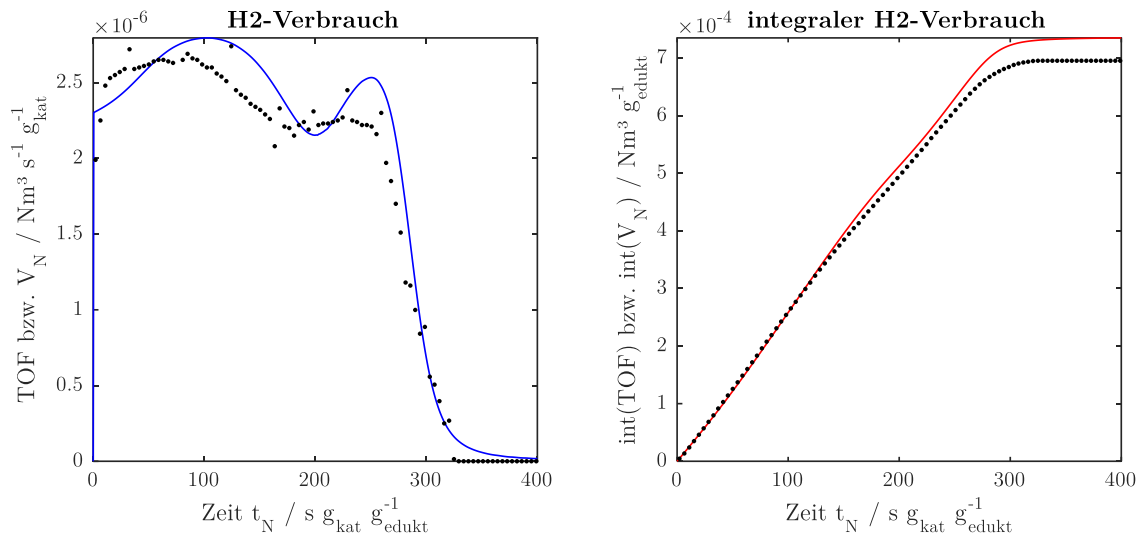


Abb. A1-30. Ergebnis der Validierung zum massebasierten Modell mit $RMSE=1,67 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken Modellergebnis.

Tab. A1-8. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der para Isomere.

k	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
1,00	27,58	9	174138	11,79	5	48159
27,58	1	0,33	6315	0,43	0,19	1746
9,24		1	18852	1,28	0,58	5214
174138			1	0,00	0,00	0,28
11,79				1	0,45	4086
5,35					1	8993
48159						1

Tab. A1-9. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der meta Isomere.

k	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
0,77	21,31	6	161409	10,52	3	33080
21,31	1	0,28	7576	0,49	0,13	1553
5,87		1	27477	1,79	0,46	5631
161409			1	0,00	0,00	0,20
10,52				1	0,25	3143
2,68					1	12366
33080						1

Tab. A1-10. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der ortho Isomere.

k_j	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
0,55	15,13	3	110762	7,82	3	23150
15,13	1	0,19	7323	0,52	0,19	1530
2,88		1	38405	2,71	1,01	8027
110762			1	0,00	0,00	0,21
7,82				1	0,37	2961
2,90					1	7986
23150						1

Tab. A1-11. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der para Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,00	1,12	0,34	0,66	0,22	0,15
1,12	1	0,31	0,60	0,20	0,13
0,34		1	1,94	0,65	0,42
0,66			1	0,34	0,22
0,22				1	0,65
0,15					1

Tab. A1-12. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der meta Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,04	1,16	0,52	1,35	0,25	0,21
1,16	1	0,45	1,16	0,22	0,18
0,52		1	2,57	0,48	0,40
1,35			1	0,19	0,16
0,25				1	0,84
0,21					1

Tab. A1-13. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der ortho Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,10	1,22	0,43	0,71	0,25	0,25
1,22	1	0,36	0,58	0,20	0,21
0,43		1	1,63	0,57	0,58
0,71			1	0,35	0,36
0,25				1	1,02
0,25					1

Tab. A1-14. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der para Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
1,00	0,73	2,68	1,20	3,16
0,73	1	3,68	1,64	4,34
2,68		1	0,45	1,18
1,20			1	2,64
3,16				1

Tab. A1-15. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der meta Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
1,16	0,85	2,04	1,29	2,66
0,85	1	2,41	1,52	3,14
2,04		1	0,63	1,30
1,29			1	2,07
2,66				1

Tab. A1-16. Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der ortho Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
0,90	0,66	2,34	0,87	3,37
0,66	1	3,56	1,33	5,12
2,34		1	0,37	1,44
0,87			1	3,86
3,37				1

Die relative Adsorptionsstärke von Wasserstoff ist verglichen zu para H0-MBT sehr niedrig und hat für das molbasierte Modell einen Wert von $5,9 \cdot 10^{-6}$. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff beträgt 1,29.

A1.9.2 Molbezogenes Modell

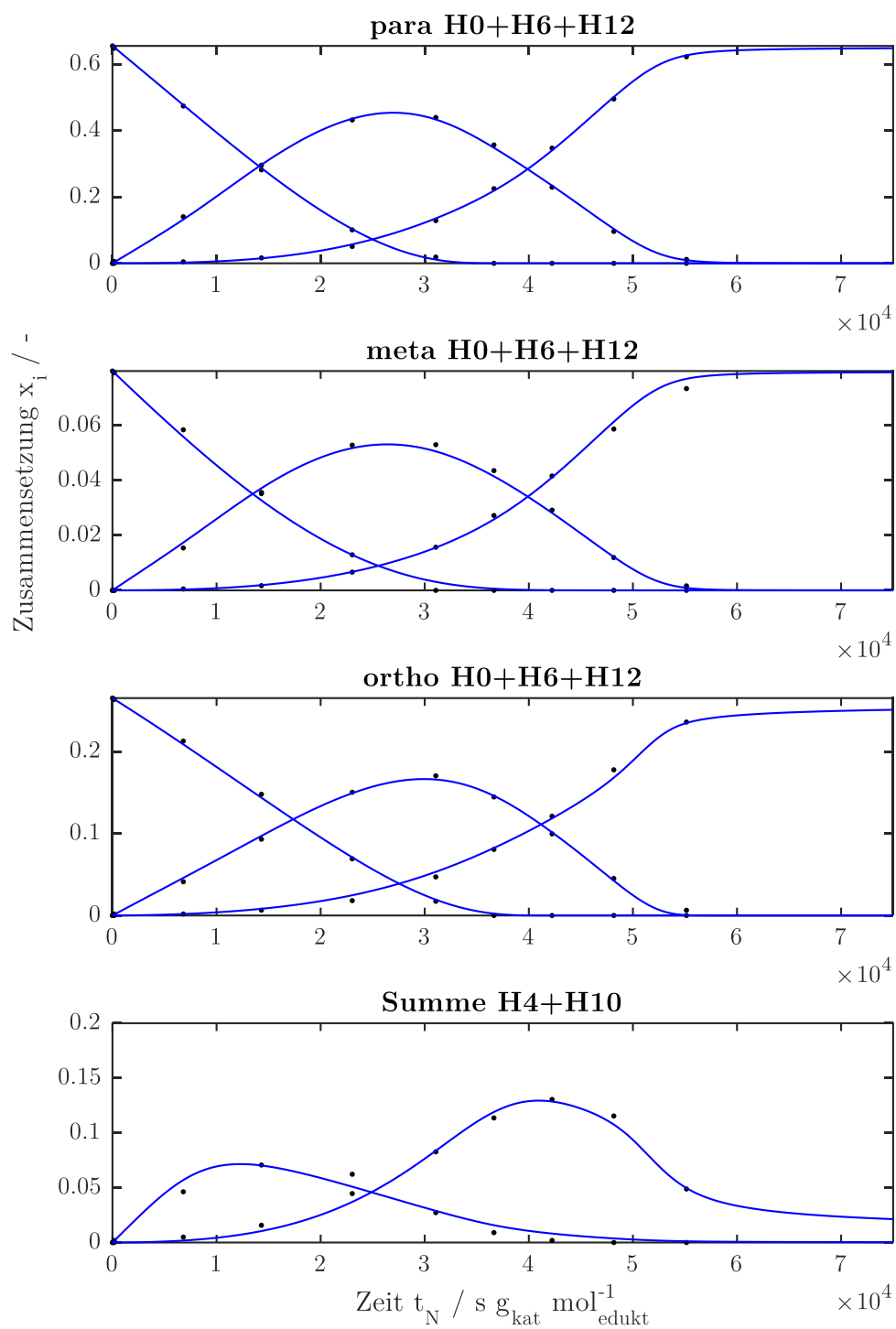


Abb. A1-31. Fit Ergebnis zum molbasierten Modell mit $\text{RMSE}=3,76 \cdot 10^{-3}$. Die Punkte zeigen der Konzentrationsverlauf basierend auf den GC-Daten, die während der Reaktion gezogen wurden. Die durchgehende Linie entspricht dem Modellergebnis.

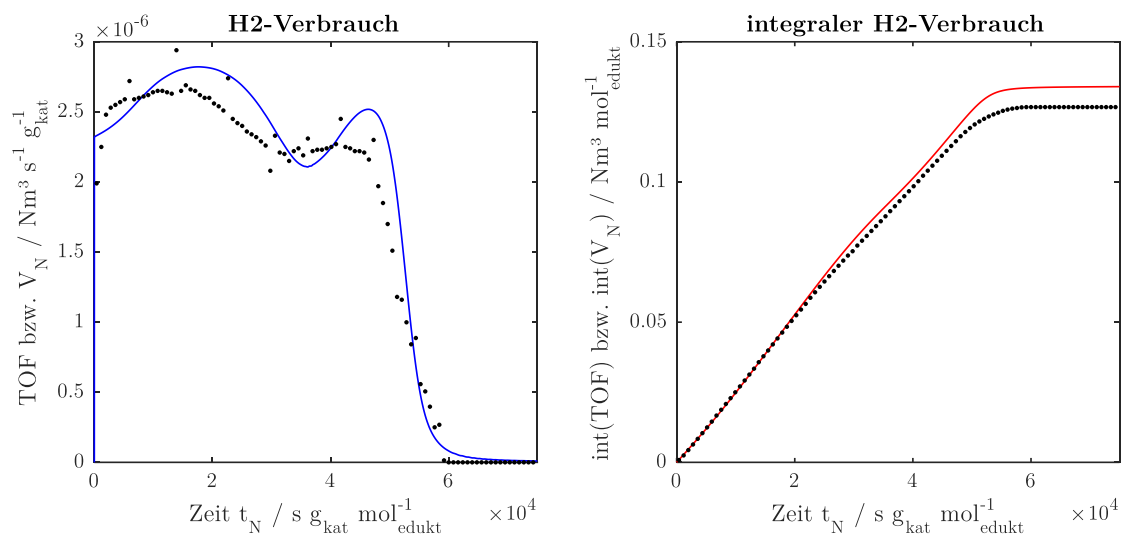


Abb. A1-32. Ergebnis der Validierung zum molbasierten Modell mit $\text{RMSE} = 7,73 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken Modellergebnis.

Tab. A1-17. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der para Isomere.

k_i	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
1,00	0,08	0,03	270	0,03	0,01	157
0,08	1	0,38	3258	0,41	0,17	1899
0,03		1	8667	1,10	0,46	5053
270			1	0,00	0,00	0,58
0,03				1	0,42	4605
0,01					1	10884
157						1

Tab. A1-18. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der meta Isomere.

k_i	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
0,93	0,08	0,03	627	0,03	0,02	182
0,08	1	0,42	8128	0,35	0,20	2361
0,03		1	19456	0,83	0,48	5652
627			1	0,00	0,00	0,29
0,03				1	0,57	6784
0,02					1	11832
182						1

Tab. A1-19. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der ortho Isomere.

k_i	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6
0,55	0,05	0,01	335	0,02	0,01	27
0,05	1	0,18	7304	0,43	0,16	593
0,01		1	40435	2,39	0,88	3284
335			1	0,00	0,00	0,08
0,02				1	0,37	1373
0,01					1	3732
27						1

Tab. A1-20. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der para Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,00	0,96	0,36	0,62	0,32	0,12
0,96	1	0,38	0,65	0,33	0,12
0,36		1	1,71	0,87	0,32
0,62			1	0,51	0,19
0,32				1	0,37
0,12					1

Tab. A1-21. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der meta Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,27	1,22	0,39	0,85	0,41	0,17
1,22	1	0,32	0,70	0,34	0,14
0,39		1	2,20	1,06	0,43
0,85			1	0,48	0,20
0,41				1	0,40
0,17					1

Tab. A1-22. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der ortho Isomere bezogen auf para H0-MBT.

K_i	H0	H4	H6	H10	H12
1,36	1,30	0,49	0,70	0,48	0,16
1,30	1	0,38	0,54	0,37	0,12
0,49		1	1,42	0,98	0,32
0,70			1	0,69	0,22
0,48				1	0,33
0,16					1

Tab. A1-23. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der para Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
1,00	0,72	2,54	1,15	3,68
0,72	1	3,54	1,60	5,11
2,54		1	0,45	1,45
1,15			1	3,20
3,68				1

Tab. A1-24. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der meta Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
1,34	0,96	2,20	1,10	2,68
0,96	1	2,28	1,14	2,78
2,20		1	0,50	1,22
1,10			1	2,43
2,68				1

Tab. A1-25. Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der ortho Isomere.

n_i	H0	H4	H6	H10
1,00	0,72	2,44	0,80	4,38
0,72	1	3,40	1,11	6,10
2,44		1	0,33	1,79
0,80			1	5,47
4,38				1

Die relative Adsorptionsstärke von Wasserstoff ist verglichen zu para H0-MBT sehr niedrig und hat für das molbasierte Modell einen Wert von $6,2 \cdot 10^{-6}$. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff beträgt 1,23.

A2 Stoffdaten des Stoffsystems MBT

A2.1 Dampfdruck

Tab. A2-1. Parameter für die Dampfdruckkorrelation der drei Isomere von H0-MBT basierend auf Literaturangaben.

	H0-MBT ortho ^A	H0-MBT meta ^B	H0-MBT para ^C
CAS-Nr,	713-36-0	620-47-3	620-83-7
M_i / g mol ⁻¹	182,27	182,27	182,27
T_{0i}^{LV} [78]/ K	553,65 ^D	552,39 ^D	555,11 ^D
T_{0i}^{SL} [78]/ K	279,76 ^D	245,32 ^D	277,73 ^D
Yaws [79]	$\log(P_{0i}^{LV}/mmHg) = \mathbf{A} + \frac{\mathbf{B}}{T/K} + \mathbf{C} * \log(T/K)$		
A	19,744	19,734	19,756
B	-3742	-3732,9	-3752,5
C	-3,6834	-3,6813	-3,6857
T_{min} / K	499	497	500
T_{max} / K	784	782	786
IrChe	$\log(P_{0i}^{LV}/mmHg) = \mathbf{A} - \frac{\mathbf{B}}{T/^\circ C + \mathbf{C}}$		
A	7,20264	7,20293	7,20318
B	2019,97	2015	2010,7
C	185,428	185,705	185,945
T_{min} / K	227	225	224
T_{max} / K	513	511	509

A entspricht 2-methyldiphenylmethane

B entspricht 3-methyldiphenylmethane

C entspricht 4-methyldiphenylmethane

D bei 1013 mbar

A2.2 Dichte

Tab. A2-2. Parameter für die Dichtekorrelation der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT basierend auf gefitteten Messdaten, Korrelationsgleichungen als Funktion der Temperatur sowie des Hydriergrades (DOH) angegeben.

$f T :$	$(\rho_i / g \text{ cm}^{-3}) = A (T/K) + B$				
$f(DOH):$	$(\rho_i / g \text{ cm}^{-3}) = C (DOH) + \rho_i(T)$				
	H0-MBT ortho ^A	H0-MBT meta ^A	H0-MBT para ^A	H6-MBT ^B	H12-MBT ^C
A	-6,935E-04	-7,647E-04	-7,553E-04	-7,095E-04	-6,958E-04
B	1,207	1,222	1,215	1,138	1,081
C	-1,18E-01				

^A Isomere (Reinheit >98%) von Sasol bereitgestellt

^B halbhydrierte Fassware (Ch-No. 1544), destillierte H6-Fraktion (etwa 1 mol% Verunreinigungen in Form von H12-MBT enthalten)

^C vollhydrierte Fassware (Ch-No. 1544)

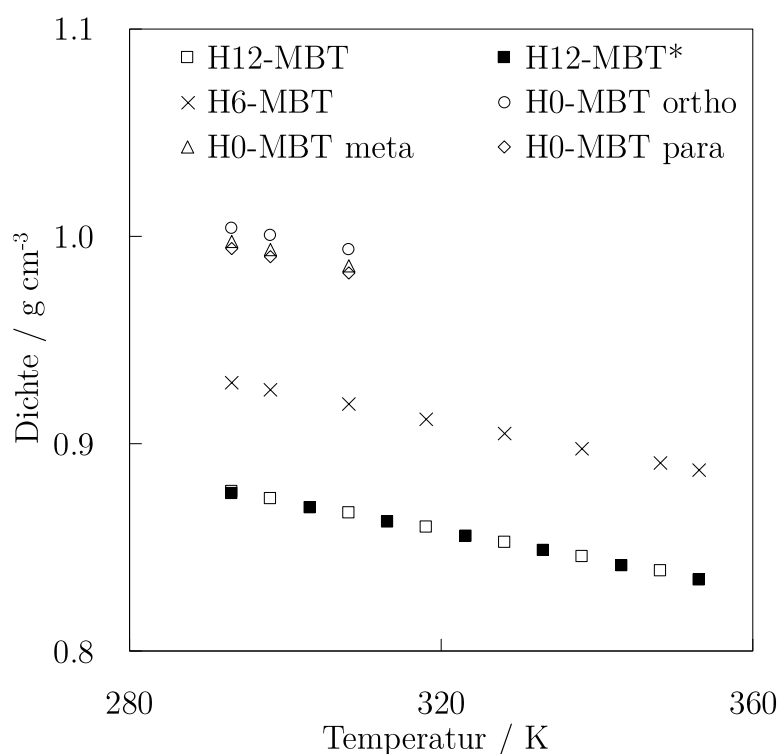


Abb. A2-1. Dichte der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur (* wurde aus Müller et al.[28] entnommen).

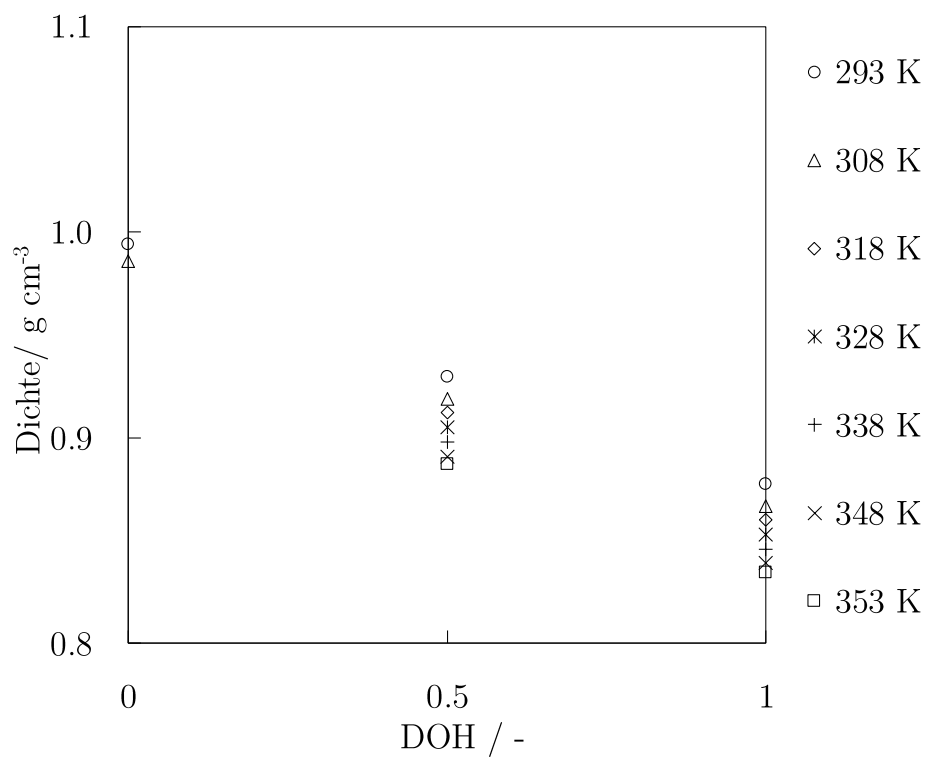


Abb. A2-2. Dichte der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH).

Tab. A2-3. Dichte der drei H0-MBT Isomere sowie der Hydrierprodukte H6- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur.

DOH / -	H0-MBT ortho ^A		H0-MBT meta ^A		H0-MBT para ^A		H6-MBT ^B		H12-MBT ^C
	0		0		0		0,5		1
T / K	Dichte / g cm ⁻³	σ / g cm ⁻³	Dichte / g cm ⁻³	σ / g cm ⁻³	Dichte / g cm ⁻³	σ / g cm ⁻³	Dichte / g cm ⁻³	σ / g cm ⁻³	Dichte / g cm ⁻³
293,15	1,0039	8,16E-07	0,9974	1,25E-06	0,9939	8,16E-07	0,9296	1,25E-06	0,8770
298,15	1,0006	1,52E-05	0,9936	1,25E-06	0,9901	1,25E-06	0,9261	9,43E-07	0,8736
303,15									0,8692 ^D
308,15	0,9935	9,86E-05	0,9860	4,71E-07	0,9825	4,71E-07	0,9190	4,71E-07	0,8666
313,15									0,8622 ^D
318,15							0,9119	1,70E-06	0,8596
323,15									0,8553 ^D
328,15							0,9048	4,71E-07	0,8527
333,15									0,8484 ^D
338,15							0,8977	4,71E-07	0,8457
343,15									0,8414 ^D
348,15							0,8906	4,71E-07	0,8388
353,15							0,8870	4,71E-07	0,8345 ^D

^A Isomere (Reinheit >98%) von Sasol bereitgestellt

^B halbhydriertes Marlotherm LH (Fassware Ch-No. 1544), destillierte H6-Fraktion (etwa 1 mol% Verunreinigungen in Form von H12-MBT enthalten)

^C vollhydriertes Marlotherm LH (Fassware Ch-No. 1544)

^D gemessen von Müller et al. [28]

A2.3 UV/VIS-Spektrum

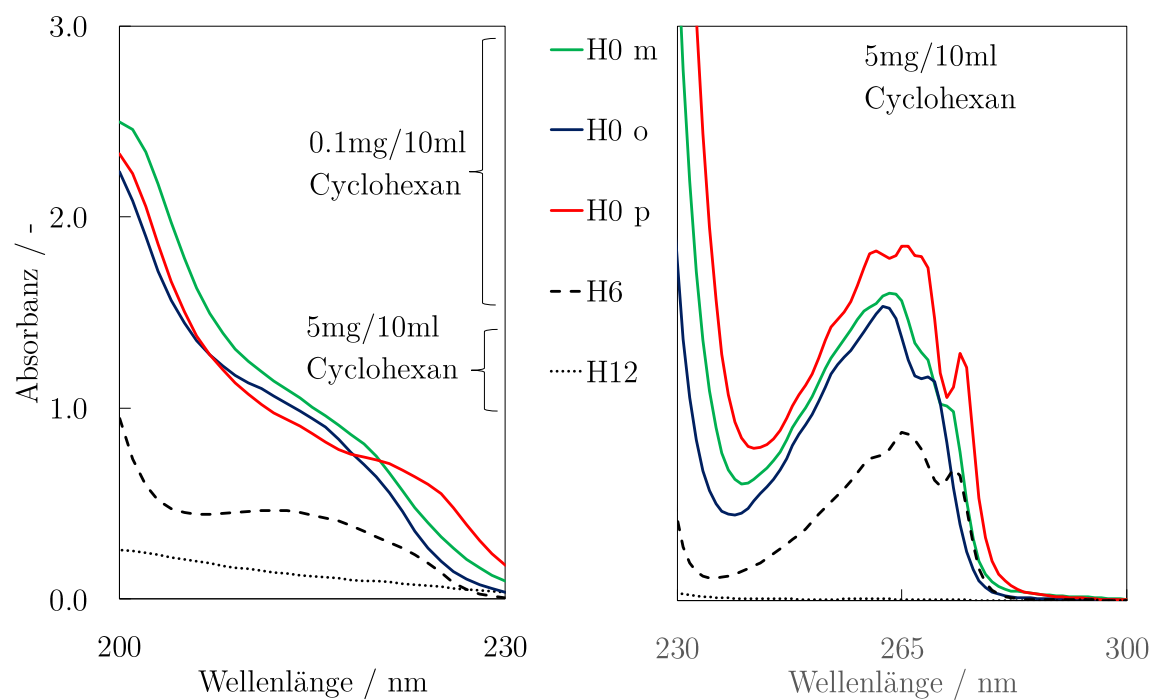


Abb. A2-3. UV/Vis-Spektrum drei H0-MBT Isomere sowie der Hydrierprodukte H6- und H12-MBT. Das Spektrum von H12-MBT ist ausschließlich bei hohen Konzentrationen sichtbar und ist lediglich auf die in Spuren enthaltenen H0- oder H6-MBT Komponenten zurückzuführen. Die Signalbildung ist bedingt durch die Präsenz von Doppelbindungen.

A2.4 Brechungsindex

Tab. A2-4. Übersicht über die angesetzten Proben die hinsichtlich Brechungsindex und Viskosität vermessen wurden. Angaben zum Molenanteil entsprechen dem Hydriergrad (DOH, engl. Degree Of Hydrogenation).

Bezeichnung	H12-MBT ^B	H0-MBT ^A	Massenanteil	Molenanteil
	/ g	/ g	/ -	/ -
H0-MBT	-	3	0	0
Mix1	0,315	2,703	0,105	0,099
Mix2	0,608	2,397	0,202	0,192
Mix3	0,902	2,105	0,300	0,287
Mix4	1,202	1,799	0,400	0,385
Mix5	1,502	1,504	0,500	0,484
Mix6	1,802	1,198	0,601	0,585
Mix7	2,098	0,902	0,699	0,686
Mix8	2,403	0,605	0,799	0,788
Mix9	2,695	0,306	0,898	0,892
H12-MBT	3	-	1	1

^A von Sasol erhältliche Isomermischung vom Fass (Ch-No. 1544) (Inhalt siehe Tab. 3-1)

^B vollhydrierte Fassware (Ch-No. 1544)

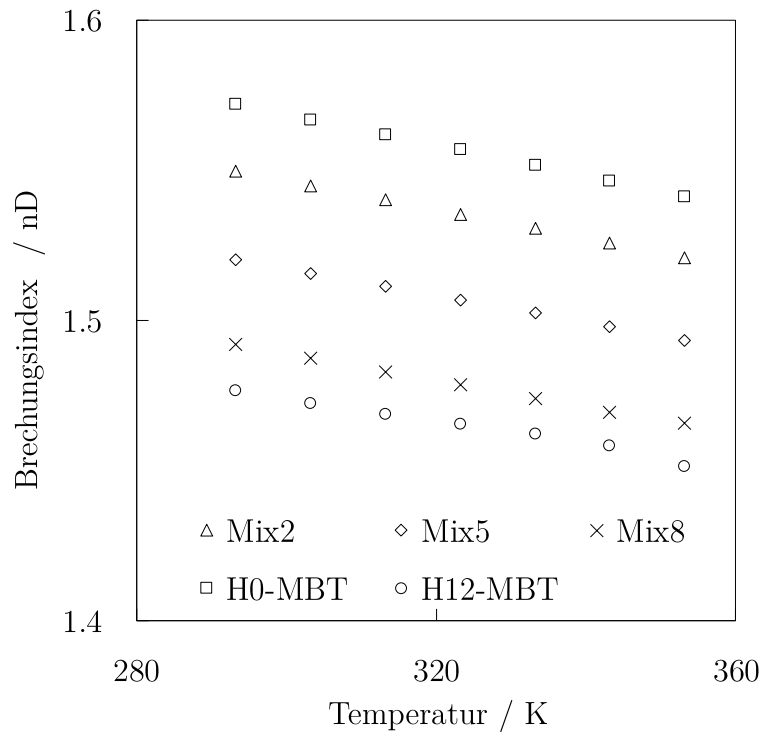


Abb. A2-4. Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur für diverse binäre Mischungen von H0-MBT und H12-MBT.

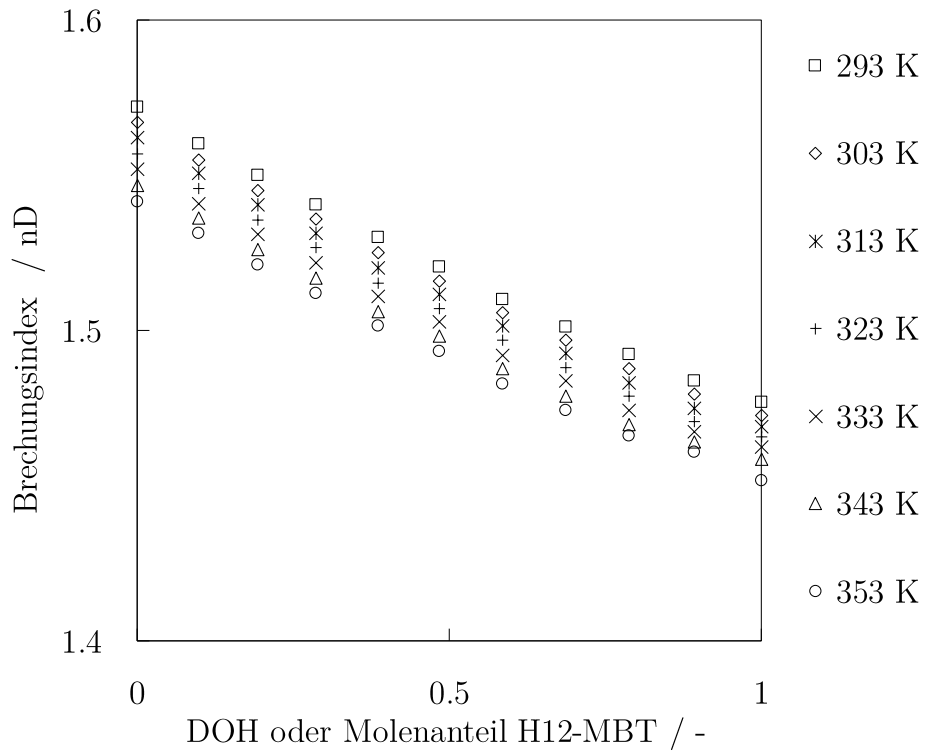


Abb. A2-5. Brechungsindex in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH) bzw. dem Molenanteil von H12-MBT in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C.

Tab. A2-5. Brechungsindex (in der Einheit nD) von H0-MBT und H12-MBT und deren Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

	Temperatur / K												
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15
H0-MBT	1,572	1,570	1,567	1,565	1,562	1,559	1,557	1,554	1,552	1,550	1,547	1,544	1,542
Mix1	1,560	1,558	1,555	1,553	1,551	1,548	1,546	1,543	1,541	1,539	1,536	1,534	1,531
Mix2	1,550	1,547	1,545	1,543	1,540	1,538	1,536	1,533	1,531	1,528	1,526	1,523	1,521
Mix3	1,541	1,538	1,536	1,534	1,531	1,529	1,527	1,524	1,522	1,519	1,517	1,514	1,512
Mix4	1,530	1,527	1,525	1,523	1,520	1,518	1,515	1,513	1,511	1,509	1,506	1,504	1,502
Mix5	1,520	1,518	1,516	1,514	1,512	1,509	1,507	1,505	1,503	1,500	1,498	1,496	1,493
Mix6	1,510	1,508	1,506	1,503	1,501	1,499	1,497	1,494	1,492	1,490	1,488	1,485	1,483
Mix7	1,501	1,499	1,497	1,495	1,493	1,490	1,488	1,486	1,484	1,481	1,479	1,477	1,474
Mix8	1,492	1,490	1,488	1,485	1,483	1,481	1,479	1,476	1,474	1,472	1,470	1,468	1,466
Mix9	1,484	1,481	1,479	1,477	1,475	1,473	1,471	1,469	1,467	1,466	1,464	1,462	1,461
H12-MBT	1,477	1,475	1,473	1,471	1,469	1,467	1,466	1,464	1,463	1,461	1,459	1,455	1,452

A2.5 Viskosität

Tab. A2-6. Dynamische Viskosität (in der Einheit mPa s) von H0-MBT und H12-MBT und deren Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

	Temperatur /K						
	293,15	303,15	313,15	323,15	333,15	343,15	353,15
H0-MBT	3,94	3,12	2,51	2,05	1,73	1,48	1,28
Mix2	3,24	2,59	2,09	1,76	1,49	1,3	1,14
Mix5	3,59	2,83	2,3	1,92	1,62	1,4	1,22
Mix8	4,94	3,80	3,03	2,48	2,06	1,75	1,51
H12-DBT	6,97	5,11	3,9	3,06	2,49	2,06	1,73

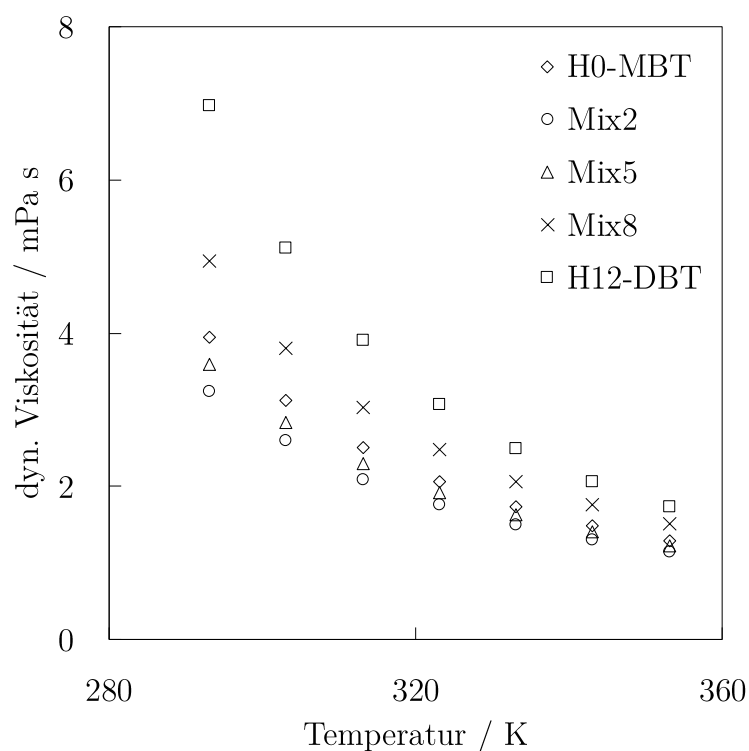


Abb. A2-6. Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für diverse binäre Mischungen von H0-MBT und H12-MBT.

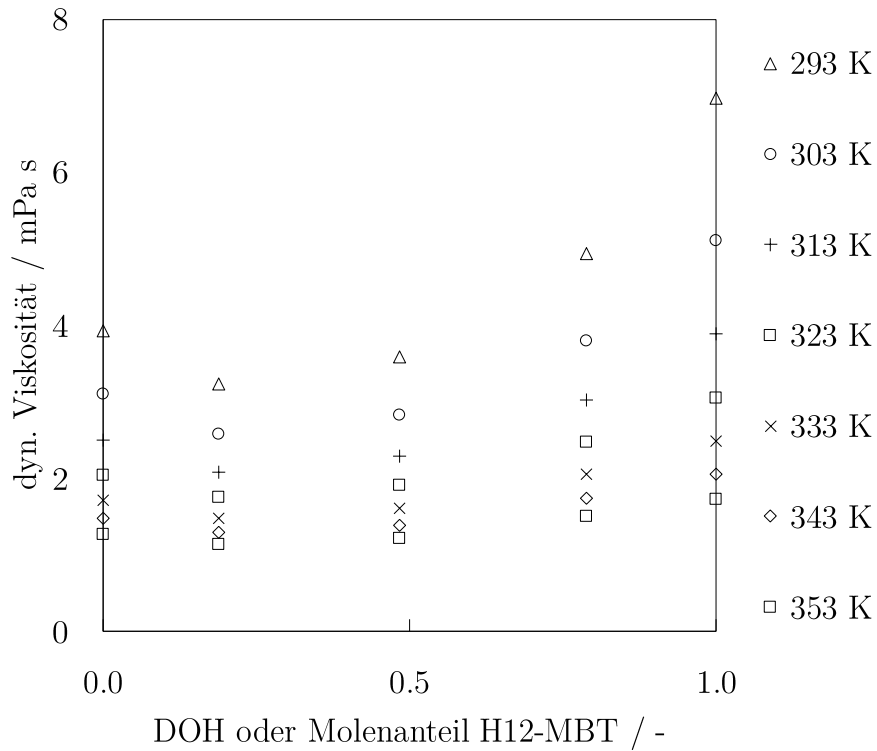


Abb. A2-7. Dynamische Viskosität in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH) bzw. dem Molenanteil von H12-MBT in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C.

A2.6 Löslichkeit

A2.6.1 Wasserstoff

Tab. A2-7. Gleichungsparameter für die Beschreibung Gaslöslichkeit von Wasserstoff in H0- und H12-MBT in Form des Henry-Koeffizienten sowie die Parameter für H0- und H18-DBT.

$$\ln(H_{H_2,i}/MPa) = \sum_{j=0}^n \frac{j}{(T/K)^j}$$

	H0-MBT	H12-MBT	H0-DBT ^A	H18-DBT ^A
a ₀	7,756	4,886	1,508	-0,625
a ₁	-2422,00	-559,40	1683,73	2612,33
a ₂	517900,00	175600,00	-181701	-299477

^A Aslam et al.[113]

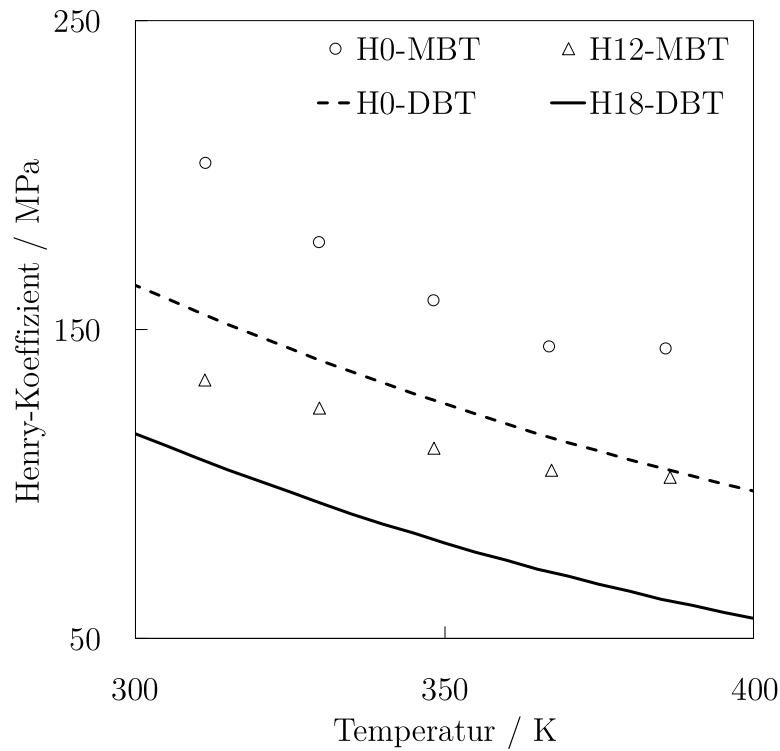


Abb. A2-8. Henry-Koeffizienten von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur. Im Vergleich dazu sind die Literaturwerte zu H0- und H18-DBT aufgetragen.

Tab. A2-8. Datenübersicht zu den berechneten Henry-Koeffizienten von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur.

T / K	H0-MBT H ± σ / MPa	T / K	H12-MBT H ± σ / MPa
311	203,9 ± 5,1	311	133,7 ± 1,2
330	178,3 ± 4,5	330	124,6 ± 2,2
348	159,6 ± 8,3	348	111,7 ± 5,5
367	144,5 ± 15,0	367	104,5 ± 7,6
386	143,8 ± 21,8	386	102,3 ± 10,1

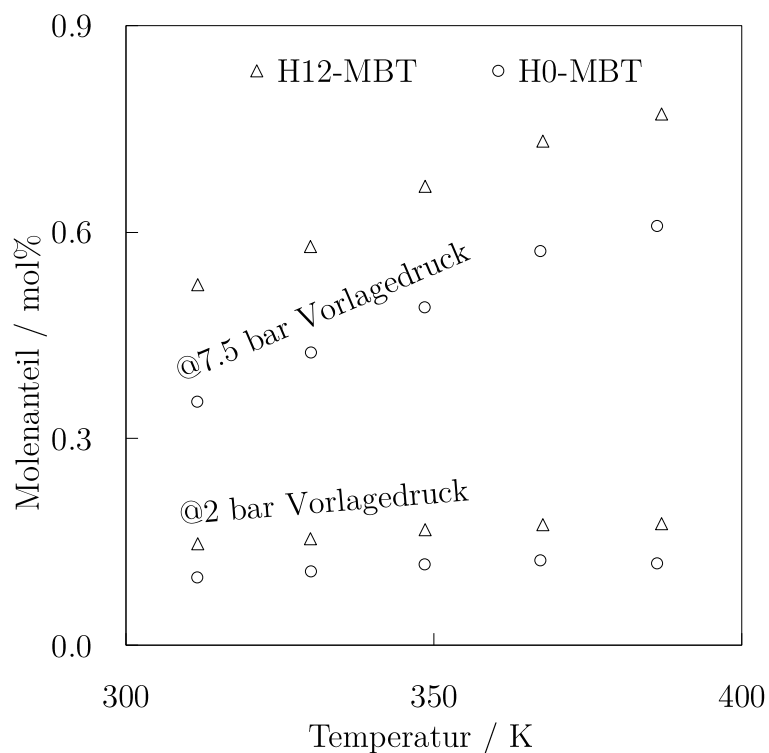


Abb. A2-9. Molenanteil der gelösten Wasserstoffmenge in H0- und H12-MBT in Abhängigkeit von der Temperatur und bei unterschiedlichen Wasserstoff-Vorlagedrücken.

Tab. A2-9. Datenübersicht zu der gelösten Gasmenge von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

T / K	H0-MBT		H12-MBT	
	x±u(x) / mol%		x±u(x) / mol%	
	2,035 bar	7,652 bar	2,033 bar	7,333 bar
312	0,10 ±0,04	0,35 ±0,10	0,15 ±0,05	0,52 ±0,11
330	0,11 ±0,04	0,43 ±0,10	0,15 ±0,04	0,58 ±0,11
348	0,12 ±0,04	0,49 ±0,10	0,17 ±0,04	0,67 ±0,11
367	0,12 ±0,04	0,57 ±0,09	0,18 ±0,04	0,73 ±0,11
386	0,12 ±0,04	0,61 ±0,09	0,18 ±0,04	0,77 ±0,11

A2.6.2 Wasser

Tab. A2-10. Löslichkeit von Wasser in H0-MBT Isomeren sowie den Hydrierstufen H6- und H12-MBT.

	H0-MBT ortho	H0-MBT meta	H0-MBT para	H6- MBT	H12- MBT
Wasser / mass%	0,083	0,129	0,163	0,008	0,003
σ / mass%	0,012	0,036	0,010	0,003	0,000

Literaturverzeichnis

- [1] RADER, C.P. und SMITH, H.A. "Competitive Catalytic Hydrogenation of Benzene, Toluene and the Polymethylbenzenes on Platinum", *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84(8): 1443-1449
- [2] VÖLTER, J., HERMANN, M. und HEISE, K. "Comparative hydrogenation and adsorption of benzene and methylbenzenes on cobalt and rhodium catalysts", *Journal of Catalysis* **1968**, 12(3): 307-313
- [3] RAHAMAN, M.V. und VANNICE, M.A. "The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium", *Journal of Catalysis* **1991**, 127(1): 251-266
- [4] BOCKRIS, J.O.M. "The hydrogen economy: Its history", *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, 38(6): 2579-2588
- [5] KESSLER, W. und KESSLER, R. "Multivariate Curve Resolution – Integration von Wissen in Chemometrische Modelle", *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, 82(4): 441-451
- [6] KESSLER, W. "Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik", WILEY-VCH, Weinheim (**2007**)
- [7] KESSLER, R. "Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis", Wiley-VCH, Weinheim (**2006**)
- [8] MÜLLER, K. und ARLT, W. "Status and Development in Hydrogen Transport and Storage for Energy Applications", *Energy Technology* **2013**, 1(9): 501-511
- [9] SASOL "Marlotherm SH: product information".
- [10] BINIWALE, R.B., RAYALU, S., DEVOTTA, S. und ICHIKAWA, M. "Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply", *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, 33(1): 360-365
- [11] SHUKLA, A., KARMAKAR, S. und BINIWALE, R.B. "Hydrogen delivery through liquid organic hydrides: Considerations for a potential technology", *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37(4): 3719-3726
- [12] TEICHMANN, D., ARLT, W. und WASSERSCHEID, P. "Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy", *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37(23): 18118-18132
- [13] TEICHMANN, D., ARLT, W. und WASSERSCHEID, P. "Flüssige Wasserstoffträger für ein Nachhaltiges Energiesystem", *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift* **2012**, 114(5): 430-434
- [14] TEICHMANN, D., ARLT, W., WASSERSCHEID, P. und FREYMAN, R. "A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)", *Energy & Environmental Science* **2011**, 4(8): 2767-2773
- [15] MÜLLER, K., VÖLKL, J. und ARLT, W. "Thermodynamic Evaluation of Potential Organic Hydrogen Carriers", *Energy Technology* **2013**, 1(1): 20-24

- [16] KLVANA, D., CHAOUKI, J., KUSOHORSKY, D., CHAVARIE, C. und PAJONK, G.M. "Catalytic storage of hydrogen: Hydrogenation of toluene over a nickel/silica aerogel catalyst in integral flow conditions", *Applied Catalysis* **1988**, 42(1): 121-130
- [17] MARIA, G., MARIN, A., WYSS, C., MULLER, S. und NEWSON, E. "Modelling and scaleup of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage", *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(11): 2891-2896
- [18] NEWSON, E., HAUETER, T., HOTTINGER, P., VON ROTH, F., SCHERER, G.W.H. und SCHUCAN, T.H. "Seasonal storage of hydrogen in stationary systems with liquid organic hydrides", *International Journal of Hydrogen Energy* **1998**, 23(10): 905-909
- [19] GRÜNENFELDER, N.F. und SCHUCAN, T.H. "Seasonal storage of hydrogen in liquid organic hydrides: description of the second prototype vehicle", *International Journal of Hydrogen Energy* **1989**, 14(8): 579-586
- [20] EBLAGON, K.M., TAM, K., YU, K.M.K., ZHAO, S.-L., GONG, X.-Q., HE, H., YE, L., WANG, L.-C., RAMIREZ-CUESTA, A.J. und TSANG, S.C. "Study of Catalytic Sites on Ruthenium For Hydrogenation of N-ethylcarbazole: Implications of Hydrogen Storage via Reversible Catalytic Hydrogenation", *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114(21): 9720-9730
- [21] WANG, Z., TONKS, I., BELLI, J. und JENSEN, C.M. "Dehydrogenation of N-ethylperhydrocarbazole catalyzed by PCP pincer iridium complexes: Evaluation of a homogenous hydrogen storage system", *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, 694(17): 2854-2857
- [22] SOTOODEH, F., ZHAO, L. und SMITH, K.J. "Kinetics of H₂ recovery from dodecahydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst", *Applied Catalysis A: General* **2009**, 362(1-2): 155-162
- [23] BRÜCKNER, N., OBESSER, K., BÖSMANN, A., TEICHMANN, D., ARLT, W., DUNGS, J. und WASSERSCHIED, P. "Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems", *ChemSusChem* **2014**, 7(1): 229-235
- [24] DO, G., PREUSTER, P., ASLAM, R., BOSMANN, A., MULLER, K., ARLT, W. und WASSERSCHIED, P. "Hydrogenation of the liquid organic hydrogen carrier compound dibenzyltoluene - reaction pathway determination by ¹H NMR spectroscopy", *Reaction Chemistry & Engineering* **2016**, 1(3): 313-320
- [25] FRAMATOME "LOHC: Produktbroschüre".
- [26] HE, T., PEI, Q. und CHEN, P. "Liquid organic hydrogen carriers", *Journal of Energy Chemistry* **2015**, 24(5): 587-594
- [27] TEICHMANN, D., STARK, K., MULLER, K., ZOTTL, G., WASSERSCHIED, P. und ARLT, W. "Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)", *Energy & Environmental Science* **2012**, 5(10): 9044-9054
- [28] MÜLLER, K., STARK, K., EMEL'YANENKO, V.N., VARFOLOMEEV, M.A., ZAITSAU, D.H., SHOIFET, E., SCHICK, C., VEREVKIN, S.P. und ARLT, W. "Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of

- Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives", *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54(32): 7967-7976
- [29] LINDE "Wasserstoff 5.0: Produktdatenblatt".
- [30] WÜNSCHERS, R. und BORZNER, S. *Chemie in Labor und Biotechnik* **1999**, 50: 141-146
- [31] CORNILS, B., HERRMANN, W.A., WONG, C.-H. und ZNATHOFF, H.-W. "Catalysis from A to Z : a concise encyclopedia", Wiley-VCH, Weinheim (**2013**)
- [32] JESS, A. und WASSERSCHIED, P. "Chemical Technology - An integral textbook", WILEY-VCH, Weinheim (**2013**)
- [33] CHORKENDORFF, I. und NIEMANTSVERDIET, J.W. "Concepts of modern catalysis and kinetics", Wiley-VCH, Weinheim (**2017**)
- [34] ERTL, G. "Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse", *Angewandte Chemie* **1990**, 102(11): 1258-1266
- [35] LEVENSPIEL, O. "Chemical reaction engineering", Wiley, New York [u.a.] (**1999**)
- [36] LEVENSPIEL, O. "The chemical reactor omnibook", lulu.com, [Raleigh, NC] (**2013**)
- [37] FROMENT, G.F. "Chemical reactor analysis and design", Wiley, Hoboken, NJ (**2011**)
- [38] FOGLER, H.S. "Elements of chemical reaction engineering", Pearson Education Internat., Upper Saddle River, NJ (**2009**)
- [39] EMIG, G. "Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik", Springer, Berlin (**2005**)
- [40] BARD, Y. "Nonlinear parameter estimation", Acad. Press, New York [u.a.] (**1974**)
- [41] OHRENBERG, A. "Angewandte Reaktionstechnik mit MATLAB - Entwicklung einer Programmsammlung", Dissertation **2000**, Technische Universität Braunschweig
- [42] ARENS, T., HETTLICH, F., KARPFFINGER, C., KOCKELKORN, U., LICHTENEGGER, K. und STACHEL, H. "Mathematik", Springer Spektrum, Berlin (**2018**)
- [43] STANISLAUS, A. und COOPER, B.H. "Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review", *Catalysis Reviews* **1994**, 36(1): 75-123
- [44] LE PAGE, A.J.F. "Applied heterogeneous catalysis", Gulf Publishing Company, Houston, TX, (**1988**)
- [45] TÉTÉNYI, P. und PAÁL, Z. "Investigations on the Mechanism of Benzene Hydrogenation; a Radiotracer Study". *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* (**1972**)
- [46] ROONEY, J.J. "The exchange with deuterium of two cycloalkanes on palladium films", *Journal of Catalysis* **1963**, 2(1): 53-57
- [47] VAN DER STEEN, P.J. und SCHOLTEN, J.J.F. "Selectivity to cyclohexene in the gas phase hydrogenation of benzene over ruthenium, as influenced by reaction modifiers", *Applied Catalysis* **1990**, 58(1): 291-304
- [48] VÖLTER, J. "A π -complex mechanism for catalytic hydrogenation of the benzene ring", *Journal of Catalysis* **1964**, 3(3): 297-298
- [49] HORIUTI, I. und POLANYI, M. "Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts", *Transactions of the Faraday Society* **1934**, 30(0): 1164-1172

- [50] PRASAD, K.H.V., PRASAD, K.B.S., MALLIKARJUNAN, M.M. und VAIDYESWARAN, R. "Self-poisoning and rate multiplicity in hydrogenation of benzene", *Journal of Catalysis* **1983**, 84(1): 65-73
- [51] FOPPA, L. und DUPONT, J. "Benzene partial hydrogenation: advances and perspectives", *Chemical Society Reviews* **2015**, 44(7): 1886-1897
- [52] NAGAHARA, H., ONO, M., KONISHI, M. und FUKUOKA, Y. "Partial hydrogenation of benzene to cyclohexene", *Applied Surface Science* **1997**, 121: 448-451
- [53] DÖBERT, F. und GAUBE, J. "Kinetics and reaction engineering of selective hydrogenation of benzene towards cyclohexene", *Chemical Engineering Science* **1996**, 51(11): 2873-2877
- [54] MILONE, C., NERI, G., DONATO, A., MUSOLINO, M.G. und MERCADANTE, L. "Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene on Ru/ γ -Al₂O₃", *Journal of Catalysis* **1996**, 159(2): 253-258
- [55] RONCHIN, L. und TONIOLO, L. "Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene using a suspended Ru catalyst in a mechanically agitated tetraphase reactor", *Catalysis Today* **1999**, 48(1): 255-264
- [56] SMITH, H.A. und PENNEKAMP, E.F.H. "The Catalytic Hydrogenation of the Benzene Nucleus. II. The Hydrogenation of Benzene and Mono-alkylbenzenes", *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67(2): 276-278
- [57] SMITH, H.A. und PENNEKAMP, E.F.H. "The Catalytic Hydrogenation of the Benzene Nucleus. III. The Hydrogenation of Polymethylbenzenes", *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67(2): 279-281
- [58] RADER, C.P. "Competitive Catalytic Hydrogenation of Benzene Toluene and the Polymethylbenzenes on Platinum", Dissertation **1961**, University of Tennessee
- [59] WAUQUIER, J.P. und JUNGERS, J.C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**: 1280
- [60] VÖLTER, J.L., BERTA; KUHN WOLFGANG "Vergleichende Hydrierung von Alkyлароматен an einem Nickel Katalysator", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1965**, 340: 253-260
- [61] SMITH, H.A., ALDERMAN, D.M., SHACKLETT, C.D. und WELCH, C.M. "The Catalytic Hydrogenation of the Benzene Nucleus. VI. The Hydrogenation of Compounds with Two Benzene Rings", *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71(11): 3772-3776
- [62] SMITH, H.A. und CROMPTON, C.E. "Catalytic hydrogenation of the polyphenyl systems o,- m and p-Terphenyl", **1949**,
- [63] AAKKO-SAKSA, P.T., COOK, C., KIVIAHO, J. und REPO, T. "Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion", *Journal of Power Sources* **2018**, 396: 803-823
- [64] LARKIN, P. "Infrared and Raman spectroscopy : principles and spectral interpretation", Elsevier, Amsterdam (**2018**)
- [65] PELLETIER, M.J. "Effects of Temperature on Cyclohexane Raman Bands", *Appl. Spectrosc.* **1999**, 53(9): 1087-1096
- [66] PELLETIER, M.J. "Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry", *Appl. Spectrosc.* **2003**, 57(1): 20A-42A

- [67] ADAHCHOUR, M., VAN STEE, L.L.P., BEENS, J., VREULS, R.J.J., BATENBURG, M.A. und BRINKMAN, U.A.T. "Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection for the trace analysis of flavour compounds in food", *Journal of Chromatography A* **2003**, 1019(1): 157-172
- [68] MODISHA, P.M., JORDAAN, J.H.L., BÖSMANN, A., WASSERSCHIED, P. und BESSARABOV, D. "Analysis of reaction mixtures of perhydro-dibenzyltoluene using two-dimensional gas chromatography and single quadrupole gas chromatography", *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43(11): 5620-5636
- [69] Persönliche Korrespondenz mit "VDS optilab Chromatographietechnik GmbH" in Berlin zum Thema "Packen von HPLC-Säulen", Telefonat am 08. März 2018
- [70] AZZOUZ, T. und TAULER, R. "Application of multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) to the quantitative analysis of pharmaceutical and agricultural samples", *Talanta* **2008**, 74(5): 1201-1210
- [71] WINDIG, W. und STEPHENSON, D.A. "Self-modeling mixture analysis of second-derivative near-infrared spectral data using the SIMPLISMA approach", *Analytical Chemistry* **1992**, 64(22): 2735-2742
- [72] "Chapter 12 Mathematical modeling", HELFFERICH, F.G. (ed.) *Comprehensive Chemical Kinetics*. Elsevier, (2004)
- [73] GUYON, I. "A scaling law for the validation-set training-set size ratio". AT&T LABORATORIES, B., CALIFORNIA (ed.). (1997)
- [74] VOGT, S. "Multivariate Kalibrierung des Raman Spektrometers basierend auf der Hydrierreaktion von Monobenzyltoluol Isomeren", Masterarbeit **2016**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [75] DREEKE, M. "Studie zur technischen Stofftrennung des LOHC Gemisches von Benzyltoluol Isomeren", Masterarbeit **2017**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [76] NOETZEL, V. "Kinetische Untersuchungen zum Hydrierverhalten des Isomerengemisches Monobenzyltoluol mittels Raman-Spektrometrie", Masterarbeit **2017**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [77] LEINWEBER, A. und MÜLLER, K. "Hydrogenation of the Liquid Organic Hydrogen Carrier Compound Monobenzyl Toluene: Reaction Pathway and Kinetic Effects", *Energy Technology* **2018**, 6(3): 513-520
- [78] LAMNECK, J.H. und WISE, P.H. "Dicyclic Hydrocarbons. IX. Synthesis and Physical Properties of the Monomethyldiphenylmethanes and Monomethyldicyclohexylmethanes", *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76(4): 1104-1106
- [79] YAWS, C.L. "Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons", Elsevier, Gulf Professional Publ., Amsterdam [u.a.] (2014)
- [80] ZINCKE, T. "Ueber alpha- und beta-Dibenzylbenzol", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1876**, IX: 31
- [81] PLASCUDA und ZINCKE, T. "Zur Kenntnis des Benzyltoluols", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1873**, VI: 906

- [82] BEHR, A. und VAN DORP, W.A. "Zur Constitution des Anthracen", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1874**, VII: 16
- [83] MADISON, J.J. und ROBERTS, R.M. "Pyrolysis of aromatics and related heterocyclics", *Industrial & Engineering Chemistry* **1958**, 50(2): 237
- [84] BLAKE, E.S., HAMMAM, W.C., EDWARDS, J.W., EICHARD, T.E. und ORT, M.R. "Thermal Stability as a Function of Chemical Structure", *Journal of Chemical and Engineering Data* **1961**, 6(1): 87
- [85] NEYESTANAKI, A.K., MÄKI-ARVELA, P., BACKMAN, H., KARHU, H., SALMI, T., VÄYRYNEN, J. und MURZIN, D.Y. "Kinetics and stereoselectivity of o-xylene hydrogenation over Pd/Al₂O₃", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, 193(1-2): 237-250
- [86] BACKMAN, H., NEYESTANAKI, A.K. und MURZIN, D.Y. "Mathematical modeling of o-xylene hydrogenation kinetics over Pd/Al₂O₃", *Journal of Catalysis* **2005**, 233(1): 109-118
- [87] JENKINS, G.I. und RIDEAL, E. "The catalytic hydrogenation of ethylene at a nickel surface. Part I. The chemisorption of ethylene", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, (0): 2490-2496
- [88] JENKINS, G.I. und RIDEAL, E. "The catalytic hydrogenation of ethylene at a nickel surface. Part II. The reaction mechanism", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1955**, (0): 2496-2500
- [89] FISCHER, A., MÜLLER, K. und ARLT, W. "Measurement of Micro Kinetics of Hydrogenation in Liquid Phase Using Raman Spectroscopy", *Chemical Engineering & Technology* **2017**, 40(1): 56-63
- [90] WEIN, J. "Messung und Modellierung der Hydrierkinetik von Toluol mittels in-situ Raman-Spektroskopie", Masterarbeit **2015**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [91] FREY, L. "Messung und Modellierung der Hydrierkinetik des heterozyklischen LOHCs N-Ethylcarbazol mittel Raman-Spektroskopie", Masterarbeit **2016**, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- [92] MEYER, R.F. und HARTWICK, R.A. "Efficient packing of small particle microbore columns", *Analytical Chemistry* **1984**, 56(12): 2211-2214
- [93] ASLAM, R. "Separation and Characterization of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)", Dissertation **2016**, Friedrich-Alexander-Universität
- [94] HESSE, M. "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie : 114 Tabellen", Thieme, Stuttgart [u.a.] (**2012**)
- [95] WILLIAMS, D.H. "Strukturaufklärung in der organischen Chemie : eine Einführung in die spektroskopischen Methoden ; 81 Tabellen", Thieme, Stuttgart [u.a.] (**1991**)
- [96] NAUMER, H. und HELLER, W. "Untersuchungsmethoden in der Chemie : Einführung in die moderne Analytik", Wiley-VCH, Weinheim (**1997**)
- [97] BUFFINGTON, R. "Detektoren für die Gaschromatographie", Hewlett-Packard, Bad Homburg u.a. (**1989**)
- [98] KOLB, B. "Gaschromatographie in Bildern", Wiley-VCH, Weinheim [u.a.] (**1999**)

- [99] SCHOFIELD, K. "The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling", *Progress in Energy and Combustion Science* **2008**, 34: 330-350
- [100] HOLM, T. "Aspects of the mechanism of the flame ionization detector", *Journal of Chromatography A* **1999**, 842(1): 221-227
- [101] KRUPCÍK, J., OSWALD, P., OKTAVEC, D. und ARMSTRONG, D.W. "Calibration of GC-FID and IR Spectrometric Methods for Determination of High Boiling Petroleum Hydrocarbons in Environmental Samples", *Water, Air, and Soil Pollution* **2004**, 153(1): 329-341
- [102] CUADROS-RODRÍGUEZ, L., GÁMIZ-GRACIA, L., ALMANSA-LÓPEZ, E. und LASO-SÁNCHEZ, J. "Calibration in chemical measurement processes: I. A metrological approach", *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20(4): 195-206
- [103] CUADROS-RODRÍGUEZ, L., GÁMIZ-GRACIA, L., ALMANSA-LÓPEZ, E.M. und BOSQUE-SENDRA, J.M. "Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach", *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2001**, 20(11): 620-636
- [104] SCANLON, J.T. und WILLIS, D.E. "Calculation of flame ionization detector relative response factors using the effective carbon number concept", *Journal of Chromatographic Science* **1985**, 23(8): 333-340
- [105] RINNAN, Å. "Pre-processing in vibrational spectroscopy – when, why and how", *Analytical Methods* **2014**, 6(18): 7124-7129
- [106] ROSIPAL, R. und KRÄMER, N. "Overview and Recent Advances in Partial Least Squares". Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (**2006**)
- [107] DE JONG, S. "SIMPLS: An alternative approach to partial least squares regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **1993**, 18(3): 251-263
- [108] GARGALLO, R., JAUMOT, J., JUAN, A.D. und TAULER, R. "A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: a new tool for multivariate curve resolution in MATLAB", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2005**, 76: 101-110
- [109] PUXTY, G., NEUHOLD, Y.-M., JECKLIN, M., EHLI, M., GEMPERLINE, P., NORDON, A., LITTLEJOHN, D., KATY BASFORD, J., DE CECCO, M. und HUNGERBÜHLER, K. "Multivariate kinetic hard-modelling of spectroscopic data: A comparison of the esterification of butanol by acetic anhydride on different scales and with different instruments", *Chemical Engineering Science* **2008**, 63(19): 4800-4809
- [110] PUXTY, G., MAEDER, M. und HUNGERBÜHLER, K. "Tutorial on the fitting of kinetic models to multivariate spectroscopic measurements with non-linear least-squares regression", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2006**, 81(2): 149-164
- [111] MAEDER, M. und NEUHOLD, Y.-M. "Kinetic modelling of multivariate measurements with nonlinear regression", GEMPERLINE, P. (ed.) *Practical Guide to Chemometrics*, 2nd Edition. CRC Press, Boca Raton, FL (**2006**)
- [112] MAEDER, M. und ZUBERBÜHLER, A.D. "Nonlinear least-squares fitting of multivariate absorption data", *Analytical Chemistry* **1990**, 62: 2220-2224

- [113] ASLAM, R., MÜLLER, K., MÜLLER, M., KOCH, M., WASSERSCHIED, P. und ARLT, W. "Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers", *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, 61(1): 643-649

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1.	Schematische Darstellung des LOHC-Konzeptes adaptiert nach [10-14].	4
Abb. 2-2.	Schematische Darstellung der Teilschritte heterogen katalysierter Reaktionen.	6
Abb. 2-3.	Schematische Darstellung eines diskontinuierlichen idealen Rührkesselreaktors inklusive Bilanzraum	9
Abb. 2-4.	Einschritt (Rideal) und mehrstufiger (Rooney) Mechanismus der heterogen katalysierten Benzolringhydrierung adaptiert nach Prasad et al.[50].	16
Abb. 2-5.	Reaktionsnetzwerk und Übersicht über die möglichen Hydrierstufen von Dibenzyltoluol.	22
Abb. 2-6.	Schematische Darstellung der Energiezustände im Fall der Rayleigh- und Raman-Streuung. Bei der Raman-Streuung kann die Wellenlänge des Lichtquelle (grüner Pfeil) um den selben Betrag zum langwelligen Spektralbereich (Stokes-Bereich: roter Pfeil) sowie zum kurzwelligen Spektralbereich (Anti-Stokes-Bereich: blauer Pfeil) verschoben werden. S0, S1: Elektronenenergie im Grundzustand bzw. 1. Anregungszustand. N0, N1, N2: Schwingungsenergie im Grundzustand bzw 1. sowie 2. Anregungszustand.	25
Abb. 2-7.	Raman-Spektrum	26
Abb. 3-1.	Core-Shell Katalysatorpellets. Ruthenium zu 0.5 mass% beschichtet auf 5 mm x 5 mm (d x L) Pellets aus γ -Aluminiumoxid.	34
Abb. 3-2	Schematischer Aufbau der Batch-Rektifikation. Je nach Anwendung wurde die Stofftrennung in zwei Ausführungen, im Pilot- oder Labor-Maßstab, durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in beiden Ausführungen identisch, unterscheidet sich jedoch in der Art der Kolonneneinbauten. (A) Die Kolonne im Pilotmaßstab (DN80 mit 20 L Vorlagebehälter) enthält eine Strukturpackung (Sulzer DXP). (B) Im Labormaßstab enthält die Kolonne (DN5 mit 500 mL Vorlagebehälter) stattdessen ein sog. Drehband, das innerhalb der Kolonne axial angetrieben wird.	35

Abb. 3-3.	Schematischer Aufbau des Hydrierautoklaven.....	37
Abb. 4-1.	Statistischer Versuchsplan für eine ternäre Mischung nach dem 3-Komponenten-Simplex-Design (adaptiert von Kessler[7]) bestehend aus drei Reinstoffversuchen, drei binären Versuchen und einem ternären Zentralversuch.	54
Abb. 4-2.	Konzentrationsprofil des entnommenen Destillats über die normierte Destillationszeit (dargestellt als Destillat-zu-Feed-Verhältnis D:F) bei Rücklaufverhältnissen von 10, 15 bzw. 20. Als Feed-Vorlage für die Batch-Destillation wurde jeweils die Ausgangsmischung mit einer Zusammensetzung gemäß Tab. 3-1 verwendet.....	56
Abb. 4-3.	Ternäres Diagramm des Gemisches von H0-MBT Isomeren bei P=3 mbar im Kolonnenkopf. Die tatsächlich erreichten Destillatzusammensetzungen des ternären Systems sind durch Punkte dargestellt. Die Lage des hochsiedenden binären Azeotrops sowie die grau dargestellte hypothetische Destillationsgrenzlinie wurden beispielhaft festgelegt und entspricht nicht der Realität. Die Siedereihenfolge ergibt sich somit von Schwersieder zu Leichtesieder wie folgt: Azeotrop – para – ortho – meta.....	57
Abb. 4-4.	Exemplarischer Reaktionsverlauf von Monobenzyltoluol dargestellt anhand der gemessenen GC-Analysedaten während der Hydrierreaktion mit einer 97 % reinen para-Isomer Mischung bei 100 bar und 175 °C (Versuch V2).....	59
Abb. 4-5.	Schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes zur Hydrierung von Monobenzyltoluol (MBT)	61
Abb. 4-6.	Gemessener Wasserstoffverbrauch als Funktion der Zeit während der Hydrierreaktion eines 97 % reinen para-Isomer Mischung bei 100 bar und 175 °C sowie bei 50 bar und 175 °C bzw. 215 °C....	63
Abb. 4-7.	Gebildete H6-MBT Menge als Funktion der Zeit bei einem Reaktionsdruck von 50 bar und variierender Reaktionstemperatur.	64
Abb. 4-8.	Temperaturabhängigkeit der normierten Wasserstoffverbrauchsrate bei 50 bar Wasserstoffatmosphäre in Form einer Turnover-Frequency (TOF) von Wasserstoff in der Einheit $\text{Nm}^3 \text{s}^{-1} \text{g}_{\text{kat}}^{-1}$	66

Abb. 4-9.	Darstellung der Druckabhängigkeit der Hydrierreaktionen von 97 %igem para MBT bei 175 °C anhand des normierten Wasserstoffverbrauchs (TOF) zu Beginn der Reaktion (•– Katalysatorkorb oberhalb vom Begasungsbereich des Rührers; ◦– Katalysatorkorb im Begasungsbereich des Rührers).....	67
Abb. 4-10.	Verlauf des Wasserstoffverbrauchs (TOF) mit und ohne Entnahme von Proben. Betrachtete Hydrierreaktion von 97 %igem para MBT bei 50 bar und 175 °C.....	69
Abb. 4-11.	Gegenüberstellung der effektiven Hydriergeschwindigkeit von MBT-Mischungen unterschiedlicher Isomer-Zusammensetzung. Einheitliche Reaktionsbedingungen von jeweils 100 bar und 175 °C.	70
Abb. 4-12.	Partikelgrößenverteilung der dispergierten Feinpulveranteile des Ru/Al ₂ O ₃ Katalysatorpulvers in Wasser. Sedimentierte Partikel der Größe 50 µm oder höher konnten bei der Messung nicht berücksichtigt werden.....	74
Abb. 5-1.	Mögliche Fragmentierungspfade von MBT über Phenyl-(r) und Benzylkation (n) und typischen Fragmente der benzylichen Spaltung (Abbildung adaptiert nach Hesse[94]).....	80
Abb. 5-2.	Raman-Spektren über einem RS-Bereich von 150 bis 3200 cm ⁻¹ . Die dargestellten Roh-Spektren wurden über den zeitlichen Verlauf der Hydrierreaktion von Marlotherm LH (Versuch V4, Fassware, Ch-No. 1544) bei 100 bar und 175 °C aufgenommen und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert. Die Isomer-Zusammensetzung kann Tab. A1-2 entnommen werden.	86
Abb. 5-3.	Score-Plot einer Spektraldaten-Matrix aus 121 Proben, die sich hinsichtlich der Isomer-Zusammensetzung und des Hydriergrades unterscheiden. Die Spektraldaten wurden geschnitten und auf den Mittelwert des jeweiligen Spektralbereiches normiert. Die Zusammensetzungen der entsprechenden Proben aus Versuch V1-V9 sind Tab. A1-2 im Anhang zu entnehmen.....	88
Abb. 5-4.	Schematische Darstellung der Matrizenanordnung von X und Y...	90
Abb. 5-5.	Score-Plot der 61 ausgewählten, mittelwertnormierten Spektren aus den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5.....	91

Abb. 5-6.	Übersicht der Komponenten-Zusammensetzung der optimalen Probenauswahl Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Für die Übersichtlichkeit wurden die Komponenten zu Gruppen zusammengefasst.	92
Abb. 5-7.	Residuen des PLSR-Modells in Abhängigkeit der Zahl an PLS-Komponenten. Der bestimmte Kalibrierfehler des Modells basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D1 berücksichtigt.	94
Abb. 5-8.	Parity-Plots zur Darstellung der Vorhersagegenauigkeit des Kalibriermodells. Kalibriermodell basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D1 berücksichtigt.	95
Abb. 5-9.	RMSEP-Werte der berücksichtigten Stoffe i gemäß Detailstufe D1.	96
Abb. 5-10.	RMSEP-Werte der vorhergesagten Reinstoffspektren der Stoffe i gemäß Detailstufe D1. Kalibrierung erfolgte mit mittelwertnormierten Spektren.	99
Abb. 5-11.	RMSEP-Werte der vorhergesagten Reinstoffspektren der Stoffe i gemäß Detailstufe D2. Kalibrierung erfolgte mit mittelwertnormierten Spektren.	99
Abb. 6-1.	Schematische Darstellung des vereinfachten Reaktionsmechanismus für die Modellbildung. Der Reaktionsmechanismus ist jeweils für die betrachteten MBT-Isomere ortho, meta und para gültig.	104
Abb. 6-2.	Schema der iterativen Bestimmung der optimalen Parameter eines kinetischen Modells.	111
Abb. 6-3.	Darstellung einer Koeffizientenmatrix am Beispiel des Parametersatz für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_j der 6 Reaktionen ausgehend vom para-Isomer.	114
Abb. 6-4.	Abhängigkeit zwischen Reaktionsordnung n_i und relativer Adsorptionsfähigkeit K_i . Die gegenübergestellten Parameter K_i und n_i sind mit Kreisen gekennzeichnet. Die Linien stellen den Funktionsverlauf der dargestellten Umkehrfunktion mit dem Faktor $F=0,5$, $F=1$ und $F=1,5$ dar.	117
Abb. 6-5.	Ergebnis der Validierung zum molbasierten Modell mit $RMSE=7,73 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken Modellergebnis.	118

Abb. A1-1.	Maximalwerte der Raman-Signale im Reaktionsverlauf von Versuch V1-V9. Und der gemessenen Einzelspektren. Die Probennummern sind in Tab. A1-2 gelistet.....	126
Abb. A1-2.	GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion von Marlotherm LH (Ch-No. 1544). (siehe Versuch V4_0, V4_9 und V4_13). Die Unterscheidung der dargestellten Hydrierstufen von MBT und DPM erfolgt via Massenspektrometer (GC-MS).....	127
Abb. A1-3.	GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion einer para reichen Destillatfraktion der Isomer-Zusammensetzung 2m 2o 96p (siehe Versuch V3_0, V3_6 und V3_12).	128
Abb. A1-4.	GC-Spektren von drei ausgewählten Proben zum Reaktionszeitpunkt 0 min, x min und y min für die Hydrierreaktion einer ortho reichen Destillatfraktion der Isomer-Zusammensetzung 6m 90o 3p (siehe Probe V5_0, V5_4 und V5_9).	129
Abb. A1-5.	Massenspektrum von ortho H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 22,05 min)	130
Abb. A1-6.	Massenspektrum von meta H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 21,63 min)	130
Abb. A1-7.	Massenspektrum von para H0-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 22,31 min)	131
Abb. A1-8.	Massenspektrum von 4-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 16,07 min)	131
Abb. A1-9.	Massenspektrum von H6-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 15,43 min)	132
Abb. A1-10.	Massenspektrum von H10-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 10,15 min)	132
Abb. A1-11.	Massenspektrum von H12-MBT (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 9,98 min)	133
Abb. A1-12.	Massenspektrum von H0-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 15,18 min)	133

Abb. A1-13.	Massenspektrum von H6-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 10,69 min).....	134
Abb. A1-14.	Massenspektrum von H10-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 8,94 min).....	134
Abb. A1-15.	Massenspektrum von H12-DPM (GC-Peak nach einer Retentionszeit von 7,86 min).....	135
Abb. A1-16.	GC-FID Kalibriergeraden der unterschiedlichen Strukturisomere von H0-MBT.	135
Abb. A1-17.	GC-FID Kalibriergeraden der Stoffe H0-, H6- und H12-MBT, jeweils als para-Isomer vorliegend.....	136
Abb. A1-18.	GC-FID Kalibriergeraden der Stoffe H0-DPM, H0-MBT und H0-DBT jeweils als Einzelkomponente vorliegend.	136
Abb. A1-19.	Reinstoffspektren der drei H0-MBT Isomere (siehe Spektrum A) und der Hydrierstufen H0- H6- und H12-MBT des para Isomers (siehe Spektrum B), die destillativ im Rahmen dieser Arbeit weitestgehend als Reinstoffe isoliert werden konnten. Die Reinheiten der Destillatfraktionen sind in Tab. 5-1 dargestellt.....	140
Abb. A1-20.	Reinstoffspektrum von H0-DPM	141
Abb. A1-21.	Ergebnis der PCA basierend auf den Proben der Versuche V1-V9. Spektraldatensatz X wurde auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert.	142
Abb. A1-22.	Ergebnis der PCA basierend auf den Proben der Versuche V1-V9. Spektraldatensatz X wurde auf den Maximalwert des jeweiligen Spektrums normiert.	143
Abb. A1-23.	Ergebnis der PCA basierend auf der optimalen Probenauswahl basierend auf den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Spektraldatensatz X wurde auf den Mittelwert des jeweiligen Spektrums normiert.	144
Abb. A1-24.	Ergebnis der PLSR-Kalibrierung basierend auf 10 PLS-Komponenten und mittelwert-normierten Spektren. Es wurden Komponenten gemäß Detailstufe D2 berücksichtigt basierend auf der Validierung mit Versuch V2 (VAL – externe Validierung).	146
Abb. A1-25.	Parity-Plots der berücksichtigten Stoffe i gemäß Detailstufe D2 basierend auf der Validierung mit den GC-Daten aus Versuch V2. Kalibriermodell basiert auf 10 PLS-Komponenten und mittelwertnormierten Spektren.....	147

Abb. A1-26.	Validierung des MCR-Ergebnisses durch Gegenüberstellung der gemessenen und vorhergesagten Reinstoffspektren basierend auf der Kalibrierung ausgehend von den Spektraldaten der Versuche V3 V6 V4 V1 und V5. Berücksichtigt wurden die Komponenten gemäß Detailstufe D1.	148
Abb. A1-27.	Validierung des MCR-Ergebnisses durch Gegenüberstellung der gemessenen und vorhergesagten Reinstoffspektren basierend auf der Kalibrierung ausgehend von den Spektraldaten der Versuche V3 V6 V4 V1 und V5. Berücksichtigt wurden die Komponenten gemäß Detailstufe D2.	149
Abb. A1-28.	Ergebnis zur Vorhersage der Konzentrationsprofile aus der in-situ Messung via Raman-Spektrometer (gepunktete Linie) im Vergleich mit den GC-Messungen (durchgehende Linie). Ausgewertet wurden die Versuche V3, V2, V4 und V5.....	150
Abb. A1-29.	Fit Ergebnis zum massebasierten Modell mit $RMSE=3,31 \cdot 10^{-3}$. Die Punkte zeigen der Konzentrationsverlauf basierend auf den GC-Daten, die während der Reaktion gezogen wurden. Die durchgehende Linie entspricht dem Modellergebnis.....	151
Abb. A1-30.	Ergebnis der Validierung zum massebasierten Modell mit $RMSE=1,67 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken Modellergebnis.	152
Abb. A1-31.	Fit Ergebnis zum molbasierten Modell mit $RMSE=3,76 \cdot 10^{-3}$. Die Punkte zeigen der Konzentrationsverlauf basierend auf den GC-Daten, die während der Reaktion gezogen wurden. Die durchgehende Linie entspricht dem Modellergebnis.....	156
Abb. A1-32.	Ergebnis der Validierung zum molbasierten Modell mit $RMSE=7,73 \cdot 10^{-6}$. Die Punkte zeigen den während der Hydrierreaktion aufgenommenen Wasserstoffverbrauch. Die durchgehende Linie zeigt zu Validierungszwecken Modellergebnis.....	157
Abb. A2-1.	Dichte der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur (* wurde aus Müller et al.[28] entnommen).....	162
Abb. A2-2.	Dichte der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH).	163

Abb. A2-3.	UV/Vis-Spektrum drei H0-MBT Isomere sowie der Hydrierprodukte H6- und H12-MBT. Das Spektrum von H12-MBT ist ausschließlich bei hohen Konzentrationen sichtbar und ist lediglich auf die in Spuren enthaltenen H0- oder H6-MBT Komponenten zurückzuführen. Die Signalbildung ist bedingt durch die Präsenz von Doppelbindungen.....	165
Abb. A2-4.	Brechungsindex in Abhängigkeit der Temperatur für diverse binäre Mischungen von H0-MBT und H12-MBT.....	167
Abb. A2-5.	Brechungsindex in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH) bzw. dem Molenanteil von H12-MBT in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C.....	167
Abb. A2-6.	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur für diverse binäre Mischungen von H0-MBT und H12-MBT.....	169
Abb. A2-7.	Dynamische Viskosität in Abhängigkeit des Hydriergrades (DOH) bzw. dem Molenanteil von H12-MBT in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 °C.....	170
Abb. A2-8.	Henry-Koeffizienten von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur. Im Vergleich dazu sind die Literaturwerte zu H0- und H18-DBT aufgetragen.	171
Abb. A2-9.	Molenanteil der gelösten Wasserstoffmenge in H0- und H12-MBT in Abhängigkeit von der Temperatur und bei unterschiedlichen Wasserstoff-Vorlagedrücken.....	172

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1.	Übersicht über die Kenndaten der wichtigsten LOHC-Systeme.....	5
Tab. 2-2.	Übersicht über die Verbrauchsdaten und Adsorptionsfähigkeiten aus kompetitiven Hydrierversuchen binärer Gemische am Platin-Katalysator. Die relativen Angaben beziehen sich auf Benzol als Referenzgröße.	19
Tab. 2-3.	Relative Adsorptionsstärken und Verbrauchsdaten für die Xylo-Isomere ortho, meta und para. Bestimmung der Adsorptionsstärken erfolgte in kompetitiven Hydrierversuchen[58]. Die Verbrauchsdaten wurden in Reinstoffversuchen bestimmt.....	19
Tab. 3-1.	Inhalt und Zusammensetzung des zur Verfügung gestellten Komponentengemisches Marlotherm LH inkl. Chargennummer 1544.	33
Tab. 3-2.	Übersicht zu Versuchsbedingungen der Hydrierversuchsexperimente mit Verweis auf die resultierenden Ergebnisse.	39
Tab. 3-3.	Einwaagen zur Herstellung der Lösungen für die HPLC-Versuche. Einwaagen wurden jeweils mit 1000 µl Cyclohexan aufgefüllt.....	42
Tab. 4-1.	Der temperaturabhängige Wasserstoffverbrauch der Hydrierreaktion von para-MBT (97 mol%) als Produktivität des Ru/Al ₂ O ₃ -Katalysators bei 50 bar Reaktionsdruck.....	65
Tab. 4-2.	PD (Destillation im Pilot-Maßstab) und MD (Destillation im Mikro-Maßstab).....	72
Tab. 4-3.	Retentionszeiten verschiedener Lösemittel	74
Tab. 4-4.	Übersicht über gemessene Retentionszeiten und die daraus abgeleiteten relativen Absorptionsvermögen verschiedener H0-Isomere des Systems MBT, deren Hydrierstufen sowie unterschiedlicher LOHC-Systeme. Messwerte sind als Mittelwerte aus drei Versuchsreihen mit deren Standardabweichung angegeben. Die Bezugskomponente der relativen Adsorptionsfähigkeit ist je Versuch fett markiert. Die Zusammensetzungen der jeweils untersuchten Mischung sind in Tab. 3-2 zu finden.....	76

Tab. 5-1.	Übersicht über die Reaktionsprodukte ausgehend von der Hydrierreaktion der kommerziell von Sasol erhältlichen Isomer-Mischung Marlotherm LH (Ch-No. 1544).	82
Tab. 5-2.	Übersicht über die gemessenen Responsefaktoren für die wichtigsten MBT-Komponenten sowie für MBT, DBT und DPM in der unhydrierten Form. Die Mengenangaben beziehen sich stets auf GC-Proben mit 750 µL Lösungsmittelvolumen.	84
Tab. 6-1.	Übersicht über die Einheiten der wichtigsten Variablen des Gleichungssystems und deren Bedeutung.....	108
Tab. 6-2.	Übersicht der 47 notwendigen Parameter, die zur Beschreibung des Kinetik Modells notwendig sind. Dieser Parametersatz wurde als Startwert für die Parameterschätzung verwendet.	110
Tab. A1-1.	Reinheiten und Zusatzinformationen zu den wichtigen Proben, die für Stoffdatenmessung und Kalibrierung verwendet wurden. Der Großteil der Isomere wurde destillativ aufgetrennt am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik der FAU Erlangen-Nürnberg (TVT Erlangen).	125
Tab. A1-2.	Übersicht zu Versuchs- und Reinstoffspektren, die für die Kalibrierung aufgenommen wurden. Die Versuche V1-V9 unterscheiden sich in der Zusammensetzung und bestehen aus mindestens 10 Reaktionsproben Die Proben wurden entsprechend mit einer festen Nummer versehen.	126
Tab. A1-3.	GC-FID Kalibrierdaten der unterschiedlichen Strukturisomere von H0-MBT.	137
Tab. A1-4.	GC-FID Kalibrierdaten der Stoffe H0-, H6- und H12-MBT, jeweils als para-Isomer vorliegend.	138
Tab. A1-5.	GC-FID Kalibrierdaten der Stoffe H0-DPM, H0-MBT und H0-DBT.....	139
Tab. A1-6.	Übersicht zu der optimalen Probenauswahl basierend auf den Versuchen V3, V6, V4, V1 und V5. Diese Proben wurden für die PCA in Abb. A1-23 und die Kalibrierung in Kapitel 5.2.3 verwendet.....	144
Tab. A1-7.	Liste der für die Kalibrierung berücksichtigten Komponenten gemäß Detailstufe D1 und D2.	145
Tab. A1-8.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der para Isomere.....	152

Tab. A1-9.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der meta Isomere.	153
Tab. A1-10.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der ortho Isomere.	153
Tab. A1-11.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der para Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	153
Tab. A1-12.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der meta Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	154
Tab. A1-13.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der ortho Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	154
Tab. A1-14.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der para Isomere.	154
Tab. A1-15.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der meta Isomere.	155
Tab. A1-16.	Koeffizientenmatrix zum optimierten massebasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der ortho Isomere.....	155
Tab. A1-17.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der para Isomere.....	157
Tab. A1-18.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der meta Isomere.....	158
Tab. A1-19.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für den Geschwindigkeitskoeffizienten der ortho Isomere.	158
Tab. A1-20.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der para Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	158
Tab. A1-21.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der meta Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	159
Tab. A1-22.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die relative Adsorptionsstärke der ortho Isomere bezogen auf para H0-MBT.....	159
Tab. A1-23.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der para Isomere.	159

Tab. A1-24.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der meta Isomere.....	160
Tab. A1-25.	Koeffizientenmatrix zum optimierten molbasierten Parametersatz für die Reaktionsordnung der ortho Isomere.....	160
Tab. A2-1.	Parameter für die Dampfdruckkorrelation der drei Isomere von H0-MBT basierend auf Literaturangaben.	161
Tab. A2-2.	Parameter für die Dichtekorrelation der drei Isomere von H0-MBT sowie H6- und H12-MBT basierend auf gefitteten Messdaten, Korrelationsgleichungen als Funktion der Temperatur sowie des Hydriergrades (DOH) angegeben.....	162
Tab. A2-3.	Dichte der drei H0-MBT Isomere sowie der Hydrierprodukte H6- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur.	164
Tab. A2-4.	Übersicht über die angesetzten Proben die hinsichtlich Brechungsindex und Viskosität vermessen wurden. Angaben zum Molenanteil entsprechen dem Hydriergrad (DOH, engl. Degree Of Hydrogenation).....	166
Tab. A2-5.	Brechungsindex (in der Einheit nD) von H0-MBT und H12-MBT und deren Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur.....	168
Tab. A2-6.	Dynamische Viskosität (in der Einheit mPa s) von H0-MBT und H12-MBT und deren Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur.....	169
Tab. A2-7.	Gleichungsparameter für die Beschreibung Gaslöslichkeit von Wasserstoff in H0- und H12-MBT in Form des Henry-Koeffizienten sowie die Parameter für H0- und H18-DBT.....	170
Tab. A2-8.	Datenübersicht zu den berechneten Henry-Koeffizienten von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit der Temperatur.	171
Tab. A2-9.	Datenübersicht zu der gelösten Gasmenge von H0- und H12-MBT in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.	172
Tab. A2-10.	Löslichkeit von Wasser in H0-MBT Isomeren sowie den Hydrierstufen H6- und H12-MBT.....	172