

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

Messung von Hydrierkinetiken flüssiger Wasserstoffträger (LOHC)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Armin Fischer

aus Griesheim

Griesheim, 2025

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Müller, Universität Rostock, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Prof. i. R. Dr.-Ing. Wolfgang Arlt, FAU Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik

Jahr der Einreichung: 2024

Jahr der Promotion: 2025

Danksagung

In den Jahren meiner Promotion gab es viele Menschen, die mir mit Rat, Tat und Herz zur Seite standen. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle Danke sagen. Besonders danken möchte ich im Folgenden denjenigen, die mich auf ganz unterschiedliche Weise geprägt, unterstützt und begleitet haben:

meinem Doktorvater und damaligen Gruppenleiter Prof. Karsten Müller für sein großes Engagement, anregende Diskussionen und wertvolle Betreuung.

meinem Zweitgutachter Prof. Wolfgang Arlt, der es mir ermöglicht hat, an seinem Lehrstuhl meine Forschung durchzuführen und mir hier stets unterstützend zur Seite stand.

der Werkstatt und dem Labor, namentlich Markus, Matthias und Petra, für ihre tatkräftige Unterstützung.

meinen Studenten, insbesondere Lena, für ihre hervorragenden Arbeiten.

meinen Kollegen, nicht nur für den fachlichen Austausch, sondern auch für die tolle Zeit am Lehrstuhl und drum herum.

und ganz besonders meiner Familie, meinen Eltern, meiner Frau Andrea und meinen drei Kindern. Sie haben mit viel Verzicht und immerwährender Unterstützung den erfolgreichen Abschluss erst möglich gemacht.

Ohne euch alle wäre der Weg deutlich steiniger gewesen. Vielen Dank!

Teile der vorgelegten Dissertation sind in folgenden Publikationen erschienen:

1. Fischer, A., Müller, K., Arlt, W., „Measurement of Micro Kinetics of Hydrogenation in Liquid Phase Using Raman Spectroscopy”, *Chem. Eng. Technol.*, **2017**, 40, 56-63.

Weitere Publikationen:

1. Karsten Müller, Rabya Aslam, Armin Fischer, Katharina Stark, Peter Wasserscheid, Wolfgang Arlt, „Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the LOHC system dibenzyl toluene“, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 47, 22097-22103

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	i
Symbolverzeichnis	iv
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	4
2.1 Liquid Organic Hydrogen Carrier	4
2.2 Raman-Spektroskopie.....	5
2.3 Thermodynamisches Verhalten von Stoffgemischen	10
2.4 Chemische Reaktion	12
2.5 Mischtechnik	22
3 Material und Methoden	24
3.1 Stoffsysteme	24
3.2 Versuchsaufbau und -durchführung	26
4 Experimentelle Auswertung und Methodenvergleich.....	34
4.1 Bestimmung des Poynting-Faktors.....	34
4.2 Vergleich thermodynamischer Modelle	37
4.3 Auswertung der Raman-Spektren.....	43
4.4 Modellierung der Reaktionskinetik	56
5 Diskussion und Vergleich von experimentellen und modellierten Ergebnissen.....	61
5.1 Hydrierung von 1-Octen.....	63
5.2 Hydrierung von Toluol	71
5.3 Hydrierung von N-Ethylcarbazol	77
6 Zusammenfassung.....	95
Literaturverzeichnis.....	I
Anhang	IX

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Wasserstoffspeicherung mittels LOHC.....	5
Abbildung 2.2 Der Raman-Effekt (nach Lambert et al., 2012).....	7
Abbildung 2.3 Basislinienkorrektur eines Raman-Spektrums	9
Abbildung 2.4 Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von Toluol	14
Abbildung 2.5 Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol ..	18
Abbildung 2.6 Hauptisomere von H12-NEC (Aslam 2016)	18
Abbildung 3.1 Reaktionsschema der Hydrierung von 1-Octen	24
Abbildung 3.2 Versuchsaufbau zur Messung von Dichten bei bis zu 35 MPa.....	27
Abbildung 3.3 Hydrierautoklav mit in-situ Raman-Spektroskopie	28
Abbildung 3.4 R&I-Fließbild des Versuchsaufbaus zur Messung von Hydrierkinetiken.....	30
Abbildung 4.1 Dichtemessung und Berechnung des Poynting-Faktors für a) 1-Octen, b) n-Octan, c) Toluol, d) Methylcyclohexan, e) H0-NEC, f) H12-NEC	36
Abbildung 4.2 Vergleich der Wasserstofflöslichkeit in Toluol zwischen Literaturdaten und der Korrelation (¹ Brunner (1985), ² Simnick et al. (1978), ³ Aslam et al. (2016))	39
Abbildung 4.3 Verlauf der Aktivitätskoeffizienten von Toluol und Methylcyclohexan (MCH), bestimmt mittels UNIFAC und COSMO RS (T = 423 K)	40
Abbildung 4.4 Verlauf der Fugazität von Wasserstoff bei unterschiedlicher Berechnung des VLEs (T = 423 K, P = 5 MPa)	41
Abbildung 4.5 Abhängigkeit der Aktivität bzw. des Partialdrucks von Wasserstoff von der Temperatur (P = 5 MPa).....	42
Abbildung 4.6 Reinstoffspektren von 1-Octen, trans-2-Octen und n-Octan.....	45
Abbildung 4.7 Reinstoffspektren von Toluol und Methylcyclohexan.....	46
Abbildung 4.8 Vergleich zwischen der Konzentrationsbestimmung über die Intensität charakteristischer Peaks und den GC-Messungen.....	48
Abbildung 4.9 Reinstoffspektren und Spektrum der Reaktionsmischung im Vergleich zum berechneten Spektrum.....	51
Abbildung 4.10 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmung von Toluol mit multivariater Datenanalyse	51
Abbildung 4.11 Reinstoffspektren des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC inklusive der Isomere	52

Abbildung 4.12 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmungen des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC mittels multivariater Auswertung.....	53
Abbildung 4.13 Zerfall von H8-NEC in Lösungsmittel (Frey, 2016).....	55
Abbildung 4.14 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmungen der Isomere von H12 NEC	55
Abbildung 4.15 Flussdiagramm des TKM	60
Abbildung 5.1 Modelliertes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von 1-Octen	63
Abbildung 5.2 Reaktionsfortschritt gemessen mit Raman-Spektroskopie im Vergleich zu GC (T = 353 K, P = 5 MPa)	64
Abbildung 5.3 Reproduzierbarkeit (a) und Einfluss der Katalysatorkonzentration (b) bei T = 373 K und P = 5 MPa.....	66
Abbildung 5.4 Temperaturabhängigkeit bei 5 MPa und Druckabhängigkeit bei 373 K des Reaktionsverlaufs	67
Abbildung 5.5 Vergleich von Modellierung und Experiment für zwei verschiedene Temperaturen und Drücke	68
Abbildung 5.6 Reaktionsfortschritt gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC (T = 423 K, P = 5 MPa)	72
Abbildung 5.7 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Hydrierung von Toluol und Vergleich der unterschiedlichen Modelle	74
Abbildung 5.8 Arrhenius Diagramm für die Hydrierung von Toluol für die verschiedenen Modelle	76
Abbildung 5.9 Reaktionsfortschritt der Hydrierung von NEC gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC (T = 398 K, P = 7,5 MPa).....	79
Abbildung 5.10 Temperaturabhängigkeit der Hydrierung von N-Ethylcarbazol bei 7,5 MPa.....	82
Abbildung 5.11 Druckabhängigkeit der Hydrierung von N Ethylcarbazol bei 423 K.....	83
Abbildung 5.12 Reaktionsverlauf der Isomere von H12-NEC gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC (T = 398 K, P = 7,5 MPa).....	84
Abbildung 5.13 Temperaturabhängiger Reaktionsverlauf der Bildung der H12-Isomere bei 7,5 MPa.....	85
Abbildung 5.14 Druckabhängigkeit der der Bildung der H12-Isomere bei 423 K.....	86
Abbildung 5.15 Modelliertes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol ..	88

Abbildung 5.16 Vergleich von Modellierung (TKM) und Experiment für eine Temperatur von 398 K und einem Druck von 7,5 MPa. Links: Hauptkomponenten, Rechts: Isomere	89
Abbildung 5.17 Arrhenius-Diagramm für die Hauptkomponenten der Hydrierung von N-Ethylcarbazol	90
Abbildung 5.18 Arrhenius-Diagramm für die Bildung der Isomere von N-Ethylcarbazol und deren Isomerisierung	91

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	-	Aktivität
a	-	Anpassungskoeffizient
c	m s^{-1}	Lichtgeschwindigkeit
D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Dispersionskoeffizienten
d	m	Durchmesser
E	J	Energie
E	Pa	Kompressionsmodul
E_a	kJ/mol	Aktivierungsenergie
f	s^{-1}	Schwingungsfrequenz
f	Pa	Fugazität
g	m s^{-2}	Erdbeschleunigung
h	J s	Plansche Wirkungsquantum
H	Pa	Henry-Koeffizient
H	m	Höhe
I	arbitrary Unit (a. u.)	Intensität
k	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktionskonstante
L	m	Länge
m	-	Reaktionsordnung
N	-	Anzahl
n	mol	Stoffmenge
n	s^{-1}	Umdrehungsgeschwindigkeit
P	Pa	Druck
P	kW	Leistung
Q	m	Schwingungsamplitude
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
r	s^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeit
R	arbitrary Unit (a. u.)	Raman-Spektrum
T	K	Temperatur

t	s	Zeit
v	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	Molare Volumen
V	m^3	Volumen
v	m s^{-1}	Geschwindigkeit
v	-	Schwingungszustand
x	-	Stoffmengenanteil in der Flüssigphase
X	-	Umsatz
y	-	Stoffmengenanteil in der Gasphase

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α	$\text{A}^2 \text{s}^4 \text{kg}^{-1}$	Polarisierbarkeit
α	-	Korrekturfaktor
β	$\text{m}^3 \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	-	Korrekturfaktor
γ	-	Aktivitätskoeffizient
ε	-	Proportionalitätsfaktor
η	Pa s	Dynamische Viskosität
λ	nm	Wellenlänge
π	-	Poynting-Faktor
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	kg s^{-2}	Oberflächenspannung
φ	-	Fugazitätskoeffizient

Indizes

Symbol	Bezeichnung
0	Referenzpunkt
0	Reinstoff
ax	axial
g	Zählvariable für die Gasphase

G	Gasphase
i	Komponente i
i	Zählvariable
j	Komponente j
Kat	Katalysator
l	Zählvariable für die Flüssigphase
R	Raman
R	Rührer
r	Reaktion r

Exponent

Symbol	Bezeichnung
+	Referenzzustand
k	Phase k
L	Flüssigphase
LV	Siedepunkt
V	Dampfphase

Kennzahlen

Bodenstein-Zahl:	$Bo = \frac{vL}{D_{ax}}$
Froude-Zahl:	$Fr = \frac{v}{\sqrt{gL}}$
Newton-Zahl:	$Ne = \frac{P}{\rho n^3 d^5}$
Reynolds-Zahl:	$Re = \frac{\rho nd}{\eta}$
Weber-Zahl:	$We = \frac{\rho v^2 L}{\sigma}$

Abstract

Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) have attracted attention in recent years as an attractive technology for chemical energy storage and hydrogen transportation. LOHC stores hydrogen at ambient conditions with a high volumetric density. The LOHC-concept is based on a reversible hydrogenation and dehydrogenation reaction of an aromatic compound. Thus, for design and scaling of LOHC-systems, knowledge about the reaction kinetics of the hydrogenation and dehydrogenation of LOHC is crucial. LOHC material, which is currently under research are toluene, N-ethylcarbazole and dibenzyltoluene.

This work focusses on the hydrogenation of LOHC. Primarily, an experimental setup is developed to study reaction kinetics of hydrogenation in the liquid phase. The main part of it is an autoclave, which allows operation at temperatures up to 573 K and pressures up to 25 MPa. As a specialty, the analysis of the liquid phase is carried out with in-situ Raman-spectroscopy. Therefore, the laser beam is focused with a fiber optical probe into the autoclave. The Raman-spectroscopy allows continuous samplings times lower than 30 s and is noninvasive. A method to obtain concentrations of the reaction mixture from Raman-spectra is presented. To put the autoclave into operation, the hydrogenation of 1-octene is analyzed. The results show a good agreement with data reported in literature.

Furthermore, the hydrogenation of toluene and N-ethylcarbazole was studied. Both reactions were carried out with pure substances and in the liquid state. During hydrogenation of toluene almost no intermediates were found. This system was used to compare two modelling approaches for the reaction kinetics, the classic kinetic model, and the thermodynamic kinetic model. The analysis of the much more complex hydrogenation of N-ethylcarbazole showed a stepwise reaction forming the intermediates tetrahydro-N-ethylcarbazole and octahydro-N-ethylcarbazole. The fully hydrogenated form of N-ethylcarbazole, perhydro-N-ethylcarbazole, forms three stereoisomers during the hydrogenation. The reaction process of all components, including the isomers, were monitored and the reaction parameters determined. Using the kinetic models, the measured reaction process could be well described. The analysis of the reaction kinetic showed, that temperatures above 448 K do not lead to an enhancement of the reaction rate. In experiments at temperatures above 448 K bicyclohexyl as a decomposition product was found. Most likely, amines were formed due to the decomposition, which deactivated the catalyst.

1 Einleitung

Die Frage nach zukünftigen Energiesystemen und dem Energiemix stellt sich aktuell mehr denn je. Gegenwärtig ist die Energiewirtschaft ausgerichtet auf die Nutzung fossiler kohlenstoffbasierter Energieträger. Diese fossilen Brennstoffe besitzen Vorteile, die momentan noch nicht durch regenerative Energiequellen ausgeglichen werden können. Fossile Energieträger bieten eine hohe volumetrische Energiedichte und können unabhängig von Ort und Zeit zur Energiegewinnung genutzt werden. Die Energiefreisetzung aus fossilen Rohstoffen erfolgt stets durch Verbrennung, wodurch viel klimaschädliches CO₂ in die Atmosphäre gelangt und kein geschlossener Stoffkreislauf möglich ist. Um daher die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu verringern und hin zu einer Energiewirtschaft basierend auf regenerativen Energien zu kommen, ist es zwingend notwendig Möglichkeiten zur effizienten, wirtschaftlichen und transportablen Energiespeicherung bereitzustellen (Müller et al., 2011). Bereits der Koalitionsvertrag der Bundesregierung aus dem Jahr 2017 sieht vor, bis zum Jahr 2030 65 % des Stroms aus erneuerbaren Energien zu gewinnen. Um dies zu erreichen ist ein Ausbau der inländischen Speicherkapazität von aktuell 0,04 TWh auf 20 -50 TWh nötig (Sachverständigenrat für Umweltfragen, 2011, Nitsch et al., 2012, Wissenschaftlicher Dienst des Bundestages, 2017). Sowohl der Sachverständigenrat für Umweltfragen als auch der Wissenschaftliche Dienst des Bundestages sehen jedoch in aktuell verfügbaren Technologien wie z. B. Pumpspeicherkraftwerke und Batteriesysteme erhebliche Nachteile bei der Anwendung als Energiespeicher im Großmaßstab.

Eine Möglichkeit die vom Wissenschaftlichen Dienst (2017) aufgeführten Nachteile aktueller Technologien zu überwinden ist die Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie. Hierzu wird mittels Elektrolyse Wasserstoff erzeugt. Allerdings besitzt Wasserstoff in seiner elementaren Form zur Speicherung oder Transport eine Reihe an Nachteilen. Wasserstoff hat zwar eine sehr hohe massenbezogene Energiedichte, unter Umgebungsbedingungen aber nur eine sehr geringe volumetrische Energiedichte. Daher muss elementarer Wasserstoff zur Speicherung entweder auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt oder unter sehr hohem Druck gelagert werden. Auch wenn dies technisch handhabbar ist, es erhöht den technischen Aufwand und beeinflusst die Speichereffizienz negativ (Eberle et al., 2009).

Um den Nachteil elementaren Wasserstoffs bei der Speicherung und dem Transport zu vermeiden kann Wasserstoff chemisch in flüssigen Wasserstoffträgern, sogenannten LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier), gebunden werden. LOHCs haben in den letzten Jahren steigendes Interesse auf sich gezogen (Teichmann et al., 2012b, Brayton und Jensen, 2015, He et al., 2015, Geißelbrecht et al., 2020, Müller et al., 2020, Rao und Yoon, 2020, Jorschick et al., 2021, Samarov und Verevkin, 2022, Vostrikov et al., 2023). Das LOHC-Konzept erlaubt die Speicherung von Wasserstoff bei Umgebungsbedingungen und einer hohen Speicherdichte. Durch Hydrierung wird Wasserstoff in einer aromatischen Komponente chemisch gebunden. In der hydrierten Form liegt der Wasserstoff dann in Form einer Flüssigkeit vor und kann, wie z. B. Benzin, in Tanks und Tanklastwagen gespeichert und transportiert werden. Die Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt über eine Dehydrierung an einem beliebigen Ort zu einer beliebigen Zeit.

Wasserstoffträger, die derzeit untersucht werden, sind Toluol (Alhumaidan et al., 2011, Okada et al., 2014), N-Ethylcarbazol (Sotoodeh et al., 2009, Gleichweit et al., 2013) und Dibenzyltoluol (Brückner et al., 2014, Boesmann et al., 2019). Entscheidend für die Effizienz des Speicherkonzepts basierend auf LOHC ist die Effizienz der Hydrierung und Dehydrierung der Wasserstoffträger. Um hier möglichst hohe Wirkungsgrade zu erreichen ist das Design und die Dimensionierung der Reaktoren wesentlich. Grundlegend zur Auslegung ist dabei die Reaktionskinetik. In dieser Arbeit werden die Reaktionskinetiken der Hydrierung von Toluol und N-Ethylcarbazol untersucht. Toluol kann dabei als einfache Modellkomponente zur Hydrierung von Dibenzyltoluol angesehen werden. Während bei der Hydrierung von Toluol keine Zwischenstufen zu erwarten sind, werden bei der Hydrierung von N-Ethylcarbazol die verschiedenen Zwischenstufen und Isomere des hydrierten Produkts Perhydro-N-Ethylcarbazol untersucht. Weiterführende Literatur zum aktuellen Wissenstand zur Hydrierung von Toluol und N-Ethylcarbazol ist in den Kapiteln 2.4.2 und 2.4.3 zu finden.

Teil dieser Arbeit ist neben der Messung der Reaktionskinetik auch die Entwicklung und der Aufbau des Reaktors zur Untersuchung der Hydrierung von flüssigen Wasserstoffträgern. Mittels in-situ Raman-Spektroskopie soll in dem zu entwickelnden Reaktor eine online Analytik der Reaktion möglich sein. Durch die in-situ Analytik kann dabei auf die negativen Einflüsse der Probenahme im Wesentlichen verzichtet werden (Peper und Dohrn, 2012). In dem Reaktor sollen Reaktionen bei einem Druck von bis zu 25 MPa und 573 K untersucht werden (Kapitel 3.2) um hieraus die Reaktionsparameter der Hydrierung zu bestimmen. Zur

Inbetriebnahme des Versuchsaufbaus wird das Stoffsystem 1-Octen/n-Octan verwendet und die Ergebnisse mit der Literatur abgeglichen (Kapitel 5.1).

In Kapitel 4 wird auf die experimentelle Auswertung eingegangen. Hierzu zählt vor allem die Methodik zur Auswertung der während der Reaktion aufgezeichneten Raman-Spektren. Darüber hinaus werden verschiedene thermodynamische Modelle zur Modellierung der Reaktion miteinander verglichen.

In Kapitel 5 werden die experimentellen Ergebnisse der Hydrierung von 1-Octen, Toluol und N-Ethylcarbazol vorgestellt und diskutiert. Weiterhin erfolgt aus den gemessenen Reaktionsverläufe die Modellierung der Reaktionskinetik mit der Bestimmung der dazu gehörigen Reaktionsparameter. Die hier erlangten Ergebnisse können verwendet werden um z. B. Reaktorkonzepte für LOHC-Speichersysteme zu entwickeln.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für diese Arbeit vorgestellt. Kapitel 2.1 gibt einen kurzen Überblick über LOHC im Allgemeinen. In Kapitel 2.2 werden die Grundlagen der zur Analyse des Reaktionsgemisch verwendeten Raman-Spektroskopie vorgestellt. Die thermodynamischen Grundlagen für die Modellierung der Hydrierung werden in Kapitel 2.3 erläutert. Kapitel 2.4 geht auf die Reaktionskinetik und den aktuellen Stand des Wissens zur Hydrierung von Toluol und N-Ethylcarbazol ein. Zum Schluss wird in Kapitel 2.5 auf Mischtechnik in begasten Rührkesseln eingegangen.

2.1 Liquid Organic Hydrogen Carrier

Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) sind organische Stoffe mit denen Wasserstoff chemisch gebunden und auch wieder freigesetzt werden kann, ohne dass der Ausgangsstoff, das LOHC, verbraucht wird. LOHCs bilden eine alternative Möglichkeit zur Wasserstoffspeicherung gegenüber der Druckgasspeicherung, Flüssiggasspeicherung und der Speicherung in Metallhydriden. Um Wasserstoff mittels LOHC zu speichern, wird Wasserstoff über eine reversible exotherme Reaktion, die Hydrierung, an das LOHC gebunden. Das beladene LOHC kann dann in Tanks gespeichert oder transportiert werden. Die Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt durch die endotherme Rückreaktion, die Dehydrierung, des beladenen LOHC in die Ausgangsform (Müller et al., 2011, Teichmann et al., 2011). Hierdurch entsteht ein geschlossener Kreislauf (Abbildung 2.1).

Erste Untersuchungen zu LOHC-Systemen wurden bereits in den 1960er, 1970er und 1980er Jahren durchgeführt (Oswin, 1968, Huang et al., 1979, Eklund und Von Krusenstierna, 1983, Taube et al., 1983, Cacciola et al., 1985, Klvana et al., 1988, Grünenfelder und Schucan, 1989). Hierbei wurde vor allem das MTH-System (Methylcyclohexan, Toluol, Wasserstoff) untersucht. Intensiviert wurde die Forschung an LOHC wieder in den letzten Jahren (Cooper et al., 2006, Wild et al., 2010, Teichmann et al., 2012b, He et al., 2015, Mehranfar et al., 2015).

LOHC-Systeme bieten gegenüber herkömmlichen Wasserstoffspeichertechnologien Vorteile. Sie besitzen eine deutlich höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichte (ca. $1,4 \text{ kWh l}^{-1}$) und lassen sich bei Umgebungsbedingungen nahezu verlustfrei lagern (Teichmann

et al., 2011). LOHC-Systeme müssen aber auch einige Anforderungen erfüllen. So fordert das US-Department of Energy, dass ein LOHC mindestens 15.000 Be- und Entladezyklen gewährleisten muss. Zudem sollte die mögliche Wasserstoffbeladung mindestens 5,5 Gew.-% betragen (Department of Energy, 2015). Weiterhin sollte ein potentielles LOHC thermisch stabil sein, eine geringe Toxizität aufweisen, einen niedrigen Dampfdruck besitzen und sich bei möglichst milden Reaktionsbedingungen be- und entladen lassen (Crabtree, 2008, Wild et al., 2010, Verevkin et al., 2012, Zhu und Xu, 2015).

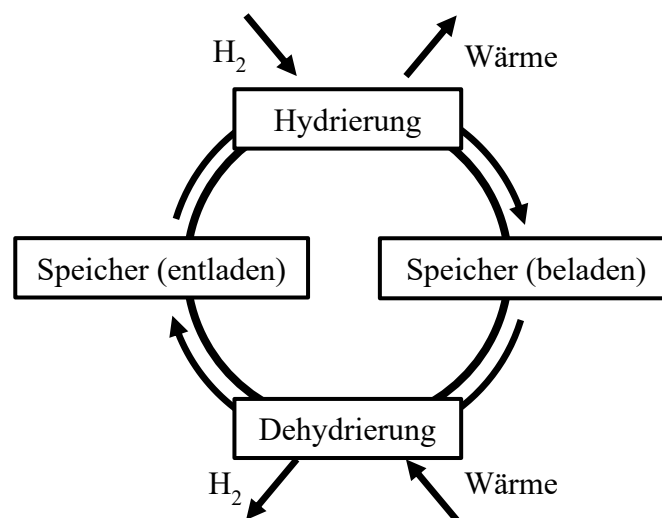


Abbildung 2.1 Wasserstoffspeicherung mittels LOHC

Mildere Reaktionsbedingungen als homocyclische Verbindungen bieten heterocyclische Verbindungen (Verevkin et al., 2012). Daher sind vermehrt auch heterocyclische Verbindungen, z. B. Pyrrolidin, N-Ethyldiol oder N-Ethylcarbazol (NEC), in den Fokus der Forschung gerückt (Sotoodeh et al., 2012, Brayton und Jensen, 2015, Dong et al., 2015). Eine Überblick über potentielle homocyclische und heterocyclische LOHC gibt Zhu und Xu (2015).

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Toluol als einfaches Modellsystem für homocyclische LOHC und N-Ethylcarbazol als Vertreter der heterocyclischen LOHC näher untersucht.

2.2 Raman-Spektroskopie

Grundlage der Raman-Spektroskopie ist die inelastische Streuung von Licht an Molekülen, die Raman-Streuung. Diese wurde ausgehend von theoretischen Überlegungen (Brillouin, 1922,

Smekal, 1923, Kramers und Heisenberg, 1925, Schrödinger, 1926, Dirac, 1927a, b) erstmals von Chandrasekhara Venkata Raman und Kariamanikham Srinivasa Krishnan experimentell nachwiesen (Raman, 1928). Zeitgleich, aber unabhängig voneinander wurde dieser Effekt auch von Landsberg und Mandelstam (1928) und von Cabannes (1928) bestätigt. Raman erhielt für seine Entdeckung 1930 den Nobelpreis für Physik.

Die Raman-Spektroskopie gehört zu den Schwingungsspektroskopien und hierbei zu den Emissionsspektroskopien. Trifft energiereiches monochromatisches Licht auf ein Molekül, beeinflusst es dessen Schwingungszustand ν . Dabei wird das Molekül kurzzeitig in einen virtuellen angeregten Schwingungszustand versetzt. Beim Zurückfallen auf ein Schwingungsniveau wird das Licht wieder emittiert, es wird gestreut. Zumeist fällt das Molekül auf das ursprüngliche Schwingungsniveau zurück und emittiert dabei Licht der gleichen Wellenlänge wie das einfallende Licht. Hierbei wird von einer elastischen Streuung des Lichts, der Rayleigh-Streuung, gesprochen (Abbildung 2.2a). Das so gestreute Licht besitzt noch etwa 1 % der ursprünglichen Intensität. Das Molekül kann auch auf ein höheres Schwingungsniveau als das ursprünglich fallen. Diese inelastische Streuung des Lichts wird als Stokes-Streuung bezeichnet (Abbildung 2.2b). Hierbei wird ein Teil der Energie des Lichts auf das Molekül übertragen, wodurch es zu einer Verschiebung der Wellenlänge, hin zu größeren Wellenlängen, kommt. Die Intensität der Stokes-Streuung beträgt nur noch das 10^{-7} -fache der ursprünglichen Intensität. Als dritte Möglichkeit kann ein Molekül auch auf ein niedrigeres Schwingungsniveau fallen als das Ausgangsniveau hatte. Bei dieser ebenfalls inelastischen Streuung, der Anti-Stokes-Streuung, wird Schwingungsenergie vom Molekül auf das Licht übertragen (Abbildung 2.2c). Die Wellenlänge des Lichts verschiebt sich hierbei hin zu kürzeren Wellenlängen. Das Verhältnis der Intensitäten von Stokes- und Anti-Stokes-Streuung ist temperaturabhängig (Larkin, 2011).

Das theoretische Verständnis der Raman-Spektroskopie baut auf der Quantentheorie auf. Molekülschwingungen können keine beliebigen Energien annehmen, sondern nur bestimmte, diskrete Schwingungsenergien. Die Energiedifferenz zwischen zwei Schwingungszuständen hängt dabei von der Molekülstruktur, der Schwingungsart und den an der Schwingung beteiligten Atomen ab (Lambert et al., 2012). Über das Planck'sche Wirkungsquantum h ist die Energie E mit der Wellenlänge λ verknüpft:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad 2.1$$

mit f der Frequenz und c der Lichtgeschwindigkeit.

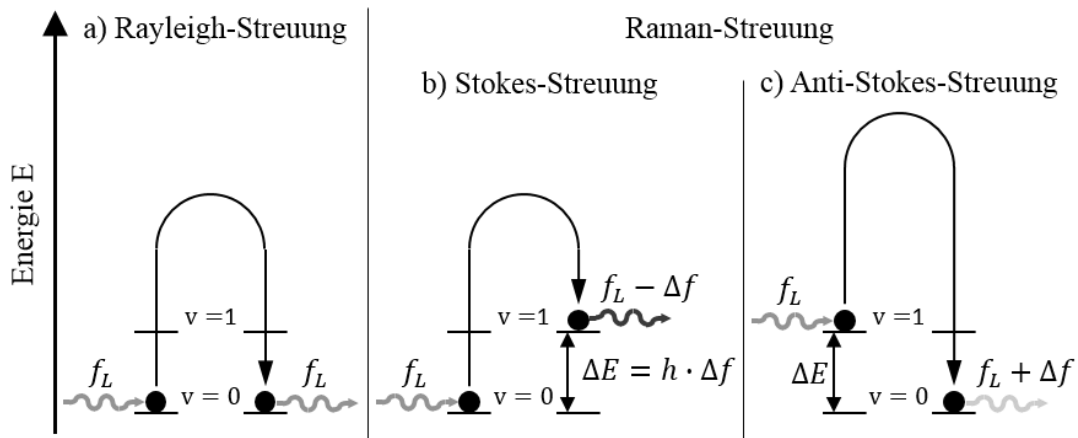


Abbildung 2.2 Der Raman-Effekt (nach Lambert et al., 2012)

Die beobachtbare Lichtemission von Molekülen wird ausgelöst durch oszillierende Dipole, die durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Laserstrahlung hervorgerufen werden. Das induzierte Dipolmoment entsteht dabei aufgrund der Formbarkeit der Elektronenwolke um das Molekül durch das elektromagnetische Feld. Diese Moleküleigenschaft wird Polarisierbarkeit α genannt. Um den Raman-Effekt beobachten zu können, müssen die Molekülschwingungen eine Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bewirken (Stratmann, 2003, Larkin, 2011). Dies zeigt auch die folgende Gleichung, die die Abhängigkeit der Intensität der Raman-Streuung ausgedrückt (Larkin, 2011):

$$I_R \propto f^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad 2.2$$

mit I_R der Intensität der Raman-Streuung, f der Frequenz des Lasers, I_0 der Intensität des Lasers, N der Anzahl der streuenden Moleküle und $\partial \alpha / \partial Q$ der Änderung der Polarisierbarkeit nach der Änderung der Schwingungsamplitude Q . Diese Änderung der Polarisierbarkeit ist für jeden Stoff anders, so dass jedes Molekül ein individuelles Raman-Spektrum aufweist. Jedoch zeigt es auch, dass funktionelle Gruppen ähnliche Raman-Banden aufweisen, da das einfallende Laserlicht eine ähnliche Änderung der Polarisierbarkeit in diesen Gruppen hervorruft. Hierdurch kann mittels Raman-Spektroskopie auch eine Aufklärung der Molekülstruktur erfolgen. Auch zeigt obige Gleichung, dass kurzwellige Laser eine intensivere Raman-Streuung

hervorrufen. Dennoch wird auch häufig auf Laser im Nahinfrarotbereich zurückgegriffen mit Wellenlängen von 785 – 1060 nm. Dies liegt daran, dass kurzwellige Laser, also Laser mit einer hohen Frequenz, Fluoreszenz hervorrufen können. Diese Fluoreszenz kann so stark werden, dass diese die Raman-Streuung vollständig überdeckt. Weiterhin zeigt Gleichung 2.2, dass die Raman-Streuung konzentrationsabhängig ist und somit eine Quantifizierung mittels Raman-Spektroskopie möglich ist. Diese Eigenschaft wird sich in dieser Arbeit zunutze gemacht.

Einen Überblick über quantitative Analyse mittels Raman-Spektroskopie gibt Pelletier (2003). Raman-Spektren bestehen aus zwei Teilen, den Signalanteil und das Rauschen. Für die quantitative Auswertung ist der Signalanteil entscheidend, wohingegen das Rauschen, insbesondere zufällige Intensitätsschwankungen, maßgeblich sind für die Unsicherheiten der Konzentrationsbestimmung. Es existieren fünf unterschiedliche Arten, die Rauschen hervorrufen:

- **Photonenrauschen:** Ursache hierfür ist die statistische Schwankung der von einem Detektor detektierten Photonen von einer konstanten Lichtquelle.
- **Probeninduziertes Rauschen:** Ursachen sind Änderungen am Raman-Spektrum, die nicht auf eine Konzentrationsänderung der Probe zurückzuführen ist. Dies können z. B. Temperaturänderungen, inhomogene Proben oder Fluoreszenz sein.
- **Instrumentenbedingtes Rauschen:** Ursache hierfür sind die Eigenschaften des Spektroskops wie z. B. die wellenlängenabhängige Quanteneffizienz des Detektors.
- **Computerbedingtes Rauschen:** Ursache hierfür ist die Signalverarbeitung von der digitalen Detektorausgabe hin zum Raman-Spektrum, welches zur Konzentrationsbestimmung verwendet wird.
- **Extern-induziertes Rauschen:** Ursache hierfür sind ungewollte Signale, die weder vom Spektrometer noch von der Probe kommen. Hervorgerufen werden kann dies z. B. durch externes Licht oder kosmische Strahlung.

Eine Vorbearbeitung von Raman-Spektren ist daher vorteilhaft, um die Robustheit und Genauigkeit der quantitativen Analyse zu verbessern. Zum einen gelingt dies durch die Aufnahme mehrerer Spektren einer Probe, da sich das Signal linear mit der Anzahl der Spektren verstärkt, nicht aber das zufällige Rauschen. Zum anderen durch die Trennung von Signal und Rauschen. Eine Methode hierzu ist die Basislinienkorrektur, bei der eine die Raman-Strahlung überlagernde Hintergrundstrahlung (z. B. hervorgerufen durch Fluoreszenz) herausgefiltert

wird. Abbildung 2.3 zeigt die Methode der Basislinienkorrektur anhand eines einfachen Beispiels. Hier wird die Basislinie als Gerade approximiert, die Form der Basislinie kann aber eine beliebige polynomische Kurve sein. (Pelletier, 2003)

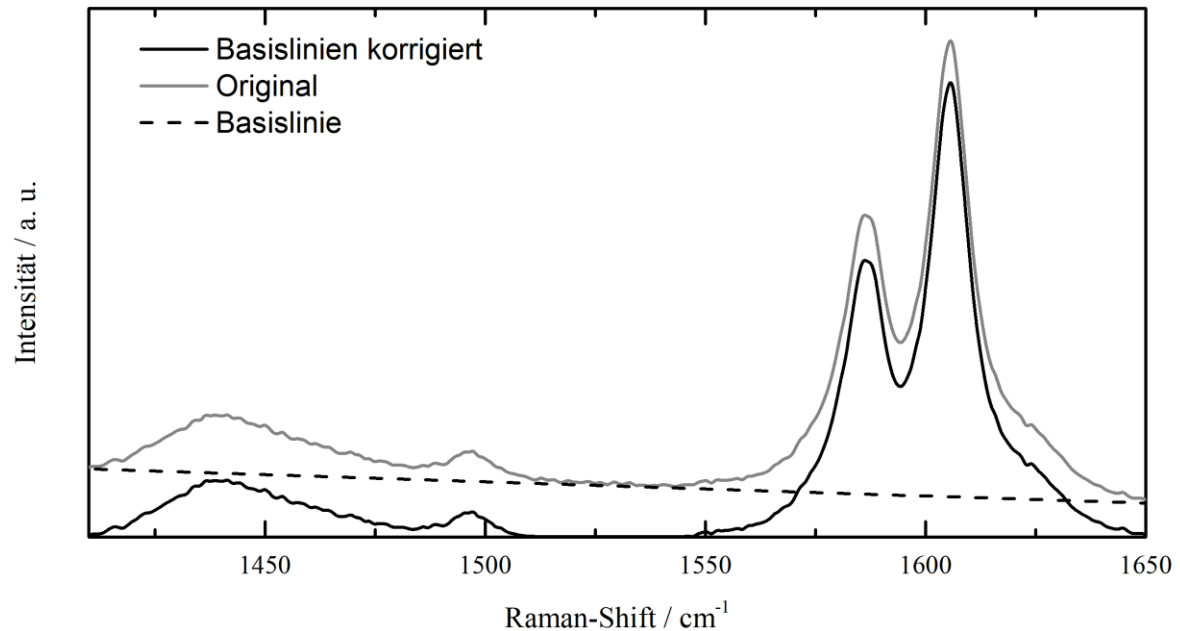


Abbildung 2.3 Basislinienkorrektur eines Raman-Spektrums

Die quantitative Analyse von Raman-Spektren beruht auf der Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration (Gleichung 2.2). Dabei baut die Auswertung auf das Prinzip der linearen Superposition, wonach das Raman-Spektrum einer Mischung gleich der gewichteten Summe der Reinstoffspektren ist. Jedoch können Raman-Spektren einzelner Komponenten in der Mischung durch Wechselwirkungen auch verändert gegenüber den Reinstoffspektren sein. Bei der univariaten Auswertung werden im Wesentlichen drei Methoden zur Konzentrationsbestimmung unterschieden. Zumeist erfolgt die Bestimmung über die Intensität oder die Fläche eines Peaks. Als dritte Möglichkeit existiert auch noch die Auswertung der Form des Raman-Peaks. Raman-Peaks bilden dabei meist ein Lorenzprofil nach, so dass eine quantitative Auswertung anhand der Änderung der Parameter des Lorenzprofils erfolgen kann. Die Berechnung der Konzentration anhand eines analytischen Modells ist dabei nur theoretisch möglich, da für die Anwendung zu viele nicht vorab bestimmbare Unbekannte, wie z. B. die optische Sammeleffizienz des Spektrometers, vorliegen. Daher erfolgt die Auswertung anhand empirischer Korrelationen. Diese sollten aufgrund des Superpositionsprinzips linear sein. Bei der multivariaten Auswertung wird sich das gesamte Raman-Spektrum oder ein oder mehrere Segmente des Raman-Spektrums zu Nutze gemacht. Hierdurch werden zur Auswertung mehr

Informationen aus dem Raman-Spektrum verwendet als bei der univariaten Auswertung. Durch die Auswertung von mehr Informationen ergibt sich der Vorteil der Signalmittelung, was effektiv eine Reduktion des Rauschens bewirkt und somit eine höhere Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung zulässt. Die multivariate Auswertung von Raman-Spektren unterscheidet sich gegenüber der univariaten Auswertung dabei nicht im Prinzip, sondern nur in der Mathematik (Pelletier, 2003).

2.3 Thermodynamisches Verhalten von Stoffgemischen

Das thermodynamische Verhalten von Stoffgemischen wird anhand von Gleichgewichten beschrieben. Dabei stehen n Stoffe und k Phasen miteinander im Gleichgewicht, wenn die Temperatur (thermisches Gleichgewicht), der Druck (mechanisches Gleichgewicht) und das chemische Potential aller n Stoffe (chemisches Gleichgewicht) in allen k Phasen identisch ist. Das chemische Potential einer Komponente lässt sich auch über die Fugazität ausdrücken. Hieraus folgt für das Phasengleichgewicht das Isofugazitätskriterium:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^k \quad \text{mit } i = 1 \text{ bis } n \quad 2.3$$

Diese Beziehung wird zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts genutzt. Für ein ideales Gemisch wird das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht über die Raoult'sche Näherung ausgedrückt:

$$x_i P_{0,i}^{LV} = y_i P \quad 2.4$$

mit x_i dem Stoffmengenanteil in der Flüssigphase, $P_{0,i}^{LV}$ dem Dampfdruck der Komponente i und y_i dem Stoffmengenanteil in der Gasphase. Für reale Gemische wird die Fugazität der Gasphase V wie folgt ausgedrückt:

$$f_i^V = \varphi_i y_i P \quad 2.5$$

mit φ_i dem Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der Gasphase. Der Fugazitätskoeffizient beschreibt dabei die Abweichung vom idealen Verhalten und wird aus Zustandsgleichungen erhalten. In dieser Arbeit wird die Zustandsgleichung von

Soave-Redlich-Kwong verwendet (Soave, 1972). Die Fugazität in der Flüssigphase L wird durch die folgende Gleichung beschrieben.

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_{0,i}^L \quad \text{mit } \gamma_i \rightarrow 1 \text{ für } x_i \rightarrow 1 \quad 2.6$$

mit γ_i dem Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der Flüssigphase. Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Abweichung zur idealen Mischung. Zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten wird in dieser Arbeit zum einen das g^E -Modell UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) verwendet (Fredenslund et al., 1975, Fredenslund et al., 1977, Poling et al., 2001). Zum anderen wird das quantenchemische Modell COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) angewandt (Klamt und Schüürmann, 1993, Klamt, 1995, Klamt et al., 2010). In Gleichung 2.6 ist $f_{0,i}^L$ die Standardfugazität der reinen Flüssigkeit. Diese kann wie folgt geschrieben werden:

$$f_{0,i}^L = \varphi_{0,i}^{LV} P_{0,i}^{LV} \pi_{0,i} \quad 2.7$$

mit $\varphi_{0,i}^{LV}$ dem Fugazitätskoeffizienten des reinen idealen Gases, und $\pi_{0,i}$ dem Poynting-Faktor. Die Poynting-Korrektur ist für Drücke kleiner 10 bar ungefähr eins. Für höhere Drücke, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, sollte der Poynting-Faktor möglichst zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts berücksichtigt werden. Der Poynting-Faktor ist dabei wie folgt definiert:

$$\pi_{0,i} = \exp \left(\int_{P_{0,i}^{LV}}^P \frac{v_{0,i}^L}{RT} dP \right) \approx \exp \left(\frac{v_{0,i}^L \cdot (P - P_{0,i}^{LV})}{RT} \right) \quad 2.8$$

Soll obige Formulierung (Gleichung 2.6) für Komponenten oberhalb des kritischen Punktes angewendet werden, stehen zwei Methoden zur Verfügung. Die erste Möglichkeit ist die Verwendung eines Ansatzes von Prausnitz und Shair (1961). Hierbei wird von einer hypothetischen Flüssigkeit oberhalb des kritischen Punktes ausgegangen. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung über einen neuen Standardzustand. Dieser bezieht sich nicht auf den Reinstoff, sondern auf die unendliche Verdünnung. Hierfür gilt

$$H_{ij} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} = f_{0,i}^L \quad 2.9$$

mit H_{ij} dem Henry-Koeffizienten der Komponente i in der Komponente j . Der Aktivitätskoeffizient ist analog hierzu definiert:

$$\gamma_i^* \equiv \frac{f_i^L}{x_i H_{ij}} \quad \text{mit } \gamma_i^* \rightarrow 1 \text{ für } x_i \rightarrow 0 \quad 2.10$$

Dabei wird zumeist davon ausgegangen, dass $\gamma_i^* = 1$ ist. Dies trifft zu, wenn die Gaskonzentration in der Flüssigkeit gering ist (Pfennig, 2004).

2.4 Chemische Reaktion

Um den Ablauf von chemischen Reaktionen zu beschreiben ist das Wissen um die Geschwindigkeit der Reaktion, mit der ein System Richtung Gleichgewicht strebt von Bedeutung. Diese Reaktionskinetik hängt von einer Vielzahl an Parametern ab und wird insbesondere durch die Zugabe von Katalysatoren maßgeblich beeinflusst. Diese Vielzahl an Parametern ist mit ein Grund, warum eine rein theoretische Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit (Stand heute) nur in ersten Ansätzen möglich ist. Daher werden zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit empirische Ansätze verwendet. Der in dieser Arbeit verwendete Potenzansatz sowie der aktuelle Wissensstand zur Reaktionskinetik der Hydrierung von Toluol und N-Ethylcarbazol ist Gegenstand dieses Kapitels.

2.4.1 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik setzt sich mit dem Umsatz, den Reaktionskonstanten, der Reaktionsordnung, Zwischen- und Nebenprodukten sowie dem Reaktionsmechanismus auseinander. Unterteilt werden kann die Reaktionskinetik in die beiden Bereiche Makrokinetik und Mikrokinetik. Im Bereich der Makrokinetik steht das Zusammenwirken von Stoff- und Wärmetransport mit der Reaktionskinetik (z. B. Diffusionsvorgänge am porösen Katalysator) im Vordergrund. Der Bereich der Mikrokinetik fokussiert sich auf die Bestimmung von Geschwindigkeitsgesetzen und Reaktionsordnungen (Czeslik et al., 2010). Im Folgenden wird im Wesentlichen auf den Bereich der Mikrokinetik eingegangen.

Der Umsatz X_i einer Reaktion gibt an, welcher Anteil einer Ausgangsmenge verbraucht wurde. Der Umsatz kann ausgedrückt werden durch:

$$X_i = \frac{n_{0,i} - n_i}{n_{0,i}} \quad 2.11$$

Weiterhin kann die Reaktionsgeschwindigkeit r allgemein geschrieben werden als die zeitliche Änderung der Stoffmenge n einer Komponente i . Bezogen auf den Umsatz und basierend auf einer Anfangsaktivität ergibt sich (Buchele, 2013):

$$r = \frac{dX_i}{dt} \cdot a_{0,i} \quad 2.12$$

Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit wird häufig ein Modell basierend auf der Stoßtheorie, der Potenzansatz, verwendet (Trautz, 1916). Unter Verwendung des Modells wird die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt über eine temperaturabhängige Reaktionskonstante $k(T)$ und dem Produkt aller Reaktanden unter Berücksichtigung der partiellen Reaktionsordnung m_i :

$$r = k(T) \cdot \prod_{i=1}^n a_i^{m_i} \quad 2.13$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten lässt sich über einen Ansatz von Arrhenius beschreiben:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 2.14$$

mit E_a der Aktivierungsenergie der Reaktion.

2.4.2 Hydrierung von Toluol

Die Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan wurde in der Literatur bereits umfangreich untersucht, jedoch zumeist in der Gasphase (Bandiera und Meriaudeau, 1988, Rahaman und Vannice, 1991b, a, Lindfors und Salmi, 1993, Chupin et al., 2001, Cunha und Cruz, 2002, Thybaut et al., 2002, Taimoor et al., 2011, Pushkarev et al., 2012). Die Reaktion in der Flüssigphase wurde dagegen weniger untersucht, wobei entweder auf eine Druckvariation vollkommen verzichtet wurde (Kluson et al., 1997, Frauwallner et al., 2011, Kumar et al., 2014), oder der Druck nur in einem verhältnismäßig kleinen Bereich variiert wurde (Toppinen et al., 1996, Rautanen et al., 2000). So wird auch die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff von Toppinen und Rautanen nur abgeschätzt. Zudem wurde die Reaktion bei Kluson und Rautanen unter Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt. In Tabelle 2.1 sind die Daten zur Reaktion und den Reaktionsparametern aus der Literatur zusammengefasst. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Alle in Tabelle 2.1 aufgeführten Autoren, mit Ausnahme von Kluson et al. (1997), haben Zwischenprodukte nur in vernachlässigbaren Mengen gefunden. Kluson et al. (1997) hingegen haben über 40 mol-% 1-Methylcyclohexen nachgewiesen, was auf die verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen ist, die die Zwischenprodukte stabilisieren.

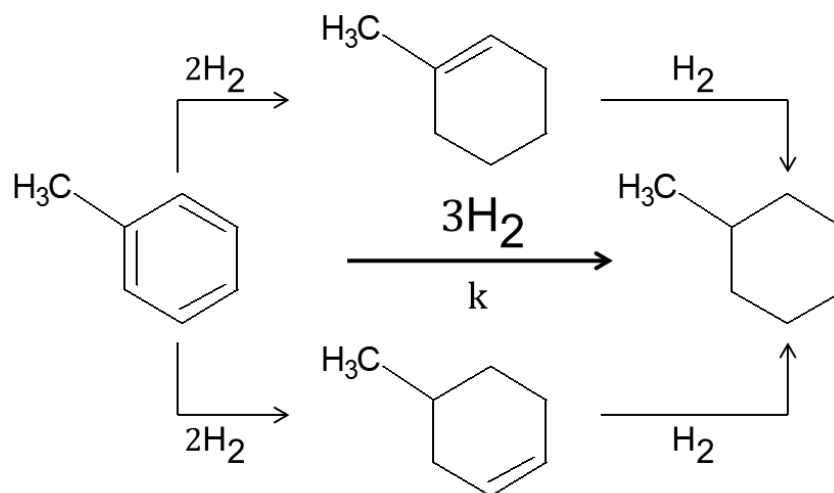


Abbildung 2.4 Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von Toluol

Bei den Untersuchungen der Reaktion wurden von den Autoren mehrere Phänomene entdeckt und beschrieben. In Gasphasenreaktionen wurde ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 450 - 470 K gefunden. Als Ursache hierfür gilt, dass bei zunehmender

Temperatur die Oberflächenbenetzung des Katalysators mit Toluol abnimmt und die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit überkompensiert (Bandiera und Meriaudeau, 1988, Rahaman und Vannice, 1991b, Thybaut et al., 2002). Dieser Effekt wurde bei der Hydrierung in der Flüssigphase bisher nicht nachgewiesen (Rautanen et al., 2000). Hingegen haben Toppinen et al. (1996) festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Flüssigphase zu Beginn langsamer ist als bei mittleren Umsätzen. Zu Beginn der Reaktion scheint die Reaktionsordnung bezüglich Toluol negativ zu sein. Erst mit Fortschreiten des Umsatzes ändert sich die Reaktionsordnung in eine Reaktion 0-ter Ordnung bezüglich Toluol. Für diesen Effekt wurde eine Druck- und Temperaturabhängigkeit beobachtet. Zu einem Teil kann dieses Phänomen durch die erhöhte Löslichkeit von Wasserstoff in der Reaktionsmischung erklärt werden. Wasserstoff löst sich besser in Methylcyclohexan als in Toluol. Weiterführende Untersuchungen von Toppinen et al. (1996) zeigten, dass dieses Phänomen aber zum Großteil auf einen kinetischen Effekt basierend auf der konkurrierenden Adsorption von Wasserstoff und Toluol an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Weiterhin hat Toppinen festgestellt, dass sich bei hohen Umsätzen die Reaktionsordnung bezüglich Toluol noch einmal zu ändern scheint und in eine Reaktion 1-ter Ordnung bezüglich Toluol übergeht.

Tabelle 2.1 Zusammenfassung der Literatur zur Hydrierung von Toluol

Autor	Phase	Temperaturbereich		Druckbereich		Katalysator	Ea / kJ/mol	Reaktionsordnung	
		/ K		/ MPa				Toluol	H2
Bandiera und Meriaudeau (1988)	G	293 – 523				Pt-(Cu)/NaY	50 – 67	-	-
Rahaman und Vannice (1991b)	G	360 – 500		0,1		Pd*	49	0	1
Lindfors und Salmi (1993)	G	423 - 483		0,1		Ni/Al ₂ O ₃	-	<0	1 - 3
Toppinen et al. (1996)	L	368 – 413		0,1 - 0,4		Ni/Al ₂ O ₃	25	0	<1
Kluson et al. (1997)	L	303		0,1		Ru*	-	0,1 - 1	-
Rautanen et al. (2000)	L	373 – 473		2 - 4		Ni/Al ₂ O ₃	47,5 – 50	~0	0 - 1
Chupin et al. (2001)	L	383		0,1		Pt/Pd	-	-	-
Cunha und Cruz (2002)	G	333		0,1		Ir/Al ₂ O ₃	40	-	-
Thybaut et al. (2002)	G	423 – 498		1 – 3		Pt/ZSM-22	40 – 50	-0,2 - 0,3	0,6 – 1,8
Taimoor et al. (2011)	G	348		0,1		Pt/Al ₂ O ₃	50	0	0,5
Frauwallner et al. (2011)	L	423 – 598		2,8		Mo ₂ C	58,1	0	-
Pushkarev et al. (2012)	G	343 - 398		0,1		Pt*	32,3 - 39	0,1	1
Kumar et al. (2014)	L	383 – 523		2		Pt-Pd/ASA	28,6 - 45,7	-	-

* auf verschiedenen Trägermaterialien

2.4.3 Hydrierung von N-Ethylcarbazol

N-Ethylcarbazol ist ein LOHC, der in der Literatur bereits viel Beachtung erhalten hat. Die meiste Literatur beschäftigt sich mit der Anwendung und Wasserstoffspeicherung im Allgemeinen (Ahluwalia et al., 2011, Jena, 2011, Teichmann et al., 2012a, Winterhagen, 2012, Zenner et al., 2012, Papp et al., 2014, Arlt und Wasserscheid, 2017, Müller, 2018, 2019) oder der Dehydrierung (Papp et al., Sotoodeh et al., 2009, Sotoodeh und Smith, 2010, Sobota et al., 2011, Amende et al., 2013, Gleichweit et al., 2013, Amende et al., 2014, Dong et al., 2016, Kustov et al., 2017). Jedoch gibt es nur wenige Untersuchungen zur Hydrierkinetik. Für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol (H0-NEC) zu Perhydro-N-Ethylcarbazol (H12-NEC) in der Schmelze gibt Eblagon (2010a, 2012) einen Reaktionsweg an, der aus mehreren Hydrierschritten mit drei Zwischenprodukten besteht. Bei den Zwischenprodukten handelt es sich um Tetrahydro-N-Ethylcarbazol (H4-NEC), Hexahydro-N-Ethylcarbazol (H6-NEC) und Octahydro-N-Ethylcarbazol (H8-NEC). Experimentell konnte Eblagon aber nur Spuren von H6-NEC nachweisen. Auch Eblagons DFT-Rechnungen legen nahe, dass eine Hydrierung von H4-NEC zu H8-NEC aufgrund der hohen negativen Energiedifferenz stark favorisiert wird. Für die Reaktion im Lösungsmittel ergänzt Eblagon et al. (2012) den Reaktionsweg noch um einen direkten Weg von H0-NEC zu H12-NEC, wobei die Ergebnisse zur Untersuchung der Reaktionskinetik darauf hindeuten, dass dieser Weg deutlich weniger favorisiert ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Ye et al. (2011) und Wan et al. (2012). Basierend hierauf zeigt Abbildung 2.5 das vereinfachte Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol. Weiterhin haben die Arbeiten von Eblagon (2010a, 2012) und Aslam (2016) gezeigt, dass H12-NEC unterschiedliche Stereoisomere bildet. Dabei sind bis zu 16 unterschiedliche Isomere möglich, 10 Enantiomere und 6 Stereoisomere. Von diesen 6 Stereoisomeren kommen dabei hauptsächlich drei Stereoisomere in der Reaktionsmischung vor (Abbildung 2.6).

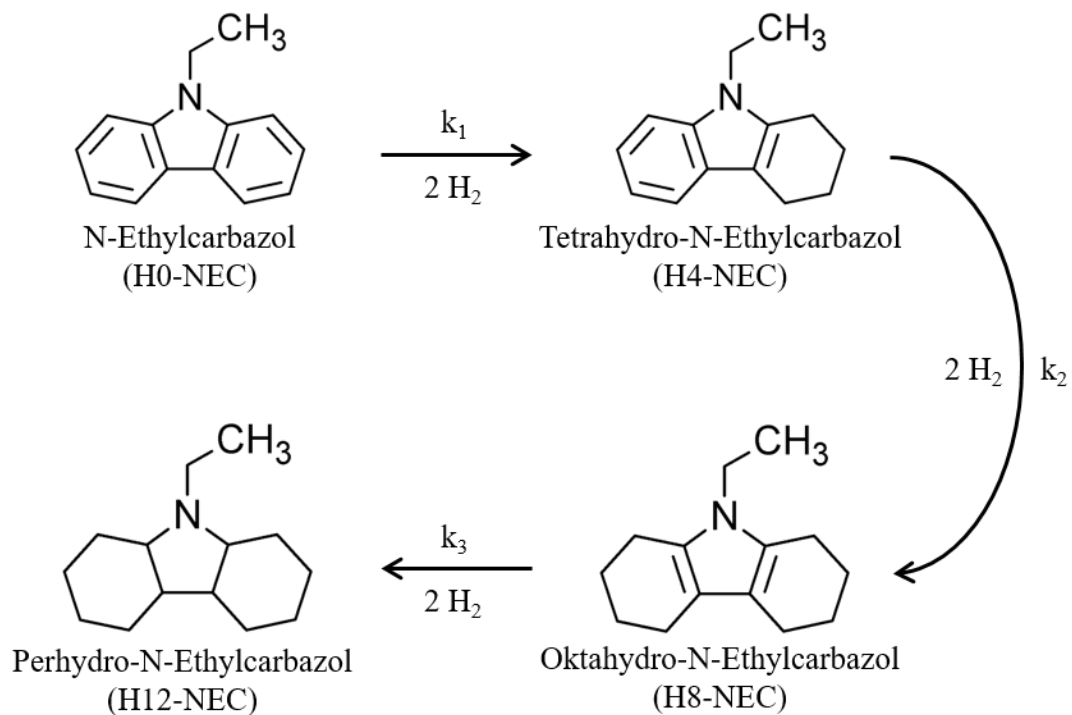


Abbildung 2.5 Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol

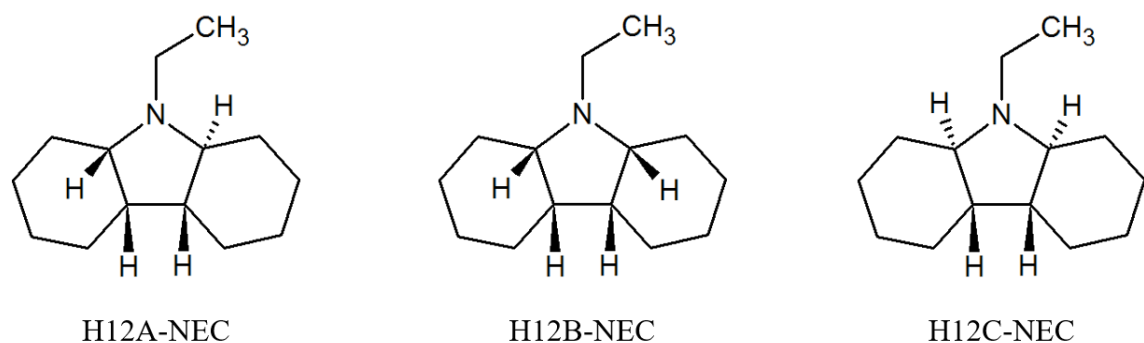


Abbildung 2.6 Hauptisomere von H12-NEC (Aslam 2016)

Die Hydrierung von N-Ethylcarbazol in der Flüssigphase wurde erstmals von Adkins und Coonradt (1941) untersucht. Adkins und Coonradt erreichten mit einem Nickel und einem Kupfer-Katalysator dabei jeweils eine Selektivität von etwas mehr als 30 % bezüglich der Bildung von H12-NEC. Ponomarev et al. (1967) zeigte in Untersuchungen, dass Ruthenium-Katalysatoren sehr effektiv bei der Hydrierung heterocyclischer Kohlenwasserstoffe sind. So wurden auch bei neueren Untersuchungen zur Hydrierung von N-Ethylcarbazol zumeist Ruthenium-Katalysatoren verwendet. Kinetikexperimente von Eblagon et al. (2010a) mit Variation des Katalysators haben noch einmal gezeigt, dass Ruthenium die höchste

Katalysatoraktivität zur Hydrierung von N-Ethylcarbazol hat. In den Untersuchungen hat Eblagon gefunden, dass die Katalysatoraktivität in folgender Reihe abnimmt: Ru > Pd > Pt > Ni. Weiterhin hat Eblagon gezeigt, dass die Katalysatoraktivität darüber hinaus vom Katalysatorsupport abhängt, wobei Aluminiumoxid Al₂O₃ die höchste Aktivität aufweist.

Die meisten Untersuchungen zur Reaktionskinetik von N-Ethylcarbazol wurden in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt (Sotoodeh et al., 2009, Eblagon et al., 2010a, Eblagon et al., 2010b, Sotoodeh und Smith, 2010, Eblagon, 2011, Sotoodeh, 2011, Eblagon et al., 2012, Sotoodeh et al., 2012). Eblagon (2011) weist dabei in ihrer Arbeit darauf hin, dass zur Verwendung von N-Ethylcarbazol als Wasserstoffspeicher die Anwendung ohne Lösungsmittel entscheidend ist, da durch das Lösungsmittel die Speicherdichte stark reduziert wird. Daher merkt Eblagon an, dass die Kinetik von N-Ethylcarbazol in der Schmelze zu untersuchen ist. Eblagon konnte diese Experimente allerdings selbst nicht durchführen, weil die hohe Viskosität von N-Ethylcarbazol eine Probenahme verhinderte.

Zur Auswertung bisheriger Untersuchungen der Hydrierkinetik von N-Ethylcarbazol wurden in der Literatur unterschiedliche Annahmen getroffen. Eblagon (2010a, 2012) und Sotoodeh (2010, 2012) gehen von einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich N-Ethylcarbazol und 0. Ordnung bezüglich Wasserstoff aus. Hingegen nehmen Ye et al. (2011) und Wan (2012, 2013) für Ihre Reaktionen eine Reaktionsordnung von Null bezüglich N-Ethylcarbazol und 1. Ordnung bezüglich Wasserstoff an. Eblagon und Wan haben dabei keine Untersuchungen zur Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff durchgeführt. Ye et al. (2011) hatten die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff bestimmt. Ye et al. erhielten durch die Messung des Wasserstoffverbrauchs einen Wert für die Reaktionsordnung von Wasserstoff bei der Hydrierung von H₀-NEC zu H₁₂-NEC von 1,1. Sotoodeh und Smith (2010) hat die Reaktionsordnung bezüglich N-Ethylcarbazol und Wasserstoff durch grobskalige Variation der Reaktionsordnung bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Hydrierung von H₀-NEC zu H₁₂-NEC am besten mit einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich N-Ethylcarbazol und 0. Ordnung bezüglich Wasserstoff beschrieben wird. Alle Autoren fanden in ihren Untersuchungen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 423 – 473 K anfängt abzunehmen. Während Eblagon (2011) in ihrer ersten Arbeit noch von einer Stofftransportlimitierung ausgeht, so geht Eblagon in späteren Arbeiten genauso wie Sotoodeh, Wan und Ye von einer Katalysatordeaktivierung aus.

Hydrierung im Lösungsmittel

Eblagon (2010a, 2011) hat die Hydrierung von N-Ethylcarbazol in Cyclohexan vermessen, Sotoodeh (2009, 2010, 2011, 2012) in Decalin. Hierbei kamen beide zu grundlegend verschiedenen Ergebnissen. Während Eblagon oben beschriebenes Reaktionsnetzwerk fand (Abbildung 2.5) und nur Spuren von H6-NEC und keinen Hinweis auf Decahydro-N-Ethylcarbazol (H10-NEC), so hat Sotoodeh et al. (2009) folgende schrittweise Hydrierung gefunden: H0-NEC → H4-NEC → H6-NEC → H8-NEC → H10-NEC → H12-NEC. Dabei bewegen sich die Konzentrationen für H6-NEC und H10-NEC im gleichen Größenordnungsbereich wie für H4-NEC und H8-NEC. Für diese einzelnen Schritte hat Sotoodeh Aktivierungsenergien in einem Bereich von 403 K – 423 K bei 7 MPa bestimmt (Tabelle 2.2). Für die Gesamtreaktion von H0-NEC zu H12-NEC gibt Sotoodeh und Smith (2010) eine Aktivierungsenergie von 99,5 kJ/mol an.

Tabelle 2.2 Aktivierungsenergie für die Hydrierung von N Ethylcarbazol in Decalin (Sotoodeh et al., 2009)

	H0-NEC	H4-NEC	H6-NEC	H8-NEC	H10-NEC	H0-NEC	H8-NEC
Reaktion	→	→	→	→	→	→	→
	H4-NEC	H6-NEC	H8-NEC	H10-NEC	H12-NEC	H8-NEC	H12-NEC
E_a / kJ/mol	107,6	134,9	208	98,2	75,8	97,9	240,9

Eblagon (2010a, 2011) führte ihre Untersuchungen bei 403 K und 7 MPa durch und bestimmte hierfür die Reaktionsgeschwindigkeiten für die einzelnen Hydrierschritte gemäß Abbildung 2.5. Ihre Ergebnisse zeigen, dass der Hydrierschritt von H8-NEC zu H12-NEC geschwindigkeitslimitierend ist. Zusätzlich hat sie die Bildung der drei Stereoisomere (Abbildung 2.6) und deren Isomerisierung untersucht. Sie hat dabei gefunden, dass bei der Verwendung von Ru/Al₂O₃ als Katalysator nur die Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC in relevanter Größenordnung auftritt. Bei der Verwendung von Ru/TiO₂ konnte sie auch eine Isomerisierung von H12B-NEC zu H12C-NEC beobachten. Darüber hinaus konnten sowohl Eblagon als auch Sootodeh eine Hydrogenolyse von N-Ethylcarbazol zu Carbazol feststellen.

Hydrierung in der Schmelze

Erste Messungen in der Schmelze haben Eblagon (2011), Ye et al. (2011) und Wan et al. (2012) durchgeführt, wobei allerdings nur die Wasserstoffaufnahme der Reaktion gemessen wurde. Ausschließlich Eblagon hat zusätzlich den Reaktionsverlauf der Zwischenprodukte und von H12-NEC gemessen, jedoch nur für die Reaktionsbedingungen von 403 K und 7 MPa. Hierfür hat Eblagon die Reaktion mehrfach durchgeführt und immer zu anderen Zeitpunkten abgebrochen, um die Reaktionsmischung untersuchen zu können. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Reaktion von H0-NEC zu H12-NEC finden sich in der Literatur große Unterschiede. Die Angaben liegen im Bereich von 27,0 kJ/mol (Wan et al., 2012) bis 65,2 kJ/mol (Ye et al., 2011). Die bestimmten Aktivierungsenergien wurden dabei alle anhand des Wasserstoffverbrauchs der Reaktion bestimmt. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Hydrierschritte fehlen daher. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Aktivierungsenergien zur Hydrierung von H0-NEC zu H12-NEC zeigt Tabelle 2.3.

Tabelle 2.3 Zusammenfassung Literatur zur Aktivierungsenergie der Hydrierung von N-Ethylcarbazol

Autor	Aktivierungsenergie / kJ mol ⁻¹
Eblagon et al. (2010a)	58
Sotoodeh et al. (2009)*	99,5*
Ye et al. (2011)	65,2
Wan et al. (2012)	27,0

* im Lösungsmittel Decalin

2.5 Mischtechnik

In der chemischen Industrie werden Rührkessel für viele Anwendungen eingesetzt, z. B. Batchreaktoren bzw. Semi-Batchreaktoren wie in dieser Arbeit. Rührkessel müssen dabei eine Vielzahl verschiedener Aufgaben gleichzeitig oder nacheinander durchführen. Zu diesen Aufgaben zählen (Gaddis, 2013):

- Heizen/Kühlen von Flüssigkeiten
- Mischen von Flüssigkeiten und Suspensionen
- Intensivierung des Stoffaustauschs zwischen Phasen
- Begasen von Flüssigkeiten
- Dispergieren und Emulgieren
- Suspendieren von Feststoffen

In diesem Kapitel wird auf das Mischen und Begasen von Flüssigkeiten eingegangen. Entscheidend für die Durchmischung ist die in die Flüssigphase eingetragene Rührleistung. Die in den Rührkessel eingetragene Rührleistung wird ausgedrückt über eine dimensionslose Kennzahl, die Newton-Zahl Ne . Abhängig ist die Newton-Zahl von weiteren dimensionslosen Größen:

$$Ne = f(Re, Fr, \pi_i) \quad 2.15$$

mit Re der Reynolds-Zahl, Fr der Froude-Zahl und π verschiedenen geometrischen Verhältnissen. Die Froude-Zahl ist ein Maß für das Verhältnis von Trägheitskraft zu Schwerkraft und charakterisiert Vorgänge an der Flüssigkeitsoberfläche, z. B. die Trombenbildung. Wird die Trombenbildung aktiv durch Einbauten im Rührkessel verhindert, wie durch den Einsatz von Stromstörern, so kann die Froude-Zahl in Gleichung 2.15 vernachlässigt werden (Gaddis, 2013). Für die Newton-Zahl gilt im laminaren Bereich ($Re < 10$) $Ne \propto Re^{-1}$, im turbulenten Bereich ($Re > 10^2$ mit Stromstörern, $Re > 5 \cdot 10^4$ für unbewehrte Behälter) $Ne = \text{konst.}$ und für den Übergangsbereich $Ne \propto Re^{-1/3}$. Für einen Blattrührer liegt die Newton-Zahl im turbulenten Bereich bei etwa 10 (Zlokarnik und Judat, 1987). Je nach Quelle kann dies im Bereich von 6 -10 variieren (Christen, 2005, Gaddis, 2013).

Das Mischen hat wie oben beschrieben verschiedene Aufgaben als Ziel. Diese reichen vom leichten Suspendieren über das Erreichen eines guten Wärmeübergangs bis hin zum Gaseintrag

und dem Mischen hochviskoser Medien. Diese Ziele haben einen unterschiedlichen Bedarf an Leistungseintrag. Während die Newton-Zahl unabhängig von Rührkesseldimensionen ist, ist für das Erreichen von Mischaufgaben der volumenspezifische Leistungseintrag entscheidend. Typische Werte für den notwendigen spezifischen Leistungseintrag P/V sind (Kursawe, 2017):

- $0,01 \text{ kWm}^{-3}$ leichtes Suspendieren
- $0,1 \text{ kWm}^{-3}$ Homogenisieren, leichtes Emulgieren, Wärmeübergang
- 1 kWm^{-3} schnelle Vermischung und Wärmeabfuhr (z. B. bei Reaktionen), gutes Emulgieren und Suspendieren, leichte Begasung, Homogenisieren hochviskoser Medien
- 10 kWm^{-3} gute Begasung (Gas-Flüssig-Reaktionen), sehr gutes Emulgieren, gutes Homogenisieren hochviskoser Medien

Der Einfluss der Begasung auf den Leistungseintrag wurde für Scheibenrührer und Rohrrührer untersucht (Zlokarnik, 1966b, a, Zlokarnik und Judat, 1967, Zlokarnik, 1970, Zlokarnik, 1973). Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Oberflächenspannung keinen Einfluss auf den Leistungseintrag hat und somit unabhängig von der Weber-Zahl ist. Eine Begasung der Flüssigphase verringert jedoch den Leistungseintrag umso mehr, je größer der Gaseintrag ist. Der Gaseintrag ist dabei für niedrigviskose Flüssigkeiten unabhängig von der dynamischen Viskosität. Für Scheibenrührer konnte Zlokarnik (1973) zeigen, dass die Newton-Zahl bei sehr starker Begasung einem unteren Grenzwert von 1,5 entgegen strebt. Dieser Wert wird erreicht, kurz bevor das System flutet. Für Rohrrührer gibt Zlokarnik (1970) folgende Leistungscharakteristik an:

$$Ne = [3,8 \cdot 10^3 \cdot (Fr + 3)^{-6} + 2,5] \cdot \left(\frac{d_R}{d}\right) \cdot \left(\frac{H}{d}\right)^{1/3} \quad 2.16$$

mit d_R dem Rührerdurchmesser, d dem Behälterdurchmesser und H der Flüssigkeitshöhe.

3 Material und Methoden

Die kinetischen Experimente zur Untersuchung der Hydrierkinetik von LOHC wurden in einem in dieser Arbeit entwickelten Versuchsaufbau durchgeführt. Kernstück des Versuchsaufbaus ist ein 1,1 l Autoklav, der es ermöglicht, die Reaktion in-situ mittels Raman-Spektroskopie zu verfolgen. Zudem können die Reaktionen in einem großen Temperatur- und Druckbereich untersucht werden. Zusätzlich wurde ein Biegeschwinger zur Messung von Stoffdaten genutzt, dessen Ergebnisse in die Modellierung einfließen.

3.1 Stoffsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hydrierung von drei Stoffsystemen untersucht, 1-Octen/n-Octan, Toluol/Methylcyclohexan und N-Ethylcarbazol/Perhydro-N-Ethylcarbazol. Diese drei Stoffsysteme werden im Folgenden vorgestellt.

3.1.1 1-Octen/n-Octan

Aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan untersucht. Dieses Stoffsystem diente als Testsystem und zur Inbetriebnahme des Versuchsaufbaus. Bei der Hydrierung reagiert 1-Octen (Sigma-Aldrich, 97,5 %) mit Wasserstoff (Linde, 5.0) zu n-Octan (Abbildung 3.1). Als Katalysator wurde ein kommerzieller

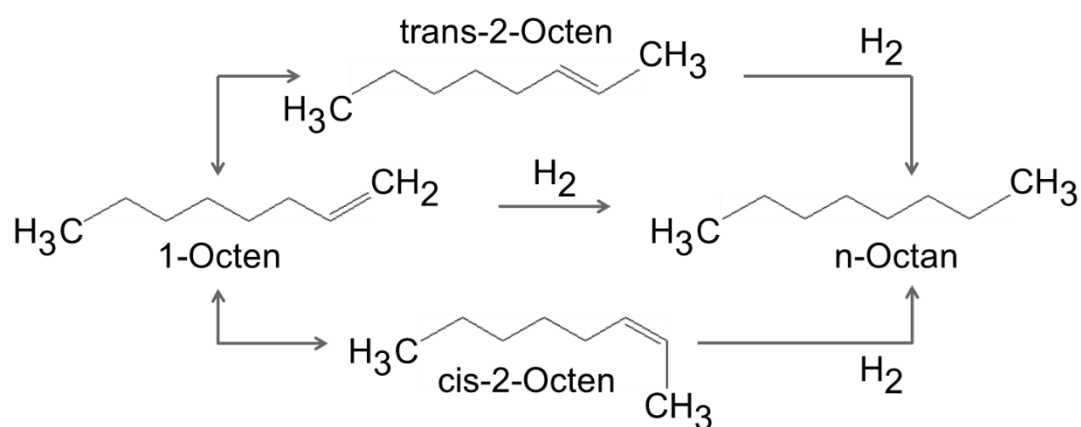


Abbildung 3.1 Reaktionsschema der Hydrierung von 1-Octen

Ni-Katalysator „NiSat 310 RS“ von Clariant verwendet. Das Nickel (Ni) ist hier auf Siliciumdioxid (SiO₂) und Aluminiumoxid (Al₂O₃) geträgert. Der Katalysator wurde in Form von Pellets in den Reaktor gegeben. Die Zusammensetzung und weitere Informationen zum Katalysator sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Neben der Hydrierung von 1-Octen wurde auch die Isomerisierung zu trans-2-Octen, cis-2-Octen und weiteren Isomeren untersucht.

Tabelle 3.1 Eigenschaften des Ni-Katalysators

Bezeichnung:	Ni-Sat 310 RS
Zusammensetzung:	52 % Ni, 28 % SiO ₂ , 10 % Al ₂ O ₃
Katalysatorform:	Extrudate
Durchmesser Pellets:	40,64 mm

Zur Kalibrierung der Gaschromatographie und der Raman-Spektroskopie wurden 1-Octen (Sigma-Aldrich, analytischer Standard), n-Octan (Merck KGaA, analytischer Standard), trans-2-Octen (Sigma-Aldrich, 97 %) und eine Mischung von trans-2-Octen und cis-2-Octen (Alfa-Aesar, 98%) verwendet.

3.1.2 Toluol/Methylcyclohexan

Aus der Gruppe der homocyclischen Kohlenwasserstoffe wurde die Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan untersucht. Toluol ist ein LOHC der 1. Generation. Bei der Hydrierung reagiert Toluol (Sigma-Aldrich, 99,8 %) mit Wasserstoff (Linde, 5.0) zu Methylcyclohexan (Abbildung 2.4). Dabei wurde auch die Bildung von teilhydrierten Intermediaten, vor allem 1-Methyl-1-cyclohexan und 4-Methyl-1-cyclohexan, analysiert. Als Katalysator kam der in Kapitel 3.1.1 beschriebene kommerzielle Ni-Katalysator „NiSat 310 RS“ von Clariant zum Einsatz (Tabelle 3.1).

Die Kalibrierung der Gaschromatographie und der Raman-Spektroskopie erfolgte mit Toluol (Sigma Aldrich, 99,9 %), Methylcyclohexan (Sigma Aldrich, analytischer Standard), 1-Methyl-1-Cyclohexen (Sigma Aldrich, 97 %) und 4-Methylcyclohexen (Sigma Aldrich, 99 %).

3.1.3 N-Ethylcarbazol/Perhydro-N-Ethylcarbazol

Aus der Gruppe der heterocyclischen Kohlenwasserstoffe wurde die Hydrierung von N-Ethylcarbazol (NEC) zu Perhydro-N-Ethylcarbazol (H12-NEC) untersucht. N-Ethylcarbazol ist ein LOHC der 2. Generation. Vor der Hydrierung wurde das NEC (Sigma-Aldrich, 97 %) destillativ aufbereitet um im Raman-Spektrum fluoreszierende Verunreinigungen zu entfernen. Die destillative Aufarbeitung erfolgte im Technikum am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Erlangen-Nürnberg in einer DN80 Batch-Kolonnen (Aslam 2016). Nach der Aufreinigung hatte das N-Ethylcarbazol eine Reinheit von 99,9 %. Bei der Hydrierung reagiert das N-Ethylcarbazol (H0-NEC) über die Intermediate Tetrahydro-N-Ethylcarbazol (H4-NEC) und Octahydro-N-Ethylcarbazol (H8-NEC) unter der Zufuhr von Wasserstoff (Linde, 5.0) zu H12-NEC (Abbildung 2.5). H12-NEC besteht dabei aus verschiedenen Stereoisomeren (Abbildung 2.6). Als Katalysator wurde ein kommerzieller Ruthenium-Katalysator von Alfa Aesar verwendet. Dieser bestand aus 2 Gew.-% Ruthenium geträgert auf Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die Exdrudate hatten einen Durchmesser von 3,18 mm. Zur Kalibrierung der Gaschromatographie und der Raman-Spektroskopie wurden am Lehrstuhl aufgetrennte und aufgereinigte Proben von H0-NEC, H4-NEC, H8-NEC und H12-NEC verwendet. Für H12-NEC wurden die Isomere H12A-NEC, H12B-NEC und H12C-NEC kalibriert. Mit Ausnahme von H12B-NEC lagen alle Stoffe mit einer Reinheit größer 99 % vor. Die Kalibrierung von H12B-NEC erfolgte anhand einer Mischung aus H12B-NEC und H12C-NEC.

3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Zur semikontinuierlichen Messungen der Hydrierkinetiken wurde in dieser Arbeit ein Versuchsaufbau entwickelt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Hauptbestandteil des Versuchsaufbaus ist ein Hydrierautoklav mit in-situ Raman-Spektroskopie. Der Autoklav erlaubt Versuchsbedingungen von bis zu 25 MPa und 573 K. Außerdem wurde zur Messung von Hochdruckdichten ein Hochdruckbiegeschwinger umgebaut und neu kalibriert.

3.2.1 Messung von Hochdruckdichten

Zur Bestimmung von Hochdruckdichten wurde ein bestehender Aufbau zur Messung von Hochdruckdichten um eine Begleitheizung ergänzt, um auch Stoffe mit einem Schmelzpunkt über Raumtemperatur (z. B. NEC) vermessen zu können. Der Messaufbau (Abbildung 3.2) ermöglicht die Messung von Dichten bei bis zu 35 MPa und 623 K. Die zu vermessende Probe wird in einem Ultraschallbad entgast und anschließend im beheizten Vorlagegefäß (1) vorgelegt. Mit Hilfe von Stickstoff wird die Probe dann in die evakuierte Messapparatur gedrückt. Der Druckaufbau in der Messapparatur erfolgt mittels einer Spindel (2), die Temperatureinstellung erfolgt über eine elektrische Begleitheizung. Die Bestimmung der Dichte erfolgt mit einem Biegeschwinger (3) von Anton Paar (DMA HTP) der nach dem Prinzip des Feder-Masse-Schwingers arbeitet.

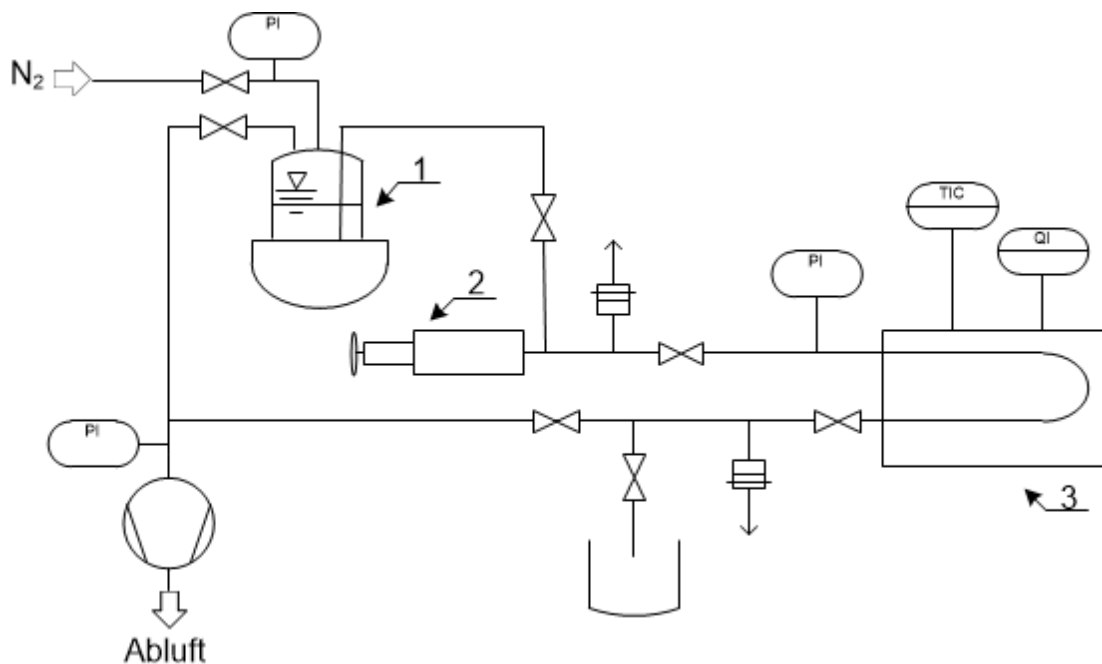


Abbildung 3.2 Versuchsaufbau zur Messung von Dichten bei bis zu 35 MPa

Eine detaillierte Beschreibung des Messaufbaus und der Versuchsdurchführung sind bei Touchy (2013) zu finden. Hier finden sich auch die Daten der erforderlichen Rekalibrierung sowie eine Fehlerrechnung. Der absolute Fehler der Dichtemessung liegt zwischen $0,002 \text{ g/cm}^3$ (bei $0,1 \text{ MPa}$) und $0,04 \text{ g/cm}^3$ (bei 20 MPa). Die Temperatur- und Schwingungsfrequenzabhängigkeit des absoluten Fehlers sind aufgrund der hohen Genauigkeit

der Messinstrumente vernachlässigbar. Mögliche systematische Fehler sind in dieser Betrachtung nicht berücksichtigt.

3.2.2 Messung von Hydrierkinetiken

Zur Untersuchung der Hydrierkinetiken wurde ein Hydrierautoklav („midiclave Typ 4E“ der Firma Büchi AG) mit einem Volumen von 1,1 L für Temperaturen bis 573 K und einem Druck von bis zu 25 MPa in Zusammenarbeit mit der Firma Büchi AG konzipiert. Das Konzept berücksichtigt dabei die speziellen Anforderungen, die sich aus der Anwendung der Raman-Spektroskopie, dem gewünschten geringen Hold-up für schnellere und kostengünstigere Versuche, der Begasung und der Probenahme ergeben. Der Autoklav ist in Abbildung 3.3, das zugehörige R&I-Fließbild in Abbildung 3.4 dargestellt. Der Autoklav ist aus Edelstahl 1.4571 gefertigt.

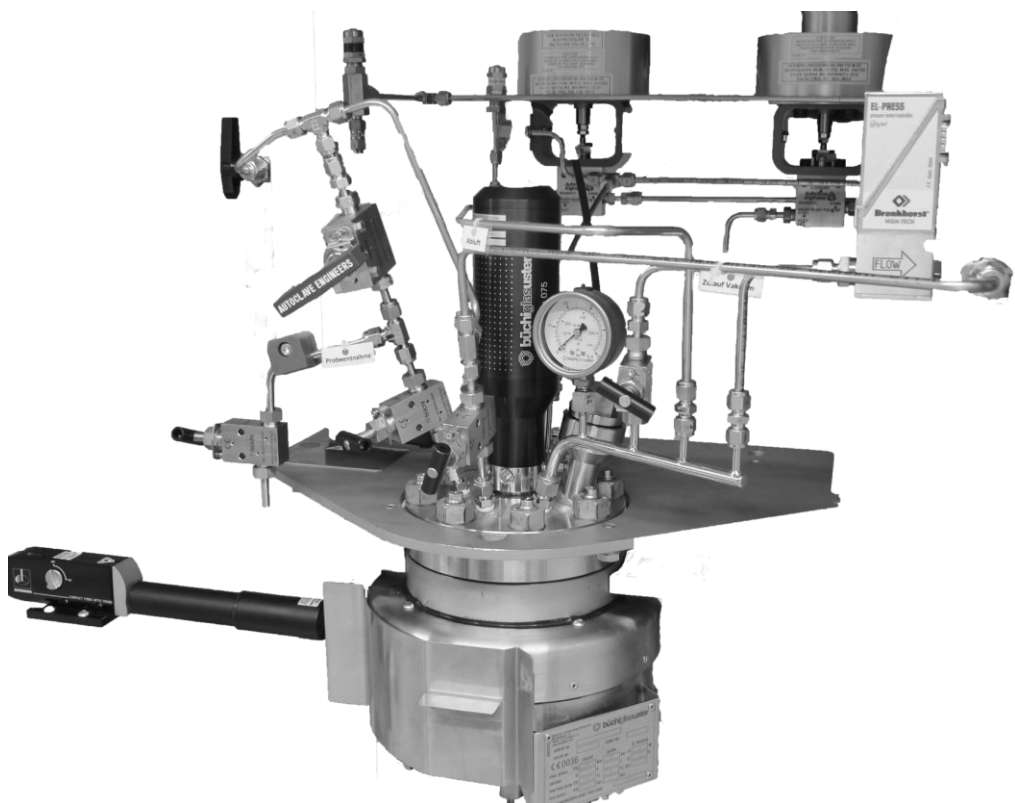


Abbildung 3.3 Hydrierautoklav mit in-situ Raman-Spektroskopie

Zum Versuchsaufbau gehört ein Sicherheitskonzept um den Autoklaven (B01), Peripherie und Umwelt vor Schäden zu schützen. Hierzu wurde eine HAZOP (Hazard Operational Analysis) durchgeführt. Um einen sicheren Dauerbetrieb zu gewährleisten wurde ein Schutz gegen

Überdruck und zu hohen Temperaturen installiert. Als Schutz gegen Überdruck wurde eine Berstscheibe (R10) mit einem Berstdruck von 25 MPa ($\pm 10\%$, bei 298 °C) verbaut. Als zusätzlichen Schutz und um einem Bersten der Berstscheibe zuvorzukommen wurde ein Überdruckventil (V19) mit einem Öffnungsdruck von ca. 21 MPa installiert. Damit sind Messungen bis zu 20 MPa möglich. Um ein Durchschlagen des Drucks in die 0,3 MPa Stickstoffleitung zu verhindern, wurden zwei Rückschlagventile mit dazwischen sitzendem Überströmventil verbaut. Das Überströmventil dient zur Indikation eines defekten Rückschlagventils und sichert dessen Versagen ab. Das Rückschlagventil in der Wasserstoffzufuhr dient dazu ein Rückströmen von Gas aus dem Autoklaven in die Wasserstoffleitung zu verhindern. Da keine wesentlich höheren Drücke im Autoklaven gegenüber der Wasserstoffleitung zu erwarten sind ist keine zusätzliche Absicherung nötig. Für den Schutz gegen Übertemperatur und zur Temperatursteuerung wird ein Temperaturregler (btc, Büchi AG) verwendet. Zum Schutz gegen Übertemperatur messen im Mantel zwei voneinander unabhängige PT100 Widerstandsthermometer die Manteltemperatur. Zur Messung und Regelung der Reaktionstemperatur befindet sich im Reaktorinneren ein weiteres PT100 Widerstandsthermometer (T014). Beheizt wird der Autoklav elektrisch mit einem Heizmantel. Die Kühlung erfolgt mit Wasser über im Mantel integrierte Kühlschlangen. Die Computeranbindung, die Temperaturlaufzeichnung und die Remotesteuerung der Temperaturregelung erfolgen über ein eigens entwickeltes LabVIEW Tool. Die Druckregelung erfolgt über einen thermischen Massedurchflussregler (F031) für die Wasserstoffzufuhr im Zusammenspiel mit einem Druckmesser (P013). Über die Temperatur- und Druckregelung ist es möglich, die Reaktion bei konstanten Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) zu betreiben.

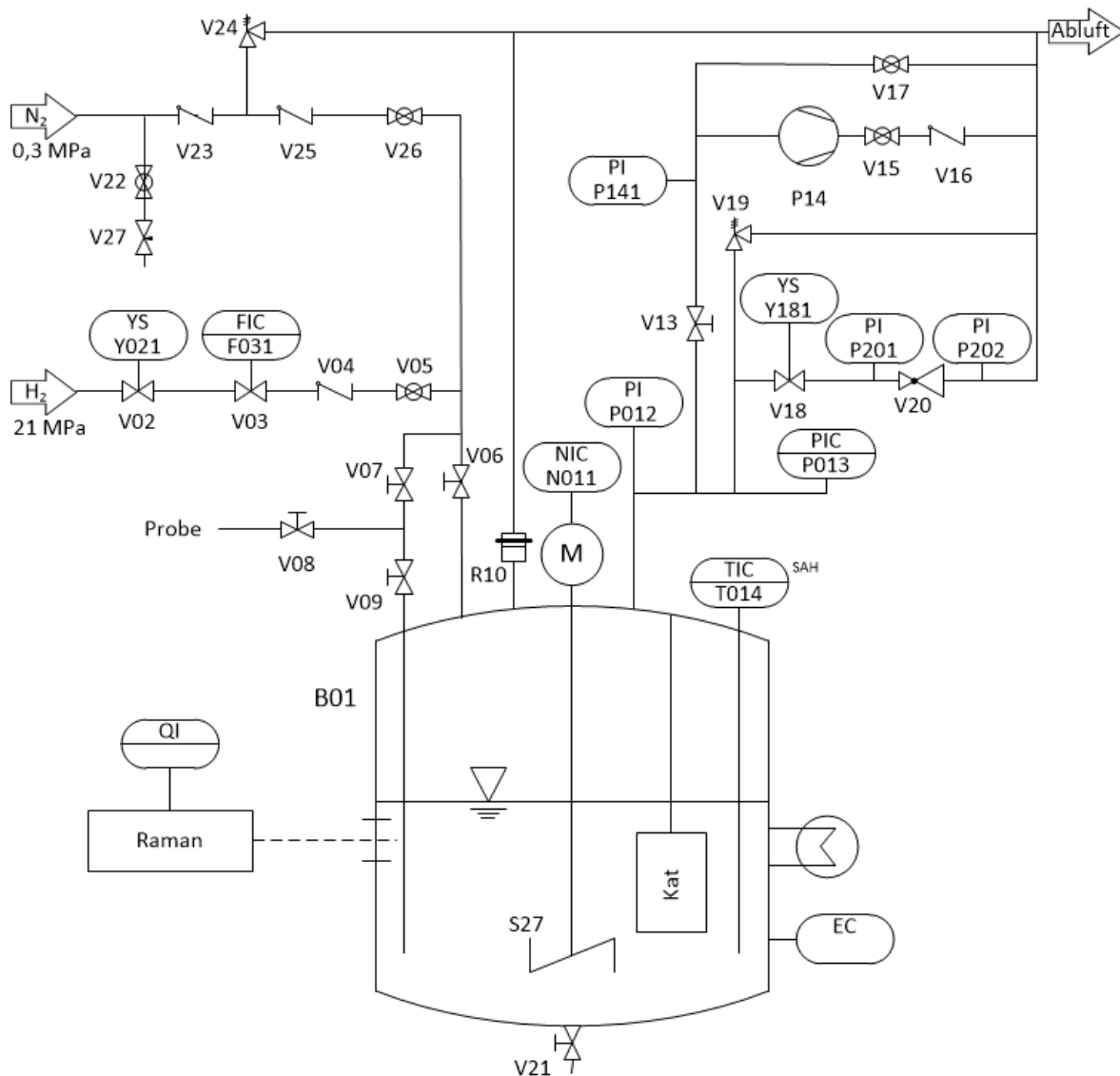


Abbildung 3.4 R&I-Fließbild des Versuchsaufbaus zur Messung von Hydrierkinetiken

Der Wasserstoffeintrag in die Flüssigkeit erfolgt über einen im Autoklav zentrierten Begasungsrührer (S27). Der Gaseintrag in die Flüssigphase startet bei ca. 600 min^{-1} und nimmt mit steigender Drehzahl zu. Weiterhin befindet sich im Autoklav ein¹ Katalysatorkorb (Kat) mit einem Volumen von 6 ml. Als zusätzliche Option besteht die Möglichkeit einen Aufzug für den Katalysatorkorb zu installieren. Dieser Aufzug ermöglicht es die Reaktion jederzeit zu stoppen, in dem der Katalysatorkorb aus der Flüssigkeit herausgefahren wird. Für die Probennahme zur Untersuchung des Reaktionsgemischs mittels konventioneller Analytik

¹ Bei der Untersuchung der Hydrierkinetik von NEC wurde zusätzlich ein zweiter Katalysatorkorb mit 6 ml Volumen verwendet.

(z. B. Gaschromatographie) besitzt der Autoklav ein Probeentnahmesystem (V07, V08, V09). Die Probe wird gezogen, indem das Ventil V09 geöffnet wird. Hierdurch strömt Flüssigkeit durch das Rohr in den Zwischenraum zwischen den Ventilen. Anschließend wird das Ventil V09 geschlossen und dann das Ventil V08 geöffnet. Bei der Probenahme ist darauf zu achten, dass die Ventile V08 und V09 nie gleichzeitig geöffnet sind, da dies zu einem Kurzschluss von Umgebung bei 0,1 MPa und dem Autoklaveninneren führt. Hierdurch würde schlagartig die Flüssigkeit aus dem Autoklaven gedrückt. Das gesamte Probeentnahmesystem hat inklusive Tauchrohr ein Volumen von 3,5 ml.

Als Besonderheit verfügt der Autoklav über Sichtfenster, was die Anwendung von in-situ Raman-Spektroskopie ermöglicht. Mittels eines optischen Messkopfs mit einer Brennweite von 100 mm wird der Laser durch das Saphirfenster in den Autoklaven fokussiert. Die große Brennweite ist nötig, da der Autoklav einen dicken Mantel hat, so dass der Laserstrahl erst durch einen 80 mm langen Tunnel mit 20 mm Durchmesser muss, bevor dieser auf das Saphirfenster trifft. Dabei werden etwa 0,5 l Flüssigkeit benötigt um die Flüssigphase im Autoklaven mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen. Durch das Verschieben des Messkopfs auf einem Schlitten lässt sich der Brennpunkt im Autoklaven entlang der Horizontalen verschieben. Die erzeugte Raman-Streuung wird in 180° Rückstreuung von demselben Messkopf aufgenommen. Das Raman-Spektrometer, hergestellt von Renishaw, nutzt einen 300 mW Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 785 nm. Dieser langwellige Laser wurde genutzt, um Fluoreszenz zu unterdrücken, die N-Ethylcarbazol in Voruntersuchungen gezeigt hatte. Das Raman-Streulicht wird an einem Gitter mit einer Gitterstrichzahl von 1200 l mm^{-1} gestreut. Das so gestreute Licht trifft auf einen CCD Zeilendetektor (1024 x 248 Pixel).

Weiterhin ist über das Ventil V26 und der bereits beschriebenen Absicherung (V23, V25) eine 0,3 MPa Stickstoffleitung an den Autoklaven angeschlossen. Überdies wird zusammen mit der Vakuumpumpe P14 (Vacuubrand Chemie-HYBRID-Pumpe RC 6) der Autoklav inertisiert und evakuiert. Die Abluft entweicht aus dem Autoklaven über eine separate Abluftleitung. Im Normalbetrieb geschieht dies über den Druckminderer V20 oder die Vakuumpumpe. Bei Störung oder im Notfall kann der Autoklav aber auch über die Überströmventile V24 und V19 oder die Berstscheibe R10 abblasen. Zuletzt verfügt der Autoklav über ein tottraumfreies Bodenventil, um das Reaktionsgemisch nach Versuchsende aus dem Autoklaven zu entfernen.

Versuchsdurchführung

Zur Durchführung von Experimenten zur Messung von Reaktionskinetiken wird zuerst der Katalysatorkorb mit Katalysatorpellets befüllt. Die Masse an Katalysator wird zwischen den Experimenten variiert. Anschließend wird der Autoklav verschlossen. Um den Autoklaven zu inertisieren wird dieser mehrfach mit Stickstoff gespült und über die Vakuumpumpe P14 evakuiert. Im Anschluss wird der Autoklav mit Wasserstoff befüllt. In der Wasserstoffatmosphäre wird der Katalysator bei moderatem Druck (0,5 MPa) und Temperatur (373 K) reduziert. Zur selben Zeit wird der Reaktant in einem Ultraschallbad (Branson B2510) entgast. Die Dauer beider Vorbereitungsschritte beträgt eine Stunde. Hiernach wird der Autoklav erneut evakuiert. Der erzeugte Unterdruck wird genutzt um den Reaktanten (ca. 0,5 – 0,65 l) in den Autoklaven hineinzusaugen². Hierfür wird das Probeentnahmesystem in umgekehrter Richtung verwendet. Im Folgenden wird der Reaktant auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Hierbei wird mit etwa 200 min⁻¹ Umdrehungen gerührt. Hat der Reaktant die gewünschte Reaktionstemperatur angenommen, wird Wasserstoff in den Autoklaven gegeben bis der Reaktionsdruck erreicht ist. Haben sich die Reaktionsbedingungen eingestellt, wird die Rührerdrehzahl auf 2200 min⁻¹ erhöht. Die Rührerdrehzahl von 2200 min⁻¹ wurde gewählt, da Vorversuche zu jedem Reaktionssystem ergaben, dass bei dieser Drehzahl eine Limitierung des Stoffübergangs von Wasserstoff in die Flüssigphase ausgeschlossen werden kann. Durch die Erhöhung der Rührerdrehzahl beginnt der Wasserstoffeintrag in die Flüssigkeit und damit der Reaktionsstart. Zusätzlich wird der Reaktionsstart mittels Raman-Spektroskopie bestimmt. Dies wird dadurch festgestellt, dass der Wasserstoffeintrag in die Flüssigphase die Intensität des Raman-Streulichts deutlich absenkt. Durch die kontinuierliche Zufuhr von Wasserstoff über die Druckregelung wird während der gesamten Reaktionszeit der Druck konstant gehalten. Die Temperaturregelung sorgt für eine konstante Temperatur bei der exothermen Reaktion. Der Reaktionsfortschritt wird kontinuierlich mittels Raman-Spektroskopie gemessen.

Das Raman-Spektrometer wird mindestens 30 min vor dem Experiment eingeschaltet. Diese Zeit ist nötig, um den Laser aufzuheizen und den CCD-Detektor auf Betriebstemperatur herunterzukühlen. Die gemessene Laserintensität am Ausgang des Messkopfs beträgt ca. 60 mW. Details der für jede Reaktion genutzten Einstellung zur Messung der Raman-Spektren sind in den jeweiligen Abschnitten in Kapitel 5 aufgeführt und variieren je nach Stoffsystem.

² NEC wird über einen Stutzen im Deckel in den Autoklaven gegeben, da es zu zähflüssig ist, um über das Probeentnahmesystem eingesaugt zu werden.

Bei den Einstellungen gilt es einen Kompromiss zwischen Genauigkeit (Güte der Raman-Spektren) und der zeitlichen Auflösung zu finden. Besonders zu Beginn der Reaktion führt eine lange Messzeit zu Ungenauigkeiten aufgrund des schnellen Reaktionsfortschritts.

Zusätzlich zur Aufnahme von Raman-Spektren werden zum Abgleich der Konzentrationsbestimmung während der Reaktion Proben aus der Flüssigkeit entnommen. Diese werden im Gas-Chromatographen analysiert und zur Validierung der Raman-Messungen verwendet. Vor der eigentlichen Probennahme wird das Probeentnahmesystem gespült, entweder mit Wasserstoff oder mit der Flüssigphase. Dies ist nötig, da das Probeentnahmesystem ein Totvolumen darstellt. Somit nimmt die enthaltene Flüssigkeit nicht an der Reaktion teil, wodurch die Konzentration der Flüssigkeit im Probeentnahmesystem nicht der Konzentration des Reaktionsgemischs entspricht. Durch die Probenahme wird das Flüssig/Gas-Verhältnis sowie das Verhältnis von Flüssigkeit zu Katalysator verändert. Änderungen des Flüssig/Gas-Verhältnisses sind unbedeutend für das Reaktionsverhalten, da der Druck über die gesamte Reaktionszeit konstant gehalten wird. Damit bleibt auch die Konzentration von gelöstem Wasserstoff in der Flüssigphase konstant. Änderungen des Verhältnisses von Flüssigkeit zu Katalysator beeinflusst die quantitative Auswertung. Allerdings ist wegen der geringen Anzahl an Proben und der geringen Probenmasse dieser Einfluss (ca. 1 %) gering.

4 Experimentelle Auswertung und Methodenvergleich

In diesem Kapitel wird zum einen die Auswertung der Dichtemessungen vorgestellt. Die hieraus berechneten Poynting-Faktoren fließen in die spätere Modellierung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts und damit in die Modellierung der Reaktionskinetik ein. Weiterhin wird ein Vergleich zwischen den verwendeten g^E -Modellen (UNIFAC/COSMO-RS) und Henry-Faktoren für das Stoffsystem Toluol mit Hinblick auf deren Einfluss auf die Reaktionskinetik angestellt. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf den unterschiedlichen Auswertemethoden der während der Reaktion gemessenen Raman-Spektren. Hierbei wird zum einen eine univariate mit einer multivariaten Auswertemethode verglichen als auch ein Vergleich der beiden Methoden mit den Ergebnissen der GC-Analyse angestellt. Abschließend erfolgt eine Vorstellung der Modellierung der Reaktionskinetik.

4.1 Bestimmung des Poynting-Faktors

Um den Poynting-Faktor zu bestimmen wurden Dichtemessungen für die Stoffsysteme 1-Octen/n-Octan, Toluol/Methylcyclohexan³ und H0-NEC/H12-NEC durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.1 dargestellt. An die gemessenen Dichten wurde eine Ausgleichsfunktion angepasst:

$$\rho(T, P) = \frac{\rho_0}{1 + \beta \cdot (T - T_0)} \cdot \frac{1}{1 - \frac{P - P_0}{E}} \quad 4.1$$

mit β dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten in $\text{m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ und E dem Kompressionsmodul in bar. Die ermittelten Parameter sowie der mittlere und maximale relative Fehler der Ausgleichsfunktion gegenüber den Messungen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Der Referenzdruck P_0 beträgt für alle Messungen 1 bar. Mit Hilfe der Ausgleichsfunktion wurde der Poynting-Faktor π durch Integration berechnet (Abbildung 4.1).

³ Die Messungen zu Methylcyclohexan (MCH) wurden durchgeführt von Aslam (2016)

Tabelle 4.1 Ergebnisse der Dichtemessung

Stoff	T_0 / K	ρ_0 / g cm ⁻³	β / m ³ m ⁻³ K ⁻¹	E / bar	mittlere rel. Fehler /%	max. rel. Fehler / %
1-Octen	298	0,7108	0,001437	4063	0,80	2,5
n-Octan	298	0,6986	0,001495	4207	0,90	2,5
Toluol	298	0,8641	0,001364	6679	0,59	1,7
Methylcyclohexan	298	0,7739	0,001414	6886	0,27	2,2
H0-NEC	348	1,0615	0,0007450	15714	0,19	0,71
H12-NEC	298,15	0,9368	0,0008186	10834	0,28	0,94

Wie in Abbildung 4.1 zu sehen, sind die Poynting Faktoren im niedrigen Druckbereich für alle Stoffe vernachlässigbar, d. h. $\pi \approx 1$. Bei 5 MPa beträgt die Abweichung gegenüber der idealen Betrachtung ($\pi = 1$) bereits bis zu 40 %. Diese Abweichung steigt mit höherem Druck exponentiell an und beträgt im untersuchten Bereich maximal 450 %. Dieses Maximum tritt bei H12-NEC auf und entspricht aufgrund des niedrigsten Dampfdrucks der untersuchten Komponenten den Erwartungen. Ein Vergleich der durch Integration berechneten Poynting-Faktoren mit der näherungsweise Berechnung mittels Dampfdrucks (Gleichung 2.8) zeigt einen Unterschied von maximal 3 %. Insgesamt zeigt die Auswertung des Poynting Faktors einen erheblichen Einfluss auf das Dampf-Flüssig Gleichgewicht und damit auf die Modellierung der Reaktionskinetik. Eine Vernachlässigung des Poynting-Faktors darf nicht erfolgen.

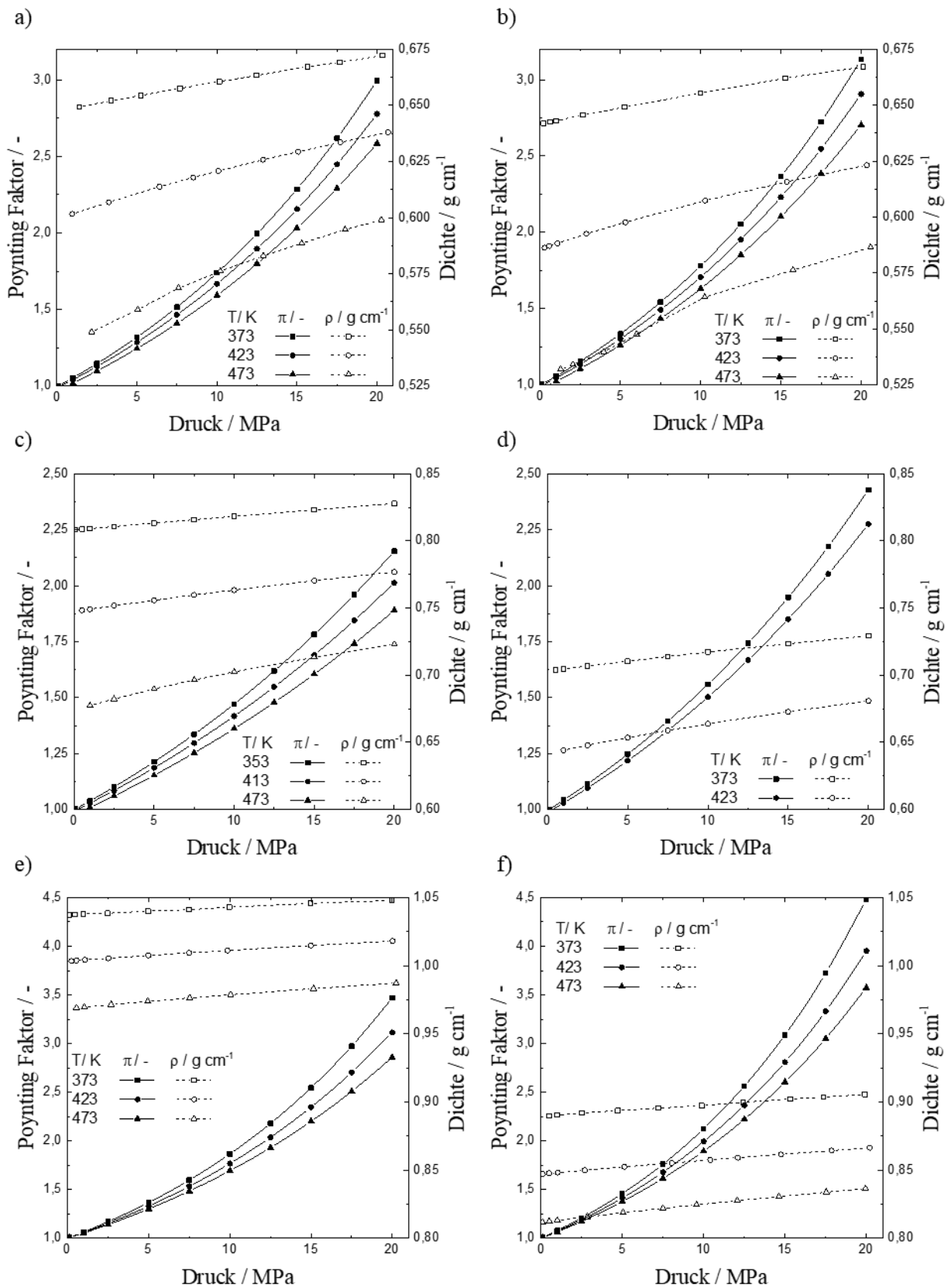


Abbildung 4.1 Dichtemessung und Berechnung des Poynting-Faktors für a) 1-Octen, b) n-Octan, c) Toluol, d) Methylcyclohexan, e) H0-NEC, f) H12-NEC

4.2 Vergleich thermodynamischer Modelle

In der Beschreibung des Reaktionsverhaltens wird das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht berücksichtigt. Hierzu wird das γ - ϕ -Konzept angewandt. Die Fugazitätskoeffizienten werden mit der Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong (SRK) beschrieben. Für den Binärparameter k_{ij} wurden für 1-Octen/n-Octan der Wert 0,0026 und für Toluol/MCH der Wert 0,012 angenommen (Aspen Plus, 2014). Für das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC wurde dieser Wert mangels Literaturdaten zu 0 angenommen. Ein Unterschied in der Betrachtung des VLE mit bzw. ohne Wechselwirkungsparameter ($k_{ij} = 0$) ist jedoch bei den Stoffsystemen 1-Octen/n-Octan und Toluol/MCH vernachlässigbar ($< 0,1\%$) und damit auch der vermeintliche Fehler durch die Annahme von $k_{ij} = 0$ für das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC. Die Aktivitätskoeffizienten werden mit dem g^E -Modell UNIFAC berechnet (Fredenslund et al., 1975). Für das Stoffsystem Toluol/MCH werden darüber hinaus die Aktivitätskoeffizienten zusätzlich mit dem quantenchemischen Modell COSMO-RS bestimmt. Für das Stoffsystem Toluol/MCH wird im Folgenden der Einfluss des g^E -Modells auf die relevanten Größen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht. Neben der Modellierung mit den beiden genannten g^E -Modelle erfolgt für das Stoffsystem Toluol/MCH zusätzlich eine Modellierung unter der Berücksichtigung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts von Wasserstoff in der Reaktionsmischung anhand des Henry-Faktors.

4.2.1 Henry-Faktor

Bei der Modellierung der Reaktionskinetik mittels g^E -Modell wird die Aktivität von Wasserstoff im flüssigen Reaktionsgemisch über eine Näherung von Prausnitz und Shair (1961) abgeschätzt. Für das Stoffsystem Toluol/MCH erfolgt zusätzlich eine Modellierung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts durch die Anwendung des Henry-Faktors. Mit Hilfe des Henry-Faktors kann die Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Reaktionsmischung bestimmt werden. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Henry-Faktors wird anhand von Messdaten aus der Literatur (Simnick et al., 1978, Brunner, 1985, Aslam et al., 2016) korreliert. Zur Korrelation wird die Gleichung von Krichevsky-Kasarnovsky verwendet (Krichevsky und Kasarnovsky, 1935, Benson und Krause, 1980, 1989):

$$\ln \frac{H_{H_2,T}(T,P)}{MPa} = \ln \frac{H'_{H_2,T}(T)}{MPa} + \frac{v_{0,H_2}(T)}{RT} \cdot (P - P_T^{LV}) \quad 4.2$$

mit v_0 dem partiellen molaren Volumen bei unendlicher Verdünnung in $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Henry-Faktors $H'_{H_2,T}$ wird ein Ansatz von Benson und Krause (1980, 1989) verwendet:

$$\ln \frac{H'_{H_2,T}(T)}{MPa} = \sum_{i=0}^k \frac{a_i}{(T/K)^i} \quad 4.3$$

mit a_i den Anpassungsparametern. Dieser Ansatz wird zur Korrelation der Messdaten nach dem dritten Glied abgebrochen.

Die Parameter wurden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen Messungen und Modell erhalten (Tabelle 4.2). In Abbildung 4.2 sind die Messdaten im Vergleich zur Korrelation dargestellt. Über den betrachteten Temperatur- und Druckbereich werden die Messdaten gut durch die Korrelation beschrieben. Die Standardabweichung ist hierbei kleiner 0,01. Einzig bei Drücken ab 20 MPa zeigen sich Abweichungen größer 5 %. Grund hierfür ist die Annahme linearer Druckabhängigkeit der Gleichung 4.3. Die lineare Druckabhängigkeit des Henry-Faktors ist bei hohen Drücken allerdings nicht mehr gegeben. Insgesamt folgt, dass die Wasserstofflöslichkeit in Toluol unter den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen gut durch die verwendete Korrelation beschrieben wird.

Tabelle 4.2 Parameter zur Beschreibung des Henry-Faktors für das Stoffsystem Toluol/MCH

Stoffsystem	a_0	a_1	a_2	Standardabweichung
Toluol/MCH	3,29E+08	-1,66E+05	175	0,01

Weiterhin zeigt Abbildung 4.2, dass bei hohen Drücken (größer 3 MPa) die Wasserstofflöslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Bei niedrigeren Drücken und hohen Temperaturen dreht sich dieser Effekt um. Dies liegt darin begründet, dass der Partialdruck von Wasserstoff durch den Anteil von Toluol in der Gasphase stark reduziert wird und damit die Konzentration von Wasserstoff in der Gasphase. Da der Wasserstoffanteil in der

Flüssigphase proportional zum Partialdruck ist, wird somit auch der Anteil an gelöstem Wasserstoff reduziert.

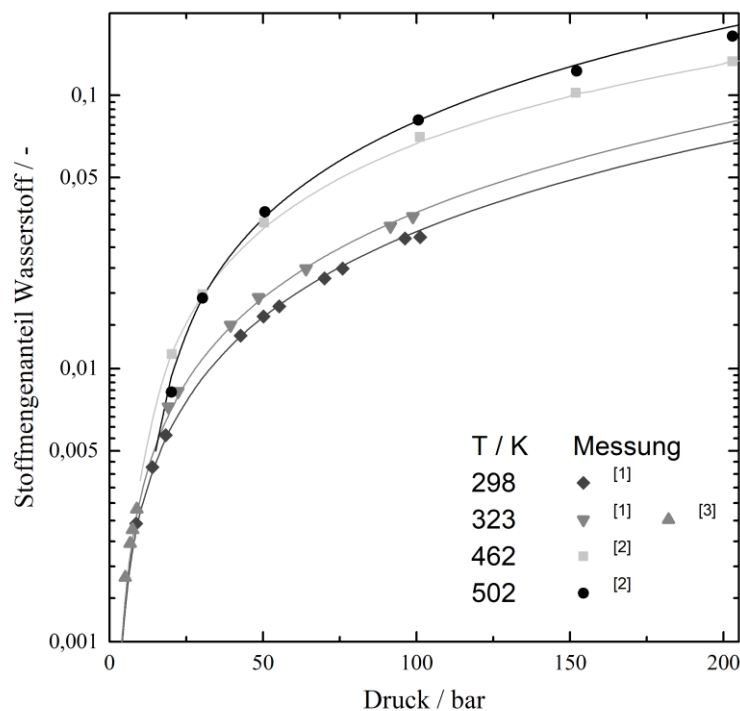


Abbildung 4.2 Vergleich der Wasserstofflöslichkeit in Toluol zwischen Literaturdaten und der Korrelation (¹Brunner (1985), ²Simmnick et al. (1978), ³Aslam et al. (2016))

4.2.2 Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten

Für die drei untersuchten Stoffsysteme 1-Octen/n-Octan, Toluol/MCH und H0-NEC/H12-NEC werden die VLEs ideal und unter Berücksichtigung der Henry- und Aktivitätskoeffizienten gelöst. Zur letzteren Variante werden die für die VLEs nötigen Aktivitätskoeffizienten mit dem g^E -Modell UNIFAC berechnet. Die Aktivitätskoeffizienten des Stoffsystems Toluol/MCH werden zusätzlich mittels COSMO-RS (Version C3.0 Revision 14.01) bestimmt. Diese Methoden zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten und deren Einfluss auf das VLE sollen im Folgenden miteinander verglichen werden.

In Abbildung 4.3 ist der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten von Toluol und MCH dargestellt. Die Aktivitätskoeffizienten werden dabei einmal mit dem g^E -Modell UNIFAC und einmal über die quantenchemische Methode COSMO-RS bestimmt. Beide Methoden beschreiben den Verlauf des Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung qualitativ gleich. So ist der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei beiden Methoden quasi symmetrisch.

Diese Symmetrie ist bedingt durch die chemische Ähnlichkeit von Toluol und MCH. Quantitativ liegen allerdings Unterschiede vor. Die mittlere relative Abweichung zwischen beiden Methoden beträgt 5,0 %, wobei COSMO-RS die höheren Aktivitätskoeffizienten voraussagt. Die größten Abweichungen treten für MCH bei reinem Toluol, bzw. für Toluol bei reinem MCH auf. Hier beträgt die maximale Abweichung fast 17 %. Diese Abweichungen im Aktivitätskoeffizienten ergeben eine genauso große Abweichung bei der Bestimmung der Fugazität der Flüssigphase und damit der Fugazität von Toluol/MCH in der Dampfphase. Daraus folgt, dass COSMO-RS einen höheren Anteil an Toluol bzw. MCH in der Dampfphase voraussagt.

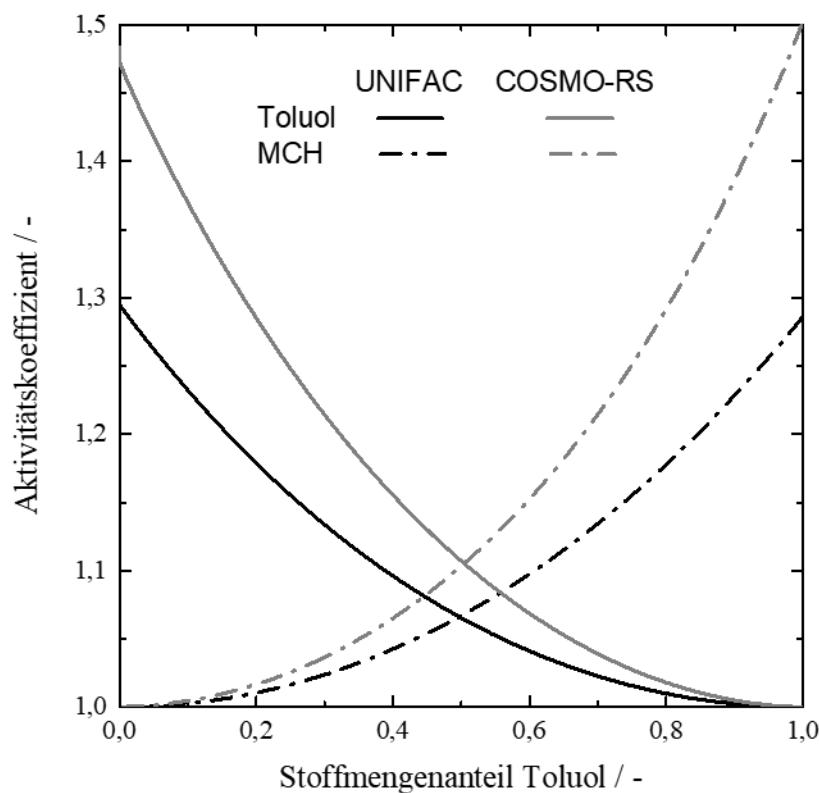


Abbildung 4.3 Verlauf der Aktivitätskoeffizienten von Toluol und Methylcyclohexan (MCH), bestimmt mittels UNIFAC und COSMO RS ($T = 423 \text{ K}$)

Diese quantitativen Unterschiede im Verlauf des Aktivitätskoeffizienten führen ebenso zu Unterschieden in der VLE-Berechnung. In Abbildung 4.4 ist die Auswirkung auf die Bestimmung der Fugazität von Wasserstoff dargestellt. Für den idealen Fall entspricht die Fugazität von Wasserstoff dessen Partialdruck. Dabei ergibt sich die Fugazität aus dem Gesamtdruck (hier 5 MPa) abzüglich des Dampfdrucks der Reaktionsmischung. Da Toluol einen niedrigeren Dampfdruck als MCH hat, sinkt die Fugazität des Wasserstoffs mit dem Reaktionsumsatz. Wird der Verlauf der Fugazität bei der Berechnung mit UNIFAC und

COSMO-RS betrachtet, zeigt sich eine klare Abweichung vom idealen linearen Verlauf. Bei den Reinstoffen Toluol/MCH führen beide Modelle zum selben Ergebnis bei der Fugazität, da hier der Aktivitätskoeffizient eins ist. Qualitativ zeigt sich, dass die mit COSMO-RS berechnete Kurve stärker gekrümmt ist als die mit UNIFAC berechnete Kurve. Quantitativ ist der Unterschied allerdings gering. Von den bis zu 17 % Unterschied im Aktivitätskoeffizienten beträgt die Abweichung nach der Berechnung der Fugazität weniger als 0,5 %. Dies kommt daher, dass die großen Abweichungen im Aktivitätskoeffizienten bei geringen Konzentrationen von Toluol bzw. MCH auftreten. Aufgrund der geringen Konzentrationen ist aber ihr Einfluss auf die Gasphase gering. Der Unterschied zur idealen Berechnung ist ebenfalls nicht sehr groß ($\leq 1\%$).

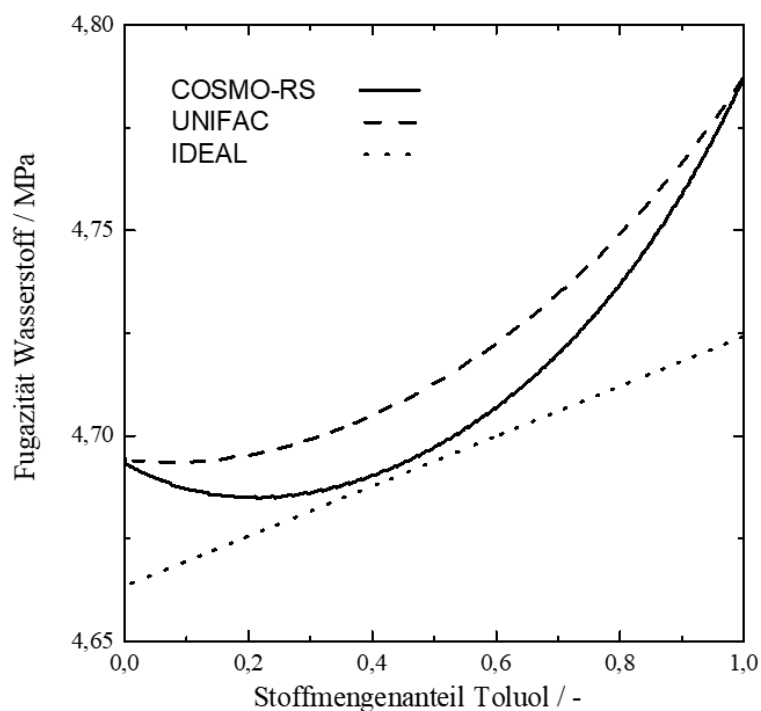


Abbildung 4.4 Verlauf der Fugazität von Wasserstoff bei unterschiedlicher Berechnung des VLEs

($T = 423\text{ K}$, $P = 5\text{ MPa}$)

In die spätere Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit fließen im Fall der idealen Betrachtung der Partialdruck von Wasserstoff und für die Betrachtung mittels thermodynamischer Modelle die Aktivität des Wasserstoffs ein. Die Aktivität des Wasserstoffs wird dabei wie folgt bestimmt:

$$\alpha_{H_2} \equiv \frac{f_{H_2}^V}{f_{0,H_2}^+} \quad 4.4$$

Dabei wird die Fugazität von hypothetisch flüssigem Wasserstoff f_{0,H_2}^+ bei 0,1 MPa über eine Korrelation von Prausnitz und Shair (1961) berechnet.

In Abbildung 4.5 sind die zur Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit relevanten Größen, die Aktivität und der Partialdruck von Wasserstoff, über die Temperatur aufgetragen. Diese zeigen bei der idealen Betrachtung eine Abnahme des Partialdrucks mit zunehmender Temperatur. Aufgrund der direkten Proportionalität von Partialdruck und Konzentration von Wasserstoff in der Flüssigphase bedeutet dies eine Abnahme der Wasserstoffkonzentration mit zunehmender Temperatur. Dies ist genau gegenläufig zu den in Kapitel 4.2.1 gezeigten Literaturdaten. Die beiden thermodynamischen Modelle hingegen bilden die zunehmende Wasserstofflöslichkeit mit steigender Temperatur ab. Dabei ist der Verlauf der Aktivität des Wasserstoffs modelliert mit UNIFAC bzw. COSMO-RS fast identisch. Erst bei Temperaturen größer 448 K kommt es zu kleinen Abweichungen (< 1 %).

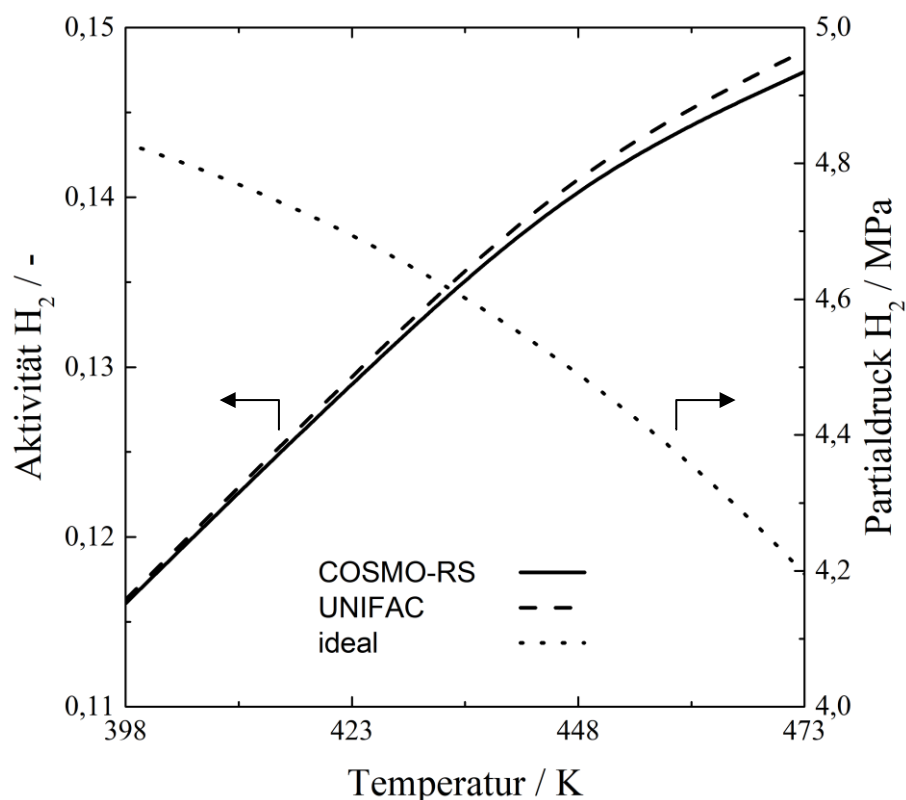


Abbildung 4.5 Abhängigkeit der Aktivität bzw. des Partialdrucks von Wasserstoff von der Temperatur (P = 5 MPa)

Der in diesem Kapitel gemachte Vergleich zur unterschiedlichen Beschreibung der Phasengleichgewichte zeigt, dass für das Stoffsystem Toluol/MCH der Unterschied bei der Beschreibung der Fugazität von Wasserstoff zwischen den verschiedenen Modellen nicht groß

ist ($< 1\%$). Erst mit der nachfolgenden Bestimmung der Aktivität von Wasserstoff in der Reaktionsmischung entstehen große Unterschiede zwischen dem thermodynamischen Modell unter Berücksichtigung der Henry- und Aktivitätskoeffizienten und der idealen Betrachtung. Dabei geben die thermodynamischen Modelle den in Messungen (Abbildung 4.2) beobachteten physikalischen Zusammenhang zwischen Temperatur und Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase qualitativ wieder. Bei der idealen Betrachtung über den Partialdruck zeigt sich jedoch ein gegensätzlicher Verlauf (Abbildung 4.5). Da die Wasserstoffkonzentration in die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit (Gleichung 2.13) eingeht ist ein Einfluss auf die temperaturabhängige Beschreibung der Reaktion zu erwarten. Obwohl die ideale Beschreibung des Phasengleichgewichts den tatsächlichen physikalischen Zusammenhang nicht richtig wiedergibt, wird dieser Ansatz bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Literatur üblicherweise verwendet. Daher erfolgt im weiteren Verlauf der Arbeit eine Auswertung der Reaktionskinetik hinsichtlich beider Modelle.

4.3 Auswertung der Raman-Spektren

Die Bestimmung der Gemischkonzentration während der Reaktion erfolgt in-situ mittels Raman-Spektroskopie. Die Grundlagen der Raman-Spektroskopie und der quantitativen Auswertung von Raman-Spektren sind in Kapitel 2.2 beschrieben.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden zur Konzentrationsbestimmung verwendet: die Auswertung charakteristischer Peaks (univariate Auswertung) und eine multivariate Datenanalyse. Die Grundlage beider Methoden werden bei Pelletier (2003) vorgestellt. Es ist jedoch notwendig, vorab die Methoden an die speziellen Bedingungen des Versuchsaufbaus anzupassen. Zu diesen Bedingungen zählen vor allem Störgrößeneinflüsse. Schwankungen der Umgebungstemperatur bedingt durch den Aufstellort des Versuchsaufbaus, führen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung insbesondere bei kühlen Außentemperaturen zu geringfügigen Verschiebungen der im Raman-Spektrometer verbauten Messtechnik. Diese geringfügigen Verschiebungen verursachen eine merkliche Reduktion der gemessenen Intensität des Raman-Streulichts. Hierdurch verschlechtert sich das Signal-Rausch Verhältnis deutlich. Weiterhin wirkt sich auf die Messgüte störend aus, dass das Raman-Streulicht in einem 100 mm Abstand vom Objektiv aufgenommen wird. Auf diesem Weg wird das Licht durch einen Metalltunnel (Durchmesser: 20 mm, Länge: 80 mm) geführt

an dessen Wand das Raman-Streulicht reflektiert wird. Dies hat eine Verbreiterung der Peaks zur Folge. Eine weitere Störgröße ist der Gaseintrag in die Flüssigphase. Durch diesen wird die gemessene Intensität des Streulichts beeinflusst. In Abhängigkeit des Gasanteils im Messpunkt reduziert sich die gemessene Intensität und damit auch wieder das Signal-Rausch Verhältnis. Im Folgenden werden die beiden in dieser Arbeit verwendeten Methoden, Auswertung von charakteristischen Peaks mittels univariater Auswertung und die multivariate Datenanalyse, vorgestellt.

4.3.1 Univariate Auswertung

Die univariate Auswertungsmethode basiert auf der in Kapitel 2.2 vorgestellte Gleichung 2.2 und der daraus abgeleiteten Proportionalität zwischen Raman-Intensität und der Konzentration eines Stoffs in der Mischung. Bei konstanter Laserleistung und der Annahme, dass innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs die Ableitung der Polarisierbarkeit nach der Schwingungsamplitude konstant ist, folgt:

$$x_i = \varepsilon_i \cdot I_R(\bar{\nu}_i) \quad 4.5$$

mit ε_i dem Proportionalitätsfaktor für Komponente i beim ausgewerteten Raman-Shift $\bar{\nu}_i$ und der gemessenen Intensität des Raman-Streulichts I_R . Wird nun diese Auswertung für mehrere Komponenten bei unterschiedlichen Raman-Shifts vorgenommen und die Summationsbedingung für die Stoffmengenkonzentration miteingeschlossen, ergibt sich:

$$x_i = \frac{\varepsilon_i \cdot I_R(\bar{\nu}_i)}{\sum_{j=1}^n \varepsilon_j \cdot I_R(\bar{\nu}_j)} \quad 4.6$$

Vorteil dieser Formulierung ist das Abschwächen äußerer Störgrößeneinflüsse, insbesondere in den Schwankungen der gemessenen Intensität, durch den Bezug auf mehrere Peaks. Gleichzeitig wird die Summe der Stoffmengenkonzentrationen auf eins normiert. Voraussetzung zur Anwendbarkeit dieser Gleichung ist, dass jeder Komponente ein charakteristischer Peak im Raman-Spektrum zugeordnet werden kann. Die Proportionalitätsfaktoren ε werden dazu für jede Komponente aus Kalibriermessungen ermittelt. Diese sind stark abhängig vom Versuchsaufbau, insbesondere der Justierung des Raman-Spektrometers, und können nicht übertragen werden. Eine ähnliche Methode wurde auch von Luther et al. (2013) vorgestellt.

Die Auswertung der Intensitäten charakteristischer Peaks zur Konzentrationsbestimmung der Flüssigphase wurde für die Stoffsysteme 1-Octen/n-Octan und Toluol/MCH angewandt. Für das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC konnte diese Methode aufgrund von fehlenden eindeutigen Peaks nicht angewendet werden. Die Darstellung der Reinstoffspektren erfolgt für 1-Octen/n-Octan in Abbildung 4.6, für Toluol/MCH in Abbildung 4.7 und für H0-NEC/H12-NEC in Abbildung 4.11. Die Raman-Spektren von Toluol/MCH und H0-NEC/H12-NEC sind dabei basislinienkorrigiert.

Abbildung 4.6 zeigt, dass für 1-Octen und trans-2-Octen eindeutige Peaks bei 1645 cm^{-1} und 1677 cm^{-1} existieren. Bei diesen Peaks handelt es sich um Schwingungen der C-C-Doppelbindung. Aufgrund der unterschiedlichen Position der C-C-Doppelbindung im Molekül zwischen 1-Octen und trans-2-Octen kommt es zu einer leichten Verschiebung des Peaks im Raman-Spektrum. Hierdurch ist eine einfache Differenzierung möglich. Für n-Octan ist die Identifizierung eines charakteristischen Peaks nicht so eindeutig. Die besten Ergebnisse zur Kalibrierung wurden mit dem Peak bei 1138 cm^{-1} erzielt.

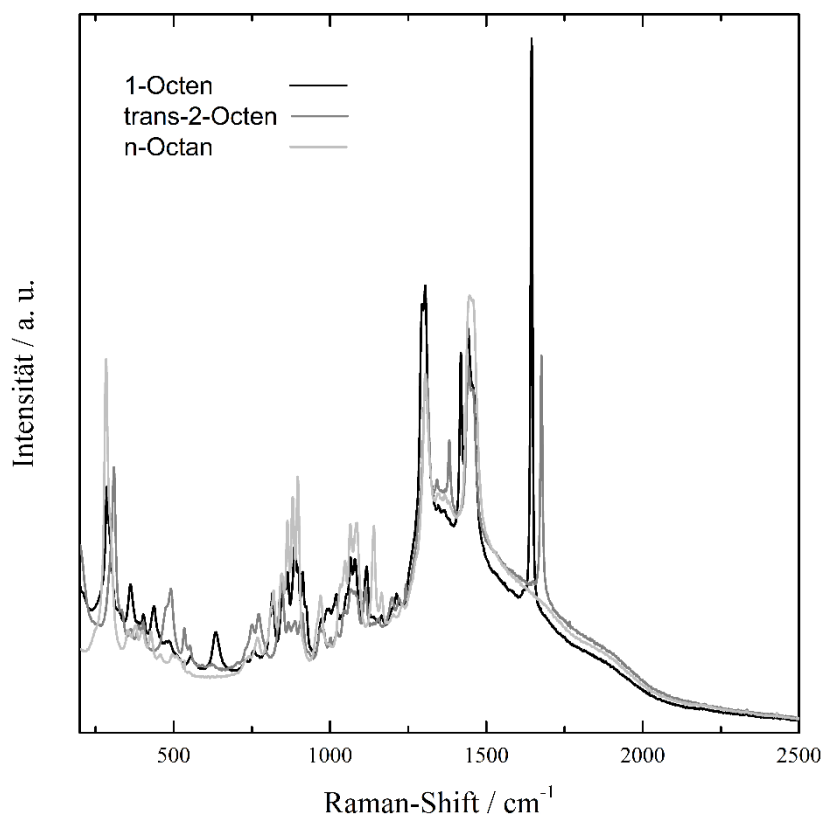


Abbildung 4.6 Reinstoffspektren von 1-Octen, trans-2-Octen und n-Octan

In Abbildung 4.7, den Raman-Spektren von Toluol und MCH, ist ein sehr eindeutiger Peak für Toluol bei 1004 cm^{-1} zu erkennen. Hier werden drei C-Atome des Rings radial und symmetrisch nach außen gedehnt. Dieser Peak wurde jedoch nicht zur Auswertung der Raman-Spektren herangezogen, da die Spektren während der Reaktion aufgrund der bereits angeführten Störeinflüsse eine schlechtere spektrale Auflösung haben und es so zu Überschneidungen mit Peaks von Methylcyclohexan kommt. Es hat sich gezeigt, dass der Peak bei 1609 cm^{-1} zu besseren Resultaten bei der Auswertung führt. Für Methylcyclohexan wird der Peak bei 1450 cm^{-1} verwendet. Da auch Toluol in diesem Bereich einen kleinen Peak aufweist, muss dies bei der Auswertung berücksichtigt werden. Ebenfalls wurde auch der Peak von

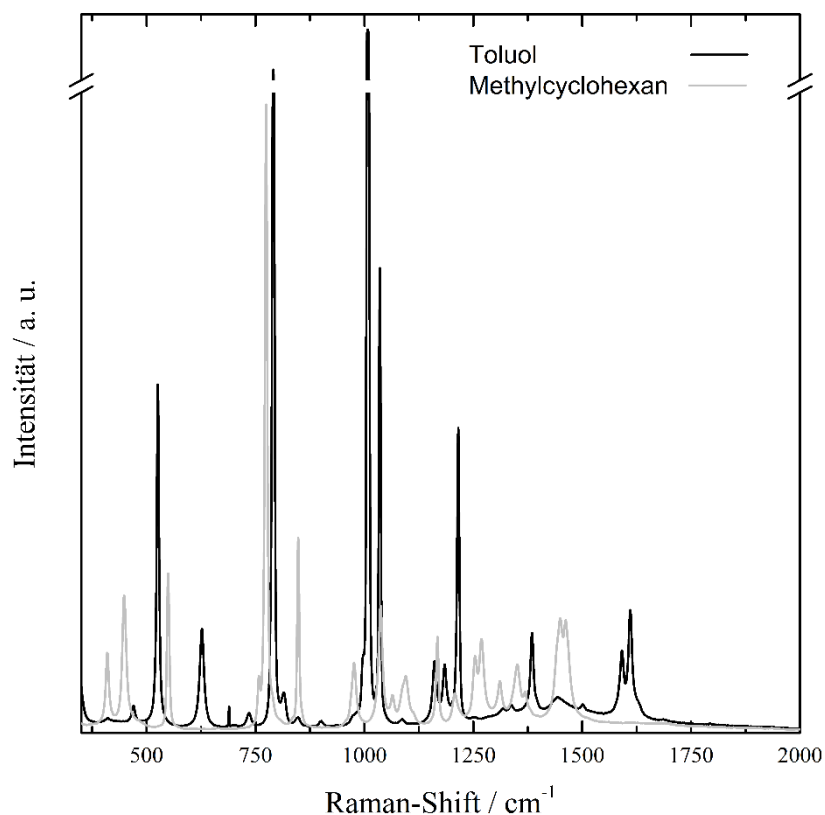


Abbildung 4.7 Reinstoffspektren von Toluol und Methylcyclohexan

Methylcyclohexan bei 847 cm^{-1} untersucht, allerdings ließ sich mit dem Peak bei 1450 cm^{-1} eine höhere Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung erzielen, so dass dieser nachfolgend verwendet wird.

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.3 die zur Konzentrationsbestimmung verwendeten charakteristischen Peaks für die Stoffsysteme 1-Octen/n-Octan und Toluol/MCH aufgeführt. Zusätzlich ist die Standardabweichung zwischen den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie und den GC-Analysen bei der Konzentrationsbestimmung angegeben.

Tabelle 4.3 Raman-Shift und Standardabweichung zur Konzentrationsbestimmung mittels univariater Datenauswertung

Komponente	Raman-Shift / cm^{-1}	Standardabweichung / mol %
1-Octen	1645	1,7
n-Octan	1138	1,7
trans-2-Octen	1677	0,35
cis-2-Octen	1662	-
Toluol	1609	
Methylcyclohexan	1450	2,4

Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich zwischen der Konzentrationsbestimmung über die Intensität charakteristischer Peaks gegenüber den GC-Messungen. Die Komponenten cis-2-Octen und 1-Methyl-1-Cyclohexan fehlen in diesem Vergleich. Beide Stoffe wurden nicht kalibriert. Die Bildung von cis-2-Octen während der Reaktion kann dabei ebenso wie die Bildung von 1-Methyl-1-Cyclohexan mittels Raman-Spektroskopie und GC beobachtet werden. Jedoch beträgt der Anteil an cis-2-Octen in der Reaktionsmischung nie mehr als 1,5 mol%. Deshalb wurde cis-2-Octen weder bei der Kalibrierung der Raman-Spektroskopie noch bei der Betrachtung der Reaktionskinetik berücksichtigt. Gleiches gilt für 1-Methyl-1-Cyclohexan. Hier liegt die maximale gemessene Konzentration bei weniger als 1 mol%.

Der in Abbildung 4.8 dargestellte Vergleich zwischen der Konzentrationsbestimmung mittels Raman-Spektroskopie und der GC-Messung bestätigt nochmal die guten Werte aus Tabelle 4.3. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung für trans-2-Octen. Alle Messwerte, mit wenigen Ausnahmen bei geringen Konzentrationen, liegen innerhalb einer Abweichung von 10 %. Für die größeren relativen Abweichungen im Bereich kleiner Konzentrationen gibt es zwei Gründe. Zum einen wird das Raman-Signal bei kleinen Konzentrationen sehr schwach, so dass die vorab beschriebenen Störgrößen an Einfluss gewinnen. Dadurch verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Zum anderen wird bei kleinen Absolutwerten aber gleichem absolutem Fehler der relative Fehler groß.

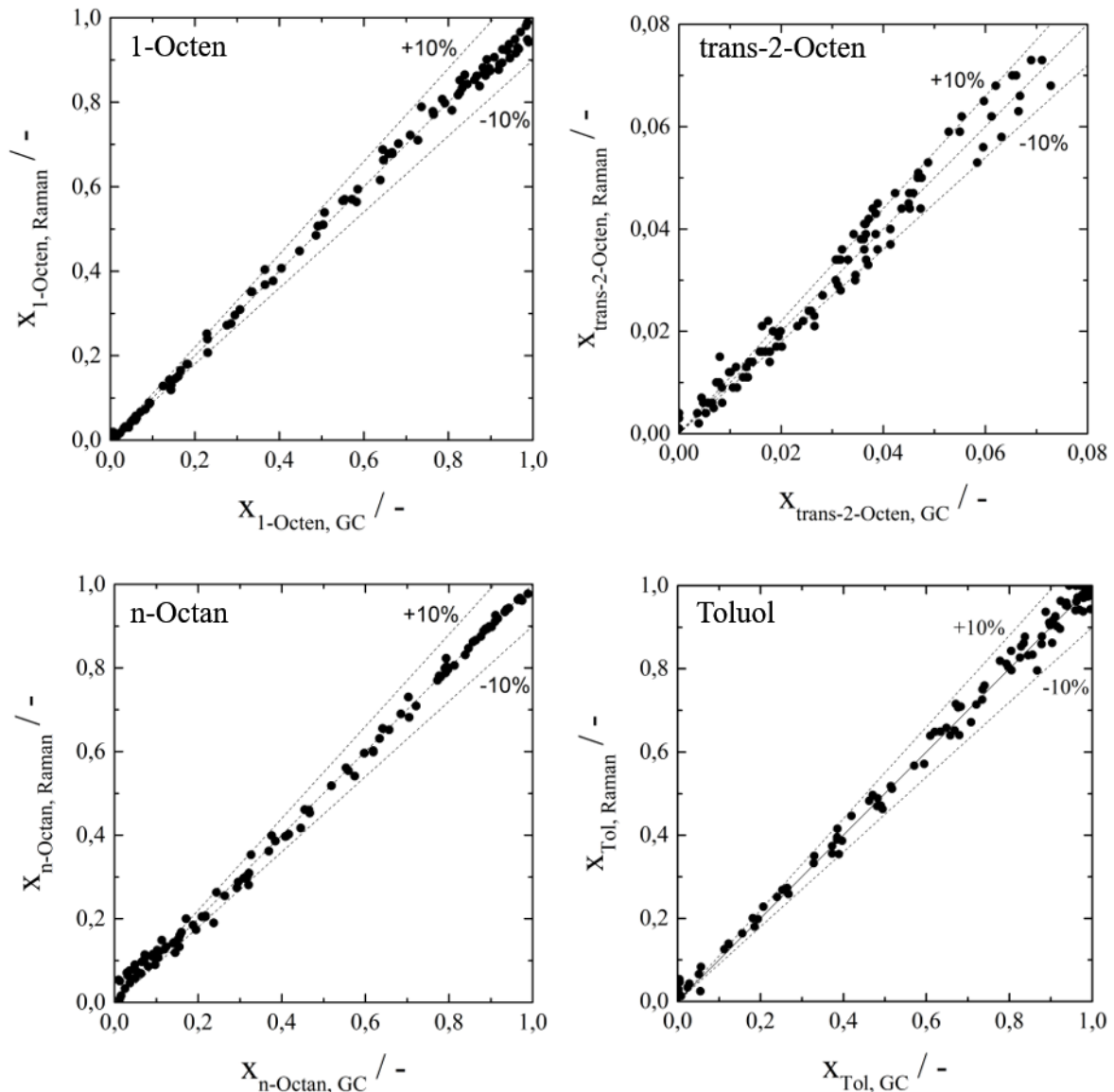


Abbildung 4.8 Vergleich zwischen der Konzentrationsbestimmung über die Intensität charakteristischer Peaks und den GC-Messungen

4.3.2 Multivariate Analyse von Raman-Spektren

Die Methode zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung mittels multivariater Datenanalyse beruht auf dem Superpositionsprinzip für Raman-Spektren. Das Superpositionsprinzip besagt, dass sich das Raman-Spektrum einer Mischung anteilig aus den Raman-Spektren der Reinstoffe zusammensetzt. Als Voraussetzung zur Anwendbarkeit gilt, dass die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander klein sind. Durch die Anwendung multivariater Datenanalyse werden Störgrößen und damit einhergehende Fluktuationen in der

Raman-Intensität berücksichtigt. Unter Berücksichtigung der Einflüsse von Störgrößen auf die Raman-Spektren wird die Gemischzusammensetzung wie folgt berechnet:

$$\min \left[\mathbf{R}_{\text{gemessen}} - \alpha \cdot \left(\sum_{i=1}^n \beta_i x_i \mathbf{R}_{0,i} \right) \right]^2 \quad 4.7$$

$\mathbf{R}_{0,i}$ ist das Raman-Spektrum des Reinstoffs i , $\mathbf{R}_{\text{gemessen}}$ das gemessene Raman-Spektrum der Mischung und α und β Korrekturfaktoren, deren Bedeutung im Folgenden erläutert wird.

Um das Superpositionsprinzip zu nutzen, werden Reinstoff- oder Mischungsspektren aller für die Auswertung der Reaktion relevanten Stoffe benötigt. Eines dieser Spektren wird als Referenzspektrum definiert. Im Fall des Stoffsystems Toluol/MCH wird Toluol und für H0-NEC/H12-NEC H0-NEC als Referenzspektrum gewählt. Die Reinstoff- oder Mischungsspektren werden nicht im Autoklaven sondern in einem Probenglas gemessen. Hierdurch entfallen viele der bereits aufgeführten Störgrößeneinflüsse. Darüber hinaus liegt keine zeitliche Limitierung der Aufzeichnung des Raman-Spektrums vor. Unterschiede in den Intensitäten zwischen den Reinstoff- oder Mischungsspektren und dem Referenzspektrum werden über den Korrekturfaktor β berücksichtigt. Der Korrekturfaktor β beschreibt das Verhältnis der Intensität des Referenzspektrums zur Intensität des Reinstoff- oder Mischungsspektrums. Daher ist β für das Referenzspektrum gleich eins. Für ein Stoffsystem mit n Komponenten ist es somit notwendig $n-1$ β -Faktoren zu bestimmen. Diese werden aus Raman-Spektren von künstlichen Mischungen mit bekannter Zusammensetzung gewonnen. Die Messungen der Raman-Spektren werden ebenfalls nicht im Autoklaven sondern in Probengläsern durchgeführt. Der Korrekturfaktor β_i wird anschließend durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme in Gleichung 4.7 bestimmt. Sind die β -Faktoren bestimmt werden sie zur Auswertung aller weiteren Raman-Spektren als konstant gesetzt. Die β -Faktoren haben ungefähr den Wert eins. Unter idealen Messbedingungen wäre der Wert gleich eins und auf diesen Korrekturfaktor könnte verzichtet werden.

Im Gegensatz zum Korrekturfaktor β wird der Faktor α für jedes Reaktionsspektrum separat angepasst. Hierdurch werden die benannten, jeweils vorliegenden Störgrößeneinflüsse auf das Raman-Spektrum berücksichtigt. Der Korrekturfaktor α ist das Verhältnis der Intensität des Referenzspektrums zur Intensität des gemessenen Spektrums der Reaktionsmischung. Durch die unterschiedlichen Messbedingungen zwischen Referenz- und Reaktionsspektrum ist die Intensität des Referenzspektrums deutlich größer als die Intensität der während der Reaktion

gemessenen Raman-Spektren. Daher ist der Korrekturfaktor α deutlich kleiner eins. Der Korrekturfaktor α wird für jedes gemessene Spektrum angepasst, wodurch er über die Reaktionszeit variiert.

Toluol

Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Konzentration mittels Gleichung 4.7 wird anhand des binären Stoffsystems Toluol/Methylcyclohexan erläutert. In Abbildung 4.9 sind die Reinstoffspektren, ein Spektrum während laufender Reaktion und das dazugehörige berechnete Spektrum dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass das Signal-Rausch Verhältnis des Reaktionsspektrums wie zu erwarten schlechter ist als das der Reinstoffspektren. Auch die Peakbreite nimmt zu. Dies liegt an den zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Einflüssen des experimentellen Aufbaus und der deutlich kürzeren Messzeit. Die Messzeit für Reaktionsspektren stellt immer einen Kompromiss aus zeitlicher Auflösung des Reaktionsverlaufs und Güte des Messspektrums dar. Längere Messzeiten verbessern das Signal-Rausch Verhältnis, allerdings kommt es zu Ungenauigkeiten, weil sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs stärker während der Messzeit verändert. Bei kürzeren Messzeiten ist dieser Einfluss geringer und die zeitliche Auflösung höher, dafür aber das Signal-Rausch Verhältnis schlechter.

Das berechnete Raman-Spektrum in Abbildung 4.9 setzt sich zusammen aus den Korrekturfaktoren α und β und anteilig aus den beiden Reinstoffspektren. Dieses Spektrum, und damit die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, wurde durch Minimierung der Fehlerquadratsumme zwischen dem Reaktionsspektrum und der Addition der korrigierten Reinstoffspektren gefunden. Wie Abbildung 4.9 zeigt stimmen das berechnete Spektrum und das gemessene Reaktionsspektrum gut überein.

Diese Übereinstimmung spiegelt sich auch in der Konzentrationsbestimmung wider. In Abbildung 4.10 ist die über Gleichung 4.7 bestimmte Konzentration an Toluol über die im GC gemessene Konzentration aufgetragen. Hierbei zeigt sich die hohe Genauigkeit dieser Auswertemethode. Die Standardabweichung beträgt lediglich 0,28 mol% und ist damit deutlich geringer als bei univariater Auswertung (2,4 mol %).

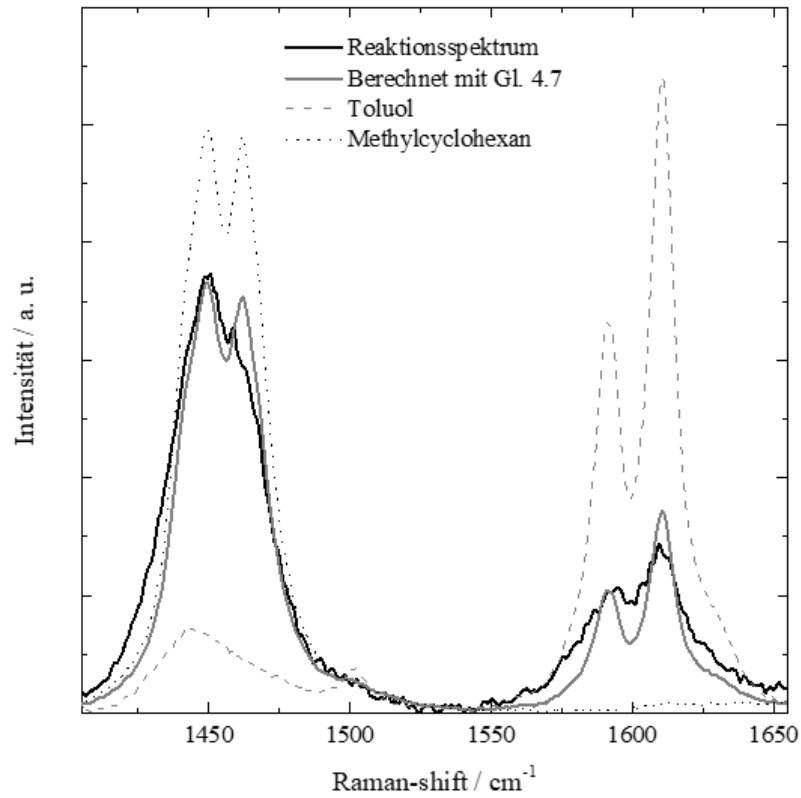


Abbildung 4.9 Reinstoffspektren und Spektrum der Reaktionsmischung im Vergleich zum berechneten Spektrum

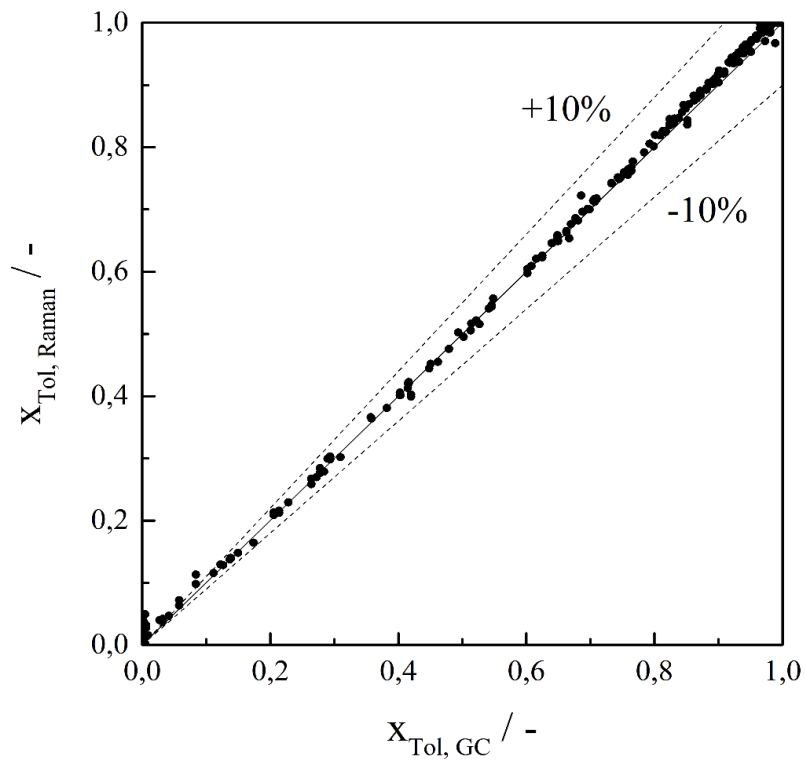


Abbildung 4.10 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmung von Toluol mit multivariater Datenanalyse

N-Ethylcarbazol

Die Auswertung der Raman-Spektren von N-Ethylcarbazol folgt der gleichen Systematik wie bei der multivariaten Auswertung bei Toluol. Jedoch erhöht sich die Komplexität erheblich, wie an den Reinstoffspektren in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Zwar lassen sich auch hier für jede Komponente markante Peaks identifizieren, z. B. für H0-NEC bei 719 cm^{-1} , jedoch kommt es stets zu Überschneidungen mit Peaks anderer Spektren. Insbesondere die Peaks der Isomere von H12-NEC sind sich erwartungsgemäß sehr ähnlich. Aber auch hier ist zu erkennen, dass die Spektren im Bereich von $300 - 800\text{ cm}^{-1}$ Unterschiede aufweisen, was eine Identifizierung und eindeutige Zuordnung erlaubt.

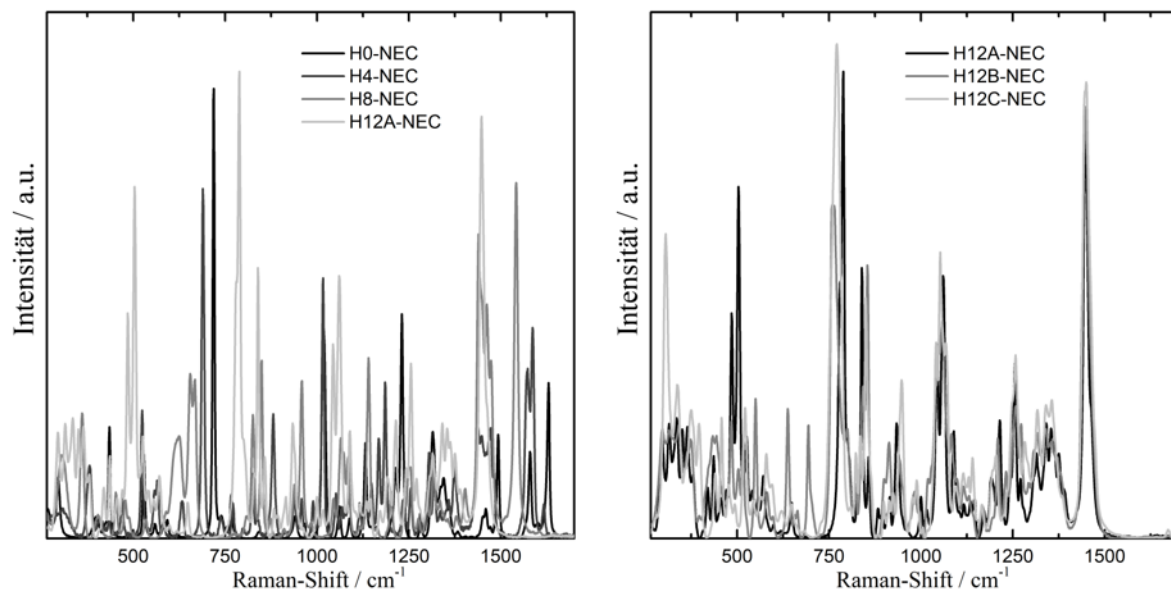


Abbildung 4.11 Reinstoffspektren des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC inklusive der Isomere

Der Vergleich der Konzentrationsbestimmung zwischen Raman- und GC-Messung für das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC ist in Abbildung 4.12 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass ebenfalls eine hohe Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung erreicht wird, wobei diese nicht an die Genauigkeit des Stoffsystems Toluol/MCH herankommt. Die Genauigkeit (Tabelle 4.4) bewegt sich in der Größenordnung der univariaten Datenauswertung bei Toluol (Standardabweichung $2,4\text{ mol}\%$). Eine univariate Datenauswertung lässt sich für das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC aber aufgrund der Komplexität und der Ähnlichkeit der Reinstoffspektren (Abbildung 4.11) für das Stoffsystem N-Ethylcarbazol nicht anwenden, da es stets zu Überschneidungen aussagekräftiger Peaks kommt. Hierin liegen auch die Gründe für die im Vergleich zu Toluol größeren Unsicherheiten bei der Konzentrationsbestimmung.

Hinzu kommt, dass das Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC unter dem Einfluss der Laserstrahlung fluoresziert. Durch diese Fluoreszenz kommt es bei der Aufzeichnung der Raman-Spektren zu Hintergrundrauschen. Die Fluoreszenz ist zudem stark vom Reaktionsfortschritt abhängig, da insbesondere H8-NEC Fluoreszenz hervorruft. So ist die Fluoreszenz zu Beginn und am Ende der Reaktion geringer als bei mittleren Umsätzen. Abhängig von der Fluoreszenz ändert sich damit das Signal-Rausch-Verhältnis.

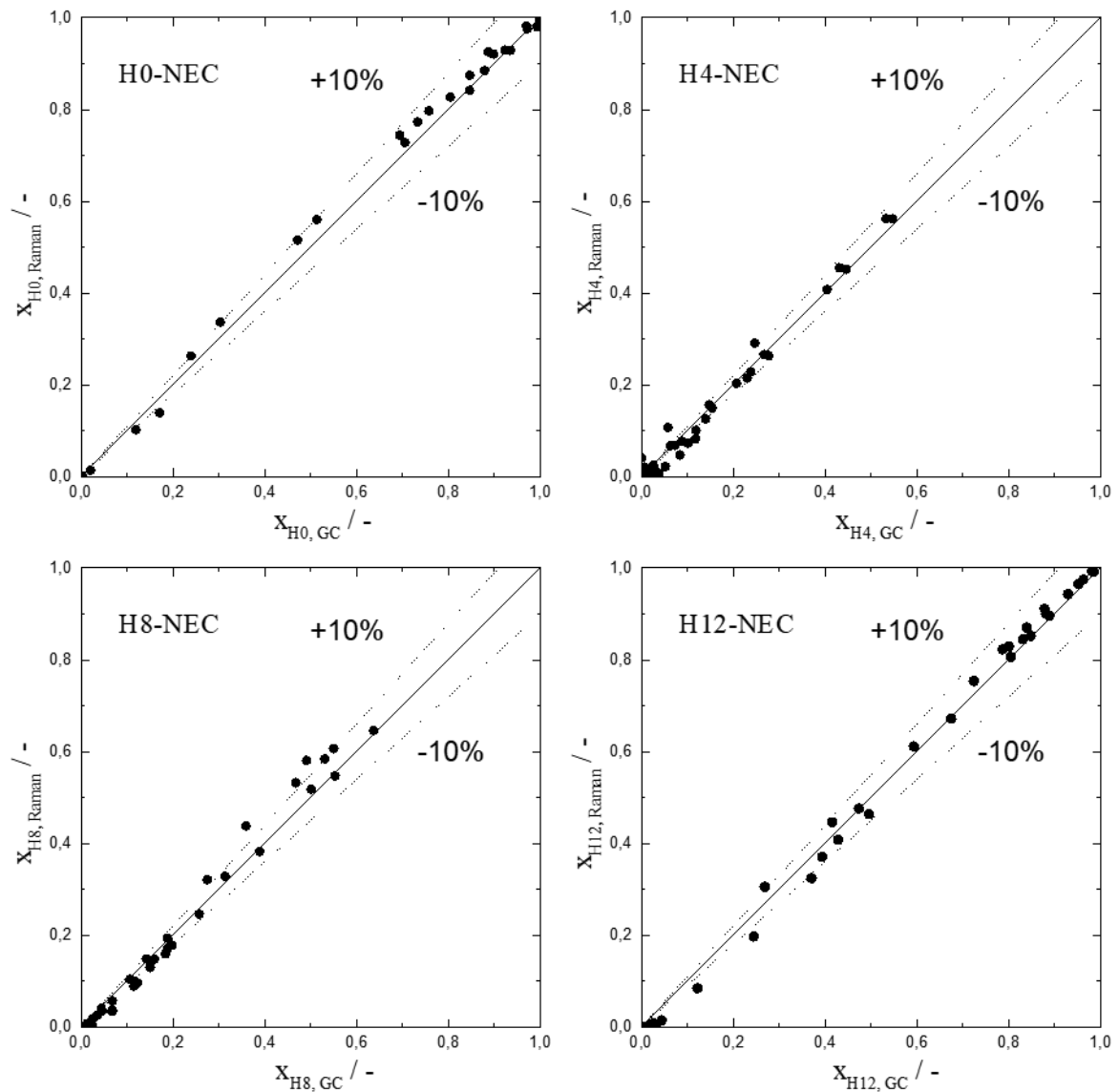


Abbildung 4.12 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmungen des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC mittels multivariater Auswertung.

Tabelle 4.4 Standardabweichung zur Konzentrationsbestimmung des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC

Komponente	Standardabweichung / mol %
H0-NEC	2,1
H4-NEC	1,9
H8-NEC	2,7
H12-NEC	2,0

Der etwas schlechtere Wert bei der Konzentrationsbestimmung von H8-NEC kann täuschen, da auch die GC-Ergebnisse Unsicherheiten bergen. Das Zwischenprodukt H8-NEC ist an Luft und in Lösungsmittel instabil (Obesser, 2016). Untersuchungen ergaben, dass Toluol das geeignetste Lösungsmittel ist, jedoch ergibt sich auch hier eine erhebliche Zersetzung von H8-NEC über die Zeit. Details zu der Zersetzung von H8-NEC und der GC-Analytik finden sich bei (Frey, 2016). Abbildung 4.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Zersetzung im Lösungsmittel. Da die Analysezeit einer Probe bereits 40 min beträgt wurden die fünf Hauptzerfallsprodukte mit in die GC-Methodik einbezogen, um eine höhere Genauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung mittels GC zu erreichen. Dennoch verbleiben vergleichsweise große Unsicherheiten. Durch die Normierung der Stoffmengenkonzentration auf eins wirkt sich dies auch auf die GC-Auswertung im Allgemeinen aus. Dieses Phänomen tritt vor allem bei höheren Konzentrationen an H8-NEC auf. Hier wurde eine hohe Übereinstimmung zwischen den durch Raman-Spektroskopie erhaltenen Konzentrationen und den im GC ermittelten Konzentrationen nur dann erreicht, wenn die Probe aus dem Autoklaven ohne Zeitverzug analysiert wurde. Dies war versuchsbedingt nicht immer gewährleistet. Aufgrund der ansonsten hohen Genauigkeit der Raman-Spektroskopie sind die mit Raman-Spektroskopie ermittelten Stoffmengenkonzentrationen in diesem Konzentrationsbereich zu bevorzugen.

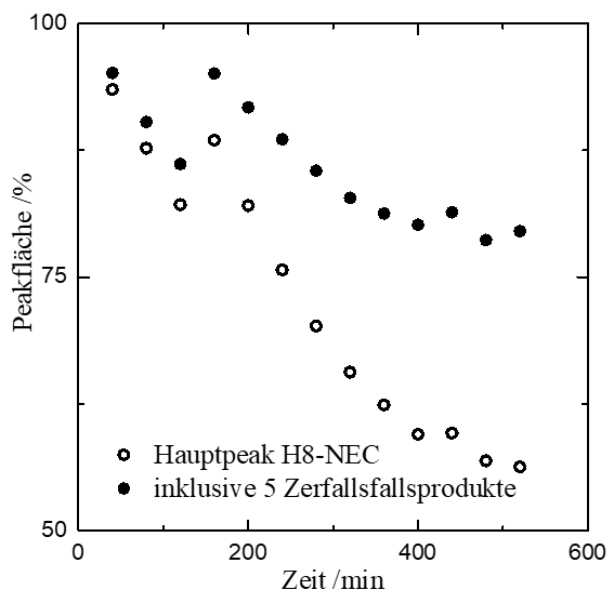


Abbildung 4.13 Zerfall von H8-NEC in Lösungsmittel (Frey, 2016)

Das Produkt H12-NEC kommt in drei Isomeren vor. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Isomerenmischung wird ebenfalls mit Raman-Spektroskopie durchgeführt. Herausforderung hierbei ist, die aufgrund der chemischen Ähnlichkeit sehr ähnlichen Reinstoffspektren der Stereoisomere (Abbildung 4.11) im Raman-Spektrum der Reaktionsmischung zu unterscheiden. Hinzu kommt, dass das Isomer H12B-NEC nicht als Reinstoff verfügbar war. Die Kalibrierung der Methode wurde daher an Mischungen durchgeführt. Abbildung 4.14 zeigt den Vergleich der Raman-Messung zu den GC-Messungen, die dazu gehörigen Standardabweichungen sind in Tabelle 4.5 aufgeführt. Wie zu erwarten, liegen die Standardabweichungen der einzelnen Isomere über der Standardabweichung der Gesamtmenge H12-NEC.

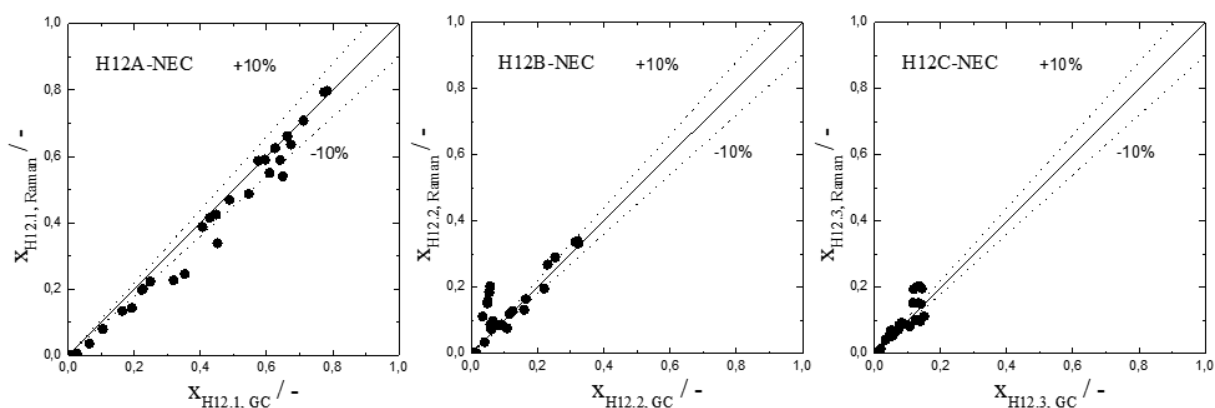


Abbildung 4.14 Parity Plot für die Konzentrationsbestimmungen der Isomere von H12 NEC

Tabelle 4.5 Standardabweichung zur Konzentrationsbestimmung der Isomere von Perhydro-N-Ethylcarbazol

Komponente	Standardabweichung / mol %
H12A-NEC	3,6
H12B-NEC	3,9
H12C-NEC	2,3

Die hier verwendete Methodik lässt sich noch erweitern. Liegt für eine oder mehrere Komponenten kein Reinstoffspektrum vor kann dieser Ansatz dennoch zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass ausreichend Mischungen bekannter Zusammensetzung vorhanden sind, die diese Komponenten enthalten. In dem Fall werden bei der Kalibrierung neben den β -Faktoren auch Pseudoreinstoffspektren bestimmt. Alternativ kann auch ein Mischungsspektrum ein Reinstoffspektrum ersetzen. Letzteres wurde zur Kalibrierung des Isomers H12B-NEC verwendet. Für Stoffsysteme, bei denen Wechselwirkungen nicht vernachlässigbar sind, kann darüber hinaus der β -Faktor in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Zusammensetzung und Raman-Shift definiert werden. Diese Überlegungen finden in dieser Arbeit keine Anwendung. Sie wurden vor der Untersuchung des komplexen Stoffsystem H0-NEC/H12-NEC angestellt. Letztlich waren sie jedoch zur Konzentrationsbestimmung dieses Stoffsystems nicht notwendig.

4.4 Modellierung der Reaktionskinetik

Zwei Ansätze zur Modellierung der Hydrierkinetiken werden in dieser Arbeit näher betrachtet. Zum einen wird der klassische Potenzansatz genutzt (classic kinetic model, CKM). Hierbei wird die molare Konzentration des flüssigen Reaktanten und der Partialdruck von Wasserstoff verwendet. Als zweiter Ansatz wird ein thermodynamisches Kinetikmodell (TKM) verwendet. Dieser bezieht sich auf die Fugazitäten bzw. Aktivitäten der Reaktanten in der Flüssigphase. In beiden Modellen ergeben sich durch den reaktionskinetischen Ansatz für die untersuchten Stoffsysteme je vier Parameter je Hydrierschritt und drei Parameter für die Isomerisierung.

4.4.1 Klassisches Kinetikmodell

Allgemein wird das CKM durch folgende Gleichung beschrieben

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat}} \left[\sum_{r=1}^R k_r(T) \cdot \prod_{l=1}^L [(x_l)^{m_{l,r}}] \cdot \prod_{g=1}^G [(x_g)^{m_{g,r}}] \right] \quad 4.8$$

wobei $k(T)$ die temperaturabhängige Reaktionskonstante und m die partielle Reaktionsordnung ist. Da hinter diesem Ansatz die Annahme einer idealen Gas- und Flüssigphase steht, kann die Stoffmengenkonzentration der Gase G in der Flüssigphase L über deren Partialdrücke ausgedrückt werden. Im Fall der Hydrierung ist Wasserstoff die einzige überkritische Komponente. Der Partialdruck von Wasserstoff ergibt sich aus den Stoffmengenanteilen x_i und dem Dampfdruck P_{0i}^{LV} der flüssigen Komponenten:

$$P_{H_2} = P - \sum_{i=1}^N x_i P_{0i}^{LV} \quad 4.9$$

Zur Beschreibung der temperaturabhängigem Reaktionskonstanten $k_r(T)$ wird der Arrhenius-Ansatz verwendet:

$$k_r(T) = k_{0,r} \cdot \exp\left(\frac{E_{a,r}}{RT}\right) \quad 4.10$$

Somit ergeben sich für jeden Hydrierschritt vier Parameter ($k_{0,r}$, $E_{a,r}$, $m_{L,r}$, $m_{H_2,r}$). Diese werden iterativ aus der Minimierung der Standardabweichung s bestimmt. Die Standardabweichung ergibt sich aus dem mittels Raman-Spektroskopie gemessenen Reaktionsverlauf, dem Reaktionsverlauf bestimmt mittels Gleichung 4.8 und der Anzahl der Messpunkte. Der Bezug auf die Standardabweichung hat den Vorteil, dass alle Experimente gleich gewichtet werden. Bei Verwendung der Fehlerquadratsumme hätten Experimente mit einer höheren Anzahl an Messpunkten und im mittel gleichen Abweichung zwischen Modell und Experiment eine höhere Gewichtung. Durch die höhere Gewichtung würden die eingesetzten Optimierungsalgorithmen verstärkt versuchen die Reaktionsparameter dahingehen zu optimieren, die Experimente mit vielen Messpunkten besser zu beschreiben.

4.4.2 Thermodynamisches Kinetikmodell

Das klassische Kinetikmodell mit dem Potenzansatz gilt strenggenommen nur für Gase oder verdünnte Lösungen bei denen die Nichtidealitäten des Gemisches entfallen. Sollen die Nichtidealitäten des Reaktionsgemisches berücksichtigt werden, muss Gleichung 4.8 über die Aktivität der Reaktanten ausgedrückt werden (Pfennig, 2004). Der Ansatz des TKM ergibt sich damit zu:

$$r_i = \frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat}} \cdot \left[\sum_{r=1}^R k_r(T) \cdot \prod_{l=1}^L [(a_l)^{m_{l,r}}] \cdot (a_{H_2})^{m_{H_2,r}} \right] \quad 4.11$$

wobei a die Aktivität der Reaktanten ist. Die Aktivität von Wasserstoff a_{H_2} lässt sich nur indirekt bestimmen, da die Stoffmengenkonzentration des im flüssigen Reaktionsgemisches gelösten Wasserstoffs mittels Raman-Spektroskopie nicht gemessen werden kann. Die Aktivität kann über Fugazitäten ausgedrückt werden (Pfennig, 2004). Für Wasserstoff erfolgt der Bezug auf eine Referenzfugazität.

$$a_{H_2} = \frac{f_{H_2}^L}{f_{H_2}^+} \quad 4.12$$

Die Referenzfugazität $f_{H_2}^+$ für flüssigen Wasserstoff bei 0,1 MPa wird über den Ansatz von Prausnitz und Shair (1961) bestimmt. Für das Reaktionsgemisch wird Phasengleichgewicht angenommen ($f_{H_2}^L = f_{H_2}^V$).

Die Differenzialgleichung Gleichung 4.11 lässt sich nur numerisch lösen, da für jeden Zeitschritt das Phasengleichgewicht gelöst werden muss, um die Aktivitäten und Fugazitäten der Reaktanten zu bestimmen. Abbildung 4.15 zeigt die Vorgehensweise beim Anpassen der Reaktionsparameter für das TKM in Form eines Flussdiagramms. Zuerst erfolgt die Vorgabe der Versuchsdaten: Reaktionsdruck und -temperatur, Anfangsmenge des Reaktanten und die Raman-Spektren. Darüber hinaus werden die Reinstoffdaten: Fugazitätskoeffizient, Poynting-Faktor und Dampfdruck bestimmt und die Binärparameter vorgegeben. Anschließend wird über die in Kapitel 4.3 vorgestellten Methoden (univariate oder multivariate Datenanalyse) der Reaktionsverlauf aus den spektroskopischen Daten ermittelt. Zur iterativen Bestimmung der Kinetikparameter werden Startwerte vorgegeben. Um am Ende der Parameterschätzung den

Parametersatz zu erhalten mit dem die Reaktion am besten beschrieben wird, werden globale Optimierungsalgorithmen genutzt.

Die Startwerte zur Lösung des Phasengleichgewichts werden über die Raoult'sche Näherung ermittelt. Anschließend wird das Phasengleichgewicht über das γ - ϕ -Konzept gelöst. Zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten wird die Zustandsgleichung von Soave-Redlich-Kwong und zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten das g^E -Modell UNIFAC⁴ verwendet. Nach dem Lösen der Phasengleichgewichtsbedingungen wird die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten über den Arrheniusansatz bestimmt. Abschließend folgt die numerische Lösung von Gleichung 4.11. Letztlich wird die Standardabweichung aus dem experimentell ermittelten Reaktionsverlauf und dem berechneten Reaktionsverlauf bestimmt. Die Parameterschätzung erfolgt durch die Minimierung der Standardabweichung. So werden die Reaktionsordnungen $m_{l,r}$ und $m_{g,r}$, die Aktivierungsenergien $E_{a,r}$ und die Reaktionskonstanten $k_{0,r}$ ermittelt.

⁴ Für das Stoffsystem Toluol/MCH wurde zusätzlich das quantenchemische Modell COSMO-RS verwendet.

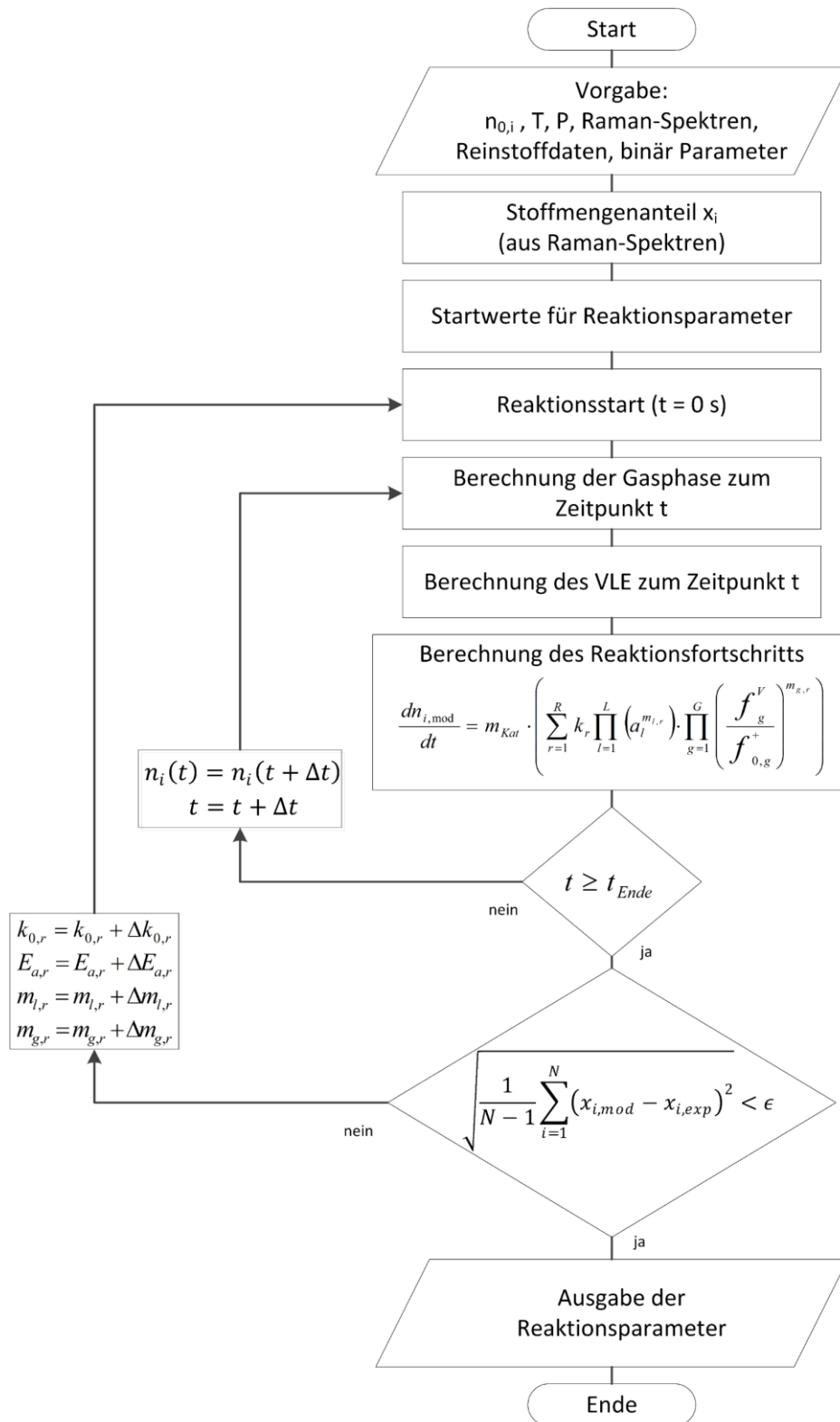


Abbildung 4.15 Flussdiagramm des TKM

5 Diskussion und Vergleich von experimentellen und modellierten Ergebnissen

Basierend auf dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Messaufbau wurden Experimente zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. Experimentelle Durchführung und erste Auswertungen finden sich für 1-Octen in der Bachelorarbeit von Wolfrom (2014), für Toluol in der Masterarbeit von Wein (2015) und für N-Ethylcarbazol in der Masterarbeit bei Frey (2016). Diese Arbeiten wurden vom Autor betreut.

Zur Hydrierung von 1-Octen und Toluol wurde ein Nickel Katalysator und für die Hydrierung von NEC ein Ruthenium-Katalysator verwendet. Dieser Wechsel des Katalysators geht auf Untersuchungen von Ponomarev et al. (1967) und Eblagon et al. (2010a) zurück. Speziell Eblagon stellte eine stark reduzierte Katalysatoraktivität von Nickel gegenüber Ruthenium für die Hydrierung von NEC fest.

Entscheidend für die reproduzierbare Messung der Reaktionskinetiken ohne Stofftransportlimitierung in der Bulkphase ist die ideale Durchmischung des Reaktors bei guter Begasung. Daher soll diese zunächst genauer betrachtet werden. Für die nachfolgenden Überlegungen wird die in den Experimenten verwendete Rührerdrehzahl von 2200 min^{-1} verwendet. Je nach Stoffsystem liegt damit die Reynoldszahl im Bereich von $3 \cdot 10^4$ - $4 \cdot 10^5$ und damit im stark turbulenten Bereich ($Re > 10^2$, Zlokarnik und Judat, 1987). Die Newton-Zahl für einen Blattrührer in einem unbegasteten System liegt je nach Quelle im Bereich von 6 -10 (Christen, 2005, Gaddis, 2013). Zlokarnik (1973) hat den Einfluss der Begasung auf den Leistungseintrag eines Scheibenrührers untersucht. Die Newton-Zahl eines Scheibenrührers für unbegaste Systeme liegt etwas unterhalb derer eines Blattrührer. Die Untersuchungen von Zlokarnik haben gezeigt, dass die Oberflächenspannung keinen Einfluss auf den Leistungseintrag hat und somit unabhängig von der Weber-Zahl ist. Jedoch führt die Begasung zu einer Verringerung des Leistungseintrags. Diese Reduzierung des Leistungseintrags steigt mit der Zunahme der Gasbelastung. Dabei strebt die Newton-Zahl bei sehr starker Begasung einem Grenzwert von 1,5 zu. Dieser wird erreicht kurz bevor das System flutet. Wird die Newton-Zahl mittels Gleichung 2.16 für Rohrrührer berechnet ergibt sich ein Wert von 1,1. Als konservative Annahme wird daher eine Newton-Zahl von 1,1 für den hier verwendeten Blattrührer verwendet. Damit ergeben sich für den spezifischen Leistungseintrag P/V -Werte im Bereich von $10 - 20 \text{ kWm}^{-3}$, je nach verwendetem Stoffsystem und Reaktionsbedingung. Diese

Werte liegen deutlich oberhalb des für gute und schnelle Durchmischung nötigen spezifischen Leistungseintrags von 1 kWm^{-3} und auch oberhalb des für Gas-Flüssig-Reaktionen wichtigen spezifischen Leistungseintrag für gute Begasung von 10 kWm^{-3} .

Zusätzlich zu den theoretischen Überlegungen wurde der Reaktor experimentell auf ideale Durchmischung hin untersucht. Zuerst erfolgte eine subjektive Prüfung. Hierfür wurde der Autoklav durch einen Glasbecher vergleichbarer Größe ersetzt. Dieser wurde mit Wasser, der Katalysatorkorb mit Gaspelchen befüllt. Anschließend wurde die Durchmischung von Wasser und Luft beobachtet (Versuchsbedingungen: Raumtemperatur, drucklos). Diese Beobachtungen führten zu einer Justage des Stromstörers. Im Folgenden konnte eine stark turbulente Durchmischung ohne Trombenbildung beobachtet werden. Für eine objektivere Prüfung der idealen Durchmischung wurde der Autoklav mit 1-Octan befüllt. Anschließend wurde eine definierte Mengen n-Octan hinzudosiert. Die Zudosierung erfolgte durch einen offenen Stutzen am Autoklavendeckel. Mit Beginn der Zugabe von n-Octan wurden Raman-Messungen gestartet. Dabei wurde alle 20 s ein Raman-Spektrum aufgezeichnet. Alle Raman-Spektren, sowohl das Erste als auch alle weiteren, zeigten dieselbe Konzentration an n-Octan. Dieser Versuch wurde mehrfach mit verschiedenen Dosiermengen n-Octan durchgeführt. Dabei zeigten alle Versuche das gleiche Ergebnis. Daraus folgt, dass sich n-Octan nach der Zugabe in den Autoklaven innerhalb der Aufnahmezeit des ersten Raman-Spektrums gleichmäßig verteilt hat. Die Eigenschaft, die maßgeblich ist für die Durchmischung, ist die Dispersion. Wird das Dispersionsmodell auf einen diskontinuierlichen Rührkessel angewandt folgt, dass wenn nach der Zugabe eines Tracers in den Rührkessel kontinuierlich Lösung aus dem Rührkessel entnommen wird, diese bei idealer Durchmischung eine konstante Konzentration des Tracers aufweist ($Bo \rightarrow 0$). Je schlechter die Durchmischung ist, desto schmaler wird der Konzentrationspeak des Tracers ($Bo \rightarrow \infty$). Obiges Experiment hat gezeigt, dass die ideale Durchmischung in deutlich weniger als 20 s im untersuchten Autoklaven erreicht ist. Es kann daher von einer idealen Durchmischung im Autoklaven ausgegangen werden.

Die Dispersion setzt sich zusammen aus einem molekularem und einem turbulenten Dispersionskoeffizienten, wobei die molekulare Dispersion gegenüber der turbulenten Dispersion bei turbulenter Strömung vernachlässigt werden kann. Aufgrund der ähnlichen Strömungsverhältnisse im Autoklaven bei den untersuchten Stoffsystemen ($Re \approx \text{konst.}$) und

der damit verbundenen ähnlichen turbulenten Dispersion kann bei allen untersuchten Stoffsystemen von idealer Durchmischung ausgegangen werden ($Bo \approx \text{konst.}$).

5.1 Hydrierung von 1-Octen

Das erste untersuchte Stoffsystem, die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan, dient zur Validierung des Versuchsaufbaus und der Methodik. Teile hiervon wurden vom Autor bereits veröffentlicht (Fischer et al., 2017). Zur Validierung wurde ein Stoffsystem gewählt, das in der Literatur gut untersucht ist (Battsengel, 2002). Daher wurde auch ein Katalysator gewählt, der sich einzig im bei Battsengel verwendeten Pelletdurchmesser unterscheidet. Diese Unterscheidung war notwendig, da der Katalysator aufgrund des Versuchsaufbaus und der Raman-Spektroskopie in einem Katalysatorkorb untergebracht wurde. Bei Battsengel wurde der Einfluss des Pelletdurchmessers auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, so dass diese Ergebnisse auf den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator angewendet werden konnten. Zur Modellierung der Reaktionskinetik wurde das in Abbildung 5.1 dargestellte Reaktionsnetzwerk verwendet.

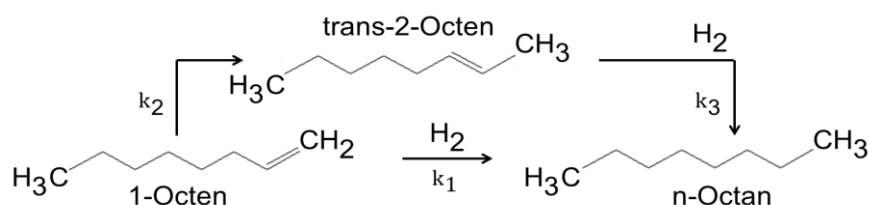


Abbildung 5.1 Modelliertes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von 1-Octen

Der Reaktionsfortschritt wird mittels Raman-Spektroskopie verfolgt. Für die Aufnahme des später ausgewerteten Raman-Spektrums wurden drei separate Raman-Spektren akkumuliert. Jedes dieser separaten Raman-Spektren hatte eine Aufnahmezeit von 5 s. Zwischen zwei Messpunkten wurde eine Pause von 5 s eingelegt. Somit wurde alle 20 s ein Datenpunkt aufgezeichnet. Der Raman-Shift des Spektrums lag im Bereich von $615 - 1722 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich wurden zur Überprüfung der Auswertung der Raman-Spektren einzelne Proben aus dem Reaktionsgemisch über das Probenahmesystem entnommen. Diese Probenahmen führen zu kleinen Fehlern in der Auswertung der Experimente, da hierdurch das Verhältnis von Reaktionsvolumen zu Katalysator verändert wird (Abnahme des Volumens kleiner 1 %). Einen Einfluss auf das Phasengleichgewicht und damit die Wasserstoffkonzentration im

Reaktionsgemisch hat die Probenahme nicht, da der Druck konstant gehalten wird. Dennoch wurden möglichst wenige Proben genommen, um den Fehler möglichst gering zu halten. Diese Proben wurden dann mittels GC analysiert. Die in Kapitel 4.3.1 gezeigte gute Übereinstimmung zwischen GC-Analyse und der Auswertung der Raman-Spektren bestätigt sich auch beim Beobachten des Reaktionsfortschritts. Abbildung 5.2 zeigt den Vergleich zwischen beiden Auswertemethoden anhand des Reaktionsfortschritts. Zu sehen ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Konzentrationen bestimmt mittels Raman-Spektroskopie und GC-Analyse sowohl für 1-Octen, n-Octan als auch für trans-2-Octen.

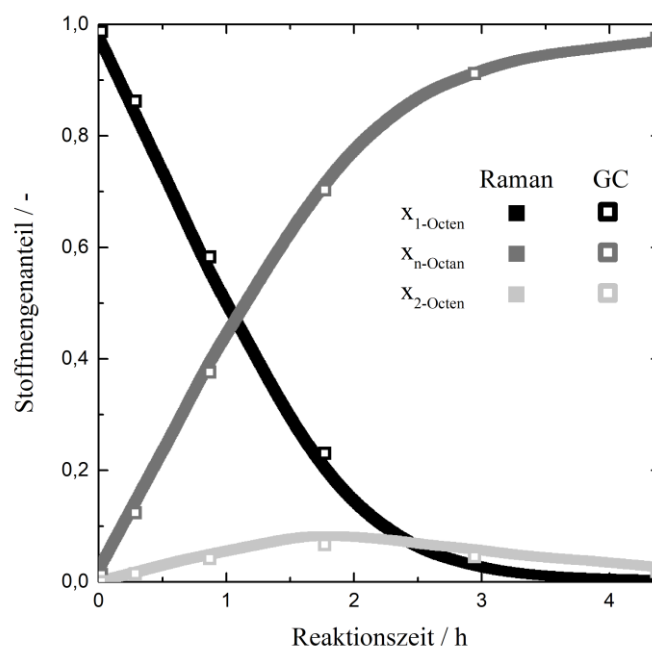


Abbildung 5.2 Reaktionsfortschritt gemessen mit Raman-Spektroskopie im Vergleich zu GC
($T = 353 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$)

Neben der Güte der Konzentrationsbestimmung mittels Raman-Spektroskopie muss ebenfalls die Reproduzierbarkeit belegt sowie externe Massentransferlimitierung ausgeschlossen werden. Hierzu wurden alle Experimente dreimal durchgeführt. Beispielhaft wird dies in Abbildung 5.3 gezeigt. Zu sehen sind drei Experimente bei 373 K und 5 MPa . In Abbildung 5.3a fällt dabei auf, dass die Reaktion in Experiment 1 viel langsamer ist als in den beiden anderen Experimente. Dies liegt daran, dass für dieses Experiment lediglich $0,25 \text{ g}$ Katalysator verwendet wurde. Die beiden anderen Experimente wurden mit 1 g Katalysator durchgeführt. In Abbildung 5.3b wurde dieser Einfluss und der Einfluss der Anfangsmasse 1-Octen herausgerechnet. Hierfür wurde der Reaktionsfortschritt über die spezifische Reaktionszeit t^* in $\text{h g}_{\text{Kat}} \text{ mol}^{-1}$ aufgetragen:

$$t^* = \frac{m_{Kat}}{n_0} \cdot t \quad 5.1$$

Mit m_{Kat} der Katalysatormasse in g, n_0 der Stoffmenge 1-Octen zu Beginn der Reaktion in mol und t der Reaktionszeit in h. Zu sehen ist in Abbildung 5.3b, dass ohne den Einfluss der Katalysatormasse, die drei Experimente sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Dies ist auch ein Hinweis auf die Abwesenheit einer externen Massentransferlimitierung, da ansonsten die Reaktion in Experiment 1 im spezifischen Vergleich schneller sein müsste als in den Experimenten 2 und 3. Dies liegt am geringeren Wasserstoffbedarf pro Zeiteinheit. Läge eine externe Massentransferlimitierung vor wäre die Konzentration an Wasserstoff im Reaktionsgemisch bei den Experimenten 2 und 3 geringer und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit, weil Wasserstoff nicht schnell genug in das Reaktionsgemisch hätte eingetragen werden können. Weitergehende Untersuchungen zur externen Massentransferlimitierung wurden durchgeführt. Hierzu wurden Experimente mit unterschiedlicher Rührerdrehzahl (1000 min^{-1} , 1500 min^{-1} , 2000 min^{-1} , 2500 min^{-1}) durchgeführt. Aufgrund des Begasungsrührers ist der Wasserstoffeintrag in das Reaktionsgemisch direkt abhängig von der Rührerdrehzahl. Dabei wurde gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unterhalb von 2000 min^{-1} stetig abnimmt und somit abhängig ist von der Rührerdrehzahl, d. h. bei Rührerdrehzahlen unterhalb von 2000 min^{-1} ist mit einer externen Massentransferlimitierung zu rechnen. Oberhalb von 2000 min^{-1} konnte hingegen keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Somit kann der Effekt des Massentransfers von der Gas- in die Flüssigphase für Rührerdrehzahlen größer 2000 min^{-1} ausgeschlossen werden. Die Experimente wurden dahingehend bei 2200 min^{-1} durchgeführt.

Nach den vorbereitenden Untersuchungen wurde die Hydrierung von 1-Octen zu n-Octan in einem Temperaturbereich von 353 K bis 423 K und einem Druckbereich von 5 MPa bis 15 MPa untersucht (Wolfrom, 2014). In Abbildung 5.4 sind die temperatur- und druckabhängigen Reaktionsverläufe von 1-Octen, n-Octan und trans-2-Octen dargestellt. Der Reaktionsdruck bei der auf der linken Seite gezeigten Temperaturabhängigkeit beträgt 5 MPa. Zu sehen ist die erwartete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit Zunahme der Temperatur. Darüber begünstigt eine höhere Temperatur ebenfalls die Bildung des Isomers trans-2-Octen. Dies spricht für eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung gegenüber der Hydrierung und damit einer höheren Aktivierungsenergie. Bei der auf der rechten Seite in Abbildung 5.4 gezeigten Druckabhängigkeit beträgt die Reaktionstemperatur 373 K. Da ein erhöhter Druck

die Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgemisch erhöht, erhöht sich, wie in Abbildung 5.4 zu sehen, mit Zunahme des Reaktionsdrucks auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Der Reaktionsdruck hat dabei nur geringen Einfluss auf die Bildung von trans-2-Octen. Bei niedrigen Drücken ist die maximale Konzentration an trans-2-Octen leicht erhöht, da bei höheren Drücken trans-2-Octen schneller zu n-Octan hydriert. Cis-2-Octen konnte mit Raman-Spektroskopie und GC nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Konzentration wurde cis-2-Octen aber bei der Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt. Andere Isomere wie 3-Octen konnten weder mit Raman-Spektroskopie noch im GC nachgewiesen werden. Basierend hierauf zeigt Abbildung 5.1 das modellierte Reaktionsnetzwerk.

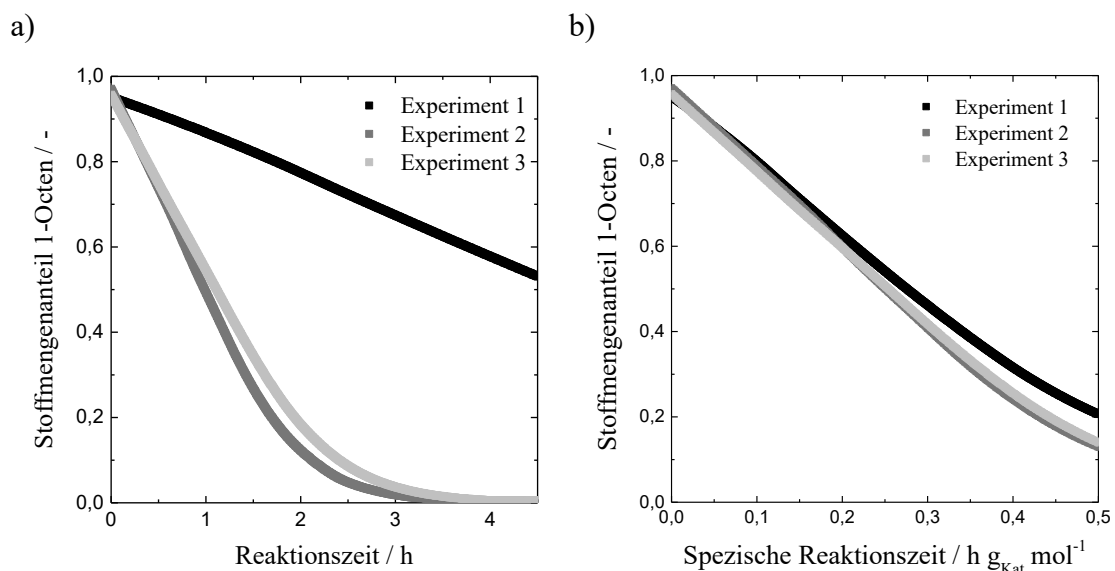


Abbildung 5.3 Reproduzierbarkeit (a) und Einfluss der Katalysatorkonzentration (b) bei $T = 373 \text{ K}$ und $P = 5 \text{ MPa}$

Zur Modellierung der Reaktionskinetik wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt. Zum einen erfolgte die Modellierung über das klassische Kinetikmodell (CKM), zum anderen über das thermodynamische Kinetikmodell (TKM). Beide Modelle wurden in Kapitel 4.4 vorgestellt. Einen Vergleich beider Modelle mit den gemessenen Reaktionsverläufen ist für zwei Temperaturen ($P = 5 \text{ MPa}$) und zwei Drücken ($T = 373 \text{ K}$) in Abbildung 5.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass beide Modelle den Reaktionsverlauf quasi identisch (Standardabweichung: CKM 4,0 %, TKM 3,6 %) und nachvollziehbar beschreiben. Die Krümmung des Reaktionsverlaufs kann durch die Modelle plausibel, aber nicht exakt beschrieben werden.

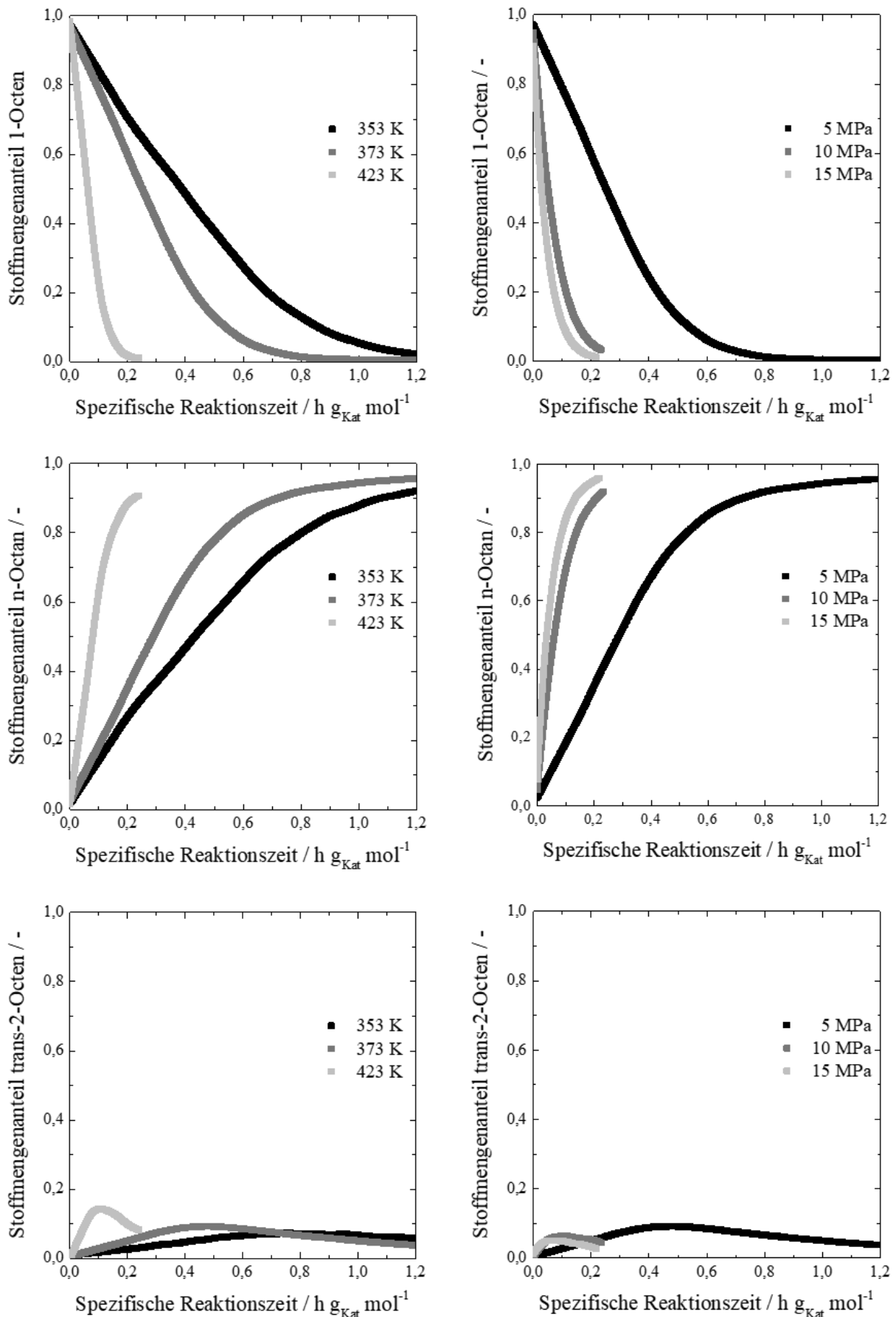


Abbildung 5.4 Temperaturabhängigkeit bei 5 MPa und Druckabhängigkeit bei 373 K des Reaktionsverlaufs

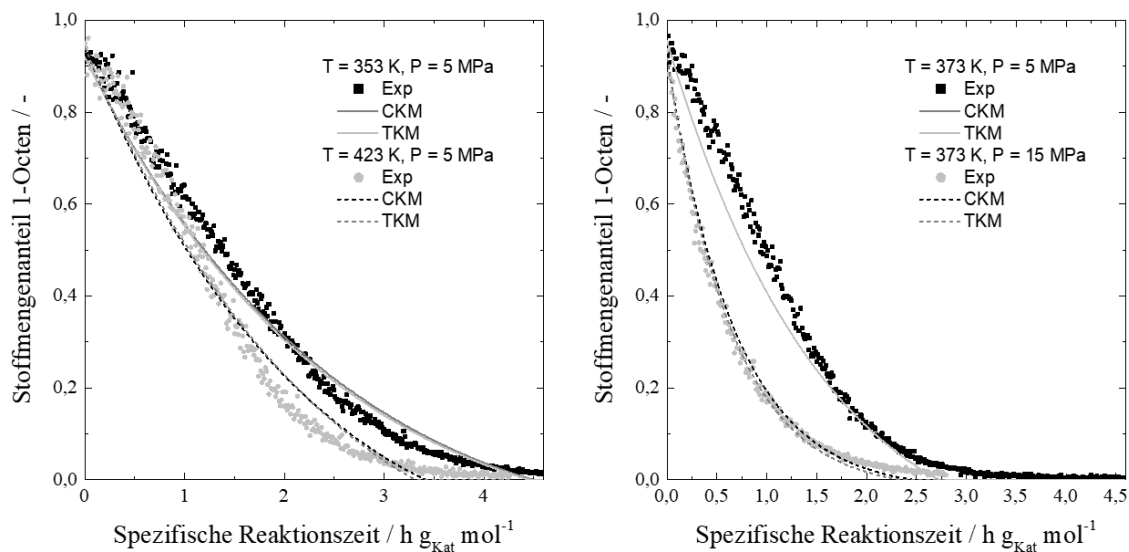


Abbildung 5.5 Vergleich von Modellierung und Experiment für zwei verschiedene Temperaturen und Drücke

Die durch Parameteranpassung (Kap. 4.4) ermittelten Reaktionsparameter sind in Tabelle 5.1 - Tabelle 5.3 gegeben. In den Klammern ist das Konfidenzintervall (95 %) angegeben. Die Standardabweichung zwischen Modell und Experiment beträgt über den gesamten Druck- und Temperaturbereich im Fall des CKM 4,0 % und für das TKM 3,6 %. Die Ergebnisse der Parameterschätzung der Reaktionsordnungen deuten darauf hin, dass diese nicht vom Modell abhängt. Beide Modelle weisen untereinander, im Rahmen der Genauigkeit, keine Unterschiede bezüglich der Reaktionsordnung auf. Große Unterschiede hingegen gibt es bezüglich der Aktivierungsenergien der Hydrierung. Ursache hierfür sind die Unterschiede in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Phasengleichgewichts zwischen TKM und CKM. Das TKM sagt eine höhere Wasserstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch mit zunehmender Temperatur voraus. Das CKM beschreibt das genaue Gegenteil (Kap. 4.2). Da die vorhergesagte Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase direkte Auswirkungen auf die berechnete Reaktionsgeschwindigkeit hat, muss demnach beim CKM die höhere Wasserstofflöslichkeit des TKM durch eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten kompensiert werden. Damit folgt, dass die Aktivierungsenergie, bestimmt über das CKM, größer sein muss als die Aktivierungsenergie, die mittels TKM bestimmt wurde. Dies zeigt sich dann auch in der Aktivierungsenergie der Hydrierung von 1-Octen (CKM: $31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, TKM: $17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der Hydrierung von trans-2-Octen (CKM: $29,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, TKM: $17,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Der theoretisch bestimmte Wert für die Aktivierungsenergie der Hydrierung von 1-Octen liegt bei 21 kJ kmol^{-1} (Battsengel, 2002) und

damit deutlich näher an der Aktivierungsenergie bestimmt mittels TKM. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass das TKM die physikalischen Vorgänge bei der Reaktion besser wiedergibt.

Tabelle 5.1 Reaktionsparameter der Hydrierung von 1-Octen

Modell	k_{01} / mol g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹	E_{a1} / kJ mol ⁻¹	m_1 / -	n_1 / -
CKM	0,0129 (± 0,0001)	31,6 (± 0,6)	0,99 (± 0,01)	1,85 (± 0,02)
TKM	11,7 (± 0,1)	17,5 (± 0,3)	1,0 (± 0,02)	1,85 (± 0,02)

Tabelle 5.2 Reaktionsparameter der Hydrierung von trans-2-Octen

Modell	k_{02} / mol g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹	E_{a2} / kJ mol ⁻¹	m_2 / -	n_2 / -
CKM	0,0156 (± 0,003)	29,5 (± 0,8)	0,99 (± 0,01)	1,85 (± 0,02)
TKM	25,3 (± 0,1)	17,2 (± 0,4)	1,0 (± 0,02)	1,85 (± 0,02)

Tabelle 5.3 Reaktionsparameter der Isomerisierung von 1-Octen

Modell	k_{03} / mol g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹	E_{a3} / kJ mol ⁻¹	m_3 / -
CKM	21,2 (± 0,4)	36,5 (± 0,7)	0,055 (± 0,02)
TKM	51,4 (± 0,5)	39,3 (± 0,1)	0,040 (± 0,004)

Zur Validierung des Versuchsaufbaus wurden die hier mittels CKM ermittelten Reaktionsparameter mit den Ergebnissen von Battsengel (2002) verglichen. Battsengel nutzte einen ähnlichen Katalysator, dieser unterschied sich im Vergleich zu dem in dieser Arbeit verwendeten Katalysator lediglich im Pelletdurchmesser. Den Pelletdurchmesser variierte Battsengel zwischen 0,04 mm und 0,7 mm und konnte zeigen, dass Porendiffusion nur bei Durchmessern kleiner 0,1 mm vernachlässigbar ist. Für größere Durchmesser zeigt sich eine Abnahme der Reaktionskonstanten mit steigender Katalysatorgröße. Die Daten von Battsengel

lassen sich auch auf Pelletdurchmesser von 1,6 mm extrapolieren, so dass ein näherungsweise Vergleich möglich ist. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Aktivierungsenergie ($30,8 \text{ kJ kmol}^{-1}$ bei Battsengel zu $31,6 \text{ kJ kmol}^{-1}$ in dieser Arbeit). Weiterhin ist die ermittelte Reaktionsordnung bezüglich 1-Octen identisch. Die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff unterscheidet sich jedoch (1 bei Battsengel, 1,85 in dieser Arbeit). In weiterer Literatur (Angulo und Bouwman, 2001, Reynders, 2011) wird die Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff mit 0 – 1 angegeben. Allen Arbeiten ist gemein, dass sie nur einen Druckbereich von bis zu 5 MPa beschreiben. Ausgehend hiervon wurde die gemachten Experimente in zwei Druckbereiche mit einer Spanne von jeweils 5 MPa unterteilt ($5 \text{ MPa} - 10 \text{ MPa}$ und $10 \text{ MPa} - 15 \text{ MPa}$). Für beide so gewählten Druckbereiche konnte gezeigt werden, dass eine Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff von 1 die Reaktionsverläufe sehr gut beschreibt (mit dann jeweils unterschiedlichen Reaktionskonstanten). Jedoch führt eine Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff von 1 angewandt auf den gesamten Druckbereich von $5 \text{ MPa} - 15 \text{ MPa}$ zu erheblichen Abweichungen von Experiment und Modell. Daher ist eine Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoffs von 1,85 nötig, um den gesamten untersuchten Druckbereich zu beschreiben.

Battsengel (2002) hat Experimente insgesamt bei niedrigeren Drücken durchgeführt, so dass eine Überschneidung des experimentell untersuchten Wertebereichs mit dieser Arbeit nur bei 373 K und 5 MPa gegeben ist. Da Battsengel kein thermodynamisches Kinetikmodell verwendet hat, wird deshalb die Reaktionskonstante für obigen Arbeitspunkt nur mit dem CKM verglichen. Diese stimmen sehr gut überein, $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Battsengel zu $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in dieser Arbeit. Zusammenfassend ist der Vergleich der Reaktionsparameter ermittelt von Battsengel zu den in dieser Arbeit gefundenen Reaktionsparametern für das CKM in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4 Vergleich der ermittelten Reaktionsparameter

	Battsengel (2002)	Diese Arbeit (CKM)
Reaktionsordnung 1-Octen	1	0,99
Reaktionsordnung Wasserstoff	1	1,85
Aktivierungsenergie / kJ mol ⁻¹	30,8	31,6
Reaktionskonstante ⁵ / mol g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹	6,3 · 10 ⁻⁴	6,8 · 10 ⁻⁴

Die Untersuchung der Hydrierung von 1-Octen hat die Anwendbarkeit von Raman-Spektroskopie zur Messung von Hochdruck-Hydrierkinetiken gezeigt. Der Versuchsaufbau konnte erfolgreich validiert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sich die Bildung von Isomeren mittels Raman-Spektroskopie beobachten lässt. Die gefundenen Reaktionsparameter stimmen sehr gut mit der Literatur überein.

5.2 Hydrierung von Toluol

Als Modellstoffsystem für homocyclische LOHC wurde die Hydrierung von Toluol zu Methylcyclohexan untersucht. Für dieses Stoffsystem wurde auch der Einfluss des verwendeten thermodynamischen Modells auf die berechneten Reaktionsparameter betrachtet. Zum einen wurde der Einfluss unterschiedlicher g^E -Modelle und damit verschiedener Beschreibungen des thermodynamischen Phasengleichgewichts (Kap. 4.2) auf die Reaktionsparameter untersucht. Zum anderen wurden die Ergebnisse der ermittelten Reaktionsparameter von CKM und TKM mit den Ergebnissen durch die Modellierung mittels Henry-Faktor verglichen. Dabei entspricht die Beschreibung der Wasserstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch mittels Henry-Faktor der realen Wasserstoffkonzentration (Kap. 4.2). Zur Durchführung der Experimente wurde der gleiche Katalysator wie bei der Hydrierung von 1-Octen verwendet. Zur Modellierung wurde das in Abbildung 2.4 abgebildete Reaktionsnetzwerk angenommen.

Die Hydrierung von Toluol wurde in insgesamt 39 Experimente, in einem Temperaturbereich von 373 K – 473 K, einem Druckbereich von 5 MPa – 20 MPa und bei einer Variation der

⁵ Die Unterschiede in der Reaktionskonstanten aufgrund der unterschiedlicher Reaktionsordnungen von Wasserstoff wurden herausgerechnet.

Katalysatormasse zwischen 0,52 g – 5,2 g untersucht. Wie schon bei 1-Octen wurden vorab Experimente mit verschiedenen Rührerdrehzahlen und unterschiedlichen Katalysatormengen durchgeführt, um eine Stofftransportlimitierung (von der Gasphase in die Bulkphase) der Reaktionskinetik auszuschließen (Wein, 2015). Alle 15 s wurden Raman-Spektren zur Konzentrationsbestimmung des Reaktionsgemischs aufgenommen. Aufgrund der höheren Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung wurden die Spektren mittels multivariater Datenanalyse ausgewertet (Kap. 4.3). Die gute Übereinstimmung zwischen der mittels Raman-Spektroskopie und GC ermittelten Stoffmengenkonzentration (Abbildung 4.10) spiegelt auch Abbildung 5.6 wider. Hier ist eine sehr gute Übereinstimmung des mit Raman-Spektroskopie ermittelten Konzentrationsverlauf mit den im GC bestimmten Stoffmengenkonzentrationen zu sehen (Standardabweichung 0,3 mol %).

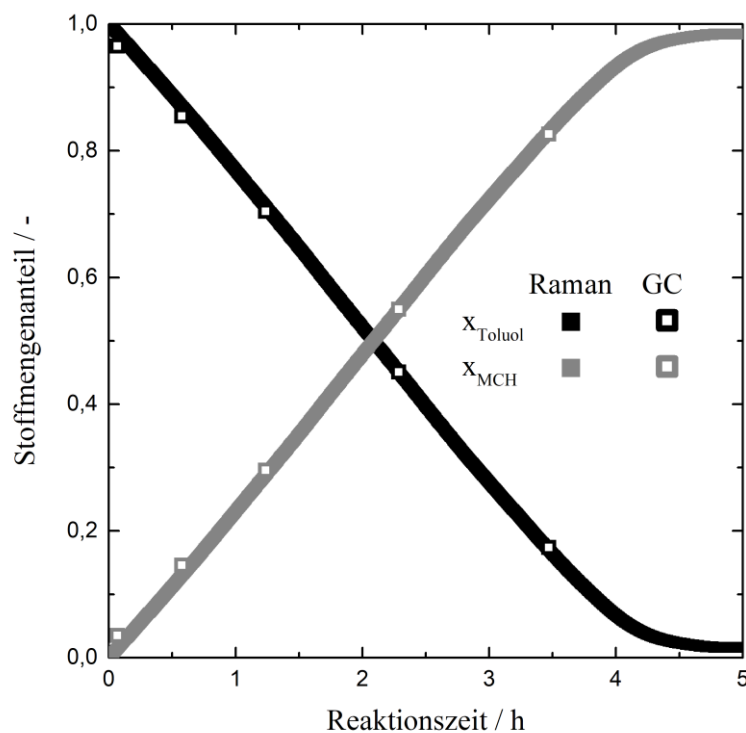


Abbildung 5.6 Reaktionsfortschritt gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC

($T = 423 \text{ K}$, $P = 5 \text{ MPa}$)

Als Intermediate wurden in den Experimenten 1-Methyl-1-Cyclohexen und 4-Methyl-1-Cyclohexen mittels GC nachgewiesen. Dabei lag die maximale Stoffmengenkonzentration von 4-Methyl-1-Cyclohexen bei 0,08 mol% und für 1-Methyl-1-Cyclohexen bei 1,0 mol%. Diese Konzentrationsanteile wurden bei Temperaturen oberhalb von 423 K gemessen. Bei niedrigeren Temperaturen lag die Konzentration der

Zwischenprodukte nahe oder unterhalb der Detektionsgrenze des GC. Andere Zwischenprodukte konnten weder mit GC noch mit Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Konzentration wurde die Bildung der Zwischenprodukte bei der Bestimmung der Reaktionsparameter vernachlässigt. Somit vereinfacht sich das Reaktionsnetzwerk (Abbildung 2.4).

Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf von drei ausgewählten Experimenten und dazu die Ergebnisse der Modellierung mit den vier verschiedenen Modellen (CKM, TKM: UNIFAC, COSMO-RS, Henry). In der Abbildung ist zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wie zu erwarten mit steigender Temperatur und steigendem Druck zunimmt. Weiterhin ist in Abbildung 5.7 zu erkennen, dass es subjektiv keinen Unterschied in der Güte der Beschreibung zwischen den Modellen gibt. Alle Modelle beschreiben den Reaktionsverlauf gleich gut. Weiterhin fällt auf, dass der Reaktionsverlauf bei hohen Umsätzen relativ scharf abknickt und somit die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich abnimmt. Dieses Verhalten wurde auch schon von Toppinen et al. (1996) bei niedrigeren Drücken und niedrigeren Temperaturen beobachtet (Kap. 2.4.2). Die Modelle beschreiben das scharfe Abknicken nicht, da die mathematische Form des Potenzansatzes die Abbildung dieses Verlaufs nicht erlaubt. Toppinen führt dieses Verhalten auf eine Änderung der Reaktionsordnung bezüglich Toluol von nahe 0 auf 1 zurück. In der Literatur wird die Reaktionsordnung zumeist mit 0 bzw. nahe 0 angegeben. Auch konnte das in der Literatur (Kap. 2.4.2) beschriebene Phänomen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei geringen Umsätzen niedriger ist als bei mittleren Umsätzen beobachtet werden (Abbildung 5.7).

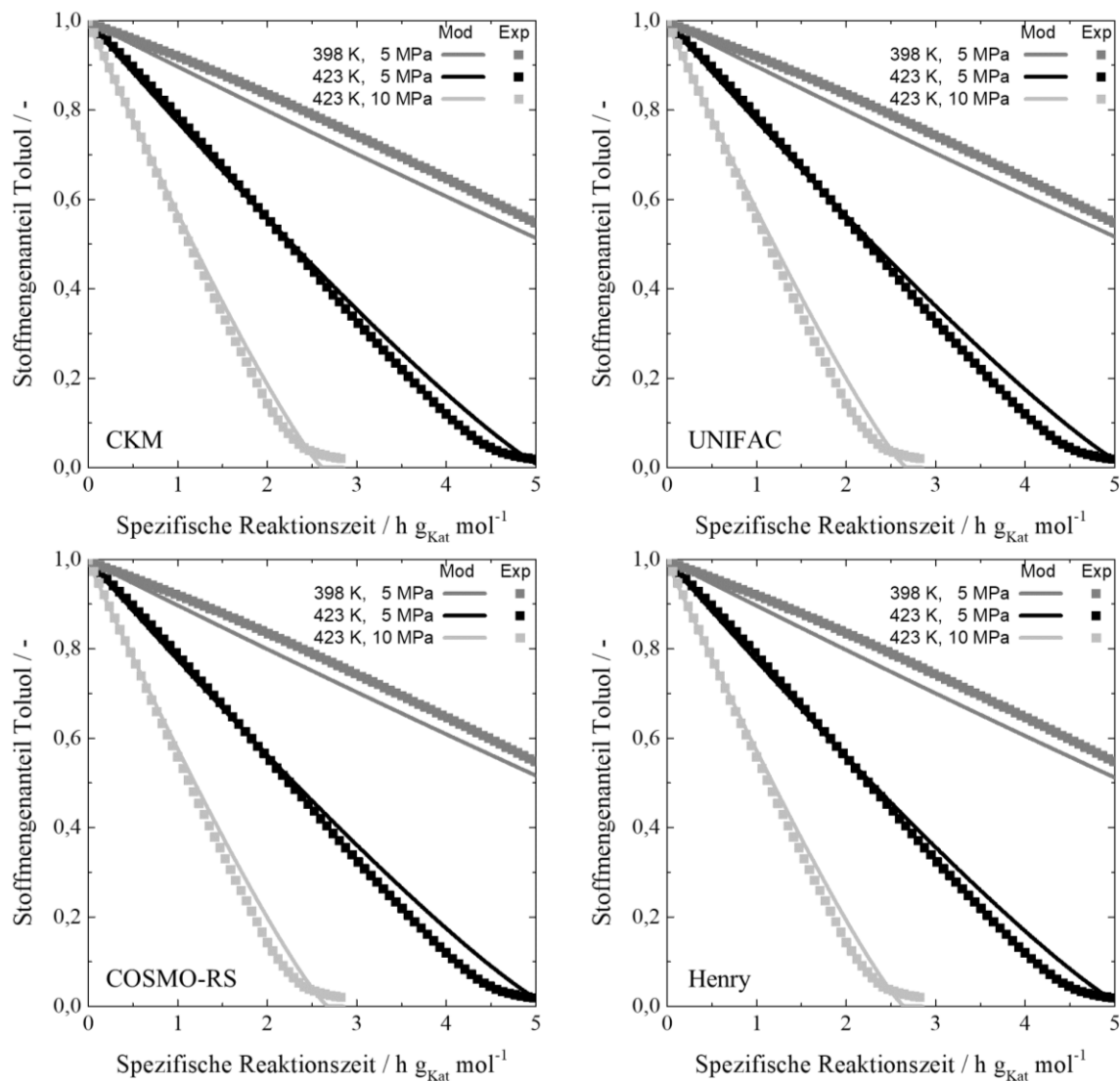


Abbildung 5.7 Temperatur- und Druckabhängigkeit der Hydrierung von Toluol und Vergleich der unterschiedlichen Modelle

Abbildung 5.8 zeigt das Arrhenius Diagramm der Hydrierung von Toluol. Für die dargestellten Punkte wurde das jeweilige Experiment einzeln simuliert und so die optimale Reaktionskonstante des jeweiligen Experiments bestimmt. Die Gerade gibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mittels Arrheniusansatz (Gleichung 4.10) wieder. Die Parameter der Arrheniusgleichung wurden dabei über die Parameteranpassung aller Experimente bestimmt. Zu sehen ist, dass die Temperaturabhängigkeit von allen Modellen sehr gut wiedergegeben wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass es Unterschiede zwischen den Modellen gibt, wobei die Ergebnisse der beiden Modelle UNIFAC und COSMO-RS nahezu identisch sind und die Geraden aufeinanderliegen. Die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten sind nicht miteinander vergleichbar, da

diese aufgrund anderer Faktoren (u. a. Partialdruck gegenüber Aktivität) im Potenzansatz zustande kommen und daher unterschiedliche Einheiten haben. Stattdessen miteinander verglichen werden kann die Steigung über die Temperatur. Diese entspricht der Aktivierungsenergie. Der Vergleich zeigt, dass die Steigungen und damit die Aktivierungsenergien, die unter der Verwendung der Modelle UNIFAC, COSMO-RS und Henry ermittelt wurden, fast identisch sind. Die Steigung des idealen Modells (CKM) weicht hingegen deutlich ab. Dies spiegelt sich auch in den Werten der Aktivierungsenergie (Tabelle 5.5) wider. Wie zuvor erläutert kann davon ausgegangen werden, dass die Modellierung mittels Henry-Faktoren das reale Phasenverhalten am genauesten beschreibt. Dies liegt daran, dass neben den auch bei der Modellierung mit den Modellen UNIFAC und COSMO-RS berücksichtigten VLEs, zusätzlich das GLE für Wasserstoff beschrieben wird. Mittels der Modelle UNIFAC und COSMO-RS wird das GLE nur näherungsweise über Partialdruck, Fugazitätskoeffizient und Referenzfugazität (Kap. 4.4.2) beschrieben. Das CKM beschreibt die VLEs von Toluol und Methylcyclohexan lediglich über die Raoult'sche Näherung. Dies hat, wie bereits im Kapitel 5.1 erwähnt, zur Folge, dass das CKM eine sinkende Wasserstofflöslichkeit bei Temperaturzunahme beschreibt, während das TKM eine steigende Wasserstofflöslichkeit beschreibt. Real steigt unter den Reaktionsbedingungen die Wasserstofflöslichkeit mit Zunahme der Temperatur (Abbildung 4.2), und zeigt damit das vom TKM beschriebene Verhalten. Daraus folgt, dass das CKM eine zu hohe Aktivierungsenergie angibt, da hiermit auch die Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch kompensiert werden muss. Weiterhin legen die Ergebnisse nahe, dass die beim TKM getroffenen Näherungen zur Beschreibung der Wasserstofflöslichkeit, die Temperaturabhängigkeit dieser gut wiedergibt, und damit auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

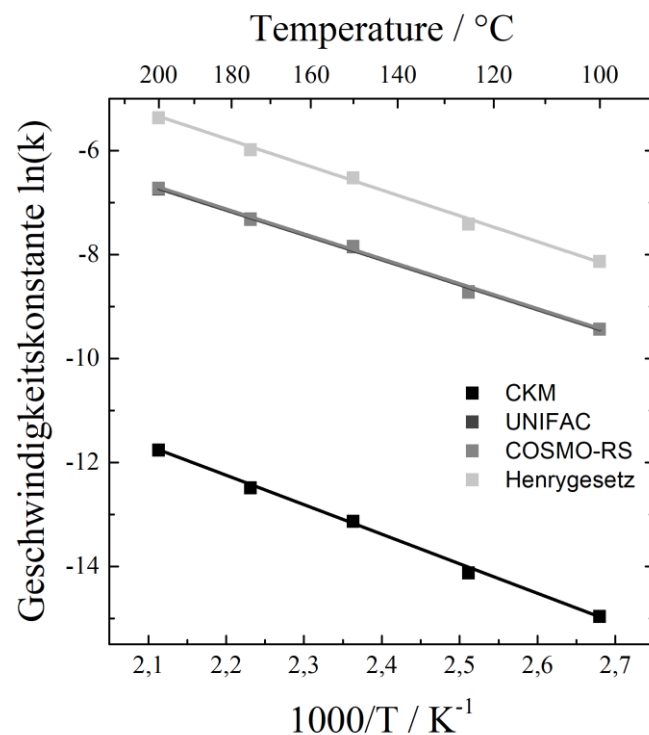


Abbildung 5.8 Arrhenius Diagramm für die Hydrierung von Toluol für die verschiedenen Modelle

Die Reaktionsparameter wurden über die Minimierung der Standardabweichung angepasst. Dies hat zum Vorteil, dass alle Experimente, unabhängig von der Anzahl der Messpunkte, gleichgewichtet in die Parameterbestimmung eingehen. Die so ermittelten Reaktionsparameter sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die Zahlen in Klammern beschreiben dabei das 95 %-Konfidenzintervall. Werden die gefundenen Reaktionsparameter mit der Literatur (Tabelle 2.1) verglichen, so ist eine gute Übereinstimmung zu sehen. Die Aktivierungsenergie bestimmt von Rautanen et al. (2000) von $47,5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ stimmt mit der hier gefundenen Aktivierungsenergie von $47,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ gut über ein. Nennenswerte Abweichungen gibt es jedoch bei der Aktivierungsenergie zwischen der Arbeit von Toppinen et al. (1996) und dieser. Dies liegt daran, dass Toppinen eine gemeinsame Aktivierungsenergie für die Hydrierung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Cumol ermittelte. Während diese Aktivierungsenergie die Temperaturabhängigkeit von Benzol, Ethylbenzol und Cumol gut beschreibt, zeigt sich bereits in der Arbeit von Toppinen eine erhebliche Abweichung bezüglich der Beschreibung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit von Toluol. Die in dieser Arbeit konkret bestimmte Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff stimmt mit dem in der Literatur prognostizierten Wert ($n_{\text{H}_2} < 1$) überein (Toppinen et al., 1996, Rautanen et al., 2000). Die berechnete Standardabweichung s zwischen Modell und Experiment ist für alle Modelle

identisch. Das heißt, alle Modelle geben den experimentellen Verlauf mit den gefundenen Parametern gleich gut wieder. Zwischen den Modellen UNIFAC, COSMO-RS und Henry auf der einen Seite und dem idealen Modell auf der anderen Seite kommt es wie erläutert einzig zu einer Verschiebung in der Beschreibung der physikalischen Effekte der Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Tabelle 5.5 Reaktionsparameter der Hydrierung von Toluol

Modell	k_0 / mol g _{Kat} ⁻¹ s ⁻¹	E_{a1} / kJ mol ⁻¹	m / -	n / -	s /mol%
Ideal	1,28 (± 0,04)	47,2 (± 0,1)	0,14 (± 0,01)	0,91 (± 0,01)	3,0
COSMO-RS	34,7 (± 1,3)	40,3 (± 0,1)	0,16 (± 0,01)	0,87 (± 0,01)	3,0
UNIFAC	33,8 (± 1,2)	40,2 (± 0,1)	0,15 (± 0,01)	0,87 (± 0,01)	3,0
Henry	165 (± 6)	40,1 (± 0,1)	0,15 (± 0,01)	0,88 (± 0,01)	3,0

5.3 Hydrierung von N-Ethylcarbazol

Als Vertreter der heterozyklischen Kohlenwasserstoffe wurde die Hydrierung von N-Ethylcarbazol (H0-NEC) zu Perhydro-N-Ethylcarbazol (H12-NEC) untersucht. Hierfür wurde ein kommerzieller Ru/Al₂O₃ Katalysator verwendet. Die experimentelle Untersuchung des Stoffgemischs erforderte eine Erweiterung des ursprünglichen Versuchsaufbaus. Dabei liegen die meisten Umbauten darin begründet, dass H0-NEC unter Umgebungsbedingungen als Feststoff vorliegt. So wurde eine Kühlfalle installiert, um gezielt NEC aus der Abluft zu kondensieren und ein Verstopfen der Abluftleitung zu vermeiden. Die Abluft bis zur Kühlfalle wurde dazu beheizt, genauso wie das Probeentnahmesystem, um sicherzustellen, dass kein H0-NEC an ungewünschten Stellen kondensiert oder ausfriert. Die Sicherheitstechnik hierzu wurde auf Dauerversuche ohne Beaufsichtigung ausgelegt. Die einzige Umbaumaßnahme mit Einfluss auf die Reaktionskinetik ist die Verwendung eines zweiten Katalysatorkorbs. Durch den zweiten Katalysatorkorb konnte die Menge an Katalysator erhöht werden. Voruntersuchungen und Hinweise aus der Literatur (Eblagon, 2011, Sotoodeh, 2011) hatten

gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Autoklaven sehr niedrig ist im Vergleich zu der Hydrierung von 1-Octen und Toluol. Trotz zweitem Katalysatorkorb lag die Versuchsdauer noch zwischen 30 h und 140 h. Die Versuche wurden ohne Unterbrechung durchgeführt. Während der gesamten Versuchszeit wurden Raman-Spektren aufgezeichnet und somit die Aufzeichnung des Reaktionsverlaufs sichergestellt. Soweit bekannt ist dies die erste Arbeit, die den Reaktionsverlauf der Zwischenprodukte der Hydrierung von H0-NEC in der Schmelze kontinuierlich verfolgt. Ye et al. (2011), Wan et al. (2012), Eblagon (2011) haben zwar die Hydrierung von NEC ohne die Anwesenheit eines Lösungsmittels untersucht, aber nur die Wasserstoffaufnahme über der Zeit protokolliert. Einzig für die Reaktionsbedingungen bei 403 K und 7 MPa hat Eblagon et al. (2012) einen zeitlichen Verlauf der Reaktionsprodukte aufgezeichnet. Hierfür wurde allerdings die Reaktion mehrfach durchgeführt und zu verschiedenen Zeiten abgebrochen, um dann die Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu bestimmen. Zur Modellierung wurde das in Abbildung 2.5 dargestellte Reaktionsnetzwerk angenommen.

Zur Bestimmung der Stoffmengenkonzentration wurden vier separate Raman-Spektren akkumuliert. Jedes dieser Raman-Spektren hatte eine Aufnahmezeit von 4 s, wobei für die Aufnahme eines Raman-Spektrums aufgrund des groß gewählten Raman-Shift-Bereichs von 265 nm – 1700 nm das optische Gitter (Monochromator) gedreht werden musste. Dadurch ergibt sich eine Gesamtaufnahmezeit von etwa 30 s für ein akkumuliertes Raman-Spektrum. Zusätzlich wurden bei einigen Versuchen Proben gezogen und diese mittels Gaschromatographie analysiert. Abbildung 5.9 zeigt beispielhaft den gemessenen Reaktionsverlauf bei 398 K und 7,5 MPa. Der Vergleich zwischen der ermittelten Stoffmengenkonzentration mittels Raman-Spektroskopie und GC zeigt eine gute Übereinstimmung. Einzig bei größeren Anteilen von H8-NEC zeigen sich Abweichungen. Dieses Phänomen zeigt sich über alle Versuche und liegt an der Instabilität von H8-NEC bei der GC-Auswertung (Kapitel 4.3.2). Daher sind die mittels Raman-Spektroskopie ermittelten Konzentrationen zu bevorzugen.

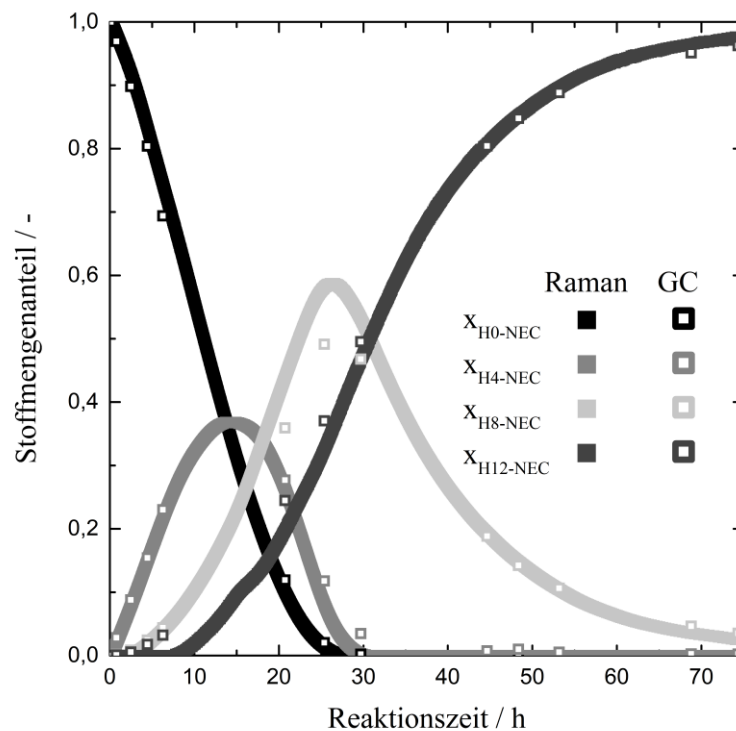


Abbildung 5.9 Reaktionsfortschritt der Hydrierung von NEC gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC ($T = 398 \text{ K}$, $P = 7,5 \text{ MPa}$)

Die Hydrierung von N-Ethylcarbazol (H0-NEC) zu Perhydro-N-Ethylcarbazol (H12-NEC) wurde in einem Temperaturbereich von 398 – 473 K und einem Druckbereich von 3 -15 MPa untersucht. Die Katalysatormasse wurde dabei zwischen 9,8 – 13,4 g variiert. Bei den Experimenten wurden neben den in Abbildung 2.5 dargestellten Zwischenprodukten auch das Intermediat Hexahydro-N-Ethylcarbazol (H6-NEC) mittels GC nachgewiesen. Die maximal gemessene Stoffmengenkonzentration lag bei 0,8 mol% und damit unterhalb der Nachweisgrenze der Raman-Spektroskopie. Dies ist im Einklang mit der Literatur (Eblagon, 2011). Neben den Komponenten H0-, H4-, H6-, H8- und H12-NEC deuteten die Ergebnisse der GC-Analyse auf die Anwesenheit weiterer Komponenten hin. Zur Identifikation der Komponenten wurden die Proben zusätzlich mit GC-MS⁶ analysiert. Der Nachweis der Nebenprodukte erfolgte anhand der molaren Masse, dem Isotopenverhältnis und einem Vergleich der gemessenen Massenspektren mit der Literatur (Frey, 2016). Tabelle 5.6 zeigt die Stoffmengenkonzentration an Nebenprodukten bei Versuchsende in Abhängigkeit der Temperatur. Dabei zeigt sich, dass diese Konzentration und damit auch die Selektivität der Reaktion stark temperaturabhängig ist. Zunächst wurden die Proben auf eine Abspaltung der

⁶ Die GC-MS-Spektren von H6-NEC, H12-Methylcyclohexan und Bicyclohexyl befinden sich im Anhang.

Ethylgruppe untersucht. Durch die Abspaltung entsteht Carbazol. Diese Nebenreaktion wurde erwartet, da diese auch Eblagon (2010a, 2010b, 2011, 2012) und Sotoodeh (2009, 2010, 2011, 2012) feststellten. Zusätzlich zu Carbazol, dem Hauptzersetzungsprodukt, konnten weitere Nebenkomponenten nachgewiesen werden. So wurde auch die Bildung von N-Methylcarbazol bestätigt. Der sichere Nachweis gelang allerdings nur für das vollhydrierte Perhydro-N-Methylcarbazol. Weiterhin konnte in dem Experiment bei 473 K Bicyclohexyl nachgewiesen werden und damit die Abspaltung der gesamten Amingruppe. Insgesamt bildeten sich bei der Reaktion bei 473 K mehr als 3 % Nebenprodukte. Die Nebenprodukte lassen sich zwar auch dehydrieren, dass aber die vom Department of Energy (DOE) geforderte Zyklenstabilität von 15.000 Zyklen (Satyapal et al., 2007) eingehalten werden kann ist zumindest bei einer Reaktionstemperatur von 473 K aufgrund der vermehrten Bildung von Neben- und Zersetzungsprodukten unwahrscheinlich.

Tabelle 5.6 Stoffmengenkonzentration der gefundenen Nebenkomponenten bei Reaktionsende (Frey, 2016)

Temperatur / K	Carbazol / %	Methylcarbazol / %	Bicyclohexyl / %
398	0,5	0	0
423	0,8	0	0
448	1,6	0,1	0
473	2,5	0,5	0,1

Abbildung 5.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hydrierung von N-Ethylcarbazol bei 7,5 MPa. Aufgetragen ist dabei der Reaktionsverlauf der Spezies H0-, H4-, H8- und H12-NEC bei Temperaturen von 398 K – 473 K. Wie zu erwarten ist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu erkennen. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur die maximale Stoffmengenkonzentration an H4-NEC stark zunimmt und sich der Maximalwert zu kürzeren Zeiten hin verschiebt. Mit steigender Temperatur steigt auch die maximale Konzentration an H8-NEC zunächst leicht an, bei einer Temperatur von 473 K kehrt sich dies allerdings um. Hier liegt die maximale Konzentration unterhalb derer bei 448 K. Außerdem fällt in Abbildung 5.10 auf, dass sich bei den Temperaturen von 448 K und 473 K die Reaktionsverläufe sowohl von H8-NEC als auch von H12-NEC gegen Versuchsende schneiden. In beiden Versuchen waren Temperatur und Druck

konstant. Eine zu diesem Zeitpunkt einsetzende Stofftransportlimitierung von der Gasphase in die Flüssigphase kann ausgeschlossen werden. Zum einen ist der Wasserstoffverbrauch zu diesem Zeitpunkt bereits gering im Vergleich zum Reaktionsstart, zum anderen erhöht sich die Wasserstofflöslichkeit mit zunehmender Temperatur. Insgesamt ist die Hydrierung bei 473 K kaum schneller als bei 443 K. Aufgrund der stark abfallenden Reaktionsgeschwindigkeit bei 473 K gegen Versuchsende wurde diese Reaktion bereits bei einem Stoffmengenanteil von etwa 90 % H12-NEC abgebrochen. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten oberhalb von 443 K wurde auch von anderen Autoren (Eblagon et al., 2010a, Sotoodeh, 2011, Ye et al., 2011, Wan et al., 2012) festgestellt. Dies wird von allen Autoren auf eine Abnahme der Katalysatoraktivität zurückgeführt. Ursächlich für diese Desaktivierung des Katalysators könnten die in dieser Arbeit gefundenen Nebenprodukte, insbesondere die durch Abspaltung der Stickstoffgruppe entstandenen Amine, sein. Das Phänomen konnte allerdings nicht näher untersucht werden, da es nur bei der erhöhten Temperatur von 473 K auftrat und auch nur hier die Bildung von Bicyclohexyl nachgewiesen werden konnte. Allerdings ist in der Literatur die Desaktivierung von auf Platinmetallen basierenden Katalysatoren bei der Hydrierung durch den Einfluss von Aminen bekannt (Volf und Pašek, 1986).

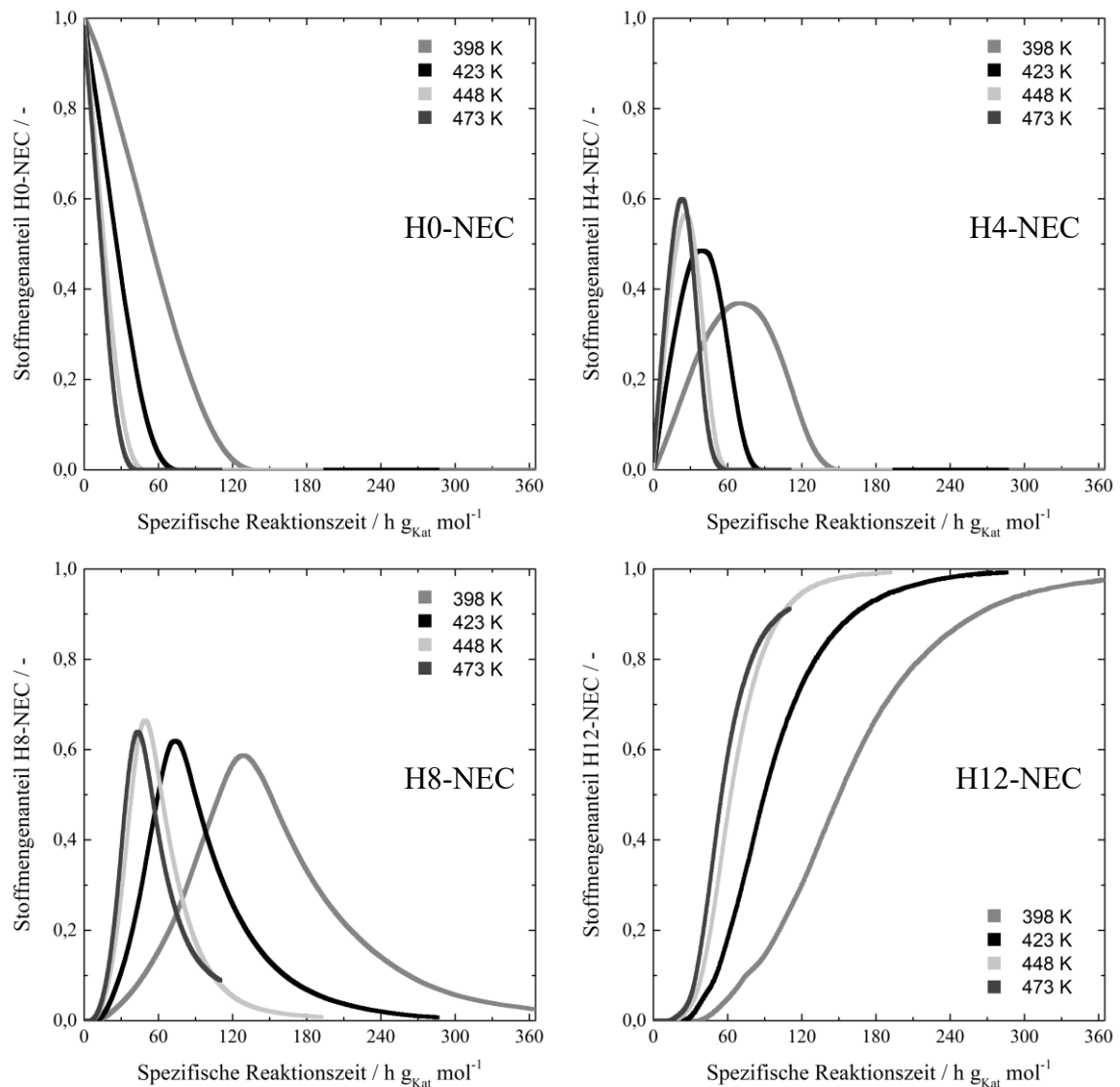


Abbildung 5.10 Temperaturabhängigkeit der Hydrierung von N-Ethylcarbazol bei 7,5 MPa

Weiterhin wurde die Hydrierung von N-Ethylcarbazol in einem Bereich von 3 – 15 MPa untersucht. In Abbildung 5.11 ist die Druckabhängigkeit der Hydrierung von N-Ethylcarbazol bei 423 K dargestellt. Darin ist die erwartete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zu sehen. Ferner zeigt sich auch, dass die maximale Stoffmengenkonzentration an Zwischenprodukte H4-NEC und H8-NEC mit zunehmendem Druck deutlich abnimmt. Dies liegt an der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch die Zwischenprodukte schneller weiter reagieren. Im Verlauf der Bildung von H12-NEC bei 3 MPa ist ein Knick zu erkennen. Bei diesem Knick handelt es sich um einen Messfehler bei der Aufzeichnung der Raman-Spektren. Hierdurch kommt es zu einer Verschiebung der Stoffmengenanteile von H4-NEC und H12-NEC für einen Zeitraum von ca. 70 h $g_{\text{Kat}} \text{ mol}^{-1}$.

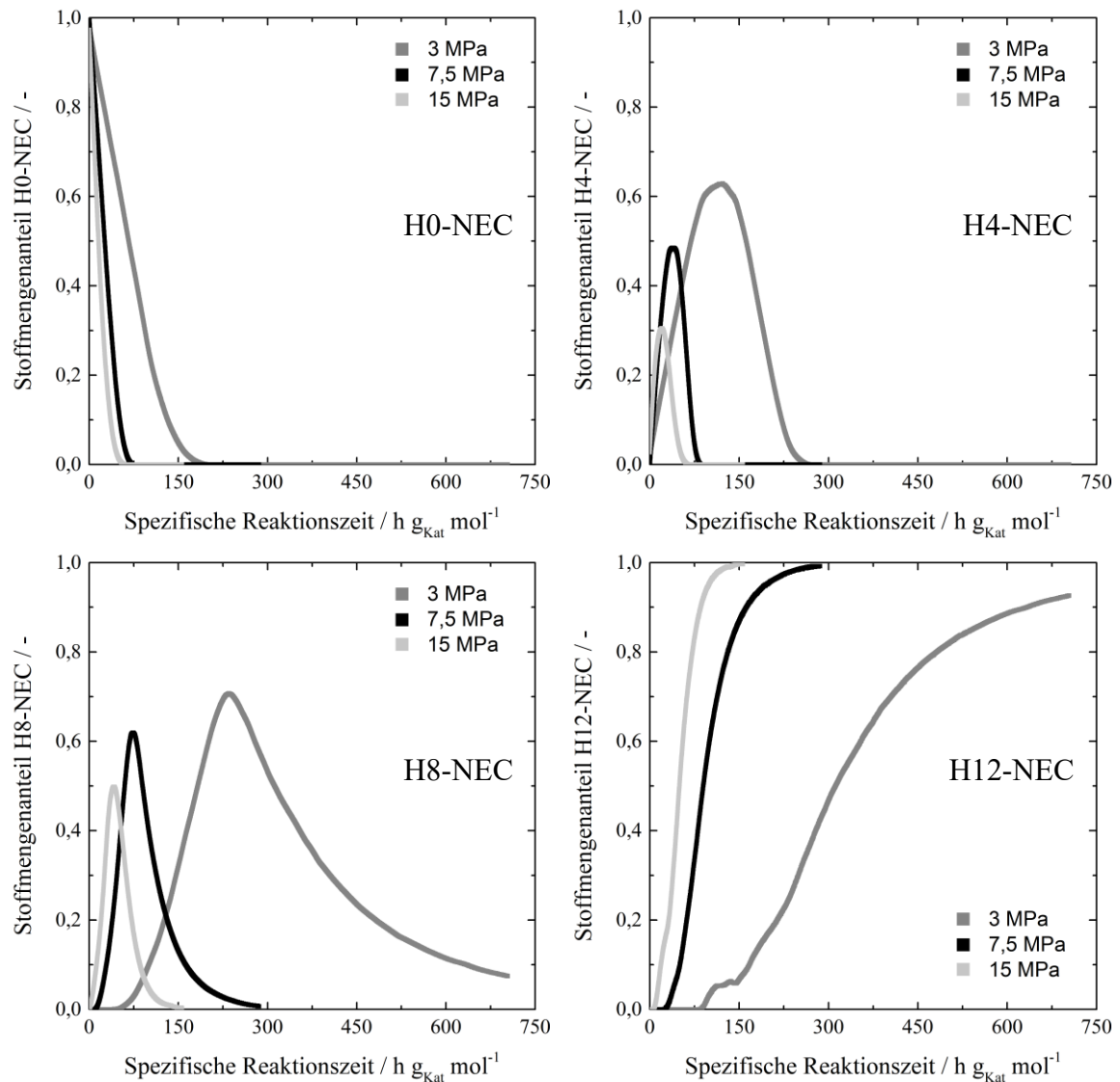


Abbildung 5.11 Druckabhängigkeit der Hydrierung von N Ethylcarbazol bei 423 K

Neben dem Reaktionsverlauf der vier Hauptkomponenten wurde auch der Reaktionsverlauf der drei Isomere von H12-NEC untersucht. Hierfür wurde die Raman-Spektroskopie auch dahingehend kalibriert, die Konzentration der einzelnen Isomere im Reaktionsgemisch zu bestimmen (Kapitel 4.3.2). Abbildung 5.12 zeigt den mit Raman-Spektroskopie gemessenen Reaktionsverlauf der Isomere H12A-NEC, H12B-NEC und H12C-NEC. Es ist zu sehen, dass die Messdaten gut mit den Ergebnissen des GC übereinstimmen und damit der Reaktionsverlauf der Isomere von H12-NEC mittels Raman-Spektroskopie gut verfolgt werden kann. Einzig am Versuchsende zeigen sich leichte Abweichungen. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen des GC und der Raman-Spektroskopie betragen im Mittel 3,3 mol % (Tabelle 4.5)

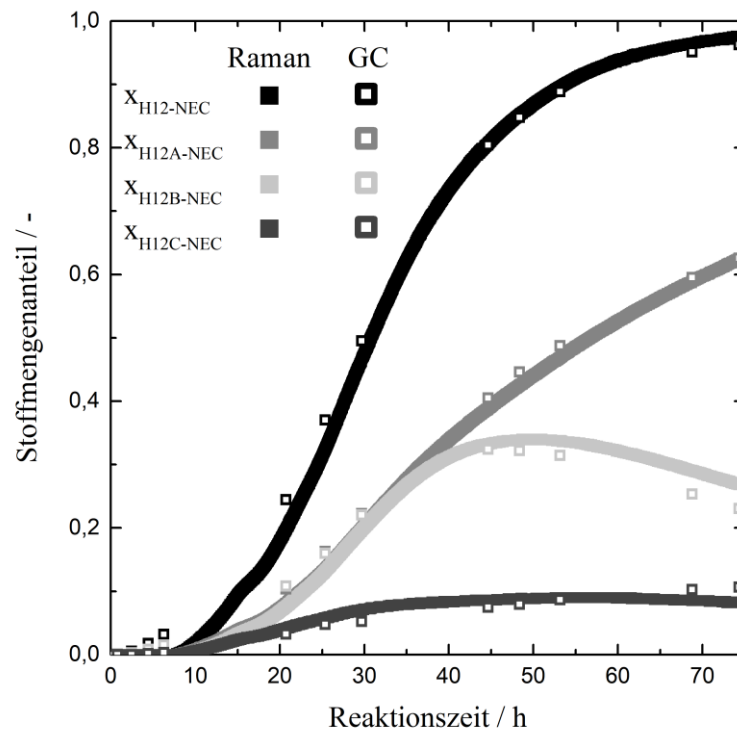


Abbildung 5.12 Reaktionsverlauf der Isomere von H12-NEC gemessen mit Raman Spektroskopie im Vergleich zu GC ($T = 398 \text{ K}$, $P = 7,5 \text{ MPa}$)

Abbildung 5.13 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Bildung der drei Isomere bei $7,5 \text{ MPa}$. Dabei ist zu erkennen, dass H12A-NEC das hauptsächlich gebildete Isomer ist. Weiterhin ist neben der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu sehen, dass bei einer Temperatur von 398 K deutlich mehr H12B-NEC gebildet wird als bei höheren Temperaturen. Dies deutet darauf hin, dass die Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC stark temperaturabhängig ist. Durch diese Isomerisierung durchläuft der Konzentrationsverlauf von H12B-NEC ein Maximum. Die Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC ist auch von Eblagon et al. (2012) im Lösungsmittel Cyclohexan beobachtet worden. Weiterhin zeigt sich, dass auch die Konzentration an H12C-NEC ein Maximum zu durchlaufen scheint, also auch eine Isomerisierung von H12C-NEC stattfindet.

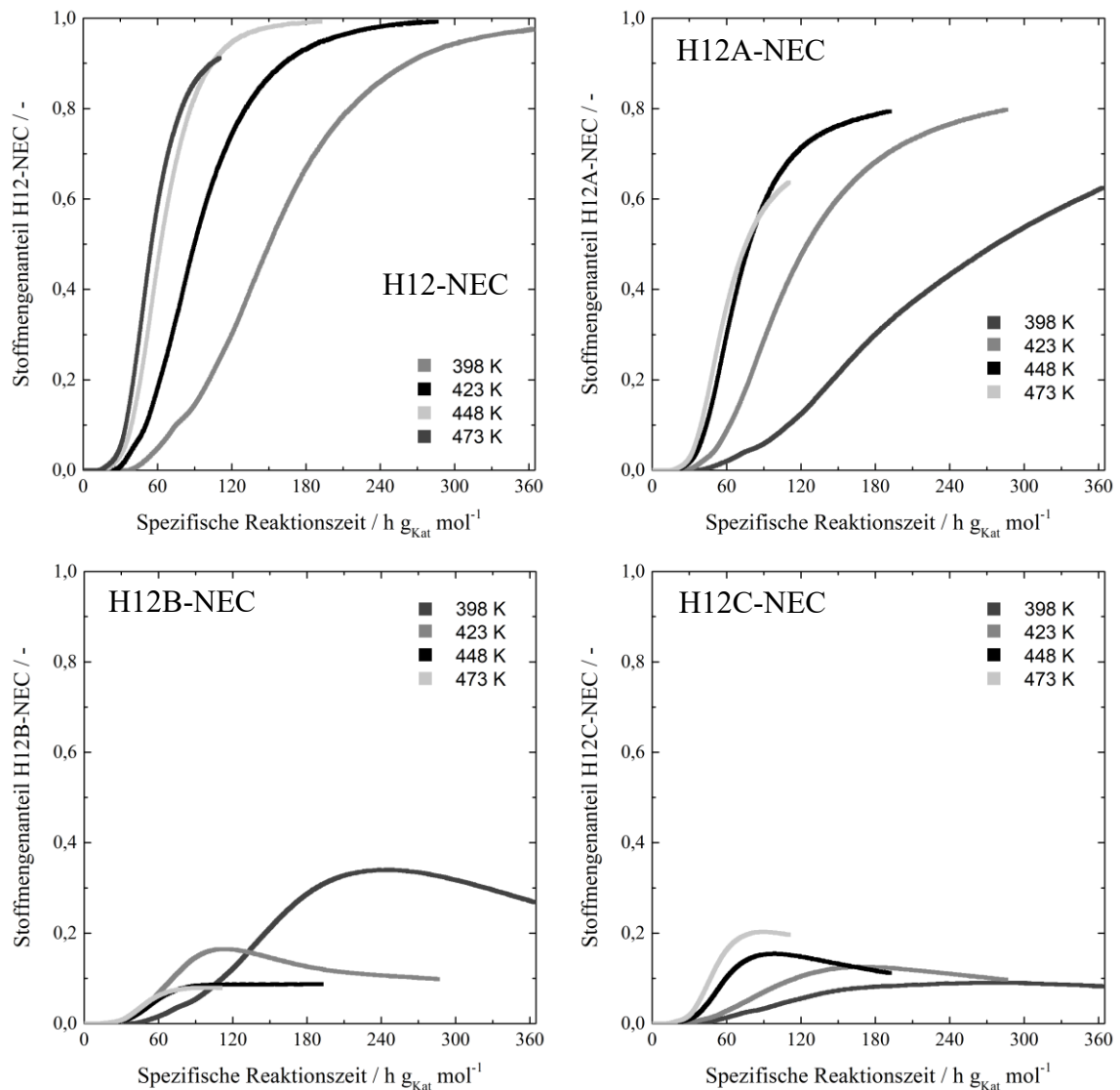


Abbildung 5.13 Temperaturabhängiger Reaktionsverlauf der Bildung der H12-Isomere bei 7,5 MPa

In Abbildung 5.14 ist die Druckabhängigkeit der Bildung der drei Isomere dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Druck zunimmt. Darüber hinaus zeigt Abbildung 5.14, dass das Maximum des Konzentrationsverlaufs von H12B-NEC sich mit Zunahme des Drucks erhöht. Insbesondere fällt auf, dass bei einem Druck von 15 MPa die maximale Konzentration an H12B-NEC sehr viel größer ist als bei den anderen Versuchen. Zwischenzeitlich ist diese sogar größer als die Konzentration von H12A-NEC. Für H12C-NEC gilt das gegenteilige Verhalten, die maximale Konzentration fällt mit zunehmendem Druck.

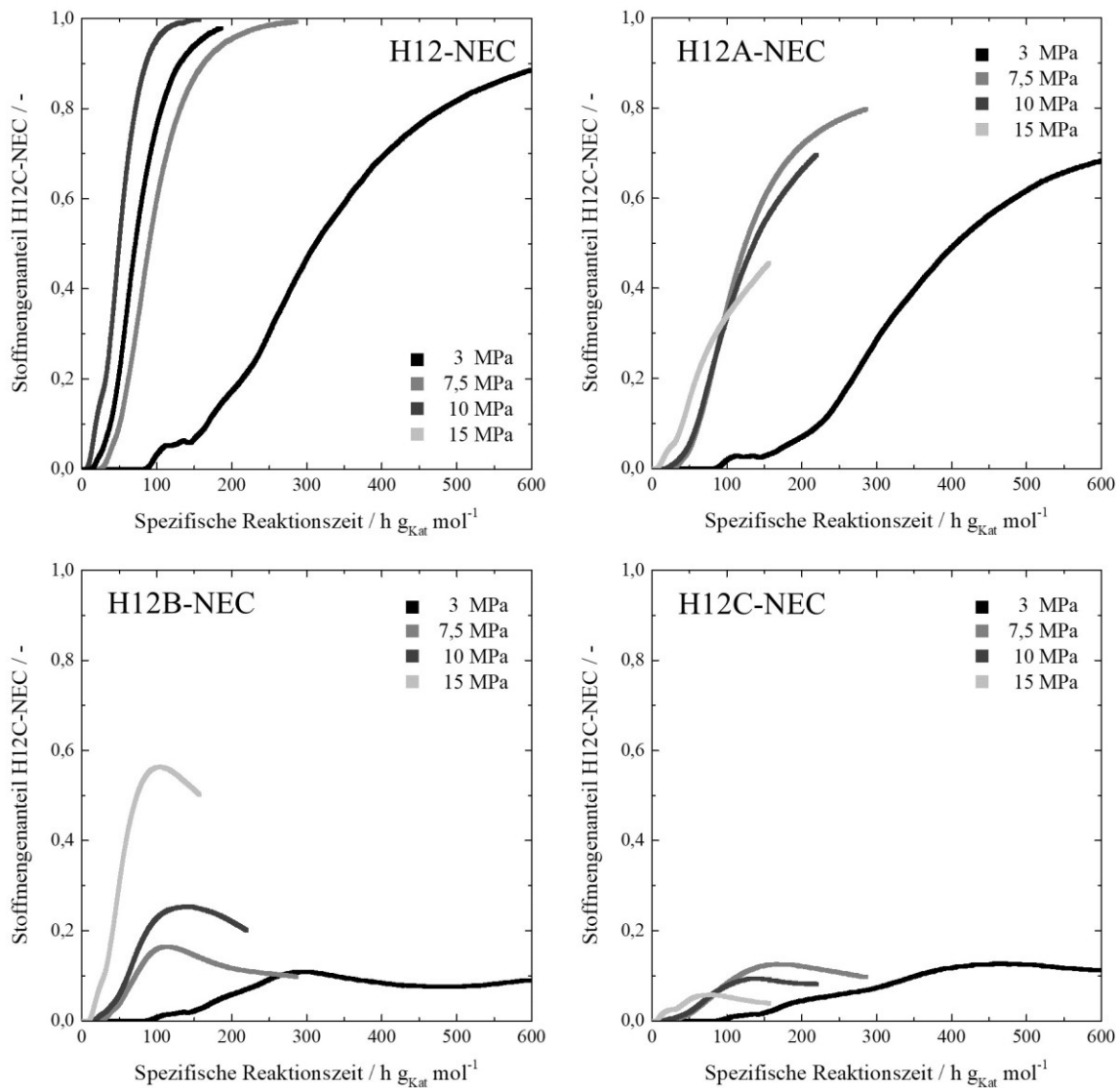


Abbildung 5.14 Druckabhängigkeit der der Bildung der H12-Isomere bei 423 K

Zur Modellierung der Hydrierung von N-Ethylcarbazol wurde das in Abbildung 5.15 dargestellte Reaktionsnetzwerk verwendet. Basierend auf den bisherigen Untersuchungen in der Literatur wurde eine schrittweise Hydrierung von N-Ethylcarbazol angenommen, genauso wie eine Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC (s. Kapitel 2.4.3). Die Geschwindigkeitskonstante k_{H12} setzt sich dabei durch die Addition der Geschwindigkeitskonstanten k_3 , k_4 , und k_5 zusammen. Zusätzlich wurden weitere Reaktionswege überprüft, wie die direkte Hydrierung von H0-NEC zu H12-NEC oder die vermutete Isomerisierung von H12C-NEC. Hierdurch konnte aber lediglich eine Verbesserung der Standardabweichung zwischen Modell und Experiment kleiner 0,1 % erreicht werden (Standardfehler der Modellierung mit TKM: 5,8 mol %). Diese Verbesserung ist im

Wesentlichen auf die Einführung zusätzlicher Parameter und damit Freiheitsgrade der Simulation zurückzuführen, weshalb diese Reaktionswege nicht weiter in die Modellierung eingeflossen sind. Darüber hinaus wurde untersucht, ob im letzten Hydrierschritt von H8-NEC zu den drei Isomeren von H12-NEC unterschiedliche Aktivierungsenergien und Reaktionsordnungen zu einer besseren Beschreibung der Reaktionsverläufe führen als eine Aktivierungsenergie und eine Reaktionsordnung für alle Isomere. Es zeigte sich, dass die Verbesserungen durch die 6 zusätzliche Parameter auch hier nur in der Größenordnung von 0,1 % lagen, weshalb im Folgenden von einer Aktivierungsenergie und einer Reaktionsordnung zur Bildung von H12-NEC ausgegangen wird.

Im Folgenden wird der auffällige Konzentrationsverlauf von H12B-NEC (Abbildung 5.14) bei 15 MPa noch einmal näher betrachtet. Das Reaktionsmodell gibt den Reaktionsverlauf der Isomere für den Bereich von 3 – 10 MPa gut wieder (Standardabweichung 3,3 mol %), jedoch kommt es bei der Beschreibung des Reaktionsverlaufs von H12B-NEC bei 15 MPa zu erheblichen Abweichungen. Zwar sagt auch das Modell eine vermehrte Bildung von H12B-NEC voraus, der tatsächliche Verlauf wird aber stark unterschätzt. Diese Abweichungen betreffen nur den Verlauf der Isomere, nicht den Gesamtverlauf von H12-NEC oder den der Komponenten H0-NEC, H4-NEC und H8-NEC. Durch die bereits diskutierte Anwendung von unterschiedlichen Reaktionsparametern zur Bildung der Isomere konnte der Fehler für die Wiedergabe des Reaktionsverlaufs von H12B-NEC bei 15 MPa zwar verringert werden, jedoch wurde hierdurch gleichzeitig die Wiedergabe bei niedrigeren Drücken schlechter, so dass diese Option, wie bereits erwähnt, nicht gewählt wurde. Ursächlich für den Unterschied zwischen Modell und Experiment können demnach nur zwei Gründe sein: erstens die Konzentrationsbestimmung der Isomere aus den Raman-Spektren ist in diesem Experiment fehlerhaft, oder das gewählte Modell gibt den Reaktionsmechanismus an dieser Stelle nicht exakt wieder. GC-Analysen zum Vergleich wurden für dieses Experiment nicht gezogen. Ein detaillierter Vergleich der gemessenen Raman-Spektren mit den berechneten Raman-Spektren zeigt aber die gleiche gute Übereinstimmung wie in anderen Versuchen. Da in anderen Versuchen die mittels Raman-Spektroskopie bestimmten Konzentrationen auch für die Isomere sehr gut mit den GC-Werten übereinstimmen (Kapitel 4.3.2), wird nicht davon auszugehen, dass die Konzentrationsbestimmung stark fehlerbehaftet ist. Es wird daher vermutet, dass der Reaktionsmechanismus zur Bildung der Isomere bei 15 MPa nicht mit dem Potenzansatz abgebildet werden kann.

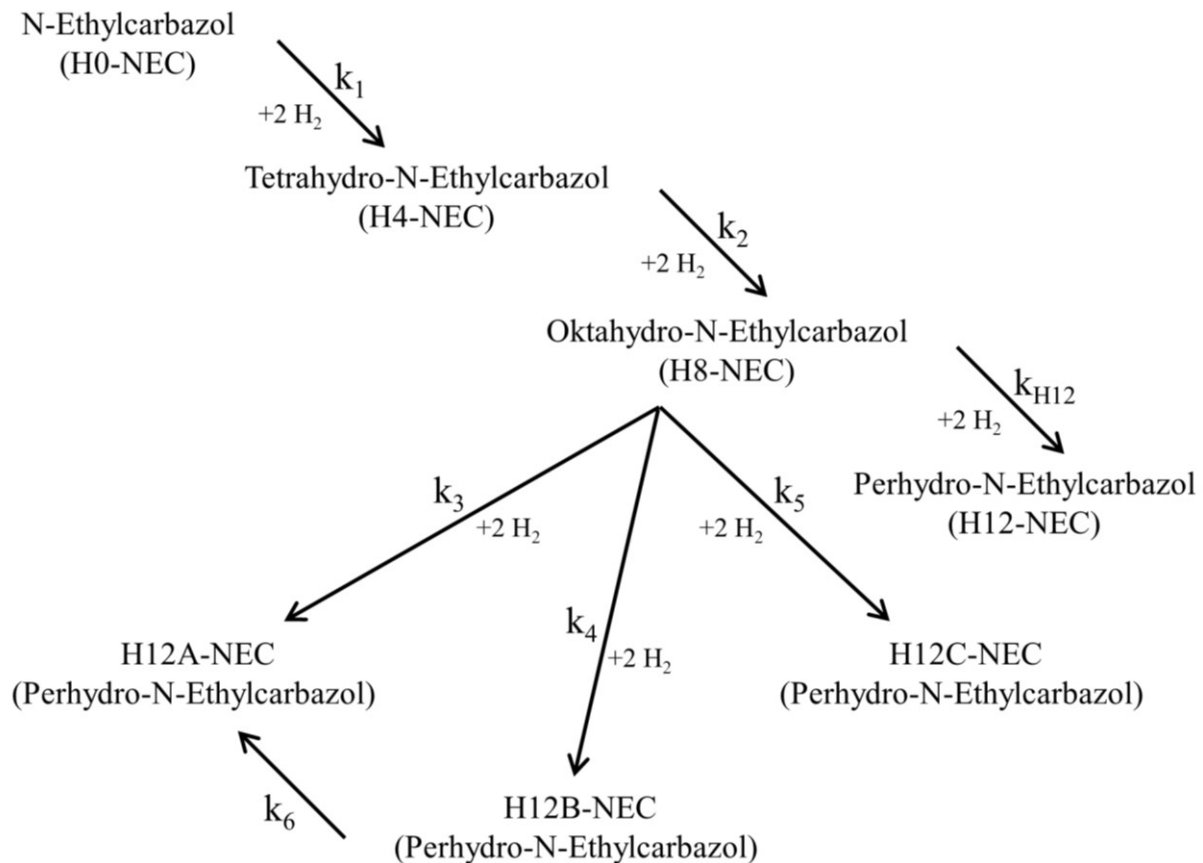


Abbildung 5.15 Modelliertes Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung von N-Ethylcarbazol

In Abbildung 5.16 ist der Vergleich zwischen Modell und Experiment beispielhaft für eine Temperatur von 398 K und einen Druck von 7,5 MPa dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu erhöhen ist dabei nur jeder 100. Messpunkt abgebildet. Hierin ist zu sehen, dass der Reaktionsverlauf mit dem modellierten Reaktionsnetzwerk und den gefundenen Reaktionsparameter (Tabellen 5.7 – 5.10) plausibel und gut beschrieben wird. Weiterhin zeigt die Abbildung, dass, wie schon bei Toluol, die Krümmung des Reaktionsverlaufs von H0-NEC bei fast vollständigem Umsatz nicht exakt beschrieben wird. Auch die Ausprägung der Profile von H4-NEC und H8-NEC zeigt Abweichungen. Diese Abweichungen sind bei allen Experimenten zu finden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das verwendete Potenzgesetz zur Beschreibung der Reaktionskinetik bei komplexen heterogenen Reaktionen an seine Grenzen stößt. Ungeachtet dessen ist die Beschreibung des Reaktionsverlaufs dennoch zufriedenstellend.

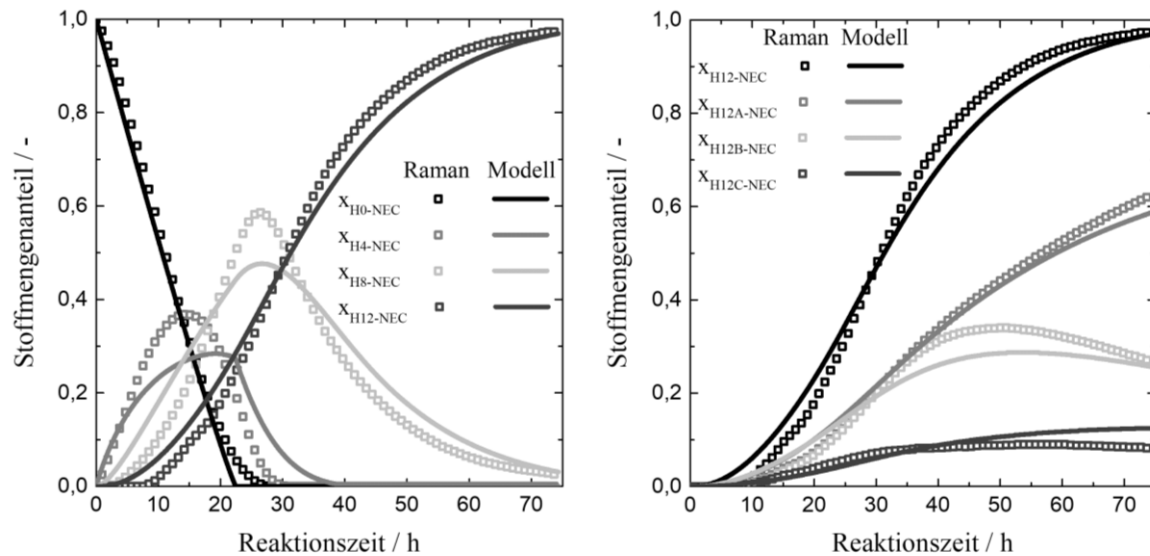


Abbildung 5.16 Vergleich von Modellierung (TKM) und Experiment für eine Temperatur von 398 K und einem Druck von 7,5 MPa. Links: Hauptkomponenten, Rechts: Isomere

In Abbildung 5.17 sind die Arrhenius-Diagramme der schrittweisen Hydrierung dargestellt. Die Geraden geben die temperaturabhängigen Reaktionskonstanten wieder wie sie sich nach den Parametern in den Tabellen 5.7 - 5.9 ergeben. Die Bildungsrate von H12-NEC ist dabei Ergebnis der Addition der Bildungsraten der drei Isomere. Die einzelnen Punkte entsprechen der Reaktionskonstante bestimmt für ein Experiment bei einer Temperatur. In der Abbildung 5.17 ist zu sehen, dass die Reaktionskonstante für den Temperaturbereich von 398 - 448 K gut wiedergegeben wird. Es ist ebenso zu erkennen, dass der Versuch bei 473 K deutlich langsamer ist, als es das Modell beschreibt. Dieser Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen größer 448 K, wie bereits diskutiert, wurde auch von anderen Autoren (Eblagon et al., 2010a, Sotoodeh, 2011, Ye et al., 2011, Wan et al., 2012) festgestellt. Ursächlich hierfür sind vermutlich die bei höheren Temperaturen gebildeten Nebenprodukte, insbesondere Bicyclohexyl, die den Katalysator desaktivieren. Weiterhin ist in der Abbildung 5.17 der Vergleich zwischen CKM und TKM zu sehen. Wie bereits bei den Reaktionen von 1-Octen und Toluol zeigt das TKM auch bei der Hydrierung von N-Ethylcarbazol eine geringere Steigung im Arrhenius-Diagramm. Dieser Unterschied in der Steigung ist für alle Hydrierschritte zu sehen. Demnach ist die mittels TKM gefundene Aktivierungsenergie ebenfalls für alle Hydrierschritte geringer als beim CKM, wie auch in den Tabellen 5.7 - 5.9 beschrieben. Dies liegt, wie in Kapitel 5.2 diskutiert, an der unterschiedlichen Beschreibung physikalischer und thermodynamischer Phänomene. Während das TKM diese Phänomene, insbesondere die höhere Wasserstofflöslichkeit mit steigender Temperatur, gut beschreibt, wird

beim CKM nur eine idealisierte Betrachtung gemacht. Daher dürften die Aktivierungsenergien der einzelnen Hydrierschritte bestimmt mittels TKM näher an der realen Aktivierungsenergie liegen.

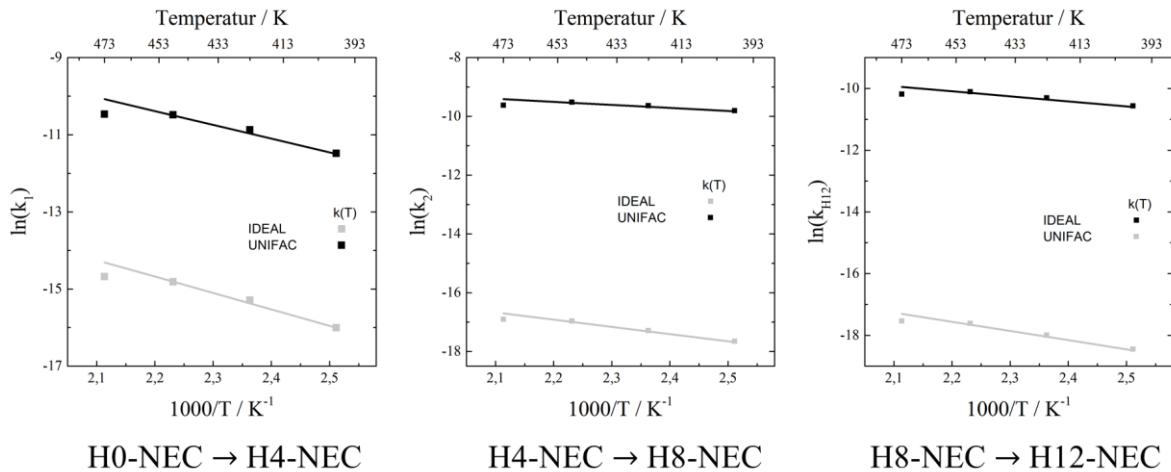


Abbildung 5.17 Arrhenius-Diagramm für die Hauptkomponenten der Hydrierung von N-Ethylcarbazol

Abbildung 5.18 zeigt die Arrhenius-Diagramme der Hydrierung von H8-NEC zu den einzelnen Isomeren von H12-NEC sowie die Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC. Hier ist zu sehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von H12A-NEC bei 473 K stark abfällt. Für H12B-NEC ist dieser Abfall weniger stark ausgeprägt. Bei H12C-NEC ist hingegen ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zu sehen. Dies lässt sich auch anhand der Reaktionsverläufe (Abbildung 5.13) sehen. Die Ursache hierfür konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise kommt es zu einer Isomerisierung der Isomere H12A-NEC und H12B-NEC hin zu H12C-NEC. Im Speziellen der starke Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei H12A-NEC könnte darauf hindeuten, dass H12A-NEC zu H12C-NEC isomerisiert. Weiterhin zeigt Abbildung 5.18 durch die sehr gute Wiedergabe der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 398 - 443 K, dass die Annahme identischer Aktivierungsenergien zur Bildung der drei Isomere gerechtfertigt ist. Dies gilt sowohl für das CKM als auch für das TKM. Das rechte Diagramm in Abbildung 5.18 zeigt das Arrhenius-Diagramm der Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC. Auch hier ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei 473 K zu sehen. Dies ist ein weiteres Indiz, dass die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf eine Stofftransportlimitierung, sondern auf eine Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen ist. Darüber hinaus ist die Steigung der Geraden sehr viel größer als bei der Hydrierung, was einer deutlich höheren Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung gegenüber der Hydrierung entspricht. Weiterhin zeigt sich, dass CKM und TKM fast identische Reaktionsgeschwindigkeiten für die

Isomerisierung beschreiben. Dies liegt daran, dass zum einen die Beschreibung der Wasserstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch entfällt, zum anderen daran, dass sich der Aktivitätskoeffizient von H12-NEC im Reaktionsgemisch nicht nennenswert von 1 unterscheidet. Die Maximalwerte für den Aktivitätskoeffizienten von H12-NEC ($x_{H12-NEC} > 0,05$) liegen bei kleiner 1,2 und laufen mit steigendem Umsatz schnell gegen 1.

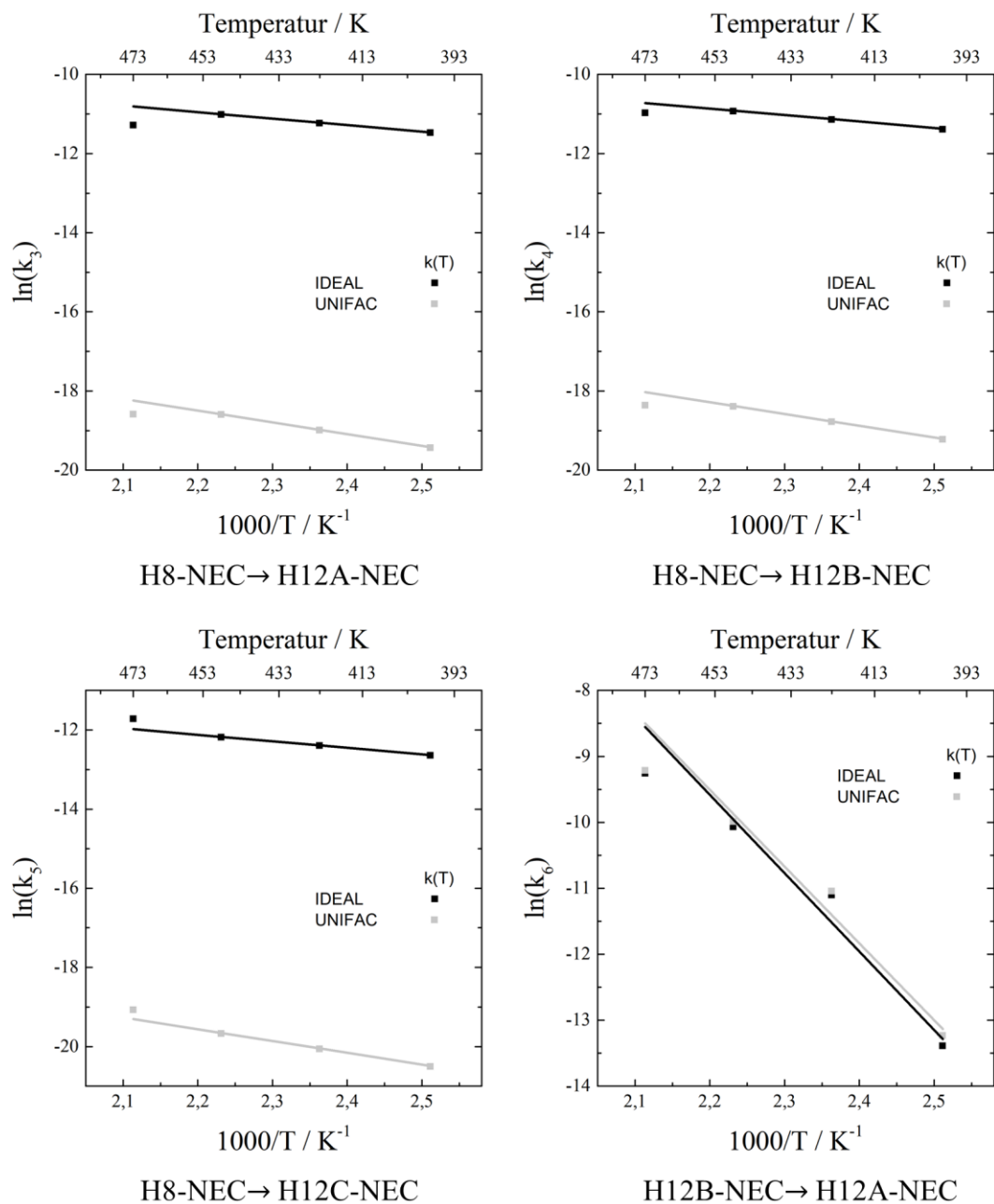


Abbildung 5.18 Arrhenius-Diagramm für die Bildung der Isomere von N-Ethylcarbazol und deren Isomerisierung

In den Tabellen 5.7 – 5.10 sind die Reaktionsparameter der Hydrierung von N-Ethylcarbazol aufgeführt. Diese Reaktionsparameter wurden durch Minimierung der Standardabweichung gefunden, wodurch alle Experimente mit der gleichen Gewichtung in die Optimierung eingehen. Da der Unterschied der Anzahl der Messpunkte zwischen zwei Experimenten teilweise größer eine Million liegt, wären Experimente mit mehr Messpunkten bei einer Minimierung der Fehlerquadratsumme potenziell stärker in der Optimierung berücksichtigt worden. Dies hätte dann insbesondere eine verstärkte Anpassung der Reaktionsparameter auf die Versuche bei niedrigen Temperaturen und niedrigeren Drücken zur Folge gehabt. Bei der Wiedergabe der Reaktionsverläufe mittels CKM und TKM zeigt sich kein Unterschied. In beiden Modellen liegt die Standardabweichung bei 5,8 %. Ein Vergleich der Reaktionsparameter mit der Literatur ist mangels Daten kaum möglich. Werden die in der Literatur angegebenen Aktivierungsenergien zur Hydrierung von H0-NEC zu H12-NEC herangezogen, lässt sich eine gute Übereinstimmung mit Wan (2012, 2013) feststellen ($E_a = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die von Ye et al. (2011) bestimmte Reaktionsordnung von Wasserstoff von 1,1 bei der Hydrierung von H0-NEC zu H12-NEC liegt zwischen den in dieser Arbeit bestimmten Reaktionsordnungen für die schrittweise Hydrierung. Weiterhin liegen die Reaktionsordnungen bezüglich N-Ethylcarbazol von dieser Arbeit zwischen den in der Literatur verwendeten Annahmen von 0 (Eblagon, 2011, Sotoodeh, 2011) und 1 (Ye et al., 2011, Wan et al., 2012). Während der erste Hydrierschritt von H0-NEC zu H4-NEC nahe 0 liegt, so liegen die nachfolgenden Hydrierschritte näher an 1.

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchung der schrittweisen Hydrierung von N-Ethylcarbazol vorgestellt. Es wurde zuerst gezeigt, dass die in-situ Raman-Spektroskopie sehr gut geeignet ist auch den Reaktionsverlauf von komplexen Reaktionen aufzuklären. So ist es ebenfalls möglich den Verlauf und die Bildung verschiedener Isomere mit der in Kapitel 4.3 vorgestellten Systematik zu identifizieren. Weiterhin konnte die Temperatur- und Druckabhängigkeit der einzelnen Reaktionsschritte gezeigt werden. Dabei wurde gefunden, dass der erste Hydrierschritt von H0-NEC zu H4-NEC die stärkste Temperaturabhängigkeit der Hydrierschritte aufweist und demnach am stärksten von einer Temperaturerhöhung profitiert. Eine Temperaturerhöhung auf über 448 K führt allerdings zu einer starken Minderung der Selektivität der Reaktion von H0-NEC zu H12-NEC, ohne die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu steigern. Bei einer Temperatur von 473 K wurden mehr als 3 % Neben- und Zersetzungsprodukte gefunden. Hier kam es sogar zu einer Abspaltung der gesamten Amingruppe und damit der Bildung von Bicyclohexyl. Die dadurch entstandenen Amine sind

vermutlich ursächlich für die Desaktivierung des Katalysators bei diesen hohen Temperaturen. Da auch bereits bei 448 K fast 2 % Nebenprodukte entstehen, wird nur eine Reaktionstemperatur bis 423 K zur Hydrierung von N-Ethylcarbazol empfohlen. Für den empfohlenen Reaktionsdruck gilt, je höher der Druck, desto schneller die Reaktion. Hier führt ein hoher Druck nur zur vermehrten Bildung des Isomers H12B-NEC. Der optimale Reaktionsdruck ergibt sich demnach aus Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen bei dem Durchsatz und Betriebs- und Apparatkosten gegeneinander aufgetragen werden müssen.

Tabelle 5.7 Reaktionsparameter für die Hydrierung von H0-NEC zu H4-NEC

Modell	$k_{01} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{a1} / \text{kJ mol}^{-1}$	$m_1 / -$	$n_1 / -$
CKM	4,89 E-03 ($\pm 0,01$ E-03)	35,4 ($\pm 0,1$)	0,09 ($\pm 0,01$)	0,75 ($\pm 0,01$)
TKM	8,00 E-02 ($\pm 0,14$ E-02)	29,7 ($\pm 0,1$)	0,08 ($\pm 0,01$)	0,77 ($\pm 0,01$)

Tabelle 5.8 Reaktionsparameter für die Hydrierung von H4-NEC zu H8-NEC

Modell	$k_{02} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{a2} / \text{kJ mol}^{-1}$	$m_2 / -$	$n_2 / -$
CKM	9,86 E-06 ($\pm 0,05$ E-06)	20,4 ($\pm 0,3$)	0,73 ($\pm 0,01$)	1,30 ($\pm 0,01$)
TKM	7,36 E-04 ($\pm 0,7$ E-04)	8,7 ($\pm 0,3$)	0,74 ($\pm 0,01$)	1,32 ($\pm 0,01$)

Tabelle 5.9 Reaktionsparameter für die Hydrierung von H8-NEC zu den Isomeren von H12-NEC

Modell	$k_{03} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{04} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{05} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{a3} / \text{kJ mol}^{-1}$	$m_3 / -$	$n_3 / -$
CKM	6,4 E-06 ($\pm 0,1$ E-06)	7,9 E-06 ($\pm 0,1$ E-06)	2,2 E-06 ($\pm 0,1$ E-06)	24,7 ($\pm 0,1$)	0,83 ($\pm 0,01$)	1,31 ($\pm 0,01$)
TKM	6,4 E-04 ($\pm 0,1$ E-04)	7,0 E-04 ($\pm 0,1$ E-04)	2,0 E-04 ($\pm 0,1$ E-04)	13,6 ($\pm 0,1$)	0,81 ($\pm 0,02$)	1,34 ($\pm 0,01$)

Tabelle 5.10 Reaktionsparameter für die Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC

Modell	$k_{06} / \text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_{a6} / \text{kJ mol}^{-1}$	$m_6 / -$
CKM	1,0 E+07 ($\pm 0,1$ E+07)	96,9 ($\pm 0,1$)	1,62 ($\pm 0,01$)
TKM	1,6 E+07 ($\pm 0,1$ E+07)	98,9 ($\pm 0,1$)	1,59 ($\pm 0,01$)

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit setzt sich im Wesentlichen aus zwei Hauptthemen zusammen. Zum einen besteht die Arbeit aus der Entwicklung des Autoklaven und dem experimentellen Aufbau zur Messung von Hochdruck-Hydrierkinetiken. Zum anderen besteht sie aus den Messungen selbst und der Modellierung der Reaktionskinetiken von LOHC.

Herzstück des Versuchsaufbaus ist der Autoklav. Dabei mussten bei der Entwicklung des Autoklaven eine Vielzahl an Anforderungen berücksichtigt und in das Konzept integriert werden. Hierzu zählt die ideale Durchmischung des Autoklaveninhalts und das Gewährleisten des schnellen Gaseintrags in die Flüssigphase. Beide Punkte sind entscheidend für Vermeidung von Stofftransportlimitierungen innerhalb der Flüssigphase und beim Übergang von der Gasphase in die Flüssigphase. Um die ideale Durchmischung sicherzustellen, wurden sowohl theoretische Betrachtungen als auch Versuche zum Nachweis durchgeführt. Aus den theoretischen Betrachtungen wurde zum einen die Reynoldszahl als auch der spezifische Leistungseintrag des Rührers als wichtigste Kennzahlen für die Durchmischung abgeleitet. Die Reynoldszahl liegt je nach Stoffsystem zwischen $3 \cdot 10^4$ und $4 \cdot 10^5$ und damit im stark turbulenten Bereich. Für den spezifischen Leistungseintrag ergibt sich ein Wert größer 10 kWm^{-3} , wodurch nicht nur eine gute Durchmischung, sondern auch eine gute Begasung der Flüssigphase sichergestellt ist. Durch Versuche wurde die ideale Durchmischung unter Vermeidung von Trombenbildung experimentell nachgewiesen. Weiterhin floss in die Konzeption des Autoklaven die Implementierung der in-situ Raman-Spektroskopie ein. Hierbei wurde auf die Technik der faseroptischen Sonde gesetzt, bei der über ein Objektiv und ein Sichtfenster im Autoklaven der Laserstrahl in den Autoklaven hinein fokussiert wird. Als weitere Besonderheit wurde eine Vorkehrung vorgesehen, mit der der Katalysatorkorb bei Bedarf aus der Reaktionsmischung heraus und genauso hereingefahren werden kann, um die Reaktion gezielt zu stoppen oder zu starten. Der Autoklav besitzt die Möglichkeit zwei Katalysatorkörbe zu beinhalten, kann bei Temperaturen bis 573 K und einem Druck bis zu 25 MPa betrieben werden, ist mit einem Probenahmesystem ausgestattet und hat ein verhältnismäßig geringen Hold-up. Der Autoklav hat ein Volumen von 1,1 l, wobei etwa 0,5 l Flüssigkeit benötigt werden um die Flüssigphase im Autoklaven mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen.

Anhand des Testsystems 1-Octen/n-Octan wurde der Autoklav in Betrieb genommen. Hierbei konnte die erfolgreiche Anwendung der in-situ Raman-Spektroskopie zur Messung von Hochdruck-Hydrierkinetiken gezeigt werden. Anhand des Testsystems wurde demonstriert, dass nicht nur der Reaktionsfortschritt und die Hydrierung von 1-Octen beobachtet werden kann, sondern auch die Isomerisierung von 1-Octen zu trans-2-Octen. Die aus der Auswertung der Raman-Spektren gewonnenen Reaktionsparameter aus dem klassischen Kinetikmodell (CKM) wurden mit der Literatur verglichen. Der Vergleich erfolgte für einen Druck von 5 MPa und zeigte, dass der Stoßfaktor k_0 , die Aktivierungsenergie E_a und die Reaktionsordnung m der Hydrierung von 1-Octen/trans-2-Octen gut mit der Literatur übereinstimmen.

Die Hydrierung von Toluol als einfache Modellkomponente für homocyclische LOHC wurde in einem großen Temperatur- (373 – 473 K) und Druckbereich (5 – 20 MPa) untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Auswertung der Raman-Spektren mittels multivariater Datenanalyse im Vergleich zur univariaten Analyse eine noch genauere Bestimmung des Reaktionsverlaufs zulässt. Die gemessenen Reaktionsverläufe und die ermittelten Reaktionsparameter zeigten auch hier gute Übereinstimmung mit Literaturdaten. Beim Vergleich zwischen dem klassischen Kinetikmodell (CKM) und dem thermodynamischen Kinetikmodell (TKM) wichen die Ergebnisse zur Aktivierungsenergie E_a sowohl bei der Hydrierung von 1-Octen als auch bei Toluol voneinander ab. Als Ursache hierfür wurde die gegensätzliche Beschreibung der Löslichkeit von Wasserstoff im Reaktionsgemisch vermutet. Während das CKM mit zunehmender Temperatur von einer Abnahme der Wasserstoffkonzentration in der Reaktionsmischung aufgrund eines niedrigeren Partialdrucks von Wasserstoff ausgeht, beschreibt das TKM den gegenteiligen Trend. Diese Vermutung konnte durch die Berücksichtigung der experimentell gemessenen Löslichkeit von Wasserstoff in Toluol (Simmick et al., 1978, Brunner, 1985, Aslam et al., 2016) bestätigt werden. Die Löslichkeitsdaten zeigen eine Zunahme der Wasserstoffkonzentration mit steigender Temperatur. Auch die mittels experimentellen Löslichkeiten bestimmte Aktivierungsenergie E_a zeigt gute Übereinstimmung mit dem TKM. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Zwischenstufen bei der Hydrierung von Toluol nur in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen auftreten. Daher lässt sich dies auch für die Hydrierung von anderen homocyclischen LOHC, wie Dibenzyltoluol, vermuten.

Als Vertreter der heterocyclischen LOHC wurde die Hydrierung von N-Ethylcarbazol untersucht. Dabei konnte mittels der bereits bei der Hydrierung von Toluol erprobten Methodik

zur Auswertung der Raman-Spektren der Reaktionsverlauf der Komponenten H0-NEC, H4-NEC, H8-NEC und H12-NEC sehr gut und kontinuierlich beobachtet werden. Gemessen wurde die Hydrierung von N-Ethylcarbazol in einem Temperaturbereich von 398 – 473 K und einem Druckbereich von 3 -15 MPa. Dabei wurde gezeigt, dass die Selektivität der Hydrierung von N-Ethylcarbazol zu Perhydro-N-Ethylcarbazol mit steigender Reaktionstemperatur stark abnimmt. Bei der Temperatur von 398 K betrug die Selektivität 99,7 %. Die Nebenprodukte bestehen dabei im Wesentlichen aus Perhydro-Carbazol. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 473 K erhöht sich auch die Bildung von Nebenprodukten erheblich auf mehr als 3 %. Hier konnte sogar Bicyclohexyl in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden und damit eine Abspaltung der gesamten Amingruppe. Die Abspaltung der Amingruppe führt zur Bildung von nicht-cyklischen Aminen, die den Katalysator desaktivieren können. Dies wird als Ursache vermutet, für die auch bereits in der Literatur beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur größer 448 K. Bei der Messung des Reaktionsverlaufs mittels in-situ Raman-Spektroskopie konnte ebenso die Bildung verschiedener Stereoisomeren von H12-NEC beobachtet werden. Somit konnten die Reaktionsparameter nicht nur für die Bildung von H12-NEC im Allgemeinen, sondern für jedes Isomer separat bestimmt werden. Auch die Reaktionsparameter für die gefundene Isomerisierung von H12B-NEC zu H12A-NEC wurden bestimmt. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die einzelnen Reaktionsschritte sind in Tabelle 6.1 für das CKM als auch das TKM gelistet

Tabelle 6.1 Aktivierungsenergien für die schrittweise Hydrierung von N-Ethylcarbazol in kJ mol^{-1}

Modell	H0-NEC	H4-NEC	H8-NEC	H12B-NEC
	→ H4-NEC	→ H8-NEC	→ H12-NEC	→ H12A-NEC
CKM	35,4	20,4	24,7	96,9
TKM	29,7	8,7	13,6	98,9

Unabhängig vom Stoffsystem hat sich bei der Modellierung der Reaktionskinetik gezeigt, dass das klassische Kinetikmodell und das thermodynamische Kinetikmodell den Reaktionsverlauf gleich gut beschreiben. Bei der Beschreibung kommt es allerdings zu einer Verschiebung der physikalischen Phänomene. Daher ist das thermodynamische Modell zu bevorzugen, wenn es nicht nur um die reine Beschreibung der Reaktionskinetik, sondern auch auf die physikalischen

Phänomene während der Reaktion ankommt. Die in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsparameter dienen als Grundlage für das Design und die Dimensionierung von Reaktoren zur Hydrierung von LOHC. Für das Stoffsystem N-Ethylcarbazol wird aufgrund der starken Abnahme der Selektivität bei höheren Temperaturen eine maximale Reaktionstemperatur von 423 K empfohlen. Der optimale Reaktionsdruck kann hingegen nur Ergebnis einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung basierend auf Durchsatz, Betriebs- und Apparatkosten sein.

Der entwickelte Versuchsaufbau kann auch zukünftig genutzt werden weitere interessante LOHC, wie Benzyltoluol, zu untersuchen. Durch die Möglichkeit Langzeitexperimente durchzuführen und diese mittels kontinuierlicher Messung zu analysieren kann eine genaue Aufklärung des Reaktionsverlaufs erfolgen. Dies wiederum ist Voraussetzung für eine gute Beschreibung der Reaktionskinetik. Hierbei kann, wenn sinnvoll, auch eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Isomeren gemacht werden. Zur Bestimmung der Reaktionsparameter wird empfohlen auch alternative Ansätze zum Potenzansatz zur Wiedergabe der Reaktionskinetik zu verwenden. Ein Beispiel zur Beschreibung heterogen katalysierter Reaktionen ist der Ansatz von Langmuir-Hinshelwood.

Literaturverzeichnis

- Adkins, H. und Coonradt, H. L., „The Selective Hydrogenation of Derivatives of Pyrrole, Indole, Carbazole and Acridine", *Journal of the American Chemical Society*, **1941**, 63, 1563-1570.
- Ahluwalia, R., Hua, T., Peng, J., Kromer, M., Lasher, S., McKenney, K., Law, K. und Sinha, J., *Technical Assessment of Organic Liquid Carrier Hydrogen Storage Systems for Automotive Applications*, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), Washington, DC **2011**.
- Alhumaidan, F., Cresswell, D. und Garforth, A., „Hydrogen storage in liquid organic hydride: producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane", *Energy & Fuels*, **2011**, 25, 4217-4234.
- Amende, M., Gleichweit, C., Schernich, S., Höfert, O., Lorenz, M. P., Zhao, W., Koch, M., Obesser, K., Papp, C. und Wasserscheid, P., „Size and structure effects controlling the stability of the liquid organic hydrogen carrier dodecahydro-N-ethylcarbazole during dehydrogenation over Pt model catalysts", *The journal of physical chemistry letters*, **2014**, 5, 1498-1504.
- Amende, M., Schernich, S., Sobota, M., Nikiforidis, I., Hieringer, W., Assenbaum, D., Gleichweit, C., Drescher, H. J., Papp, C. und Steinrück, H. P., „Dehydrogenation mechanism of liquid organic hydrogen carriers: dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd (111)", *Chemistry—A European Journal*, **2013**, 19, 10854-10865.
- Angulo, I. M. und Bouwman, E., „Kinetics of the hydrogenation of 1-octene catalyzed by [Ni(o-MeO-dppp)(OAc)₂]", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 175, 65-72.
- Arlt, W. und Wasserscheid, P., Google Patents, 2017.
- Aslam, R., *Separation and Characterization of Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)* Doktorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2016**.
- Aslam, R., Müller, K., Müller, M., Koch, M., Wasserscheid, P. und Arlt, W., „Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers", *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2016**, 61, 643-649.
- Aspen Plus V8.6*, **2014**, USA, Aspen Technology, Inc.
- Bandiera, J. und Meriaudeau, P., „Hydrogenation of toluene over Pt and Pt–Cu alloys in NaY", *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **1988**, 37, 373-377.
- Battsengel, B., *Zur Mikro- und Makrokinetik mehrphasiger heterogen-katalysierter Reaktionssysteme* Doktorarbeit, RWTH Aachen University, **2002**.
- Benson, B. B. und Krause, D., „The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen", *Limnology and Oceanography*, **1980**, 25, 662-671.
- Benson, B. B. und Krause, D., „A thermodynamic treatment of dilute solutions of gases in liquids", *Journal of Solution Chemistry*, **1989**, 18, 803-821.
- Boesmann, A., Wasserscheid, P., Brueckner, N., Teichmann, D. und Dungs, J., Google Patents, 2019.
- Brayton, D. F. und Jensen, C. M., „Dehydrogenation of pyrrolidine based liquid organic hydrogen carriers by an iridium pincer catalyst, an isothermal kinetic study", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 16266-16270.
- Brillouin, L., „Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Influence de l'agitation thermique", *Annales de Physique*, **1922**, 17, 88-122.

- Brückner, N., Obesser, K., Bösmann, A., Teichmann, D., Arlt, W., Dungs, J. und Wasserscheid, P., „Evaluation of Industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems", *ChemSusChem*, **2014**, 7, 229-235.
- Brunner, E., „Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1985**, 30, 269-273.
- Buchele, A., *Modeling of the Supported Ionic Liquid Phase Catalysis* Doktorarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **2013**.
- Cabannes, J., „Un nouveau phénomène d'optique: le battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible ou ultraviolette", *CR Acad. Sci*, **1928**, 186, 1201-1202.
- Cacciola, G., Recupero, V. und Giordano, N., „Economic evaluation of long-distance hydrogen transmission by chemical closed-loop cycle", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1985**, 10, 325-331.
- Christen, D. S., „Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2005**.
- Chupin, J., Gnep, N. S., Lacombe, S. und Guisnet, M., „Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation", *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 206, 43-56.
- Cooper, A. C., Campbell, K. M. und Pez, G. P., *An Integrated Hydrogen Storage and Delivery Approach Using Organic Liquid-Phase Carriers*, Lyon, **2006**.
- Crabtree, R. H., „Hydrogen storage in liquid organic heterocycles", *Energy & Environmental Science*, **2008**, 1, 134-138.
- Cunha, D. S. und Cruz, G. M., „Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on γ -Al₂O₃", *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 236, 55-66.
- Czeslik, C., Seemann, H. und Winter, R., „Basiswissen Physikalische Chemie", Vieweg+Teubner Verlag, **2010**.
- Department of Energy, *Target Explanation Document: Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Fuel Cell Vehicles*, **2015**
- Dirac, P. A. M., „The Quantum Theory of Dispersion", *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1927a**, 114, 710-728.
- Dirac, P. A. M., „The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation", *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **1927b**, 114, 243-265.
- Dong, Y., Yang, M., Mei, P., Li, C. und Li, L., „Dehydrogenation kinetics study of perhydro-N-ethylcarbazole over a supported Pd catalyst for hydrogen storage application", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2016**, 41, 8498-8505.
- Dong, Y., Yang, M., Yang, Z., Ke, H. und Cheng, H., „Catalytic hydrogenation and dehydrogenation of N-ethylindole as a new heteroaromatic liquid organic hydrogen carrier", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 10918-10922.
- Eberle, U., Felderhoff, M. und Schueth, F., „Chemical and physical solutions for hydrogen storage", *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 6608-6630.
- Eblagon, K. A. M., *On the recyclability of liquid organic hydrides: hydrogenation of 9-ethylcarbazole and other heterocyclic compounds for application in hydrogen storage* Doktorarbeit, University of Oxford, **2011**.
- Eblagon, K. M., Rentsch, D., Friedrichs, O., Remhof, A., Züttel, A., Ramirez-Cuesta, A. J. und Tsang, S. C., „Hydrogenation of 9-ethylcarbazole as a prototype of a liquid hydrogen carrier", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010a**, 35, 11609-11621.

- Eblagon, K. M., Tam, K. und Tsang, S. C. E., „Comparison of catalytic performance of supported ruthenium and rhodium for hydrogenation of 9-ethylcarbazole for hydrogen storage applications", *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5, 8621-8630.
- 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*, **2010b**, 114, 9720-9730.
- Eklund, G. und Von Krusenstierna, O., „Storage and transportation of merchant hydrogen", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1983**, 8, 463-470.
- Fischer, A., Müller, K. und Arlt, W., „Measurement of Micro Kinetics of Hydrogenation in Liquid Phase Using Raman Spectroscopy", *Chemical Engineering & Technology*, **2017**, 40, 56-63.
- Frauwallner, M.-L., López-Linares, F., Lara-Romero, J., Scott, C. E., Ali, V., Hernández, E. und Pereira-Almao, P., „Toluene hydrogenation at low temperature using a molybdenum carbide catalyst", *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 394, 62-70.
- Fredenslund, A., Gmehling, J. und Rasmussen, P., „Vapor-Liquid equilibria using UNIFAC a group-contribution method", Elsevier Scientific Publishing Company, New York, **1977**.
- Fredenslund, A., Jones, R. L. und Prausnitz, J. M., „Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures", *AIChE Journal*, **1975**, 21, 1086-1099.
- Frey, L., *Messung und Modellierung der Hydrierkinetik des heterozyklischen LOHCs N-Ethylcarbazol mittels Raman-Spektroskopie* Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2016**.
- Gaddis, E. S., in *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 1621-1654.
- Geißelbrecht, M., Mrusek, S., Müller, K., Preuster, P., Bösmann, A. und Wasserscheid, P., „Highly efficient, low-temperature hydrogen release from perhydro-benzyltoluene using reactive distillation", *Energy & environmental science*, **2020**, 13, 3119-3128.
- Gleichweit, C., Amende, M., Schernich, S., Zhao, W., Lorenz, M. P., Höfert, O., Brückner, N., Wasserscheid, P., Libuda, J. und Steinrück, H. P., „Dehydrogenation of Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pt (111)", *ChemSusChem*, **2013**, 6, 974-977.
- Grünenfelder, N. F. und Schucan, T. H., „WHEC-VII papers not included in the proceedings Seasonal storage of hydrogen in liquid organic hydrides: description of the second prototype vehicle", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1989**, 14, 579-586.
- He, T., Pei, Q. und Chen, P., „Liquid organic hydrogen carriers", *Journal of Energy Chemistry*, **2015**, 24, 587-594.
- Huang, C. J., Tang, K. K., Kelley, J. H. und Berger, B. J., „Demand and supply of hydrogen as chemical feedstock in the U.S.A", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1979**, 4, 287-296.
- Jena, P., „Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2011**, 2, 206-211.
- Jorschick, H., Preuster, P., Bösmann, A. und Wasserscheid, P., „Hydrogenation of aromatic and heteroaromatic compounds—a key process for future logistics of green hydrogen using liquid organic hydrogen carrier systems", *Sustainable Energy & Fuels*, **2021**, 5, 1311-1346.
- Klamt, A., „Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena", *The Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 2224-2235.

- Klamt, A., Eckert, F. und Arlt, W., „COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures", *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **2010**, 1, 101-122.
- Klamt, A. und Schüürmann, G., „COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, **1993**, 799-805.
- Kluson, P., Had, J., Belohlav, Z. und Cervený, L., „Selective hydrogenation of toluene over ruthenium catalysts prepared by the sol-gel method", *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 149, 331-339.
- 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, 121-130.
- Kramers, H. A. und Heisenberg, W., „Über die Streuung von Strahlung durch Atome", *Z. Physik*, **1925**, 31, 681-708.
- Krichevsky, I. R. und Kasarnovsky, J. S., „Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures", *Journal of the American Chemical Society*, **1935**, 57, 2168-2171.
- Kumar, K. S. A., John, M., Pai, S. M., Niwate, Y. und Newalkar, B. L., „Low temperature hydrogenation of aromatics over Pt-Pd/SiO₂-Al₂O₃ catalyst", *Fuel Processing Technology*, **2014**, 128, 303-309.
- Kursawe, A., „Misch- und Rührtechnik", Siemens AG, Frankfurt, **2017**.
- Kustov, L. M., Tarasov, A. L. und Kirichenko, O. A., „Microwave-activated dehydrogenation of perhydro-N-ethylcarbazol over bimetallic Pd-M/TiO₂ catalysts as the second stage of hydrogen storage in liquid substrates", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2017**, 42, 26723-26729.
- Lambert, J. B., Marsmann, H., Gronert, S., Shurvell, H. F. und Lightner, D. A., „Spektroskopie - Strukturaufklärung in der Organischen Chemie", Pearson, Higher Education, **2012**.
- Landsberg, G. und Mandelstam, L., „A new appearance in the light diffusion in crystals", *Naturwissenschaften*, **1928**, 16, 772.
- Larkin, P., „Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation", Elsevier Science, Amsterdam, **2011**.
- Lindfors, L. P. und Salmi, T., „Kinetics of toluene hydrogenation on a supported nickel catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1993**, 32, 34-42.
- Luther, S. K., Schuster, J. J., Leipertz, A. und Braeuer, A., „Non-invasive quantification of phase equilibria of ternary mixtures composed of carbon dioxide, organic solvent and water", *The Journal of Supercritical Fluids*, **2013**, 84, 146-154.
- Mehranfar, A., Izadyar, M. und Esmaeili, A. A., „Hydrogen storage by N-ethylcarbazol as a new liquid organic hydrogen carrier: A DFT study on the mechanism", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2015**, 40, 5797-5806.
- Müller, B., Müller, K., Teichmann, D. und Arlt, W., „Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen – ein thermodynamischer Vergleich", *Chemie Ingenieur Technik*, **2011**, 83, 2002-2013.
- Müller, K., in *Zielführende Weiterentwicklung von Energietechnologien: Nutzung von Stoffdatenscreening zur Optimierung von thermochemischen Prozessen*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2018**, pp. 67-98.
- Müller, K., „Technologies for the Storage of Hydrogen. Part 1: Hydrogen Storage in its Narrower Sense", *Chemie Ingenieur Technik*, **2019**, 91, 383-392.

- Müller, K., Aslam, R., Fikrt, A., Krieger, C. und Arlt, W., „Water Removal from LOHC Systems“, **2020**.
- Nitsch, J., Pregger, T., Naegler, T., Heide, D., de Tena, D. L., Trieb, F., Scholz, Y., Nienhaus, K., Gerhardt, N., Sterner, M., Trost, T., von Oehsen, A., Schwinn, R., Pape, C., Hahn, H., Wickert, M. und Wenzel, B., *Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global*, **2012**.
- Obesser, K., *Synthese und Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren zur Wasserstofffreisetzung aus Dodecahydro-N-Ethylcarbazol* Doktorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2016**.
- Okada, Y., Saito, M., Wakamatsu, S. und Shimura, M., Google Patents, 2014.
- Oswin, H. G., Google Patents, 1968.
- Papp, C., Gleichweit, C., Amende, M., Schernich, S., Zhao, W., Lorenz, M., Höfert, O., Brückner, N., Wasserscheid, P. und Libuda, J., „Dehydrogenation of dodecahydro-N-Ethylcarbazol on Pt (111)“, *Basic Mechanisms in Energy Conversion*, 67.
- Papp, C., Wasserscheid, P., Libuda, J. und Steinrück, H.-P., in *Nachrichten aus der Chemie*, 2014, vol. 62, p. 963.
- Pelletier, M. J., „Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry“, *Appl. Spectrosc.*, **2003**, 57, 20A-42A.
- Peper, S. und Dohrn, R., „Sampling from fluid mixtures under high pressure: Review, case study and evaluation“, *The Journal of Supercritical Fluids*, **2012**, 66, 2-15.
- Pfennig, A., „Thermodynamik der Gemische“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. und O'Connell, J. P., „The properties of gases and liquids“, McGraw-Hill, New York, **2001**.
- Ponomarev, A. A., Chegolya, A. S. und Dyukareva, V. N., „Liquid phase hydrogenation of some heterocyclic nitrogen compounds over ruthenium catalysts“, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1967**, 2, 169-171.
- Prausnitz, J. M. und Shair, F. H., „A thermodynamic correlation of gas solubilities“, *AIChE Journal*, **1961**, 7, 682-687.
- Pushkarev, V. V., An, K., Alayoglu, S., Beaumont, S. K. und Somorjai, G. A., „Hydrogenation of benzene and toluene over size controlled Pt/SBA-15 catalysts: Elucidation of the Pt particle size effect on reaction kinetics“, *Journal of Catalysis*, **2012**, 292, 64-72.
- Rahaman, M. V. und Vannice, M. A., „The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium II. Reaction model“, *Journal of Catalysis*, **1991a**, 127, 267-275.
- Rahaman, M. V. und Vannice, M. A., „The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium. I. Kinetic behavior and o-xylene isomerization“, **1991b**.
- Raman, C. V. a. K., K. S., „A new type of secondary radiation“, *Nature*, **1928**, 121, pp. 501-502.
- Rao, P. C. und Yoon, M., „Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress“, *Energies*, **2020**, 13, 6040.
- Rautanen, P. A., Aittamaa, J. R. und Krause, A. O. I., „Solvent Effect in Liquid-Phase Hydrogenation of Toluene“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39, 4032-4039.
- Reynders, F., *Gas-limited Hydrogenation of 1-Octene in a Packed Bed Reactor* Master of Engineering Masterarbeit, University of Pretoria, **2011**.
- Sachverständigenrat für Umweltfragen, *Wege zur 100 % erneuerbaren Stromversorgung*, Berlin, **2011**

- Samarov, A. A. und Verevkin, S. P., „Hydrogen storage technologies: Methyl-substituted biphenyls as an auspicious alternative to conventional liquid organic hydrogen carriers (LOHC)", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2022**, 165, 106648.
- Satyapal, S., Petrovic, J., Read, C., Thomas, G. und Ordaz, G., „The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements", *Catalysis Today*, **2007**, 120, 246-256.
- Schrödinger, E., „Quantisierung als Eigenwertproblem", *Annalen der Physik*, **1926**, 81, 109-139.
- Simnick, J. J., Sebastian, H. M., Lin, H.-M. und Chao, K.-C., „Solubility of hydrogen in toluene at elevated temperatures and pressures", *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1978**, 23, 339-340.
- Smekal, A., „Zur Quantentheorie der Dispersion", *Naturwissenschaften*, **1923**, 11, 873-875.
- Soave, G., „Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chemical Engineering Science*, **1972**, 27, 1197-1203.
- Sobota, M., Nikiforidis, I., Amende, M., Zanón, B. S., Staudt, T., Höfert, O., Lykhach, Y., Papp, C., Hieringer, W. und Laurin, M., „Dehydrogenation of Dodecahydro-N-ethylcarbazole on Pd/Al₂O₃ Model Catalysts", *Chemistry—A European Journal*, **2011**, 17, 11542-11552.
- Sotoodeh, F., *Hydrogenation and Dehydrogenation Kinetics and Catalysts for New Hydrogen Storage Liquids* Doktorarbeit, University of British Columbia, **2011**.
- Sotoodeh, F., Huber, B. J. M. und Smith, K. J., „The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage", *Applied Catalysis A: General*, **2012**, 419-420, 67-72.
- Sotoodeh, F. und Smith, K. J., „Kinetics of Hydrogen Uptake and Release from Heteroaromatic Compounds for Hydrogen Storage", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2010**, 49, 1018-1026.
- 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, 155-162.
- Stratmann, A., *In-situ Raman-Spektroskopie an Verdampfungsgleichgewichten* Doktor-Ingenieur Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum, **2003**.
- Taimoor, A. A., Pitault, I. und Meunier, F. C., „Correlation between deactivation and Pt-carbonyl formation during toluene hydrogenation using a H₂/CO₂ mixture", *Journal of Catalysis*, **2011**, 278, 153-161.
- Taube, M., Rippin, D. W. T., Cresswell, D. L. und Knecht, W., „A system of hydrogen-powered vehicles with liquid organic hydrides", *International Journal of Hydrogen Energy*, **1983**, 8, 213-225.
- Teichmann, D., Arlt, W. und Wasserscheid, P., „Flüssige Wasserstoffträger für ein Nachhaltiges Energiesystem", *ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift*, **2012a**, 114, 430-434.
- Teichmann, D., Arlt, W., Wasserscheid, P. und Freymann, R., „A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)", *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 2767-2773.
- Teichmann, D., Stark, K., Müller, K., Zöttl, G., Wasserscheid, P. und Arlt, W., „Energy storage in residential and commercial buildings via Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC)", *Energy & Environmental Science*, **2012b**, 5, 9044-9054.
- Thybaut, J. W., Saeys, M. und Marin, G. B., „Hydrogenation kinetics of toluene on Pt/ZSM-22", *Chemical Engineering Journal*, **2002**, 90, 117-129.

- Toppinen, S., Rantakylä, T. K., Salmi, T. und Aittamaa, J., „Kinetics of the Liquid-Phase Hydrogenation of Benzene and Some Monosubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1996**, 35, 1824-1833.
- Touchy, M., *Umbau eines Hochdruckbiegeschwingers mit anschließender Parameterbestimmung und Anwendung auf LOHCs* Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2013**.
- Trautz, M., „Das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichte in Gasen. Bestätigung der Additivität von Cv-3/2R. Neue Bestimmung der Integrationskonstanten und der Moleküldurchmesser", *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **1916**, 96, 1-28.
- Verevkin, S. P., Emel'yanenko, V. N., Heintz, A., Stark, K. und Arlt, W., „Liquid Organic Hydrogen Carriers: An Upcoming Alternative to Conventional Technologies. Thermochemical Studies", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2012**, 51, 12150-12153.
- Volf, J. und Pašek, J., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, ed. L. Cerveny, Elsevier, **1986**, vol. 27, pp. 105-144.
- Vostrikov, S. V., Konnova, M. E., Turovtzev, V. V., Müller, K. und Verevkin, S. P., „Thermodynamics of hydrogen storage: Equilibrium study of the LOHC system indole/octahydroindole", *Fuel*, **2023**, 335, 127025.
- Wan, C., An, Y., Chen, F., Cheng, D., Wu, F. und Xu, G., „Kinetics of N-ethylcarbazole hydrogenation over a supported Ru catalyst for hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2013**, 38, 7065-7069.
- Wan, C., An, Y., Xu, G. und Kong, W., „Study of catalytic hydrogenation of N-ethylcarbazole over ruthenium catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, **2012**, 37, 13092-13096.
- Wein, J., *Messung und Modellierung der Hydrierkinetik von Toluol mittels in-situ Raman-Spektroskopie* Masterarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2015**.
- Wild, J., Friedrich, T., Cooper, A., Toseland, B., Muraro, G., TeGrotenhuis, W., Wang, Y., Humble, P. und Karim, A., *Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC): An auspicious alternative to conventional hydrogen storage technologies*, Essen, **2010**.
- Winterhagen, J., „Wasserstoff: Alternativen zur Hochdruckspeicherung", *ATZ-Automobiltechnische Zeitschrift*, **2012**, 114, 168-172.
- Wissenschaftlicher Dienst des Bundestages, *Entwicklung der Stromspeicherkapazitäten in Deutschland von 2010 bis 2016*, **2017**
- Wolfrom, T., *In-situ Untersuchung der Hydrierkinetik von 1-Octen* Bachelorarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2014**.
- Ye, X., An, Y. und Xu, G., „Kinetics of 9-ethylcarbazole hydrogenation over Raney-Ni catalyst for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds*, **2011**, 509, 152-156.
- Zenner, M., Teichmann, D., Di Pierro, M. und Dungs, J., „Flüssige Wasserstoffträger als Potenzieller Pkw-Kraftstoff", *ATZ-Automobiltechnische Zeitschrift*, **2012**, 114, 940-947.
- Zhu, Q.-L. und Xu, Q., „Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage", *Energy & Environmental Science*, **2015**, 8, 478-512.
- Zlokarnik, M., „Auslegung von Hohlrührern zur Flüssigkeitsbegasung Bestimmung des Gasdurchsatzes und der Wellenleistung", *Chemie Ingenieur Technik*, **1966a**, 38, 357-366.
- Zlokarnik, M., „Auslegung von Hohlrührern zur Flüssigkeitsbegasung. Ermittlung des erreichbaren Stoff- und Wärmeaustausches", *Chemie Ingenieur Technik*, **1966b**, 38, 717-723.

- Zlokarnik, M., „Rohrrührer zum Ansaugen und Dispergieren großer Gasdurchsätze in Flüssigkeiten“, *Chemie Ingenieur Technik*, **1970**, 42, 1310-1314.
- Zlokarnik, M., „Rührleistung in begasten Flüssigkeiten“, *Chemie Ingenieur Technik*, **1973**, 45, 689-692.
- Zlokarnik, M. und Judat, H., „Rohr-und Scheibenrührer—zwei leistungsfähige Rührer zur Flüssigkeitsbegasung“, *Chemie Ingenieur Technik*, **1967**, 39, 1163-1168.
- Zlokarnik, M. und Judat, H., „Rührtechnik“, Bayer AG, Leverkusen, **1987**.

Anhang

Parameter der Kalibrierung der Raman-SpektroskopieProportionalitätskonstanten ε_i für das Stoffsystem 1-Octen

Komponente	ε_i
1-Octen	1
trans-2-Octen	1,85
n-Octan	11,7

Proportionalitätskonstanten ε_i für das Stoffsystem Toluol

Komponente	ε_i
Toluol	1
Methylcyclohexan	0,83

 β -Faktor für das Stoffsystem Toluol

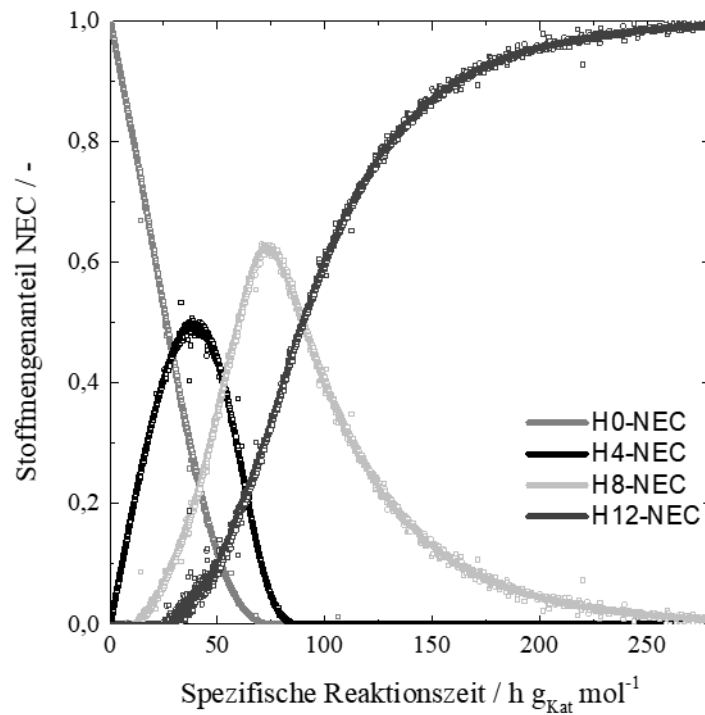
Komponente	β_i
Toluol	1
Methylcyclohexan	0,38

 β -Faktor für das Stoffsystem N-Ethylcarbazol

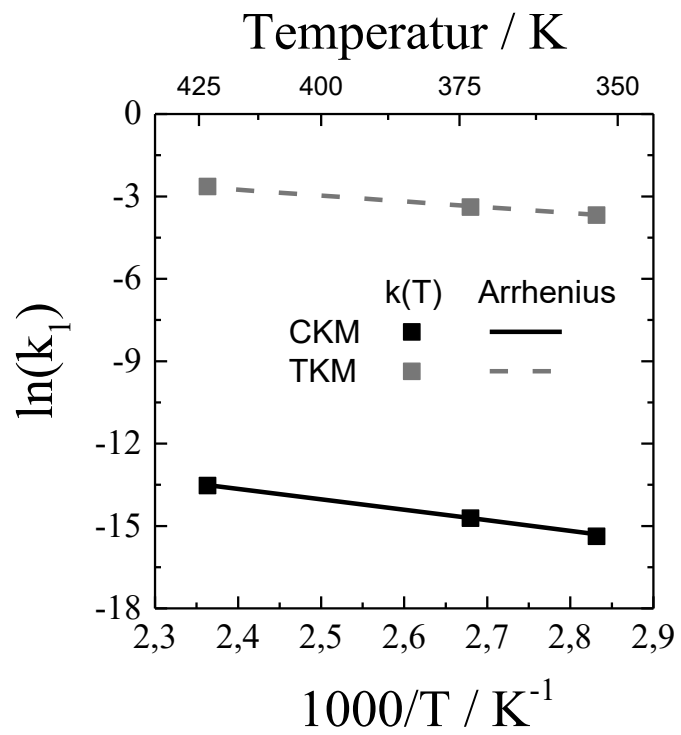
Komponente	β_i
H0-NEC	1
H4-NEC	0,64
H8-NEC	0,20
H12A-NEC	0,10
H12B-NEC	0,08
H12C-NEC	0,07

Filterung der Messdaten

Der Reaktionsfortschritt wurde in-situ mittels Raman-Spektroskopie gemessen. Die erhaltenen Raman-Spektren wurden dann mit den in Kapitel 4.3 vorgestellten Methoden ausgewertet, um den Reaktionsverlauf zu bestimmen. Die daraus erhaltenen Kurven, Stoffmengenkonzentration über der spezifischen Reaktionszeit, wurden für die Darstellung noch einmal gefiltert. Hierdurch wurden Messausreißer eliminiert und die Übersichtlichkeit in den Diagrammen erhöht. Ein Vergleich zwischen gefiltertem und nicht gefiltertem Reaktionsverlauf ist unten zu sehen. Hierbei wurden alle ungefilterten Messdaten als Punkte dargestellt, der geglättete Verlauf ist als Linie gezeichnet.

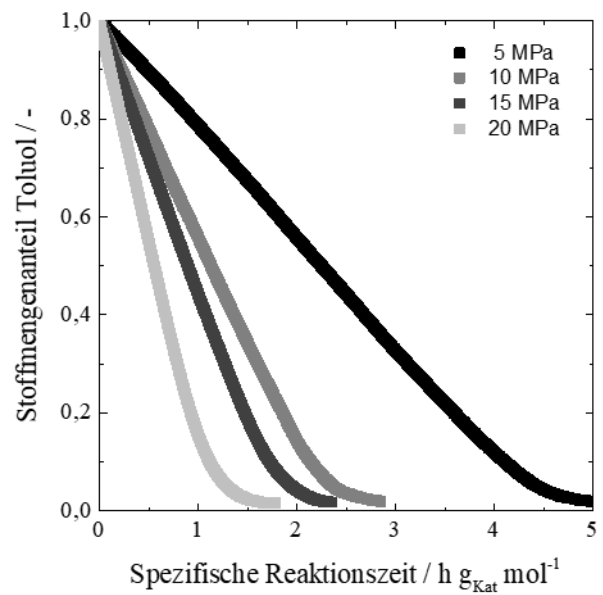
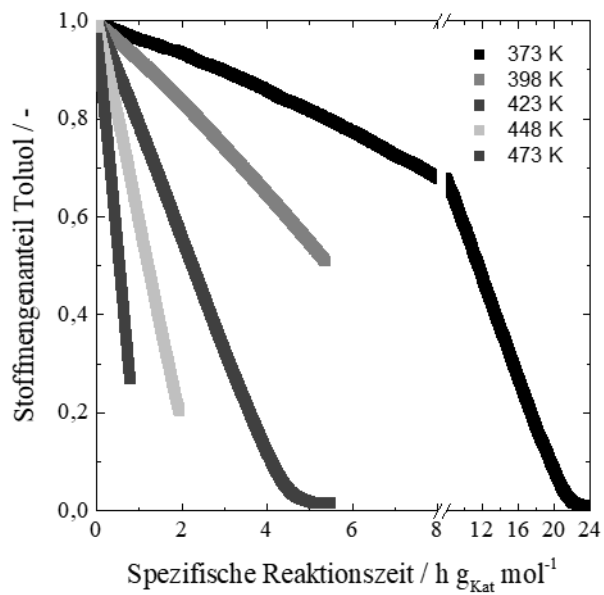


Arrhenius Diagramm für 1-Octen



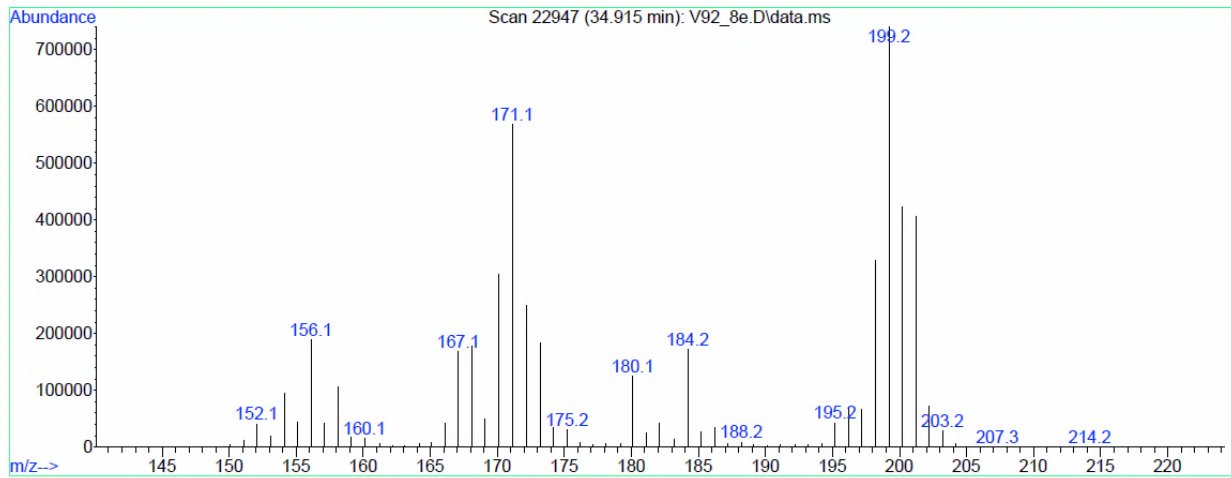
Hydrierung von Toluol

Temperaturabhängigkeit bei 5 MPa und Druckabhängigkeit bei 423 K

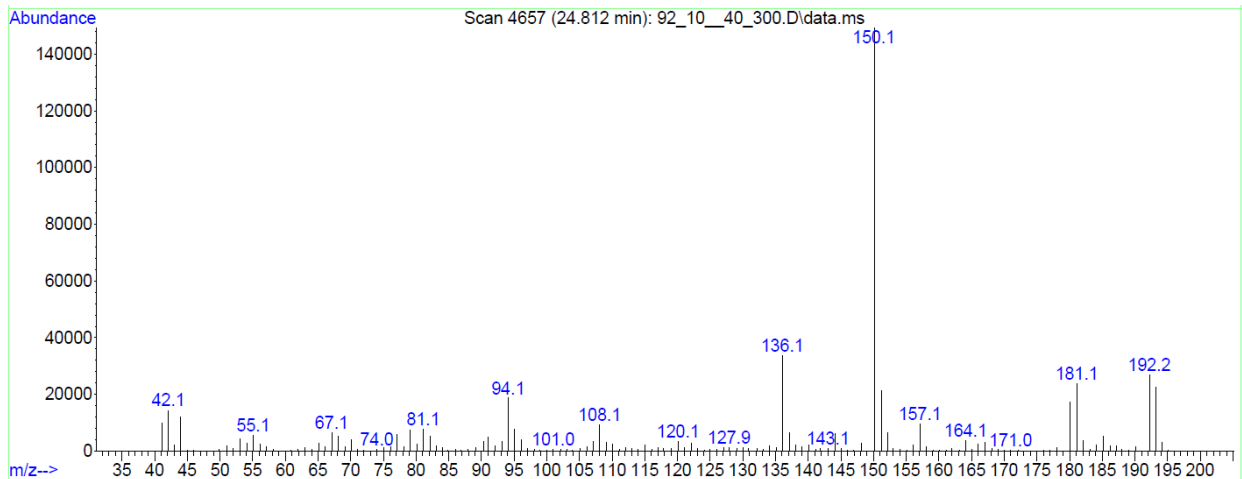


Massenspektren von Nebenkomponenten und Zerfallsprodukten des Stoffsystems H0-NEC/H12-NEC

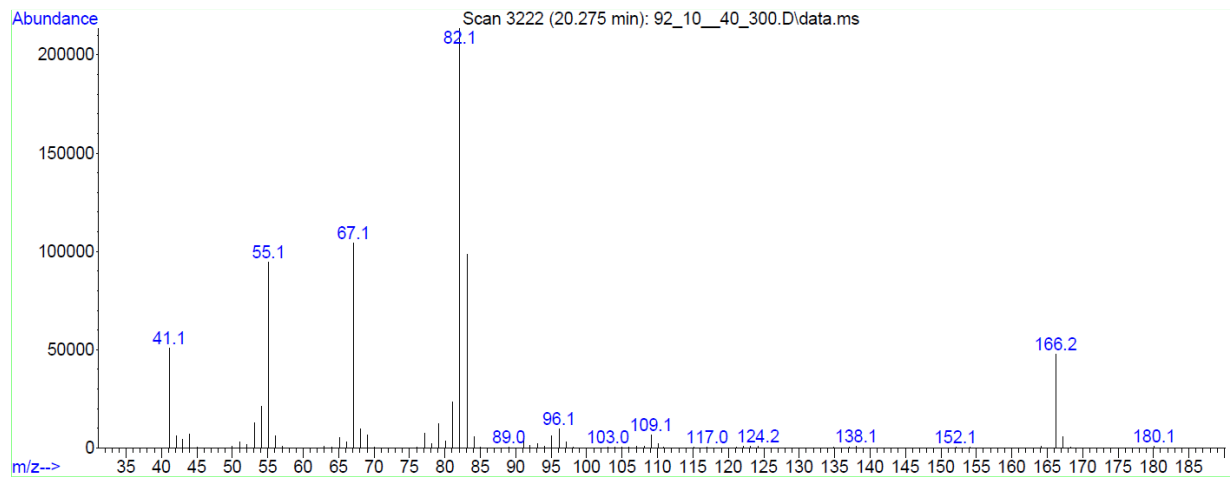
H6-NEC



H12-Methylcarbazol



Bicyclohexyl



Übersicht der Experimente zur Untersuchung der Hydrierkinetik**1-Octen/n-Octan**

m₀ / g	m_{Kat} / g	T / ° C	P / bar
500,24	0,511	100	50
464,24	1,0001	100	50
479,83	1,0204	100	50
478,54	0,9913	100	150
482,26	0,4994	100	150
421,75	0,1989	100	150
445,66	0,3073	100	150
497,77	0,3072	100	100
484,83	0,3956	100	100
474,52	0,4528	100	100
341,23	0,1880	150	100
440,59	0,1906	150	100
425,43	0,1987	150	100
478,59	0,9998	80	50
496,66	0,2509	150	50
499,24	0,2536	100	50
472,38	0,26	150	50
511,03	1,09	80	50
440,14	1,10	80	50
496,72	0,25	150	50
504,74	1,00	100	50
469,77	0,50	100	50
441,50	0,9998	100	50
491,83	1,0002	100	50
518,35	0,9996	100	50
476,52	0,998	100	50
462,29	0,9997	100	50

Toluol/Methylcyclohexan

m₀ / g	m_{Kat} / g	T / ° C	P / bar
345,97	6,9975	180	30
345,97	6,9975	180	30
756,83	4,9955	100	20
535,37	5,002	150	50
488,1	5,0056	150	50
609,79	5,0003	150	50
424,62	5,0046	150	50
442,54	2,5051	150	50
494,97	1,0231	150	50
488,62	1,0009	150	50
431,43	1,0086	150	50
483,1	0,9999	150	50
583,77	4,9997	150	50
506,03	2,5004	150	50
427,88	5,0022	150	50
509,9	5,0009	150	100
452,09	4,9967	150	100
457,86	3,9915	175	50
463,93	5,014	125	50
495,85	5,0068	125	50
489,04	5,0392	100	50
478,82	2,001	175	50
465,36	1,0042	200	50
461,52	5,0222	100	50
522,89	5,0193	100	50
473,91	1,0072	200	50
505,51	2,5173	150	100
491,82	2,513	150	200
523,88	2,5056	150	200
494,43	3,0355	150	150
500,41	3,0256	150	150
520,37	4,9677	100	150
493,25	0,9888	200	150
476,37	5,228	100	150
498,36	0,5217	200	150
487,87	5,1225	100	100
499,24	0,7669	200	100
490,84	5,1871	100	100

H0-NEC/H12-NEC

m₀ / g	m_{Kat} / g	T / ° C	P / bar
641,62	5,001	200	50
641,62	5,0038	150	50
700,22	17,8028	150	50
678	13,0452	200	75
583,38	12,9694	150	75
529,35	13,2601	125	75
602,73	13,1346	175	75
605,21	13,3978	175	50
521,21	13,2118	150	30
570,47	12,913	150	100
551	9,8477	150	150