

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Fakultät für Chemie
Lehrstuhl I für Technische Chemie

Kinetische Modellierung des Crackings von Olefinen auf ZSM-5

Tassilo Freiherr von Aretin

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Johannes A. Lercher
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Kremling

Die Dissertation wurde am 17.06.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.10.2015 angenommen.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen für die spannende Themenstellung und die Betreuung während des Fortgangs der Arbeit. Unsere konstruktiven Diskussionen halfen sehr die wissenschaftlichen Herausforderungen zu meistern und ich möchte mich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Für die gute Zusammenarbeit und das Bereitstellen der experimenteller Daten zum Cracking von 1-Penten danke ich Prof. Dr. Johannes A. Lercher und Stefan Schallmoser. Viele effektive Gespräche halfen mir mein Verständnis der Reaktion zu vertiefen.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing Andreas Kremling bedanken.

Nicht nur für die finanzielle Förderung sondern auch für die wissenschaftlichen Anregungen während der monatlichen Projektmeetings danke ich der Clariant Produkte (Deutschland) GmbH. Im speziellen möchte ich hier Dr. Markus Tonigold und Prof. Dr. Richard Fischer als MuniCat Koordinator hervorheben.

Meine Kollegen am Lehrstuhl machen die Promotion zu einer sehr schönen Zeit! Im besonderen danke ich Franz Koschany, Christan Schüler, David Schlereth, Matthias Fichtl, Florian Habla, Franz Haseidl, Cornelia Ablasser, Moritz Wolf, Stefan Ewald und Sebastian Standl.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie und meinen Freunden für die immerwährende Unterstützung während des Studiums sowie der Promotion und die viele Zeit, die Ihr mir geschenkt habt.

Abstract

A kinetic model for olefins cracking on ZSM-5 is presented. Therefore, a reaction network is generated based on the reactivity of olefins and carbenium ions on acid zeolites. This reaction network comprehends all possible elementary reactions and thus a computer aided approach is chosen for the reaction network generation. For this task, a matrix notation is used, which assigns a unique three-dimensional Boolean relation matrix to every olefin and carbenium ion and allows to interpret elementary reactions as matrix operations.

The single-event kinetic modeling approach is used since it comprehends a large number of elementary reactions via a limited number of kinetic parameters. The implementation of a single-event kinetic model is validated with a reference case from literature. Thereby, a good agreement between the own implementation and literature is obtained. Based on this validation, a kinetic model for olefins cracking on ZSM-5 is set up.

In case of small olefins the thermodynamic data necessary for this task is taken from literature. For heptenes and larger olefins, however, experimental thermodynamic data are not available due to the large number of different isomers and thus estimates are used. Correlations for the description of physisorption and protonation of olefins on ZSM-5 are also taken from literature.

The single-event kinetic model for olefins cracking is applied to cracking and isomerization of 1-hexene on ZSM-5. The assumptions based on which the reaction network is generated as well as the rate equations describing the reactivity of olefins on the acid zeolite are presented. The influence of the catalyst is comprehended by excluding elementary reactions from the reaction network due to steric constraints in the zeolite pores. The experimental data set from literature used for the estimation of kinetic parameters comprises 21 components and a good agreement between the experimental product distribution and model predictions is obtained.

This approach is further applied to estimate kinetic parameters for 1-pentene cracking on ZSM-5. An experimental data set covering a wide range of temperatures as well as different partial pressures of 1-pentene in the feed and flow rates at the reactor inlet is available. By using equilibrium conditions, the number of kinetic parameters necessary to describe the reactivity is reduced to four activation energies and one preexponential factor.

A systematic deviation between model and experiment, which can be connected to the physisorption parameters, is observed for the lowest experimental partial pressure. Thus,

a restricted model validity is proposed for all reaction conditions except the lowest partial pressure of 1-pentene. Within this range a good agreement between model and experiment is observed. All estimated kinetic parameters are significant and have small confidence intervals compared to their absolute values.

The ability of the kinetic model to extrapolate out of the experimentally covered range of conditions is shown. Based on this, the effects of reaction conditions on product selectivities as well as conversion are shown and the model is also applied to different feed olefins. Besides, optimizations of the product distribution in olefins cracking are conducted. An optimized temperature profile over the reactor length is identified for a two zone reactor, which maximizes the yield of propene in combination with a minimized ethene yield at high conversions. The optimization results are shown within and outside of the experimentally covered range of conditions as well as for a pentene and a butene feed. Reactor concepts to realize this optimized product distribution are presented. Furthermore, a reactor with recycle is considered and the reaction temperature is optimized in terms of maximized propene yield. Using the concept of a recycle reactor for olefins cracking, a selective conversion of 1-pentene to propene can be obtained.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
Formelverzeichnis	xiii
I Schriftliche Abfassung	1
1 Reaktivität von Olefinen an sauren Katalysatoren	3
1.1 Modellannahmen für Elementarreaktionen	3
1.2 Der Single-Event-Ansatz	6
2 Erstellung eines Reaktionsnetzwerks für Olefine	9
2.1 Kodierung von Kohlenwasserstoffen mittels Matrixnotation	9
2.2 Erstellung von Elementarreaktionen aus der Reaktivität von Olefinen	14
2.2.1 Protonierung von Olefinen zu Carbeniumionen	14
2.2.2 Isomerisierung über protonierten Cyclopropanring als Übergangszustand	16
2.2.3 Cracking von Carbeniumionen	20
2.2.4 Dimerisierung von Carbeniumionen und Olefinen	23
2.2.5 Isomerisierung über Methyl-Shift	24
2.2.6 Deprotonierung von Carbeniumionen zu Olefinen	26
2.3 Algorithmus zur Erstellung eines Reaktionsnetzwerks	27
2.4 Globale Symmetriezahl von Molekülen und Anzahl Single Events	28
2.4.1 Bestimmung von Symmetriezahlen aus der Matrixnotation	28
2.4.2 Berechnung der Anzahl Single Events einer Elementarreaktion	32
3 Validierung des Single-Event-Ansatzes	35
3.1 Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeit des Hydrocrackings	35
3.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion	37

3.1.2	Zusammenfassung von Elementarreaktionen zu Reaktionspfaden . . .	42
3.1.3	Bildungsgeschwindigkeit von Paraffinen	46
3.2	Ergebnisse der Validierung	48
4	Thermodynamische Daten und Gleichgewichte	55
4.1	Experimentelle Daten zu Gibbs'schen Energien	55
4.2	Abschätzung thermodynamischer Daten	58
4.3	Physisorption und Protonierung auf ZSM-5	61
4.4	Berechnung chemischer Gleichgewichte	65
5	Modellierung des Crackings von 1-Hexen nach dem Single-Event-Ansatz	69
5.1	Experimentelle Daten nach Abbot und Wojciechowski	69
5.2	Reaktionsgeschwindigkeit von Isomerisierung und Cracking	71
5.3	Bildungsgeschwindigkeit von Olefinen	74
5.4	Gleichgewichtsbetrachtungen beim Cracking von Hexen	76
5.4.1	Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung	76
5.4.2	Gleichgewicht an Reaktionspfaden für Cracking und Dimerisierung . .	80
5.4.3	Berücksichtigung von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomeren	82
5.4.4	Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren	82
5.5	Modellannahmen für das Cracking von Hexen	85
5.5.1	Ablaufende Reaktionspfade	85
5.5.2	Bildung von Ethen	87
5.5.3	Stoffdaten der Physisorption auf ZSM-5	88
5.6	Bestimmung kinetischer Parameter	89
5.6.1	Konsistenzprüfungen am Modell	89
5.6.2	Modellparameter und Solvereinstellungen	90
5.6.3	Vergleich zwischen Modell und experimentellen Daten	92
5.7	Diskussion der Ergebnisse zum Cracking von Hexen	97
6	Modellierung des Crackings von 1-Penten nach dem Single-Event-Ansatz	103
6.1	Experimentelle Daten für das Cracking von 1-Penten	103
6.1.1	Untersuchte Reaktionsbedingungen	104
6.1.2	Reproduktionsmessungen für eine experimentelle Bedingung	105
6.1.3	Isomerisierungsgleichgewichte in den experimentellen Daten	107
6.2	Reaktionsnetzwerk für 1-Penten auf ZSM-5	111
6.3	Kinetisches Modell für das Cracking von 1-Penten	113
6.4	Abschätzung kinetischer Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5	117
6.4.1	Bestimmung kinetischer Parameter aus allen Datensätzen	117
6.4.2	Bestimmung kinetischer Parameter bei nur zwei Partialdrücken von 1-Penten	121
6.4.3	Bestimmung kinetischer Parameter mit angepassten Physisorptionsent- ropien	133

6.5	Einfluss des Reaktionsnetzwerks auf die Bestimmung kinetischer Parameter	138
6.5.1	Untersuchte Reaktionsnetzwerke	138
6.5.2	Parameterabschätzungen für verschiedene Reaktionsnetzwerke	140
6.6	Diskussion der Ergebnisse zum Cracking von 1-Penten	144
7	Optimierung des Produktspektrums beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5	151
7.1	Extrapolierbarkeit der bestimmten kinetischen Parameter	151
7.2	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Selektivitäten und Umsatz	153
7.3	Anwendung der kinetischen Parameter auf das Cracking von 1-Buten sowie 1-Hexen	156
7.4	Optimierung der Produktverteilung durch einen Zweizonenreaktor	161
7.4.1	Quantifizierung des Effekts einer optimierten Temperaturführung beim Cracking von 1-Penten in einem Zweizonenreaktor	163
7.4.2	Maximierung der Propenausbeute beim Cracking von 1-Buten in einem Zweizonenreaktor	167
7.5	Reaktorkonzepte zur Maximierung der Propenausbeute in einem Zweizonen- reaktor	168
7.5.1	Reverse-Flow-Reaktor mit zwei Temperaturzonen	169
7.5.2	Serielle Schaltung von Reaktoren	171
7.6	Optimierung der Produktverteilung durch einen Reaktor mit Recycle	172
7.6.1	Prozessführung in einem Reaktor mit Recycle	173
7.6.2	Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis von Propen zu Ethen am Rektorauslass	174
7.6.3	Einfluss der Verweilzeit auf das Verhältnis von Propen zu Ethen am Rektorauslass	177
7.7	Diskussion der Ergebnisse zur Reaktoroptimierung	179
8	Kurzzusammenfassung	187
II	Anhang	189
A	Ergänzende Abbildungen	191
B	Literaturverzeichnis	201
C	Abschließende Erklärung	209

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elementarreaktionen beim Olefin-Cracking	4
2.1	Kodierung von Molekülen am Beispiel von 2-Methylbut-1-en-3-yl	11
2.2	Protonierung von 1-Penten zu Pent-2-yl	15
2.3	Isomerisierung von Pent-2-yl über einen protonierten Cyclopropanring	17
2.4	Cracking von 2-Methylpent-4-yl zu Prop-2-yl und Propen	21
2.5	Isomerisierung von 2-Methylpent-3-yl zu 3-Methylpent-2-yl über Methyl-Shift	25
2.6	Fließbild zur computergestützten Erstellung eines Reaktionsnetzwerks	27
2.7	Strukturelemente für interne Rotation	29
2.8	Externe Rotationssymmetrie bei kleinen Molekülen	30
2.9	Identifikation chiraler Zentren anhand von Beispielmolekülen	31
3.1	Reaktionspfade beim Hydrocracking am Beispiel von 2-Methylpentan	42
3.2	Validierung des Umsatzes zu Isomeren und Crackingprodukten bei Hydrocracking	50
3.3	Validierung des Gesamtumsatzes im Reaktor beim Hydrocracking	51
4.1	Zerlegung von 1-Penten in Gruppenbestandteile	58
4.2	Darstellung von physisorbiertem und chemisorbiertem Zustand nach Nguyen et al.	62
4.3	Thermodynamische Daten für Physisorption und Chemisorption auf ZSM-5	63
5.1	Gleichgewichtsbetrachtung für Cracking und Dimerisierung	77
5.2	Molanteile verschiedener Doppelbindungsisomere über dem Umsatz des Feeds nach Abbot und Wojciechowski	83
5.3	Modell und Experiment nach Abbot und Wojciechowski für $C_2^=$ bis $C_5^=$ -Olefine	92
5.4	Modell und Experiment nach Abbot und Wojciechowski für $C_6^=$ bis $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine	93
5.5	Verläufe der Molenströme von $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen beim Cracking von 1-Hexen	95
6.1	Reproduktionsmessungen für eine experimentelle Bedingung	106
6.2	Experimentelle Molanteile der Pentenisomere über dem Umsatz	107
6.3	Experimentelle Molanteile der Butenisomere über dem Umsatz	109
6.4	Experimentelle Molanteile detektierbarer Hexenisomere über dem Umsatz	110
6.5	Vergleich mit experimenteller Gleichgewichtszusammensetzung auf ZSM-5	113

6.6	Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung bei allen Datensätzen . .	119
6.7	SE-Geschwindigkeitskonstanten für Daten bei unterschiedlichen Partialdrücken	123
6.8	Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke . .	126
6.9	Molanteil von Ethen aus Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke	128
6.10	Molanteil von Propen aus Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke	129
6.11	Molanteil von Butenen aus Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke	130
6.12	Molanteil von Pentenen aus Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke	131
6.13	Molanteil von $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen aus Experiment und Modellierung für zwei Partialdrücke	132
6.14	Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung mit angepassten Physi- sorptionseigenschaften	135
7.1	Extrapolation außerhalb des experimentellen Temperaturbereichs	152
7.2	Selektivitäten und Umsatz in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen .	154
7.3	Umsatz mit 1-Hexen, 1-Penten sowie 1-Buten als Feed	156
7.4	Vergleich der Produktverteilung mit 1-Hexen, 1-Penten und 1-Buten als Feed- olefin	158
7.5	Selektivitäten und Umsatz für Zweizonenreaktor in Abhängigkeit der Temperatur	162
7.6	Vergleich zwischen Zwei- und Einzonenreaktoren mit 1-Penten als Feed inner- halb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs	164
7.7	Vergleich zwischen Zwei- und Einzonenreaktoren mit optimierten Temperatur- en für 1-Penten-Feed	165
7.8	Zweizonenreaktor mit optimierten Temperaturen für 1-Buten-Feed verglichen mit jeweiligen Einzonenreaktoren	167
7.9	Reverse-Flow-Reaktor für das Cracking von Olefinen	170
7.10	Serielle Schaltung von Reaktoren für das Cracking von Olefinen	171
7.11	Schema eines Reaktors mit Recycle	173
7.12	Temperaturabhängigkeit von Produktzusammensetzung und Recyclestrom . .	175
7.13	Molenströme in einem Reaktor mit Recycle	176
7.14	Abhängigkeit der Produktzusammensetzung und des Recyclestroms von Tem- peratur und Katalysatormasse	178
A.1	Experimentelle Molanteile aller Nebenprodukte beim Cracking von 1-Penten .	191
A.2	Molanteil von Ethen aus Experiment und Modellierung für alle Datensätze .	192
A.3	Molanteil von Propen aus Experiment und Modellierung für alle Datensätze .	193
A.4	Molanteil von Butenen aus Experiment und Modellierung für alle Datensätze	194
A.5	Molanteil von Pentenen aus Experiment und Modellierung für alle Datensätze	195
A.6	Molanteil von $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen aus Experiment und Modellierung für alle Datensätze	196
A.7	Parity-Plot der separaten Parameterabschätzung beim niedrigsten Partialdruck	197
A.8	Parity-Plot der separaten Parameterabschätzung beim mittleren Partialdruck	198
A.9	Parity-Plot der separaten Parameterabschätzung beim höchsten Partialdruck	199

Tabellenverzeichnis

2.1	Boole'sche Matrix für 2-Methylheptan	10
2.2	Ausgabe von β -Positionen in 2-Methylheptan durch Matrixoperation	10
2.3	Erste Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl	12
2.4	Zweite Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl	12
2.5	Dritte Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl	13
2.6	Beschreibung der Protonierung in Matrixnotation	15
2.7	Beschreibung der Isomerisierung über einen protonierten Cyclopropanring in Matrixnotation	17
2.8	Umformung von 2-Methylbut-3-yl auf standardisierte Normalform der Matrixnotation	19
2.9	Crackingreaktion in Matrixdarstellung	21
2.10	Gerüststruktur eines Reaktionsproduktes der Dimerisierung in Matrixnotation	23
2.11	Beschreibung des Methyl-Shifts in Matrixnotation	25
3.1	Reaktionsschema des Hydrocrackings	36
3.2	Sättigungskonzentrationen von Alkanen beim Hydrocracking	41
3.3	Präexponentielle Faktoren und Physisorptionsenthalpien der Adsorption	41
3.4	Kinetische Parameter des Hydrocrackings	45
3.5	Präexponentielle Faktoren des Hydrocrackings	46
4.1	Experimentell bestimmte Gibbs'sche Energien für Olefine	56
4.2	Wärmekapazitäten bei konstantem Druck von Graphit und Wasserstoff	58
4.3	Werte für die Gruppenbeiträge von Olefinen	59
4.4	Anzahl der <i>gauche</i> -Korrekturen an Kohlenstoffeinfachbindungen	60
4.5	Korrekturwerte für die Wärmekapazität bei <i>cis</i> -Isomeren	61
4.6	Physisorptionsparameter von <i>n</i> -Olefinen auf ZSM-5	64
4.7	Chemisorptionsparameter von <i>n</i> -Olefinen auf ZSM-5	65
5.1	Reaktionsschema des Crackings von 1-Hexen nach dem Single-Event-Ansatz	72
5.2	SE-Geschwindigkeitskonstanten für Cracking und Isomerisierung von 1-Hexen	91
6.1	Berechnete Gleichgewichtsmolanteile der Pentenisomere	108
6.2	Berechnete Gleichgewichtsmolanteile der Hexenisomere	110
6.3	Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten für alle Datensätze	118

6.4	Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten für jeden Partialdruck separat bestimmt	122
6.5	Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten für zwei Partialdrücke . . .	125
6.6	Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten für veränderte Physisorptionsentropien	134
6.7	Beschreibung untersuchter Reaktionsnetzwerke beim Cracking von 1-Penten .	139
6.8	Ergebnisse der Parameterabschätzung anhand aller Datensätze für verschiedene Reaktionsnetzwerke	141
6.9	Ergebnisse der Parameterabschätzung im eingeschränkten Parameterbereich für verschiedene Reaktionsnetzwerke	142

Formelverzeichnis

A_{CR}	Präexponentieller Faktor für Cracking auf ZSM-5	s^{-1}
A_{comp}^{RDS}	Präexponentieller Faktor des zusammengefassten RDS	$kg_{kat} mol^{-1} s^{-1}$
C	Konzentration	$mol kg_{kat}^{-1}$
C_t	Konzentration aktiver Zentren am Katalysator	$mol kg_{kat}^{-1}$
C_{sat,P_i}	Sättigungskonzentration des Paraffins P_i am Katalysator	$mol kg_{kat}^{-1}$
CN	Kohlenstoffanzahl eines Moleküls	–
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$J mol^{-1} K^{-1}$
ΔE_{ads}	Energie der Sorption auf ZSM-5	$kJ mol^{-1}$
$E_{aCr}(m;n)$	Aktivierungsenergie für das Cracking vom Eduktcarbeniumion des Typs m zum Produktcarbeniumion des Typs n auf ZSM-5	$J mol^{-1}$
$E_{aCr}(m;n)$	Aktivierungsenergie für den RDS vom Eduktcarbeniumion des Typs m zum Produktcarbeniumion des Typs n auf ZSM-5	$J mol^{-1}$
E_{comp}^{RDS}	Zusammengefasste Aktivierungsenergie des RDS	$J mol^{-1}$
F_{P_i}	Molenstrom des Paraffins i	$mol s^{-1}$
F_{nOktan}	Molenstrom von n -Oktan im Reaktor	$mol s^{-1}$
F_{nOktan}^0	Molenstrom von n -Oktan am Reaktoreinlauf	$mol s^{-1}$
F_{OCN}	Molenstrom von Olefinen mit der Kohlenstoffanzahl CN im Reaktor beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5	$mol s^{-1}$
ΔG	Gibbs'sche Energie	$J mol^{-1}$
ΔG_{cis}	Gibbs'sche Energie des <i>cis</i> -Isomers eines Olefins	$J mol^{-1}$
ΔG_{IG}	Gibbs'sche Energie einer Isomerengruppe aus <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomer eines Olefins	$J mol^{-1}$
ΔG_r	Gibbs'sche freie Reaktionsenergie	$J mol^{-1}$
ΔG_{trans}	Gibbs'sche Energie des <i>trans</i> -Isomers eines Olefins	$J mol^{-1}$
H_{P_i}	Henrykoeffizient der Physisorption des Paraffins P_i	$mol kg_{cat}^{-1} MPa^{-1}$
H_{phys,P_i}^0	Präexponentieller Faktor des Henrykoeffizienten	$mol kg_{cat}^{-1} MPa^{-1}$
$\Delta H_{phys,P_i}$	Physisorptionsenthalpie des Paraffins P_i	$J mol^{-1}$
ΔH	Bildungsenthalpie	$J mol^{-1}$
ΔH^{st}	Bildungsenthalpie bei Standardbedingungen	$J mol^{-1}$
$\Delta H^{0,\neq}$	Enthalpiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand	$J mol^{-1}$

ΔH_{prot}	Enthalpiedifferenz der Protonierung eines Olefins	J mol^{-1}
h	Plancksches Wirkungsquantum	J s^{-1}
K_{deh}	Gleichgewichtskonstante der Dehydrogenierung	MPa
$K_{isom}(O_{i,j}; O_r)$	Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung von Olefin $O_{i,j}$ zum Referenzolefin O_r	—
\tilde{K}_{isom}	Single-Event-Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung	—
K_{L,P_i}	Langmuirgleichgewichtskonstante der Adsorption von P_i	MPa^{-1}
K_p	Gleichgewichtskonstante bezogen auf Partialdrücke	$\text{bar}^{\sum_i \nu_i}$
K_{phy,O_i}	Gleichgewichtskonstante der Physisorption von O_i	bar^{-1}
$K_{prot}(O_{i,j}; m)$	Gleichgewichtskonstante der Protonierung von $O_{i,j}$ zum Carbeniumion des Typs m beim Hydrocracking	$\text{kg}_{\text{kat}} \text{mol}^{-1}$
\tilde{K}_{prot}	Single-Event-Gleichgewichtskonstante der Protonierung beim Hydrocracking von n -Oktan	$\text{kg}_{\text{kat}} \text{mol}^{-1}$
\tilde{K}_{prot}	Single-Event-Gleichgewichtskonstante der Protonierung beim Cracking von Hexen	—
K_{RDS}	Gleichgewichtskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts	bar^{-1}
K_x	Gleichgewichtskonstante bezogen auf Molanteile	—
k	Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
\tilde{k}	Single-Event-Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
k_B	Boltzmannkonstante	J K^{-1}
$\tilde{k}_{DIM}(m; n)$	Single-Event-Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung vom Carbeniumion des Typs m zum Carbeniumion des Typs n	$\text{bar}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\tilde{k}^{RDS}(m; n)$	Single-Event-Geschwindigkeitskonstante des RDS vom Carbeniumion des Typs m zum Carbeniumion des Typs n	s^{-1}
\tilde{k}_{comp}^{RDS}	Zusammengefasste Single-Event-Geschwindigkeitskonstante	s^{-1}
m	Typ des Carbeniumions, sekundär oder tertiär	—
n	Typ des Carbeniumions, sekundär oder tertiär	—
n_e	Anzahl Single Events	—
n_{ch}	Anzahl chiraler Zentren	—
n_{CR}	Anzahl Crackingreaktionen im Reaktionsnetzwerk	—
n_{DIM}	Anzahl Dimerisierungsreaktionen im Reaktionsnetzwerk	—
n_{Iso}	Anzahl Isomere einer Kohlenstoffanzahl	—

P	Katalysator zu Feed Verhältnis	$\text{kg}_{\text{kat}} \text{kg}_{\text{Feed}}^{-1}$
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_{H_2}	Partialdruck von Wasserstoff	MPa
p_{st}	Druck bei Standardbedingungen	bar
p_{P_i}	Partialdruck des Paraffins P_i	MPa
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{P_i}	Bildungsgeschwindigkeit des Paraffins P_i	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$R_{O_{i,j}}$	Bildungsgeschwindigkeit des Olefins $O_{i,j}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$R_{R_{i,k}^+}$	Bildungsgeschwindigkeit des Carbeniumions $R_{i,k}^+$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$r_{CR}(m_k; m_i, O_v)$	Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades über Cracking des Carbeniumions vom Typ k zu den Produkten Carbeniumion vom Typ i und Olefin v auf ZSM-5	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$r_{DIM}(m_k, O_v; m_i)$	Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades über Dimerisierung des Carbeniumions vom Typ k mit Olefin v zum Carbeniumion vom Typ i auf ZSM-5	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$r_{MS,PCP}(m_{l,o}; m_{i,k})$	Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades über Methyl-Shift oder PCP-Branching mit von Paraffin l abstammendem Carbeniumion o als Edukt und von Paraffin i abstammendem Carbeniumion k als Produkt	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$r_{\beta}(m_{i,k}; m_{l,o}, O_{u,v})$	Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades über Crackingreaktion mit von Paraffin i abstammendem Carbeniumion k als Edukt und von Paraffin l abstammendem Carbeniumion o sowie von Paraffin u abstammendem Olefin v als Produkten	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
r_{RDS}	Reaktionsgeschwindigkeit des RDS	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
ΔS	Entropiedifferenz	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔS_{ads}	Entropie der Sorption auf ZSM-5	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ΔS_{prot}	Entropiedifferenz der Protonierung eines Olefins	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S^{st}	Entropie bei Standardbedingungen	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta S_{RDS}^{0,\neq}$	Aktivierungsentropiedifferenz des RDS	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S^0	Entropie des Grundzustands	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$S_{ext\ rot}^0$	Entropiebeitrag aus externer Rotation	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_{el}^0	Elektronischer Entropiebeitrag	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$S_{int\ rot}^0$	Entropiebeitrag aus interner Rotation	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

S_{trans}^0	Entropiebeitrag aus Translation	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_{vib}^0	Entropiebeitrag aus Vibration	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
U_{nOktan}	Gesamtumsatz von n -Oktan	–
U_{cr}	Umsatz von n -Oktan zu Crackingprodukten	–
U_{iso}	Umsatz von n -Oktan zu Oktanisomeren	–
T	Temperatur	K
T^0	Temperatur bei Standardbedingungen	K
T_{ref}	Referenztemperatur für Reparametrisierung	K
t_f	Dauer eines Experiments	s
W	Katalysatormasse im Reaktor	kg_{kat}
W/F	Modifizierte Verweilzeit im Reaktor	$\text{kg}_{\text{kat}} \text{mol}^{-1} \text{s}$
x_i	Molanteil der Komponente i	–
X_A	Umsatz von Komponente A am Reaktorausgang	–
\bar{X}_A	Integraler Umsatz von A über Dauer des Experiments	–

Griechische Formelzeichen

α	Steigung für lineare Korrelation zur Sorptionsenthalpie
β	Achsenabschnitt für lineare Korrelation zur Sorptionsenthalpie
γ	Steigung für lineare Korrelation zur Sorptionsentropie
δ	Achsenabschnitt für lineare Korrelation zur Sorptionsentropie
ν_i	Stöchiometrischer Koeffizient Komponente i
σ_{ext}	Externe Symmetriezahl
σ_{glob}	Globale Symmetriezahl eines Moleküls
σ_{int}	Interne Symmetriezahl
$\sigma_{O_{i,j}}$	Globale Symmetriezahl des Olefins $O_{i,j}$
σ_{O_r}	Globale Symmetriezahl des Referenzolefins
$\sigma_{R_{i,k}^+}$	Globale Symmetriezahl des Carbeniumions $R_{i,k}^+$
σ_{\neq}	Globale Symmetriezahl des Übergangszustands
τ	Verweilzeit im Reaktor

Abkürzungen und Benennungen

A	Erstes Edukt einer Beispielreaktion
B	Zweites Edukt einer Beispielreaktion
C	Produkt einer Beispielreaktion
CR	Cracking
DIM	Dimerisierung
ER	Eley-Rideal
LH	Langmuir-Hinshelwood
MS	Methy-Shift
$O_{i,j}$	Von Paraffin i abstammendes Olefin j
O_i	Olefin i
O_r	Referenzolefin
O_r^i	Referenzolefin zum Olefin O_i
PCP	Protonierter Cyclopropanring
P_i	Paraffin i
RDS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
$R_{i,k}^+$	Von Paraffin i abstammendes Carbeniumion k
R_i^+	Von Olefin i abstammendes Carbeniumion
$R_{l,o}^+$	Von Paraffin l abstammendes Carbeniumion o
s	Sekundäres Carbeniumion
SE	Single Event
t	Tertiäres Carbeniumion

Indices

<i>deprot</i>	Deprotonierung
<i>g</i>	Gasförmig
<i>k</i>	Laufindex zur Summenbildung über Carbeniumionen
<i>l</i>	Laufindex zur Summenbildung über Elementarreaktionen
<i>ncar_i</i>	Anzahl an Carbeniumionen im Reaktionsnetzwerk
<i>nole_i</i>	Anzahl an Olefinen im Reaktionsnetzwerk
<i>prot</i>	Protonierung
<i>q</i>	Laufindex zur Summenbildung über Elementarreaktionen
0	Grundzustand
≠	Übergangszustand

Teil I

Schriftliche Abfassung

1 Reaktivität von Olefinen an sauren Katalysatoren

Reaktionen von Olefinen auf Zeolithen verlaufen über Carbeniumionen als Intermediate. Dabei hängt die Stabilität der beteiligten Carbeniumionen von der Substitution des geladenen Kohlenstoffatoms mit Alkylresten ab. Tertiäre Carbeniumionen mit drei Alkylresten sind im Vergleich zu sekundären oder primären Carbeniumionen die stabilsten Intermediate [19]. Der stabilisierende Effekt von Alkylgruppen am geladenen Kohlenstoffatom resultiert aus einer Kombination von Hyperkonjugation sowie Induktivem Effekt [17]. Für das Ablaufen und die Geschwindigkeit von Elementarreaktionen am sauren Zeolithen spielt die Stabilität der beteiligten Intermediate eine entscheidende Rolle.

1.1 Modellannahmen für Elementarreaktionen

Anhand der Reaktionsmöglichkeiten von Olefinen und Carbeniumionen werden im Folgenden die beim Cracking von Olefinen auftretenden Elementarreaktionen beschrieben. Hierzu zieht man grundlegende Untersuchungen von Brouwer an Olefinen mit starken Säuren, wie in flüssigem HF gelöstem SbF_5 , heran [17]. Durch die starke Säure werden die Carbeniumionen bei diesen Experimenten in der Lösung stabilisiert und somit spektroskopisch analysierbar [17]. Die von Brouwer aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten beinhalten die Protonierung und Deprotonierung von Olefinen zu Carbeniumionen, wobei das Carbeniumion ein positiv geladenes, elektronenarmes Kohlenstoffatom enthält, das mit insgesamt drei Alkylgruppen oder Wasserstoffatomen substituiert ist [17]. Hierbei ist das geladene Kohlenstoffatom sp^2 hybridisiert und besitzt eine planare Struktur [57].

Des Weiteren treten die Isomerisierungen über Hydrid-Shift, Methyl-Shift und protonierte Cyclopropanringe als Übergangszustand auf [79]. Durch Cracking von Carbeniumionen zu Olefinen und kleineren Carbeniumionen ändert sich ferner die Gesamtkohlenstoffanzahl der Moleküle. Hierbei wird die Dimerisierung als Rückreaktion des Crackings ebenfalls von Brouwer beschrieben [17]. Diese Reaktionsmöglichkeiten sind mit den entsprechenden Übergangszuständen in Abbildung 1.1 anhand von Beispielmolekülen aufgeführt.

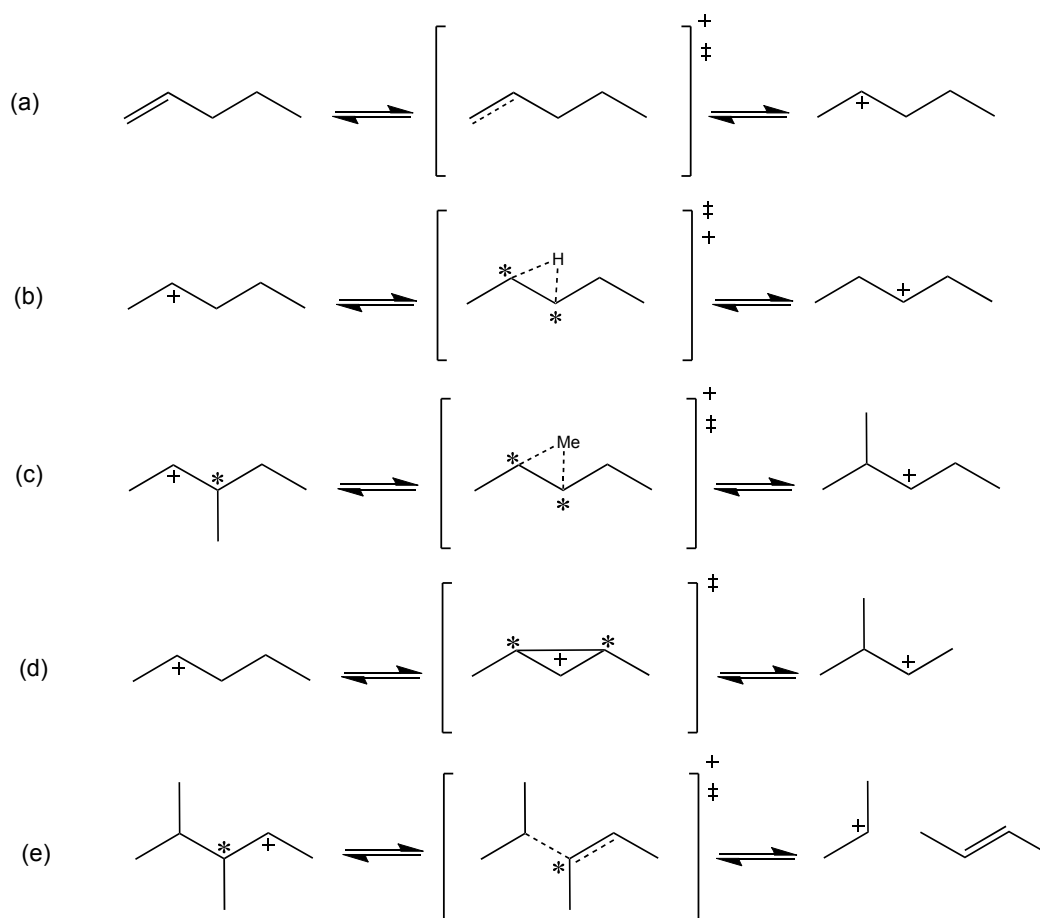


Abbildung 1.1: Elementarreaktionen mit Übergangszuständen beim Olefin-Cracking: (a) Protonierung und Deprotonierung, (b) Hydrid-Shift, (c) Methyl-Shift, (d) PCP-Branching sowie (e) Cracking und Dimerisierung von Carbeniumion und Olefin

In Abbildung 1.1 (a) wird die Protonierung von 1-Penten zu Pent-2-yl dargestellt. Nach Martinis et al. bleibt dabei im Übergangszustand die Struktur des Olefins erhalten [54]. Der in Abbildung 1.1 (a) in rechteckigen Klammern angegebene Übergangszustand der Protonierung wird deshalb durch eine gestrichelte partielle Doppelbindung gekennzeichnet [54]. Die Deprotonierung als Rückreaktion der Protonierung verläuft dabei wie in Abbildung 1.1 (a) gezeigt über denselben Übergangszustand.

Der Hydrid-Shift beschreibt die Umlagerung eines negativ geladenen H^- von einem der Ladung benachbarten Kohlenstoffatom auf das geladene Kohlenstoffatom [17]. In Abbildung 1.1 (b) ist exemplarisch der Hydrid-Shift von Pent-2-yl auf Pent-3-yl gezeigt. Es bildet sich dabei im Übergangszustand eine drei Zentren zwei Elektronenbindung aus, wobei Bindungsbruch

und Bindungsneubildung gleichzeitig erfolgen [41, 54]. Dabei besitzen beide am Hydrid-Shift beteiligten Kohlenstoffatome vier unterschiedliche Substituenten und werden deshalb als chirale Zentren angenommen.

Mechanistisch analog zum Hydrid-Shift findet der Methyl-Shift statt. Hierbei wird anstelle eines Hydrids eine Methylgruppe, die an einem Kohlenstoffatom in α -Position zur Ladung gebunden ist, auf das geladene Kohlenstoffatom übertragen [17]. In Abbildung 1.1 (c) ist der Methyl-Shift von 3-Methylpent-2-yl zu 2-Methylpent-3-yl mit dem dazu gehörenden Übergangszustand dargestellt [67]. Auch hier sind die am Methyl-Shift beteiligten Kohlenstoffatome im Übergangszustand chirale Zentren [79].

Der Verzweigungsgrad eines Moleküls ändert sich durch einen Methyl-Shift nicht, weil eine derartige Elementarreaktion zwangsläufig über primäre Carbeniumionen verläuft [17, 41]. Als Folge der niedrigeren Stabilität primärer Carbeniumionen im Vergleich zu sekundären oder tertiären finden alternative Reaktionswege bevorzugt statt [17].

Eine Isomerisierung unter Änderung des Verzweigungsgrads verläuft wie in Abbildung 1.1 (d) gezeigt über einen protonierten Cyclopropanring (PCP) als Übergangszustand und wird im Folgenden als PCP-Branching bezeichnet. Hierbei bildet sich eine Bindung zwischen dem geladenen Kohlenstoffatom sowie einem Kohlenstoffatom aus, das in β -Position zur Ladung steht [41]. Als Übergangszustand entsteht ein an den Ecken oder Kanten protonierter Cyclopropanring, bei dem alle Kohlenstoffatome mit vier unterschiedlichen Substituenten als chiral definiert werden.

Die Isomerisierung in Abbildung 1.1 (d) erfolgt durch den Bruch einer der drei am protonierten Cyclopropanring beteiligten Bindungen. Je nach Struktur des Moleküls ergeben sich daraus unterschiedliche Reaktionsprodukte beim PCP-Branching. Im Falle des PCP-Branchings von Pent-2-yl in Abbildung 1.1 (d) sind dies einerseits 2-Methylbut-3-yl sowie in der Rückreaktion durch Bruch der neu gebildeten Bindung andererseits Pent-2-yl. Die Position der Ladung beim Reaktionsprodukt 2-Methylbut-3-yl wird dabei so angenommen, dass ein sekundäres Carbeniumion entsteht, da dies im Vergleich zur Bildung eines primären Carbeniumions an der Methylseitengruppe energetisch bevorzugt ist.

Die Elementarreaktion des Crackings ist exemplarisch für 2,3-Dimethylpent-4-yl als Edukt-carbeniumion in Abbildung 1.1 (e) gezeigt. Der Bindungsbruch erfolgt dabei durch die Umlagerung zweier Elektronen aus der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, die in α - und β -Position zur Ladung stehen, zur Ladung hin. Hieraus entsteht eine Doppelbindung und ein kleineres Carbeniumion mit neuer Ladung am vormaligen Kohlenstoffatom in β -Position spaltet sich ab [17].

Am Beispiel aus Abbildung 1.1 (e) werden But-2-en und Prop-2-yl als Produkte der Crackingreaktion gebildet. Der Übergangszustand des Crackings besitzt nach Park und Froment eine partielle Doppelbindung [58]. Hierbei definiert man an der partiellen Doppelbindung ein chirales Zentrum, da dieses Kohlenstoffatom trotzdem vier unterschiedliche Substituenten besitzt.

Die Rückreaktion des Crackings in Abbildung 1.1 (e) wird dabei als Dimerisierung bezeichnet [17, 65]. Aus einem Olefin und einem Carbeniumion wird ein größeres Carbeniumion

gebildet, wobei der durchlaufene Übergangszustand identisch mit der entsprechenden Crackingreaktion in Abbildung 1.1 (e) ist.

Neben den soeben vorgestellten Elementarreaktionen tritt zwischen Carbeniumionen und Alkanen Hydridtransfer auf [54]. Bei dieser bimolekularen Reaktion wird ein negativ geladenes H^- von einem Alkan auf ein Carbeniumion übertragen, weshalb das Alkan zum Carbeniumion wird und das Carbeniumion wiederum zum Alkan [17].

Liegen Carbeniumionen vor, die simultan zur Ladung auch eine Doppelbindung besitzen, so tritt ferner die Cyclisierung des Moleküls auf [31]. Hierbei wird eine neue Bindung zwischen der Doppelbindung und der Ladung gebildet, woraus ein cyclisches Carbeniumion resultiert. Anhand der soeben beschriebenen Reaktionswege wird in dieser Arbeit ein kinetisches Modell für das Olefin-Cracking aufgestellt. Um die dabei auftretenden Reaktionsmöglichkeiten vollständig in ein Modell zu integrieren, wird im Folgenden ein Ansatz zur kinetischen Modellierung komplexer Systeme vorgestellt.

1.2 Der Single-Event-Ansatz

Aus den in Abschnitt 1.1 beschriebenen Reaktionswegen resultiert eine Vielzahl an Elementarreaktionen, da die Anzahl an möglichen Olefinisomeren überproportional mit der Molekülgröße zunimmt [5]. Durch Dimerisierung bilden sich dabei größere Moleküle aus dem Feed, weshalb die Menge der zu berücksichtigenden Spezies besondere Anforderungen an den Modellierungsansatz stellt.

Deshalb wird im Folgenden der Single-Event-Ansatz zur Modellierung verwendet. Hierdurch wird einerseits die Anzahl kinetischer Parameter signifikant verringert, andererseits jedoch der fundamentale Charakter eines auf Elementarreaktionen basierenden Modells beibehalten [9, 67]. Die Herleitung des Single-Event-Ansatzes erfolgt aus der Theorie des Übergangszustands über die Eyring-Gleichung [27, 49, 65].

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{0,\neq}}{R}\right) \quad (1.1)$$

Hierbei stellt Gleichung 1.1 einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k , der Aktivierungsenthalpie zwischen Grund- und Übergangszustand sowie der Aktivierungsentropie in Abhängigkeit von der Temperatur her. Als Naturkonstanten beinhaltet Gleichung 1.1 die Boltzmannkonstante k_B , das Plancksche Wirkungsquantum h und die universelle Gaskonstante R [49].

Dabei ist die Aktivierungsenthalpie ein rein intrinsischer Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit, während dagegen die Aktivierungsentropie neben intrinsischen Anteilen auch von Strukturänderungen zwischen Reaktand und Übergangszustand beeinflusst wird [7]. Diese

Strukturänderungen beschreibt man über die Symmetriezahlen von Reaktand und Übergangszustand [9, 33, 79]. Insgesamt setzt sich die Standardentropie aus mehreren Anteilen zusammen [66, 79].

$$S^0 = S_{trans}^0 + S_{ext\ rot}^0 + S_{int\ rot}^0 + S_{vib}^0 + S_{el}^0 \quad (1.2)$$

Dabei sind in Gleichung 1.2 S_{trans}^0 die translatorischen, S_{vib}^0 die vibratorischen, und S_{el}^0 die elektronischen Beiträge zur Entropie. Diese drei Bestandteile sind rein intrinsischer Natur. Im Gegensatz dazu enthalten $S_{ext\ rot}^0$ und $S_{int\ rot}^0$ Beiträge aus externer und interner Molekülrotation. Diese Rotationsbeiträge der Entropie besitzen ebenfalls einen intrinsischen Anteil, sie bestehen jedoch nach Gleichung 1.3 auch aus einem von der Symmetrie des Moleküls abhängigen Anteil, der die Struktur des Moleküls widerspiegelt [34, 66, 79]. Teilt man die Standardentropie S^0 der Rotation aus Gleichung 1.2 in intrinsische und strukturelle Anteile auf ergibt sich Gleichung 1.3.

$$S^0 = \hat{S}^0 + S_{sym}^0 = \hat{S}^0 - R \cdot \ln(\sigma_{glob}) \quad (1.3)$$

Dabei fasst \hat{S}^0 die intrinsischen und S_{sym}^0 die strukturellen Beiträge zur Entropie zusammen. Der strukturelle Anteil wird berechenbar, indem man diesen über die globale Symmetriezahl σ_{glob} ausdrückt [34, 79].

Unter Verwendung von Gleichung 1.3 für die Standardentropie lässt sich die Aktivierungsentropie als Entropiedifferenz zwischen Übergangszustand und Edukt ausdrücken [54, 66]. Dabei wird der strukturelle Anteil in Gleichung 1.4 über den Quotienten der Symmetriezahlen von Edukt und Übergangszustand beschrieben, während dagegen $\Delta\hat{S}^{0,\neq}$ den intrinsischen Anteil der Entropiedifferenz wiedergibt.

$$\begin{aligned} \Delta S^{0,\neq} &= (\hat{S}^{\neq} - \hat{S}^0) - (R \cdot \ln(\sigma_{glob,\neq}) - R \cdot \ln(\sigma_{glob,0})) = \\ &= \Delta\hat{S}^{0,\neq} - R \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{glob,\neq}}{\sigma_{glob,0}}\right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

Eingesetzt wird der in intrinsische und strukturelle Anteile aufgespaltene Ausdruck für die Aktivierungsentropie aus Gleichung 1.4, nun in die Eyring-Gleichung aus Formel 1.1. Nach Umformungen ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit k in Gleichung 1.5 als Produkt eines intrinsischen und eines strukturellen Anteils [33, 65, 79].

$$\begin{aligned} k &= \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta\hat{S}^{0,\neq} - R \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{glob,\neq}}{\sigma_{glob,0}}\right)}{R}\right) \\ &= \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta\hat{S}^{0,\neq}}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{R}{R} \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{glob,0}}{\sigma_{glob,\neq}}\right)\right) \\ &= \underbrace{\frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta\hat{S}^{0,\neq}}{R}\right)}_{\text{intrinsisch}} \cdot \underbrace{\frac{\sigma_{glob,0}}{\sigma_{glob,\neq}}}_{\text{strukturell}} \end{aligned} \quad (1.5)$$

Im Single-Event-Ansatz wird dieser intrinsische Anteil zur SE-Geschwindigkeitskonstante \tilde{k} und der strukturelle zur Anzahl Single Events n_e zusammengefasst, woraus man Gleichung 1.6 erhält [9, 31, 70].

$$k = n_e \cdot \tilde{k} \quad (1.6)$$

Beschreibt man eine Elementarreaktion nach dem Single-Event-Ansatz, so ergibt sich der strukturelle Anteil, wie in Gleichung 1.7 dargestellt, über die globalen Symmetriezahlen von Edukt und Übergangszustand [67, 70, 74].

$$n_e = \frac{\sigma_{glob,0}}{\sigma_{glob,\neq}} \quad (1.7)$$

Der intrinsische Anteil \tilde{k} wird als für identische Reaktionsfamilien gleich angenommen, wobei diese Reaktionsfamilien nur vom Typ des Edukt- oder Produktcarbeniumions abhängig sind [35, 51, 67]. Somit wird eine Vielzahl von Elementarreaktionen, die über dieselben Typen von Carbeniumionen verlaufen, mittels eines kinetischen Parameters beschreibbar.

Die Anzahl der Reaktionsfamilien ist begrenzt, da nur primäre, sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen existieren [67]. Schießt man zum Beispiel nach Vynckier primäre Ionen aufgrund der im Vergleich zu sekundären oder tertiären Carbeniumionen geringeren Stabilität aus, so ergeben sich pro Reaktionsfamilie vier SE-Geschwindigkeitskonstanten [79]. Alle Elementarreaktionen des Crackings beispielsweise werden somit durch die Geschwindigkeitskonstanten $\tilde{k}_{CR}(s; s)$, $\tilde{k}_{CR}(s; t)$, $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ und $\tilde{k}_{CR}(t; t)$ bestimmt [31, 67].

Unterschiede zwischen einzelnen Elementarreaktionen einer Reaktionsfamilie erfasst man dabei über die strukturellen Anteile in der Anzahl Single Events aus Gleichung 1.7, die durch Symmetriezahlen ausgedrückt werden [9]. Eine mögliche Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie für die Bildung des Übergangszustands von der Struktur der beteiligten Moleküle wird nicht betrachtet [33].

Der Single-Event-Ansatz ermöglicht es somit durch die Aufspaltung der Geschwindigkeitskonstante in strukturelle und intrinsische Anteile alle Elementarreaktionen einer Reaktionsfamilie über einen begrenzten Satz kinetischer Parameter zu beschreiben. Trotz dieser Parameterreduktion basiert der Modellierungsansatz auf den grundlegenden Elementarreaktionen und gibt die Reaktivität von Olefinen an sauren Katalysatoren deshalb vollständig wieder.

2 Erstellung eines Reaktionsnetzwerks für Olefine

Wie in Kapitel 1 beschrieben, besitzen Olefine auf sauren Katalysatoren eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten. Hierbei nehmen die Reaktionswege insbesondere in Folge der Dimerisierungen deutlich zu, da die Anzahl an Olefinisomeren mit der Kohlenstoffanzahl überproportional ansteigt. Um somit alle Reaktionsmöglichkeiten der Olefine zu erfassen, wird im Folgenden eine computergestützte Routine vorgestellt, die automatisiert die ablaufenden Elementarreaktionen eines gegebenen Olefins auf dem sauren Katalysator erstellt.

Hierfür werden Kohlenwasserstoffe zunächst in eine Matrixnotation überführt, welche die computerisierte Erstellung von Elementarreaktionen ermöglicht. Anschließend werden die jeweiligen Reaktionstypen, aus denen sich die Elementarreaktionen ergeben, den Modellannahmen entsprechend aufgeführt. Ferner wird der Programmablauf für die Generierung eines Reaktionsnetzwerks aus diesen Einzelreaktionen angegeben und zudem auf die Berechnung von Symmetriezahlen eingegangen.

2.1 Kodierung von Kohlenwasserstoffen mittels Matrixnotation

Zur Kodierung von Kohlenwasserstoffen werden nach Baltanas und Froment Matrizen verwendet [8]. Dabei stellt man das Kohlenstoffgerüst des Moleküls über Boole'sche Matrizen dar, die binär kodiert Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen angeben. Hierfür besitzt eine Matrix die Größe $n \times n$ mit n als Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome. Diese Matrix enthält auf den Nebendiagonalen als Einträge entweder 1 oder 0, abhängig davon ob zwischen zwei Atomen eine Bindung besteht oder nicht [73, 79]. Die Nummerierung der Atome des Kohlenwasserstoffs beginnt nach Baltanas und Froment entlang der Hauptkette [8, 35]. Diese Wahl ist willkürlich, dadurch wird jedoch erreicht, dass sich alle Atome der Hauptkette hintereinander auf der ersten Nebendiagonalen befinden. Eventuelle Seitenketten werden mit nach der Hauptkette fortlaufender Nummerierung in der Boole'schen Matrix aufgeführt. Obiges Vorgehen nach Baltanas und Froment soll am Beispiel von 2-Methylheptan in Tabelle

2. Erstellung eines Reaktionsnetzwerks für Olefine

2.1 erläutert werden [8]. Es ergibt sich eine 8×8 Matrix, wobei die Kohlenstoffatome mit der Nummerierung C_1 bis C_7 die Hauptkette bilden und C_8 die Methylseitengruppe.

Tabelle 2.1: Boole'sche Matrix für 2-Methylheptan

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
C_1	0	1	0	0	0	0	0	0
C_2	1	0	1	0	0	0	0	1
C_3	0	1	0	1	0	0	0	0
C_4	0	0	1	0	1	0	0	0
C_5	0	0	0	1	0	1	0	0
C_6	0	0	0	0	1	0	1	0
C_7	0	0	0	0	0	1	0	0
C_8	0	1	0	0	0	0	0	0

Ein Vorteil dieser Herangehensweise liegt darin, dass durch Matrixoperationen die Kohlenstoffatome identifizierbar werden, die in β -Position zu einem betrachteten Kohlenstoffatom stehen [21, 73]. Diese Positionen im Molekül spielen für die Reaktivität von Olefinen, beispielsweise hinsichtlich Crackingreaktionen, eine entscheidende Rolle [17]. Man bestimmt β -Positionen durch die Multiplikation der Boole'schen Matrix mit sich selbst und setzt alle Einträge auf der Diagonalen gleich Null [31, 73, 79]. Die Einträge auf der Diagonalen geben die Anzahl an α -Bindungen zu Nachbarkohlenstoffatomen an und sind hier irrelevant [31]. Die mit sich selbst multiplizierte Boole'sche Matrix von 2-Methylheptan aus Tabelle 2.1 ist in Tabelle 2.2 gezeigt, wobei alle Einträge auf der Diagonalen bereits gleich Null gesetzt sind.

Tabelle 2.2: Ausgabe von β -Positionen in 2-Methylheptan durch Matrixoperation

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
C_1	0	0	1	0	0	0	0	1
C_2	0	0	0	1	0	0	0	0
C_3	1	0	0	0	1	0	0	1
C_4	0	1	0	0	0	1	0	0
C_5	0	0	1	0	0	0	1	0
C_6	0	0	0	1	0	0	0	0
C_7	0	0	0	0	1	0	0	0
C_8	1	0	1	0	0	0	0	0

Betrachtet man das Kohlenstoffatom C_1 von 2-Methylheptan, so stehen die Einträge der ersten Zeile in Tabelle 2.2 für die β -Positionen der Kohlenstoffatome C_3 sowie C_8 zu diesem. Analog dazu verläuft die Abfrage nach β -Positionen anderer Kohlenstoffatome von Methylheptan mit Tabelle 2.2.

Zusätzlich zur in Tabelle 2.1 vorgestellten Boole'schen Matrix definieren Baltanas und Froment einen Vektor mit dem festgelegt wird, ob es sich beim betrachteten Kohlenwasserstoff um ein Paraffin, Olefin oder Carbeniumion handelt [8, 79]. Mit diesem Vektor wird auch die Position von Doppelbindungen oder Ladungen bestimmt.

In dieser Arbeit wird jedoch insofern vom Vorgehen nach Baltanas und Froment abgewichen, als dass man anstelle dieses Vektors dreidimensionale Matrizen verwendet. Dabei werden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der ersten Ebene, Doppelbindungen in der Zweiten und Ladungen in der dritten Ebene der Matrix kodiert. Es ergibt sich somit für jeden Kohlenwasserstoff eine $n \times n \times 3$ Matrix mit n als Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome. Dieser Ansatz ermöglicht es ein Molekül mit jeweils einer Variable zu kodieren.

Im Folgenden wird das Verfahren zur Beschreibung von Kohlenwasserstoffen in Matrixnotation am Beispiel von 2-Methylbut-1-en-3-yl erläutert, wobei in Abbildung 2.1 die verwendete Nummerierung jedes Kohlenstoffatoms dargestellt ist. Dieses Molekül wird rein exemplarisch ausgewählt, da es in sich alle für die Kodierung relevanten Elemente vereint.

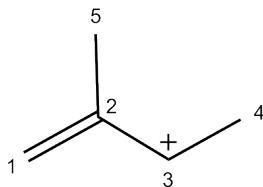


Abbildung 2.1: Kodierung von Molekülen am Beispiel von 2-Methylbut-1-en-3-yl

Für die Nummerierung der Atome hat die Hauptkette Priorität vor den Seitenketten, weshalb die Methylseitengruppe in Tabelle 2.3 die höchste Nummer besitzt. Im Widerspruch zur IUPAC-Nomenklatur haben Seitenketten Vorrang vor Doppelbindungen. Dies begründet sich darin, dass jede Boole'sche Matrix eindeutig einem Kohlenwasserstoff entsprechen soll und der Abgleich auf identisch kodierte Moleküle zuerst anhand der Gerüststruktur und erst anschließend anhand von Doppelbindungen oder Ladungen erfolgt.

In Tabelle 2.3 wird mit der ersten Ebene der Matrixnotation die Gerüststruktur des Moleküls aus Abbildung 2.1 wiedergegeben.

Tabelle 2.3: Erste Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	1
C ₃	0	1	0	1	0
C ₄	0	0	1	0	0
C ₅	0	1	0	0	0

Hiermit stellt man Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen durch die logischen Operatoren 0 und 1 dar [8, 79]. Betrachtet man beispielsweise das Kohlenstoffatom C₂ in Tabelle 2.3, so binden an dieses die Kohlenstoffatome C₁, C₃ und C₅. Dies wird durch die Einträge einer logischen 1 an den Positionen (2,1), (2,3) sowie (2,5) repräsentiert. Aus diesem Vorgehen der Kodierung von Kohlenstoffbindungen ergibt sich ferner, dass die Boole'sche Matrix in Tabelle 2.3 symmetrisch entlang der Diagonalen sein muss, weshalb sich die Einträge (1,2), (3,2) sowie (5,2) ergeben.

Die zweite Ebene der dreidimensionalen Matrix zur Kodierung von Kohlenwasserstoffen enthält die Doppelbindungsstruktur des Moleküls. Analog zum Vorgehen für die Kodierung der Gerüststruktur definiert man hier Doppelbindungen mittels logischer Operatoren.

Tabelle 2.4: Zweite Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

In Tabelle 2.4 ist die Doppelbindungsstruktur des 2-Methylbut-1-en-3-yl in Abbildung 2.1 gezeigt. Da einzig eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C₁ und C₂ existiert,

beschränkt sich die Anzahl der Einträge ungleich Null in Tabelle 2.4 auf zwei, wobei diese in der Doppelbindungsstruktur analog zu Einfachbindungen kodiert werden.

Durch Einträge in der dritten Ebene der Matrixnotation legt man die Ladungsstruktur des Moleküls fest und definiert somit in Tabelle 2.5 die Position von Carbeniumionen.

Tabelle 2.5: Dritte Ebene der Kodierung von 2-Methylbut-1-en-3-yl

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	1	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

Hierbei wird das Vorkommen oder Fehlen von Carbeniumionen ebenfalls binär durch eine logische 1 beziehungsweise 0 gekennzeichnet. Da sich eine Ladung jeweils ausschließlich auf ein Kohlenstoffatom bezieht, befinden sich Einträge in der Ladungsstruktur nur auf der Diagonalen. Somit sind sowohl Olefine als auch Carbeniumionen mit der vorgestellten Matrixnotation kodierbar. Ferner werden Paraffine durch diese Nomenklatur charakterisiert, indem weder Einträge in der Doppelbindungs- noch der Ladungsstruktur in den Ebenen zwei beziehungsweise drei der dreidimensionalen Matrizen definiert werden.

Als Modellannahme treten in der Matrixnotation weder Dreifachbindungen noch Diene auf. Da Carbeniumionen aus der Protonierung von Alkenen entstehen, hat ein Molekül somit entweder eine Doppelbindung oder eine Ladung oder als Paraffin keines von beidem.

Des Weiteren tragen die Moleküle im Modell nur Methylgruppen als Seitenketten [79]. Somit sind alle Einträge auf den Nebendiagonalen Teil der Hauptkette und Ethylseitengruppen treten nicht auf. Da cyclische Moleküle den Elementarreaktionen aus Abbildung 1.1 nach nicht betrachtet werden, befinden sich alle Kohlenstoffbindungen, die Teil der Hauptkette sind, auf den ersten Nebendiagonalen. Es treten ferner ausschließlich Kohlenwasserstoffe auf, weshalb Heteroatome nicht kodiert werden.

Die Reaktivität von Olefinen wird, wie in Tabelle 2.2 gezeigt, in dieser Matrixnotation einerseits über die Bestimmung von β -Positionen im Molekül dargestellt. Andererseits wird durch Summenbildung aller Einträge einer Zeile in der Gerüststruktur bestimmt, ob es sich beim betrachteten Kohlenstoffatom um ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres handelt. Bildet man beispielsweise für das Kohlenstoffatom C₂ im 2-Methylbut-1-en-3-yl aus

Abbildung 2.1 die Summe über alle Einträge der zweiten Zeile der Gerüststruktur in Tabelle 2.3, so erhält man als Wert die Zahl drei. Das Kohlenstoffatom ist folglich tertiär. Analog dazu identifiziert man das Kohlenstoffatom C_1 als primär, weshalb es sich bei C_1 um eine Methylgruppe handelt.

2.2 Erstellung von Elementarreaktionen aus der Reaktivität von Olefinen

Anhand der obig beschriebenen Matrixnotation sollen im Folgenden Elementarreaktionen als Matrixoperation dargestellt werden. Dieses Vorgehen erlaubt eine computergestützte Beschreibung der Reaktivität von Olefinen. Grundlage hierfür sind die in Abschnitt 1.1 exemplarisch vorgestellten Typen von Elementarreaktionen. Jede Elementarreaktion wird hier als irreversibel angenommen, da Rückreaktionen separat als eigene Elementarreaktionen modelliert werden. Im Falle mehrerer Reaktionsmöglichkeiten eines Edukts wird dies ebenfalls über eigenständige Elementarreaktionen beschrieben.

2.2.1 Protonierung von Olefinen zu Carbeniumionen

An den sauren Zentren des Katalysators werden Olefine zu adsorbierten Carbeniumionen protoniert. Dies geschieht durch Übertragung eines Protons vom Katalysator an die Doppelbindung des Olefins, wobei das Carbeniumion selbst dreifach koordiniert ist [19]. Im Folgenden wird die Umsetzung einer Elementarreaktion als Matrixoperation am Beispiel der Protonierung von 1-Penten zum sekundären Pent-2-yl-Carbeniumion dargestellt. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, werden Edukt und Produkt der Elementarreaktion dazu in Matrixform dargestellt. In Tabelle 2.6 sind die drei Ebenen der dreidimensionalen Matrizen für 1-Penten links sowie für Pent-2-yl rechts gezeigt.

Tabelle 2.6: Beschreibung der Protonierung von 1-Penten (links) zu Pent-2-yl (rechts) in Matrixnotation

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0
C ₃	0	1	0	1	0
C ₄	0	0	1	0	1
C ₅	0	0	0	1	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0
C ₃	0	1	0	1	0
C ₄	0	0	1	0	1
C ₅	0	0	0	1	0

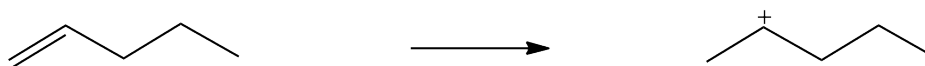
E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	1	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

Abbildung 2.2 zeigt die in Tabelle 2.6 als Matrizen kodierte Elementarreaktion der Protonierung in Strukturformeln.

**Abbildung 2.2:** Protonierung von 1-Penten (links) zu Pent-2-yl (rechts)

Um diese Elementarreaktion als Matrixoperation durchzuführen, wird einerseits die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen C₁ und C₂ des 1-Penten aufgelöst. Hierfür entfernt man die entsprechenden Einträge der Doppelbindungsstruktur in der zweiten Ebene von Tabelle 2.6 (links). Andererseits bildet man das Carbeniumion am Kohlenstoffatom C₂ durch Definition eines Eintrages in der dritten Ebene in Tabelle 2.6 (rechts), der Ladungsstruktur.

Durch Summenbildung über die Zeilen der Gerüststruktur in Ebene eins aus Tabelle 2.6 wird ausgelesen, welcher Typ von Carbeniumion durch die Protonierung entsteht. Somit wird C_1 als primäres Kohlenstoffatom erkannt, da die Summe aller Einträge in Zeile eins der ersten Ebene gleich eins ist. Man schließt primäre Carbeniumionen aufgrund ihrer im Vergleich zu sekundären oder tertiären Ionen geringeren Stabilität von der Protonierung aus [65, 79]. Als Reaktionsprodukt entsteht somit das sekundäre Carbeniumion Pent-2-yl.

Hierbei bleibt jeweils die Gerüststruktur der ersten Ebene in Tabelle 2.6 durch die Protonierung unverändert. Die Deprotonierung eines Carbeniumions ist als Rückreaktion der Protonierung aufzufassen und wird in Abschnitt 2.2.6 separat behandelt.

2.2.2 Isomerisierung über protonierten Cyclopropanring als Übergangszustand

Protonierte Cyclopropanringe bilden sich zwischen der Ladung im Molekül und einem Kohlenstoffatom in β -Position zur Ladung aus [17]. Die Abfrage nach für die Isomerisierung in Frage kommenden β -Positionen erfolgt, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ebenfalls über eine Matrixoperation.

Die Isomerisierung des Carbeniumions läuft ab, indem eine der drei Bindungen des im Übergangszustand gebildeten Cyclopropanrings bricht [17]. Jede der drei Bindungen wird einzeln abgefragt, wobei jeder Bindungsbruch zwei unterschiedliche Carbeniumionen als Produkt bilden kann. Hierbei berücksichtigt man auch den Bruch der für den Übergangszustand neu entstandenen Bindung.

Aus der Matrixnotation erfolgt die Identifizierung des dritten am protonierten Cyclopropanring beteiligten Kohlenstoffatoms, indem man das Kohlenstoffatom ermittelt, das sowohl am geladenen als auch am Kohlenstoffatom in β -Position bindet. In der Matrixoperation erfolgt hierfür in der Gerüststruktur ein Abgleich auf Kohlenstoffeinfachbindungen mit demselben Kohlenstoffatom. Neben dem geladenen sowie dem β -Kohlenstoffatom stellt dieses das dritte am protonierten Cyclopropanring beteiligte Kohlenstoffatom dar. Bricht eine der Einfachbindungen zwischen diesen drei Kohlenstoffatomen des protonierten Cyclopropanrings, so erhält man aus dem Übergangszustand ein Produkt der Elementarreaktion.

Darstellung als Matrixoperation

Um diese Elementarreaktion als Matrixoperation aufzufassen, wird zunächst in der Gerüststruktur eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zwischen der Ladung und der β -Position definiert. Durch anschließendes Entfernen einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung des protonierten Cyclopropanrings und gegebenenfalls neue Definition der Position der Ladung im Molekül entsteht das Produktcarbeniumion der Isomerisierung.

Tabelle 2.7 zeigt am Beispiel der Isomerisierung von Pent-2-yl zu 2-Methylbut-3-yl das obig dargelegte Vorgehen.

Tabelle 2.7: Beschreibung der Isomerisierung von Pent-2-yl (links) über einen protonierten Cyclopropanring (Mitte) zu 2-Methylbut-3-yl (rechts) in Matrixnotation

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0
C ₃	0	1	0	1	0
C ₄	0	0	1	0	1
C ₅	0	0	0	1	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	1	0
C ₃	0	1	0	1	0
C ₄	0	1	1	0	1
C ₅	0	0	0	1	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	1	0
C ₃	0	1	0	0	0
C ₄	0	1	0	0	1
C ₅	0	0	0	1	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	1	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	1	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	1	0
C ₅	0	0	0	0	0

Die in Tabelle 2.7 dargestellte Elementarreaktion ist in Abbildung 2.3 zusätzlich in Form von Molekülstrukturen gezeigt, wobei die Nummerierungen jeweils entsprechend sind.

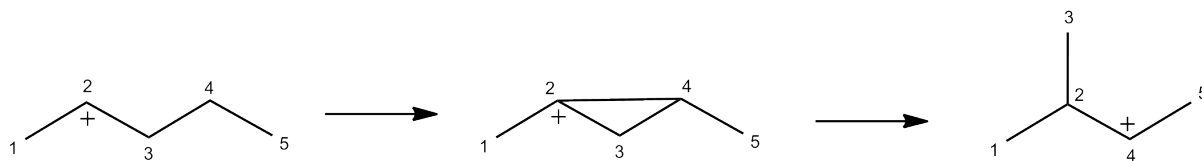


Abbildung 2.3: Isomerisierung von Pent-2-yl (links) über einen protonierten Cyclopropanring (Mitte) zu 2-Methylbut-3-yl (rechts)

Die Ladung des protonierten Cyclopropanrings im Übergangszustand befindet sich in Tabelle 2.7 und Abbildung 2.3 noch an derselben Position wie im Edukt. Dies begründet sich darin, dass in der Matrixnotation auch für den Übergangszustand eine Position der Ladung definiert wird. In der Literatur wird die Ladung als nicht lokalisiert angegeben, es handelt sich dabei beim Übergangszustand um einen an den Ecken oder Kanten protonierten Cyclopropanring [17].

Anhand von Tabelle 2.7 (Mitte) ist der Übergangszustand in Matrixnotation dargestellt. Verglichen mit dem Edukt in Tabelle 2.7 (links) ist eine neue Bindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen C_2 und C_4 hinzugefügt. In Abbildung 2.3 wird exemplarisch ein Bindungsbruch zwischen den Kohlenstoffatomen C_3 und C_4 gezeigt, in Folge dessen sich im Reaktionsprodukt eine Methylseitengruppe ausbildet.

Da primäre Carbeniumionen deutlich instabiler sind als sekundäre oder tertiäre geht man in diesem Fall in Abbildung 2.3 davon aus, dass sich die Ladung im Produkt am sekundären Kohlenstoffatom C_4 und nicht am primären C_3 befindet [31, 67, 79]. Als Matrixoperation schlägt sich dieser Positionswechsel der Ladung in der dritten Ebene von Tabelle 2.7 (rechts) nieder.

Überführung von Matrizen in eine standardisierte Normalform

Im Gegensatz zur Protonierung in Abschnitt 2.2.1 ändert sich in Folge dieser Isomerisierung die Gerüststruktur des Moleküls in der ersten Ebene von Tabelle 2.7 (rechts). Um die Matrix des Produktcarbeniumions eindeutig nur diesem zuzuordnen, ist eine Überführung in eine standardisierte Normalform nötig.

In dieser Normalform beginnt die Nummerierung bei den Kohlenstoffatomen der Hauptkette, anschließend folgen eventuell vorhandene Methylseitengruppen. Hierbei beginnt die Nummerierung an dem Ende der Hauptkette, von dem aus die Methylseitengruppen mit den kleinsten Ziffern benannt werden.

Als Matrixoperation ausgeführt, wird dies durch den Tausch von Zeilen und Spalten erzielt. Betrachtet man beispielsweise das Produktcarbeniumion der in Abbildung 2.3 gezeigten Isomerisierung, so ergibt sich nach der Umformung auf die standardisierte Normalform der Matrixnotation aus diesem die Kodierung in Tabelle 2.8 (rechts).

Tabelle 2.8: Umformung des Reaktionsproduktes von Tabelle 2.7 auf standardisierte Normalform der Matrixnotation von 2-Methylbut-3-yl, Reaktionsprodukt (links), erste Umformung (Mitte) und standardisierte Normalform (rechts)

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E1	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₃
C ₁	0	1	0	0	0	C ₁	0	1	0	0	0	C ₁	0	1	0	0	0
C ₂	1	0	1	1	0	C ₂	1	0	1	1	0	C ₂	1	0	1	0	1
C ₃	0	1	0	0	0	C ₄	0	1	0	0	1	C ₄	0	1	0	1	0
C ₄	0	1	0	0	1	C ₅	0	0	0	1	0	C ₅	0	0	1	0	0
C ₅	0	0	0	1	0	C ₃	0	1	0	0	0	C ₃	0	1	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E2	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₃
C ₁	0	0	0	0	0	C ₁	0	0	0	0	0	C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	C ₂	0	0	0	0	0	C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	C ₄	0	0	0	0	0	C ₄	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	C ₅	0	0	0	0	0	C ₅	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	C ₃	0	0	0	0	0	C ₃	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	E3	C ₁	C ₂	C ₄	C ₅	C ₃
C ₁	0	0	0	0	0	C ₁	0	0	0	0	0	C ₁	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	C ₂	0	0	0	0	0	C ₂	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	C ₄	0	0	0	1	0	C ₄	0	0	1	0	0
C ₄	0	0	0	1	0	C ₅	0	0	0	0	0	C ₅	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	C ₃	0	0	0	0	0	C ₃	0	0	0	0	0

Das Reaktionsprodukt der Isomerisierung aus Tabelle 2.7 (rechts) ist in Tabelle 2.8 (links) so wiedergegeben, wie es aus der Darstellung der Elementarreaktion als Matrixoperation entsteht. Die Umformung in eine standardisierte, eindeutig nur einem Molekül zuzuordnende Normalform für Matrizen erfolgt hier in zwei Schritten durch Vertauschen von Zeilen und Spalten jeder Ebene der Matrix.

In Tabelle 2.8 (Mitte) ist der Zwischenschritt dieser Umformung gezeigt. Im Vergleich zur Kodierung links ist die dritte Zeile jeder Ebene durch Vertauschen an das Ende der Matrix gestellt. Im nächsten Schritt wird die dritte Spalte jeder Ebene an das Matrixende gestellt, um zur standardisierten Matrixnotation von 2-Methylbut-3-yl in Tabelle 2.8 (rechts) zu gelangen. Durch dieses Vorgehen setzt man die Methylseitengruppe an das Ende der Matrix, weshalb die

ersten Einträge der Matrixnotation der Hauptkette und die letzten den eventuell vorhandenen Methylseitengruppen entsprechen.

Hier nicht dargestellt ist ein letzter Schritt, in dem die Nummerierung der Kohlenstoffatome C_1 bis C_5 entsprechend ihres Auftretens in Tabelle 2.8 (rechts) in eine fortlaufende Nummerierung überführt wird. Dabei handelt es sich jedoch um keine Matrixoperation, weshalb die Nummerierung der Kohlenstoffatome zur besseren Nachvollziehbarkeit der Umformungen in Tabelle 2.8 nicht verändert wird.

Größere Moleküle mit mehreren Methylseitengruppen erfordern einen im Vergleich hierzu komplexeren Algorithmus zur Überführung von Matrizen in die standardisierten Normalform der Matrixnotation. Hierbei wird in einer Schleife zunächst iterativ durch Auswahl aller Methylseitengruppen die Methylgruppe identifiziert, die am Beginn der Hauptkette steht. Anschließend folgen durch Vertauschen von Zeilen und Spalten die weiteren Kohlenstoffatome der Hauptkette. An dieser ausgerichtet ordnet man die Methylseitengruppen wiederum durch Vertauschen von Zeilen und Spalten jeweils am Ende der Matrix an. Hierbei werden Methylseitengruppen, die weiter links an der Hauptkette binden, vor Methylseitengruppen angeordnet, die mit Kohlenstoffatomen weiter rechts in der Hauptkette Bindungen eingehen. Durch dieses Vorgehen werden die Methylseitengruppen sortiert.

Zuletzt wird das gesamte Molekül entlang der Hauptkette gespiegelt, um sicherzustellen, dass die Methylgruppe am Anfang der Hauptkette in der kleinsten Nummerierung aller Methylseitengruppen resultiert. Hierfür sortiert man in der das gespiegelte Molekül repräsentierenden Matrix erneut die Methylseitengruppen hinsichtlich ihrer Nummerierung. Anschließend vergleicht man die Matrizen des gespiegelten sowie des ungespiegelten Moleküls bezüglich der niedrigsten Nummerierung der Methylseitengruppen, um die standardisierte Normalform der Matrixnotation zu erhalten.

In dieser Form werden die Matrizen des Produkts sowie des Edukts abgespeichert. Hierdurch wird die Elementarreaktion der Isomerisierung mit protoniertem Cyclopropanring als Übergangszustand mittels dreidimensionaler Matrizen beschreibbar. Durch die standardisierte Normalform von Matrizen wird dabei verhindert, dass identischen Molekülen mehrere Matrizen zugewiesen werden.

2.2.3 Cracking von Carbeniumionen

Wie die zuvor beschriebene Isomerisierung über protonierte Cyclopropanringe laufen Crackingreaktionen von Carbeniumionen ebenfalls an β -Positionen ab [17, 19]. Die Identifikation dieser β -Positionen aus der Matrixnotation führt man wie anhand von Tabelle 2.2 beschrieben durch.

Im Folgenden wird die Umsetzung dieser Elementarreaktion in Matrixnotation am Beispiel des Crackings von 2-Methylpent-4-yl zu Prop-2-yl und Propen gezeigt. In Tabelle 2.9 sind links das Eduktcarbeniumion, in der Mitte das Produktcarbeniumion sowie rechts das Produktolefin dargestellt.

Tabelle 2.9: Crackingreaktion von 2-Methylpent-4-yl (links) zu Prop-2-yl (Mitte) und Propen (rechts) in Matrixnotation

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	1	0	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0	1
C ₃	0	1	0	1	0	0
C ₄	0	0	1	0	1	0
C ₅	0	0	0	1	0	0
C ₆	0	1	0	0	0	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	1	0
C ₂	1	0	1
C ₄	0	1	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	1	0
C ₂	1	0	1
C ₄	0	1	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	0	0
C ₂	0	0	0
C ₄	0	0	0

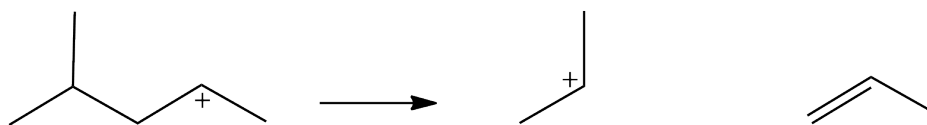
E2	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	1	0
C ₂	1	0	0
C ₄	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	1	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	0	0
C ₂	0	1	0
C ₄	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃
C ₁	0	0	0
C ₂	0	0	0
C ₄	0	0	0

Die in Tabelle 2.9 mittels dreidimensionaler Matrizen wiedergegebene Elementarreaktion ist in Abbildung 2.4 in Strukturformeln dargestellt.


Abbildung 2.4: Cracking von 2-Methylpent-4-yl (links) zu Prop-2-yl (Mitte) und Propen (rechts)

Die Crackingreaktion läuft zwischen der Position der Ladung im Eduktmolekül sowie der β -Position ab. Für Carbeniumionen werden deshalb alle Kohlenstoffatome, die sich in β -Position zur Ladung befinden, als Reaktionsmöglichkeiten für das Cracking abgefragt. Hierbei bildet sich eine Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom, das im Eduktmolekül die Ladung trägt, und dem Kohlenstoffatom zwischen der Ladung sowie der β -Position aus. In Folge dessen befindet sich im Produktmolekül eine Ladung an dem Kohlenstoffatom, das im Eduktmolekül an der β -Position zur Ladung steht.

Zur Beschreibung von Crackingreaktionen als Matrixoperation bestimmt man die Länge der Hauptkette des Edukts sowie das Kohlenstoffatom, das sich im Eduktmolekül zwischen Ladung und β -Position zur Ladung befindet. Hiervon ausgehend legt man die Kohlenstoffanzahl des Produktcarbeniumions sowie des Produktolefins fest. Die Länge der Hauptkette berechnet sich aus der Gesamtkohlenstoffanzahl sowie der Anzahl an Methylseitengruppen. Das Kohlenstoffatom zwischen Ladung und β -Position wird dadurch identifiziert, dass es sowohl am β -Kohlenstoffatom als auch am geladenen Kohlenstoffatom bindet.

Am Beispiel von 2-Methylpent-4-yl in Tabelle 2.9 (links) erhält man das Kohlenstoffatom C_2 als β -Position. Die Position der Ladung wird aus der dritten Ebene als C_4 ausgelesen. Eine Abfrage auf das mittlere Kohlenstoffatom zwischen β -Position und Ladung liefert C_3 .

Bei dem mittleren Kohlenstoffatom handelt es sich um das Kohlenstoffatom, das die Ladung im 2-Methylpent-4-yl trägt. Dieses sowie dessen Alkylreste werden dem Produktolefin zugewiesen. Hierdurch legt man die Kohlenstoffanzahl und somit die Größe der Matrix des Produktolefins fest. Das Kohlenstoffatom C_2 in β -Position trägt die Ladung im Produktcarbeniumion, alle sich an diesem befindlichen Alkylreste wiederum gehören zum Produktcarbeniumion.

In Tabelle 2.9 (links) bilden somit die Kohlenstoffatome C_1 , C_2 und C_6 das Produktcarbeniumion. Als Matrixoperation ausgeführt wird eine lineare Kohlenstoffkette kodiert, die der Länge des Teils der Hauptkette entspricht, der zum Produktcarbeniumion gehört. Dies sind hier die Kohlenstoffatome C_1 und C_2 , wobei die Ladung am Kohlenstoffatom C_2 in der dritten Ebene der dreidimensionalen Matrix eingetragen wird. Anschließend wird geprüft, ob sich im Eduktmolekül in Tabelle 2.9 (links) an diesen Kohlenstoffatomen Methylseitengruppen befinden. In diesem Fall ist dies das primäre Kohlenstoffatom C_6 , weshalb diese Methylgruppe an das Ende der soeben generierten linearen Kette des Produktcarbeniumions angefügt wird. Für das Produktolefin definiert man zunächst ebenfalls eine Matrix, die eine lineare Kohlenstoffkette kodiert, die dem Anteil des Produktolefins an der Hauptkette entspricht. Hier ist, wie in Tabelle 2.9 (rechts) gezeigt, die Kohlenstoffkette drei Kohlenstoffatome lang. Zwischen dem mittleren Kohlenstoffatom C_3 und der β -Position C_4 des Eduktmoleküls in Tabelle 2.9 (links) wird im Produktolefin in Tabelle 2.9 (rechts) die Doppelbindung durch Einträge in der zweiten Ebene der dreidimensionalen Matrix definiert. Dabei erhält das Kohlenstoffatom C_3 des Eduktcarbeniumions die Nummerierung C_1 im Produktolefin.

Somit ist die Darstellung des Crackings als Matrixoperation abgeschlossen. Zuletzt werden, wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, die dreidimensionalen Matrizen der Produktmoleküle in die standardisierte Normalform überführt.

2.2.4 Dimerisierung von Carbeniumionen und Olefinen

Als Rückreaktion des in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Crackings findet die Dimerisierung von Carbeniumionen und Olefinen statt [54, 58]. Für die Kodierung dieser Elementarreaktion soll exemplarisch die Dimerisierung von Propen und Prop-2-yl zu 2-Methylpent-4-yl betrachtet werden. Die Edukte dieser Dimerisierung sind die Produkte der in Abbildung 2.4 sowie Tabelle 2.9 dargestellten Crackingreaktion und stellen somit deren Rückreaktion dar.

Um die Dimerisierung als Matrixoperation zu implementieren, wird zunächst die Position der Doppelbindung im beteiligten Olefin ausgelesen. Für Propen in Tabelle 2.9 rechts erhält man aus der Doppelbindungsstruktur die Kohlenstoffatome C_1 und C_2 als Teil der Doppelbindung. Somit ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Dimerisierung, da beide an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome die Einfachbindung zum Carbeniumion Prop-2-yl herstellen können.

Die Ausbildung einer Bindung zwischen dem Kohlenstoffatom C_2 und dem Carbeniumion läuft der Modellannahme nach nicht ab, da diese in einem Produktcarbeniumion resultiert, das die Ladung am primären C_1 des Eduktolefins trägt. Gegenüber diesem Reaktionsweg ist wegen der geringeren Stabilität primärer Carbeniumionen im Vergleich zu sekundären oder tertiären die zweite Reaktionsmöglichkeit bevorzugt [79]. Diese verläuft unter Ausbildung einer Einfachbindung zwischen dem C_1 des Olefins und der Ladung des Carbeniums, womit sich die Rückreaktion des in Abbildung 2.4 dargestellten Crackings ergibt.

Tabelle 2.10 (links) zeigt die Gerüststruktur der Matrix, die aus der Beschreibung der Dimerisierung von Prop-2-yl und Propen aus Tabelle 2.9 (Mitte) beziehungsweise (rechts) in Matrixnotation entsteht. Doppelbindungs- und Ladungsstruktur werden hier nicht explizit dargestellt, alle Matrixoperationen werden jedoch ebenso an den entsprechenden Ebenen zwei und drei durchgeführt.

Tabelle 2.10: Gerüststruktur des Produkts der Dimerisierung von Prop-2-yl und Propen nach der Matrixoperation (links) und standardisierte Normalform (rechts)

E1	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
C_1	0	1	0	0	0	0
C_2	1	0	1	1	0	0
C_3	0	1	0	0	0	0
C_4	0	1	0	0	1	0
C_5	0	0	0	1	0	1
C_6	0	0	0	0	1	0

E1	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
C_1	0	1	0	0	0	0
C_2	1	0	1	0	0	1
C_3	0	1	0	1	0	0
C_4	0	0	1	0	1	0
C_5	0	0	0	1	0	0
C_6	0	1	0	0	0	0

Zur Durchführung der Matrixoperation addiert man die Gesamtkohlenstoffanzahl von Eduktolefin sowie Eduktcarbeniumion, um das Produktcarbeniumion als Matrix aus Nulleinträgen zu initialisieren. Entsprechend den Kohlenstoffanzahlen der beiden Edukte belegt man nun Teile dieser Matrix. Somit wird um die ersten drei Einträge der Diagonalen herum die Gerüststruktur des Prop-2-yls eingefügt. Ebenso belegt man den Teil der Matrix um die letzten drei Einträge der Diagonalen herum mit der Gerüststruktur von Propen.

Dies ist im linken oberen beziehungsweise rechten unteren Viertel der Matrix in Tabelle 2.10 (links) dargestellt. Die Ladung des Carbeniumions wird, hier nicht dargestellt, in Ebene drei am Kohlenstoffatom C_4 eingetragen. Dabei ist C_4 eines der beiden Kohlenstoffatome, die im Eduktolefin die Doppelbindung tragen. Der Eintrag einer logischen eins zwischen den Kohlenstoffatomen C_2 und C_4 sowie C_4 und C_2 in Tabelle 2.10 (links) repräsentiert die bei der Dimerisierung neu entstandene Kohlenstoffeinfachbindung.

Zur Umformung dieses Reaktionsproduktes der Dimerisierung in Tabelle 2.10 (links) auf die in Abschnitt 2.2.2 standardisierte Normalform für Matrizen wird zunächst die dritte Spalte, anschließend die dritte Zeile jeweils ans Ende der Matrix gestellt. Hierdurch wird in der Matrix die Hauptkette des 2-Methylpent-4-yls vor der Methylseitengruppe kodiert und man erhält in Tabelle 2.10 (rechts) die standardisierte Normalform der Gerüststruktur.

2.2.5 Isomerisierung über Methyl-Shift

Im Gegensatz zu Isomerisierungen über protonierte Cyclopropanringe ändert sich bei Isomerisierungen über Methyl-Shift die Länge der Hauptkette in einem Carbeniumion nicht [17]. Dies begründet sich in der geringeren Stabilität primärer Carbeniumionen verglichen mit sekundären oder tertiären. Da eine Änderung der Kettenlänge durch einen Methyl-Shift zwangsläufig über primäre Carbeniumionen verläuft, finden an deren Stelle vornehmlich andere Reaktionsmöglichkeiten statt [17].

Der Methyl-Shift läuft zwischen dem ladungstragenden Kohlenstoffatom und einer Methylseitengruppe am Kohlenstoffatom in α -Position zu diesem ab. Dabei ist die Methylseitengruppe im Übergangszustand mit beiden Kohlenstoffatomen koordiniert, weshalb der Übergangszustand über ein Carboniumion verläuft [54].

Zur Beschreibung des Methyl-Shifts als Matrixoperation bestimmt man zunächst aus der dritten Ebene der dreidimensionalen Matrix des Eduktcarbeniumions die Position der Ladung. Exemplarisch wird dieses Vorgehen anhand des Methyl-Shifts von 2-Methylpent-3-yl zu 3-Methylpent-2-yl in Tabelle 2.11 dargelegt.

Tabelle 2.11: Beschreibung des Methyl-Shifts von 2-Methylpent-3-yl (links) zu 3-Methylpent-2-yl (rechts) in Matrixnotation

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	1	0	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0	1
C ₃	0	1	0	1	0	0
C ₄	0	0	1	0	1	0
C ₅	0	0	0	1	0	0
C ₆	0	1	0	0	0	0

E1	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	1	0	0	0	0
C ₂	1	0	1	0	0	0
C ₃	0	1	0	1	0	1
C ₄	0	0	1	0	1	0
C ₅	0	0	0	1	0	0
C ₆	0	0	1	0	0	0

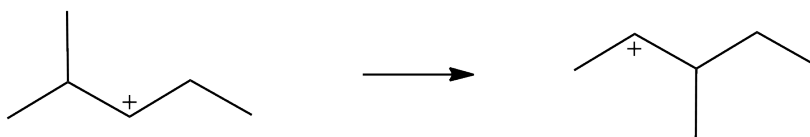
E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

E2	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	0	0	0	0	0
C ₃	0	0	1	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

E3	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
C ₁	0	0	0	0	0	0
C ₂	0	1	0	0	0	0
C ₃	0	0	0	0	0	0
C ₄	0	0	0	0	0	0
C ₅	0	0	0	0	0	0
C ₆	0	0	0	0	0	0

Die Methyl-Shift Reaktion aus Tabelle 2.11 ist zur Veranschaulichung in Abbildung 2.5 zusätzlich in Form von Molekülstrukturen dargestellt.

**Abbildung 2.5:** Isomerisierung von 2-Methylpent-3-yl (links) zu 3-Methylpent-2-yl (rechts) über Methyl-Shift

Die Position der Ladung im Eduktcarbeniumion in Tabelle 2.11 (links) wird aus der Ladungsstruktur ausgelesen und ergibt sich hier als das Kohlenstoffatom C_3 . Anschließend werden die C_3 benachbarten Kohlenstoffatome auf Methylseitengruppen abgefragt. Dies geschieht durch Summenbildung über alle Einträge einer Zeile der Gerüststruktur. Treten dabei tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome auf, so befindet sich an dieser Position eine Methylseitengruppe. Im Fall von 2-Methylpent-3-yl in Tabelle 2.11 (links) erhält man aus der Summenbildung über alle Zeilen in der ersten Ebene der Matrix das Kohlenstoffatom C_3 als tertiär. Da das an C_3 gebundene Kohlenstoffatom C_7 primär ist, handelt es sich um eine Methylgruppe. Als Matrixoperation wird der Methyl-Shift durch Versetzen der Methylgruppe C_7 in der Gerüststruktur ausgeführt, wobei dies durch Versetzen der Einträge in Zeile sieben sowie Spalte sieben geschieht. Zusätzlich wird die Position der Ladung des Produktcarbeniumions in Tabelle 2.11 auf das Kohlenstoffatom C_2 umdefiniert, das im Eduktcarbeniumion die Methylgruppe trägt. Analog zur Isomerisierung über protonierte Cyclopropanringe in Abschnitt 2.2.2 überführt man anschließend das Produktcarbeniumion in die standardisierte Normalform der Matrixnotation.

2.2.6 Deprotonierung von Carbeniumionen zu Olefinen

Durch die Deprotonierung der Carbeniumionen, die aus den obig beschriebenen Elementarreaktionen entstehen, wird der Katalysator regeneriert. Dabei wird ein Proton eines Kohlenstoffatoms, das sich in α -Position zur Ladung im Carbeniumion befindet, zurück zum sauren Zentrum des Zeolithen transferiert. In Folge dessen bildet sich zwischen diesem α -Kohlenstoffatom und der Position der Ladung eine Doppelbindung aus [54, 70]. Hierbei ist die Deprotonierung als Rückreaktion der in Abschnitt 2.2.1 dargestellten Protonierung aufzufassen.

Betrachtet man die Deprotonierung des Pent-2-yls, dessen Matrixkodierung in Tabelle 2.6 (rechts) dargestellt ist, ergibt sich aus der Ladungsstruktur in der dritten Ebene der Matrix das Kohlenstoffatom C_2 als Position der Ladung. Aus der Gerüststruktur werden anhand der Einträge dieses Kohlenstoffatoms in der zweiten Zeile der ersten Ebene die Positionen der benachbarten Kohlenstoffatome ausgelesen. In diesem Fall sind dies die Kohlenstoffatome C_1 und C_3 , da keines der beiden ein quartäres Kohlenstoffatom ist, erfolgt die Deprotonierung an beiden Positionen. Als Matrixoperation entfernt man hierfür den Eintrag aus der Ladungsstruktur und definiert die neue entstandene Doppelbindung in der zweiten Ebene der dreidimensionalen Matrix. Somit ergibt sich einmal das in Tabelle 2.6 (links) gezeigte 1-Penten aus der Deprotonierung zwischen C_1 und C_2 sowie als zweite Reaktionsmöglichkeit 2-Penten.

2.3 Algorithmus zur Erstellung eines Reaktionsnetzwerks

Um die Kinetik von Olefinen auf sauren Katalysatoren zu beschreiben, müssen die zugrunde liegenden Reaktionsgleichungen bestimmt werden. In Anbetracht der Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten, die sich aus Abschnitt 2.2 ergeben, wird ein computergestütztes Vorgehen vorgestellt. Durch einen automatisierten Algorithmus sollen somit alle den Modellannahmen entsprechenden Elementarreaktionen ermittelt werden.

Hierfür verwendet man die in Abschnitt 2.1 eingeführte Matrixnotation. In Abbildung 2.6 ist der zur computergestützten Netzwerkgenerierung gehörende Programmablauf als Fließbild dargestellt.

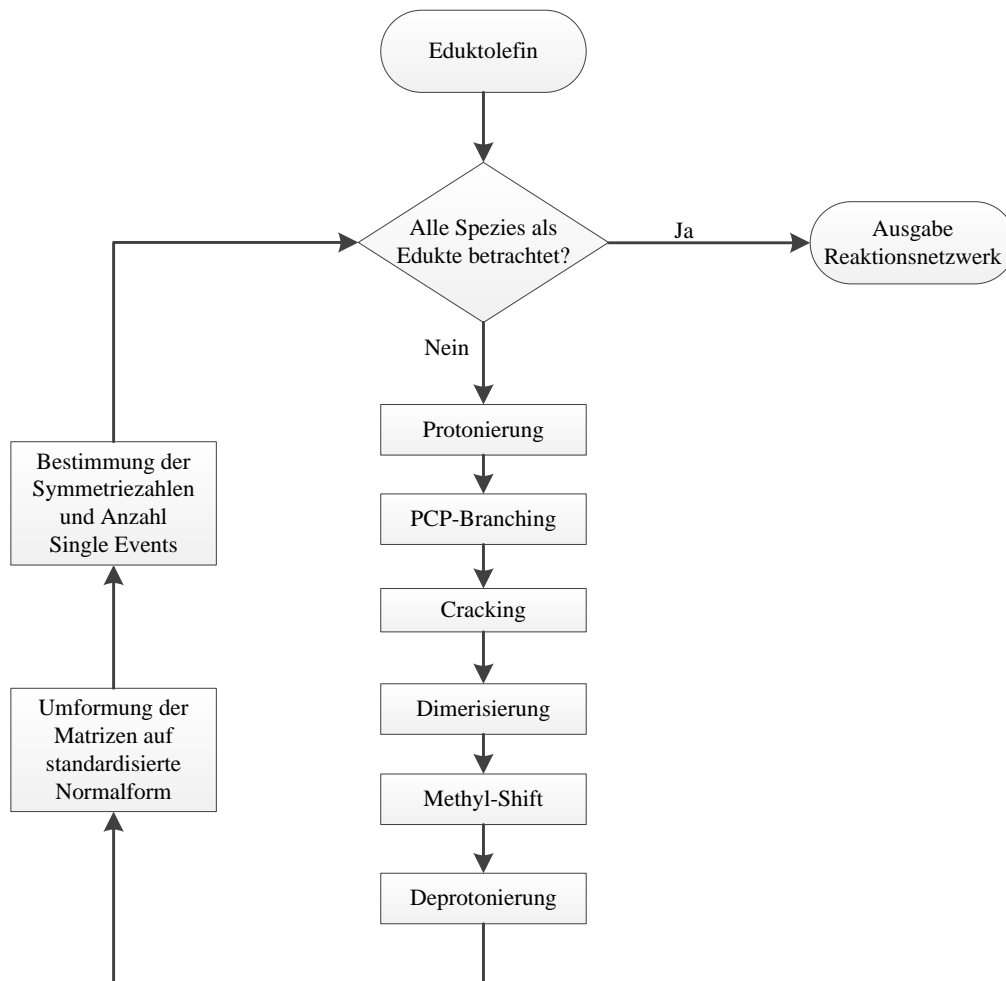


Abbildung 2.6: Fließbild zur computergestützten Erstellung eines Reaktionsnetzwerks

In Abbildung 2.6 übergibt man zunächst das gewählte Feedolefin. Hat man dieses noch nicht als Eduktmolekül betrachtet, wird das Feedolefin anschließend auf Reaktionsmöglichkeiten durch die in Abschnitt 2.2 vorgestellten Elementarreaktionen Protonierung, PCP-Branching, Cracking, Dimerisierung, Methyl-Shift und Deprotonierung hin geprüft. Hierbei entstandene Reaktionsprodukte werden im weiteren Verlauf in die standardisierte Normalform für Matrizen überführt und deren Symmetriezahl bestimmt. Auf die Berechnung der Symmetriezahl wird in Abschnitt 2.4.1 gesondert eingegangen.

Anschließend werden im Fließbild aus Abbildung 2.6 die hierbei gebildeten Reaktionsprodukte einer Abfrage unterzogen, ob man diese bereits als Edukte für die ablaufenden Elementarreaktionen betrachtet hat. Ist dies nicht der Fall, werden diese Reaktionsprodukte in der nächsten Iteration wiederum als Edukte für folgende Elementarreaktionen herangezogen, sofern eine Reaktionsmöglichkeit über eine der in Abschnitt 2.2 vorgestellten Elementarreaktionen besteht.

Entstehen während einer Iteration keine Reaktionsprodukte mehr, die nicht auch schon als Edukt betrachtet wurden, ist die Erstellung des Reaktionsnetzwerks abgeschlossen und dieses wird vom Programm ausgegeben. Durch dieses Vorgehen wird erreicht, dass alle im Reaktionsnetzwerk auftretenden Spezies alle Reaktionsmöglichkeiten durchlaufen. Somit wird die gesamte den Modellannahmen entsprechende Reaktivität der Olefine im Reaktionsnetzwerk vollständig erfasst.

2.4 Globale Symmetriezahl von Molekülen und Anzahl Single Events

Wie im Fließbild aus Abbildung 2.6 beschrieben, werden für jede Elementarreaktion die Symmetriezahlen der Edukte und Produkte bestimmt. Über die Symmetriezahlen wird der Single-Event-Ansatz aus Abschnitt 1.2 in das Reaktionsnetzwerk eingebunden, weshalb im Folgenden detaillierter auf die Berechnung von Symmetriezahlen aus der Matrixnotation eingegangen wird.

2.4.1 Bestimmung von Symmetriezahlen aus der Matrixnotation

Die globale Symmetriezahl eines Moleküls berechnet sich gemäß Gleichung 2.1 aus der internen und externen Symmetrie des Moleküls sowie der Anzahl chiraler Zentren [9, 54, 74].

$$\sigma_{glob} = \frac{\sigma_{ext} \cdot \prod_i (\sigma_{int})_i}{2^{n_{ch}}} \quad (2.1)$$

Man bildet im Zähler von Gleichung 2.1 das Produkt aus externer Symmetrie σ_{ext} und der Produktsumme der internen Symmetrieachsen σ_{int} , wobei im Nenner mit n_{ch} die Anzahl chiraler Zentren eingeht. Die externe Symmetrie definiert sich dabei durch die Rotation eines Moleküls als Ganzes [9, 12]. Im Gegensatz dazu beschreibt die interne Symmetrie die Rotation um Einfachbindungen innerhalb des Moleküls, wie beispielsweise die dreizählige Rotationsachse um eine Methylgruppe [9, 54].

In Matrixnotation zieht man zur Berechnung der globalen Symmetriezahl eines Moleküls Strukturelemente heran. Für die interne Symmetrie legt man diese Strukturelemente als Methylgruppen, *tert*-Butylgruppen und sekundäre sowie primäre Carbeniumionen fest. Neben einer Methylgruppe besitzt eine *tert*-Butylgruppe ebenfalls eine dreizählige interne Rotationsachse um das quartäre Kohlenstoffatom [72].

Aus der in Abschnitt 2.1 vorgestellten Matrixnotation wird die Anzahl der Methylgruppen eines Moleküls durch Summenbildung über die Zeilen der Gerüststruktur in der ersten Ebene der dreidimensionalen Matrix bestimmt. Analog dazu werden *tert*-Butylgruppen identifiziert, jedoch muss hier zusätzlich anhand der Länge der Hauptkette geprüft werden, ob das quartäre Kohlenstoffatom endständig und somit eine *tert*-Butylgruppe ist.

Tertiäre Carbeniumionen werden als planar angenommen und können folglich eine zweizählige interne Rotationsachse besitzen [9]. Bei Carbeniumionen liest man hierzu aus der Ladungsstruktur in der dritten Ebene der dreidimensionalen Matrix die Position der Ladung aus und bestimmt den Typ des Carbeniumions durch Summenbildung über die Einträge des ladungstragenden Kohlenstoffatoms in der Gerüststruktur. Ist dieses tertiär, wird erneut durch Summenbildung bestimmt, ob zwei Methylgruppen am ladungstragenden Kohlenstoffatom gebunden sind. In diesem Fall liegt eine zweizählige interne Rotationsachse vor. Dieselbe Symmetrie gilt für ein primäres Carbeniumion, da dieses zwei Einfachbindungen zu Wasserstoffatomen besitzt.

In Abbildung 2.7 sind die soeben beschriebenen Fälle interner Rotationssymmetrie anhand von Beispielmolekülen dargestellt.

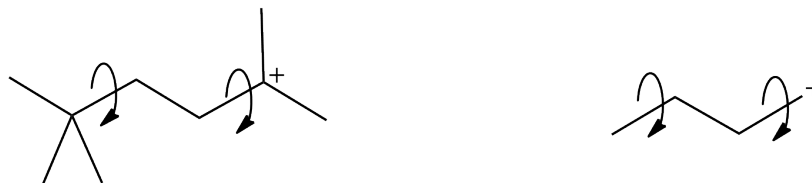


Abbildung 2.7: Strukturelemente für interne Rotation: drei- und zweizählige interne Rotationsachse um ein quartäres Kohlenstoffatom beziehungsweise Ladung an einem tertiären Kohlenstoffatom (links) sowie um eine Methylgruppe beziehungsweise Ladung an einem primären Kohlenstoffatom (rechts)

Zusätzlich zu den eingezeichneten internen Rotationsachsen existieren in Abbildung 2.7 (links) weitere dreizählige interne Rotationsachsen jeweils um die fünf Methylgruppen. Da in Abbildung 2.7 weder externe Symmetrie noch chirale Zentren vorliegen, ergibt sich die globale Symmetriezahl nach Gleichung 2.1 einzig aus der Produktsumme über alle Strukturanteile aus interner Rotation. Die globale Symmetriezahl σ_{glob} berechnet sich somit zu $3 \cdot 2 \cdot 3^5$ in Abbildung 2.7 (links) und $3 \cdot 2$ in Abbildung 2.7 (rechts).

Zur Bestimmung der externen Symmetrie wird zum einen geprüft, ob das Molekül spiegelsymmetrisch ist und deshalb eine zweizählige externe Rotationsachse besitzt. Diese Abfrage erfolgt über den in Abschnitt 2.2.2 vorgestellten Algorithmus, der das Molekül entlang der Hauptkette spiegelt, um die kleinste Nummerierung aller Kohlenstoffatome zu erzeugen. Sind die gespiegelte sowie die ungespiegelte Matrix identisch, liegt eine Spiegelsymmetrie des Moleküls vor.

Zum anderen definiert man Ausnahmen, um die externe Symmetrie kleiner Moleküle zu bestimmen. Hierbei erfolgt eine Abfrage, ob das betrachtete Molekül mit einem der als Ausnahme definierten Moleküle identisch ist, und man weist diesem die entsprechende externe Rotationsymmetrie zu. In Abbildung 2.8 sind diese Ausnahmen für die Bestimmung der externen Rotation kleiner Moleküle dargestellt.

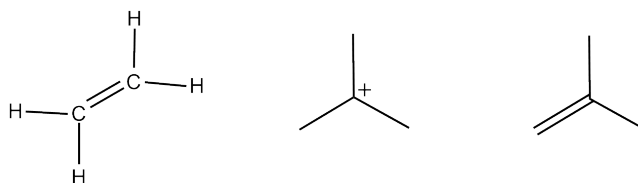


Abbildung 2.8: Externe Rotationssymmetrie bei kleinen Molekülen: Ethen (links), 2-Methylprop-2-yl (Mitte) und Isobuten (rechts)

Das in Abbildung 2.8 (links) gezeigte Ethen besitzt jeweils eine externe zweizählige Rotationsachse parallel sowie senkrecht zur Doppelbindung und weder interne Rotationssymmetrie noch chirale Zentren. Infolge dessen ergibt sich $\sigma_{glob} = 2 \cdot 2$ als globale Symmetriezahl für Ethen [12]. Eine dreizählige externe Rotationsachse liegt nur bei 2-Methylprop-2-yl in Abbildung 2.8 (Mitte) vor. Größere Carbeniumionen mit dieser externen Symmetriezahl, wie beispielsweise 2-Ethylpent-3-yl, werden nicht betrachtet, da als Modellannahme Ethylseitengruppen vernachlässigt werden [79].

Aufgrund von Spiegelsymmetrie besitzt das planare Isobuten in Abbildung 2.8 (rechts) eine zweizählige Rotationsachse entlang der Doppelbindung [12]. Hierbei werden größere Moleküle mit derselben externen Symmetrie, wie beispielsweise 2,3-Dimethylbut-2-en, wieder durch die Matrixnotation erkannt, da die gespiegelte und die ungespiegelte Gerüststruktur von 2,3-Dimethylbut-2-en identisch sind. Infolge dessen beschränken sich die Ausnahmen zur Bestimmung externer Symmetrie auf die in Abbildung 2.8 genannten.

Des Weiteren ist zur Berechnung der globalen Symmetriezahl aus Gleichung 2.1 die Bestimmung der Anzahl chiraler Zentren eines Moleküls erforderlich. Chirale Zentren sind einzig an tertiären Kohlenstoffatomen möglich, da Chiralität an Kohlenstoffatomen mit vier unterschiedlichen Substituenten auftritt [43]. Primäre sowie sekundäre Kohlenstoffatome besitzen jeweils mindestens zwei Wasserstoffatome und durch den Ausschluss von Ethylseitengruppen sind quartäre Kohlenstoffatome mit mindestens zwei Methylgruppen substituiert.

Zur Identifikation chiraler Zentren wird die dreidimensionale Matrix eines Moleküls somit zunächst auf tertiäre Kohlenstoffatome abgefragt an denen sich weder eine Ladung noch eine Doppelbindung befindet. Aus der Anzahl an Methylgruppen des Moleküls bestimmt man die Länge der Hauptkette, um zu prüfen ob das betrachtete tertiäre Kohlenstoffatom sich am Kettenende befindet. In diesem Fall liegen zwei Methylseitengruppen und somit kein chirales Zentrum vor.

Befindet sich das tertiäre Kohlenstoffatom im mittleren Teil der Kette werden die beiden Reste der Hauptkette anhand der externen Rotationssymmetrie dahingehend verglichen, ob diese unterschiedlich sind. Liegt eine externe Rotationssymmetrie bei ungerader Kohlenstoffanzahl der Hauptkette vor und das betrachtete tertiäre Kohlenstoffatom befindet sich in der Mitte der Kette, so besitzt dieses zwei identische Substituenten und ist nicht chiral. In allen anderen Fällen stellt ein tertiäres Kohlenstoffatom im mittleren Teil der Hauptkette ein chirales Zentrum dar. Abbildung 2.9 zeigt exemplarisch Beispielmoleküle zur Identifikation chiraler Zentren.



Abbildung 2.9: Identifikation chiraler Zentren anhand von
Beispielmolekülen: Chirales Zentrum am C_3 von
2,3-Dimethylheptan (links), keine Chiralität bei
3-Methylheptan (rechts) aufgrund von externer Symmetrie

Das in Abbildung 2.9 (links) dargestellte 2,3-Dimethylheptan besitzt zwei tertiäre Kohlenstoffatome. Mittels der Länge der Hauptkette sowie der Position des tertiären Kohlenstoffatoms C_2 in der Hauptkette wird C_2 aus der Matrixnotation heraus als endständig und somit nicht chiral erkannt. Das tertiäre Kohlenstoffatom C_3 in Abbildung 2.9 (links) befindet sich in der Hauptkette und trägt weder Doppelbindung noch Ladung, weshalb dieses ein chirales Zentrum ist. In Abbildung 2.9 (rechts) hingegen liegt das tertiäre Kohlenstoffatom in der Mitte der Hauptkette eines spiegelsymmetrischen Moleküls, das eine externe Spiegelsymmetrie besitzt. In Folge dessen wird aus der Matrixnotation ersichtlich, dass es sich hierbei um kein chirales Zentrum handelt.

2.4.2 Berechnung der Anzahl Single Events einer Elementarreaktion

Analog zur in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Bestimmung von Symmetriezahlen erfolgt die Berechnung der Anzahl Single Events für jede Elementarreaktion. Hierbei ist die Anzahl Single Events nach Gleichung 1.7 definiert als die globale Symmetriezahl des Übergangszustands dividiert durch die globale Symmetriezahl des Edukts.

Um die globale Symmetriezahl des Übergangszustands zu erhalten, verwendet man ein Vorgehen, das auf der globalen Symmetriezahl des Edukts aufbaut. Dabei definiert man sich Symmetrieelemente, die bei der Bildung des Übergangszustands aus dem Edukt neu entstehen oder zerstört werden [54]. Dies sind sowohl interne und externe Rotationsachsen als auch chirale Zentren im Molekül.

Die Bestimmung dieser einzelnen Symmetrieelemente aus der Matrixnotation ist in Abschnitt 2.4.1 anhand von Beispielmolekülen beschrieben. Da man die Anzahl Single Events aus gebildeten oder zerstörten Symmetrieelementen berechnet, muss die Struktur der Übergangszustände selbst nicht in der Matrixnotation kodiert werden.

Die Strukturen der Übergangszustände für die jeweiligen Elementarreaktionen werden aus der Literatur übernommen und sind in Abbildung 1.1 dargestellt [17, 41, 54, 67]. Betrachtet man beispielsweise die Deprotonierungsreaktion von Pent-2-yl zu 1-Penten aus Abbildung 1.1(a), so wird bei der Bildung des Übergangszustands aus Pent-2-yl die dreizählige interne Rotationsachse um die Methylgruppe am Kohlenstoffatom C_1 zerstört. Hierbei unterliegt dies der Annahme, dass eine partielle Doppelbindung keine interne Rotation besitzt [54].

Infolge dessen ergibt sich für das Edukt der Deprotonierung Pent-2-yl aus Abbildung 1.1 eine globale Symmetriezahl von $\sigma_{glob}^{Edukt} = 3 \cdot 3$ sowie für den Übergangszustand $\sigma_{glob}^{\neq} = 3$. Dieser Zusammenhang wird aus der Matrixnotation durch Abfrage nach an der Deprotonierung beteiligten Methylgruppen ersichtlich. Aus dieser Symmetriezahl des Übergangszustands lässt sich die Anzahl Single Events der Deprotonierung in Abbildung 1.1 (a) zu $n_e = 3$ berechnen. Bei der Elementarreaktion des Hydrid-Shifts in Abbildung 1.1 (b) werden vornehmlich chirale Zentren gebildet oder interne und externe Rotationsachsen zerstört. Im gezeigten Beispiel werden von Pent-2-yl als Edukt aus zwei chirale Zentren gebildet, da die betreffenden Kohlenstoffatome vier verschiedene Substituenten besitzen. An beiden Kohlenstoffatomen des Übergangszustands sind zwar jeweils zwei Wasserstoffatome koordiniert, jedoch besitzt eines der beiden eine σ -Bindung und das andere eine drei Zentren zwei Elektronenbindung, weshalb beide unterscheidbar sind.

Somit ergibt sich die globale Symmetriezahl des Übergangszustands in Abbildung 1.1 (b) zu $\sigma_{glob}^{\neq} = \frac{3 \cdot 3}{2^2}$ [54]. Für das Reaktionsprodukt Pent-3-yl erhält man wegen einer externen zweizähligen Rotationsachse $\sigma_{glob}^{Edukt} = 3 \cdot 3 \cdot 2$, eine externe Rotationssymmetrie ist jedoch im Übergangszustand aufgehoben.

Einzig für den Hydrid-Shift oder den Methyl-Shift ist eine externe Rotationssymmetrie des Übergangszustands vorstellbar, beispielsweise für den Hydrid-Shift zwischen den Kohlenstoffatomen C_2 und C_3 von But-2-yl, hierbei ist jedoch immer das Reaktionsprodukt mit dem

Edukt identisch. Für Protonierungsreaktionen sowie Cracking und Dimerisierung ist keine externe Symmetrie des Übergangszustands denkbar. Dasselbe gilt für den beim PCP-Branching vorliegenden an den Ecken und Kanten protonierten Cyclopropanring als Übergangszustand [17]. Infolge dessen werden externe Rotationsachsen als Symmetrieelemente bei der Bildung des Übergangszustands immer aufgehoben und dies in die Berechnung der Anzahl Single Events integriert.

Die Berechnung der Anzahl Single Events für einen Methyl-Shift verläuft analog der des Hydrid-Shifts. Betrachtet man die in Abbildung 1.1 (c) dargestellte Isomerisierung von 3-Methylpen-2-yl zu 2-Methylpen-3-yl so wird ein neues chirales Zentrum am Kohlenstoffatom C_2 gebildet. Die an der Umlagerung beteiligte Methylgruppe verliert dabei im Übergangszustand ihre dreizählige Rotationsachse [54, 79]. Infolge dessen ergeben sich für das Edukt 3-Methylpen-2-yl und den Übergangszustand globale Symmetriezahlen von $\sigma_{glob}^{Edukt} = \frac{3 \cdot 3 \cdot 3}{2^1}$ beziehungsweise $\sigma_{glob}^{\neq} = \frac{3 \cdot 3}{2^2}$, aus denen sich die Anzahl Single Events dieser Elementarreaktion berechnet [79].

Für das in Abbildung 1.1 (d) gezeigte PCP-Branching entstehen zur Bildung des Übergangszustands aus dem Edukt zwei neue chirale Zentren. Hierbei werden zwei chirale Zentren definiert, da es sich um Kohlenstoffatome mit vier unterschiedlichen Substituenten handelt. Ein Effekt des zusätzlichen Protons, das im an den Ecken oder Kanten protonierten Cyclopropanring vorliegt, auf die Chiralität wird somit nicht berücksichtigt. Man erhält für Edukt und Übergangszustand die globalen Symmetriezahlen $\sigma_{glob}^{Edukt} = 3 \cdot 3$ beziehungsweise $\sigma_{glob}^{\neq} = \frac{3 \cdot 3}{2^2}$, woraus sich eine Anzahl Single Events von $n_e = 4$ errechnet.

Cracking und Dimerisierung sind mit dem entsprechenden Übergangszustand in Abbildung 1.1 (e) dargestellt. Hierbei wird am Kohlenstoffatom C_3 des Übergangszustands ein chirales Zentrum definiert, obwohl an diesem Kohlenstoffatom bereits eine partielle Doppelbindung vorliegt [54].

In diesem Fall nehmen Park und Froment jedoch kein chirales Zentrum an der partiellen Doppelbindung an [58]. Da das Kohlenstoffatom C_3 im Übergangszustand aus Abbildung 1.1 (e) in Folge der noch nicht gebrochenen Einfachbindung zum Kohlenstoffatom C_2 vier verschiedene Substituenten besitzt, sind zwei Stereoisomere unterscheidbar, weshalb in dieser Arbeit trotz partieller Doppelbindung ein chirales Zentrum definiert wird. Somit wird bei der Crackingreaktion in Abbildung 1.1 (e) kein Symmetrieelement zerstört oder neu gebildet und es ergibt sich eine Anzahl Single Events von $n_e = 1$.

Für die Dimerisierung werden die globalen Symmetriezahlen beider Edukte multipliziert [54]. Wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben, besitzt But-2-en eine externe Rotationsachse, die aus der Matrixnotation ersichtlich wird, da das entlang der Hauptkette gespiegelte sowie das ungespiegelte Molekül identisch sind. Daraus ergibt sich zusammen mit zwei Methylgruppen $\sigma_{glob} = 3 \cdot 3 \cdot 2$ als globale Symmetriezahl für But-2-en [12].

Prop-2-yl besitzt dieselbe Symmetriezahl wie But-2-en und enthält eine interne Rotationsachse um das mittlere, geladene Kohlenstoffatom, da dieses als planar angenommen wird. Eine hier auftretende externe Rotationsachse, die identisch mit der internen Rotationsachse um das mittlere Kohlenstoffatom von Prop-2-yl ist, wird nicht berücksichtigt, um Symmetrieachsen

nicht doppelt zu betrachten [12]. Mit der globalen Symmetriezahl des Übergangszustands aus Abbildung 1.1 (e) von $\sigma_{glob}^{\ddagger} = \frac{3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3}{2^1}$ erhält man $n_e = 8$ als Anzahl Single Events für die Dimerisierung von Prop-2-yl und But-2-en. Nach diesem Vorgehen wird aufbauend auf der Symmetriezahl des Edukts für alle im Reaktionsnetzwerk enthaltenen Elementarreaktionen die Anzahl Single Events bestimmt.

Ein Effekt des sauren Zeolithen auf die Berechnung der Anzahl Single Events ist nicht zu berücksichtigen. Die Anzahl Single Events wird aus dem Quotienten der Symmetriezahlen von Edukt und Übergangszustand berechnet. Park und Froment zeigen, dass sich Effekte des Zeolithen gleichermaßen auf die Symmetriezahl sowohl des Edukts als auch des Übergangszustands auswirken [58]. Somit ergibt sich für am Zeolithen gebundene Carbeniumionen dieselbe Anzahl Single Events wie für freie Carbeniumionen [58].

3 Validierung des Single-Event-Ansatzes

Der in Abschnitt 1.2 vorgestellte Single-Event-Ansatz soll im Folgenden anhand des Hydrocrackings von *n*-Oktan validiert werden. Hierbei wird die katalytische Umsetzung von *n*-Oktan an einem bifunktionalen Pt/H-USY Katalysator über den Single-Event-Ansatz beschrieben [70]. Am Platin finden die Dehydrierung und die Hydrierung von Alkanen beziehungsweise von Olefinen statt, während dagegen an den sauren Zentren des Zeolithen die in Abschnitt 1.1 beschriebenen Elementarreaktionen ablaufen [71]. Die Dimerisierung von Olefinen und Carbeniumionen ist hierbei Thybaut et al. zufolge jedoch vernachlässigbar [70]. Nach Thybaut et al. befinden sich die Hydrierungs- sowie Dehydrierungsreaktionen im Gleichgewicht und die reaktionslimitierenden Schritte laufen an den sauren Zentren des Zeolithen ab [70]. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifizieren Thybaut et al. dabei Cracking, Methyl-Shift und PCP-Branching, wobei Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen ebenfalls als im Gleichgewicht befindlich angesehen werden.

Die reaktionslimitierenden Schritte laufen somit sowohl beim Olefincracking als auch beim Hydrocracking ausschließlich am Zeolithen ab. Da die Reaktivität der sauren Zentren in beiden Fällen als ähnlich anzunehmen ist, ist die Vergleichbarkeit gegeben. Somit wird das Hydrocracking von *n*-Oktan im Folgenden als Referenzfall für die kinetische Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz herangezogen.

3.1 Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeit des Hydrocrackings

Das kinetische Modell des Hydrocrackings nach Thybaut et al. [70] basiert auf der Physorption von Alkanen, deren Dehydrierung zu Olefinen, der Protonierung von Olefinen sowie einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS). Die hierbei zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigten Elementarreaktionen sind schematisch in Tabelle 3.1 dargestellt, wobei die Nomenklatur nach Thybaut et al. für die jeweiligen Komponenten verwendet wird [70].

Tabelle 3.1: Reaktionsschema des Hydrocrackings nach Thybaut et al. [70]

Schritt	Edukt	Reaktionstyp	Produkt
(1)	$P_{i(g)}$	<i>Physisorption</i> \rightleftharpoons	P_i
(2)	P_i	<i>Dehydrogenierung</i> \rightleftharpoons	$O_{i,j} + H_{2(g)}$
(3)	$O_{i,j}$	<i>Protonierung</i> \rightleftharpoons	$R_{i,k}^+$
(4)	$R_{i,k}^+$	<i>RDS</i> $\xrightarrow{\quad}$	$R_{l,o}^+$

Der erste Schritt in Tabelle 3.1 ist die Physisorption eines gasförmigen Eduktalkans $P_{i(g)}$ am Katalysator zu P_i . Am Platin des bifunktionalen Katalysators wird dieses physisorbierte Paraffin P_i in Schritt zwei zum physisorbierten Olefin $O_{i,j}$ sowie Wasserstoff dehydrogeniert. Bei der Nomenklatur des Olefins berücksichtigen die Indizes, aus welchem Paraffin i das Olefin j entstanden ist [69].

An den sauren Zentren des Zeolithen findet in Schritt drei aus Tabelle 3.1 die Protonierung des Olefins zum Carbeniumion $R_{i,k}^+$ statt. Hier wird durch die Indizierung ebenfalls der Bezug des Carbeniumions k zum Paraffin i hergestellt, aus dem dieses entstanden ist. Schritt vier beschreibt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, in dem durch Cracking, Methyl-Shift und PCP-Branching das Kohlenstoffgerüst des Carbeniumions verändert wird [67]. Dies wird bei der Nomenklatur des Produktcarbeniumions $R_{l,o}^+$ aus Schritt vier berücksichtigt, da das Produktcarbeniumion o von einem zweiten Paraffin l abstammt [70]. Nach Deprotonierung und Hydrierung ist das Paraffin l das Produktalkan des in Tabelle 3.1 beschriebenen Reaktionsschemas.

Für das Cracking als RDS wird in Schritt vier neben dem Produktcarbeniumion $R_{l,o}^+$ zusätzlich das Olefin $O_{u,v}$ gebildet, was in Tabelle 3.1 jedoch nicht dargestellt ist. Auch hier gibt die Indizierung wieder, dass das Olefin v von einem dritten Paraffin u abstammt, das aus der Hydrierung dieses Olefins v entsteht.

Zu den schematisch in Tabelle 3.1 gezeigten Einzelreaktionen werden im Folgenden zunächst Gleichungen zur Beschreibung der jeweiligen Elementarreaktionen hergeleitet. Anschließend wird aus diesen Elementarreaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit von Bildung und Verbrauch des gasförmigen Paraffins $P_{i(g)}$ aufgestellt.

3.1.1 Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion

Der reaktionslimitierende Schritt wird nach Thybaut et al. als irreversible Reaktion erster Ordnung modelliert [69]. Für Crackingreaktionen ist diese Irreversibilität zutreffend, da die Dimerisierung von Carbeniumionen und Olefinen beim Hydrocracking als vernachlässigbar betrachtet wird [70]. Im Falle von Methyl-Shift und PCP-Branching läuft jedoch eine Rückreaktion ab, deshalb werden hier die Hin- und Rückreaktion als zwei irreversible Reaktionen erster Ordnung implementiert. Somit wird die Geschwindigkeit jeder vorkommenden Isomerisierungs- und Crackingreaktion nach Gleichung 3.1 beschrieben [70].

$$r_{RDS}(m; n) = n_e \cdot \tilde{k}_{RDS}(m; n) \cdot C_{R_{i,k}^+} \quad (3.1)$$

Hierin steht r_{RDS} für die Reaktionsgeschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion, n_e und \tilde{k}_{RDS} repräsentieren die Anzahl Single Events beziehungsweise die SE-Geschwindigkeitskonstante des RDS aus Gleichung 1.6. Die Konzentration des intermediären Carbeniums $R_{i,k}^+$, das aus dem Paraffin i gebildet wird, geht über $C_{R_{i,k}^+}$ in Gleichung 3.1 ein. Der Zusatz $(m; n)$ bezeichnet den Typ m des Edukt- und n des Produktcarbeniums, wobei nach Thybaut et al. ausschließlich sekundäre und tertiäre Carbeniumionen betrachtet werden [70].

Die Konzentration des Eduktcarbeniums $C_{R_{i,k}^+}$ aus Gleichung 3.1 bestimmt sich aus dem Protonierungsgleichgewicht zwischen physisorbiertem Olefin und Carbeniumion, das in Schritt drei des Reaktionsschemas in Tabelle 3.1 dargestellt ist. Thybaut et al. verwenden dabei den Langmuiransatz aus Gleichung 3.2, um die Konzentration von Carbeniumionen an den sauren Zentren des Katalysators mit der Olefinkonzentration $C_{O_{i,j}}$ in Zusammenhang zu stellen [69].

$$C_{R_{i,k}^+} = C_t \frac{K_{prot}(O_{i,j}; m) \cdot C_{O_{i,j}}}{1 + K_{prot}(O_{i,j}; m) \cdot C_{O_{i,j}}} \quad (3.2)$$

Somit ergibt sich die Konzentration an Carbeniumionen in Gleichung 3.2 aus der Gesamtanzahl an sauren Zentren auf dem Zeolithen C_t sowie der Gleichgewichtskonstanten der Protonierung $K_{prot}(O_{i,j}, m)$ des Olefins $O_{i,j}$ zum Carbeniumion des Typs m . Im Gegensatz zu den Geschwindigkeitskonstanten der reaktionslimitierenden Schritte, die nur vom Typ der beteiligten Carbeniumionen abhängen, wird die Gleichgewichtskonstante für die Protonierung aus Gleichung 3.2 auch vom beteiligten Olefin beeinflusst.

Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Protonierung nach Vynckier et al. nur vom Typ des entstehenden Carbeniums abhängig, nicht aber vom Eduktolefin [79]. Für die Deprotonierung darf diese Annahme nicht getroffen werden, was im Folgenden anhand der Isomerisierungsreaktion in Gleichung 3.3 dargestellt wird [79]. Hierbei wird ein Protonierungsgleichgewicht betrachtet, in dem ein Olefin O_1 mit einem Proton des sauren Zeolithen zum Carbeniumion R^+ des Typs m reagiert. Des Weiteren steht das Carbeniumion R^+

über Deprotonierungs- und Protonierungsreaktionen im Gleichgewicht zum Olefin O_2 , das ein Isomer von O_1 ist.



Aus der Reaktionsgleichung 3.3 wird in Gleichung 3.4 $K_{isom}(O_1; O_2)$, die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung von O_1 zu O_2 , aus den Geschwindigkeitskonstanten der Protonierung und Deprotonierung aufgestellt.

$$K_{isom}(O_1; O_2) = \frac{K_{prot}(O_1; m)}{K_{prot}(m; O_2)} = \frac{k_{prot}(O_1; m)}{k_{deprot}(m; O_1)} \cdot \frac{k_{deprot}(m; O_2)}{k_{prot}(O_2; m)} \quad (3.4)$$

In Gleichung 3.4 sind sowohl Protonierung als auch Deprotonierung abhängig vom Olefin. Beim Single-Event-Ansatz wird die Annahme getroffen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Protonierung unabhängig vom zu protonierenden Olefin ist [9, 32, 67, 79]. Es wird jedoch aus Gleichung 3.5 ersichtlich, dass diese Annahme für die Deprotonierung nicht verwendet werden darf.

$$K_{isom}(O_1; O_2) = \frac{k_{prot}(m)}{k_{deprot}(m)} \cdot \frac{k_{deprot}(m)}{k_{prot}(m)} = 1 \quad (3.5)$$

Lässt man für die Geschwindigkeitskonstanten von Protonierung sowie Deprotonierung die Abhängigkeit vom beteiligte Olefin fallen, so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung immer zu eins [79]. Um diese thermodynamische Inkonsistenz zu vermeiden, wird beim Single-Event-Ansatz das Produktolefin der Deprotonierung in der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt.

Um dabei jedoch nicht eine Geschwindigkeitskonstante der Deprotonierung für jedes im Reaktionsnetzwerk auftretende Olefin zu definieren, verwendet man ein Referenzolefin als Bezug [9, 70, 79]. Hierbei ersetzt man die Geschwindigkeitskonstante der Deprotonierung eines Carbeniumions vom Typ m zum Olefin $O_{i,j}$ durch die Geschwindigkeitskonstante der Deprotonierung zum Referenzolefin O_r multipliziert mit der Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung von O_r zu $O_{i,j}$. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 3.6 gezeigt.

$$k_{deprot}(m; O_{i,j}) = k_{deprot}(m; O_r) \cdot K_{isom}(O_r; O_{i,j}) \quad (3.6)$$

Voraussetzung für die Wahl des Referenzalkens ist, dass durch Protonierung sowohl ein sekundäres als auch ein tertiäres Carbeniumion entstehen können und dass die Kettenlänge des Referenzalkens mit dem des betrachteten Alkens $O_{i,j}$ übereinstimmt. Als Referenz werden nach Thybaut et al. 2-Methylalk-2-ene verwendet [70]. Damit ergeben sich für jede Kettenlänge zwei Deprotonierungsgeschwindigkeiten $k_{deprot}(s; O_r)$ und $k_{deprot}(t; O_r)$, die beide über dasselbe Referenzalken ausgedrückt werden. Die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung

von O_r zu $O_{i,j}$ wird rechnerisch bestimmt, wobei nach Thybaut et al. hierfür thermodynamische Daten aus der Gruppentheorie nach Benson et al. verwendet werden [12, 70]. Mittels Gleichung 3.6 ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Protonierung aus den Geschwindigkeitskonstanten von Protonierung und Deprotonierung [70].

$$\begin{aligned} K_{prot}(O_{i,j}; m) &= \frac{k_{prot}(m)}{k_{deprot}(m; O_{i,j})} = \frac{k_{prot}(m)}{k_{deprot}(m; O_r) \cdot K_{isom}(O_r; O_{i,j})} = \\ &= K_{prot}(O_r; m) \cdot K_{isom}(O_{i,j}; O_r) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ebenso wie die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen nach den Gleichungen 1.6 und 1.7 durch die Anzahl Single Events multipliziert mit der SE-Geschwindigkeitskonstanten ersetzt werden, wird auch mit der Gleichgewichtskonstanten der Protonierung verfahren. Dieses Vorgehen ist in Gleichung 3.8 dargestellt [69].

$$\begin{aligned} K_{prot}(O_{i,j}; m) &= \frac{k_{prot}(m)}{k_{deprot}(m, O_{i,j})} = \frac{\frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{\neq}} \cdot \tilde{k}_{prot}(m)}{\frac{\sigma_{R_{i,k}^+}}{\sigma_{\neq}} \cdot \tilde{k}_{deprot}(m; O_{i,j})} \\ &= \frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{R_{i,k}^+}} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_{i,j}; m) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Die Symmetriezahl des Übergangszustands kürzt sich aus Gleichung 3.8 heraus und die Symmetriezahlen von Olefin und Carbeniumion bleiben erhalten. Durch eine analoge Herangehensweise wird auch Gleichung 3.7 in SE-Gleichgewichtskonstanten überführt. Hierbei kürzen sich alle Symmetriezahlen in Gleichung 3.9 gegenseitig [9].

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{R_{i,k}^+}} \tilde{K}_{prot}(O_{i,j}; m) &= \frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{O_r}} \tilde{K}_{isom}(O_{i,j}; O_r) \cdot \frac{\sigma_{O_r}}{\sigma_{R_{i,k}^+}} \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \\ \tilde{K}_{prot}(O_{i,j}; m) &= \tilde{K}_{isom}(O_{i,j}; O_r) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Diese Gleichgewichtskonstante der Protonierung aus Gleichung 3.9 setzt man in den Langmuiransatz aus Gleichung 3.2 ein, der einen Zusammenhang zwischen der Konzentration physisorbierter Olefine und der Konzentration physisorbierter Carbeniumionen liefert. Da die maximale Carbeniumionenkonzentration nach Thybaut et al. sehr niedrig ist, wird der Nenner von Gleichung 3.2 näherungsweise zu eins [69, 70]. Durch diese Vereinfachung ist es unerheblich, ob der Langmuiransatz wie in Gleichung 3.2 für eine Komponente aufgestellt wird oder ob man einen Multikomponentenansatz verwendet. Somit erhält man Gleichung 3.10 als Zusammenhang zwischen den Konzentrationen physisorbierter Olefine und Carbeniumionen [70].

$$C_{R_{i,k}^+} = C_t \cdot \frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{R_{i,k}^+}} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_{i,j}; O_r) \cdot C_{O_{i,j}} \quad (3.10)$$

Als Nächstes stellt man einen Bezug zwischen der Konzentration physisorbierter Olefine $C_{O_{i,j}}$ aus Gleichung 3.10 sowie der Konzentration physisorbierter Paraffine C_{P_i} her. Hierfür wird die Dehydrogenierung aus Schritt zwei des Reaktionsschemas in Tabelle 3.1 betrachtet. Bildet man für diese Dehydrogenierung nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante aus den Konzentrationen von physisorbiertem Olefin und Paraffin sowie gasförmigem Wasserstoff, so erhält man Gleichung 3.11 [70].

$$K_{deh} = \frac{C_{O_{i,j}} \cdot p_{H_2}}{C_{P_i}} \quad (3.11)$$

Dabei besitzt die Gleichgewichtskonstante der Dehydrogenierung die Einheit eines Druckes und berechnet sich nach Thybaut et al. aus thermodynamischen Daten der Gruppentheorie nach Benson et al. [12, 70]. Durch Umstellen von Gleichung 3.11 erhält man die Konzentration eines physisorbierten Olefins $C_{O_{i,j}}$ in Abhängigkeit der Konzentration des physisorbierten Paraffins C_{P_i} .

$$C_{O_{i,j}} = \frac{K_{deh} \cdot C_{P_i}}{p_{H_2}} \quad (3.12)$$

Für die Alkankonzentration C_{P_i} in Gleichung 3.12 wird ein Langmuiransatz verwendet [70]. Gemäß des ersten Schritts des Reaktionsschemas aus Tabelle 3.1 werden gasförmige Alkane an der Oberfläche des Zeolithen physisorbiert. Die Konzentration eines physisorbierten Paraffins auf dem Katalysator berechnet sich aus der von der Kohlenstoffanzahl abhängigen Sättigungskonzentration dieses Paraffins C_{sat,P_i} , der Langmuirgleichgewichtskonstante dieses Paraffins sowie dessen Partialdruck [67, 69]. Gleichung 3.13 stellt einen Multikomponentenansatz dar und berücksichtigt somit die simultane Physisorption mehrerer unterschiedlicher Paraffine.

$$C_{P_i} = \frac{C_{sat,P_i} \cdot K_{L,P_i} \cdot p_{P_i}}{1 + \sum_j K_{L,P_j} \cdot p_{P_j}} \quad (3.13)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{L,P_i} der Adsorption ist nach Thybaut et al. eine Funktion der Henry-Konstante H_{P_i} des Paraffins i und dessen Sättigungskonzentration [70]. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung 3.14 dargestellt.

$$K_{L,P_i} = \frac{H_{P_i}}{C_{sat,P_i}} \quad (3.14)$$

Dabei wird die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten mittels des Arrheniusansatzes aus Gleichung 3.15 bestimmt.

$$H_{P_i}(T) = H_{phys,P_i}^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{phys,P_i}}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Die in Gleichung 3.15 verwendeten Sättigungskonzentrationen, präexponentiellen Faktoren und Physisorptionsenthalpien sind hierbei abhängig von der Kohlenstoffanzahl des Alkans,

jedoch nicht von seinem Verzweigungsgrad [70]. Für den beim Hydrocracking nach Thybaut et al. als Katalysator eingesetzten CBV-760 Zeolithen sind die Sättigungskonzentrationen in Tabelle 3.2 aufgelistet [70].

Tabelle 3.2: Sättigungskonzentrationen C_{sat} von Alkanen verschiedener Kohlenstoffanzahlen am CBV-760 Zeolithen

Kohlenstoffanzahl	5	6	7	8
$C_{sat} \left[\frac{mol}{kg_{kat}} \right]$	0,800	0,624	0,625	0,620

Die zur Berechnung der temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten nach Gleichung 3.15 benötigten präexponentiellen Faktoren und Physisorptionsenthalpien sind in Tabelle 3.3 angegeben [70].

Tabelle 3.3: Präexponentielle Faktoren H_{phys}^0 und Physisorptionsenthalpien ΔH_{phys} für verschiedene Kohlenstoffanzahlen an einem CBV-760 Zeolithen

Kohlenstoffanzahl	5	6	7	8
$H_{phys}^0 \left[\frac{mol}{kg_{kat} \cdot MPa} \right]$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
$\Delta H_{phys} \left[\frac{kJ}{mol} \right]$	-36,7	-43,3	-50,3	-56,5

Für die Gesamtkonzentration an sauren Zentren C_t aus Gleichung 3.10 wird auf dem CBV-760 Zeolithen ein Wert von $0,235 \frac{mol}{kg_{kat}}$ verwendet. Thybaut et al. geben aus unterschiedlichen Messmethoden des Weiteren $0,365 \frac{mol}{kg_{kat}}$ sowie $0,217 \frac{mol}{kg_{kat}}$ als mögliche Gesamtkonzentration an sauren Zentren an, wobei letzterer Wert als minimale Konzentration saurer Zentren bezeichnet wird [70]. Die Gesamtkonzentration saurer Zentren von $0,235 \frac{mol}{kg_{kat}}$ wird hierbei von Thybaut et al. in schwache sowie starke saure Zentren unterteilt, weshalb dieser Wert zur Implementierung des Hydrocrackings nach Thybaut herangezogen wird [70].

Über die hier vorgestellten Gleichungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte aus den Partialdrücken der Paraffine sowie dem Partialdruck von Wasserstoff in der Gasphase berechenbar. Gemäß dem in Tabelle 3.1 gezeigten Reaktionsschema werden dabei die Schritte eins bis drei als im Gleichgewicht befindlich angenommen. Aus diesen bestimmt man die Konzentration des Eduktcarbeniumions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

3.1.2 Zusammenfassung von Elementarreaktionen zu Reaktionspfaden

Wie in Kapitel 2 beschrieben, basiert die Kinetik auf einem aus Elementarreaktionen bestehenden Reaktionsnetzwerk. Diese einzelnen Elementarreaktionen werden zu Reaktionspfaden zusammengefasst. Dabei beschreibt ein Reaktionspfad eine Abfolge von Elementarreaktionen von einem Eduktparaffin über den reaktionslimitierenden Schritt zu einem Produktparaffin. Die in einem Reaktionspfad ablaufenden Elementarreaktionen sind bis zum reaktionslimitierenden Schritt im Reaktionsschema aus Tabelle 3.1 dargestellt. Nach dem reaktionslimitierenden Schritt folgt im Reaktionspfad weiterhin die Deprotonierung des Produktcarbeniumions sowie die Hydrierung gebildeter Olefine. Am Beispiel von 2-Methylpentan sind die für dieses Eduktparaffin möglichen Reaktionspfade in Abbildung 3.1 aufgezeigt.

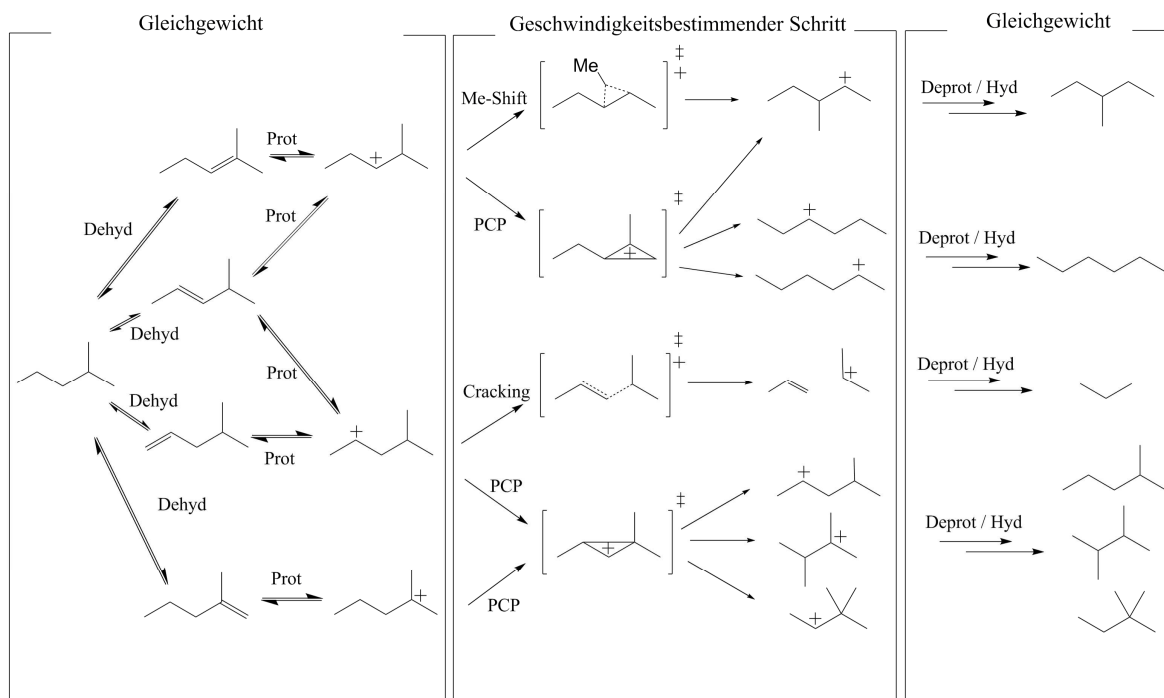


Abbildung 3.1: Reaktionspfade beim Hydrocracking am Beispiel von 2-Methylpentan als Edukt

In Abbildung 3.1 ist links das Eduktparaffin 2-Methylpentan dargestellt, das durch Dehydrogenierung am Platin des bifunktionalen Katalysators zu insgesamt vier verschiedenen Olefinen reagieren kann. Unter Bildung von drei unterschiedlichen Carbeniumionen werden diese Olefine an den sauren Zentren des Katalysators protoniert. Hierbei befinden sich Dehydrogenierung sowie Protonierung im Gleichgewicht [70]. In Abbildung 3.1 nicht dargestellt ist die Physisorption des Eduktalkans am Katalysator, diese ist jedoch nach dem Reaktionsschema in Tabelle 3.1 ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion.

Es stehen alle Spezies, die sich in Abbildung 3.1 in der linken rechteckige Klammer befinden, miteinander im Gleichgewicht. In Folge des Nullten Hauptsatzes der Thermodynamik stellt sich somit auch ein Gleichgewicht der Carbeniumionen ein, da diese über im Gleichgewicht befindliche Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen verknüpft sind. Aus dieser Betrachtung heraus wird der Hydrid-Shift, der zu einem Wechsel der Position der Ladung entlang der Hauptkette führt, für die Kinetik nicht berücksichtigt. Der Hydrid-Shift befindet sich somit ebenfalls im Gleichgewicht und wird bereits durch das Protonierungsgleichgewicht beschrieben [67].

Die drei durch Protonierung gebildeten Eduktcarbeniumionen durchlaufen Methyl-Shift, PCP-Branching sowie Cracking als reaktionslimitierende Schritte [69, 70]. Dies ist mit den entsprechenden Übergangszuständen in der rechteckigen Klammer in Abbildung 3.1 Mitte dargestellt. Dabei existieren für die Isomerisierung über PCP-Branching mehrere mögliche Produktcarbeniumionen.

Die Produktcarbeniumionen in Abbildung 3.1 Mitte deprotonieren im weiteren Verlauf des Reaktionspfades. Daraus entstehende Olefine sowie beim Cracking gebildete Olefine werden zu den Eduktparaffinen hydriert. Diese Deprotonierungs- und Hydrierungsreaktionen in Abbildung 3.1 rechts befinden sich hierbei im Gleichgewicht und beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit des gesamten Reaktionspfades nicht.

Die Elementarreaktionen des in Kapitel 2 beschriebenen Reaktionsnetzwerks werden, wie in Abbildung 3.1 exemplarisch für 2-Methylpentan gezeigt, jeweils zu Reaktionspfaden zusammengefügt. Hierfür wird zusätzlich zu den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Elementarreaktionen an sauren Zentren des Zeolithen die Dehydrogenierung und Hydrierung am Platin hinzugefügt. Dabei erfolgt die Darstellung dieser beiden Elementarreaktionen in Matrixnotation analog zu dem in Kapitel 2 erläuterten Vorgehen durch Definition oder Löschen von Einträgen in der Doppelbindungsstruktur der dreidimensionalen Matrizen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades ergibt sich aus den in Abschnitt 3.1 hergeleiteten Gleichgewichtsbetrachtungen sowie Gleichung 3.1 für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS). Durch Substitution der Konzentration des Eduktcarbeniumions

mit den Gleichungen 3.10, 3.12 sowie 3.13 wird die Reaktionsgeschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in Abhängigkeit von Partialdrücken in der Gasphase wiedergegeben. Somit erhält man mit Gleichung 3.16 die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades [69, 70].

$$r_{RDS}(m; n) = K_{deh} \cdot C_t \cdot \frac{\sigma_{O_{i,j}}}{\sigma_{R_{i,k}^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_{i,j}; O_r) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \cdot n_e \cdot \tilde{k}_{RDS}(m; n) \cdot \frac{C_{sat} \cdot K_{L,P_i} \cdot p_{P_i}}{\left(1 + \sum_j K_{L,P_j} \cdot p_{P_j}\right) \cdot p_{H_2}} \quad (3.16)$$

Thybaut et al. zufolge sind die Parameter $\tilde{K}_{prot}(O_r; m)$ und $\tilde{k}_{RDS}(m; n)$ in Gleichung 3.16 aus experimentellen Daten nicht getrennt voneinander bestimmbar [70]. In Folge dessen wird mit Gleichung 3.17 eine kombinierte Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{comp}^{RDS}(m; n)$ vorgeschlagen, die beide Parameter enthält [70, 74].

$$\tilde{k}_{comp}^{RDS}(m; n) = \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \cdot \tilde{k}_{RDS}(m; n) \quad (3.17)$$

Die Gleichgewichtskonstante der Protonierung aus Gleichung 3.17 wird nach Gibbs-Helmholtz als Funktion der Temperatur, der Protonierungsenthalpiedifferenz und der Protonierungsentropiedifferenz ausgedrückt [74].

$$K_{prot} = \exp\left(-\frac{(\Delta H_{prot} - T \cdot \Delta S_{prot})}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Die Protonierungsenthalpiedifferenz aus Gleichung 3.18 wird von Thybaut et al. mit der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts als kombinierte Aktivierungsenergie E_{comp}^{RDS} nach Gleichung 3.19 zusammengefasst [70].

$$E_{comp}^{RDS}(m; n) = E_{act}^{RDS}(m; n) + \Delta H_{prot} \quad (3.19)$$

Um $\tilde{k}_{comp}^{RDS}(m; n)$ temperaturabhängig darzustellen, verwenden Thybaut et al. einen Arrheniusansatz bestehend aus präexponentiellem Faktor sowie der kombinierten Aktivierungsenergie aus Gleichung 3.19. Somit erhält man Gleichung 3.20 zur Berechnung der kombinierten Geschwindigkeitskonstanten des reaktionslimitierenden Schrittes. Um die Gleichungen 3.17 und 3.18 zusammenzufassen, wird in Gleichung 3.20 ferner die Entropiedifferenz der Protonierung berücksichtigt [74].

$$\tilde{k}_{comp}^{RDS}(m; n) = A_{comp}^{RDS} \cdot \exp\left(-\frac{E_{comp}^{RDS}(m; n)}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{prot}}{R}\right) \quad (3.20)$$

Sowohl die präexponentiellen Faktoren der reaktionslimitierenden Schritte A_{comp}^{RDS} als auch die Entropiedifferenz der Protonierung ΔS_{prot} werden von Thybaut et al. nur indirekt angegeben [70]. Thybaut et al. listen die kombinierten Aktivierungsenergien nach Gleichung

3.19 sowie eine Reaktionsgeschwindigkeit bestehend aus kombinierter Aktivierungsenergie und dem präexponentiellen Faktor auf.

Darin ist die Entropiedifferenz der Protonierung, die in Gleichung 3.18 zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Protonierung benötigt wird, nicht enthalten [70]. Um nach Gleichung 3.17 das Produkt aus Gleichgewichtskonstante und Reaktionsgeschwindigkeit des RDS zu bilden, ist ΔS_{prot} jedoch zu berücksichtigen. In Tabelle 3.4 sind links die kombinierten Aktivierungsenergien nach Thybaut et al. jeweils für Methyl-Shift, PCP-Branching und Cracking in β -Position dargestellt. Tabelle 3.4 rechts gibt Geschwindigkeitskonstanten an, die sich mittels eines Arrheniusansatzes aus den jeweiligen präexponentiellen Faktoren und den kombinierten Aktivierungsenergien bei 506 K ergeben.

Tabelle 3.4: Kinetische Parameter des Hydrocrackings [70]: kombinierte Aktivierungsenergien (links) und Geschwindigkeitskonstanten, gebildet aus präexponentiellen Faktoren sowie kombinierten Aktivierungsenergien bei 506 K (rechts)

	MS [$\frac{kJ}{mol}$]	PCP [$\frac{kJ}{mol}$]	CR [$\frac{kJ}{mol}$]		MS [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]	PCP [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]	CR [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]
(s;s)	16,7	45,6	79,2	(s;s)	$9,9 \cdot 10^6$	$10,3 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^3$
(s;t)			63,7	(s;t)			$153 \cdot 10^3$
	13,7	38,8			$20,2 \cdot 10^6$	$52,0 \cdot 10^3$	
(t;s)			55,1	(t;s)			$1,2 \cdot 10^6$
(t;t)	7,7	31,5	33,9	(t;t)	$84,2 \cdot 10^6$	$295 \cdot 10^3$	$183 \cdot 10^6$

Dabei sind in Tabelle 3.4 die Werte für die Isomerisierung zwischen tertiärem und sekundärem Carbeniumion mittels Methyl-Shift und PCP-Branching für die Reaktionsfamilien (s;t) und (t;s) identisch [70]. Aus Tabelle 3.4 wird auf die präexponentiellen Faktoren zurückgerechnet, wobei sich für jeden reaktionslimitierenden Schritt ein präexponentieller Faktor ergibt, der unabhängig vom Typ der beteiligten Carbeniumionen ist. Die durch dieses Vorgehen aus Tabelle 3.4 erhaltenen präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.5: Präexponentielle Faktoren des Hydrocrackings für Methyl-Shift, PCP-Branching und Cracking in β -Position

MS [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]	PCP [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]	CR [$\frac{kg_{kat}}{mol \cdot s}$]
5,24·10 ⁸	5,24·10 ⁸	5,78·10 ¹¹

Zur Berechnung dieser präexponentiellen Faktoren verweisen Thybaut et al. [70] auf die Veröffentlichung von Martens et al. [52]. Die präexponentiellen Faktoren für Methyl-Shift und PCP-Branching in Tabelle 3.5 sind dabei identisch, da diese aus denselben Annahmen hergeleitet werden [52]. Hierzu wird die Entropiedifferenz der Protonierung von Martens et al. als Funktion der Translationsentropie und der Gleichgewichtskonstante der Adsorption hergeleitet, jedoch ist die dazu angegebene Formel nicht berechenbar, da der Logarithmus einer einheitenbehafteten Größe gebildet wird [52]. Gemäß Martens et al. lassen sich die präexponentiellen Faktoren aus der Protonierungs- und Aktivierungsentropiedifferenz nach Gleichung 3.21 berechnen.

$$A_{comp}^{RDS} = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_{prot} + \Delta S_{RDS}^{0,\neq}}{R}\right) \quad (3.21)$$

Da für Methyl-Shift und PCP-Branching die Entropiedifferenz $\Delta S_{RDS}^{0,\neq}$ nach Martens et al. gleich Null ist, lässt sich aus Formel 3.21 die Entropiedifferenz der Protonierung ΔS_{prot} bestimmen, die zur Berechnung von Gleichung 3.20 benötigt wird [52]. Unter Verwendung des präexponentiellen Faktors für Methyl-Shift oder PCP-Branching erhält man für ΔS_{prot} einen Wert von $-82,85 \frac{J}{mol \cdot K}$ bei 506 K.

Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedes Reaktionspfads des Hydrocrackings nach Gleichung 3.16 berechenbar. Im Folgenden soll hieraus für jedes Paraffin eine Bildungsgeschwindigkeit aufgestellt werden.

3.1.3 Bildungsgeschwindigkeit von Paraffinen

Um aus den in Abschnitt 3.1.2 hergeleiteten Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionspfade die Bildungsgeschwindigkeiten der gasförmigen Paraffine zu berechnen, wird jeder Pfad mit seinem Edukt und Produktparaffin betrachtet. Die Bildungsgeschwindigkeit R_{P_i}

eines Paraffins P_i ergibt sich somit aus der Summe der Geschwindigkeiten aller P_i produzierenden Reaktionspfade abzüglich der Summe der Geschwindigkeiten aller P_i konsumierenden Pfade. Nach Thybaut et al. erhält man Gleichung 3.22 für die Bildungsgeschwindigkeit der jeweiligen Paraffine [70].

$$R_{P_i} = \sum_{k=1}^{ncar} R_{R_{i,k}^+} + \sum_{j=1}^{nole} R_{O_{i,j}} \quad (3.22)$$

Dabei ist $\sum_{k=1}^{ncar_i} R_{R_{i,k}^+}$ die Summe der Bildungsgeschwindigkeiten aller Carbeniumionen und $\sum_{j=1}^{nole_i} R_{O_{i,j}}$ die Summe der Bildungsgeschwindigkeiten aller Olefine, die jeweils von Paraffin P_i abstammen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Carbeniumionen $R_{R_{i,k}^+}$ aus Gleichung 3.22 ergibt sich nach Gleichung 3.23, wobei die Terme hier zur besseren Unterscheidung alphabetisch gekennzeichnet sind [69, 70].

$$\begin{aligned} R_{R_{i,k}^+} = & \overbrace{\sum_l \sum_o r_{MS,PCP}(m_{l,o}; m_{i,k})}^A - \overbrace{\sum_l \sum_o r_{MS,PCP}(m_{i,k}; m_{l,o})}^B \\ & + \overbrace{\sum_l \sum_o r_{\beta}(m_{l,o}; m_{i,k}, O_{u,v})}^C - \overbrace{\sum_l \sum_o r_{\beta}(m_{i,k}; m_{l,o}, O_{u,v})}^D \end{aligned} \quad (3.23)$$

Teil A von Gleichung 3.23 beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das Carbeniumion $R_{i,k}^+$ aus anderen Carbeniumionen $R_{l,o}^+$ durch Methyl-Shift oder PCP-Branching gebildet wird. Dazu wird mit Index l über alle Paraffine des Reaktionsnetzwerks summiert. Mit Index o wird zusätzlich über alle Carbeniumionen summiert, die von Paraffin l abstammen. Die Summe über l und o fragt somit alle reaktionslimitierenden Schritte über Methyl-Shift und PCP-Branching im Netzwerk ab, ob $R_{i,k}^+$ in diesen das Produktcarbeniumion ist.

Die Doppelsumme in Teil B aus Gleichung 3.23 ist bezüglich der Indizierung analog zu Teil A, jedoch steht diese Summe für die Geschwindigkeit, mit der das Carbeniumion $R_{i,k}^+$ über eine Isomerisierungsreaktion zu anderen Carbeniumionen $R_{l,o}^+$ reagiert. Deshalb geht dieser Term mit negativem Vorzeichen in die Bildungsgeschwindigkeit des Carbeniums $R_{i,k}^+$ ein. Bei gleichen Indizes l und o beschreiben die Teile A und B die Hin- beziehungsweise Rückreaktion der Isomerisierung.

Teil C steht für die Bildung des Carbeniums $R_{i,k}^+$ durch Cracking eines Carbeniums $R_{l,o}^+$. Auch für das Cracking führt man die Summation über l und o aus, um alle Reaktionspfade des Reaktionsnetzwerks abzufragen. Es ist der Vollständigkeit halber auch das in der Crackingreaktion entstehende Olefin $O_{u,v}$ angegeben, das aber entsprechend der Modellannahme keinen Einfluss auf diese Elementarreaktion hat [79].

Analog zu Teil C ist Teil D definiert, der die Geschwindigkeit wiedergibt, mit der das Carbeniumion $R_{i,k}^+$ durch Crackingreaktionen verbraucht wird. In Folge dessen geht Teil D mit negativem Vorzeichen in Gleichung 3.23 ein. Im Gegensatz zu den Teilen A und B sind die Teile C und D nicht die jeweilige Hin- und Rückreaktion des Crackings, da dieses als irreversibel betrachtet wird [70].

Des Weiteren geht in Gleichung 3.22 die Summe der Bildungsgeschwindigkeiten aller Olefine $\sum_{j=1}^{n_{ole_i}} R_{O_{i,j}}$ ein. Dabei berechnet sich die Bildungsgeschwindigkeit eines Olefins nach Gleichung 3.24 [69, 70].

$$R_{O_{i,j}} = \sum_l \sum_o r_{\beta}(m_{l,o}; m_{q,r}, O_{i,j}) \quad (3.24)$$

Gleichung 3.24 berücksichtigt Reaktionspfade, in denen nicht die beim Cracking beteiligten Carbeniumionen, sondern das dabei entstehende Olefin vom betrachteten Paraffin P_i abstammt. Wird in einer Crackingreaktion das Olefin $O_{i,j}$ gebildet, das vom Paraffin P_i abstammt, so trägt die Geschwindigkeit dieser Elementarreaktion zur Bildungsgeschwindigkeit von P_i nach Gleichung 3.22 bei. Anhand der Indizierung in Gleichung 3.24 ist zu erkennen, dass hierbei weder das Edukt- noch das Produktcarbeniumion mit dem Paraffin P_i zusammenhängen muss.

Nach den Gleichungen 3.22 bis 3.24 stellt man somit die Bildungsgeschwindigkeiten für alle gasförmigen Paraffine des Reaktionsnetzwerks auf. Hierdurch wird die Kinetik des Hydrocrackings von n -Oktan nach dem Single-Event-Ansatz am bifunktionalen Pt/H-USY Katalysator beschreibbar.

3.2 Ergebnisse der Validierung

Aufbauend auf der in Abschnitt 3.1 hergeleiteten Reaktionsgeschwindigkeit des Hydrocrackings wird für ein nach Kapitel 2 erstelltes Reaktionsnetzwerk für jedes Paraffin dessen Bildungsgeschwindigkeit aufgestellt. Dabei besteht das verwendete Reaktionsnetzwerk aus 350 unterschiedlichen Elementarreaktionen, von denen 15 Crackingreaktionen, 134 PCP-Branchings sowie 24 Methyl-Shifts reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sind. Die übrigen Elementarreaktionen sind im Gleichgewicht befindliche Dehydrogenierungen, Protonierungen, Deprotonierungen und Hydrogenierungen. Somit ergeben sich aus der Generierung des Reaktionsnetzwerks 19 Paraffine, 65 Olefine sowie 49 Carbeniumionen.

In der Modellierung des Hydrocrackings von n -Oktan wird nach Thybaut et al. ein idealer eindimensionaler isothermer und isobarer Rohrreaktor betrachtet [70]. Am Reaktoreingang tritt dabei als Randbedingung ein konstanter Feedmolenstrom in den Reaktor ein. Die Molenströme der Paraffine in der Gasphase ergeben sich aus der Integration von Gleichung 3.25, wobei F_{P_i} den Molenstrom des Paraffins P_i , W die Masse an Katalysator im Reaktor sowie R_{P_i} die Bildungsgeschwindigkeit des Paraffins P_i darstellen.

$$\frac{dF_{P_i}}{dW} = R_{P_i} \quad (3.25)$$

Dabei ist Gleichung 3.25 eine gewöhnliche Differentialgleichung, die durch Integration über die Katalysatormasse gelöst wird. Hierfür wird in MATLAB[®] der Solver „ode15s“ verwendet,

der die Größe der Integrationsschritte automatisch an die Gradienten anpasst. Als Ergebnis der Integration von Gleichung 3.25 erhält man die Molenströme der 19 Paraffine im Reaktionsnetzwerk in Abhängigkeit der überströmten Katalysatormasse. Hieraus wird nach Gleichung 3.26 der Gesamtumsatz von n -Oktan im Reaktor berechnet.

$$U_{nOktan} = \frac{F_{nOktan}^0 - F_{nOktan}}{F_{nOktan}^0} \quad (3.26)$$

Hierbei bezeichnet F_{nOktan}^0 den Feedmolenstrom von n -Oktan am Reaktoreinlauf. Der Gesamtumsatz von n -Oktan nach Gleichung 3.26 kann 100% betragen, da die Crackingreaktionen von Thybaut et al. als irreversibel angenommen werden [70]. Neben dem Gesamtumsatz definieren Thybaut et al. den Umsatz zu Oktanisomeren nach Gleichung 3.27 sowie den Umsatz zu Crackingprodukten nach Gleichung 3.28 [70].

$$U_{iso} = \frac{\sum_j F_{P_j}}{F_{nOktan}^0} \quad (3.27)$$

$$U_{cr} = U_{nOktan} - U_{iso} \quad (3.28)$$

Dabei stellt Gleichung 3.27 das Verhältnis der Molenströme aller aus n -Oktan gebildeten Isomere zum Eingangsmolenstrom von n -Oktan dar. Somit geben die beiden Gleichungen 3.27 und 3.28 das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten zu Oktanisomeren sowie Crackingprodukten wieder.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des in dieser Arbeit implementierten Single-Event-Ansatzes für das Hydrocracking mit dem Referenzfall nach Thybaut et al. verglichen [70]. Die Berechnung des eigenen Modells erfolgt dabei nach Gleichung 3.25, wobei die Modellparameter in Abschnitt 3.1 aufgeführt sind. Für den Umsatz von n -Oktan zu Oktanisomeren sowie Crackingprodukten nach den Gleichungen 3.27 beziehungsweise 3.28 sind die Ergebnisse aus dieser Arbeit dem Modell nach Thybaut et al. in Abbildung 3.2 gegenübergestellt [70].

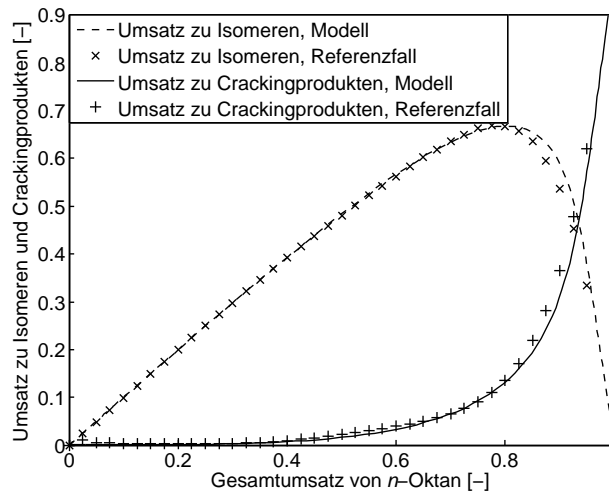


Abbildung 3.2: Validierung des Umsatzes zu Isomeren und Crackingprodukten beim Hydrocracking anhand des Referenzfalls nach Thybaut et al. [70]

Bei geringen Umsätzen ist der Umsatz zu Oktanisomeren mit dem Gesamtumsatz von *n*-Oktan in Abbildung 3.2 identisch. Hierbei wird das Feed *n*-Oktan zu verzweigten Oktanisomeren umgesetzt. Da nach Thybaut et al. Crackingreaktionen nur über sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen verlaufen, findet Cracking von linearen Molekülen nicht statt [70]. In Folge dessen ist in Abbildung 3.2 der Umsatz zu Crackingprodukten für niedrige Gesamtumsätze gleich Null.

Ab einem Gesamtumsatz von circa 0,4 beginnt der Umsatz zu Crackingprodukten in Abbildung 3.2 anzusteigen. Durch die ablaufende Isomerisierung von *n*-Oktan zu Molekülen mit höherem Verzweigungsgrad werden Crackingreaktionen ermöglicht, wodurch Oktanisomere aus dem Isomerisierungsgleichgewicht entzogen werden.

Da Crackingreaktionen über tertiäre Carbeniumionen deutlich schneller ablaufen als über sekundäre, nimmt der Umsatz zu Crackingprodukten mit fortschreitender Isomerisierung ab einem Gesamtumsatz von circa 0,8 verstärkt zu. In Abbildung 3.2 durchläuft der Umsatz zu Isomerisierungsprodukten deshalb ein Maximum, da dieser über Gleichung 3.28 mit dem Umsatz zu Crackingprodukten verknüpft ist. Aufgrund der Irreversibilität der Crackingreaktionen ist in Abbildung 3.2 ein Vollumsatz möglich [70].

Der Vergleich von in dieser Arbeit implementiertem Modell und Referenzfall zeigt in Abbildung 3.2 eine gute Übereinstimmung beider Modelle. Die Verläufe der Umsätze sowie das Maximum des Umsatzes zu Isomerisierungsprodukten werden vom hier implementierten Modell entsprechend wiedergegeben. Geringe Abweichungen sind einzig bei Gesamtumsätzen zwischen 0,8 und 0,9 zu beobachten. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Isomerisierung und Cracking wird somit jedoch gut reproduziert.

In Abbildung 3.3 wird der Gesamtumsatz von n -Oktan nach Gleichung 3.26 über der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Dabei werden die Modellierungsergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken und Verhältnissen von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen im Feed zwischen dem eigenen Modell und dem Referenzfall verglichen.

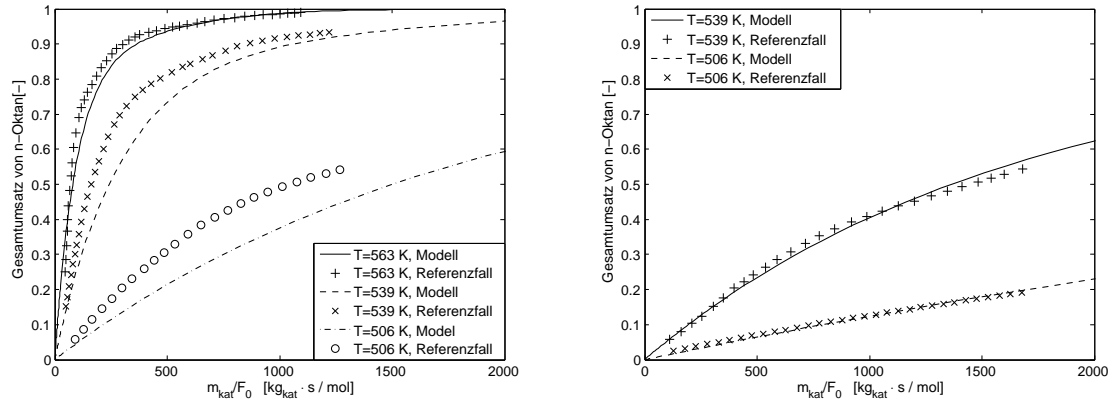


Abbildung 3.3: Validierung des Referenzfalls nach Thybaut et al. [70]:

Umsatz von n -Oktan bei 0,45 MPa und $H_2/HC = 13,13$

(links) sowie 0,70 MPa und $H_2/HC = 250$ (rechts)

Der Umsatz von n -Oktan steigt in Abbildung 3.3 links mit zunehmender Temperatur schneller an und erreicht infolge der irreversiblen Crackingreaktionen für die höchste Temperatur von 563 K einen Wert von 100 %. Bei 563 K ist zunächst ein starker Anstieg des Umsatzes von n -Oktan zu beobachten, dieser flacht jedoch bei Umsätzen größer als 0,7 ab und nähert sich schließlich dem Vollumsatz an. Zwischen dem in dieser Arbeit implementierten Modell sowie dem Referenzfall nach Thybaut et al. liegt hierbei in Abbildung 3.3 bei niedrigen und hohen Umsätzen von n -Oktan eine gute Übereinstimmung vor.

Für eine Temperatur von 539 K ist in Abbildung 3.3 ein ähnlicher Verlauf zu beobachten. In Folge der niedrigeren Temperatur wird der Vollumsatz von n -Oktan, der sich durch die Crackingreaktionen einstellt, nicht erreicht. Dies begründet sich in der Aktivierungsenergie für Crackingreaktionen, die nach Tabelle 3.4 links für das Cracking deutlich größer ist als für die Isomerisierungsreaktionen. Aufgrund dessen laufen Crackingreaktionen im Vergleich zu Isomerisierungen bei 539 K deutlich langsamer ab als bei 563 K und ein Vollumsatz wird bei 539 K ebenfalls erst bei wesentlich längeren Verweilzeiten im Reaktor erreicht.

Für eine Temperatur von 539 K sind in Abbildung 3.3 links Abweichungen zwischen eigenem Modell und Referenzfall zu beobachten. Ähnlich zum Verlauf bei 563 K stimmen eigenes Modell und Referenzfall bei niedrigen und hohen Umsätzen besser überein als bei mittleren Umsätzen, wobei dieser Effekt bei 539 K stärker auftritt als bei 563 K. Analog dazu sind bei 506 K ebenfalls Abweichungen des Umsatzes von n -Oktan zwischen eigenem Modell und

Referenzfall zu beobachten. Dabei betragen diese Abweichungen des Umsatzes bei 506 K maximal einen Wert von absolut 0,12 verglichen mit dem Referenzfall [70].

Thybaut et al. geben auch Umsatzkurven bei einem Druck von 0,7 MPa sowie einem Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff im Feed von 250 an [70]. Hierbei ist die Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 3.3 (rechts) langsamer als in Abbildung 3.3 (links), da ein höherer Partialdruck von Wasserstoff die Dehydrogenierung in Schritt zwei aus Tabelle 3.1 verlangsamt. In Abbildung 3.3 (rechts) werden die beiden Temperaturen 539 K und 506 K betrachtet, für die in Abbildung 3.3 (links) Abweichungen zwischen eigenem Modell sowie Referenzfall zu verzeichnen sind. Dabei ist in Abbildung 3.3 rechts für beide Temperaturen eine gute Übereinstimmung zwischen eigenem Modell und Referenzfall zu erkennen.

In Folge dessen und aufgrund der Übereinstimmung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Isomerisierung aus Abbildung 3.2 wird davon ausgegangen, dass das eigene Modell die Reaktionsgeschwindigkeiten des Hydrocrackings korrekt wiedergibt. Die Validierung des Single-Event-Ansatzes anhand des Hydrocrackings von *n*-Oktan wird deshalb als abgeschlossen erachtet.

Der Grund für die Abweichungen bei 539 K und 506 K in Abbildung 3.3 (links) kann nicht identifiziert werden. Eine Möglichkeit hierfür mag in den verwendeten Gleichgewichtskonstanten liegen, die laut Thybaut et al. aus der Gruppentheorie nach Benson et al. zu berechnen sind [70]. Die Verwendung von Gleichgewichtskonstanten für die Dehydrogenierung und Isomerisierung aus Gleichung 3.16, die nach Benson et al. bestimmt sind, liefert im Referenzfall keine zufrieden stellenden Ergebnisse [12].

Deshalb zieht man zur Validierung Gleichgewichtskonstanten heran, die aus thermodynamischen Daten nach Alberty und Gehrig bestimmt werden [4, 5]. Dabei geben Alberty und Gehrig für Olefine thermodynamische Daten an, die ebenfalls aus der Gruppentheorie nach Benson et al. berechnet werden, wobei die Bestimmung dieser Stoffdaten in dieser Arbeit jedoch nicht nachvollzogen werden konnte [5].

Die thermodynamischen Daten für Paraffine nach Alberty und Gehrig sind jedoch experimentell ermittelt [4]. Da Thybaut et al. angeben, alle thermodynamischen Daten nach Benson et al. berechnet zu haben, liegt hier ein möglicher Grund für Abweichungen des eigenen Modells vom Referenzfall [70].

Diese Vermutung wird unterstützt durch einen in der Veröffentlichung von Thybaut et al. im Anhang angegebenen Wert der Gleichgewichtskonstante für die Dehydrogenierung von *n*-Oktan zu Okt-1-en [70]. Eine Reproduktion dieses Wertes ist weder unter Verwendung der nach Benson et al. aus der Gruppentheorie berechneten Stoffwerte noch aus den von Alberty und Gehrig tabellierten Stoffwerten möglich [4, 5, 12]. Da Thybaut et al. keine weiteren Gleichgewichtskonstanten der Dehydrogenierung angeben, kann nicht ausgeschlossen werden, dass hieraus die beobachteten Abweichungen zwischen dem in dieser Arbeit implementiertem Modell und dem Referenzfall resultieren [70].

Ferner berücksichtigen Thybaut et al. Ethylseitengruppen, während in dieser Arbeit ausschließlich Methylseitengruppen betrachtet werden [70]. In Folge dessen besteht das Isomerisierungsgleichgewicht der Oktanisomere bei Thybaut et al. im Vergleich zum hier implementierten Modell aus zusätzlichen Spezies.

Hierbei liegt Ethylhexan nach Thybaut et al. mit einem Gleichgewichtsmolanteil von 0,044 unter den Oktanisomeren vor [69]. Daraus entstehende Abweichungen werden jedoch, im besonderen aufgrund der guten Übereinstimmung in Abbildung 3.2, nicht als signifikant erachtet.

Die in die Kinetik einfließende Anzahl Single Events wird nicht als Ursache für die in Abbildung 3.3 beobachteten Abweichungen zwischen in dieser Arbeit implementiertem Modell und Referenzfall angesehen. Unterschiede in der Definition der Anzahl Single Events wirken sich auf Abbildung 3.3 (links) und (rechts) aus. Die Anzahl Single Events wird somit nicht als Grund für die Abweichungen bei 506 K sowie 539 K in Abbildung 3.3 (links) angesehen, da bei diesen Temperaturen in Abbildung 3.3 (rechts) eine gute Übereinstimmung erzielt wird. Auch das in Abbildung 3.2 gezeigte Verhältnis der Umsätze zu Isomeren und Crackingprodukten spricht gegen die Anzahl Single Events als Grund für diese Abweichungen zwischen dem hier implementiertem Modell und dem Referenzfall.

Aufbauend auf der Validierung des Single-Event-Ansatzes anhand des Referenzfalls soll ein Modell des Crackings von Olefinen entwickelt werden. Hierbei wird an den sauren Zentren des Zeolithen, der beim Olefin-Cracking als Katalysator dient, eine ähnliche Reaktivität wie beim Hydrocracking angenommen, woraus sich die Vergleichbarkeit zwischen beiden Systemen ergibt.

4 Thermodynamische Daten und Gleichgewichte

Um in einem kinetischen Modell chemische Gleichgewichte zwischen Edukten und Produkten zu erfassen, benötigt man Gibbs'sche freie Energien der an den ablaufenden Reaktionen beteiligten Kohlenwasserstoffe. Im Folgenden wird die Bestimmung dieser thermodynamischen Daten für das Cracking von Olefinen vorgestellt. Ferner wird auf die temperatur- und druckabhängige Berechnung von Gleichgewichtskonstanten eingegangen.

4.1 Experimentelle Daten zu Gibbs'schen Energien

Da die Anzahl an möglichen Isomeren mit der Größe eines Olefins überproportional ansteigt, liegen experimentell bestimmte thermodynamische Daten nur für $C_2^=$ - $C_6^=$ -Olefine vollständig vor [5]. Hierbei existieren 17 mögliche Isomere für $C_6^=$ -Olefine, wohingegen diese Zahl bei $C_7^=$ und $C_8^=$ -Olefinen auf 36 beziehungsweise 93 ansteigt, worin Enantiomere nicht berücksichtigt sind [5]. In Folge dessen sind experimentelle Daten nur vereinzelt für einige Isomere von Heptenen oder längerkettigen Olefinen verfügbar.

Für die $C_2^=$ - $C_6^=$ -Olefine hingegen wird von Alberty und Gehring für alle Isomere die experimentell gemessene Gibbs'sche Energie in einem Temperaturbereich von 298.15 K bis 1000 K tabelliert [5]. Diese Werte der Gibbs'schen Energien beim Standarddruck sind in Tabelle 4.1 für den zur Modellierung relevanten Temperaturbereich von 400 bis 1000 K angegeben.

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmte Gibbs'sche Energien nach Alberty und Gehring für Olefine im Bereich von $C_2=C_6$ [5]

ΔG in kJ/mol	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K	900 K	1000 K
Ethen	74,06	80,60	87,59	94,97	102,55	110,35	118,31
Propen	77,99	94,04	110,84	128,18	145,86	163,79	181,93
But-1-en	96,78	123,13	150,44	178,38	206,70	235,39	264,25
<i>cis</i> -But-2-en	91,93	119,07	147,22	176,17	205,57	235,35	265,34
<i>trans</i> -But-2-en	89,38	116,60	144,80	173,70	202,98	232,59	262,45
Isobuten	84,77	112,21	140,57	169,56	198,96	228,70	258,61
Pent-1-en	114,69	151,13	188,71	227,08	265,91	305,11	344,53
<i>cis</i> -Pent-2-en	107,45	144,15	182,06	220,84	260,09	299,76	339,72
<i>trans</i> -Pent-2-en	106,03	143,10	181,30	220,38	259,88	299,84	340,01
2-Methylbut-1-en	101,76	138,88	177,04	215,99	255,36	295,16	335,11
2-Methylbut-2-en	96,03	133,39	172,01	211,47	251,43	291,85	332,48
3-Methylbut-1-en	111,43	148,75	187,08	226,07	265,45	305,15	345,03
Hex-1-en	133,19	179,93	227,98	276,94	326,41	376,30	426,48
<i>trans</i> -Hex-2-en	122,56	169,77	218,27	267,74	317,75	368,22	418,94
<i>cis</i> -Hex-2-en	121,85	168,68	216,89	266,07	315,83	366,05	416,52
<i>trans</i> -Hex-3-en	124,32	172,03	220,99	270,92	321,35	372,20	423,34
<i>cis</i> -Hex-3-en	129,34	176,92	225,84	275,73	326,16	377,09	428,28
2-Methylpent-1-en	116,41	163,28	211,41	260,38	309,84	359,77	409,87
3-Methylpent-1-en	128,37	175,50	223,71	272,76	322,19	372,03	422,04
4-Methylpent-1-en	130,51	179,14	229,19	280,21	331,77	383,87	436,18
2-Methylpent-2-en	110,55	158,13	207,06	256,94	307,42	358,35	409,53
<i>trans</i> -3-Methylpent-2-en	112,98	160,18	208,77	258,37	308,46	359,06	409,91
<i>cis</i> -3-Methylpent-2-en	115,24	162,82	211,74	261,63	312,10	363,03	414,22
<i>trans</i> -4-Methylpent-2-en	119,80	167,84	217,10	267,20	317,75	368,72	419,91
<i>cis</i> -4-Methylpent-2-en	121,93	169,77	218,90	268,95	319,51	370,48	421,66
3,3-Dimethylbut-1-en	129,80	180,85	233,25	286,61	340,51	394,87	449,49
2,3-Dimethylbut-1-en	115,95	164,16	213,50	263,64	314,24	365,21	416,35
2,3-Dimethylbut-2-en	113,23	162,40	213,04	264,77	317,12	369,94	423,09
2-Ethylbut-1-en	122,06	169,52	218,23	267,78	317,83	368,31	418,99

Um aus Tabelle 4.1 die Gibbs'sche Energie für ein Olefin in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen, wird im Modell linear zwischen den angegebenen Werten interpoliert [12]. Dabei sind die Gibbs'schen Energien aus Tabelle 4.1 jeweils auf die Elemente bezogen, wozu die Stoffdaten von kristallinem Graphit und gasförmigem Wasserstoff zu verwenden sind [5]. Dieser Bezug wird für die Enthalpie und die Entropie durch die Formeln 4.1 beziehungsweise 4.2 gegeben [4, 5].

$$\Delta H(T) = \Delta H^{st} + \int_{T_0}^T c_p \cdot dT - CN \cdot \int_{T_0}^T (c_p)_{\text{H}_2} \cdot dT - CN \cdot \int_{T_0}^T (c_p)_{\text{Graphit}} \cdot dT \quad (4.1)$$

$$\Delta S(T) = S^{st} + \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} \cdot dT - CN \cdot \left((S^{st})_{\text{H}_2} + \int_{T_0}^T \frac{(c_p)_{\text{H}_2}}{T} \cdot dT \right) - CN \cdot \left((S^{st})_{\text{Graphit}} + \int_{T_0}^T \frac{(c_p)_{\text{Graphit}}}{T} \cdot dT \right) \quad (4.2)$$

Hierbei stellt $\Delta H(T)$ in Gleichung 4.1 die Bildungsenthalpie eines Olefins bezogen auf die Elemente bei der Temperatur T dar, wobei ΔH^{st} die Standardbildungsenthalpie des Olefins bei der Standardtemperatur T^0 ist. Die Temperaturkorrektur wird durch das Integral über die Wärmekapazität c_p des Olefins wiedergegeben. Der Bezug auf die Elemente erfolgt durch die beiden letzten Terme aus Gleichung 4.1, indem durch das Integral der Temperatur über die Wärmekapazität der Elemente die Enthalpie von Graphit und H_2 bei der Temperatur T subtrahiert wird. Durch die Anzahl an Kohlenstoffatomen CN wird die Stöchiometrie des Olefins berücksichtigt [4, 5].

Die Bestimmung der Entropie eines Olefins bezogen auf die Elemente erfolgt in Gleichung 4.2 analog dazu, jedoch ist im Gegensatz zur Enthalpie die Entropie der Elemente bei der Standardtemperatur von 298,15 K ungleich Null [4, 5]. Dabei beträgt die Standardentropie von H_2 nach Benson 130.57 J/mol/K [10, 28]. Ferner wird für die Standardentropie von kristallinem Graphit ein Wert von 5,74 J/mol/K angegeben [28]. Die verwendeten Werte der Wärmekapazitäten der Elemente sind in Tabelle 4.2 aufgeführt [10].

Tabelle 4.2: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten von kristallinem Graphit und gasförmigem Wasserstoff bei konstantem Druck [10]

Werte in cal/mol/K	298 K	400 K	500 K	600 K	800 K
$(c_p)_{\text{H}_2}$	6,9	7,0	7,0	7,0	7,1
$(c_p)_{\text{Graphit}}$	2,0	2,9	3,5	4,0	4,7

Die Gibbs'sche Energie eines Olefins wird bezogen auf die Elemente aus der Enthalpie und der Entropie nach den Gleichungen 4.1 beziehungsweise 4.2 bestimmt. Um die in Tabelle 4.1 angegebenen Gibbs'schen Energien in Verbindung mit anderen thermodynamischen Daten zu nutzen, muss der Bezug auf die Elemente jeweils identisch erfolgen.

4.2 Abschätzung thermodynamischer Daten

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, sind für Olefine ab $\text{C}_7=$ keine experimentellen thermodynamischen Daten für alle Isomere verfügbar. Im Reaktionsnetzwerk nach Kapitel 2 werden durch Dimerisierungsreaktionen jedoch auch größere Olefine als $\text{C}_6=$ betrachtet.

In Folge dessen wendet man die Gruppentheorie nach Benson et al. zur Abschätzung der Enthalpie und Entropie von Olefinen an [12]. Hierbei bestimmen sich Stoffdaten von Molekülen nach Benson et al. aus der Additivität ihrer Eigenschaften.

Dazu wird ein Molekül in Gruppenbestandteile zerlegt, wobei Gruppen nach Benson et al. aus einem Zentralatom und dessen Liganden bestehen [12]. Dieses Zerlegen eines Olefins in seine Gruppenbestandteile ist in Abbildung 4.1 anhand von 1-Penten gezeigt. Das Zentralatom wird dabei zuerst genannt und man führt anschließend die Liganden in Klammern auf [10].

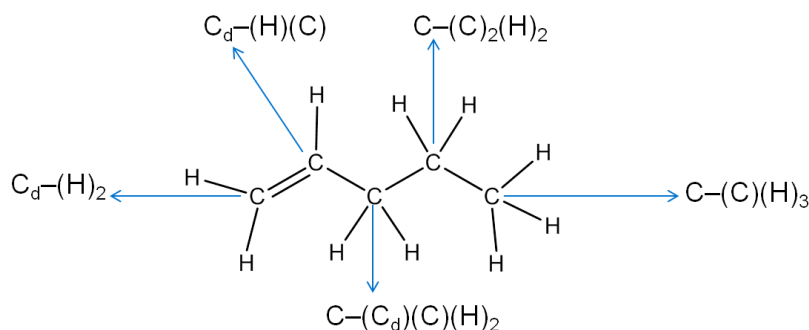


Abbildung 4.1: Zerlegung von 1-Penten in Gruppenbestandteile nach Benson et al. [12]

Dabei setzt sich das in Abbildung 4.1 dargestellte 1-Penten aus fünf verschiedenen Gruppen zusammen. An einer Doppelbindung beteiligte Kohlenstoffatome werden als C_d bezeichnet und die Bindung zwischen den beiden an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatomen wird nicht separat genannt [10]. Somit ergibt sich für das endständige Kohlenstoffatom mit Doppelbindung die Gruppe $C_d\text{-}(\text{H})_2$. Das mittlere Kohlenstoffatom des 1-Pentens ist sp^3 -hybridisiert und bindet an ein Kohlenstoffatom, das eine Doppelbindung trägt, ein weiteres sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom sowie zwei Wasserstoffatome. Daraus resultiert in Abbildung 4.1 die Gruppe $\text{C}\text{-}(C_d)\text{ (C) (H)}_2$.

Nach dem Zerlegen eines Moleküls in die Gruppenbestandteile erhält man Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität durch Aufaddieren der einzelnen Werte für dessen Gruppenbestandteile. Diese sind nach Benson et al. in Tabelle 4.3 angegeben [11]. Aus den Gruppeninkrementen in Tabelle 4.3 bestimmte Enthalpien besitzen die Einheit kcal/mol, Entropien und Wärmekapazitäten werden in cal/mol/K angegeben [12].

Tabelle 4.3: Werte für die Gruppenbeiträge zu Standardenthalpie, Standardentropie und temperaturabhängiger Wärmekapazität von Olefinen nach Benson [11]

Gruppe	$\Delta H_{298\text{ K}}^0$	$\Delta S_{298\text{ K}}^0$	$c_p^{300\text{ K}}$	$c_p^{400\text{ K}}$	$c_p^{500\text{ K}}$	$c_p^{600\text{ K}}$	$c_p^{800\text{ K}}$
$\text{C}\text{-}(\text{H})_3(\text{C})$	-10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02
$\text{C}\text{-}(\text{H})_2(\text{C})_2$	-4,95	9,42	5,50	6,95	8,25	9,35	11,07
$\text{C}\text{-}(\text{H})(\text{C})_3$	-1,90	-12,07	4,54	6,00	7,17	8,05	9,31
$\text{C}\text{-}(\text{C})_4$	0,50	-35,10	4,37	6,13	7,36	8,12	8,77
$C_d\text{-}(\text{H})_2$	6,26	27,61	5,10	6,36	7,51	8,50	10,07
$C_d\text{-}(\text{H})(\text{C})$	8,59	7,97	4,16	5,03	5,81	6,50	7,65
$C_d\text{-}(\text{C})_2$	10,34	-12,7	4,10	4,61	4,99	5,26	5,80
$\text{C}\text{-}(C_d)(\text{C})(\text{H})_2$	-4,76	9,8	5,12	6,86	8,32	9,49	11,22
$\text{C}\text{-}(C_d)(\text{C})_2(\text{H})$	-1,48	-11,7	4,16	5,91	7,34	8,19	9,46
$\text{C}\text{-}(C_d)(\text{C})_3$	1,68	-34,72	3,99	6,04	7,43	8,26	8,92

Sterische Wechselwirkungen zwischen Seitengruppen oder die Anordnung der einzelnen Gruppen werden durch die Addition von Gruppeninkrementen nicht erfasst und man berücksichtigt diese deshalb über Korrekturen [11]. Hierbei verwenden Benson et al. beispielsweise eine

Korrektur für *gauche*-Stellungen von Alkylresten an Kohlenstoffeinfachbindungen sowie eine Korrektur für *cis*-Stellungen von Alkylresten an Doppelbindungen [12].

An Einfachbindungen ist die *gauche*-Korrektur in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad der beteiligten Kohlenstoffatome mit Alkylresten unterschiedlich häufig auszuführen [11]. Die Anzahl an *gauche*-Korrekturen ist dabei Tabelle 4.4 zu entnehmen.

Tabelle 4.4: Anzahl der *gauche*-Korrekturen an Kohlenstoffeinfachbindungen in Abhängigkeit der Koordination der beteiligten Kohlenstoffatome

	Primär	Sekundär	Tertiär	Quartär
Primär	0	0	0	0
Sekundär	0	0	1	2
Tertiär	0	1	2	4
Quartär	0	2	4	6

Somit ergibt sich nach Tabelle 4.4 an einer Einfachbindung zwischen einem sekundären sowie einem tertiären Kohlenstoffatom eine, während dagegen zwischen zwei quartären Kohlenstoffatomen sechs *gauche*-Korrekturen an der Einfachbindung anfallen. Der Wert einer einzelnen *gauche*-Korrektur zwischen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen beträgt 0,8 kcal/mol und wird zur Standardbildungsenthalpie hinzuaddiert [10, 12].

Trägt eines der an der Einfachbindung beteiligten Kohlenstoffatome eine Doppelbindung, so ist eine *gauche*-Korrektur von 0,5 kcal/mol nur dann auszuführen, wenn das Kohlenstoffatom mit der Doppelbindung tertiär und das zweite an der Einfachbindung beteiligte Kohlenstoffatom mindestens tertiär ist. Ist dieses zweite Kohlenstoffatom quartär, fallen zwei *gauche*-Korrekturen zu je 0,5 kcal/mol an [28]. In allen anderen Fällen erfolgt keine *gauche*-Korrektur [12].

Liegen bei Olefinen *cis*- und *trans*-Isomere vor, so wird zur Enthalpie des *cis*-Isomers ein Korrekturterm von 1,0 kcal/mol addiert [12]. Dabei erhöht sich diese Korrektur wenn zwei *cis*-Korrekturen an derselben Doppelbindung vorliegen in Folge der stärkeren sterischen Abstoßung auf 3,0 kcal/mol. Diese Werte gelten für alle Alkylsubstituenten in *cis*-Stellung an der Doppelbindung, einzig für *tert*-Butylgruppen ist ein höherer Korrekturwert von 4,0 kcal/mol für die Enthalpie zu verwenden.

Im Falle von *cis*-Isomeren ist die Wärmekapazität ebenfalls an die dadurch entstehenden

sterischen Wechselwirkungen anzupassen. Hierfür werden die Gruppenbeiträge aus Tabelle 4.3 mit den Korrekturwerten aus Tabelle 4.5 beaufschlagt [12].

Tabelle 4.5: Korrekturwerte für die Wärmekapazität bei *cis*-Isomeren [12]

<i>cis</i>-Korrektur	$c_p^{300\text{ K}}$	$c_p^{400\text{ K}}$	$c_p^{500\text{ K}}$	$c_p^{600\text{ K}}$	$c_p^{800\text{ K}}$
in cal/mol/K:	-1,34	-1,09	-0,81	-0,61	-0,39

Ferner erfolgt bei 3-Alkenen eine Korrektur der Standardentropie von -0,6 cal/mol/K. Weitere Ausnahmen für kleinere Moleküle sind an dieser Stelle nicht aufgeführt [12]. Für diese werden die experimentellen Daten aus Abschnitt 4.1 verwendet.

Die Standardentropie errechnet sich dabei aus der Summe der Gruppenbeiträge nach Tabelle 4.3 sowie einer weiteren Korrektur, die die Symmetriezahl des Moleküls berücksichtigt. Hierzu wird von der Standardentropie der Term $-R \cdot \ln(\sigma_{glob})$ abgezogen [10, 12]. Die Bestimmung der Symmetriezahlen erfolgt hierbei wie für die Anzahl Single Events nach Gleichung 2.1 aus Abschnitt 2.4.1.

Die nach Benson et al. aus der Gruppentheorie bestimmten thermodynamischen Daten werden nach den Gleichungen 4.1 und 4.2 ebenfalls auf die Elemente Graphit und Wasserstoff bezogen. Dabei erfolgt die Integration über die Wärmekapazität, indem man die Fläche zwischen zwei gegebenen Werten von c_p als Trapez approximiert und linear zwischen den angegebenen Wärmekapazitäten interpoliert [12].

Durch denselben Bezug auf die Elemente werden experimentell bestimmte Gibbs'sche Energien sowie Schätzwerte nach Benson et al. miteinander verwendbar. Die Gruppentheorie ist dabei durch keine maximale Molekülgröße beschränkt, weshalb thermodynamische Daten für alle im Reaktionsnetzwerk auftretenden Olefine verfügbar sind.

4.3 Physisorption und Protonierung auf ZSM-5

Olefine weisen auf Zeolithen auch bei relativ niedrigen Temperaturen eine hohe Reaktivität auf, weshalb Physisorption und Protonierung von Isomerisierungs- oder Oligomerisierungsreaktionen überlagert werden [55]. Dies beeinträchtigt die Bestimmung experimenteller Daten zu Physisorptions- und Protonierungsgleichgewichten auf ZSM-5, da Folgereaktionen die Gleichgewichtsmessungen verfälschen [55]. Dabei sind nach derzeitigem Kenntnisstand keine

experimentellen Daten zur Beschreibung von Physisorption oder Protonierung von Olefinen auf ZSM-5 verfügbar.

Für Paraffine hingegen sind thermodynamische Daten zur Physisorption experimentell bestimmbar, wie beispielsweise für den in Kapitel 3 beschriebenen Referenzfall des Hydrocrackings von Denayer et al. für einen (US)-Y Zeolithen angegeben [26, 70]. Auch die theoretische Berechnung thermodynamischer Daten für die Sorption von Paraffinen auf Zeolithen liefert gute Ergebnisse, weshalb eine an Paraffinen validierte Methodik von Nguyen et al. auf Olefine übertragen wird [55].

Dabei untersuchen Nguyen et al. die Physisorption und Chemisorption von linearen $C_2^=$ - $C_8^=$ -Alkenen auf vier verschiedenen Zeolithen, darunter H-ZSM-5 [55]. Die Gitterstruktur der Zeolithe wird modelliert und für jedes Olefin werden separat Enthalpie sowie Entropie für Physisorption und Chemisorption berechnet. Hierbei wird für jede Kohlenstoffanzahl die Position der Doppelbindung durch die explizite Betrachtung der einzelnen Doppelbindungs-isomere berücksichtigt. Durch die daraus erhaltenen Datenpunkte legen Nguyen et al. eine lineare Korrelation in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl des Olefins [55].

Zwischen Physisorption und Chemisorption auf dem Zeolithen ist dabei zu unterscheiden. Nach Nguyen et al. werden Physisorption und Chemisorption als Bildung eines π -Komplexes beziehungsweise Alkoxids jeweils aus der Gasphase beschrieben [55]. Beide Strukturen sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

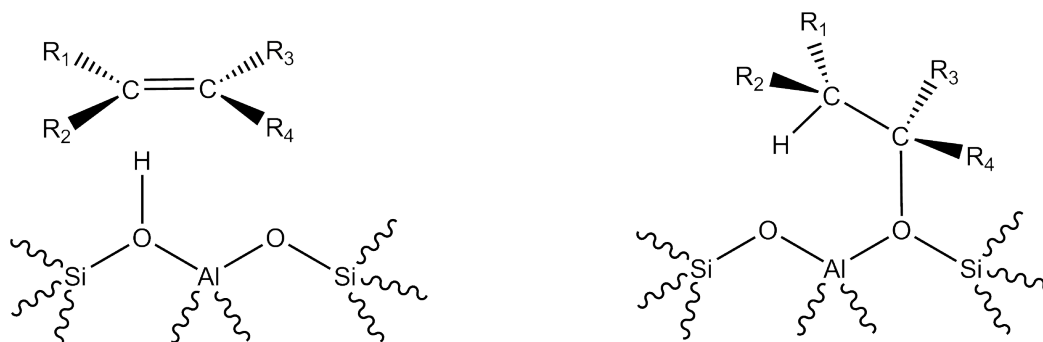
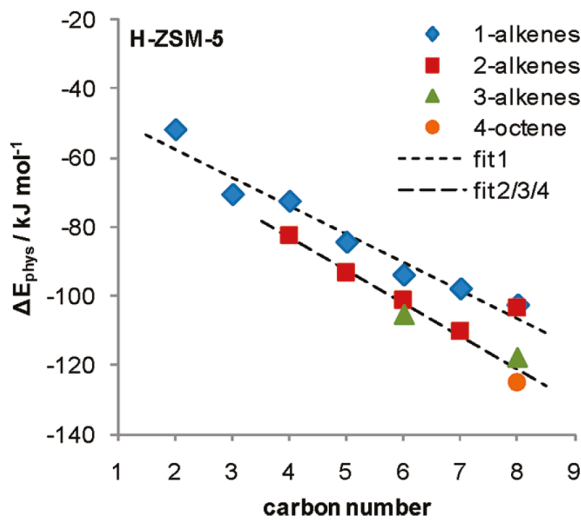


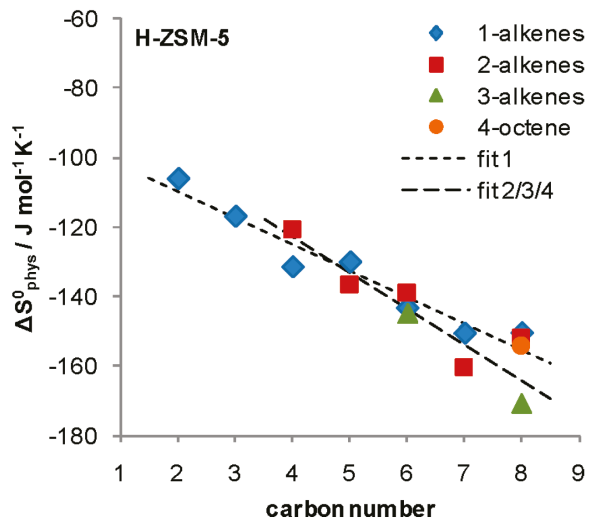
Abbildung 4.2: Darstellung von physisorbiertem (links) und chemisorbiertem (rechts) Zustand nach Nguyen et al. auf ZSM-5 [55]

Zur Erstellung des Reaktionsnetzwerks in Kapitel 2 werden Carbeniumionen betrachtet. Die Berechnungen der Symmetriezahlen zur Bestimmung der Anzahl Single Events sind jedoch nach Froment für Carbeniumionen und Alkoxide gleichermaßen gültig, da sich Unterschiede bei der Betrachtung von Edukt und Übergangszustand herauskürzen [34, 58]. Somit nimmt man zur weiteren Modellierung an, dass durch Protonierung des π -Komplexes kein Carbeniumion sondern ein Alkoxid gebildet wird, wie in Abbildung 4.2 dargestellt. Dies begründet sich in den ausschließlich für die Bildung eines Alkoxids verfügbaren Daten nach Nguyen et al. [55].

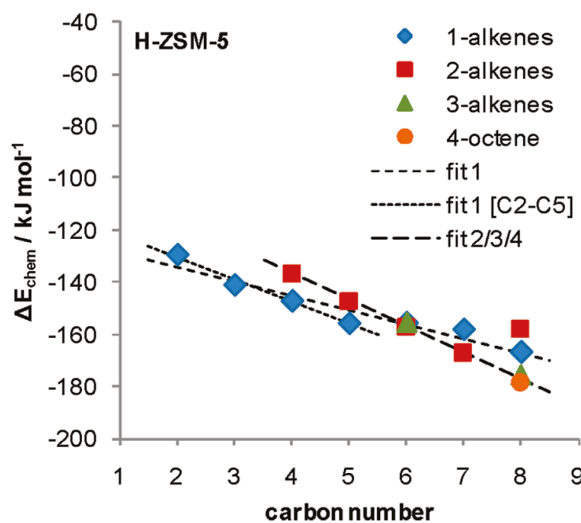
Die für Physisorption und Chemisorption von Nguyen et al. auf ZSM-5 bestimmten Energien und Entropien sind in Abbildung 4.3 dargestellt [55].



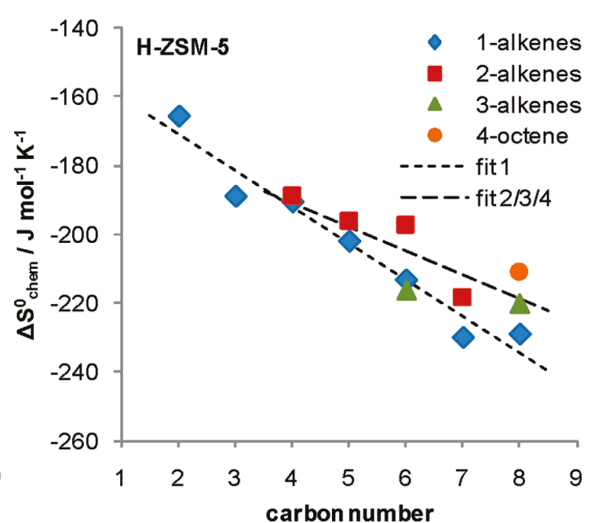
4.3 (a) Physisorptionsenergie



4.3 (b) Physisorptionsentropie



4.3 (c) Chemisorptionsenergie



4.3 (d) Chemisorptionsentropie

Abbildung 4.3: Thermodynamische Daten der Physisorption und Chemisorption auf ZSM-5 nach Nguyen et al. [55]:
 (a) Physisorptionsenergie, (b) Physisorptionsentropie,
 (c) Chemisorptionsenergie und (d) Chemisorptionsentropie

Durch die Datenpunkte aus Abbildung 4.3 werden lineare Korrelationen gelegt aus denen sich die jeweiligen Energien und Entropien nach den Gleichungen 4.3 sowie 4.4 in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl CN berechnen lassen [55].

$$\Delta E_{ads} = \alpha \cdot CN + \beta \quad (4.3)$$

$$\Delta S_{ads} = \gamma \cdot CN + \delta \quad (4.4)$$

Sowohl Physisorption als auch Chemisorption beziehen sich in den Berechnungen von Nguyen et al. auf die Gasphase als Ausgangszustand [55]. Um die Stoffdaten für die Protonierung eines Olefins auf ZSM-5 zu erhalten, ist deshalb die Differenz aus den entsprechenden Daten für Chemisorption und Physisorption zu verwenden [55]. Gemäß Formel 4.5 bestimmt sich die Protonierungsenergie aus der Chemisorptionsenergie minus der Physisorptionsenergie. Für die Entropie wird in Gleichung 4.6 analog verfahren, womit die Protonierung eines auf ZSM-5 physisorbierten Olefins zum Alkoxid berechenbar wird.

$$\Delta E_{prot} = \Delta E_{chem} - \Delta E_{phys} \quad (4.5)$$

$$\Delta S_{prot} = \Delta S_{chem} - \Delta S_{phys} \quad (4.6)$$

Dabei sind die nach Nguyen et al. in den Gleichungen 4.3 sowie 4.4 bestimmten thermodynamischen Daten in einem Bereich von 300 bis 800 K als temperaturunabhängig anzusehen [55]. Die Parameter aller linearen Korrelationen für die Physisorption und Chemisorption sind in den Tabellen 4.6 beziehungsweise 4.7 aufgeführt, wobei die Benennung der unterschiedlichen Parametersätze entsprechend zu Abbildung 4.3 ist [55].

Tabelle 4.6: Parameter α , β , γ und δ zur Bestimmung von Physisorptionsenergie und Physisorptionsentropie für n -Olefine auf H-ZSM-5 in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl [55]

	α	β	γ	δ
1-Olefine	-8,2	-41,0	-7,6	-94,5
2/3/4-Olefine	-9,5	-45,4	-10,4	-81,4

Tabelle 4.7: Parameter α , β , γ und δ zur Bestimmung von Chemisorptionsenergie und Chemisorptionsentropie für n -Olefine auf H-ZSM-5 in Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl [55]

	α	β	γ	δ
1-Olefine	-5,5	-123,1	-10,6	-149,8
1-Olefine [C ₂ =-C ₅ =]	-8,4	-113,8	-	-
2/3/4-Olefine	-10,1	-96,3	-7,0	-162,9

In Tabelle 4.7 werden für die Chemisorptionsenergie der 1-Olefine zwei unterschiedliche Geradengleichungen angegeben, die entweder den gesamten Bereich der C₂=-C₈=-Olefine oder nur die Kohlenstoffanzahlen C₂=-C₅= abdecken. Diese Unterscheidung wird in der Modellierung ebenfalls getroffen, um die Datenpunkte der Modellierung nach Nguyen et al. entsprechend genauer wiederzugeben. Dabei wird mit den Parametern aus den Tabellen 4.6 und 4.7 nach Gleichung 4.3 anstatt der Enthalpie jeweils die Energie der Physisorption und Chemisorption bestimmt. Für die Physisorption sind Energie und Enthalpie identisch, um die Chemisorptionsenthalpie zu erhalten, sind 12 kJ/mol zur Chemisorptionsenergie hinzuzuaddieren [55]. Des Weiteren bestimmen Nguyen et al. thermodynamische Daten für die Physisorption und Protonierung von Isobuten [56]. Hierbei werden auch Stoffdaten für die Protonierung von Isobuten zum *tert*-Butylcarbeniumion angegeben. Für die Physisorption bestimmen Nguyen et al. für Enthalpie und Entropie Werte von -90 kJ·mol⁻¹ beziehungsweise -116 J·mol⁻¹·K⁻¹ [56]. Die Enthalpie sowie Entropie der Protonierung berechnen sich zu -78 kJ·mol⁻¹ beziehungsweise -99 J·mol⁻¹·K⁻¹ [56]. Diese thermodynamischen Daten werden dabei nach Nguyen et al. für einen Temperaturbereich von 300 bis 800 K angegeben [56].

4.4 Berechnung chemischer Gleichgewichte

Anhand der in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 vorgestellten thermodynamischen Daten werden im Folgenden Gleichgewichtskonstanten berechnet. Hierfür verwendet man die Gibbs'sche Energie eines Olefins, die sich aus Enthalpie und Entropie nach Gleichung 4.7 ergibt [30].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.7)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird über die Gibbs'sche Reaktionsenergie ΔG_r bestimmt, die sich wiederum aus der Summe der Gibbs'schen Energien der Produkte minus der Summe der Gibbs'schen Energien der Edukte errechnet [25].

$$K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{R \cdot T}\right) \quad (4.8)$$

Dabei stellt K_x aus Gleichung 4.8 die Gleichgewichtskonstante bezogen auf Molanteile dar. Es wird in K_x nur die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante, nicht aber deren Druckabhängigkeit erfasst. Dies begründet sich darin, dass bei der Bestimmung thermodynamischer Daten in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 zwar die Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Energien berücksichtigt wird, diese jedoch alle beim Standarddruck angegeben sind [5, 12].

Stellt man für eine Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$ die Gleichgewichtskonstante K_x wie in Gleichung 4.9 auf, so ist die Temperaturabhängigkeit der Reaktion über die Berechnung von K_x nach Gleichung 4.8 erfasst.

$$K_x = \frac{x_C}{x_A \cdot x_B} \quad (4.9)$$

Um jedoch die Druckabhängigkeit der Reaktion zu berücksichtigen, muss das Gasphasengleichgewicht dieser Beispielreaktion mit den Partialdrücken der Reaktanden aufgestellt werden, wobei Gleichung 4.10 dem Massenwirkungsgesetz entspricht [25].

$$K_p = \frac{p_C}{p_A \cdot p_B} \quad (4.10)$$

Zur Beschreibung von Gasphasengleichgewichten ist hierbei die druck- und temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante K_p zu verwenden. Die Umrechnung von K_x auf K_p erfolgt unter Verwendung des Dalton'schen Gesetzes über den Gesamtdruck [25]. Dabei stellt ν_i in Gleichung 4.11 den stöchiometrischen Koeffizienten einer Komponente i dar, der für Produkte positiv und für Edukte negativ ist [50].

$$K_p = K_x \cdot p^{(\sum_i \nu_i)} \quad (4.11)$$

Aus Gleichung 4.11 folgt, dass die Gleichgewichtskonstante K_p einer Reaktion, in der sich die Gesamtanzahl ändert, einheitenbehaftet ist. Für eine Beispielreaktion $A + B \rightleftharpoons C$ in der Gasphase hat K_p somit die Einheit bar^{-1} .

Berechnet man für diese Beispielreaktion eine Gleichgewichtskonstante aus Gibbs'schen Energien, so muss diese Gleichgewichtskonstante K_p ebenfalls einheitenbehaftet sein. Dies ergibt sich nach Gleichung 4.10 aus dem Massenwirkungsgesetz. Da die Gibbs'schen Energien beim Standarddruck bestimmt sind, erfolgt die Umrechnung von K_x auf K_p mit dem Standarddruck [25].

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{R \cdot T}\right) \cdot p_{st}^{(\sum_i \nu_i)} \quad (4.12)$$

In den folgenden Abschnitten wird Gleichung 4.12 verwendet, um Gleichgewichtskonstanten für Gasphasenreaktionen zu bestimmen. Findet dabei im Zuge der Reaktion keine Molzahländerung statt, so ist die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten gleich Null, wodurch K_p und K_x nach Gleichung 4.12 identisch sind. Dies ist jedoch nicht der Fall für Dimerisierungs- und Crackingreaktionen sowie die Physisorption eines gasförmigen Olefins am Zeolithen.

5 Modellierung des Crackings von 1-Hexen nach dem Single-Event-Ansatz

Der in Abschnitt 1.2 hergeleitete und in Kapitel 3 validierte Single-Event-Ansatz wird im Folgenden auf das Cracking von Olefinen übertragen. Hierzu werden experimentelle Daten zu Cracking und Isomerisierung von 1-Hexen auf ZSM-5 aus der Literatur verwendet [2]. Die Anwendbarkeit des Single-Event-Ansatzes auf das Cracking von Olefinen erscheint gegeben, da bei dem in Kapitel 3 beschriebenen Referenzfall des Hydrocrackings von n -Oktan die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte ebenfalls an den sauren Zentren des Zeolithen ablaufen [70]. Jedoch ist derzeit keine Veröffentlichung zur kinetischen Modellierung des Crackings von linearen Olefinen nach dem Single-Event-Ansatz bekannt. Die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse sind bereits als Artikel veröffentlicht worden [78].

5.1 Experimentelle Daten nach Abbot und Wojciechowski

In der Literatur sind nur wenige kinetische Modelle zum Cracking von Olefinen auffindbar [14, 76]. In Folge dessen ist auch nur eine geringe Anzahl auf die Modellierung zugeschnittener experimenteller Datensätze verfügbar. Vahteristo et al. bestimmen kinetische Parameter für die Isomerisierung von 1-Penten auf ZSM-22 [76]. Hierbei werden jedoch nur für die Pentenisomere detaillierte experimentelle Daten aufgelistet, während dagegen Dimerisierungs- oder Crackingprodukte zusammengefasst sind [76]. Borges et al. bestimmen auf ZSM-5 ausschließlich Reaktionsgeschwindigkeiten für den Verbrauch von Ethen, Propen und Buten [14]. Produktverteilungen hingegen werden von Borges et al. nur separat für einzelne Temperaturen angegeben [14]. Für die kinetische Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz erscheinen diese Datensätze jedoch nicht geeignet, da der Informationsgehalt über ablaufende Reaktionspfade beispielsweise von Dimerisierung und Cracking als zu gering erachtet wird.

Auch zum Cracking von n -Buten verfügbare Messdaten erlauben nur wenige Rückschlüsse auf die der Reaktivität zugrunde liegenden Reaktionspfade, da lediglich die Anteile einer geringen Anzahl von Hauptprodukten angegeben werden, wobei man Pentene oder Hexene zusammengefasst aufführt [40, 62]. Ebenfalls für eine Modellierung ungeeignet erscheinen

Messdaten, die eine Produktverteilung nicht über dem Umsatz des Feeds, sondern über der Betriebszeit angeben [38, 46].

In einer Kinetikstudie von Abbot und Wojciechowski wird als ein Aspekt auch die Desaktivierung des Katalysators untersucht, jedoch ist bei einer Temperatur ein sehr detailliertes Produktspektrum angegeben, das aus einem 1-Hexen-Feed auf ZSM-5 resultiert [2]. Dabei wird dieses Produktspektrum ohne Einflüsse von Desaktivierung des Zeolithen über dem Umsatz von n -Hexen angegeben [2, 13, 47].

Der Informationsgehalt dieses Produktspektrums gibt den Ausschlag dafür, die Daten von Abbot und Wojciechowski für Cracking und Isomerisierung von 1-Hexen zur kinetischen Modellierung zu verwenden. Insgesamt geben Abbot und Wojciechowski für 20 Isomere im Bereich der $C_2^=$ - $C_6^=$ -Olefine den Massenanteil über dem Umsatz des Feeds 1-Hexen an [2]. Ferner ist der Massenanteil der zusammengefassten $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine über dem Umsatz dargestellt, was Rückschlüsse auf ablaufende Dimerisierungsreaktionen erlaubt [2].

Die Experimente von Abbot und Wojciechowski werden in einem integralen Plug Flow Reaktor durchgeführt, wobei die Reaktanden bei unterschiedlichen Temperaturen über die Katalysatorschüttung geleitet werden [2, 23]. Die Versuche werden bei drei unterschiedlichen Verhältnissen von Katalysator zu Feed gefahren und man bestimmt den integralen Umsatz. Dieser integrale Umsatz einer Komponente A berechnet sich nach Formel 5.1 und wird über der Betriebszeit angegeben [82].

$$\bar{X}_A = \frac{1}{t_f} \cdot \int_0^{t_f} X_A dt \quad (5.1)$$

Hierbei ist t_f in Gleichung 5.1 die Gesamtzeit, die benötigt wird, um bei einem Katalysator zu Feed Verhältnis eine bestimmte Menge an Feed, in Kilogramm gemessen, über eine bestimmte Masse an Katalysator, ebenfalls in Kilogramm, zu pumpen [13]. Hieraus ergibt sich nach Formel 5.2, dass die Verweilzeit τ im Reaktor von t_f abhängig ist [81].

$$\tau = t_f \cdot P \quad (5.2)$$

Für ein festes Katalysator zu Feed Verhältnis P resultiert nach Gleichung 5.2 bei einer Verdopplung von t_f somit auch eine Verdopplung der Verweilzeit im Reaktor [81]. Abbot und Wojciechowski tragen den integralen Umsatz von 1-Hexen nach Gleichung 5.1 über der Betriebszeit für drei verschiedene Katalysator zu Feed Verhältnisse auf, wobei jeder Messpunkt einem unterschiedlichen t_f entspricht [2, 13]. Für die Reaktormodellierung ist dieser Zusammenhang somit nicht nutzbar, da jeder Messpunkt eine unterschiedliche Verweilzeit besitzt und die gesamte Messung ferner von Katalysatordesaktivierung überlagert ist.

Bei den höchsten t_f ist der Katalysator dabei vollständig deaktiviert, da eine Erhöhung der Verweilzeit denselben integralen Umsatz nach Gleichung 5.1 liefert [2]. Dieses Verhalten des Katalysators wird von Abbot und Wojciechowski untersucht und in den Kontext unterschiedlicher Arten der Desaktivierung gestellt [2, 82].

Somit ist in den experimentellen Daten von Abbot und Wojciechowski kein Zusammenhang

zwischen dem Umsatz des Feeds und der Verweilzeit im Reaktor gegeben, der für die Reaktormodellierung verwendbar ist. In Folge dessen wird eine Abhängigkeit zwischen dem Umsatz des Feeds und der Verweilzeit im Reaktor angenommen, um das über dem Umsatz aufgetragene detaillierte Produktspektrum für die Modellierung nutzbar zu machen.

Hierfür wird jedem der drei angegebenen Katalysator zu Feed Verhältnisse die Einheit $\frac{kg_{kat} \cdot s}{mol}$ zugewiesen. Der Mittelwert des bei jedem dieser Katalysator zu Feed Verhältnisse erreichten maximalen integralen Umsatzes von 1-Hexen wird ferner als stationärer Umsatz von 1-Hexen am Reaktorauslass angenommen [2]. Mit dieser Beziehung zwischen Umsatz und Verweilzeit im Reaktor kann ein Reaktormodell aufgestellt werden.

Somit wird der gesamte Informationsgehalt dieses Produktspektrums über die nach Kapitel 1 parallel auf dem Zeolithen ablaufenden Reaktionen für die Bestimmung kinetischer Parameter verwendbar. Da ein Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Umsatz des Feeds nicht aus den Daten extrahierbar ist, sinkt zwar die Aussagekraft der Absolutwerte der aus diesen Daten bestimmten kinetischen Parametern. Jedoch spiegeln die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten zueinander die parallel ablaufenden Reaktionen wieder.

Eine für die Reaktormodellierung benötigte Anzahl aktiver Zentren wird in der Veröffentlichung von Abbot und Wojciechowski zwar nicht angegeben, jedoch das Si-zu-Al-Verhältnis im Zeolithen, das zu einem Wert von 80 bestimmt wird [2]. Über die stöchiometrische Gleichung von ZSM-5 $Na_n Al_n Si_{96-n} O_{192} \cdot 16H_2O$ berechnet sich der stöchiometrische Koeffizient von Aluminium n zu 1,2 [16]. Davon ausgehend erhält man einen Wert von $0.1976 \frac{mol}{kg_{kat}}$ für die Anzahl aktiver Zentren auf dem Zeolithen.

Es ist aus den Daten von Abbot und Wojciechowski nicht möglich, Aktivierungsenergien für die ablaufenden Reaktionen zu bestimmen, da das Produktspektrum nur bei einer Temperatur angegeben wird [2]. In Folge dessen beschränkt sich die Reaktormodellierung auf die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und soll die Anwendbarkeit des Single-Event-Ansatzes auf das Cracking von Olefinen zeigen.

5.2 Reaktionsgeschwindigkeit von Isomerisierung und Cracking

Die Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz wird an den in Kapitel 3 implementierten Referenzfall angelehnt [70]. Somit ergibt sich ein Reaktionsschema, das aus equilibrierten Elementarreaktionen sowie geschwindigkeitsbestimmenden Schritten besteht. Bei der Modellierung erfolgt eine Unterscheidung zwischen Cracking, Dimerisierung und den Isomerisierungsreaktionen, die in diesem Fall aus Methyl-Shift sowie PCP-Branching bestehen, als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

Dieses Schema ist in Tabelle 5.1 allgemein dargestellt.

Tabelle 5.1: Reaktionsschema des Crackings von 1-Hexen nach dem Single-Event-Ansatz

Schritt	Edukt	Reaktionstyp	Produkt
(1)	$O_{i(g)}$	<i>Physisorption</i> \rightleftharpoons	O_i
(2)	O_i	<i>Protonierung</i> \rightleftharpoons	R_i^+
(3a)	R_i^+	\xrightarrow{CR}	$R_o^+ + O_{l(g)}$
(3b)	$R_i^+ + O_{v(g)}$	\xrightarrow{DIM}	R_p^+
(3c)	R_i^+	$\xrightarrow{MS/PCP}$	R_q^+

Aus dem Konzept des reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schrittes heraus werden die Physisorption sowie die Protonierung in den Schritten (1) und (2) aus Tabelle 5.1 als im Gleichgewicht befindlich angenommen. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte selbst fasst man, analog zum Reaktionsschema beim Hydrocracking aus Tabelle 3.1, als irreversible Reaktionen auf. Das Gleichgewicht wird hierbei im Modell erfasst, indem man Hin- und Rückreaktion als zwei separate irreversible Reaktionen implementiert.

Im Gegensatz zum Referenzfall des Single-Event-Ansatzes nach Thybaut et al., der ausschließlich Reaktionen erster Ordnung betrachtet, ist mit der Dimerisierung aus Tabelle 5.1 eine Reaktion zweiter Ordnung zu berücksichtigen [70]. Das Cracking und die Isomerisierungsreaktionen Methyl-Shift sowie PCP-Branching in den Schritten (3a) beziehungsweise (3c) aus Tabelle 5.1 werden als Reaktionen erster Ordnung in der Konzentration der Carbeniumionen auf dem Zeolithen angenommen [70]. Um die Dimerisierung als Rückreaktion des Crackings aufzufassen, bei dem in Schritt (3a) ein am Zeolithen gebundenes Carbeniumion R_o^+ sowie ein gasförmiges Produktolefin $O_{l(g)}$ gebildet werden, werden die Elementarreaktionen der Dimerisierung als ER-Mechanismus modelliert. Somit sind die Edukte in Schritt (3b) aus Tabelle 5.1 ein am Zeolithen gebundenes Carbeniumion R_i^+ sowie ein gasförmiges Olefin $O_{v(g)}$.

Somit erhält man die Reaktionsgeschwindigkeit der Schritte (3a) und (3c) aus Tabelle 5.1 nach den Formeln 5.3 beziehungsweise 5.4. Die Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt dabei, wie in Abschnitt 3.1.1 vorgestellt, nach dem Single-Event-Ansatz in Anlehnung an Thybaut et al. [70].

$$r_{CR}(m; n) = n_e \cdot \tilde{k}_{CR}(m; n) \cdot C_{R_i^+} \quad (5.3)$$

$$r_{MS/PCP}(m; n) = n_e \cdot \tilde{k}_{MS/PCP}(m; n) \cdot C_{R_i^+} \quad (5.4)$$

In den Gleichungen 5.3 sowie 5.4 stellen m und n die Typen der Edukt- beziehungsweise Produktcarbeniumionen des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts dar. Hierbei ist n_e die Anzahl an Single Events, \tilde{k} die SE-Geschwindigkeitskonstante und $C_{R_i^+}$ die Konzentration des Eduktcarbeniumions R_i^+ aus den in Tabelle 5.1 dargestellten geschwindigkeitsbestimmenden Schritten.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Dimerisierung ergibt sich nach dem in Tabelle 5.1 gezeigten Reaktionsschema ein Ausdruck, der sowohl die Konzentration des Eduktcarbeniumions als auch den Partialdruck des zweiten Eduktolefins der Dimerisierung beinhaltet. Dieser Zusammenhang für die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gleichung 5.5 gezeigt.

$$r_{DIM}(m; n) = n_e \cdot \tilde{k}_{DIM}(m; n) \cdot C_{R_i^+} \cdot p_{O_v} \quad (5.5)$$

Die in den Formeln 5.3 bis 5.5 verwendete Konzentration des Eduktcarbeniumions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt errechnet sich aus dem im Schritt (2) von Tabelle 5.1 dargestellten Protonierungsgleichgewicht. Nach dem Single-Event-Ansatz erhält man, der Herleitung in Abschnitt 3.1.1 folgend, Gleichung 5.6 als Zusammenhang zwischen der Konzentration von R_i^+ und der Konzentration des physisorbierten Olefins O_i .

$$C_{R_i^+} = \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r; m) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r) \cdot C_{O_i} \quad (5.6)$$

Die Erläuterung zur Verwendung des Referenzolefins in Formel 5.6 wird dabei in den Gleichungen 3.3 bis 3.10 gegeben. Als Referenzolefine O_r werden 2-Methyl-2-alkene für Olefine mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen verwendet [67, 70]. Bei kleineren Olefinen hingegen dienen die 1-Alkene als Referenzolefin [67].

Zur Berechnung der Konzentration des physisorbierten Olefins O_i in Schritt (1) des Schemas aus Tabelle 5.1 wird ein Langmuiransatz verwendet. Somit erhält man Gleichung 5.7.

$$C_{O_i} = \frac{C_t \cdot K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} \quad (5.7)$$

Gleichung 5.7 berücksichtigt durch die Summe über alle vorkommenden Olefine im Nenner die gleichzeitige Physisorption mehrerer Komponenten. Über diesen Ausdruck werden alle in den Reaktionsgeschwindigkeiten vorkommenden Konzentrationen über die Gasphasenzusammensetzung beschrieben. Zusammenfassend lassen sich die Gleichungen 5.3 bis 5.5 unter Verwendung der Formeln 5.6 sowie 5.7 wie folgt ausdrücken:

$$\begin{aligned}
 r_{CR}(m; n) &= n_e \cdot \tilde{k}_{CR}(m; n) \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r) \cdot \\
 &\quad \tilde{K}_{prot}(O_r, m) \cdot C_t \cdot \frac{K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}}
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned}
 r_{MS/PCP}(m; n) &= n_e \cdot \tilde{k}_{MS/PCP}(m; n) \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r) \cdot \\
 &\quad \tilde{K}_{prot}(O_r, m) \cdot C_t \cdot \frac{K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}}
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned}
 r_{DIM}(m; n) &= n_e \cdot \tilde{k}_{DIM}(m; n) \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r) \cdot \\
 &\quad \tilde{K}_{prot}(O_r, m) \cdot C_t \cdot \frac{K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} \cdot p_{O_v}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Somit beschreiben die Gleichungen 5.8 bis 5.10 die Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionspfades im gesamten Netzwerk aus Elementarreaktionen. Dieses Reaktionsnetzwerk wird nach der in Kapitel 2 beschriebenen Vorgehensweise erstellt.

5.3 Bildungsgeschwindigkeit von Olefinen

Für alle ablaufenden Reaktionspfade wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach Abschnitt 5.2 bestimmt. Im Folgenden summiert man diese Reaktionsgeschwindigkeiten zur Bildungsgeschwindigkeit jedes im Reaktionsnetzwerk vorkommenden Olefins auf. Das Vorgehen hierzu leitet sich ebenfalls vom in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Referenzfall des Single-Event-Ansatzes ab [70].

Dabei wird die Bildungsgeschwindigkeit für ein Olefin O_i nach Gleichung 5.11 berechnet.

$$R_{O_i} = \sum_{j=1}^{nCR} r_j(m_l; m_q, O_i) - \sum_{j=1}^{nDIM} r_j(m_l, O_i; m_q) + R_{R_i^+} \quad (5.11)$$

Der erste Term in Gleichung 5.11 berücksichtigt die Bildung des Olefins O_i durch Cracking. In Folge dessen wird die Summe über alle Crackingreaktionen nCR gebildet, in denen O_i das Produktolefin ist. Die beiden an der Reaktion beteiligten Edukt- und Produktcarbeniumionen m_l beziehungsweise m_q sind dabei beliebig.

Der Verbrauch des Olefins O_i durch Dimerisierung wird im zweiten Term von Gleichung 5.11 in Betracht gezogen, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeiten mit negativem Vorzeichen in die Bildungsgeschwindigkeit eingehen. Die Nomenklatur ist dabei entsprechend zum Cracking, wobei die Summe über alle Dimerisierungsreaktionen gebildet wird.

Bildung und Verbrauch des Carbeniumions R_i^+ , das durch Protonierung des Olefins O_i entsteht, werden im dritten Term aus Gleichung 5.11 berücksichtigt. Dieser setzt sich nach Gleichung 5.12 aus mehreren Anteilen zusammen.

$$\begin{aligned} R_{R_i^+} = & \overbrace{\sum_k r_{MS/PCP}(m_k; m_i)}^A - \overbrace{\sum_k r_{MS/PCP}(m_i; m_k)}^B \\ & + \overbrace{\sum_k r_{CR}(m_k; m_i, O_v)}^C - \overbrace{\sum_k r_{CR}(m_i; m_k, O_v)}^D \\ & + \overbrace{\sum_k r_{DIM}(m_k, O_v; m_i)}^E - \overbrace{\sum_k r_{DIM}(m_i, O_v; m_k)}^F \end{aligned} \quad (5.12)$$

In Gleichung 5.12 bezeichnet Teil A die Bildung des Carbeniumions R_i^+ durch Methyl-Shift oder PCP-Branching aus einem beliebigen Carbeniumion m_k . Durch die Summe über alle Carbeniumionen m_k werden dabei alle Reaktionsmöglichkeiten abgefragt und deren Bildungsgeschwindigkeiten aufaddiert. Teil B gibt analog dazu den Verbrauch des Carbeniumions R_i^+ durch Methyl-Shift oder PCP-Branching-Reaktionen wieder.

Des Weiteren stellen die Teile C und D die Bildung beziehungsweise den Verbrauch des Carbeniumions R_i^+ durch Crackingreaktionen dar. Das beim Cracking entstehende Olefin O_v beeinflusst hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit des Carbeniumions nicht [70]. In den Teilen E und F von Gleichung 5.12 werden alle Bildungsgeschwindigkeiten von Carbeniumionen aufaddiert, die durch Dimerisierung entstehen beziehungsweise abreagieren.

Für jedes Olefin im Reaktionsnetzwerk wird somit nach Gleichung 5.11 eine Bildungsgeschwindigkeit aufgestellt. Um das Produktspektrum nach Abbot und Wojciechowski wiederzugeben, wird die Bilanzgleichung eines idealen Rohrreaktors gelöst [2]. Hierfür verwendet man ein pseudohomogenes, isothermes und isobares Reaktormodell [20, 70, 77]. Dabei wird Gleichung 5.13 analog zum Hydrocracking von n -Oktan nach Kapitel 3 aufgestellt [70].

$$\frac{dF_{O_i}}{dW} = R_{O_i} \quad (5.13)$$

Gleichung 5.13 ist eine gewöhnliche Differentialgleichung und wird durch Integration des Molenstroms F über die Katalysatormasse W gelöst. Hierfür stehen in MATLAB[®] eine Reihe von Solvern zur Verfügung, von denen *ode15s* für die gegebene Problemstellung am geeignetsten ist.

5.4 Gleichgewichtsbetrachtungen beim Cracking von Hexen

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden im Folgenden Gleichgewichtsbetrachtungen angewandt. Hierdurch wird einerseits die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts im Modell sowie andererseits eine Reduktion der zu berücksichtigenden Differentialgleichungen erreicht.

5.4.1 Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung

Unter Beteiligung der jeweils selben Edukt- und Produktolefine sind Cracking und Dimerisierung als Hin- und Rückreaktion aufzufassen. Daraus ergibt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Dimerisierung voneinander abhängig sind. Die Verknüpfung von zwei Reaktionspfaden erfolgt dabei über die Gleichgewichtskonstante zwischen den gasförmigen Edukt- und Produktolefinen.

Dieser Zusammenhang wird anhand von Abbildung 5.1 veranschaulicht, die jeweils einen Reaktionspfad der Dimerisierung sowie des Crackings zeigt.

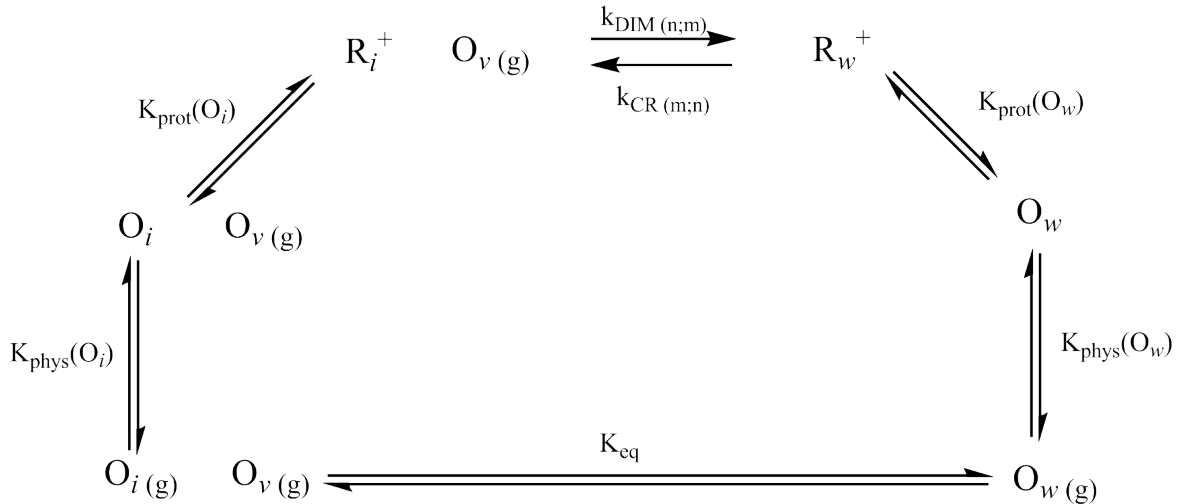


Abbildung 5.1: Gleichgewichtsbetrachtung für Cracking und Dimerisierung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts

Beginnend bei zwei gasförmigen Olefinen O_i und O_v verläuft der Reaktionspfad einer Dimerisierung in Abbildung 5.1 über die Physisorption des Olefins O_i und dessen anschließende Protonierung zum Carbeniumion R_i^+ . Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird aus dem Carbeniumion R_i^+ sowie dem gasförmigen Olefin O_v das Produktcarbeniumion der Dimerisierung R_w^+ gebildet. Über die nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgenden Gleichgewichtsreaktionen wird dieses Produktcarbeniumion deprotoniert und vom Zeolithen desorbiert, wodurch sich das gasförmige Produktolefin des Reaktionspfades O_w bildet.

Der zweite in Abbildung 5.1 dargestellte Reaktionspfad beschreibt eine Crackingreaktion. Ausgehend vom gasförmigen Olefin O_w erfolgen Physisorption und Protonierung zum Carbeniumion R_w^+ , das das Eduktcarbeniumion des Crackings ist. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden das Produktcarbeniumion R_i^+ sowie das gasförmige Produktolefin O_v gebildet. Über die Deprotonierung sowie die Desorption gelangt man zu den zwei gasförmigen Olefinen O_i und O_v , die die Produkte dieses Reaktionspfades darstellen.

Nach dem in Tabelle 5.1 gezeigten Reaktionsschema befinden sich bis auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt alle Elementarreaktionen eines Reaktionspfades im Gleichgewicht. Somit werden diese Reaktionen über die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten beschreibbar, die in Abbildung 5.1 ebenfalls dargestellt sind.

Für die beiden in Abbildung 5.1 gezeigten Reaktionspfaden gilt ferner eine Abhängigkeit zwischen den Geschwindigkeitskonstanten des Crackings und der Dimerisierung, die durch Gleichung 5.14 gegeben ist.

$$K_{RDS} = \frac{k_{DIM}(n; m)}{k_{CR}(m; n)} \quad (5.14)$$

Da in Abbildung 5.1 die Geschwindigkeitskonstanten von Cracking und Dimerisierung für dieselbe Elementarreaktion aufgestellt sind, gilt die in Gleichung 5.14 gezeigte Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Gleichgewichtskonstante der Elementarreaktion [30]. Zur thermodynamisch konsistenten Implementierung muss dieser Zusammenhang in das Modell eingebunden werden, damit die Gleichgewichtslage der Dimerisierungs- und Crackingreaktionen korrekt wiedergegeben wird.

Deshalb wird im Folgenden die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung über die Geschwindigkeitskonstante des Crackings und die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung 5.14 ausgedrückt. Des Weiteren reduziert sich als Folge dieses Vorgehens die Anzahl kinetischer Parameter im Modell. Alle kinetischen Parameter der Dimerisierung werden durch Gleichung 5.14 somit über die des Crackings beschreibbar.

Um die Gleichgewichtskonstante aus Formel 5.14 zu bestimmen, verwendet man, wie in Abbildung 5.1 gezeigt, das Gasphasengleichgewicht über die Gleichgewichtskonstante K_{eq} . Dabei ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion aus der Multiplikation aller Gleichgewichtskonstanten, die die Edukte und das Produkt der geschwindigkeitsbestimmenden Elementarreaktion in Abbildung 5.1 miteinander verknüpfen.

Diese Gleichgewichtskonstante wird somit über das Deprotonierungsgleichgewicht des Carbeniumions R_i^+ , das Desorptionsgleichgewicht von Olefin O_i , das Gasphasengleichgewicht zwischen den Eduktolefinen der Dimerisierung und dem Eduktolefin des Crackings, dem Physisorptionsgleichgewicht von Olefin O_w und dessen Protonierungsgleichgewicht ausgedrückt. Gleichung 5.15 gibt diesen soeben beschriebenen Zusammenhang wieder.

$$K_{RDS} = \frac{1}{K_{prot}(O_i, n)} \cdot \frac{1}{K_{phy, O_i}} \cdot K_{eq} \cdot K_{phy, O_w} \cdot K_{prot}(O_w, m) \quad (5.15)$$

Da die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten im Modell für jeden Reaktionspfad separat erfolgt, wird für den Reaktionspfad der Dimerisierung die Gleichgewichtskonstante für die Protonierung aufgestellt. In Gleichung 5.15 ist jedoch die Gleichgewichtskonstante der Deprotonierung einzusetzen, weshalb der Kehrbuch der Gleichgewichtskonstanten der Protonierung verwendet wird. Selbiges gilt für die Gleichgewichtskonstante der Desorption, die in Gleichung 5.15 ebenfalls über einen Kehrbuch bestimmt wird.

Zur Anwendung des Single-Event-Ansatzes sind die Gleichgewichtskonstanten der Protonierung über ein Referenzolefin auszudrücken [9, 67, 70]. Die Herleitung hierfür ist in den Gleichungen 3.3 bis 3.10 gegeben. Selbiges Vorgehen ist auch in Gleichung 5.15 auf die Gleichgewichtskonstanten der Protonierung $K_{prot}(O_i, n)$ und $K_{prot}(O_w, m)$ anzuwenden, woraus sich unter Verwendung der Referenzolefine Gleichung 5.16 ergibt. Dabei sind die Referenzolefine in Gleichung 5.16 für die Hin- und Rückreaktion unterschiedlich, da sie sich auf unterschiedliche

Kettenlängen beziehen. In Folge dessen sind diese mit einem Zusatz gekennzeichnet auf welches Olefin Bezug genommen wird und O_r^i bezeichnet das Referenzolefin zu Olefin i .

$$\tilde{K}_{RDS} = \frac{1}{\tilde{K}_{prot}(O_r^i; n) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r^i)} \cdot \frac{1}{K_{phy, O_i}} \cdot \tilde{K}_{eq} \cdot K_{phy, O_w} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^w; m) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_w; O_r^w) \quad (5.16)$$

Die Gleichgewichtskonstanten in Formel 5.16 sind SE-Gleichgewichtskonstanten. Die Umrechnung einer Gleichgewichtskonstante K auf eine SE-Gleichgewichtskonstante \tilde{K} ist in den Formeln 3.8 und 3.9 gezeigt. Hierbei kürzen sich die Symmetriezahlen gegenseitig heraus, wenn ausschließlich Gleichgewichtskonstanten betrachtet werden [9].

Für die Physisorption wird keine Änderung der Symmetrie des Moleküls angenommen [55]. Somit sind die Symmetriezahlen von Edukt und Produkt identisch und die Gleichgewichtskonstante K_{phy, O_i} entspricht der SE-Gleichgewichtskonstante \tilde{K}_{phy, O_i} , weshalb im Folgenden nur K_{phy, O_i} verwendet wird.

Aus der SE-Gleichgewichtskonstanten des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts lassen sich nach Gleichung 5.17 die SE-Geschwindigkeitskonstanten bestimmen.

$$\tilde{K}_{RDS} = \frac{\tilde{k}_{DIM}(n; m)}{\tilde{k}_{CR}(m; n)} \quad (5.17)$$

Diese werden zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Abschnitt 5.2 verwendet. Gleichung 5.17 gibt somit den gesuchten Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Dimerisierung an.

In Analogie zu Cracking und Dimerisierung sind Elementarreaktionen für PCP-Branching zwischen sekundären und tertiären sowie tertiären und sekundären Carbeniumionen ebenfalls Hin- und Rückreaktionen. In Folge dessen wird zur thermodynamisch konsistenten Modellierung des PCP-Branchings die SE-Geschwindigkeitskonstante für $\tilde{k}_{PCP}(s; t)$ aus der SE-Geschwindigkeitskonstante für $\tilde{k}_{PCP}(t; s)$ berechnet. Das hierzu angewandte Vorgehen lehnt sich Abbildung 5.1 an und man bestimmt in Gleichung 5.18 eine Gleichgewichtskonstante für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Über diese lässt sich die SE-Geschwindigkeitskonstante für $\tilde{k}_{PCP}(s; t)$ bestimmen.

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{RDS} &= \frac{\tilde{k}_{PCP}(t; s)}{\tilde{k}_{PCP}(s; t)} = \\ &= \frac{\tilde{K}_{eq} \cdot K_{phy, O_s} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^s; s) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_s; O_r^s)}{\tilde{K}_{prot}(O_r^t; t) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_t; O_r^t) \cdot K_{phy, O_t}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Dabei wird in Gleichung 5.18 mit \tilde{K}_{eq} die SE-Gleichgewichtskonstante zwischen den gasförmigen Edukt- und Produktolefinen beider Reaktionspfade verwendet. Die Gleichgewichtskonstanten des Reaktionspfads der Hinreaktion über ein tertiäres Eduktcarbeniumion, der vom Olefin O_t beginnt, sind hierbei mit einem t gekennzeichnet. Im Gegensatz dazu stehen Gleichgewichtskonstanten, die mit einem s bezeichnet sind, für den Reaktionspfad der Rückreaktion, der von Olefin O_s ausgeht und über ein sekundäres Eduktcarbeniumion verläuft.

5.4.2 Gleichgewicht an Reaktionspfaden für Cracking und Dimerisierung

Aus einer Gleichgewichtsbetrachtung für zwei Reaktionspfade, die jeweils die entsprechende Hin- und Rückreaktion sind, ergibt sich, dass in Formel 5.16 SE-Gleichgewichtskonstanten zu verwenden sind, um die SE-Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung nach Gleichung 5.17 zu berechnen. Im Gleichgewicht muss Formel 5.19 gelten, wobei die beiden Reaktionsgeschwindigkeiten nach den Gleichungen 5.8 und 5.10 zu berechnen sind.

$$r_{CR}(m; n) = r_{DIM}(n; m) \quad (5.19)$$

Eingesetzt ergibt sich Gleichung 5.20, wobei die Nomenklatur der Olefine Abbildung 5.1 entspricht und die Zugehörigkeit der Referenzolefine zum jeweiligen Eduktolefin der beiden Reaktionspfade gekennzeichnet ist.

$$n_e^{CR} \cdot \tilde{k}_{CR}(m; n) \cdot \frac{\sigma_{O_w}}{\sigma_{R_w^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_w; O_r^w) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^w; m) \cdot \frac{C_t \cdot K_{phy, O_w} \cdot p_{O_w}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} = \quad (5.20)$$

$$n_e^{DIM} \cdot \tilde{k}_{DIM}(n; m) \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r^i) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^i; n) \cdot \frac{C_t \cdot K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} \cdot p_{O_v}$$

Mit Gleichung 5.16 für die Gleichgewichtskonstante des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wird die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung über Gleichung 5.17 ausgedrückt. Die Anzahl Single Events n_e für beide Reaktionspfade ist nach Gleichung 1.7 bestimmt. Für die Dimerisierung wird dabei im Zähler das Produkt der Symmetriezahlen beider Edukte gebildet [58].

$$\begin{aligned}
 & \frac{\sigma_{R_w^+}}{\sigma_{\neq}} \cdot \tilde{k}_{CR}(m; n) \cdot \frac{\sigma_{O_w}}{\sigma_{R_w^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_w; O_r^w) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^w; m) \cdot \frac{C_t \cdot K_{phy, O_w} \cdot p_{O_w}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} = & (5.21) \\
 & = \frac{\sigma_{R_i^+} \cdot \sigma_{O_v}}{\sigma_{\neq}} \cdot \tilde{k}_{CR}(m; n) \cdot \frac{\tilde{K}_{eq} \cdot K_{phy, O_w} \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^w; m) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_w; O_r^w)}{\tilde{K}_{prot}(O_r^i; n) \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r^i) \cdot K_{phy, O_i}} \\
 & \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot \tilde{K}_{isom}(O_i; O_r^i) \cdot \tilde{K}_{prot}(O_r^i; n) \cdot \frac{C_t \cdot K_{phy, O_i} \cdot p_{O_i}}{1 + \sum_j K_{phy, O_j} \cdot p_{O_j}} \cdot p_{O_v}
 \end{aligned}$$

Nach Kürzen der Gleichgewichtskonstanten für Physisorption, Protonierung und Isomerisierung zum Referenzolefin sowie der Geschwindigkeitskonstanten und der Anzahl aktiver Zentren aus Gleichung 5.21 erhält man Gleichung 5.22.

$$\frac{\sigma_{R_w^+}}{\sigma_{\neq}} \cdot \frac{\sigma_{O_w}}{\sigma_{R_w^+}} \cdot p_{O_w} = \frac{\sigma_{R_i^+} \cdot \sigma_{O_v}}{\sigma_{\neq}} \tilde{K}_{eq} \cdot \frac{\sigma_{O_i}}{\sigma_{R_i^+}} \cdot p_{O_i} \cdot p_{O_v} \quad (5.22)$$

Durch Umstellen und Kürzen der Symmetriezahlen für die Carbeniumionen und den Übergangszustand ergibt sich mit Gleichung 5.23 die Gleichgewichtsbedingung für beide Reaktionspfade aus Abbildung 5.1. Hierbei ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion gleich dem Produkt aus SE-Gleichgewichtskonstante mit den Symmetriezahlen der Edukte und Produkte [9, 79]. Somit steht auf der linken Seite in Gleichung 5.23 die Gleichgewichtskonstante, die nach dem Massenwirkungsgesetz dem Quotienten der Partialdrücke des Produkts und der Edukte entspricht [30].

$$\frac{\sigma_{O_i} \cdot \sigma_{O_v}}{\sigma_{O_w}} \tilde{K}_{eq} = \frac{p_{O_w}}{p_{O_i} \cdot p_{O_v}} \quad (5.23)$$

Aus dieser Gleichgewichtsbetrachtung heraus zeigt sich, dass zur konsistenten Modellierung des Gleichgewichts in Abschnitt 5.4 SE-Gleichgewichtskonstanten in Formel 5.16 zu verwenden sind. Für die im Gleichgewicht vorliegende Bedingung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich groß sind, werden somit im Modell die dem Gleichgewicht entsprechenden Partialdrücke der Edukte und des Produkts erhalten.

Eine ähnliche Betrachtung lässt sich für zwei Reaktionspfade des PCP-Branchings über die SE-Geschwindigkeitskonstanten für $\tilde{k}_{PCP}(s; t)$ und $\tilde{k}_{PCP}(t; s)$ aufstellen. Durch Gleichsetzen der Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hin- und Rückreaktion nach Gleichung 5.9 und Einsetzen von Gleichung 5.18 für $\tilde{k}_{PCP}(s; t)$ erhält man ebenfalls die korrekte Gleichgewichtsbedingung zwischen den gasförmigen Edukt- und Produktolefinen beider Reaktionspfade.

5.4.3 Berücksichtigung von *cis*- und *trans*-Isomeren

Ebenso wie Doppelbindungsisomere von Olefinen verschiedene Stoffdaten besitzen, unterscheiden sich die Stoffwerte des *cis*-Isomers vom *trans*-Isomer eines Olefins. Dabei ist die Enthalpie eines *cis*-Isomers ungefähr 1 kcal/mol höher als die des *trans*-Isomers [12]. Diesem Unterschied ist bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten, wie sie beispielsweise für die Bestimmung der Gleichgewichtsmolanteile von Doppelbindungsisomeren in Abschnitt 5.4.4 benötigt werden, Rechnung zu tragen.

Im Gegensatz zu Doppelbindungsisomeren, für die in Kapitel 2 jeweils eine separate Elementarreaktion im Reaktionsnetzwerk aufgestellt wird, fasst man bei der Generierung des Reaktionsnetzwerks *cis*- und *trans*-Isomere zusammen. Deshalb wird bei der Berechnung von Stoffdaten für *cis*- und *trans*-Isomere analog verfahren. Hierfür bildet man eine Isomerengruppe aus dem *cis*- sowie dem *trans*-Isomer und bestimmt nach Formel 5.24 eine Gibbs'sche Energie dieser Isomerengruppe [6].

$$\Delta G_{IG} = -RT \cdot \ln \left(\exp \left(\frac{-\Delta G_{cis}}{RT} \right) + \exp \left(\frac{-\Delta G_{trans}}{RT} \right) \right) \quad (5.24)$$

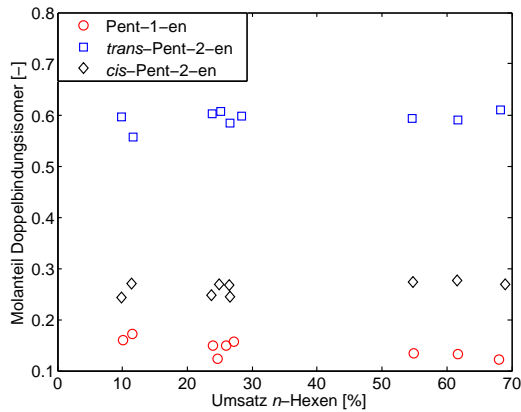
Mit der Gibbs'schen Energie einer Isomerengruppe nach Gleichung 5.24 werden die unterschiedlichen Stoffdaten von *cis*- und *trans*-Isomeren korrekt berücksichtigt. Dies lässt sich beispielsweise anhand einer Berechnung der Gleichgewichtsmolanteile für die linearen Pentene zeigen. Bestimmt man dabei die Gleichgewichtszusammensetzung von 1-Penten, *trans*-2-Penten und *cis*-2-Penten, so erhält man dasselbe Ergebnis wie bei einer Berechnung der Gleichgewichtsmolanteile von 1-Penten und der Isomerengruppe aus *trans*-2-Penten sowie *cis*-2-Penten nach Gleichung 5.24.

5.4.4 Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren

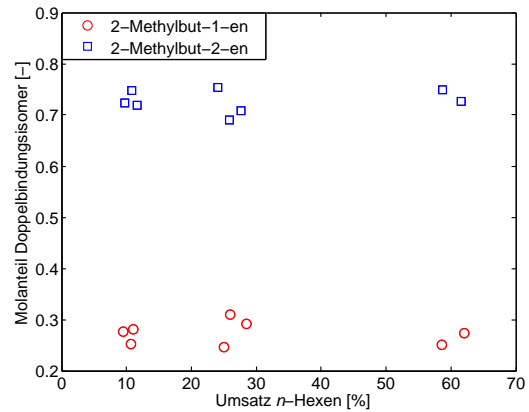
Den experimentellen Daten nach Abbot und Wojciechowski zufolge findet die Doppelbindungsisomerisierung schneller statt als die in Abschnitt 5.2 beschriebenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte. So beschreiben Abbot und Wojciechowski die Doppelbindungsisomerie von linearen Hexenen auf ZSM-5 als vergleichsweise sehr schnelle Reaktion [2]. Deshalb werden beispielsweise die Reaktionen des Feeds 1-Hexen zu dessen entsprechenden Doppelbindungsisomeren bei der Berechnung des Umsatzes nicht berücksichtigt [2].

Auch anhand der Verhältnisse der einzelnen Doppelbindungsisomere zueinander ist ersichtlich, dass ein Gleichgewicht zwischen diesen vorliegt. Zwar werden von Abbot und Wojciechowski nicht alle zu einer Kohlenstoffgerüststruktur gehörenden Doppelbindungsisomere

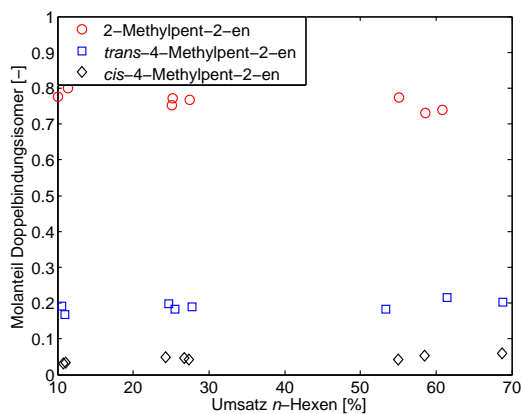
experimentell angegeben und teilweise entsprechen die Datenpunkte nicht denselben Umsätzen des Feeds [2]. Jedoch ist es für die linearen Pentene und die 3-Methylpentene sowie teilweise für die Methylbutene und die 2-Methylpentene möglich, die Molanteile der einzelnen Doppelbindungsisomere über dem Umsatz von n -Hexen aufzutragen.



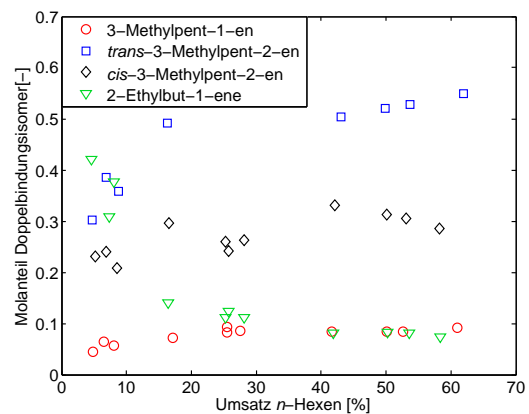
5.2 (a) Lineare Pentene



5.2 (b) Methylbutene



5.2 (c) 2-Methylpentene



5.2 (d) 3-Methylpentene

Abbildung 5.2: Molanteile verschiedener experimentell detektierter Doppelbindungsisomere über dem Umsatz des Feeds nach Abbot und Wojciechowski für (a) lineare Pentene, (b) Methylbutene, (c) 2-Methylpentene und (d) 3-Methylpentene [2]

Abbildung 5.2 zeigt, dass die Anteile der Doppelbindungsisomere für lineare Pentene, Methylbutene sowie 2-Methylpentene unabhängig vom Umsatz einen konstanten Wert annehmen. Somit ist beispielsweise der Anteil von 1-Penten an der Gesamtmenge der linearen Pentene in Abbildung 5.2 keine Funktion des Umsatzes. Für die Methylbutene sowie die 2-Methylpentene ist diese Auftragung mangels Datenpunkten nur für die dargestellten Olefine möglich, jedoch

weist auch hier der Verlauf auf eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den einzelnen Doppelbindungsisomeren hin.

Obwohl in den Abbildungen 5.2 (b) und (c) eine Auftragung nicht für alle Doppelbindungsisomere möglich ist, wird davon ausgegangen, dass, wenn ein Gleichgewicht zwischen diesen Doppelbindungsisomeren vorliegt, dieses für alle anderen auch gilt. Dabei erscheint die Auswahl der in Abbildung 5.2 dargestellten Olefine repräsentativ für das gesamte Stoffgemisch. Für die 3-Methylpentene in Abbildung 5.2 (d) ist der Molanteil der einzelnen Doppelbindungsisomere erst ab einem Umsatz von circa 20 % konstant. Hierbei ist bei niedrigen Umsätzen ein hoher Anteil von 2-Ethylbut-1-en zu beobachten, der daraus resultiert, dass dieses zu 1,61 % als Verunreinigung im Feed 1-Hexen vorkommt [2].

Bei höheren Umsätzen wird auch bei *cis*- und *trans*-3-Methylpent-2-en von einem Erreichen des Gleichgewichtsmolanteils ausgegangen. Darauf kann anhand von Abbildung 5.2 (d) zwar nicht definitiv geschlossen werden, jedoch wird dies anhand der berechneten Gleichgewichtsmolanteile in Abschnitt 5.6.3 deutlich.

Somit ist die Annahme eines Gleichgewichts zwischen Doppelbindungsisomeren bei Umsätzen von 1-Hexen kleiner 20 % für die 3-Methylpentene nicht erfüllt. Jedoch ist die Annahme bei höheren Umsätzen sowie bei den anderen in Abbildung 5.2 aufgeführten Doppelbindungsisomeren gültig. Hierbei ist auch für die linearen Hexene von einem Gleichgewicht zwischen den Doppelbindungsisomeren auszugehen, da Abbot und Wojciechowski diese zusammenfassen [2].

Ein Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren bestätigt die im Schema aus Tabelle 5.1 in Schritt (2) getroffene Annahme eines Protonierungsgleichgewichts. Aus einem Gleichgewicht zwischen Olefinen und den entsprechenden Carbeniumionen folgt auch direkt ein Gleichgewicht zwischen diesen Olefinen einer Kohlenstoffgerüststruktur. Somit unterstützt Abbildung 5.2 die Annahmen zu den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten bei der Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abschnitt 5.2.

Des Weiteren reduziert sich die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen durch die Einbindung eines Gleichgewichts zwischen Doppelbindungsisomeren. Dies wird erreicht, indem man die Molenströme der einzelnen Doppelbindungsisomere zu einem Molenstrom des entsprechenden Kohlenstoffgerüstisomers zusammenfasst. Für dieses Gerüstisomer wird anschließend eine Differentialgleichung gelöst. Ferner berechnet man die Gleichgewichtsmolanteile der einzelnen Doppelbindungsisomere untereinander bei den Reaktionsbedingungen.

In die Reaktionsgeschwindigkeit aus Abschnitt 5.2 ist der Molenstrom eines spezifischen Doppelbindungsisomers einzusetzen. Dieser wird im Modell aus dem Molenstrom des entsprechenden Kohlenstoffgerüstisomers und dem Molanteil des Doppelbindungsisomers im Gleichgewicht errechnet.

Am Beispiel von 1-Penten und 2-Penten aus Abbildung 5.2 (a) wird somit im Modell ein Molenstrom von linearen Pentenen berechnet. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von 1-Penten wird dieser Molenstrom linearer Pentene mit dem Gleichgewichtsmolanteil von 1-Penten in einem Gemisch aus 1-Penten, *trans*-2-Penten und *cis*-2-Penten multipliziert. Eine vergleichbare Herangehensweise wird auch von Cohegrue et al. oder Guillaume et al.

verwendet [22, 37]. Durch dieses Vorgehen wird die Anzahl zu berücksichtigender Differentialgleichungen für die linearen Pentene auf eine reduziert. Dieser Effekt kommt bei längeren Olefinen, wie beispielsweise den im Modell vorkommenden Dodecenen, stärker zum Tragen.

5.5 Modellannahmen für das Cracking von Hexen

Der Einfluss des Katalysators ZSM-5 wird in dieser Arbeit über sterische Hinderungen und somit das Blockieren von Reaktionsmöglichkeiten in das Modell integriert. Die in Abschnitt 1.1 gezeigten Reaktionsmöglichkeiten entsprechen der freien Gasphasenchemie von Olefinen und berücksichtigen noch keine sterische Hinderung, die aus der Porengröße von ZSM-5 resultiert. In diesem Abschnitt werden Annahmen hinsichtlich der auf ZSM-5 ablaufenden Elementarreaktionen sowie Einschränkungen der dabei gebildeten Olefine vorgestellt. Hierdurch werden die Effekte des Katalysators ZSM-5 auf die Reaktivität beim Cracking von Olefinen in das Modell eingebunden. Aufbauend auf diesen Annahmen wird ein Reaktionsnetzwerk nach Kapitel 2 generiert, in dem die Reaktionspfade aufgestellt sind für welche man die Reaktionsgeschwindigkeit nach Abschnitt 5.2 berechnet.

5.5.1 Ablaufende Reaktionspfade

Als Reaktionswege beim Cracking von 1-Hexen auf ZSM-5 identifizieren Abbot und Wojciechowski bei 350 °C einerseits das unimolekulare Cracking von $C_6^=$ zu zwei $C_3^=$ sowie andererseits eine Dimerisierung von zwei $C_6^=$ zu einem $C_{12}^=$ als adsorbiertem Intermediat und dessen nachfolgendes Cracking [2]. Hierbei besteht für das auf dem Zeolithen adsorbierte $C_{12}^=$ die Möglichkeit zu isomerisieren. Für das $C_{12}^=$ -Intermediat geben Abbot und Wojciechowski als Reaktionspfade das Cracking zu $C_9^=$ und $C_3^=$, zu $C_8^=$ und $C_4^=$ sowie zu $C_7^=$ und $C_5^=$ an [2, 3]. Die dabei entstehenden Olefine durchlaufen weitere Crackingreaktionen, beispielsweise wird die Folgereaktion von $C_9^=$ zu $C_6^=$ und $C_3^=$ angegeben [2, 3].

Durch eine Analyse des flüssigen Rückstands aller Experimente kommen Abbot und Wojciechowski zu dem Schluss, dass die Dimerisierung bei einem Hexen-Feed auf die Bildung von $C_{12}^=$ als größtem Olefin begrenzt ist, da länger-kettige Olefine nicht nachweisbar sind [2]. Eine Trimerisierung tritt demnach nicht auf, was durch Versuche mit einem Penten-Feed unterstützt wird, bei denen $C_{10}^=$ als größtes Olefin detektiert wird [3]. Auch bei einem niedrigeren Temperaturbereich von 200 °C bis 280 °C weisen Abbot et al. mit einem 1-Hexen-Feed auf ZSM-5 keine Olefine mit mehr als zwölf Kohlenstoffatomen nach [1]. Als Erklärung

für diese Beobachtung werden sterische Aspekte durch den geringen Porendurchmesser von ZSM-5 angegeben [2, 39].

Des Weiteren lässt diese Analyse des flüssigen Rückstands aller Experimente Rückschlüsse auf den Verzweigungsgrad der aus einem 1-Hexen-Feed erhaltenen Produkte zu. Hierbei werden von Abbot und Wojciechowski lineare und einfach verzweigte Olefine als Hauptkomponenten im Produktspektrum identifiziert [2]. Hochverzweigte Olefine sind nicht nachweisbar und bei Olefinen mit zwei Methylseitengruppen sind diese an unterschiedlichen Kohlenstoffatomen gebunden [2]. Auch Tabak et al. geben für ZSM-5 an, dass Produktolefine im Bereich von C_{11} - C_{20} nur einen geringen Verzweigungsgrad besitzen, wobei die meisten Verzweigungen Methylgruppen darstellen [68]. Für diesen Bereich wird der Verzweigungsgrad ungefähr als eine Methylseitengruppe pro fünf Kohlenstoffatome angegeben, was Tabak et al. auf eine Limitierung durch die Porengröße von ZSM-5 zurückführen [68]. Weitkamp untersucht das Cracking von Paraffinen auf ZSM-5 und kommt ebenfalls zu dem Schluss, dass dreifach verzweigte Carbeniumionen aufgrund sterischer Hinderung nicht gebildet werden [80].

Bei 2,3-Dimethylbut-1-en sowie 2,3-Dimethylbut-2-en beobachten Abbot und Wojciechowski, dass diese auch bei hohen Umsätzen von 1-Hexen nur in sehr geringen Mengen im Produktspektrum vorkommen, was auf Limitierungen durch die Porenstruktur des Zeolithen zurückgeführt wird [2]. Ferner zeigt ein Vergleich der Molanteile aller Hexenisomere bei 405 °C, dass die einfach verzweigten Hexene bei 60 % Umsatz nahe an der erwarteten Gleichgewichtszusammensetzung liegen, während die Molanteile von 2,3-Dimethylbut-1-en sowie 2,3-Dimethylbut-2-en deutlich niedriger als diese sind [3].

Dies deutet auf eine sterische Limitierung dieser Moleküle in den Poren von ZSM-5 hin, da bei den kleineren Pentenisomeren dieser Effekt nicht auftritt, weshalb diese bei 60 % Umsatz die Gleichgewichtszusammensetzung erreichen [3]. Für 3,3-Dimethylbut-1-en, das dritte Hexenisomer mit zwei Methylseitengruppen, geben Abbot und Wojciechowski keine Daten an [2, 3].

In Folge dessen wird als Modellannahme das Auftreten von quartären Kohlenstoffatomen im Produktspektrum von ZSM-5 ausgeschlossen. Ferner wird die maximale Kohlenstoffanzahl der im Reaktionsnetzwerk vorkommenden Olefine auf zwölf festgesetzt und der Verzweigungsgrad auf höchstens zwei Methylseitengruppen limitiert.

Des Weiteren wird für die Dimerisierungsreaktionen kein freies Gasphasengleichgewicht angenommen, sondern es werden im Modell nur Dimerisierungspfade zugelassen, die über sekundäre Edukt- und Produktcarbeniumionen verlaufen. Da nach Abschnitt 5.4.1 die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung mit der des Crackings verknüpft ist, kann sich in den Poren des Zeolithen somit kein vollständiges Gleichgewicht zwischen Dimerisierung und Cracking einstellen, wie es in der Gasphase möglich ist. Folglich wird die Geschwindigkeitskonstante des Crackings über tertiäre Eduktcarbeniumionen zu sekundären Produktcarbeniumionen als irreversible Reaktion modelliert und die Rückreaktion infolge sterischer Hinderung in den Poren von ZSM-5 ausgeschlossen.

Folgereaktionen der gebildeten Produktolefine, wie beispielsweise Dimerisierungsreaktionen

zwischen Propen, Butenen, Pentenen oder auch dem Feed werden im Reaktionsnetzwerk ebenfalls berücksichtigt. Hierdurch wird die Komplexität aller Reaktionsmöglichkeiten zwischen Olefinen und Carbeniumionen auf dem Zeolithen erfasst.

5.5.2 Bildung von Ethen

Ethen entsteht nach Abbot und Wojciechowski beim Cracking im Temperaturbereich von 350 °C bis 406 °C erst als Folgeprodukt bei hohen Umsätzen von 1-Hexen [2, 3]. Buchanan untersucht das Cracking von Hexen auf ZSM-5 bei 538 °C, wobei Propen und Buten als Hauptprodukte erhalten werden [18]. Ethen wird hierbei als Produkt des Crackings von Penten bei langen Verweilzeiten identifiziert [18]. Größere Olefine wie Hexen, Hepten, Okten oder Decen durchlaufen demnach eher Crackingreaktionen über stabilere Carbeniumionen und bilden somit Ethen nicht als primäres Produkt [18].

Buchanan et al. geben für das Cracking von Olefinen auf ZSM-5 bei 510 °C Reaktionsgeschwindigkeiten an, wobei die Crackingreaktionen in Abhängigkeit von den Typen der beteiligten Edukt- und Produktcarbeniumionen unterteilt sind [19]. Dabei ist beim Cracking von Hexen die relative Reaktionsgeschwindigkeit, pro Mol Produkt bezogen, für Propen um Faktor zehn höher als für Ethen [19]. Dies begründet sich in der höheren Stabilität der beim Cracking zu Propen beteiligten sekundären Carbeniumionen verglichen mit dem primären Carbeniumion, das an der Bildung von Ethen beteiligt sein muss.

Ferner untersuchen Buchanan et al. auch das Cracking von Okten auf ZSM-5 bei 510 °C und bestimmen Reaktionsgeschwindigkeiten, wobei hier die angegebenen Reaktionen nur über sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen verlaufen, was ein Cracking zu Ethen als Produkt ausschließt [19]. Daraus ergibt sich, dass sofern Reaktionsmöglichkeiten zum Cracking über sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen bestehen, deren Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich größer sind als von Crackingreaktionen, die über primäre Carbeniumionen zu Ethen führen [19]. In Folge dessen wird die Bildung von Ethen bei Hexenen und größeren Olefinen insignifikant, da schnellere Crackingreaktionen bevorzugt ablaufen.

Als Modellannahme stellt somit das Cracking von Penten zu Ethen und Propen den einzigen Reaktionsweg zur Bildung von Ethen dar. Längerkettige Olefine reagieren über schnellere Reaktionspfade, die stabilere Carbeniumionen beinhalten, weshalb man bei diesen das Cracking zu Ethen vernachlässigt. Einzig lineare Pentene können ausschließlich über sekundäre und primäre Carbeniumionen Ethen und Propen bilden, da Pentene über keine Reaktionspfade verfügen, die Cracking über stabilere Carbeniumionen zulassen.

Dabei entspricht die Annahme, dass es sich beim Cracking von Penten zu Ethen und Propen um eine langsame Reaktion handelt, den Beobachtungen von Abbot und Wojciechowski, nach denen Ethen in geringen Mengen erst bei hohen Umsätzen von 1-Hexen gebildet wird [2]. Für die Generierung des Reaktionsnetzwerks wird auch diese Annahme übernommen und die Bildung von Ethen erfolgt ausschließlich aus Pentenen.

5.5.3 Stoffdaten der Physisorption auf ZSM-5

Die zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten für Physisorption und Protonierung verwendeten Stoffdaten sind der Veröffentlichung von Nguyen et al. entnommen und werden in Abschnitt 4.3 vorgestellt [55]. Zur Modellierung wendet man die in den Tabellen 4.6 und 4.7 angegebenen linearen Korrelationen an.

Nguyen et al. betrachten dabei nur lineare Olefine, jedoch werden im Reaktionsnetzwerk nach Abschnitt 5.5.1 bis zu zwei Methylseitengruppen pro Olefin zugelassen [55]. Somit berücksichtigen die Chemisorptionsparameter nach Nguyen et al. nicht die Bildung tertiärer Alkoxide, die aber ausgehend von verzweigten Olefinen möglich ist.

Hierbei wird aus theoretischen Berechnungen heraus für die Stabilitäten von primären, sekundären sowie tertiären Alkoxiden derselbe Wert erwartet [61, 70]. Somit betrachtet man im Modell keine Stabilitätsdifferenz zwischen sekundären und tertiären Carbeniumionen, sondern verwendet für beide dieselben Stoffdaten nach Nguyen et al. [55].

Als weitere Modellannahme werden nur die für 1-Olefine angegebenen Korrelationen zur Beschreibung der Physisorption aller Olefine verwendet. Dies begründet sich aus der Abschätzung kinetischer Parameter am Modell heraus. Berechnet man die Physisorption von 2/3/4-Olefinen anhand der dafür gegebenen Korrelationsgleichungen, so wird die experimentelle Produktverteilung deutlich schlechter durch das Modell wiedergegeben. In Folge dessen wird als Annahme für die Physisorption im Modell nicht zwischen den Olefinen unterschieden und man verwendet für alle linearen und verzweigten Olefine die für 1-Olefine gegebenen Stoffdaten aus Tabelle 4.6.

Die aus den linearen Korrelationen nach Abschnitt 4.3 für Enthalpie und Entropie erhaltenen Gleichgewichtskonstanten der Chemisorption sind nur von der Kohlenstoffanzahl als Parameter abhängig. Zur Berechnung des Protonierungsgleichgewichts nach Gleichung 5.6 ist eine SE-Gleichgewichtskonstante zu verwenden. Aus dieser ist nach Gleichung 3.8 über Symmetriezahlen die Strukturabhängigkeit der beteiligten Moleküle herausfaktoriert.

Im Modell wird die Gleichgewichtskonstante der Protonierung nach Nguyen et al. als SE-Gleichgewichtskonstante betrachtet. Da die linearen Korrelationen nach Nguyen et al. von der Kohlenstoffanzahl des Olefins abhängig sind, ist eine Strukturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten darin nicht enthalten [55]. Diese wird jedoch über die Symmetriezahlen der an der Protonierung beteiligten Olefine berücksichtigt, wenn man die von Nguyen et al. angegebene Gleichgewichtskonstante als SE-Gleichgewichtskonstante auffasst.

5.6 Bestimmung kinetischer Parameter

Die SE-Geschwindigkeitskonstanten in den Gleichungen 5.8 bis 5.10 sind unbekannt und sollen im Folgenden anhand der experimentellen Daten von Abbot und Wojciechowski bestimmt werden [2]. Hierzu wird von Startwerten für die Geschwindigkeitskonstanten ausgehend die Differenz zwischen Modell und experimentellen Daten iterativ minimiert.

Durch Lösen der Reaktorgleichung 5.13 erhält man dabei die Molenströme aller Olefine über der Reaktorlänge, woraus das Produktspektrum über dem Umsatz von n -Hexen bestimmt wird. Ziel des Vorgehens ist es einen Parametersatz an SE-Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, der die Reaktivität auf dem Zeolithen bestmöglich wiedergibt, wozu man die Differenz zwischen experimenteller sowie vom Modell wiedergegebener Produktverteilung minimiert.

5.6.1 Konsistenzprüfungen am Modell

Zunächst wird eine Massenbilanz für Kohlenstoff- und Wasserstoffatome über der Reaktorlänge aufgestellt. Hierzu wird die Reaktorgleichung gelöst und man multipliziert die Molenströme aller Olefine mit ihren entsprechenden Anzahlen von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. Dabei zeigt sich, dass die Massenbilanz erfüllt ist und somit alle Reaktionspfade und Reaktionsgeschwindigkeiten untereinander konsistent sind. Ein Fehler in der Massenbilanz würde beispielsweise auf falsche Vorzeichen in den Reaktionsgeschwindigkeiten hindeuten.

Des Weiteren wird geprüft, ob das Modell die Gleichgewichtslage in der Gasphase korrekt wiedergibt. Man reduziert dabei das Modell auf zwei Reaktionspfade, die jeweils Hin- und Rückreaktion darstellen, beispielsweise eine Cracking- und die entsprechende Dimerisierungsreaktion. Somit treten im Modell drei gasförmige Olefine auf, deren Gleichgewichtslage unabhängig vom Modell bestimmt wird. Hierfür löst man drei Gleichungen mit drei Unbekannten. Die erste als Gleichgewichtsbedingung entsprechend zu Gleichung 4.10, die zweite als stöchiometrische Bedingung, dass die Molanteile beider Edukte der Dimerisierung gleich sind, und die Dritte als Schließbedingung, dass die Summe aller Molanteile gleich eins ist.

Im Vergleich mit diesen analytisch bestimmten Gleichgewichtsmolanteilen liefert das Modell bei hohen Verweilzeiten dieselben Werte. Somit ist die Gleichgewichtsbedingung, die in den Gleichungen 5.19 bis 5.23 hergeleitet ist, auch im Modell korrekt implementiert und die Thermodynamik wird konsistent wiedergegeben.

5.6.2 Modellparameter und Solvareinstellungen

Durch die in den Abschnitten 5.4 und 5.5 vorgestellten Herleitungen und Annahmen reduziert sich die Anzahl kinetischer Parameter. So tauchen die SE-Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung im Modell nicht als kinetische Parameter auf, da diese sich aus einer Gleichgewichtsbetrachtung ergeben. Ferner reduziert sich die Anzahl an zu berücksichtigenden Reaktionsfamilien durch den Ausschluss quartärer Kohlenstoffatome aus dem Reaktionsnetzwerk. In Folge dessen sind die SE-Geschwindigkeitskonstanten $\tilde{k}_{CR}(t;t)$ und $\tilde{k}_{CR}(s;t)$ nicht möglich, da ein tertiäres Produktcarbeniumion nur aus Olefinen mit quartären Kohlenstoffatomen gebildet werden kann. Bei den Isomerisierungsreaktionen fallen die SE-Geschwindigkeitskonstanten $\tilde{k}_{MS}(t;t)$, $\tilde{k}_{MS}(s;t)$, $\tilde{k}_{MS}(t;s)$ sowie $\tilde{k}_{PCP}(t;t)$ weg, da diese ebenfalls nur unter Beteiligung von quartären Kohlenstoffatomen ablaufen.

Zur Optimierung wird in MATLAB[®] wegen der Nichtlinearität der Problemstellung der Solver *lsqnonlin* mit einem Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Geeignete Einstellungen für die Anwendung dieses Solvers werden anhand des Referenzfalles für den Single-Event-Ansatz in Kapitel 3 bestimmt. Hierzu generiert man mit dem Reaktormodell des Hydrocrackings von *n*-Oktan unter Verwendung bekannter kinetischer Parameter einen Datensatz für den Verlauf der Molenströme über der Reaktorlänge. Aus diesem Datensatz werden die kinetischen Parameter über eine Optimierungsroutine reextrahiert.

Dabei identifiziert man den Levenberg-Marquardt-Algorithmus mit einem Wert von 0,0002 für λ als geeignetste Solvareinstellung. Der Parameter λ gibt den Übergang von der Methode des steilsten Abstiegs zum Gauß-Newton-Algorithmus an und beeinflusst somit die Bestimmung der Suchrichtung bei der Optimumssuche im Levenberg-Marquardt-Algorithmus [42]. Ferner wird die Bildung finiter Differenzen bei *lsqnonlin* auf den zentralen Differenzenquotienten umgestellt.

Die verwendeten Rechentoleranzen bei der Bestimmung kinetischer Parameter für das Cracking von 1-Hexen sind jeweils $1 \cdot 10^{-8}$ für *lsqnonlin* sowie $1 \cdot 10^{-12}$ und $1 \cdot 10^{-8}$ als absolute beziehungsweise relative Toleranz für den Solver *ode15s*, der zum Lösen des Reaktormodells angewandt wird. Hierbei wird darauf geachtet, dass die Rechentoleranzen für die Optimierung ungenauer sind als für die Berechnung des Reaktormodells, damit der numerische Fehler des Reaktormodells die Optimierung der kinetischen Parameter nicht beeinflusst [42].

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, wird ein Zusammenhang zwischen dem Umsatz von 1-Hexen am Reaktorausgang und der Verweilzeit im Reaktor an drei Punkten über der Reaktorlänge angenommen, die jeweils einem Katalysator zu Feed Verhältnis entsprechen. Zur Bildung der Differenzen zwischen Experiment und Modell werden für das Produktspektrum über dem Umsatz des Feeds ebenfalls Mittelwerte verwendet. Somit ist es möglich diese Differenzen jeweils bei denselben Umsätzen von 1-Hexen aufzustellen. Dies ist notwendig, da nicht alle experimentellen Messpunkte denselben Umsätzen von 1-Hexen entsprechen [2].

Zur Minimierung der Differenz zwischen Modell und Experiment werden Gewichtungsfaktoren

verwendet. Hierbei wird jeweils die gesamte Differenz bei allen Umsätzen von 1-Hexen mit einem Faktor multipliziert. Durch dieses Vorgehen weist man Abweichungen von Molenströmen mit kleinen Absolutwerten in der Optimierungsroutine eine höhere Gewichtung gegenüber den Differenzen von Olefinen mit größeren Molenströmen zu. Relativ zueinander werden die Differenzen zwischen Modell und Experiment für ein Olefin jedoch nicht verändert. Hierbei werden die Differenzen zwischen Modell und experimentellen Daten jeweils bei Propen, n -Butenen, Isobuten, n -Pentenen, 2,3-Dimethylbutenen sowie $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen mit einem Faktor von 3 multipliziert. In Folge des in Absolutwerten sehr niedrigen Anteils von Ethen am Produktspektrum werden hier alle Differenzen zwischen Experiment und Modell mit einem Faktor von 81 multipliziert. Kinetische Parameter, die sich auf Reaktionspfade zu diesen Reaktionsprodukten beziehen, können so leichter aus den experimentellen Daten bestimmt werden.

Als Randbedingung für das Reaktormodell werden am Reaktoreinlass die Molenströme der Feedkomponenten definiert. Hierbei besteht das Feed nach Abbot und Wojciechowski zu 98,39 % aus linearen Hexenen und zu 1,61 % aus 2-Ethlybut-1-en als Verunreinigung [2]. Da man in der Reaktormodellierung nach Abschnitt 5.4.4 ein Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren annimmt, wird der Molenstrom der 3-Methylpentene, die das Kohlenstoffgerüstisomer von 2-Ethlybut-1-en sind, auf 1,61 % des Gesamtfeedmolenstroms gesetzt. Der Vergleich zwischen Modell und experimentellen Datten erfolgt dabei in Abhängigkeit des Umsatzes, weshalb sich der Gesamtstrom F^0 bei der Auswertung des Produktspektrums in Mol- oder Massenprozent herauskürzt.

Insgesamt besteht das der Kinetik zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk aus 144 Methyl-Shift-Reaktionen, 784 PCP-Branching-Reaktionen, 141 Crackingreaktionen sowie 119 Dimerisierungsreaktionen als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Hierzu werden Reaktionsgeschwindigkeiten für 593 Olefine aufgestellt, wobei sich in Folge des Zusammenfassens von Doppelbindungsisomeren nach Abschnitt 5.4.4 die Anzahl der zu lösenden Differentialgleichungen auf 86 reduziert.

Unter Verwendung dieser Modelleinstellungen erhält man für Cracking und Isomerisierung eines 1-Hexen-Feeds auf ZSM-5 die in Tabelle 5.2 aufgeführten SE-Geschwindigkeitskonstanten.

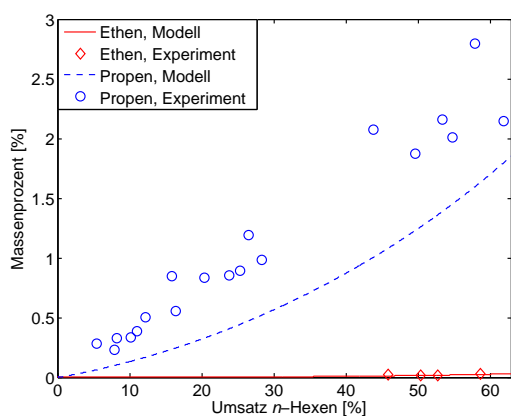
Tabelle 5.2: SE-Geschwindigkeitskonstanten für Cracking und Isomerisierung von 1-Hexen

$\tilde{k}_{MS}(s; s)$	$\tilde{k}_{PCP}(s; s)$	$\tilde{k}_{PCP}(s; t)$	$\tilde{k}_{CR}(s; p)$	$\tilde{k}_{CR}(s; s)$	$\tilde{k}_{CR}(t; s)$
$1,54 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$3,02 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$9,15 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$	$1,83 \cdot 10^0 \text{ s}^{-1}$	$4,58 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,26 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$

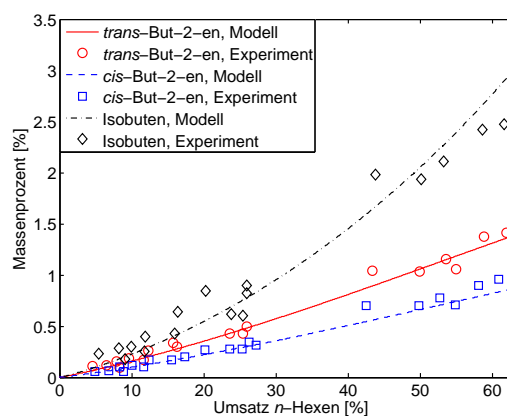
5.6.3 Vergleich zwischen Modell und experimentellen Daten

Mit den durch Optimierung aus den experimentellen Daten nach Abbot und Wojciechowski bestimmten kinetischen Parametern in Tabelle 5.2 wird im Folgenden ein Vergleich zwischen dem experimentellen sowie dem aus der Modellierung erhaltenen Produktspektrum in Abhängigkeit des Umsatzes durchgeführt [2].

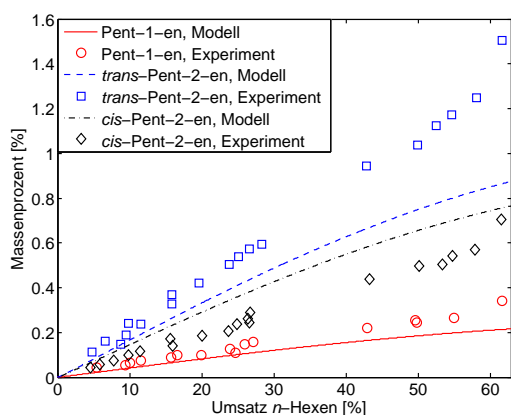
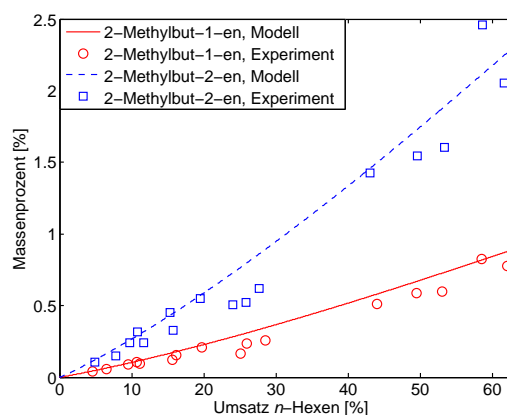
Hierzu werden in den Abbildungen 5.3 und 5.4 die Messwerte von Abbot und Wojciechowski dargestellt [2]. Dabei wird das Produktspektrum über dem Umsatz von 1-Hexen wie bei Abbot und Wojciechowski in Massenprozent angegeben und hierzu von der zur Modellierung verwendeten Einheit mol/s umgerechnet [2].



5.3 (a) Ethen und Propen in Massenprozent

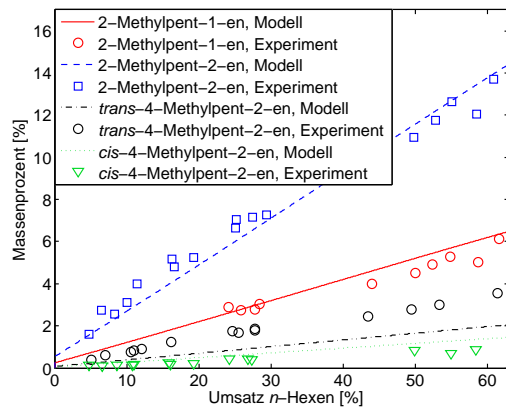


5.3 (b) 2-Butene und Isobuten in Massenprozent

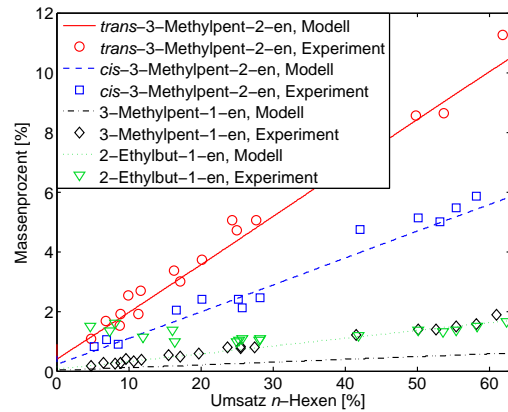
5.3 (c) *n*-Pentene in Massenprozent

5.3 (d) 2-Methylbutene in Massenprozent

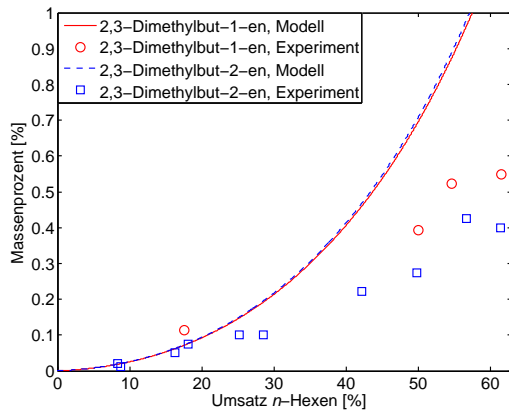
Abbildung 5.3: Vergleich zwischen Modell und Experiment nach Abbot und Wojciechowski [2]: (a) Ethen und Propen, (b) Butene, (c) lineare Pentene sowie (d) 2-Methylbutene in Massenprozent des Produktgemisches über dem Umsatz des Feeds



5.4 (a) 2-Methylpentene in Massenprozent



5.4 (b) 3-Methylpentene in Massenprozent



5.4 (c) 2,3-Dimethylbutene in Massenprozent

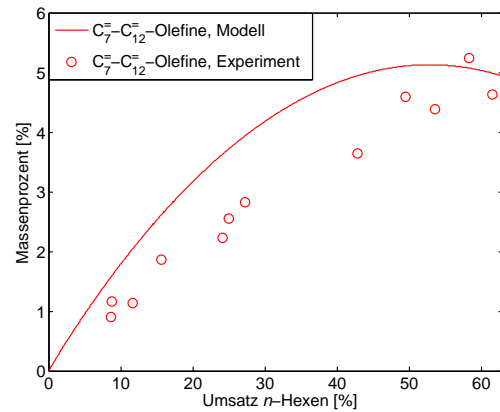
5.4 (d) $C_7=C_{12}$ -Olefine in Massenprozent

Abbildung 5.4: Vergleich zwischen Modell und Experiment nach Abbot und Wojciechowski [2]: (a) 2-Methylpentene, (b) 3-Methylpentene, (c) 2,3-Dimethylbutene und (d) $C_7=C_{12}$ -Olefine in Massenprozent des Produktgemisches über dem Umsatz des Feeds

Anhand des in Abbildung 5.3 gezeigten Vergleichs zwischen Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz und den Experimenten von Abbot und Wojciechowski ist für Olefine mit einer Kettenlänge von zwei bis fünf Kohlenstoffatomen eine gute Übereinstimmung erkennbar. Abweichungen treten in Abbildung 5.3 (a) bei Propen auf, von dem im Modell systematisch circa ein halbes Massenprozent weniger als im Experiment erhalten wird. Die verwendeten Stoffdaten für das Gleichgewicht zwischen *trans*-2-Penten und *cis*-2-Penten führen zu geringen Unterschieden in Abbildung 5.3 (c), da das experimentelle Verhältnis zwischen *cis*- und *trans*-Isomer durch die Gleichgewichtsmolanteile der einzelnen Isomere nicht exakt wiedergegeben wird. Jedoch ist der Anteil von 1-Penten sowie den zusammengefassten 2-Pentene in Modell und Experiment nahezu identisch. Für die in den Abbildungen 5.3 (b) und (d) dargestellten

2-Butene beziehungsweise 2-Methylbutene hingegen entsprechen die aus der Gleichgewichtsannahme bestimmten Anteile der Doppelbindungsisomere den experimentellen Daten nahezu exakt. Somit werden die Anteile der aus dem 1-Hexen-Feed erhaltenen Crackingprodukte am Produktspektrum gut wiedergegeben.

In Abbildung 5.4 (a) werden die 2-Methylpentene durch die Modellierung gut reproduziert, wobei Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren aus den experimentellen Daten heraus gegeben ist. Die thermodynamischen Daten beschreiben die Verhältnisse von *cis*- und *trans*-4-Methylpent-2-en jedoch nicht exakt, was für *trans*-4-Methylpent-2-en bei hohen Umsätzen von *n*-Hexen zu Abweichungen von nahezu zwei Massenprozent zwischen Experiment und Modell führt. Die Berechnung des Verlaufs dieses Doppelbindungsisomers erfolgt nach Abschnitt 5.4.4 aus dem Gesamtolenstrom der 2-Methylpentene multipliziert mit dem Molanteil von *trans*-4-Methylpent-2-en am Gleichgewicht der Doppelbindungsisomere aller 2-Methylpentene. Gemessen am Massenanteil aller 2-Methylpentene am Produktspektrum ist diese Abweichung von zwei Massenprozent relativ gesehen jedoch als gering zu erachten. Wie in Abschnitt 5.6.2 beschrieben, ist nach Abbot und Wojciechowski 2-Ethylbut-1-en zu 1,61 % als Verunreinigung im Feed enthalten [2]. Aufgrund der Annahme eines Doppelbindungsisomerengleichgewichts kann dieses Doppelbindungsisomer nicht separat modelliert werden, sondern es wird am Reaktoreinlauf ein Molenstrom der entsprechenden Kohlenstoffgerüstisomere, der 3-Methylpentene, initialisiert. Aus dieser Gleichgewichtsbedingung heraus ergibt sich in Abbildung 5.4 (b) am Reaktoreinlauf bei einem Umsatz von 0 % ein Massenanteil für alle Doppelbindungsisomere der 3-Methylpentene.

Nach Abschnitt 5.4.4 ist die Annahme eines Gleichgewichts zwischen den einzelnen Doppelbindungsisomeren bei den 3-Methylpentenen erst ab einem Hexenumsatz von circa 20 % gültig, woraus sich die zu beobachtenden Abweichungen in Abbildung 5.4 (b) ergeben. Bei Hexenumsätzen größer 20 % entsprechen die Anteile der einzelnen Doppelbindungsisomere jedoch der Gleichgewichtsbedingung. Hierbei wird aus der Modellierung heraus einzig bei 3-Methylpent-1-en ein geringerer Gleichgewichtsmolanteil als im Experiment erhalten, jedoch ist diese Abweichung, wie zuvor bei Abbildung 5.4 (a) beschrieben, relativ zu dem gesamten Massenanteil der 3-Methylpentene am Produktspektrum zu sehen.

Die experimentellen Massenanteile der 2,3-Dimethylbutene am Produktspektrum in Abbildung 5.4 (c) weisen sowohl im Experiment als auch im Modell den Verlauf eines stabilen sekundären Produktes auf, weshalb der Anteil mit steigendem Umsatz zunimmt. Bei hohen Umsätzen wird im Modell jedoch der Massenanteil der 2,3-Dimethylbutene überschätzt. Die Molanteile der einzelnen Doppelbindungsisomere hingegen entsprechen dem Experiment.

Für die in Abbildung 5.4 (d) dargestellten $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine weist der aus der Modellierung erhaltene Verlauf ein Maximum auf. Dies ist anhand der experimentellen Daten nicht eindeutig zu verifizieren. Jedoch ist aufgrund des erhaltenen Massenanteils von $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen davon auszugehen, dass das Ausmaß der auf ZSM-5 ablaufenden Dimerisierungsreaktionen durch die Modellierung gut wiedergegeben wird.

Auf die Dimerisierungsreaktionen wird im Folgenden durch Auftragung der modellierten Molanteile von $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen über dem Umsatz von *n*-Hexen näher eingegangen.

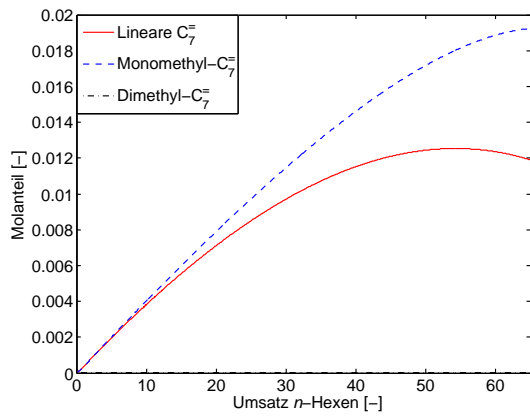
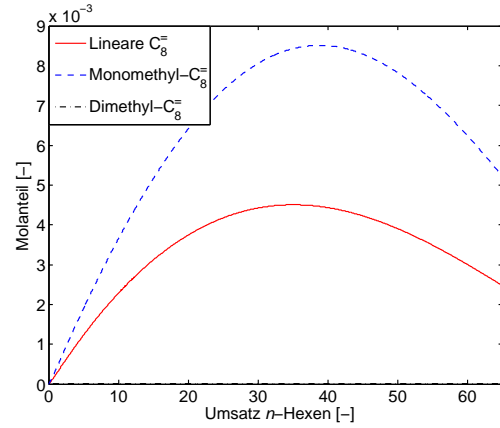
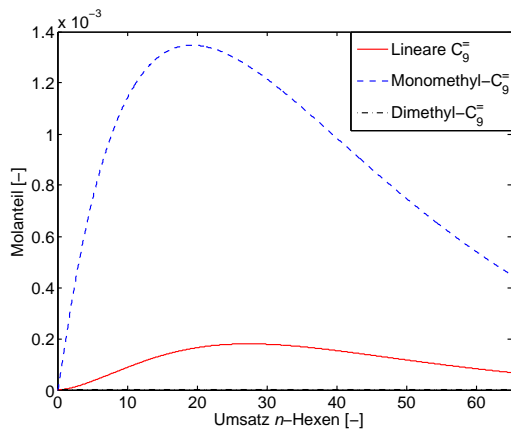
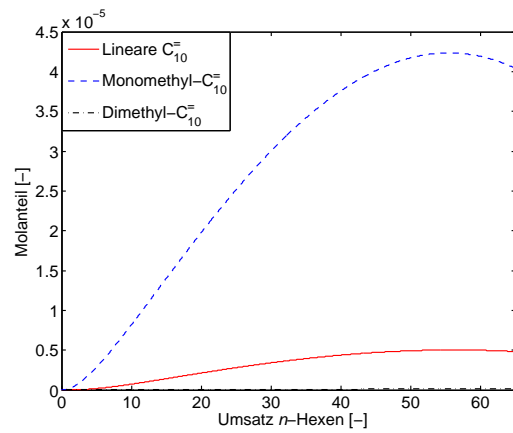
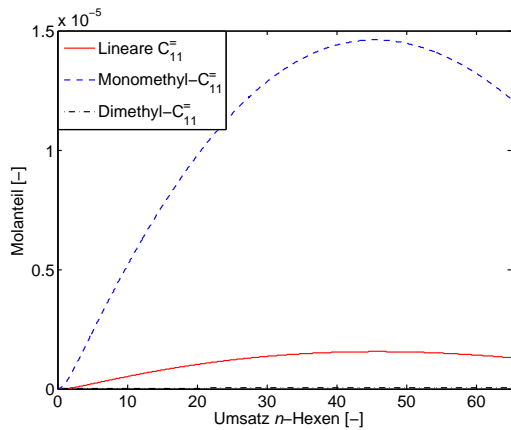
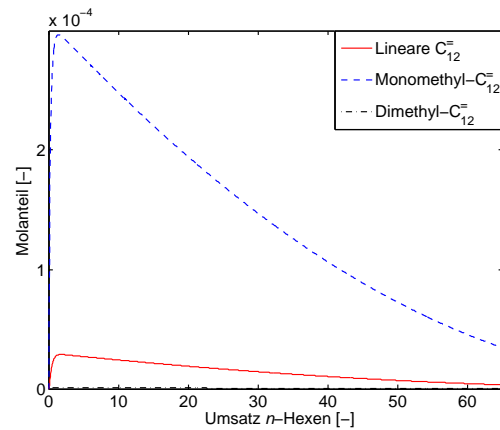
5.5 (a) Molenströme der $C_7^=$ -Olefine5.5 (b) Molenströme der $C_8^=$ -Olefine5.5 (c) Molenströme der $C_9^=$ -Olefine5.5 (d) Molenströme der $C_{10}^=$ -Olefine5.5 (e) Molenströme der $C_{11}^=$ -Olefine5.5 (f) Molenströme der $C_{12}^=$ -Olefine

Abbildung 5.5: Verläufe der Molenströme für lineare, einfach- und zweifachverzweigte Olefine in Abhängigkeit des Umsatzes beim Cracking von 1-Hexen für (a) $C_7^=$ -Olefine, (b) $C_8^=$ -Olefine, (c) $C_9^=$ -Olefine, (d) $C_{10}^=$ -Olefine, (e) $C_{11}^=$ -Olefine sowie (f) $C_{12}^=$ -Olefine

Dies ist in Abbildung 5.5 dargestellt, wobei wegen der hohen Anzahl an Isomeren für jede Kettenlänge in lineare Olefine, Monomethylolefine und Dimethylolefine unterteilt wird. Zur Berechnung der $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine werden im Modell 77 der insgesamt 86 Differentialgleichungen benötigt. Diese Anzahl begründet sich in den Möglichkeiten zur Bildung unterschiedlicher Isomere, die beispielsweise bei Dodecenen vorhanden sind. Diese werden zur vollständigen Beschreibung der Reaktivität von Olefinen auf ZSM-5 berücksichtigt, um alle Reaktionsmöglichkeiten der $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine zu erfassen.

Anhand von Abbildung 5.5 ist es möglich Rückschlüsse auf die ablaufenden Parallel- und Konsekutivreaktionen zu ziehen. So setzt in Abbildung 5.5 (f) die Bildung von $C_{12}^=$ aus zwei Hexenen bereits bei sehr kleinen Umsätzen von n -Hexen ein. Da lineare Dodecene den Modellannahmen zufolge nicht durch Dimerisierung gebildet werden können, sondern nur durch PCP-Branching von verzweigten $C_{12}^=$ -Olefinen, ist bereits bei kleinen Umsätzen von einem Isomerisierungsgleichgewicht zwischen den $C_{12}^=$ -Olefinen auszugehen. Dies leitet sich aus den näherungsweise konstanten Verhältnissen von linearen Olefinen, Monomethyl- und Dimethyl- olefinen in Abbildung 5.5 (f) ab.

Durch Cracking von $C_{12}^=$ -Olefinen bilden sich $C_7^=$, $C_8^=$ und $C_9^=$ -Olefine in den Abbildungen 5.5 (a) bis (c) als Zwischenprodukte. Dies entspricht den von Abbot und Wojciechowski vorgeschlagenen Reaktionswegen für das Cracking und die Isomerisierung von 1-Hexen [2]. Hierbei ist anhand des mit steigender Kohlenstoffanzahl sinkenden Molanteils und jeweils früheren Erreichen eines Maximums die mit ansteigender Kohlenstoffanzahl zunehmende Reaktivität von Olefinen erkennbar [39]. Die Reaktionspfade zur Bildung von $C_7^=$ - $C_9^=$ -Olefinen aus Dodecenen laufen im Modell als Parallelreaktionen ab. Heptene entstehen daraus in den Abbildungen 5.5 (a) bis (c), aufgrund der vergleichsweise niedrigsten Reaktivität für weitere Konsekutivreaktionen, mit dem höchsten Molanteil.

Die in den Abbildungen 5.5 (d) und (e) aufgeführten $C_{10}^=$ und $C_{11}^=$ -Olefine können nur durch Konsekutivreaktionen von Crackingprodukten entstehen. Hierzu denkbar ist beispielsweise ein Reaktionsweg von zwei Hexenen zu $C_{12}^=$, die weiter zu $C_7^=$ und $C_5^=$ cracken. Aus der erneuten Dimerisierung von zwei $C_5^=$ ist die Bildung von $C_{10}^=$ möglich.

In Folge dessen erhält man in Abbildung 5.5 (d) bei kleinen Umsätzen einen S-förmigen Verlauf für den Molanteil der $C_{10}^=$ -Olefine. Der S-förmige Verlauf für die $C_{11}^=$ -Olefine in Abbildung 5.5 (e) ist aufgrund des vergleichsweise niedrigen Molanteils geringer ausgeprägt. Zusammenfassend werden die von Abbot und Wojciechowski vorgeschlagenen Reaktionswege über Dimerisierung und anschließendes Cracking auch aus der Auswertung der Molenströme der $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine erhalten [2, 3]. Jedoch sind die in Abbildung 5.5 gezeigten Verläufe nicht durch experimentelle Daten gedeckt, sondern aufgrund der Vielzahl von Isomeren nur durch die Modellierung zugänglich.

5.7 Diskussion der Ergebnisse zum Cracking von Hexen

Das Cracking von 1-Hexen auf ZSM-5 wird in den Abschnitten 5.2 bis 5.6 nach dem Single-Event-Ansatz beschrieben. Die Komplexität der ablaufenden Elementarreaktionen wird dabei über ein entsprechend der in Kapitel 2 beschriebenen Vorgehensweise erstelltes Reaktionsnetzwerk in das kinetische Modell integriert. Hierbei geben Einschränkungen der Reaktionsmöglichkeiten im Vergleich zur freien Gasphasenchemie den Einfluss des Katalysators ZSM-5 auf das Produktspektrum des Crackings von Olefinen wieder.

Die in Abschnitt 5.5.1 getroffenen Annahmen hinsichtlich der berücksichtigten Reaktionsmöglichkeiten sowie des Ausschlusses von Molekülen mit hohem Verzweigungsgrad oder quartären Kohlenstoffatomen beruhen auf den experimentellen Beobachtungen von Abbot und Wojciechowski [2, 3]. Jedoch erscheint auch denkbar, dass diese Moleküle als Intermediate innerhalb der Zeolithporen trotzdem entstehen und von Abbot und Wojciechowski nicht detektiert werden, weil diese weiterreagieren, bevor sie die Kanäle von ZSM-5 verlassen.

Haag et al. geben die Diffusionskoeffizienten von linearen Hexenen, 3-Methylpentenen sowie 2,2-Dimethylbutenen in ZSM-5 zu $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ beziehungsweise $7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ an [39]. Anhand dieser Werte ist nicht auszuschließen, dass das Olefin mit dem quartären Kohlenstoffatom zwar als Intermediat gebildet wird, jedoch aufgrund des um Zehnerpotenzen niedrigeren Diffusionskoeffizienten eine höhere Verweilzeit in den Zeolithporen besitzt und somit abreagiert, bevor es aus dem Zeolithen heraus diffundiert.

Im Modell schließt man diese in Abschnitt 5.5.1 beschriebenen Reaktionswege über sterisch anspruchsvolle Moleküle aus dem Reaktionsnetzwerk aus. Somit werden Olefine, die experimentell nicht detektiert werden, auch nicht im Modell gebildet. Jedoch erscheint anhand der vorliegenden experimentellen Daten keine Aussage möglich, ob diese sterisch anspruchsvollen Moleküle auf ZSM-5 nicht trotzdem als Intermediate vorliegen können.

Des Weiteren werden gemäß Abschnitt 5.5.1 nur Dimerisierungspfade über sekundäre Edukt- und Produktcarbeniumionen zugelassen. In Folge dessen ist das Cracking von tertiären Edukt- zu sekundären Produktcarbeniumionen im Modell eine irreversible Reaktion. Diese Annahme begründet sich aus der Bestimmung kinetischer Parameter heraus. Hierbei zeigt sich, dass andernfalls im Modell ein deutlich zu hoher Anteil an $\text{C}_7^{\text{=}}\text{-C}_{12}^{\text{=}}$ -Olefinen erhalten wird.

Bei 350°C begünstigt die Gleichgewichtslage die Bildung langkettiger Olefine aus kurzkettigen, sofern ein freies Gasphasengleichgewicht zwischen diesen betrachtet wird. Nach Abbot und Wojciechowski werden $\text{C}_7^{\text{=}}\text{-C}_{12}^{\text{=}}$ -Olefine jedoch experimentell nur in geringen Mengen detektiert [2]. Dies spricht abermals gegen die Einstellung einer Produktzusammensetzung wie im Gasphasengleichgewicht sondern für eine sterische Hinderung einzelner Reaktionspfade durch den Zeolithen, weshalb diese im Modell aus dem Reaktionsnetzwerk ausgeschlossen werden.

Betrachtet man die Reihenfolge der aus der Modellierung in Tabelle 5.2 erhaltenen SE-Geschwindigkeitskonstanten, so ist $\tilde{k}_{CR}(s;p)$ größer als $\tilde{k}_{CR}(s;s)$. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da in der Literatur für eine Reaktionsfamilie ein Anstieg der SE-Geschwindigkeits-

konstanten beschrieben wird, wenn stabilere Carbeniumionen beteiligt sind [53, 67, 70]. Für die SE-Geschwindigkeitskonstanten $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ und $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ sowie $\tilde{k}_{PCP}(s; s)$ und $\tilde{k}_{PCP}(t; s)$ in Tabelle 5.2 ist diese Reihenfolge jeweils gegeben.

Auch anhand des systematisch zu niedrigen Massenanteils von Propen in Abbildung 5.3 (a) ist zu vermuten, dass die SE-Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ zu niedrig ist. Propen ist das einzige Olefin, das über $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ direkt aus Hexenen gebildet werden kann [19]. Im Gegensatz dazu ist bei allen anderen Olefinen eine Dimerisierung des Feeds und anschließendes Cracking erforderlich. Somit muss ein zu geringer Wert der SE-Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ in einem systematisch zu niedrigen Massenanteil von Propen resultieren. Jedoch ist durch die mit circa 0,5 Massenprozent relativ kleine systematische Abweichung bei Propen nicht davon auszugehen, dass $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ im kinetischen Modell mit einem deutlich zu niedrigen Wert bestimmt wird.

Dabei ist $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ über die Gleichgewichtsbetrachtung in Abschnitt 5.4.1 mit der SE-Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung verknüpft, weshalb ein höherer Wert für diesen Parameter direkt in einem größeren Anteil an $C_7^=-C_{12}^=-$ Olefinen im Produktspektrum resultiert. In Folge dessen kann der verglichen mit $\tilde{k}_{CR}(s; p)$ zu niedrige Wert von $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ aus zu vielen im Reaktionsnetzwerk berücksichtigten Dimerisierungspfaden resultieren, die für ein größeres $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ mehr $C_7^=-C_{12}^=-$ Olefine bilden würden. In Anbetracht der nach Abbot und Wojciechowski vorliegenden Daten erscheint ein Ausschluss von weiteren Dimerisierungspfaden aus dem Reaktionsnetzwerk jedoch nicht sinnvoll zu begründen.

Die Dimerisierung wird im Modell als ER-Mechanismus modelliert, um die Dimerisierung als Rückreaktion des Crackings aufzufassen, bei dem das abgespaltene Olefin gasförmig frei wird. Zwar wäre auch die Annahme eines LH-Mechanismus denkbar, bei dem beide Edukte der Dimerisierung am Zeolithen adsorbiert sind. Jedoch liegen nur Parameter für die Adsorptionsschritte eines Olefins zu einem Carbeniumion vor, nicht aber für die Adsorption des zweiten an der Dimerisierung beteiligten Olefins [55]. Für einen LH-Mechanismus müsste hingegen die Adsorption eines Olefins an einem mit einem Carbeniumion besetzten aktiven Zentrum auf dem Zeolithen erfolgen, wofür keine thermodynamischen Daten verfügbar sind. In Anbetracht dessen erscheint die Modellierung als ER-Mechanismus eine sinnvolle Annahme, da somit die verfügbaren Adsorptionsparameter nach Nguyen et al. in das Modell eingebaut werden können [55].

Zur Beschreibung der Physisorption bestimmen Nguyen et al. bei 1-Olefinen und 2/3/4-Olefinen unterschiedliche Korrelationen für Enthalpie und Entropie [55]. Gemäß Abschnitt 5.5.3 wird als Modellannahme die Physisorption aller Olefine durch die von Nguyen et al. für 1-Olefine vorgeschlagenen Parameter wiedergegeben. Führt man die Unterscheidung zwischen 1-Olefinen und 2/3/4-Olefinen im Modell durch, so würde man im Produktspektrum durch die Modellierung mehr 3-Methylpentene als 2-Methylpentene erhalten. Dies wäre konträr zu dem in den Abbildungen 5.4 (a) und (b) gezeigten experimentellen Produktspektrum nach Abbot und Wojciechowski [2].

Die Annahme, die Physisorption nur über die Korrelationen für 1-Olefine zu beschreiben,

resultiert somit aus der Bestimmung kinetischer Parameter heraus, da andernfalls die Reaktionsgeschwindigkeiten der verzweigten $C_6^=$ -Olefine nicht dem Experiment entsprechend wiedergegeben werden. Hierbei ist zu beachten, dass Nguyen et al. zur Bestimmung der Korrelationen nur die Physisorption linearer Olefine betrachten [55]. Im Modell hingegen muss die Physisorption linearer und verzweigter Olefine wiedergegeben werden, wofür sich die Korrelationen für 1-Olefine besser eignen und die von Nguyen et al. getroffene Unterscheidung als Modellannahme fallen gelassen wird.

Die Protonierung eines Olefins resultiert nach Nguyen et al. in der Bildung eines Alkoxids [55]. Ob Carbeniumionen oder Alkoxide die Intermediate beim Cracking von Olefinen bilden, ist in der Literatur nicht abschließend geklärt [44, 75]. Theoretische Berechnungen von Boronat und Corma deuten beispielsweise auf Alkoxide hin, obwohl hierbei auch *tert*-Butyl-Carbeniumionen als Intermediate identifiziert werden [15]. Kazansky et al. schlussfolgern, dass Alkoxide die stabilen Intermediate auf Zeolithen darstellen, Carbeniumionen hingegen als hochenergetische Übergangszustände auftreten [45]. Die nach dem Single-Event-Ansatz hergeleiteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch für Carbeniumionen wie Alkoxide als Intermediate gleichermaßen gültig [70]. Sowohl für Carbeniumionen als auch für Alkoxide werden dieselben Schlussfolgerungen hinsichtlich der Reaktivität erhalten, weshalb in beiden Fällen Reaktionspfade über die Aktivierung tertiärer Kohlenstoffatome schneller ablaufen als über sekundäre [71]. In Folge dessen muss durch die Modellierung keine Aussage über die Art des Intermediats getroffen werden.

In Abschnitt 5.4.4 wird die Annahme eines Gleichgewichts zwischen Doppelbindungsisomeren beschrieben. Dabei ist anhand von Abbildung 5.2 (d) ersichtlich, dass diese Annahme für 3-Methylpentene bei *n*-Hexenumsätzen kleiner circa 20 % nicht erfüllt ist. Dies schlägt sich auch in der Modellierung des Produktspektrums der 3-Methylpentene in Abbildung 5.4 (b) nieder, weswegen hier bei kleinen Umsätzen systematische Abweichungen zwischen Experiment und Modell auftreten.

Die Bestimmung kinetischer Parameter zur Beschreibung der Doppelbindungsisomerie als Alternative zur Gleichgewichtsbedingung erscheint kaum möglich, da diese höchstens in Abbildung 5.4 (b) im Bereich bis 20 % Umsatz erfolgen könnte. Auch könnte das Konzept des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts nicht zur Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abschnitt 5.2 angewandt werden, sofern kein Protonierungsgleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren vorliegen würde.

Jedoch ist anhand der Abbildungen 5.3 und 5.4 ersichtlich, dass aus der Modellannahme von Gleichgewicht zwischen Doppelbindungsisomeren heraus nur für die 3-Methylpentene Abweichungen resultieren und hier auch nur bei kleinen Umsätzen des Feeds. Ansonsten erweist sich die Annahme als über den gesamten Umsatzbereich gültig und liefert gute Übereinstimmungen zwischen Experiment und Modell.

Gemäß den in Abschnitt 5.5.2 vorgestellten experimentellen Beobachtungen wird die Bildung von Ethen im Modell nur auf zwei von den beiden *n*-Pentenen ausgehenden Reaktionspfade bezogen. Hierbei ist das Cracking zu Propen und Ethen ferner als irreversible Reaktion implementiert, da primäre Carbeniumionen als Edukte im Reaktionsnetzwerk nach Kapitel 2

ausgeschlossen werden. Auch andere Dimerisierungen mit Ethen als Edukt werden somit im Reaktionsnetzwerk nicht betrachtet, da diese ebenfalls zwingend über primäre Carbeniumionen verlaufen.

Dies begründet sich in der deutlich niedrigeren Reaktivität von Ethen verglichen mit größeren Olefinen [36]. Auch aufgrund der vergleichsweise sehr niedrigen Bildungsgeschwindigkeit von Ethen, was an dessen Anteil am Produktspektrum in Abbildung 5.3 (a) erkennbar ist, erscheinen diese Annahmen zur Reaktivität von Ethen gerechtfertigt.

Schwer zu quantifizieren ist die Genauigkeit der im Modell verwendeten Schätzwerte für thermodynamische Daten nach Benson et al., die in Abschnitt 4.2 näher erläutert werden [12]. Für kleine Olefine bis zu einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen werden die Schätzwerte nach Benson et al. explizit nicht verwendet. Hier zeigt ein Vergleich mit experimentellen Daten, dass Gleichgewichtszusammensetzungen zwar mit den Gibbs'schen Energien aus Tabelle 4.1 sehr gut wiedergegeben werden, wie in den Abbildungen 5.3 und 5.4 anhand der Gleichgewichtsmolanteile von Doppelbindungsisomeren für Olefine bis $C_6=$ gut zu erkennen ist. Jedoch liefern die Schätzwerte nach Benson et al. deutlich schlechtere Übereinstimmungen, weshalb diese in der Modellierung nicht verwendet werden, sofern Daten nach Tabelle 4.1 verfügbar sind.

Da experimentell vermessene thermodynamische Daten für Olefine ab $C_7=$ nur in Einzelfällen und nicht temperaturabhängig zur Verfügung stehen, erscheint die Verwendung von Schätzwerten, wie den in Abschnitt 4.2 beschriebenen nach Benson et al., die einzige Möglichkeit die Thermodynamik dieser Olefine zu modellieren [12]. Jedoch ist eine Bewertung der nach Benson et al. abgeschätzten Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur anhand der experimentellen Daten von Abbot und Wojciechowski kaum möglich [2].

Allerdings nimmt die Genauigkeit der Gruppentheorie nach Benson et al. mit zunehmender Molekülgröße zu. Die Gruppentheorie basiert auf der Additivität von Stoffdaten einzelner Gruppen und unterliegt somit der Annahme, dass die einzelnen Gruppen sich gegenseitig nicht beeinflussen [12]. Diese Annahme ist bei großen Molekülen eher erfüllt als bei kleinen, da die einzelnen Gruppen weiter voneinander entfernt sind. Deshalb ist anzunehmen, dass die Schätzwerte mit zunehmender Molekülgröße genauer werden.

Die Verwendbarkeit der experimentellen Daten von Abbot und Wojciechowski zur kinetischen Modellierung wird erreicht, indem ein Zusammenhang zwischen dem Umsatz von n -Hexen und dem Verhältnis von Katalysatormasse zu Eingangsmolenstrom des Feeds angenommen wird. Dieses Vorgehen ist in Abschnitt 5.1 beschrieben. Hierdurch verlieren zwar die Absolutwerte der kinetischen Parameter aus Tabelle 5.2 ihre Aussagekraft, da die Absolutwerte nicht durch experimentelle Daten gedeckt sind. Die Verhältnisse der einzelnen SE-Geschwindigkeitskonstanten untereinander erlauben jedoch mechanistische Rückschlüsse auf die ablaufenden Reaktionen, die zum experimentell beobachteten Produktspektrum führen. Hierbei ist das von Abbot und Wojciechowski vermessene Produktspektrum, das über dem Umsatz von n -Hexen angegeben wird, nicht von einer Desaktivierung des Zeolithen überlagert [2, 13, 47].

Anhand der in Abbildung 5.5 aufgetragenen Molenströme der $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine wird ersichtlich, dass die Modellierung die von Abbot und Wojciechowski vorgeschlagenen Reaktionswege für Dimerisierung von $C_6^=$ und anschließendem Cracking eines $C_{12}^=$ -Olefins wiedergibt [2, 3]. Diese Reaktionswege sind in Abschnitt 5.5.1 erläutert. Auch der in der Literatur beschriebene Anstieg der Reaktivität mit steigender Kohlenstoffanzahl wird vom Modell erfasst [19].

Der Single-Event-Ansatz ist somit geeignet, die Komplexität der auf ZSM-5 ablaufenden Elementarreaktionen mit der hohen Anzahl an zu berücksichtigenden Spezies durch die in Abschnitt 5.6.2 vorgestellten kinetischen Parameter wiederzugeben. Hierzu werden insgesamt 1188 geschwindigkeitsbestimmende Schritte sowie 593 Olefine berücksichtigt. Der Vorteil des Single-Event-Ansatzes liegt dabei in der geringen Anzahl an Geschwindigkeitskonstanten, die nach Tabelle 5.2 aus den experimentellen Daten zu bestimmen sind.

Die Verwendung einer geringen Anzahl kinetischer Parameter verbessert hierbei die numerische Stabilität der Optimierungsroutine zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten aus experimentellen Daten. Trotzdem wird in den Abbildungen 5.3 und 5.4 das gesamte Produktspektrum von 20 einzelnen Olefinen sowie den zusammengefassten $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen durch die kinetische Modellierung abgebildet. Dies belegt die Anwendbarkeit des Single-Event-Ansatzes zur Beschreibung von Cracking und Isomerisierung auf ZSM-5.

6 Modellierung des Crackings von 1-Penten nach dem Single-Event-Ansatz

In Anlehnung an die in Kapitel 5 vorgestellte Herangehensweise zur kinetischen Modellierung des Crackings von 1-Hexen auf ZSM-5 wird der Single-Event-Ansatz im Folgenden auf das Cracking von 1-Penten angewandt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 5 betrachteten experimentellen Daten aus der Literatur werden die Experimente zum Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 vom Lehrstuhl II für Technische Chemie der Technischen Universität München durchgeführt.

6.1 Experimentelle Daten für das Cracking von 1-Penten

Verwendet wird ein isothermer Rohrreaktor, der aus einem Festbett mit Katalysatorkorngrößen von $400\ \mu\text{m}$ bis $500\ \mu\text{m}$ besteht. Die Isothermie im Reaktor wird durch Verdünnung des Katalysators mit SiC sowie Inertisierung des Feeds mit Stickstoff erreicht. Dabei wird die Reinheit des verwendeten 1-Penten mit 99,9% angegeben. Das Si-zu-Al-Verhältnis des Katalysators liegt bei 90, wobei die Anzahl aktiver Zentren zu $0,135\ \text{mol}/\text{kg}_{\text{kat}}$ bestimmt wird.

Zur Analyse des Produktgemisches verwendet man einen Gaschromatographen in Verbindung mit einem Flammenionisationsdetektor. Durch diesen Aufbau wird für die Pentene eine Auftrennung in alle einzelnen Isomere erreicht. Bei den Butenen hingegen werden aufgrund der Trenneigenschaften der verwendeten Chromatographiesäule Isobuten und 1-Buten nicht unterschieden, weshalb diese nur als zusammengefasster Molenstrom am Reaktorausgang detektierbar sind. Auch die Hexene werden nicht in die jeweiligen Isomere aufgetrennt, sondern zusammengefasst angegeben. Dies begründet sich einerseits in der Vielzahl an einzelnen Peaks im Chromatogramm für die 19 Isomere der Hexene sowie andererseits in den kleinen Peakflächen, die aus den geringen Molenströmen resultieren.

Als Nebenprodukte des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 werden Pentan, Cyclopentan, Cyclopenten, Methylcyclopenten sowie Aromaten detektiert. Zur Modellierung werden die

Molenströme dieser Nebenprodukte zu den Molenströmen der Komponente hinzugerechnet, aus der diese Nebenprodukte gebildet werden. Somit addiert man die Molenströme von Pentan, Cyclopentan und Cyclopenten zu dem Molenstrom der linearen Pentene und die Molenströme von Methylcyclopenten und Aromaten zu den $C_6=C_{12}$ -Olefinen. Da Nebenprodukte bei den gewählten experimentellen Bedingungen, wie in Abbildung A.1 im Anhang gezeigt, nur in geringen Mengen auftreten, erscheint diese Annahme gerechtfertigt.

6.1.1 Untersuchte Reaktionsbedingungen

Um kinetische Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 zu bestimmen, werden Datenpunkte für eine Reihe von relevanten Reaktionsbedingungen vermessen. Hierzu variiert man den Volumenstrom im Reaktor, den Partialdruck des Feeds sowie die Temperatur. Unterschiedliche Reaktordrücke sind an der verwendeten Anlage nicht einstellbar, da am Reaktorauslass keine Druckregelung vorhanden ist.

Aus einer Untersuchung von Stofftransportlimitierungen resultiert, dass diese ab Volumenströmen von circa 300 nml/min ausgeschlossen werden können. Somit werden für die Messreihen Volumenströme von 300 nml/min sowie 400 nml/min verwendet. Hierbei erachtet man zwei unterschiedliche Volumenströme als ausreichend, um daraus resultierende Effekte zu erfassen.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck an 1-Penten im Feed wird an drei verschiedenen Messpunkten untersucht. Aufgrund des Druckverlusts im Reaktor liegen je nach Volumenstrom unterschiedliche Drücke am Reaktoreinlass vor. Dabei beträgt der Reaktorvordruck bei 300 nml/min und 400 nml/min jeweils 1,16 bar beziehungsweise 1,23 bar. Um somit bei den unterschiedlichen Reaktorvordrücken dieselben Partialdrücke an 1-Penten zu erhalten, wird der in Volumenprozent eingestellte Anteil an 1-Penten im Feed jeweils angepasst.

Die Messungen erfolgen bei Partialdrücken von 10,8 mbar, 42,7 mbar sowie 70,3 mbar. Daraus ergeben sich beim niedrigsten Partialdruck für die Volumenströme von 300 nml/min und 400 nml/min jeweils 0,93 vol% beziehungsweise 0,88 vol% als Anteil an 1-Penten im Feed. Ein niedrigerer Wert für die Volumenprozent an 1-Penten im Feed wird hierbei aufgrund der Messgenauigkeit nicht als sinnvoll erachtet. Messungen bei höheren Partialdrücken werden nicht durchgeführt, da die Validierung der verwendeten Anlage bei 3 vol% erfolgt. Der höchste angefahrne Partialdruck von 70,3 mbar entspricht dabei 6,06 vol% von 1-Penten im Feed.

Für den Temperaturbereich wird eine Obergrenze von 733 K festgesetzt, da sich die experimentell beobachteten Reaktionsordnungen für Ethen und Butene bei höheren Temperaturen

ändern. Demnach variiert man die Reaktortemperatur in 10 K-Schritten in einem Bereich von 693 bis 733 K. Um eine detailliertere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit beim Cracking von 1-Penten zu ermöglichen, werden ferner niedrigere Temperaturen von 633 K, 653 K und 673 K angefahren. Da man im Bereich von 633 bis 673 K für alle Partialdrücke und beide Volumenströme dieselbe Temperaturabhängigkeit erwartet, werden diese Parameter für die Messungen im niedrigeren Temperaturbereich nicht variiert. Somit wählt man den mittleren Partialdruck von 42,7 mbar sowie den höchsten Volumenstrom von 400 nml/min aus.

Bei den einzelnen Messreihen verwendet man Katalysatoreinwaagen zwischen 25 mg und 363 mg, sodass im Reaktor Umsätze zwischen 2,6 % und 55 % erzielt werden. Hierbei erscheinen kleine Katalysatoreinwaagen aufgrund der Genauigkeit der Einwaage nicht zielführend. Höhere Umsätze hingegen werden nicht angefahren, um Effekte durch Nebenreaktionen gering zu halten.

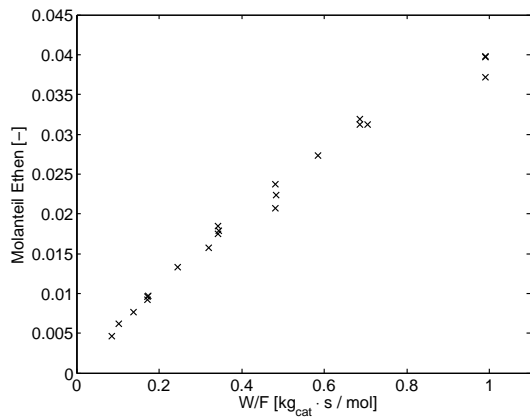
Der aufgenommene Datensatz erlaubt somit die Bestimmung kinetischer Parameter über einen weiten Bereich an Reaktionsbedingungen. Hierbei werden insgesamt acht Temperaturen, drei Partialdrücke des Feeds und zwei Volumenströme experimentell abgedeckt.

6.1.2 Reproduktionsmessungen für eine experimentelle Bedingung

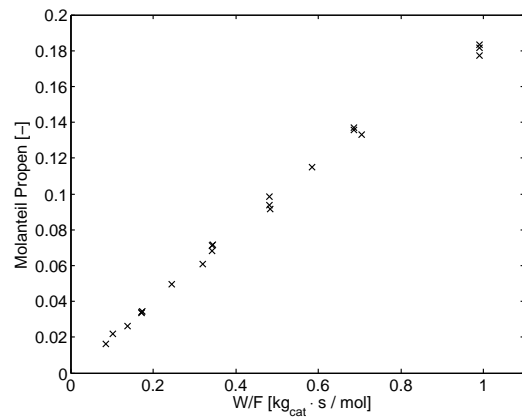
Um den in den Experimenten auftretenden Messfehler abzuschätzen, werden für eine Bedingung Reproduktionsmessungen durchgeführt. Hierfür wählt man den höchsten Volumenstrom von 400 nml/min, den mittleren Partialdruck von 42,7 mbar sowie mit 693 K eine Temperatur aus der Mitte des experimentell abgedeckten Bereichs aus. Bei dieser Bedingung sind alle Hauptkomponenten beim Cracking von 1-Penten in nennenswerten Mengen im Produktspektrum vorhanden.

Für jeden Datenpunkt in Abbildung 6.1 wird eine Katalysatoreinwaage vermessen. Einzelne Punkte in Abbildung 6.1 werden dabei dreimal reproduziert, wobei alle zu dieser experimentellen Bedingung verfügbaren Punkte aufgetragen werden.

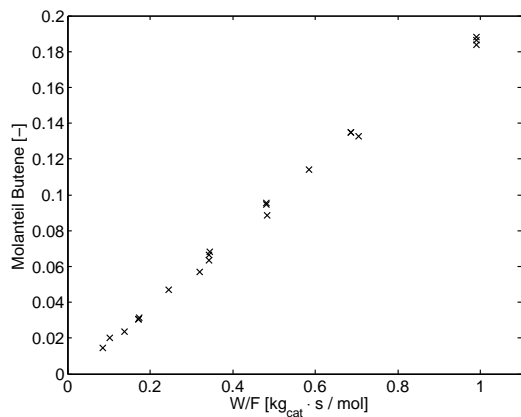
6. Modellierung des Crackings von 1-Penten nach dem Single-Event-Ansatz



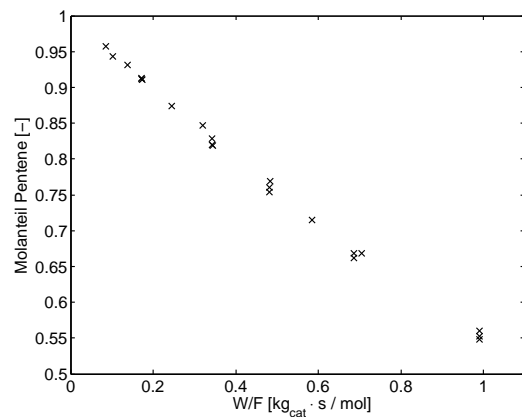
6.1 (a) Ethen



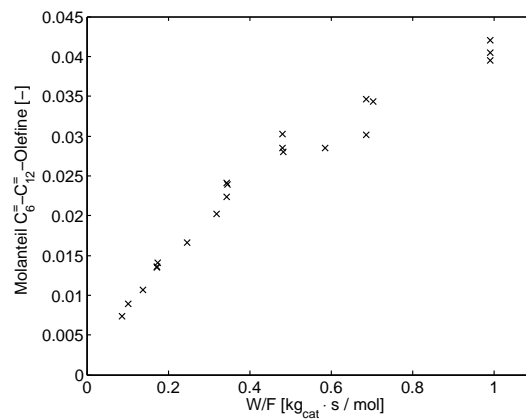
6.1 (b) Propen



6.1 (c) Butene



6.1 (d) Pentene



6.1 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 6.1: Reproduktionsmessungen für 693 K Reaktortemperatur, 42,7 mbar Partialdruck von 1-Penten im Feed und 400 nml/min Volumenstrom für (a) Molanteil von Ethen, (b) Molanteil von Propen, (c) Molanteil der Butene, (d) Molanteil der Pentene und (e) Molanteil der $C_6=C_{12}$ -Olefine über der modifizierten Verweilzeit

Anhand von Abbildung 6.1 zeigt sich, dass eine gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten gegeben ist. Dabei ergeben die einzelnen Messpunkte für die Molanteile der Hauptkomponenten jeweils einen kontinuierlichen Verlauf.

Für den Molanteil von Ethen in Abbildung 6.1 (a) belaufen sich die Abweichungen zwischen den einzelnen Messpunkten auf maximal 0,3 mol%. Der Molanteil von Propen in Abbildung 6.1 (b) weist eine maximale Abweichung zwischen Messpunkten bei der gleichen Katalysatormasse von 0,6 mol% auf. Für Butene wird in Abbildung 6.1 (c) circa dieselbe Abweichung erhalten. Bei den Pentenen in Abbildung 6.1 (d) hingegen weichen zwei Messpunkte um maximal 1,5 mol% voneinander ab. Dieser höhere Wert ist jedoch im Kontext der größeren Absolutwerte für den Molanteil der Pentene zu sehen. Für die $C_6=C_{12}$ -Olefine ergibt sich aus Abbildung 6.1 (e) eine maximale Abweichung von 0,4 mol% zwischen zwei Messpunkten. Die Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten ist somit durch Abbildung 6.1 belegt. Die zwischen einzelnen Messpunkten auftretenden Abweichungen sind gering, weshalb der Datensatz gut für die Modellierung geeignet erscheint.

6.1.3 Isomerisierungsgleichgewichte in den experimentellen Daten

Aus einer Auswertung des Verlaufs der Molanteile aller Pentenisomere über dem Umsatz folgt, dass sich die Isomerisierungsreaktionen für die Pentene im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies gilt für den gesamten im Datensatz untersuchten Temperaturbereich zwischen 633 und 733 K. Hierbei weisen die Pentenisomere einen über dem Umsatz nahezu konstanten Molanteil auf. In Abbildung 6.2 sind die Molanteile der einzelnen Pentenisomere bei der niedrigsten sowie der höchsten vermessenen Temperatur dargestellt.

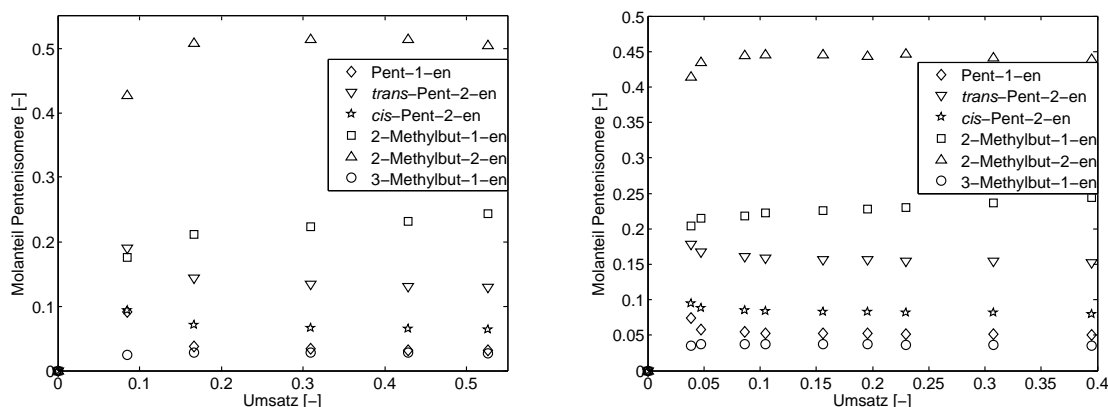


Abbildung 6.2: Experimentelle Molanteile der Pentenisomere am Gesamtmolenstrom der Pentene über dem Umsatz bei 633 K (links) sowie 733 K (rechts)

Hierbei zeigt sich in Abbildung 6.2 ein konstanter Verlauf der Molanteile für die jeweiligen Pentenisomere. Einzig bei den kleinsten Umsätzen im Reaktor ist der Gleichgewichtswert für die Isomerisierung noch nicht vollständig eingestellt. Jedoch befinden sich die Molanteile der jeweiligen Pentenisomere hier bereits nahe am Gleichgewichtswert.

Die Gleichgewichtseinstellung bei der höheren Temperatur von 733 K erfolgt in Abbildung 6.2 rechts schneller als bei 633 K, da Isomerisierungsreaktionen durch einen Temperaturanstieg beschleunigt werden. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird in Abbildung 6.2 auch am Molanteil von 1-Penten deutlich. Das Feed besteht mit einer Reinheit von 99,9 % aus 1-Penten, jedoch befindet sich der Molanteil von 1-Penten selbst bei den niedrigsten Umsätzen in Abbildung 6.2 nahe am Gleichgewichtswert.

In Tabelle 6.1 werden die Molanteile der Pentenisomere aus Abbildung 6.2 mit den aus thermodynamischen Daten nach Kapitel 4 berechneten Gleichgewichtsmolanteilen verglichen [5]. Dies wird für die beiden Temperaturen aus Abbildung 6.2 durchgeführt, wobei die Berechnung von Gleichgewichten analog zu Abschnitt 4.4 erfolgt.

Tabelle 6.1: Berechnete Gleichgewichtsmolanteile der Pentenisomere bei 633 K und 733 K

Gleichgewichtsmolanteil [-]	633 K	733 K
Pent-1-en	0,025	0,038
<i>cis</i> -Pent-2-en	0,084	0,105
<i>trans</i> -Pent-2-en	0,096	0,112
2-Methybut-1-en	0,217	0,231
2-Methybut-2-en	0,546	0,470
3-Methybut-1-en	0,032	0,044

Aus Tabelle 6.1 ergibt sich, dass die in Abbildung 6.2 dargestellten Molanteile der Pentenisomere dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen und ein Isomerisierungsgleichgewicht vorliegt. Die berechneten Gleichgewichtsmolanteile weichen dabei maximal um 0,04 von den experimentellen Werten aus Abbildung 6.2 ab.

Auch die Butenisomere befinden sich untereinander im Isomerisierungsgleichgewicht. Hierbei

sind jedoch, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, experimentelle Daten für Isobuten und 1-Buten nur als zusammengefasster Wert verfügbar. Der experimentell bestimmte Molanteil der Butenisomere ist in Abbildung 6.3 ebenfalls für die niedrigste sowie höchste experimentell vermessene Temperatur über dem Umsatz aufgetragen.

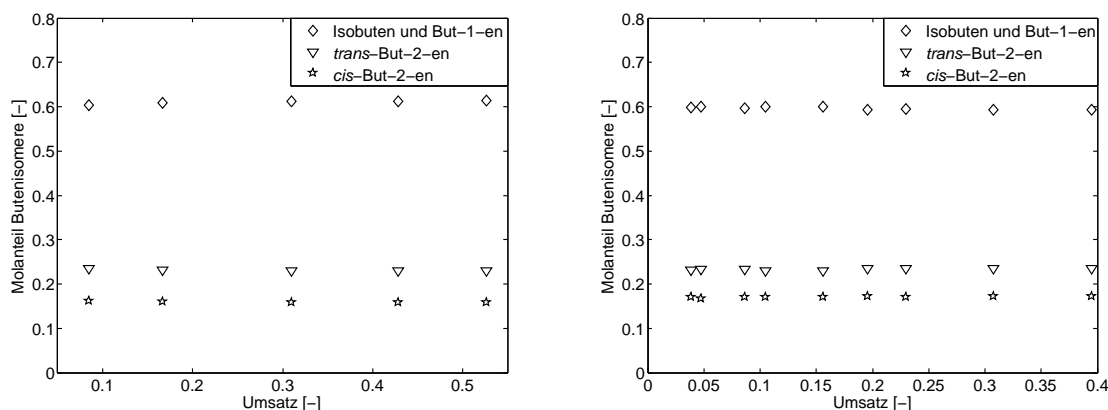


Abbildung 6.3: Experimentelle Molanteile der Butenisomere am Gesamtmolenstrom der Butene über dem Umsatz bei 633 K (links) sowie 733 K (rechts)

Anhand des konstanten Verlaufs ist auch für die Butene von einem Isomerisierungsgleichgewicht auszugehen, obwohl eine Auftrennung von Isobuten und 1-Buten mit der verwendeten Analytik nicht möglich ist. Hierbei ist jedoch anzunehmen, dass ein über der Verweilzeit konstanter Molanteil von 2-Butenen nur erhalten werden kann, sofern sich auch Isobuten und 1-Buten mit *cis*- und *trans*-2-Buten im Gleichgewicht befinden.

Des Weiteren entsprechen auch die aus den thermodynamischen Daten nach Kapitel 4 berechneten Molanteile der Butenisomere den in Abbildung 6.3 gezeigten Verhältnissen. Hierbei erhält man bei 633 K für *cis*- und *trans*-But-2-en als berechnete Gleichgewichtsmolanteile 0,149 beziehungsweise 0,237 und bei 733 K entsprechend 0,161 beziehungsweise 0,243.

Zudem sind bei einer Temperatur von 693 K die Molanteile der einzelnen Hexenisomere aufgeschlüsselt verfügbar. Es werden jedoch nur die Isomere aufgeführt, für die die Peakflächen im Chromatogramm des Gaschromatographen eindeutig auswertbar sind. Abbildung 6.4 zeigt die Molanteile dieser detektierbaren Hexenisomere über dem Umsatz.

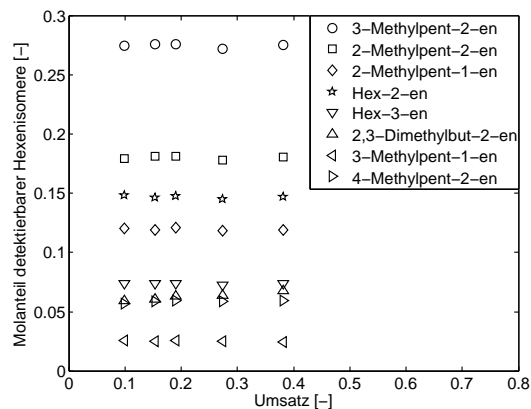


Abbildung 6.4: Experimentelle Molanteile detektierbarer Hexenisomere am Gesamtmolenstrom der Hexene über dem Umsatz bei 693 K

Anhand der konstanten Verläufe der einzelnen Isomere in Abbildung 6.4 ist auch bei den Hexenen ein Isomerisierungsgleichgewicht belegbar. Ein Vergleich mit aus thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtsmolanteilen für die Hexenisomere in Tabelle 6.2 deutet abermals darauf hin, dass diese konstanten Molanteile aus Abbildung 6.4 dem Isomerisierungsgleichgewicht entsprechen. Dabei beziehen sich die Gleichgewichtsmolanteile in Tabelle 6.2 auf die Gleichgewichtseinstellung unter allen Hexenisomeren und nicht nur auf die in Abbildung 6.4 dargestellten.

Tabelle 6.2: Berechnete Gleichgewichtsmolanteile der Hexenisomere bei 693 K

Gleichgewichtsmolanteil [-]	693 K
3-Methylpent-2-en	0,197
2-Methylpent-2-en	0,254
2-Methylpent-1-en	0,138
Hex-2-en	0,090
Hex-3-en	0,031
2,3-Dimethylbut-2-en	0,067
3-Methylpent-1-en	0,016
4-Methylpent-2-en	0,074

Die in Tabelle 6.2 aufgeführten berechneten Gleichgewichtsmolanteile der Hexenisomere weichen teilweise von den experimentell erhaltenen Werten in Abbildung 6.4 ab. Hier treten beim Gleichgewichtsmolanteil Abweichungen von bis zu 0,08 für 3-Methylpent-2-en und 2-Methylpent-2-en sowie von bis zu 0,06 für Hex-2-en und Hex-3-en auf. Für die übrigen Hexenisomere wird der experimentell erhaltene Gleichgewichtsmolanteil durch die Berechnung vergleichsweise gut wiedergegeben.

Somit ist anhand der experimentellen Daten ein Isomerisierungsgleichgewicht für Butene, Pentene und Hexene belegbar. Für Olefine mit einer höheren Kohlenstoffanzahl wird basierend von diesem Ergebnis ebenfalls davon ausgegangen, dass alle Isomere sich untereinander im Gleichgewicht befinden. Dies begründet sich in der mit zunehmender Kohlenstoffanzahl ansteigenden Reaktivität von Olefinen [19].

Für die kinetische Modellierung des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 resultiert hieraus, dass Isomerisierungsreaktionen im gewählten Temperaturbereich durch Gleichgewichtskonstanten beschreibbar sind. Geschwindigkeitskonstanten für die in Abschnitt 1.1 aufgeführten Isomerisierungsreaktionen müssen somit nicht aus den experimentellen Daten bestimmt werden, wodurch die Anzahl kinetischer Parameter im Modell signifikant reduziert wird.

6.2 Reaktionsnetzwerk für 1-Penten auf ZSM-5

Das Reaktionsnetzwerk, auf dem das kinetische Modell des Crackings von 1-Penten basiert, wird entsprechend der in Kapitel 2 erläuterten Vorgehensweise erstellt. Die dabei getroffenen Annahmen begründen sich in experimentellen Beobachtungen und werden in den Abschnitten 5.5.1 sowie 5.5.2 aufgeführt. Im Gegensatz zu Abschnitt 5.5.1 werden jedoch auch Crackingreaktionen zwischen tertiären Edukt- und sekundären Produktcarbeniumionen für das Cracking von 1-Penten als reversibel angenommen. Die einzigen irreversiblen Reaktionen stellen somit Crackingreaktionen mit primären Produktcarbeniumionen dar.

Dies begründet sich in der geringeren Stabilität primärer Carbeniumionen verglichen mit sekundären oder tertiären, weshalb primäre Carbeniumionen nicht als Edukte betrachtet werden [9]. Beim Cracking werden jedoch primäre Produktcarbeniumionen gebildet, da in den experimentellen Daten aus Abschnitt 6.1 ein signifikanter Anteil von Ethen im Produktspektrum detektiert wird. Die Bildung von Ethen muss dabei zwingend über primäre Carbeniumionen verlaufen. Da Ethen bei den untersuchten Reaktionsbedingungen in nennenswerten Mengen gebildet wird und die Reaktionsgeschwindigkeiten im Single-Event-Ansatz nach den Typen der beteiligten Carbeniumionen unterteilt werden, betrachtet man alle Reaktionsmöglichkeiten des Crackings zwischen sekundären Edukt- und primären Produktcarbeniumionen. Dies begründet sich in den vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 von bis zu 733 K. In Folge dessen wird beispielsweise auch die Bildung primärer Propyl- oder Butylcarbeniumionen berücksichtigt. Da somit alle Reaktionsmöglichkeiten für $\tilde{k}_{CR}(s;p)$ im Reaktionsnetzwerk enthalten sind, werden als Folge dessen

auch Reaktionspfade für Cracking zwischen den stabileren tertiären Edukt und primären Produktcarbeniumionen betrachtet.

Analog zu Abschnitt 5.5 wird der Einfluss des Katalysators ZSM-5 über die sterische Hinderung von Reaktionspfaden in das kinetische Modell eingebunden. Basierend auf den experimentellen Beobachtungen von Abbot und Wojciechowski wird die maximale Kohlenstoffanzahl eines Olefins im Reaktionsnetzwerk auf zwölf Kohlenstoffatome festgelegt [3]. Abbot und Wojciechowski detektieren für ein Penten-Feed als größtes Olefin $C_{10}^=$ und für ein Hexen-Feed $C_{12}^=$ [3]. Da insbesondere bei niedrigen Temperaturen Hexene in signifikanten Mengen gebildet werden, verwendet man zwölf als maximale Kohlenstoffanzahl, um somit auch Dimerisierungsreaktionen von Hexenen erfassen zu können.

Die maximale Anzahl an Methylseitengruppen im Reaktionsnetzwerk beträgt gemäß Abschnitt 5.5.1 zwei, wobei Ethylseitengruppen nicht betrachtet werden. Quartäre Kohlenstoffatome sind nach Abbot und Wojciechowski im Produktspektrum auf ZSM-5 nicht vorhanden und treten in den im Reaktionsnetzwerk betrachteten Olefinen somit nicht auf [2].

Ferner werden 2,3-Dimethylbut-1-en und 2,3-Dimethylbut-2-en aus dem Reaktionsnetzwerk ausgeschlossen, da Abbot und Wojciechowski diese im Produktspektrum aufgrund von sterischen Limitierungen in den Poren des Zeolithen nur in geringen Mengen nachweisen [3]. Hierbei betrachten Abbot und Wojciechowski die Anteile der unterschiedlichen Hexenisomere bei 405 °C und 60 % Umsatz [3]. Bei diesen Bedingungen befinden sich die Anteile aller Hexenisomere außer 2,3-Dimethylbut-1-en und 2,3-Dimethylbut-2-en im Gleichgewicht, wobei die Anteile der 2,3-Dimethylbutene deutlich unter dem Gleichgewichtsmolanteil liegen [3].

Durch den Ausschluss von Olefinen aus dem Reaktionsnetzwerk wird die Gleichgewichtszusammensetzung der berücksichtigten Olefine beeinflusst. Deshalb werden experimentelle Gleichgewichtswerte auf ZSM-5 nach Garwood zum Vergleich herangezogen [36]. Garwood verwendet unterschiedliche Feedolefine und mit diesen wird jeweils eine ähnliche Zusammensetzung des Produktspektrums beobachtet [36]. Da dieselbe Produktzusammensetzung sowohl mit Ethen, Propen, Penten, Hexene als auch mit Decen als Feed erhalten wird, bezeichnet man diese als Gleichgewichtszusammensetzung [36, 59]. Quann et al. interpretieren diese Gleichgewichtsdaten und führen Vergleiche mit berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen durch [59]. Hierbei schlussfolgern Quann et al., dass weder die aus einem Gleichgewicht zwischen allen möglichen Isomeren berechnete Produktverteilung noch die Zusammensetzung, die aus dem Gleichgewicht zwischen n -1-Alkenen erhalten wird, mit den experimentellen Daten übereinstimmen [36, 59]. Die experimentell bestimmte Gleichgewichtszusammensetzung liegt jedoch zwischen beiden berechneten Verteilungen, wobei die Berechnung nur mit n -1-Alkenen den Anteil kurzketziger Olefine überschätzt, während dagegen aus allen möglichen Isomeren ein zu hoher Anteil langkettiger Olefine ermittelt wird [59, 60].

Die unter Ausschluss sterisch anspruchsvoller Moleküle berechnete Gleichgewichtszusammensetzung wird in Abbildung 6.5 mit den von Garwood bestimmten experimentellen Daten verglichen. Zur Berechnung von Gleichgewichten zwischen den Olefinen im Reaktionsnetzwerk werden die Gibbs'schen Energien aus den Abschnitten 4.1 und 4.2 verwendet. Die von Garwood angegebene Temperatur beträgt 550 K bei einem Partialdruck von 0,09 bar [36].

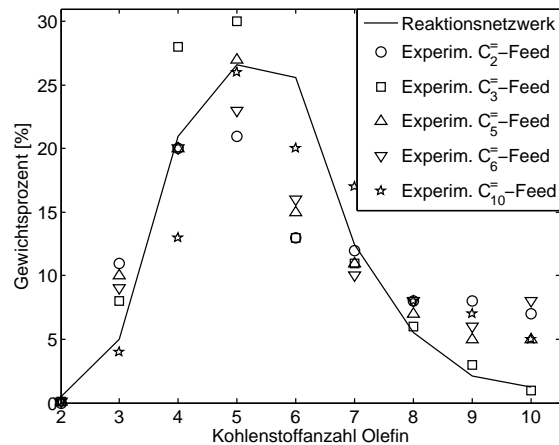


Abbildung 6.5: Vergleich zwischen experimenteller Gleichgewichtszusammensetzung auf ZSM-5 nach Garwood [36] mit berechnetem Gleichgewicht unter Annahme des Ausschlusses sterisch anspruchsvoller Moleküle aus dem Reaktionsnetzwerk verglichen mit der freien Gasphase

Unter den getroffenen Annahmen zum Reaktionsnetzwerk wird in Abbildung 6.5 eine gute Wiedergabe der experimentellen Gleichgewichtszusammensetzung von Olefinen auf ZSM-5 erzielt. Hierbei enthalten die experimentellen Daten von Garwood zu einer Kohlenstoffanzahl von zehn nicht nur Decene, sondern auch alle übrigen größeren Olefine [36]. Hieraus begründen sich die vergleichsweise höheren Massenanteile in Abbildung 6.5 bei einer Kohlenstoffanzahl von zehn. Der Anteil von Olefinen mit größeren Kohlenstoffzahlen kann demnach jedoch als gering erachtet werden.

Somit wird durch den Ausschluss von Olefinen aus dem Reaktionsnetzwerk die Einstellung der korrekten Gleichgewichtszusammensetzung von Olefinen im kinetischen Modell ermöglicht. In Folge dessen erscheinen die getroffenen Annahmen zu sterischen Hinderungen in den Poren von ZSM-5 für die kinetischen Modellierung des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 geeignet.

6.3 Kinetisches Modell für das Cracking von 1-Penten

Zur kinetischen Modellierung des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 wird der in Abschnitt 1.2 vorgestellte Single-Event-Ansatz verwendet. Hierbei erfolgt die Implementierung in Anlehnung an das in Kapitel 5 beschriebene Vorgehen.

Da sich nach Abschnitt 6.1.3 Isomerisierungsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen im

Gleichgewicht befinden, werden zu deren Beschreibung keine Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sondern Gleichgewichtskonstanten verwendet. Somit stellen Isomerisierungsreaktionen auch keine geschwindigkeitsbestimmenden Schritte im Reaktionsnetzwerk dar. In Folge dessen kommen von den in Abschnitt 1.1 beschriebenen Elementarreaktionen einzig Cracking- sowie Dimerisierungsreaktionen als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritte in Frage. Wie in Abschnitt 5.4.1 gezeigt, sind Cracking und Dimerisierung als Hin- beziehungsweise Rückreaktion aufzufassen, weshalb die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten voneinander abhängig sind.

Dieser Zusammenhang wird durch die Gleichungen 5.16 sowie 5.17 wiedergegeben. Die Einbindung dieser Abhängigkeit ermöglicht dabei die mikroskopische Reversibilität von zwei Reaktionspfaden, die über Cracking sowie Dimerisierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt dieselben Olefine im Reaktionsnetzwerk miteinander verbinden. Wie in Abschnitt 5.4.2 gezeigt, gilt somit für unendlich lange Verweilzeiten die Gleichgewichtsbedingung zwischen den Edukten und Produkten eines Reaktionspfades.

Durch den Ausschluss von quartären Kohlenstoffatomen aus dem Reaktionsnetzwerk treten keine Crackingreaktionen mit tertiären Produktcarbeniumionen auf. Dieses Vorgehen begründet sich in experimentellen Beobachtungen, die in Abschnitt 6.2 beschrieben werden. Somit erhält man als kinetische Parameter die vier Aktivierungsenergien für Cracking $Ea_{CR}(s; p)$, $Ea_{CR}(t; p)$, $Ea_{CR}(s; s)$ und $Ea_{CR}(t; s)$ sowie einen präexponentiellen Faktor.

Die SE-Geschwindigkeitskonstante berechnet sich aus Aktivierungsenergie und präexponentiellem Faktor nach Gleichung 6.1.

$$\tilde{k}_{CR}(m; n) = A_{CR} \cdot \frac{T}{T_{ref}} \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{CR}(m; n)}{R \cdot T_{ref}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Ea_{CR}(m; n)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (6.1)$$

Hierbei wird in Gleichung 6.1 eine Referenztemperatur T_{ref} verwendet, wobei diese Referenztemperatur den Mittelwert aus der höchsten und niedrigsten experimentell vermessenen Temperatur darstellt [24, 42]. Des Weiteren drückt man in Gleichung 6.1 auch die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors über die Referenztemperatur aus.

Im Single-Event-Ansatz setzt sich der präexponentielle Faktor in Gleichung 6.2 aus der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , dem Planck'schen Wirkungsquantum h sowie der Entropiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand zusammen [7, 48, 52].

$$A_{CR} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta\hat{S}^{0,\neq}}{R}\right) \quad (6.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors in Gleichung 6.1 begründet sich somit aus der linearen Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors von der Temperatur in Gleichung 6.2. Der Ausdruck in Gleichung 6.2 für den präexponentiellen Faktor folgt aus der Herleitung des Single-Event-Ansatzes in Gleichung 1.5.

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Dimerisierung gelten dabei die Gleichungen 5.8 beziehungsweise 5.10. Die Physisorption von Olefinen auf ZSM-5 drückt man

hierzu über den Langmuiransatz nach Gleichung 5.7 aus, wobei die Protonierung im Single-Event-Ansatz über Gleichung 5.6 beschrieben wird. Wie in Abschnitt 5.5.3 werden hierbei für die Physisorption aller linearen und verzweigten Olefine ausschließlich die von Nguyen et al. für 1-Alkene angegebenen Korrelationen verwendet [55].

Zur Bestimmung der Partialdrücke von Eduktolefinen wird das experimentell beobachtete Gleichgewicht zwischen Isomeren einer Kohlenstoffanzahl berücksichtigt, wobei das Vorgehen in Anlehnung an Abschnitt 5.4.4 verläuft. In Abhängigkeit von der Temperatur wird der Gleichgewichtsmolanteil eines Olefins an einem Gemisch aus allen in den Reaktionspfaden vorkommenden Olefinen mit derselben Kohlenstoffanzahl berechnet. Dieser Gleichgewichtsmolanteil eines Olefins wird mit dem Gesamtolenstrom an Olefinen mit derselben Kohlenstoffanzahl multipliziert, um den Molenstrom des einzelnen Olefins zu erhalten. Aus diesem Molenstrom im Reaktor wird wiederum der Partialdruck dieses Olefins bestimmt, der in die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit eingeht.

Die Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen zwischen Olefinen einer Kohlenstoffanzahl erfolgt durch Lösen eines algebraischen Gleichungssystems. Hierbei stellt man für n Olefine $(n - 1)$ Gleichungen für Isomerisierungsreaktionen zwischen einem beliebigen Olefin und allen anderen Olefinen dieser Kohlenstoffanzahl auf. Mit der Schließbedingung, dass die Summe aller Gleichgewichtsmolanteile gleich eins ist, erhält man ein lösbares Gleichungssystem mit n Gleichungen und n Unbekannten.

Die thermodynamischen Daten zur Berechnung der Gleichgewichtsmolanteile einer Kohlenstoffanzahl sind für Olefine bis C_6 in Abschnitt 4.1 aufgeführt. Für länger-kettige Olefine hingegen verwendet man die in Abschnitt 4.2 beschriebene Gruppentheorie nach Benson et al. [11, 12]. Hierbei wird gemäß Abschnitt 5.4.3 zwischen den thermodynamischen Daten von *cis*- und *trans*-Isomeren unterschieden. Mit den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Daten für Physisorption und Protonierung von Olefinen auf ZSM-5 werden die Reaktionsgeschwindigkeiten für Cracking und Dimerisierung in den Gleichungen 5.8 beziehungsweise 5.10 bestimmbar. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten einzelner Reaktionspfade ergibt sich die Bildungsgeschwindigkeit eines Olefins beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 nach Gleichung 6.3.

$$\begin{aligned}
 R_{O_i} = & \overbrace{\sum_{j=1}^{nCR} r_j(m_l; m_q, O_i)}^A - \overbrace{\sum_{j=1}^{nDIM} r_j(m_l, O_i; m_q)}^B \\
 & + \overbrace{\sum_k r_{CR}(m_k; m_i, O_v)}^C - \overbrace{\sum_k r_{CR}(m_i; m_k, O_v)}^D \\
 & + \overbrace{\sum_k r_{DIM}(m_k, O_v; m_i)}^E - \overbrace{\sum_k r_{DIM}(m_i, O_v; m_k)}^F
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

In Gleichung 6.3 beschreibt Teil A die Bildung des Olefins O_i durch eine Crackingreaktion aus einem beliebigen Carbeniumion des Typs m_l . Durch Summierung über nCR werden alle Crackingreaktionen abgefragt und diejenigen, in denen O_i als Produktolefin entsteht, zur Bildungsgeschwindigkeit aufsummiert. Teil B berücksichtigt den Verbrauch von Olefin O_i

durch Dimerisierungsreaktionen und geht somit mit negativem Vorzeichen in die Bildungsgeschwindigkeit ein.

Die Bildung von O_i durch Deprotonierung eines Carbeniumions vom Typ m_i , das durch Cracking aus einem Carbeniumion vom Typ m_k entsteht, wird in Teil C von Gleichung 6.3 betrachtet. Hierbei berücksichtigt man durch die Summe über alle Carbeniumionen k die im Reaktionsnetzwerk auftretenden Crackingreaktionen und addiert deren Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildungsgeschwindigkeit von Olefin O_i , sofern diese zu m_i führen. In Teil D wird der Verbrauch von O_i durch das Cracking des von Olefin O_i abstammenden Carbeniumions vom Typ m_i berücksichtigt.

Die Bildung des Carbeniumions vom Typ m_i durch Dimerisierung eines beliebigen Carbeniumions vom Typ m_k mit einem beliebigen Olefin O_v wird in Teil E von Gleichung 6.3 erfasst. Die Abreaktion von Olefin O_i durch Dimerisierungsreaktionen über ein Carbeniumion vom Typ m_i wird in Teil F beschrieben, wobei man durch Summierung über alle Carbeniumionen k sämtliche im Reaktionsnetzwerk auftretenden Möglichkeiten für Dimerisierungsreaktionen von m_i betrachtet.

Durch Integration über die Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Olefine erhält man nach Gleichung 6.4 die Molenströme der einzelnen Olefine über der Katalysatormasse. In Folge des Isomerisierungsgleichgewichts lässt sich die Anzahl der dazu benötigten Differentialgleichungen signifikant reduzieren. Hierbei ist je eine Differentialgleichung für jede Kohlenstoffanzahl der im Modell berücksichtigten Olefine zu lösen.

Durch das Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Olefinen einer Kohlenstoffanzahl lässt sich der Molenstrom jedes einzelnen Olefins O_i aus dem Gesamtolenstrom aller Olefine derselben Kohlenstoffanzahl sowie dem Gleichgewichtsmolanteil von O_i am Isomerisierungsgleichgewicht von Olefinen dieser Kohlenstoffanzahl ausdrücken. Somit wird einerseits der Molenstrom jedes im Reaktionsnetzwerk vorkommenden Olefins erfasst, andererseits benötigt man für Olefine mit einer Kettenlänge von maximal zwölf Kohlenstoffatomen nur elf Differentialgleichungen.

Die Bilanzgleichung für einen idealen Rohrreaktor ist unter Berücksichtigung dessen in Gleichung 6.4 angegeben. Die Herleitung dieser Bilanzgleichung ist an den Referenzfall des Single-Event-Ansatzes aus Kapitel 3 angelehnt [70].

$$\frac{dF_{O_{CN}}}{dW} = \sum_{i=1}^{n_{Iso}} R_{O_i} \quad (6.4)$$

Hierbei stellen $F_{O_{CN}}$ den Molenstrom an Olefinen O_{CN} mit der Kohlenstoffanzahl CN und W die Katalysatormasse im Reaktor dar. Die Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Olefine O_i werden durch die Summe über alle Isomere gleicher Kohlenstoffanzahl n_{Iso} aufaddiert zur Bildungsgeschwindigkeit von Olefinen mit der Kohlenstoffanzahl CN . Hierbei verwendet man zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit eines einzelnen Olefins Gleichung 6.3.

Das dem kinetischen Modell zugrunde liegende Reaktionsnetzwerk umfasst insgesamt 591 unterschiedliche Olefine. Hieraus ergeben sich 1292 Reaktionspfade mit Cracking und 293 Reaktionspfade mit Dimerisierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Die Anzahl an

Crackingreaktionen übersteigt die Anzahl an Dimerisierungsreaktionen, das Reaktionspfade für Cracking mit primären Produktcarbeniumionen als irreversibel betrachtet werden. Im Gleichgewicht befindliche Isomerisierungsreaktionen werden bei der Generierung des Reaktionsnetzwerks berücksichtigt, fließen in das kinetische Modell jedoch nicht als geschwindigkeitsbestimmende Schritte ein. Isomerisierungsreaktionen beeinflussen dabei aber die Anzahl der im Reaktionsnetzwerk auftretenden Olefine und wirken sich somit auf die Gleichgewichtsmolanteile von Olefinen einer Kohlenstoffanzahl aus.

6.4 Abschätzung kinetischer Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5

Zur Integration von Gleichung 6.4 wird in MATLAB[®] der Solver *ode15s* verwendet. Die Minimierung der Differenzen zwischen Experiment und Modell erfolgt mittels des Solvers *lsqnonlin*, wobei keine Gewichtungsfaktoren für diese Differenzen verwendet werden. Der Parameter λ des in *lsqnonlin* angewandten Levenberg-Marquardt-Algorithmus sowie die Rechentoleranzen werden analog zu Abschnitt 5.6.2 festgelegt.

Als Randbedingung zur Integration der Differenzialgleichung 6.4 werden am Reaktoreinlauf die im Experiment eingestellten Molenströme von 1-Penten und Stickstoff vorgegeben. Da die Feedreinheit mit 99,9% angegeben wird und Verunreinigungen nicht näher spezifiziert sind, werden alle Kohlenwasserstoffe des Feeds im Modell als 1-Penten angenommen.

Im Folgenden wird der in Abschnitt 6.1 beschriebene experimentelle Datensatz verwendet, um mit dem in Abschnitt 6.3 vorgestellten Modell kinetische Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 zu bestimmen.

6.4.1 Bestimmung kinetischer Parameter aus allen Datensätzen

Die Abschätzung kinetischer Parameter erfolgt anhand von allen experimentell verfügbaren Datenpunkten. Nach Abschnitt 6.1.1 betrachtet man hierzu acht Temperaturen, zwei Volumenströme am Reaktoreinlauf sowie drei Partialdrücke des Feeds. Für die Aktivierungsenergien des Crackings sowie den präexponentiellen Faktor erhält man aus der Parameterabschätzung die in Tabelle 6.3 aufgeführten Werte mit den dazugehörigen 95% Konfidenzintervallen.

Tabelle 6.3: Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 mit 95% Konfidenzintervallen für alle Datensätze

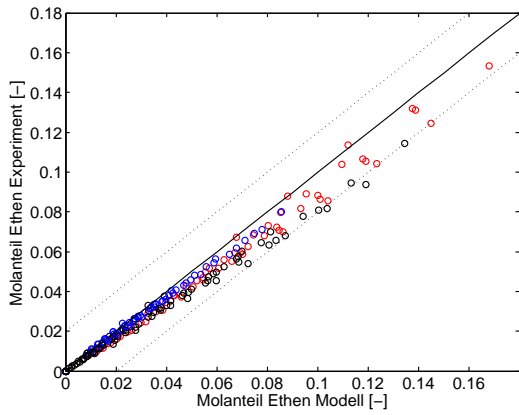
A_{CR}	$Ea_{CR}(s;p)$	$Ea_{CR}(t;p)$	$Ea_{CR}(s;s)$	$Ea_{CR}(t;s)$
$1,22 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$	$224,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$218,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$197,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$167,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\pm 2,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$\pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 8,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die in Tabelle 6.3 erhaltenen Aktivierungsenergien erscheinen physikalisch konsistent, da diese sinken, sofern stabilere Carbeniumionen an der Elementarreaktion beteiligt sind. In Folge dessen ist die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s;p)$ die höchste und $Ea_{CR}(t;s)$ die niedrigste. $Ea_{CR}(t;p)$ ist kleiner als $Ea_{CR}(s;p)$ und größer als $Ea_{CR}(t;s)$. Dieser Zusammenhang wird aus der Literatur zur Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz erwartet [53, 67, 70]. Auch die von Weitkamp angegebene Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten des Crackings in Abhängigkeit der beteiligten Carbeniumionen entspricht Tabelle 6.3, wobei $k_{CR}(s;p)$ kleiner ist als die Geschwindigkeitskonstante des Crackings $k_{CR}(s;s)$ und diese wiederum kleiner als $k_{CR}(t;s)$ ist [80].

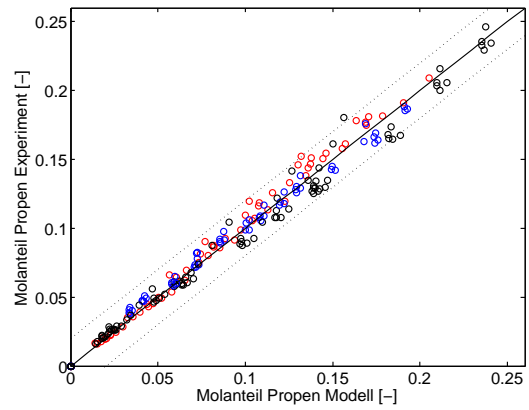
Der präexponentielle Faktor in Tabelle 6.3 ist mit einer Größenordnung von $1 \cdot 10^{16}$ vergleichsweise hoch. Zwar geben Kumar et al. für die Reaktion von Methanol zu Olefinen auf ZSM-5 präexponentielle Faktoren in derselben Größenordnung an [48], jedoch wird bei der kinetischen Modellierung einer Oberflächenreaktion für den präexponentiellen Faktor im Allgemeinen ein Wert um die Größenordnung von $1 \cdot 10^{13}$ erwartet [29].

Die Konfidenzintervalle der kinetischen Parameter aus Tabelle 6.3 sind deutlich kleiner als die Parameter selbst. Außer bei $Ea_{CR}(t;p)$ sind die Konfidenzintervalle der Aktivierungsenergien sogar kleiner als $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Somit ist von signifikanten kinetischen Parametern auszugehen, die mit dem Single-Event-Ansatz aus den experimentellen Daten bestimmt werden.

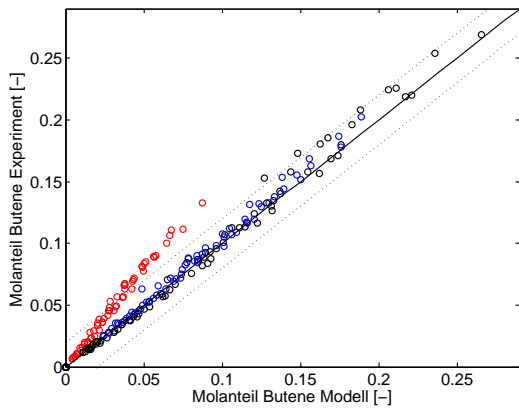
Im Folgenden wird die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell anhand von Parity-Plots gezeigt. Hierzu wird der experimentelle Molanteil über dem in der Modellierung erhaltenen Molanteil aufgetragen. Sofern Experiment und Modell identische Werte liefern, liegt der dadurch erhaltene Punkt auf der Diagonalen. In Abbildung 6.6 ist anhand dessen die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell für die kinetischen Parameter aus Tabelle 6.3 dargestellt.



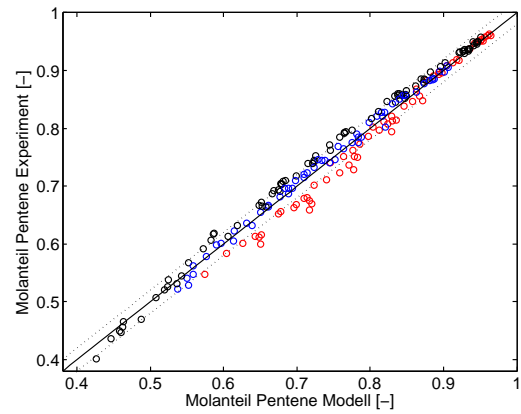
6.6 (a) Ethen



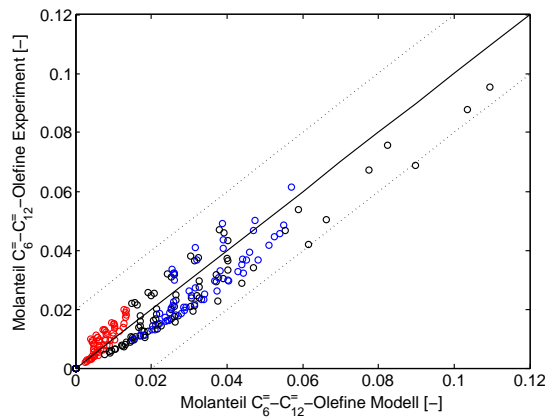
6.6 (b) Propen



6.6 (c) Butene



6.6 (d) Pentene



6.6 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 6.6: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung bei allen Datensätzen, Farben kennzeichnen unterschiedliche Partialdrücke an 1-Penten für (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Hierbei sind unterschiedliche experimentelle Bedingungen in Abbildung 6.6 jeweils farblich gekennzeichnet. Rote Datenpunkte beziehen sich auf einen Partialdruck an 1-Penten im Feed von 10,8 mbar, schwarze auf 42,7 mbar und blaue Datenpunkte auf 70,3 mbar. Die beiden gestrichelten Linien in Abbildung 6.6 entsprechen jeweils ± 2 mol% zur Diagonalen.

Für Ethen ergeben sich dabei in Abbildung 6.3 (a) geringfügige Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Hierbei wird der Molanteil von Ethen im Modell verglichen mit dem Experiment überschätzt. Diese Abweichungen sind jedoch für nahezu alle Datenpunkte kleiner als circa 2 mol%. Der Molanteil von Propen in Abbildung 6.3 (b) weist eine gute Übereinstimmung ohne systematische Abweichungen auf. Hierbei treten bei Molanteilen von Propen zwischen 10 mol% und 20 mol% die in Absolutwerten höchsten Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Diese sind auf die Temperaturabhängigkeit des Molanteils von Propen zurückzuführen, wobei für die niedrigsten Temperaturen im Experiment ein höherer Molanteil als im Modell erhalten wird.

Systematische Abweichungen zwischen experimentellen und modellierten Molanteilen treten hingegen in Abbildung 6.3 (c) bei den Butenen auf. Hierbei ist anhand der farblichen Kennzeichnung der Datenpunkte ein Zusammenhang zwischen systematischer Abweichung und Partialdruck an 1-Penten im Feed zu erkennen. Für den niedrigsten Partialdruck von 10,8 mbar erhält man für die roten Datenpunkte in Abbildung 6.3 (c) im Modell geringere Molanteile als im Experiment.

Dagegen wird beim mittleren und höchsten Partialdruck von 42,7 mbar beziehungsweise 70,3 mbar die Abhängigkeit des Molanteils der Butene vom Partialdruck durch die Modellierung dem Experiment entsprechend wiedergegeben. Insbesondere bei Molanteilen der Butene kleiner circa 10 mol% wird in Abbildung 6.6 (c) eine sehr gute Übereinstimmung für die schwarzen und blauen Datenpunkte erzielt. Bei Molanteilen größer circa 10 mol% hingegen erhält man im Modell niedrigere Molanteile der Butene als im Experiment. Im Parity-Plot in Abbildung 6.6 (c) ergibt sich dabei eine mit steigendem Molanteil der Butene ansteigende Abweichung der Datenpunkte von der Diagonalen. Im Gegensatz hierzu wird die Temperaturabhängigkeit des Molanteils der Butene von der Modellierung dem Experiment entsprechend wiedergegeben.

Anhand des Molanteils der Pentene in Abbildung 6.6 (d) ist ebenfalls eine systematische Abweichung für rot gekennzeichnete Datenpunkte bei einem Partialdruck von 10,8 mbar zu erkennen. Für die beiden höheren Partialdrücke hingegen erzielt man eine über den gesamten Bereich zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell.

Beim Molanteil der $C_6=C_{12}$ -Olefine in Abbildung 6.6 (e) ist auf den für die meisten Messpunkte vergleichsweise geringen Molanteil der $C_6=C_{12}$ -Olefine zu achten. Aufgrund der Vielzahl an einzelnen Peaks, die aus dem Gaschromatographen für diese zusammengefasste Spezies auszuwerten sind, ist von einer vergleichsweise größeren Messungenauigkeit auszugehen. In Anbetracht dessen sollte in Abbildung 6.6 (e) die absolute und nicht die relative Abweichung zwischen Experiment und Modell zur Bewertung der Übereinstimmung herangezogen werden. Größere Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung treten

in Abbildung 6.6 (e) für hohe Molanteile der $C_6=C_{12}$ -Olefine auf, die den niedrigsten experimentellen Temperaturen entsprechen. Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit der Bildung von $C_6=C_{12}$ -Olefine vom Modell überschätzt, weshalb man bei niedrigen Temperaturen verglichen mit dem Experiment höhere Werte erhält.

Zusammenfassend wird das Produktspektrum beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 in Abbildung 6.6 über einen weiten Parameterbereich durch die Modellierung gut erfasst. Detaillierte Verläufe für die Molanteile der einzelnen Olefine über der modifizierten Verweilzeit sind für alle experimentellen Bedingungen in den Abbildungen A.2 bis A.6 im Anhang dargestellt. Trotz der teilweise guten Reproduktion der experimentellen Daten resultieren aus den kinetischen Parametern nach Tabelle 6.3 systematische Abweichungen für den niedrigsten Partialdruck von 10,8 mbar. Auf mögliche Ursachen dieser systematischen Abweichungen in Abhängigkeit des Partialdrucks von 1-Penten wird im Folgenden eingegangen.

6.4.2 Bestimmung kinetischer Parameter bei nur zwei Partialdrücken von 1-Penten

Der Einfluss des Partialdrucks von 1-Penten auf das kinetische Modell wird anhand von separaten Parameterabschätzungen nur für Datenpunkte bei einem Partialdruck untersucht. Hierzu bestimmt man mit dem kinetischen Modell jeweils für die drei experimentell vermessenen Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar die Aktivierungsenergien sowie den präexponentiellen Faktor.

Dabei zeigt sich, dass in den drei separaten Parameterabschätzungen jeweils eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell erhalten wird. Dies ist für die drei Partialdrücke in den Abbildungen A.7 bis A.9 im Anhang dargestellt. Da hierbei keine systematischen Abweichungen auftreten, deutet dies auf den niedrigsten Partialdruck von 10 mbar als den Grund für die systematischen Abweichungen zwischen Experiment und Modell in Abbildung 6.6 hin.

In Tabelle 6.4 sind die kinetischen Parameter aufgeführt, die man aus den für jeweils einen Partialdruck separat durchgeführten Parameterabschätzungen erhält. Für jeden Partialdruck an 1-Penten werden alle vorhandenen Datenpunkte bei unterschiedlichen Temperaturen und Volumenströmen am Reaktoreinlass verwendet.

Tabelle 6.4: Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 für jeden Partialdruck an 1-Penten im Feed separat bestimmt

Partialdruck:	10,8 mbar	42,7 mbar	70,3 mbar
A_{CR}	$1,08 \cdot 10^{17} \pm 3,8 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$	$1,93 \cdot 10^{16} \pm 3,6 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{16} \pm 6,7 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$
$Ea_{CR}(s; p)$	$238,1 \pm 2,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$229,0 \pm 1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$228,6 \pm 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{CR}(t; p)$	$221,1 \pm 2,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$212,7 \pm 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$210,5 \pm 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{CR}(s; s)$	$209,9 \pm 2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$199,2 \pm 1,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$199,4 \pm 1,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Ea_{CR}(t; s)$	$177,6 \pm 2,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$170,5 \pm 1,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$170,8 \pm 1,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Anhand von Tabelle 6.4 ist aus den 95 % Konfidenzintervallen ersichtlich, dass für Datenpunkte bei einem Partialdruck von 10,8 mbar signifikant unterschiedliche kinetische Parameter erhalten werden. Der bei 10,8 mbar aus den experimentellen Daten bestimmte präexponentielle Faktor ist um eine Größenordnung höher als bei den beiden anderen Partialdrücken.

Man erhält für 10,8 mbar in Tabelle 6.4 aus dem präexponentiellem Faktor und den Aktivierungsenergien auch eine unterschiedliche Reparametrisierung der Geschwindigkeitskonstanten. Für 10,8 mbar sind zwar sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergien größer als bei den beiden höheren Partialdrücken. Jedoch ergibt sich daraus einerseits eine stärkere Temperaturabhängigkeit der bei 10,8 mbar erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Andererseits sind die Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien bei den verschiedenen Partialdrücken unterschiedlich.

So beträgt in Tabelle 6.4 die Differenz zwischen $Ea_{CR}(s; p)$ bei 10,8 mbar und $Ea_{CR}(s; p)$ bei 42,7 mbar circa $9,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, während dagegen zwischen $Ea_{CR}(t; s)$ bei 10,8 mbar und 42,7 mbar eine Differenz von circa $7,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ auftritt. In Folge dessen werden die bei 10,8 mbar aus der Parameterabschätzung erhaltenen höheren Aktivierungsenergien nicht durch den ebenfalls höheren präexponentiellen Faktor kompensiert, woraus sich für die verschiedenen Partialdrücke unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten ergeben.

Im Gegensatz dazu sind die aus den Parameterabschätzungen bei 42,7 mbar und 70,3 mbar erhaltenen präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien nahezu identisch. Hierbei überlappen in Tabelle 6.4 die 95 % Konfidenzintervalle der kinetischen Parameter bei

70,3 mbar mit den für einen Partialdruck von 42,7 mbar bestimmten Werten. Somit sind zur Reproduktion der experimentellen Daten beim niedrigsten Partialdruck andere kinetische Parameter als bei höheren Partialdrücken nötig.

Die nach der Arrheniusgleichung in Formel 6.1 aus Tabelle 6.4 resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 6.7 für den experimentellen Temperaturbereich aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die aus der Parameterabschätzung für alle Datensätze erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nach Tabelle 6.3 eingefügt.

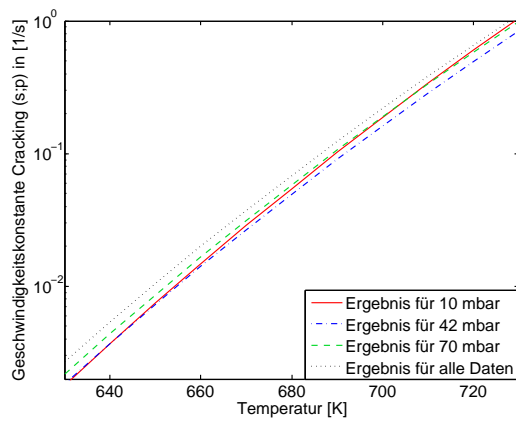
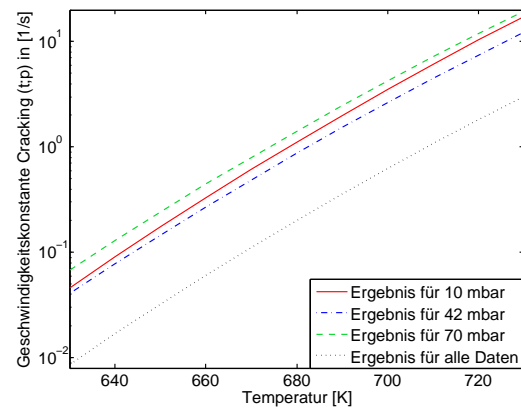
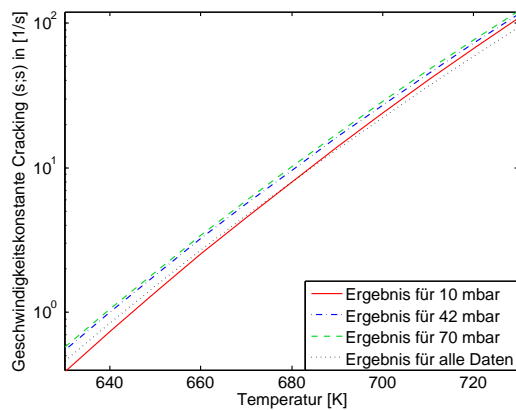
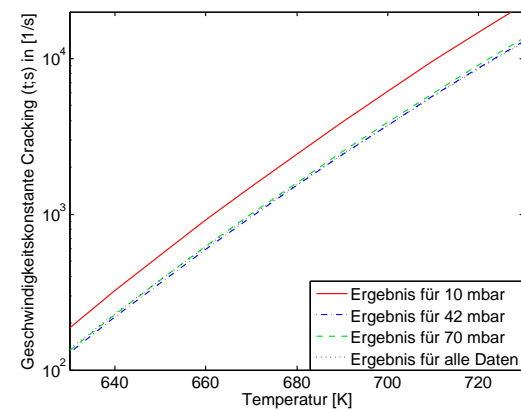

 6.7 (a) $\tilde{k}_{CR}(s; p)$

 6.7 (b) $\tilde{k}_{CR}(t; p)$

 6.7 (c) $\tilde{k}_{CR}(s; s)$

 6.7 (d) $\tilde{k}_{CR}(t; s)$

Abbildung 6.7: SE-Geschwindigkeitskonstanten $\tilde{k}_{CR}(s; p)$, $\tilde{k}_{CR}(t; p)$, $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ und $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ aus Parameterabschätzungen separat für Datenpunkte bei jedem der drei Partialdrücke von 1-Penten sowie bei allen Datenpunkten abhängig von der Temperatur

In Abbildung 6.7 ist zu erkennen, dass die separat für Datenpunkte bei 10,8 mbar erhaltenen SE-Geschwindigkeitskonstanten für $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ und $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ sich sowohl von den Ergebnissen bei höheren Partialdrücken als auch von den aus allen Datensätzen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden. Hierin begründen sich die in Abbildung 6.6 beobachteten systematischen Abweichungen für den niedrigsten Partialdruck von 1-Penten, da zur exakten Wiedergabe experimenteller Datenpunkte bei 10,8 mbar andere kinetische Parameter im Modell benötigt werden.

Für $\tilde{k}_{CR}(s; p)$ wird bei der Bestimmung kinetischer Parameter aus allen Datensätzen eine größere Geschwindigkeitskonstante erhalten. Daraus resultiert der in Abbildung 6.6 (a) aus der Modellierung erhaltene höhere Molanteil von Ethen verglichen mit dem Experiment. Diese zu hohe SE-Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{CR}(s; p)$ ergibt sich in der Parameterabschätzung daraus, dass der Solver *lsqnonlin* für alle Datensätze ein Minimum der Abweichungen zwischen Experiment und Modell sucht. Aus demselben Grund weicht die aus allen Datensätzen bestimmte Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{CR}(t; p)$ in Abbildung 6.7 deutlich von den bei den einzelnen Partialdrücken separat bestimmten Werten ab. Hieraus resultiert auch das vergleichsweise breite Konfidenzintervall für die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(t; p)$ aus Tabelle 6.3.

Im Gegensatz dazu sind die in Abbildung 6.7 aus den separaten Parameterabschätzungen bei Partialdrücken von 42,7 mbar oder 70,3 mbar erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sehr ähnlich. Dies zeigt sich auch anhand der in Tabelle 6.4 erhaltenen präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien. Des Weiteren liegt in Abbildung 6.7 für die Geschwindigkeitskonstante $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ eine gute Übereinstimmung zwischen dem in Tabelle 6.3 aus allen Datensätzen erhaltenen Ergebnis und den Ergebnissen bei den beiden Partialdrücken von 42,7 mbar und 70,3 mbar vor. In Folge dessen geht man für das kinetische Modell unter den verwendeten Annahmen von einer eingeschränkten Gültigkeit nur für die beiden höheren Partialdrücke von 42,7 mbar und 70,3 mbar aus.

Parity-Plot bei nur zwei Partialdrücken von 1-Penten

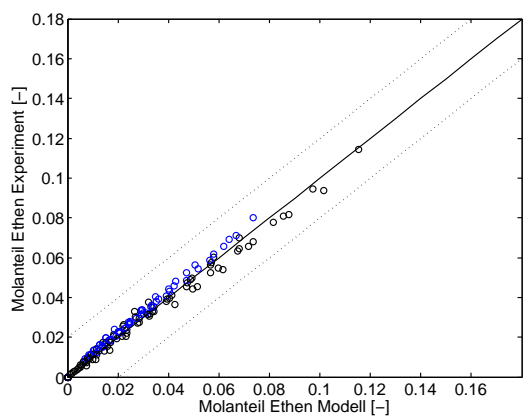
Um die Gültigkeit des Modells in diesem eingeschränkten Bereich experimenteller Bedingungen zu prüfen, führt man eine Parameterabschätzung bei allen verfügbaren Temperaturen und Volumenströmen, jedoch nur für Datenpunkte bei 42,7 mbar und 70,3 mbar Partialdruck von 1-Penten im Feed durch. Die daraus erhaltenen Aktivierungsenergien sind mit dem dazu gehörenden präexponentiellen Faktor in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tabelle 6.5: Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5
bestimmt aus experimentellen Daten bei zwei Partialdrücken
von 42,7 mbar und 70,3 mbar

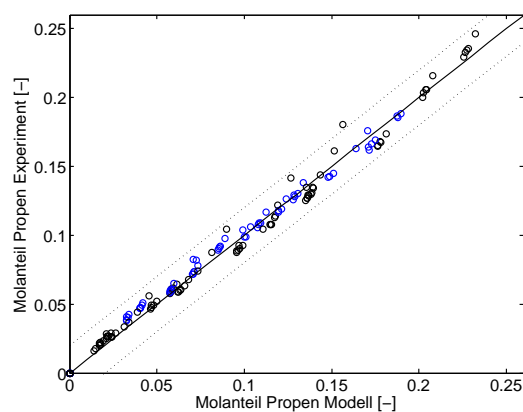
A_{CR}	$Ea_{CR}(s;p)$	$Ea_{CR}(t;p)$	$Ea_{CR}(s;s)$	$Ea_{CR}(t;s)$
$2,18 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$	$229,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$211,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$199,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$171,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\pm 3,0 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$\pm 0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 1,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\pm 0,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Kleine Konfidenzintervalle der Aktivierungsenergien in Tabelle 6.5 deuten auf die Signifikanz der bestimmten kinetischen Parameter hin. Die kinetischen Parameter aus Tabelle 6.5 sind sehr ähnlich zu den in Tabelle 6.4 für 70,3 mbar bestimmten Werten. Entgegen der Erwartung liegen die Parameter aus Tabelle 6.5 nicht exakt zwischen den in Tabelle 6.4 separat für 42,7 mbar und 70,3 mbar erhaltenen Parametern. Jedoch überlappen nahezu alle 95 % Konfidenzintervalle, weshalb diese Werte als identisch anzusehen sind.

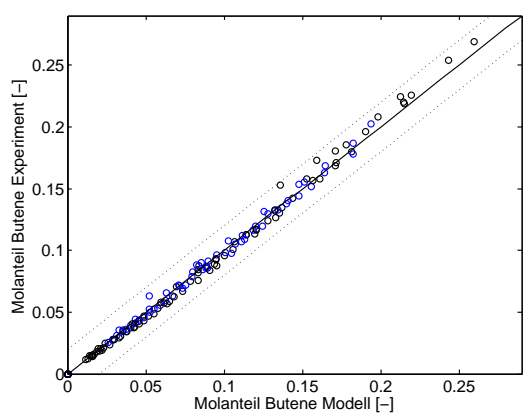
Die aus den Ergebnissen in Tabelle 6.5 erhaltene Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell wird anhand von Parity-Plots in Abbildung 6.8 dargestellt. Die farbliche Markierung der unterschiedlichen Partialdrücke ist identisch zu Abbildung 6.6, wobei schwarze Punkte einem Partialdruck von 42,7 mbar und blaue 70,3 mbar entsprechen.



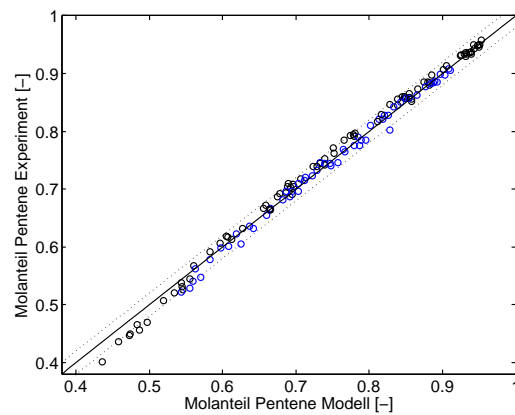
6.8 (a) Ethen



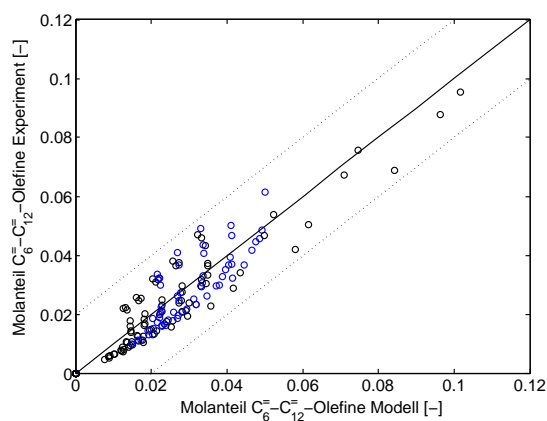
6.8 (b) Propen



6.8 (c) Butene



6.8 (d) Pentene



6.8 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 6.8: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung für Datenpunkte bei zwei Partialdrücken von 42,7 mbar und 70,3 mbar, Farben kennzeichnen unterschiedliche Partialdrücke an 1-Penten: (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 6.8 weist für alle betrachteten Olefine eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell auf. Die Molanteile von Ethen werden in Abbildung 6.8 (a) durch die Modellierung dem Experiment entsprechend wiedergegeben. Hierbei sind die absoluten Abweichungen des Molanteils von Ethen deutlich kleiner als ± 2 mol%.

Jedoch ist anhand der farblichen Unterscheidung der beiden Partialdrücke eine geringfügige Gruppierung der Datenpunkte erkennbar. Für experimentelle Daten bei 42,7 mbar wird der Molanteil von Ethen in Abbildung 6.8 (a) vom Modell marginal überschätzt, für die blau markierten Datenpunkte bei 70,3 mbar hingegen geringfügig unterschätzt. Von einer systematischen Abweichung wird angesichts der geringen Abweichungen des Molanteils von Ethen jedoch nicht ausgegangen.

Beim Molanteil von Propen in Abbildung 6.8 (b) wird die Temperaturabhängigkeit für die niedrigsten Temperaturen vom Modell nicht dem Experiment entsprechend wiedergegeben. Hieraus resultieren für die zum Partialdruck von 42,7 mbar gehörenden schwarzen Datenpunkte in Abbildung 6.8 (b) bei circa 15 mol% Abweichungen, wobei der Molanteil von Propen je nach Temperatur über- oder unterschätzt wird. Die absoluten Abweichungen des Molanteils von Propen liegen dabei bei Werten von circa ± 2 mol%.

Ebenso wie für den Molanteil von Propen ist auch für den Molanteil der Butene in Abbildung 6.8 (c) für die beiden Partialdrücke keine systematische Abweichung zwischen Experiment und Modell zu beobachten. Mit ansteigendem Molanteil der Butene wird deren Molanteil vom Modell verglichen mit den experimentellen Daten jedoch zunehmend unterschätzt. Hierbei ist die maximal auftretende Abweichung in Abbildung 6.8 (c) für alle Datenpunkte jedoch kleiner als 2 mol%.

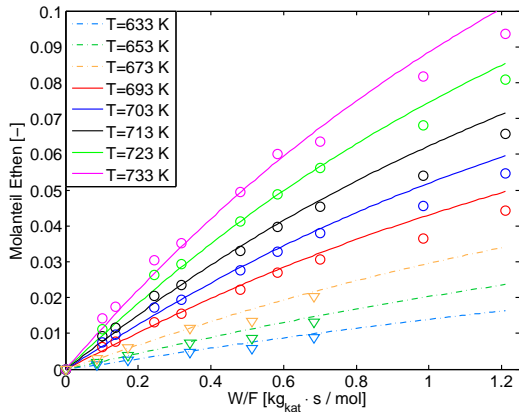
Für die Molanteile der Pentene erhält man in Abbildung 6.8 (d) ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Selbiges gilt für die in Abbildung 6.8 (e) dargestellten $C_6=C_{12}$ -Olefine, für die aus der farblichen Markierung ebenfalls keine systematische Abweichung durch den Partialdruck von 1-Penten zu beobachten ist.

Verglichen mit der Bestimmung kinetischer Parameter aus allen Datensätzen in Abbildung 6.6 erhält man für den eingeschränkten Gültigkeitsbereich des Modells in Abbildung 6.8 eine bessere Übereinstimmung beim Molanteil von Ethen und den Molanteilen der Butene. Im Gegensatz dazu ist die Beschreibung der Molanteile aller übrigen Olefine bei den Partialdrücken von 42,7 mbar und 70,3 mbar für die schwarzen beziehungsweise blauen Datenpunkte in beiden Abbildungen relativ ähnlich.

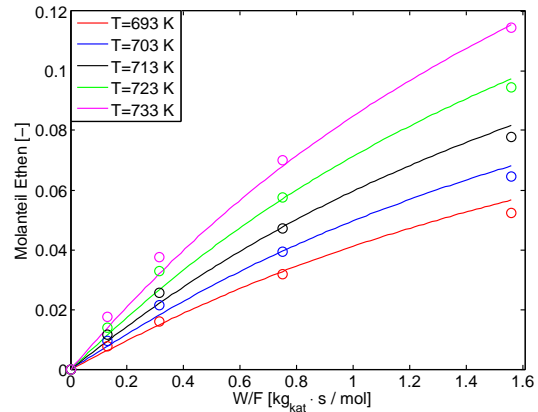
Molanteile über Verweilzeit bei nur zwei Partialdrücken von 1-Penten

Die den Parity-Plots in Abbildung 6.8 zugrunde liegenden experimentellen Daten werden im Folgenden jeweils für die einzelnen experimentellen Bedingungen angegeben. Hierfür stellt man die Molanteile der einzelnen Olefine über der modifizierten Verweilzeit dar. Die experimentell variierten Bedingungen sind zwei Volumenströme am Reaktoreinlass sowie die beiden

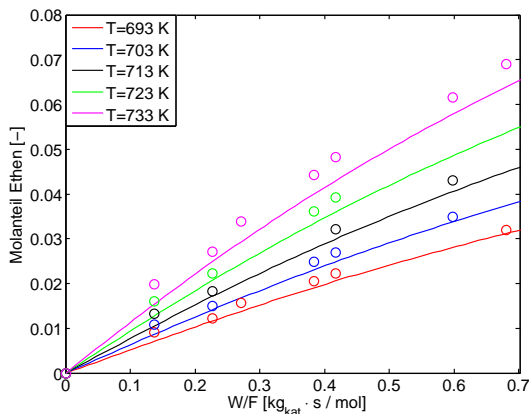
höheren Partialdrücke jeweils bei verschiedenen Katalysatoreinwaagen im Reaktor. In Abbildung 6.9 wird der experimentelle Molanteil von Ethen über der modifizierten Verweilzeit mit der Modellierung verglichen, wofür man die kinetischen Parameter aus Tabelle 6.5 verwendet.



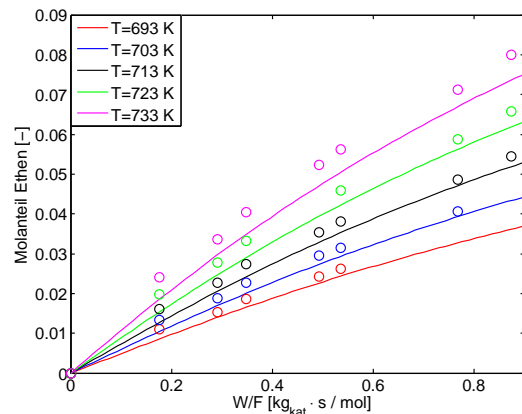
6.9 (a) 400 nml/min und 42,7 mbar



6.9 (b) 300 nml/min und 42,7 mbar



6.9 (c) 400 nml/min und 70,3 mbar

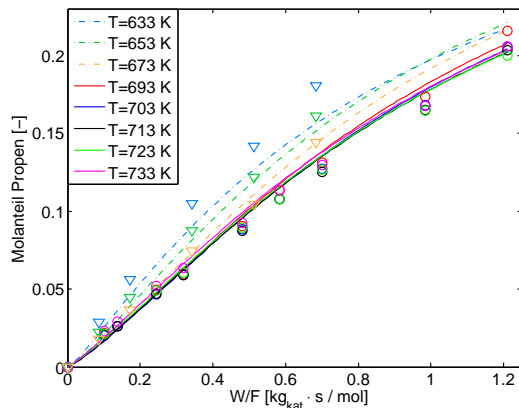


6.9 (d) 300 nml/min und 70,3 mbar

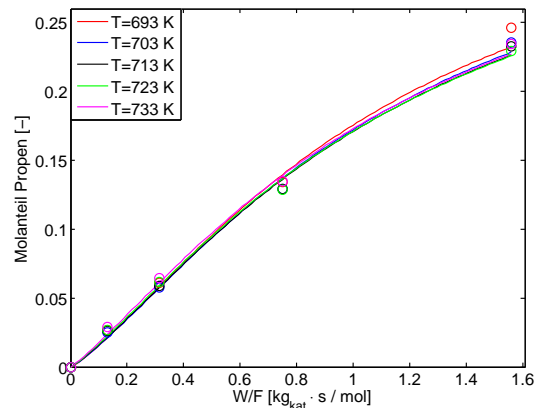
Abbildung 6.9: Molanteil von Ethen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei (a) Volumenstrom 400 nml/min und Partialdruck 42,7 mbar, (b) 300 nml/min und 42,7 mbar, (c) 400 nml/min und 70,3 mbar und (d) 300 nml/min und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen

Hierbei nimmt der Molanteil von Ethen in Abbildung 6.9 mit steigender Temperatur zu und diese Temperaturabhängigkeit wird vom Modell dem Experiment entsprechend wiedergegeben. Bei einem Volumenstrom und einem Partialdruck von 42,7 mbar sind in Abbildung 6.9 (a) Messdaten bei niedrigeren Temperaturen dargestellt, die durch Dreiecke gekennzeichnet sind.

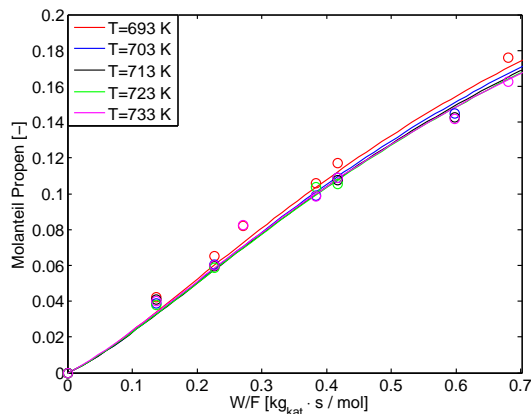
Der Molanteil von Ethen wird in der Modellierung für Partialdrücke von 70,3 mbar geringfügig unterschätzt, wie in den Abbildungen 6.9 (c) und (d) dargestellt. Diese Beobachtung ist auch anhand des Parity-Plots in Abbildung 6.8 (a) ersichtlich. Aus Abbildung 6.9 geht jedoch hervor, dass diese Abweichung beim Molanteil von Ethen weder von der Temperatur noch vom Volumenstrom am Reaktoreingang abhängig ist.



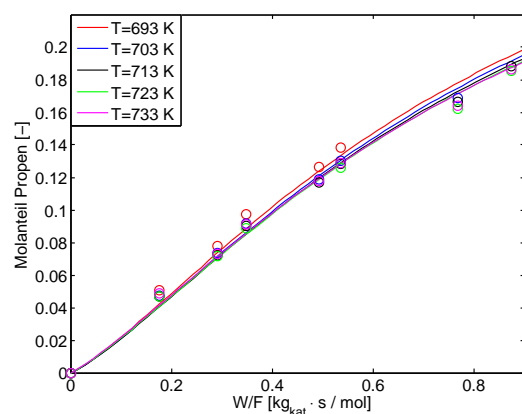
6.10 (a) 400 nml/min und 42,7 mbar



6.10 (b) 300 nml/min und 42,7 mbar



6.10 (c) 400 nml/min und 70,3 mbar

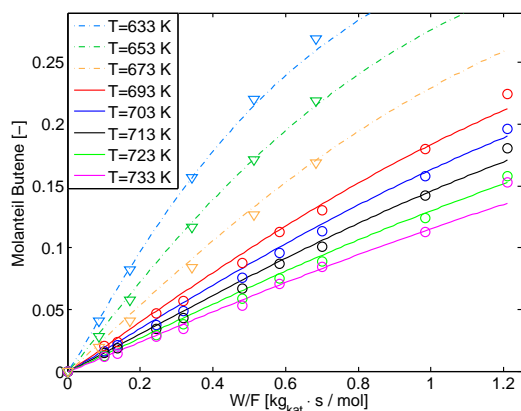


6.10 (d) 300 nml/min und 70,3 mbar

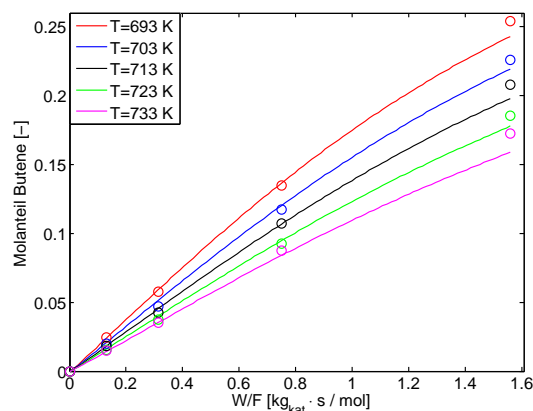
Abbildung 6.10: Molanteil von Propen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei (a) Volumenstrom 400 nml/min und Partialdruck 42,7 mbar, (b) 300 nml/min und 42,7 mbar, (c) 400 nml/min und 70,3 mbar und (d) 300 nml/min und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen

Abweichungen beim Molanteil von Propen treten in Abbildung 6.10 (a) bei niedrigen Temperaturen auf. Hierbei beobachtet man experimentell in Abbildung 6.10 (a) mit steigender

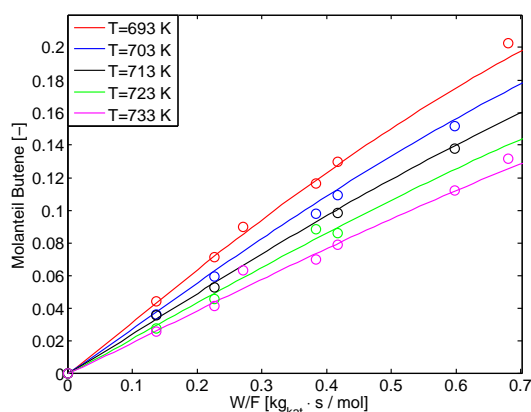
Temperatur erst ein Absinken des Molanteils von Propen, wohingegen mit weiter ansteigender Temperatur der Molanteil von Propen wieder zunimmt. Dieser experimentelle Trend wird von der Modellierung in Abbildung 6.10 (a) reproduziert.



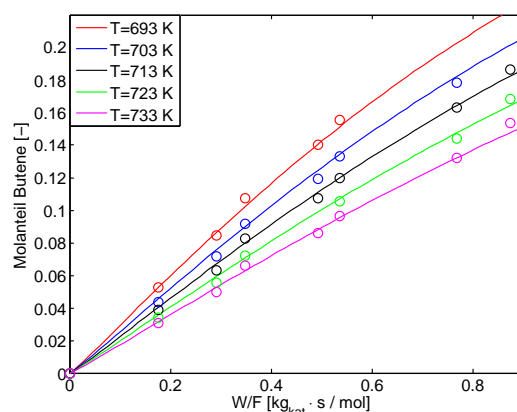
6.11 (a) 400 nml/min und 42,7 mbar



6.11 (b) 300 nml/min und 42,7 mbar



6.11 (c) 400 nml/min und 70,3 mbar

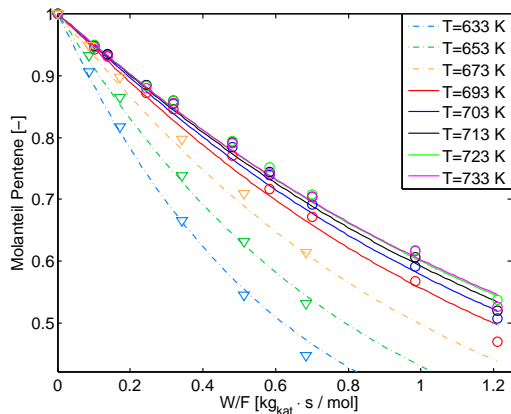


6.11 (d) 300 nml/min und 70,3 mbar

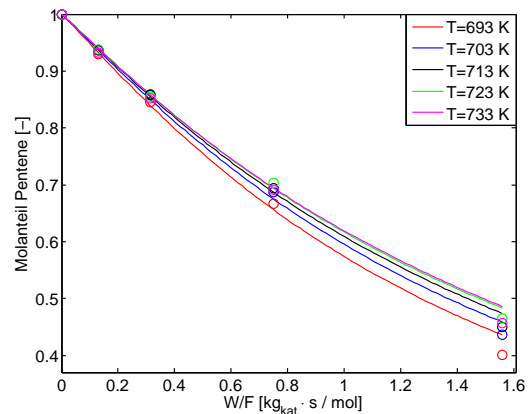
Abbildung 6.11: Molanteil von Butenen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei (a) Volumenstrom 400 nml/min und Partialdruck 42,7 mbar, (b) 300 nml/min und 42,7 mbar, (c) 400 nml/min und 70,3 mbar und (d) 300 nml/min und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen

Die anhand des Parity-Plots in Abbildung 6.8 beschriebenen Abweichungen des Molanteils der Butene sind in Abbildung 6.11 detaillierter ersichtlich. Hierbei wird der Molanteil der Butene vom Modell für hohe Verweilzeiten unterschätzt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.11 unabhängig vom Volumenstrom im Reaktor oder vom Partialdruck zu beobachten. Die

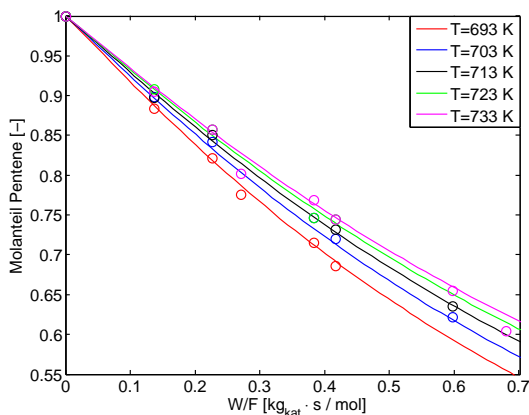
experimentelle Temperaturabhängigkeit des Molanteils der Butene hingegen wird durch die Modellierung gut reproduziert, wobei geringe Abweichungen bei der niedrigsten Temperatur in Abbildung 6.11 (a) auftreten.



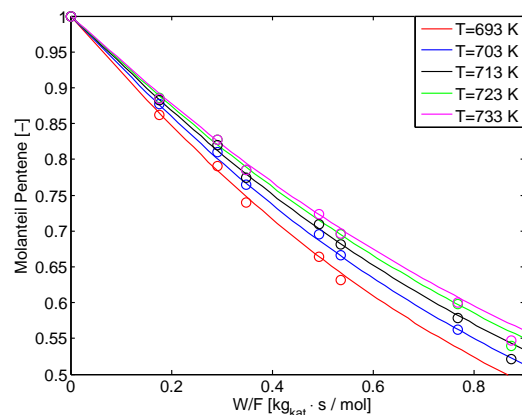
6.12 (a) 400 nml/min und 42,7 mbar



6.12 (b) 300 nml/min und 42,7 mbar



6.12 (c) 400 nml/min und 70,3 mbar



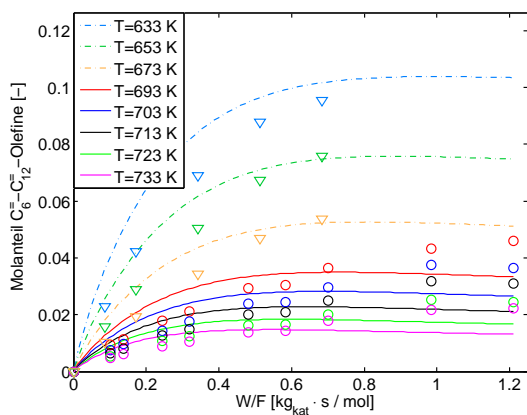
6.12 (d) 300 nml/min und 70,3 mbar

Abbildung 6.12: Molanteil von Pentenen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei (a) Volumenstrom 400 nml/min und Partialdruck 42,7 mbar, (b) 300 nml/min und 42,7 mbar, (c) 400 nml/min und 70,3 mbar und (d) 300 nml/min und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen

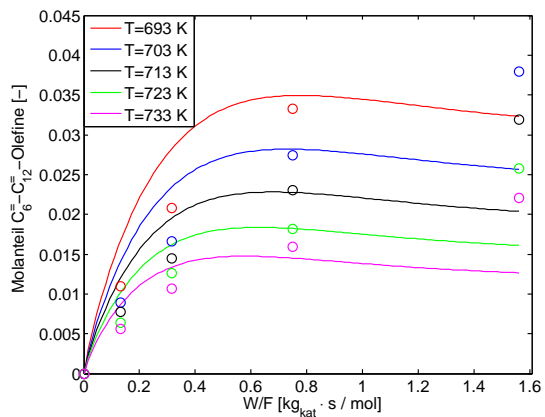
Für das Feed erhält man in Abbildung 6.12 bei allen experimentellen Bedingungen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Dies ist nahezu für den gesamten Temperaturbereich von 100 K in Abbildung 6.12 (a) gültig, wobei der Umsatz beim Cracking

von 1-Penten mit sinkender Temperatur zunimmt. Da die Gleichgewichtslage Dimerisierungsreaktionen bei sinkender Temperatur begünstigt, begründet sich diese Beobachtung in bei niedrigerer Temperatur schneller ablaufenden Dimerisierungsreaktionen.

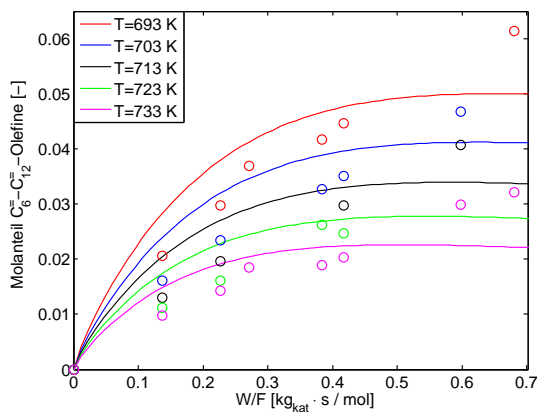
Eine größere Abweichung ergibt sich einzig bei der höchsten Verweilzeit in Abbildung 6.12. Der hier vorgestellte Ansatz zur Modellierung des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 erfasst jedoch keine Nebenreaktionen wie Cyclisierung oder die Bildung von Aromaten und Coke. In Folge des höchsten Gesamtumsatzes für diesen Datenpunkt ist vom vergleichsweise größten Einfluss der Nebenreaktionen auszugehen, wodurch Abweichungen zwischen Experiment und Modell entstehen könnten.



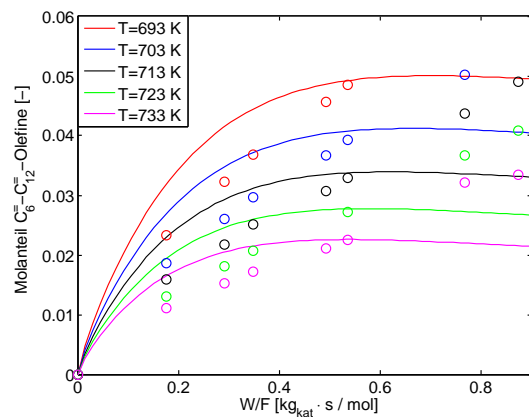
6.13 (a) 400 nml/min und 42,7 mbar



6.13 (b) 300 nml/min und 42,7 mbar



6.13 (c) 400 nml/min und 70,3 mbar



6.13 (d) 300 nml/min und 70,3 mbar

Abbildung 6.13: Molanteil von $C_6=C_{12}$ -Olefinen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei (a) Volumenstrom 400 nml/min und Partialdruck 42,7 mbar, (b) 300 nml/min und 42,7 mbar, (c) 400 nml/min und 70,3 mbar und (d) 300 nml/min und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen

Der Molanteil der zusammengefassten C_6^- - C_{12}^- -Olefine ist in Abbildung 6.13 über der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Hierbei wird in Abbildung 6.13 (a) jedoch der Anstieg der C_6^- - C_{12}^- -Olefine mit sinkender Temperatur vom Modell überschätzt. Trotzdem wird die Temperaturabhängigkeit des Anteils an C_6^- - C_{12}^- -Olefinen im Produktspektrum auf ZSM-5 gut wiedergegeben.

Bei den in Abbildung 6.13 dargestellten längsten Verweilzeiten im Reaktor wird im Experiment ein höherer Molanteil beobachtet als in der Modellierung. Dies könnte ebenfalls auf Nebenreaktionen zurückzuführen sein, die bei langen Verweilzeiten zunehmend an Bedeutung gewinnen. In den Abbildungen 6.13 (a) und (b) ist eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten bis zu modifizierten Verweilzeiten von circa $0,8 \text{ kg}_{kat} \cdot \text{s/mol}$ gegeben. Beim höheren Partialdruck in den Abbildungen 6.13 (c) und (d) wird eine gute Reproduktion bis zu Verweilzeiten von $0,5 \text{ kg}_{kat} \cdot \text{s/mol}$ erreicht. Für höhere Verweilzeiten hingegen steigt der experimentelle Molanteil an C_6^- - C_{12}^- -Olefinen im Gegensatz zum Modell weiter an. Dies könnte auf in der Modellierung nicht erfasste Nebenreaktionen hindeuten, da in der Analytik für den zusammengefassten Molanteil von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen nicht auf jeden einzelnen Peak im Chromatogramm separat kalibriert wird. Auch in Anbetracht der für die meisten Bedingungen in Abbildung 6.13 vergleichsweise geringen Absolutwerte der Molanteile von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen werden diese Abweichungen jedoch nicht als bedeutend angesehen. Aus den experimentellen Datenpunkten bei hohen Verweilzeiten resultieren auch die im Parity-Plot in Abbildung 6.8 (e) dargestellten Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung.

Zusammenfassend liefert das kinetische Modell mit den Parametern aus Tabelle 6.5 in den Abbildungen 6.9 bis 6.13 eine gute Beschreibung der experimentellen Daten, sofern der niedrigste experimentell betrachtete Partialdruck nicht zur Abschätzung kinetischer Parameter verwendet wird. Hieraus ergibt sich eine eingeschränkte Gültigkeit des kinetischen Modells. Außerhalb dieses Gültigkeitsbereichs sind in Abhängigkeit vom Partialdruck größere systematische Abweichungen zu beobachten, wie anhand der rot markierten Datenpunkte in Abbildung 6.6 ersichtlich ist.

6.4.3 Bestimmung kinetischer Parameter mit angepassten Physisorptionsentropien

Im Folgenden soll der Einfluss der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Gleichgewichtskonstanten für die Physisorption von Olefinen auf ZSM-5 untersucht werden. Aus den von Nguyen et al. bestimmten Enthalpien und Entropien der Physisorption wird die Abhängigkeit zwischen dem Partialdruck eines Olefins und der Konzentration dieses Olefins auf ZSM-5 berechnet [55]. Hierfür verwendet man den Langmuiransatz aus Gleichung 5.7.

In den Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 ergibt sich als Ergebnis aus der Parameterabschätzung eine systematische Abweichung zwischen Experiment und Modell, die mit dem Partialdruck an 1-Penten korreliert. Da die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Partialdruck

im kinetischen Modell über den Langmuiransatz nach Gleichung 5.7 erfasst wird, untersucht man den Einfluss der Physisorptionsparameter auf die in Abbildung 6.6 beobachteten systematischen Abweichungen.

Hierbei wird die Entropie der Physisorption auf ZSM-5 als relevanter Parameter identifiziert. Erhöht man die Physisorptionsentropien aller Olefine um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, so verringert sich dadurch die systematische Abweichung des Molanteils von Butenen deutlich.

Die in Abschnitt 4.3 vorgestellten thermodynamischen Daten nach Nguyen et al. werden aus theoretischen Berechnungen erhalten [55]. Dabei wird die Struktur von ZSM-5 modelliert und man bestimmt die Enthalpien und Entropien von in diesem Modell des Zeolithen adsorbierten Olefinen. Eine Erhöhung der Physisorptionsentropien aller Olefine um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ entspricht dabei einer absoluten Abweichung der Berechnung thermodynamischer Daten im Zeolithen. Die Differenzen zwischen den Stoffwerten für die Physisorption einzelner Olefine bleiben hiervon unberührt.

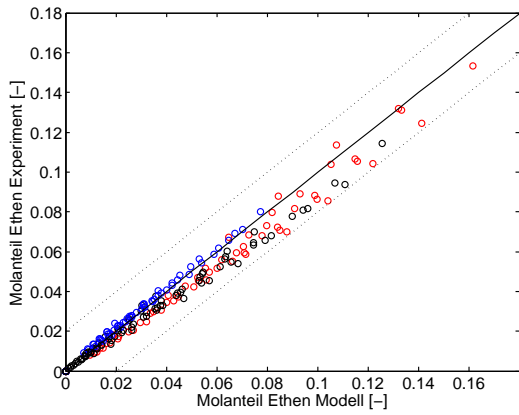
Absolute Abweichungen könnten bei der Berechnung von Enthalpien oder Entropien in Zeolithen beispielsweise durch die Anzahl der Atome entstehen, aus denen der Zeolith modelliert wird. Hierbei gehen Nguyen et al. zur Abschätzung von Stabilitäten zwischen *tert*-Butylcarbeniumionen und *tert*-Butoxiden im ungünstigsten Fall für die Chemisorptionsenthalpie von einem Fehler von circa $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aus [56]. Obwohl die Vergleichbarkeit nur teilweise gegeben ist, erscheint angesichts dessen eine Erhöhung der Physisorptionsentropien aller Olefine um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ begründbar.

Die aus der Parameterabschätzung mit den veränderten Physisorptionsentropien erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.6 dargestellt.

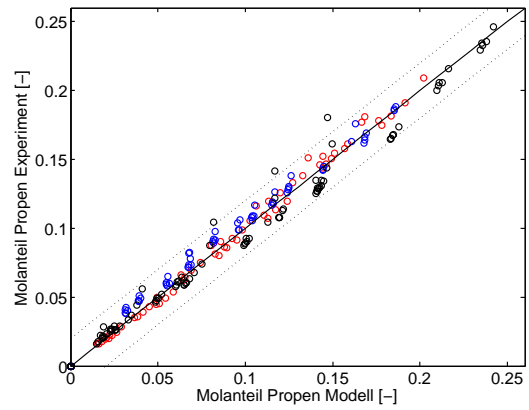
Tabelle 6.6: Kinetische Parameter des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 bestimmt aus allen Datensätzen mit um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ erhöhten Physisorptionsentropien

A_{CR}	$Ea_{CR}(s;p)$	$Ea_{CR}(t;p)$	$Ea_{CR}(s;s)$	$Ea_{CR}(t;s)$
$8,69\cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$214,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$201,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$186,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$156,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\pm 2,9\cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$\pm 1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\pm 3,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\pm 1,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\pm 1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

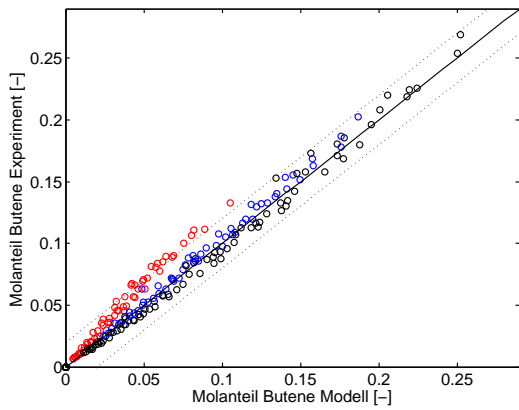
Ein Vergleich zwischen Experiment und Modellierung unter Verwendung von präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergien nach Tabelle 6.6 wird in Abbildung 6.14 gezeigt.



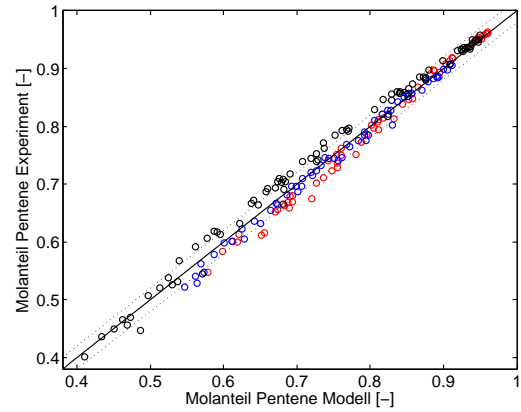
6.14 (a) Ethen



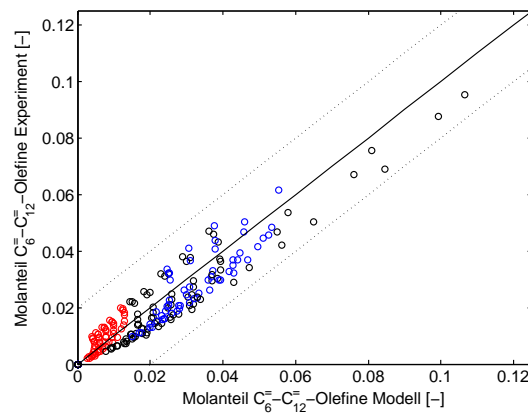
6.14 (b) Propen



6.14 (c) Butene



6.14 (d) Pentene



6.14 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 6.14: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung mit angepassten Physisorptionsentropien, Farben kennzeichnen unterschiedliche Partialdrücke an 1-Penten: (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Anhand von Abbildung 6.14 zeigt sich, dass die in Abhängigkeit des Partialdrucks von 1-Penten beobachtete systematische Abweichung von den Physisorptionsentropien beeinflusst wird. Die farbliche Markierung der unterschiedlichen Partialdrücke ist dabei in den Abbildungen 6.6 sowie 6.14 identisch. Vergleicht man den Molanteil der Butene bei einem Partialdruck von 10,8 mbar in den Abbildungen 6.6 (c) sowie 6.14 (c), so ist die systematische Abweichung der roten Datenpunkte in Abbildung 6.6 (c) deutlich größer.

Mit den erhöhten Physisorptionsentropien ist in Abbildung 6.14 (c) zwar immer noch eine Gruppierung der Datenpunkte mit denselben Partialdrücken festzustellen. Jedoch stimmen die Datenpunkte bei allen Partialdrücken in Abbildung 6.14 (c) besser mit dem Experiment überein und die maximale Abweichung des Molanteils der Butene ist deutlich geringer. Ein ähnliches Verhalten tritt in den Abbildungen 6.6 (d) und 6.14 (d) für die Pentene auf.

Allerdings ist in Abbildung 6.14 (d) eine Streuung für den Molanteil der Pentene zu beobachten. Diese ist verglichen mit Abbildung 6.6 (d) größer, weist jedoch keine eindeutige systematische Abhängigkeit auf. Gleiches gilt für den Molanteil von Propen in Abbildung 6.14 (b), der unter Verwendung der erhöhten Physisorptionsentropien ebenfalls eine größere Streuung als in Abbildung 6.6 (b) aufweist.

Der Molanteil von Ethen hingegen wird in Abbildung 6.14 (a) besser wiedergegeben als in Abbildung 6.6 (a). Durch die Erhöhung der Physisorptionsentropien wird somit auch beim Molanteil von Ethen für alle Partialdrücke eine genauere Reproduktion des Experiments erhalten. Ein systematisch zu hoher Molanteil von Ethen, wie in Abbildung 6.6 (a) zu beobachten, tritt im Modell mit den veränderten Physisorptionsentropien nur in geringerem Maße auf.

Nahezu unverändert durch die Erhöhung der Physisorptionsentropien bleibt der Molanteil der C_6^- - C_{12}^- -Olefine in Abbildung 6.14 (e) im Vergleich zu Abbildung 6.6 (e). Somit resultiert aus der Erhöhung der Physisorptionsentropien aller Olefine um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ eine Verbesserung der Modellierungsergebnisse für die Butene sowie für Ethen. Die vom Partialdruck an 1-Penten abhängige systematische Abweichung zwischen Experiment und Modell wird mit veränderten Physisorptionsparametern geringer. In Folge dessen scheinen die in Abschnitt 4.3 beschriebenen thermodynamischen Daten für die Physisorption ein möglicher Grund für die systematischen Abweichungen zu sein.

Die unter Verwendung der erhöhten Physisorptionsentropien erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.6 aufgelistet. Verglichen mit den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 erhält man dabei einen um zwei Zehnerpotenzen niedrigeren präexponentiellen Faktor. Mit dem niedrigeren präexponentiellen Faktor gehen in Tabelle 6.6 auch kleinere Aktivierungsenergien einher. Dessen Größenordnung erscheint jedoch bei einem Wert von $8,69\cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für einen präexponentiellen Faktor konsistent.

Im Verhältnis zu den Parametern selbst werden in Tabelle 6.6 kleine Konfidenzintervalle erhalten, was abermals auf signifikante kinetische Parameter hinweist. Diese werden aus der Optimierung heraus unabhängig von den Startwerten erhalten.

Die Erhöhung der Physisorptionsentropie führt in Tabelle 6.6 verglichen mit Tabelle 6.3 zu einer Absenkung der Aktivierungsenergien für $Ea_{CR}(s;p)$ um $10,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während dagegen $Ea_{CR}(s;s)$ und $Ea_{CR}(t;s)$ in Tabelle 6.6 um $11,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $11,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ kleiner sind. Eine derartige Betrachtung wird für $Ea_{CR}(t;p)$ nicht durchgeführt, da für diese Aktivierungsenergie die Konfidenzintervalle signifikant größer sind. Somit beeinflusst die Erhöhung der Physisorptionsentropie auch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten untereinander, wodurch systematische Abweichungen zwischen Modell und Experiment verringert werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Dimerisierung weisen den Gleichungen 5.8 beziehungsweise 5.10 zufolge unterschiedliche Abhängigkeiten vom Partialdruck auf. Cracking ist eine Reaktion erster Ordnung, wohingegen Dimerisierungsreaktionen in zweiter Ordnung vom Partialdruck der Eduktolefine abhängig sind. In Folge dessen gilt für das Cracking von linearen Pentenen zu Ethen und Propen sowie die Dimerisierung von zwei Olefinen mit anschließendem Cracking jeweils ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Partialdruck und Reaktionsgeschwindigkeit. Der Partialdruck geht dabei in die Reaktionsgeschwindigkeit über einen Langmuiransatz zur Beschreibung der Physisorption ein. Die Erhöhung der Physisorptionsentropie beeinflusst somit das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Cracking und Dimerisierung zueinander.

Dies wirkt sich auf die in den Abbildungen 6.6 (a) und (c) beobachteten systematischen Abweichungen für Ethen beziehungsweise für die Butene aus. Dabei entstehen Butene im Modell ausschließlich über Dimerisierungsreaktionen mit nachfolgendem Cracking, während Ethen dagegen nur durch Cracking gebildet wird.

Angesichts der in Abbildung 6.14 immer noch auftretenden Abweichungen zwischen Experiment und Modell erscheint die Erhöhung der Physisorptionsentropie jedoch nicht ausreichend für eine exakte Reproduktion der experimentellen Daten. Eine weitergehende Anpassung der thermodynamischen Daten für Physisorption ist jedoch anhand der verfügbaren Daten schwer zu begründen. Als Ursache für die im Modell beobachtete systematische Abweichung beim Molanteil der Butene können die Physisorptionsparameter aber identifiziert werden, da diese Abweichung durch deren Erhöhung deutlich verringert wird.

6.5 Einfluss des Reaktionsnetzwerks auf die Bestimmung kinetischer Parameter

Die bei der Generierung des Reaktionsnetzwerks getroffenen Annahmen beruhen auf experimentellen Beobachtungen. Jedoch stellt das Reaktionsnetzwerk die Grundlage für die Reaktionspfade dar, auf denen die Parameterabschätzungen in Abschnitt 6.4 basieren. Aufgrund dessen wird im Folgenden eine Abschätzung unternommen, die die Effekte unterschiedlicher Reaktionsnetzwerke auf die Bestimmung kinetischer Parameter untersucht.

Die für das Reaktionsnetzwerk zum Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 getroffenen Annahmen werden in Abschnitt 6.2 aufgelistet, wobei die diesen zugrunde liegenden experimentellen Beobachtungen in Abschnitt 5.5.1 beschrieben werden. Hierbei werden alle möglichen Reaktionspfade für Cracking zwischen sekundären und primären sowie zwischen tertiären und primären Edukt- beziehungsweise Produktcarbeniumionen betrachtet. Des Weiteren erfasst man den Einfluss des Zeolithen über die sterische Hinderung von Reaktionspfaden. Somit sind nach Abschnitt 5.5.1 verglichen mit der freien Gasphasenchemie Reaktionspfade ausgeschlossen, in denen quartäre Kohlenstoffatome oder Moleküle mit mehr als zwei Methylseitengruppen auftreten.

Im Folgenden wird der Einfluss dieser Annahmen geprüft, indem diese fallen gelassen werden und ein neues Reaktionsnetzwerk generiert wird. Die Abschätzung kinetischer Parameter erfolgt anschließend unter Verwendung dieses Reaktionsnetzwerks. Somit erhält man eine Reihe unterschiedlicher Modelle zum Cracking von 1-Penten auf ZSM-5, zu deren Bewertung auch statistische Methoden angewandt werden.

6.5.1 Untersuchte Reaktionsnetzwerke

Um den Einfluss des Reaktionsnetzwerks zu untersuchen, werden acht verschiedene Reaktionsnetzwerke erstellt, wobei jeweils unterschiedliche Annahmen geprüft werden. Diese Reaktionsnetzwerke sind in Tabelle 6.7 aufgelistet und beschrieben.

Tabelle 6.7: Beschreibung untersuchter Reaktionsnetzwerke, wobei das Reaktionsnetzwerk RN1 zur Parameterabschätzung in Abschnitt 6.4 verwendet wird. Spalte *Me.Gr.* gibt die maximale Anzahl an Methylseitengruppen an, Spalte *quart.C.*, ob quartäre Kohlenstoffatome in Olefinen auftreten, Spalte *(s;p)*, ob für Cracking zwischen sekundären und primären Carbeniumionen alle Reaktionsmöglichkeiten betrachtet werden oder nur die von linearen Pentenen ausgehenden, Spalte *(t;p)*, ob Reaktionsmöglichkeiten für Cracking zwischen tertiären und primären Carbeniumionen betrachtet werden, und Spalte *CNmax.* die maximale Kohlenstoffanzahl für Olefine. Die Anzahl an Reaktionspfaden für Cracking und Dimerisierung wird in Spalte *nCR* beziehungsweise *nDIM* aufgelistet, wobei *nOlef* die Gesamtanzahl an Olefinen ist

	<i>Me.Gr.</i>	<i>quart.C.</i>	<i>(s;p)</i>	<i>(t;p)</i>	<i>CNmax.</i>	<i>nCR</i>	<i>nDIM</i>	<i>nOlef</i>
RN1	2	nein	alle	ja	12	1292	293	591
RN2	2	nein	alle	nein	12	981	293	591
RN3	2	nein	C ₅ =	nein	12	295	293	591
RN4	3	nein	alle	ja	12	1930	599	916
RN5	6	ja	alle	ja	12	3564	1441	1891
RN6	5	ja	alle	ja	10	732	283	450
RN7	2	nein	alle	ja	10	439	115	244
RN8	2	nein	alle	ja	14	3022	595	1228

Dabei ist das Reaktionsnetzwerk RN1 aus Tabelle 6.7 das in Abschnitt 6.2 beschriebene Reaktionsnetzwerk, das zur Bestimmung kinetischer Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 verwendet wird. Die Reaktionsnetzwerke RN2 bis RN8 aus Tabelle 6.7 stellen alternative Reaktionsnetzwerke zu RN1 dar.

Die Anzahl an Reaktionspfaden für Cracking *nCR* ist beim Reaktionsnetzwerk RN1 aus Tabelle 6.7 größer als die Anzahl an Reaktionspfaden für Dimerisierung, da Crackingreaktionen mit primären Produktcarbeniumionen irreversibel sind. Alle Reaktionspfade über $\tilde{k}_{CR}(s; s)$ und $\tilde{k}_{CR}(t; s)$ sind hingegen reversibel und deren Anzahl entspricht somit der Anzahl an Dimerisierungspfaden.

Reaktionsnetzwerk RN2 aus Tabelle 6.7 berücksichtigt die Bildung von primären Produktcarbeniumionen nur über $\tilde{k}_{CR}(s; p)$. Im Vergleich zu Reaktionsnetzwerk RN1 werden somit alle Reaktionspfade über $\tilde{k}_{CR}(t; p)$ vernachlässigt, woraus die geringere Anzahl an Reaktionspfaden für Cracking nCR resultiert. In RN3 wird die Bildung primärer Produktcarbeniumionen nur berücksichtigt, sofern keine andere Reaktionsmöglichkeit für Cracking besteht, das heißt ausschließlich für Reaktionspfade von linearen Pentenen. Dies entspricht der Annahme im in Kapitel 5 verwendeten Reaktionsnetzwerk. Somit werden für RN3 nur zwei irreversible Reaktionspfade für das Cracking von 1-Penten sowie 2-Penten betrachtet.

Die Annahme zur maximalen Anzahl an Methylseitengruppen wird im Reaktionsnetzwerk RN4 fallen gelassen und man berücksichtigt maximal drei Methylseitengruppen. Hieraus resultiert in Tabelle 6.7 verglichen mit RN1 ein Anstieg der Anzahl an Olefinen und Reaktionspfaden. Im Reaktionsnetzwerk RN5 werden quartäre Kohlenstoffatome in den Olefinen zugelassen. In Folge dessen sind deutlich mehr Reaktionsmöglichkeiten und Olefine zu betrachten. Die maximale Anzahl von sechs Methylseitengruppen in RN5 entspricht dem maximal möglichen Wert für Olefine mit zwölf Kohlenstoffatomen. RN6 berücksichtigt ebenfalls quartäre Kohlenstoffatome, im Unterschied zu RN5 beträgt die maximale Kohlenstoffanzahl für Olefine jedoch zehn. Somit ist in RN6 eine geringere Anzahl an Olefinen und Reaktionspfaden enthalten.

Mit den Reaktionsnetzwerken RN7 und RN8 aus Tabelle 6.7 wird die maximale Kohlenstoffanzahl für Olefine untersucht, wobei beide Reaktionsnetzwerke sonst identisch zu RN1 sind. Hierbei ergibt sich aus zehn und vierzehn als maximaler Anzahl an Kohlenstoffatomen eine niedrigere beziehungsweise höhere Anzahl an Olefinen und Reaktionspfaden. RN8 kann dabei als Erweiterung von RN1 um Reaktionspfade für Olefine mit dreizehn und vierzehn Kohlenstoffatomen verstanden werden.

6.5.2 Parameterabschätzungen für verschiedene Reaktionsnetzwerke

Für jedes der in Tabelle 6.7 aufgelisteten Reaktionsnetzwerke werden aus allen Datensätzen die kinetischen Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 bestimmt. Hierbei sind für Reaktionsnetzwerke mit Olefinen, die quartäre Kohlenstoffatome enthalten können, zusätzlich die Aktivierungsenergien $E_{aCR}(t; t)$ und $E_{aCR}(s; t)$ zu bestimmen. Die Ergebnisse der acht Parameterabschätzungen für die acht Reaktionsnetzwerke sind in Tabelle 6.8 aufgelistet. Die für RN1 erhaltenen Ergebnisse sind hierbei identisch zu den in Tabelle 6.3 dargestellten kinetischen Parametern bei allen Partialdrücken.

Tabelle 6.8: Kinetische Parameter und Summe der quadrierten Residuen SSR aus Parameterabschätzungen anhand aller Datensätze für die in Tabelle 6.7 aufgeführten Reaktionsnetzwerke

	RN1	RN2	RN3	RN4	RN5	RN6	RN7	RN8
$Ea_{CR}(s;p)$	224,5	224,5	224,4	224,2	223,8	222,9	223,3	224,7
[kJ/mol]	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 1,4$	$\pm 4,2$	$\pm 2,2$	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$
$Ea_{CR}(s;s)$	197,6	197,7	197,5	199,2	195,9	196,0	195,7	197,8
[kJ/mol]	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$	$\pm 1,5$	$\pm 3,8$	$\pm 2,2$	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$
$Ea_{CR}(s;t)$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	192,9	220,6	n.b.	n.b.
[kJ/mol]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$\pm 63,7$	$\pm 3 \cdot 10^3$	n.b.	n.b.
$Ea_{CR}(t;p)$	218,4	n.b.	n.b.	209,9	209,8	203,7	210,5	218,3
[kJ/mol]	$\pm 8,3$	n.b.	n.b.	$\pm 2,7$	$\pm 5,1$	$\pm 4,2$	$\pm 3,0$	$\pm 8,0$
$Ea_{CR}(t;s)$	167,8	167,8	167,7	170,4	167,0	169,3	166,4	168,0
[kJ/mol]	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$	$\pm 1,3$	$\pm 2,9$	$\pm 1,8$	$\pm 1,3$	$\pm 1,2$
$Ea_{CR}(t;t)$	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	218,7	215,2	n.b.	n.b.
[kJ/mol]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	$\pm 9 \cdot 10^3$	$\pm 4 \cdot 10^3$	n.b.	n.b.
A^{CR}	1,22	1,21	1,20	1,13	1,05	0,88	0,97	1,25
[$1 \cdot 10^{16}/s$]	$\pm 0,26$	$\pm 0,25$	$\pm 0,25$	$\pm 0,26$	$\pm 0,73$	$\pm 0,30$	$\pm 0,21$	$\pm 0,27$
SSR	0,1268	0,1271	0,1274	0,1468	0,1419	0,1670	0,1337	0,1270

Für das Reaktionsnetzwerk RN1 wird in Tabelle 6.8 der niedrigste Wert von SSR , der Summe der quadrierten Residuen, erhalten. Somit erzielt RN1 die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Die schlechteste Übereinstimmung wird für die Reaktionsnetzwerke RN4, RN5 und RN6 erhalten, was anhand der SSR abzulesen ist. Dabei erhält man für die Reaktionsnetzwerke mit Olefinen, die die sterisch anspruchsvollen quartären Kohlenstoffatome enthalten, Konfidenzintervalle im Bereich von MJ/mol .

Verglichen mit RN1 werden die aus den Parameterabschätzungen für RN5 und RN6 erhaltenen Ergebnisse somit als nicht sinnvoll erachtet. Auch die Verwendung einer maximalen Kohlenstoffanzahl von zehn im Reaktionsnetzwerk RN7 führt zu einer größeren Summe der quadrierten Residuen zwischen Modell und Experiment als bei RN1.

Zwischen den verschiedenen Annahmen zur Bildung von Ethen in den Reaktionsnetzwerken

RN2 und RN3 sowie für vierzehn als maximaler Kohlenstoffanzahl in RN8 treten in Tabelle 6.8 nur geringe Unterschiede auf. Diese sind von den Abweichungen zwischen Modell und Experiment beim niedrigsten Partialdruck von 10,8 mbar überlagert.

Um Unterschiede zwischen den einzelnen Reaktionsnetzwerken somit besser erfassen zu können, führt man die Parameterabschätzung mit den in Tabelle 6.7 beschriebenen Reaktionsnetzwerken im eingeschränkten Parameterbereich nach Abschnitt 6.4.2 durch. Im eingeschränkten Parameterbereich für Partialdrücke von 42,7 mbar und 70,3 mbar treten keine systematischen Abweichungen zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit des Partialdrucks auf und als Folge dessen wird der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsnetzwerke auf die Parameterabschätzung deutlicher.

Die im eingeschränkten Parameterbereich für Partialdrücke von 42,7 mbar und 70,3 mbar bestimmten kinetischen Parameter sind für die betrachteten Reaktionsnetzwerke in Tabelle 6.9 dargestellt.

Tabelle 6.9: Kinetische Parameter und Summe der quadrierten Residuen SSR aus Parameterabschätzungen im eingeschränkten Parameterbereich für die in Tabelle 6.7 aufgeführten Reaktionsnetzwerke

	RN1	RN2	RN3	RN4	RN5	RN6	RN7	RN8
$Ea_{CR}(s;p)$ [kJ/mol]	229,6 ±0,9	228,4 ±1,0	228,3 ±1,0	230,3 ±1,0	228,6 ±3,3	228,3 ±4,5	228,8 ±1,0	229,8 ±0,9
$Ea_{CR}(s;s)$ [kJ/mol]	199,7 ±0,8	199,4 ±0,9	199,3 ±0,9	201,5 ±1,0	197,5 ±2,9	196,0 ±4,0	198,1 ±0,9	199,9 ±0,9
$Ea_{CR}(s;t)$ [kJ/mol]	n.b. n.b.	n.b. n.b.	n.b. n.b.	n.b. n.b.	190,2 ±2,6	192,8 ±53,4	n.b. n.b.	n.b. n.b.
$Ea_{CR}(t;p)$ [kJ/mol]	211,8 ±1,4	n.b. n.b.	n.b. n.b.	208,8 ±1,1	208,8 ±1,9	204,3 ±4,5	208,5 ±1,2	211,9 ±1,3
$Ea_{CR}(t;s)$ [kJ/mol]	171,2 ±0,8	170,3 ±0,9	170,3 ±0,9	174,3 ±0,9	170,2 ±1,9	169,2 ±2,9	170,1 ±0,9	171,4 ±0,8
$Ea_{CR}(t;t)$ [kJ/mol]	n.b. n.b.	n.b. n.b.	n.b. n.b.	n.b. n.b.	334,5 ±1 · 10 ⁴	226,7 ±2 · 10 ³	n.b. n.b.	n.b. n.b.
A^{CR} [1 · 10 ¹⁶ /s]	2,18 ±0,30	1,89 ±0,28	1,87 ±0,28	2,22 ±0,35	1,75 ±0,96	1,55 ±1,2	1,83 ±0,28	2,25 ±0,32
SSR	0,0339	0,0382	0,0396	0,0400	0,0406	0,0490	0,0386	0,0335

Verglichen mit Tabelle 6.8 ist die Summe der quadrierten Residuen für alle Reaktionsnetzwerke in Tabelle 6.9 deutlich geringer. Dies resultiert einerseits aus der niedrigeren Anzahl an Datenpunkten im eingeschränkten Parameterbereich, aus denen SSR gebildet wird. Andererseits liegen für den eingeschränkten Parameterbereich keine systematischen Abweichungen vor, weshalb auch aus der deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment eine geringere Summe der quadrierten Residuen folgt.

Im Gegensatz zu Tabelle 6.8 sind unterschiedliche Annahmen zur Bildung von Ethen in den Reaktionsnetzwerken RN2 sowie RN3 aus Tabelle 6.9 unterscheidbar. Dabei erhält man für RN1 einen deutlich niedrigeren Wert von SSR als bei RN2 oder RN3. Somit begründet sich die Berücksichtigung von $Ea_{CR}(t;p)$ im Reaktionsnetzwerk aus der besseren Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment verglichen mit RN2 oder RN3. Für die Bestimmung kinetischer Parameter aus allen Datensätzen in Tabelle 6.8 erhält man hingegen für $Ea_{CR}(t;p)$ ein vergleichsweise breites Konfidenzintervall. Dabei wird in Tabelle 6.8 der Einfluss des Reaktionsnetzwerks von der beim niedrigsten Partialdruck auftretenden systematischen Abweichung zwischen Modell und Experiment überlagert. Aus den höheren Abweichungen verglichen mit dem eingeschränkten Parameterbereich in Tabelle 6.9 resultieren die breiteren Konfidenzintervalle der kinetischen Parameter.

Hinsichtlich Reaktionsnetzwerken mit maximal drei Methylseitengruppen, quartären Kohlenstoffatomen oder zehn als maximaler Kohlenstoffanzahl sind die gezogenen Schlüsse im eingeschränkten Parameterbereich nach Tabelle 6.9 analog zu Parameterabschätzungen anhand aller Datensätze aus Tabelle 6.8. Die Summe der quadrierten Residuen ist für RN4, RN5, RN6 und RN7 deutlich höher als beim verwendeten Reaktionsnetzwerk RN1.

Hierbei besitzt RN1 in Tabelle 6.9 auch die schmalsten 95% Konfidenzintervalle für die kinetischen Parameter, was sich als Konsequenz aus der guten Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment sowie der geringen Anzahl kinetischer Parameter ergibt. Anhand der Konfidenzintervalle stellen sich erneut alle Parameterabschätzungen unter Verwendung von Reaktionsnetzwerken mit quartären Kohlenstoffatomen als ungeeignet heraus. Dabei erhält man auch im eingeschränkten Parameterbereich für die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(t;t)$ Konfidenzintervalle im Bereich von $1 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Konfidenzintervalle enthalten somit sehr hohe Werte für eine Aktivierungsenergie und sind deutlich größer als die Werte der bestimmten Aktivierungsenergien selbst, weshalb die Konfidenzintervalle auch Null einschließen. Somit erscheint das kinetische Modell mit den zusätzlichen Aktivierungsenergien $Ea_{CR}(t;t)$ und $Ea_{CR}(s;t)$ überparametrisiert. Sind Olefine mit quartären Kohlenstoffatomen im Reaktionsnetzwerk enthalten, so werden diese Olefine auch in der Gleichgewichtsberechnung für die Molanteile von Isomeren einer Kohlenstoffanzahl berücksichtigt. Hieraus resultieren veränderte Gleichgewichtsmolanteile der einzelnen Olefine. In Folge dessen ist auch das Residuum für Reaktionsnetzwerke mit quartären Kohlenstoffatomen höher als beim auf experimentellen Beobachtungen basierenden Reaktionsnetzwerk in Abschnitt 6.2.

Mit Reaktionsnetzwerk RN8 aus Tabelle 6.9, das nach Tabelle 6.7 Olefine mit maximal vierzehn Kohlenstoffatomen betrachtet, wird ein im Vergleich zu RN1 marginal niedrigerer Wert von SSR erhalten. RN8 unterscheidet sich von RN1 einzig durch zusätzliche Reaktionspfade

unter Beteiligung von Olefinen mit dreizehn und vierzehn Kohlenstoffatomen. Somit werden Folgereaktionen von Crackingprodukten, wie beispielsweise die Dimerisierung zweier Heptene in RN8 erfasst, nicht jedoch in RN1. Da eine Grenze für die maximale Kohlenstoffanzahl von Olefinen im Reaktionsnetzwerk gefunden werden muss, und die Berücksichtigung von vierzehn Kohlenstoffatomen den erhöhten simulativen Aufwand nicht rechtfertigt, erscheint die in RN1 getroffene Annahme von maximal zwölf Kohlenstoffatomen sinnvoll.

6.6 Diskussion der Ergebnisse zum Cracking von 1-Penten

Mit dem vorgestellten kinetischen Modell wird eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung erhalten. Durch die Einbindung von Gleichgewichten in die Herleitung der Reaktionsgeschwindigkeit reduziert man die Anzahl kinetischer Parameter, wodurch eine signifikante Bestimmung der verbleibenden Parameter möglich wird.

Hierbei beruht dieser Ansatz auch auf dem in Abschnitt 6.1.3 beschriebenen Isomerisierungsgleichgewicht. Anhand der experimentellen Daten ist das Isomerisierungsgleichgewicht für die Butene durch Abbildung 6.3 eindeutig belegbar. Für die Pentene in Abbildung 6.2 hingegen ist das thermodynamische Gleichgewicht bei den niedrigsten Umsätzen noch nicht vollständig eingestellt. Hierbei erscheint es jedoch denkbar, dass aufgrund der für die niedrigen Umsätze nötigen kleinen Katalysatormassen nicht alle Pentenmoleküle innerhalb der kurzen Verweilzeit am Katalysator adsorbiert werden. Für höhere Umsätze stellt sich jedoch das Gleichgewicht ein, worauf die Berechnung der Gleichgewichtsmolanteile in Tabelle 6.1 schließen lässt. Aus Tabelle 6.1 ergibt sich auch, dass selbst für die kleinsten Umsätze nur geringe Abweichungen vom Gleichgewichtsmolanteil auftreten.

In Folge dessen erscheint die Bestimmung kinetischer Parameter für Isomerisierungsreaktionen als Alternative ungeeignet. Mit den in Abbildung 6.4 dargestellten Hexenisomeren befinden sich dabei alle separat detektierbaren Reaktionsprodukte des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 im thermodynamischen Gleichgewicht, was die Annahme einer Gleichgewichtsbedingung für Isomerisierungsreaktionen rechtfertigt.

Indem man Dimerisierungsreaktionen als Rückreaktionen des Crackings auffasst, wird eine weitere Reduktion der Anzahl kinetischer Parameter möglich. Diese Bedingung ist dabei notwendig, um die mikroskopische Reversibilität der Reaktionspfade in das Modell einzubinden. Erst durch das in Abschnitt 5.4.1 beschriebene Vorgehen stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Cracking und Dimerisierung im Modell ein.

Aus der Verwendung dieser Gleichgewichtsbedingungen resultiert schließlich die mit vier Aktivierungsenergien und einem präexponentiellen Faktor sehr geringe Anzahl kinetischer Parameter zur Beschreibung des Crackings von 1-Penten nach dem Single-Event-Ansatz. Im

Gegensatz dazu werden beim in Kapitel 3 beschriebenen Referenzfall für den Single-Event-Ansatz nach Thybaut et al. zehn Aktivierungsenergien aus einem Datensatz ermittelt [70]. Ähnlich viele Parameter sind in weiteren nach demselben Ansatz aufgestellten Modellen zu bestimmen [9, 31, 67].

Die komplexe Reaktivität beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 wird durch das in dieser Arbeit beschriebene kinetische Modell mit nur fünf kinetischen Parametern vollständig beschrieben. Hierbei werden keine Reaktionsmöglichkeiten vernachlässigt, sondern den Reaktionspfaden entsprechend über Gleichgewichtsbedingungen eingebunden. Aus der geringen Anzahl an Parametern resultieren schließlich die sehr schmalen Konfidenzintervalle. In Folge dessen sind auch alle im Modell verwendeten kinetischen Parameter signifikant.

Bei der Bestimmung kinetischer Parameter in Abschnitt 6.4.1 erhält man für den niedrigsten Partialdruck von 1-Penten im Feed systematische Abweichungen. Hierbei wird anhand der SE-Geschwindigkeitskonstanten, die für jeden Partialdruck separat bestimmt werden, in Abbildung 6.7 gezeigt, dass zur Reproduktion der Datenpunkte beim niedrigsten Partialdruck ein anderer Satz kinetischer Parameter benötigt wird.

Somit erfasst das Modell für den niedrigsten Partialdruck eine Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen nicht. Einen zusätzlichen Parameter zur Kompensation der Effekte bei niedrigen Partialdrücken in das Modell einzuführen, erscheint jedoch keine Alternative, da hierdurch der fundamentale Charakter der Modellierung verloren ginge. Als Folge daraus legt man in Abschnitt 6.4.2 eine eingeschränkte Gültigkeit des Modells für die beiden höheren Partialdrücke fest. Dies begründet sich in der guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung, die für diesen Bereich experimenteller Bedingungen in den Abbildungen 6.8 bis 6.13 erhalten wird.

In Abschnitt 6.4.3 stellt man eine Korrelation zwischen dieser systematischen Abweichung in Abhängigkeit vom Partialdruck und den Physisorptionsparametern fest. Hierbei verringert sich diese systematische Abweichung bei um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ erhöhten Physisorptionsentropien. Auch der präexponentielle Faktor wird dadurch verglichen mit Tabelle 6.3 um zwei Zehnerpotenzen niedriger und man erhält in Tabelle 6.6 für diesen einen Wert in der Größenordnung von $8,69\cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Der mit den erhöhten Physisorptionsparametern erhaltene niedrigere Wert für den präexponentiellen Faktor erscheint dabei konsistenter. Für Entropien ist zu erwarten, dass sich eventuelle Abweichungen zwischen den berechneten und den realen Daten für Physisorption oder Protonierung auf ZSM-5 im präexponentiellen Faktor niederschlagen. Diese könnten eventuell dann zu höheren präexponentiellen Faktoren führen und somit den in Tabelle 6.3 erhaltenen Wert von $1,22\cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ erklären.

Die thermodynamischen Daten für die Physisorption von Olefinen auf ZSM-5 werden von Nguyen et al. aus der Theorie heraus für ausgewählte lineare Olefine von $C_2^=$ - $C_8^=$ berechnet [55]. Die hieraus erhaltenen Entropien für die einzelnen Olefine in Abbildung 4.3 (b) weisen beispielsweise für $C_8^=$ Unterschiede im Bereich von $20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ auf [55]. Eine Erhöhung der Physisorptionsentropie um $27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ erscheint somit im Fehlerbereich der Berechnung zu liegen.

Da die Physisorptionsentropien aller Olefine jedoch um denselben Wert erhöht werden, handelt es sich hierbei um einen Absolutwert. Hingegen sind relative Angaben berechneter thermodynamischer Daten in Zeolithen im Allgemeinen genauer als Absolutwerte, da diese nicht von der Größe des modellierten Zeolithsystems abhängen. In Folge dessen erachtet man die Physisorptionsparameter als Grund für die systematischen Abweichungen beim niedrigsten Partialdruck in Abschnitt 6.4.1, da diese durch Variation der Physisorptionsentropien in einem sinnvollen Bereich verringert werden.

Weitergehende Anpassungen der Physisorptionsparameter erscheinen denkbar, da in Abbildung 6.14 trotz Erhöhung der Physisorptionsentropie noch systematische Abweichungen für die zu 10,8 mbar gehörenden roten Datenpunkte bestehen. Hierbei liefern beispielsweise Änderungen der Physisorptionsenthalpien tendenziell ähnliche aber schlechtere Ergebnisse wie die erhöhten Physisorptionsentropien. Auch die Physisorptionsparameter von $C_9^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen stellen eine Unsicherheit im kinetischen Modell dar, weil Nguyen et al. nur Olefine bis $C_8^=$ betrachten und deren Stoffdaten somit extrapoliert sind [55]. Jedoch werden weitere Annahmen hierzu nicht als zielführend erachtet und man beschränkt sich in Abschnitt 6.4.3 nur auf den Effekt der Physisorptionsparameter auf die systematischen Abweichungen aus Abschnitt 6.4.1.

Somit können die systematischen Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung aus Abbildung 6.6 zum einen durch Definition des eingeschränkten Gültigkeitsbereichs für das Modell und zum anderen über veränderte Physisorptionsparameter vermieden werden. Da die Erhöhung der Physisorptionsentropien in Abschnitt 6.4.3 diese systematischen Abweichungen jedoch nicht vollständig behebt, erscheint der eingeschränkte Gültigkeitsbereich nach Abschnitt 6.4.2 die sinnvollere Variante.

In einem Gültigkeitsbereich des Modells für Partialdrücke zwischen 42,7 mbar und 70,3 mbar wird in den Abbildungen 6.8 bis 6.13 jeweils eine sehr gute Reproduktion der Reaktivität von 1-Penten auf ZSM-5 erhalten. Auch in Anbetracht der geringen Abweichungen bei Reproduktionsmessungen, die in Abbildung 6.1 dargestellt sind, ist in diesem Bereich von einem konsistenten experimentellen Datensatz auszugehen. Dieser wird durch die kinetische Modellierung nach dem Single-Event-Ansatz mit guter Genauigkeit wiedergegeben.

Für den eingeschränkten Parameterbereich in Abschnitt 6.4.2 erhält man dabei in Tabelle 6.5 die kleinsten 95 % Konfidenzintervalle der kinetischen Parameter. Die schmalen Konfidenzintervalle sind, verglichen mit den Werten in Tabelle 6.3 oder 6.6, einerseits eine Folge der aus diesem Parametersatz resultierenden geringeren Abweichungen zwischen Experiment und Modell in Abbildung 6.8. Andererseits bietet die Vielzahl an experimentellen Datenpunkten in diesem eingeschränkten Parameterbereich eine fundierte Grundlage für die Abschätzung kinetischer Parameter. Somit werden bei den für jeden Partaildruck separat durchgeführten Parameterabschätzungen, deren Ergebnisse in Tabelle 6.4 dargestellt sind, größere Konfidenzintervalle erhalten, da hier jeweils weniger Datenpunkte zur Verfügung stehen als in Tabelle 6.5.

Die Temperaturabhängigkeit des Molanteils von Propen in Abbildung 6.10 (a) resultiert bei der niedrigsten Temperatur von 633 K in einem im Modell zu geringen Molanteil verglichen

mit dem Experiment. Dieselbe Beobachtung gilt für die $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine in Abbildung 6.13 (a), während dies für die Butene und Pentene in Abbildung 6.11 (a) beziehungsweise 6.12 (a) nur in geringerem Maße zutrifft. Auch die Temperaturabhängigkeit des Molanteils von Ethen wird in Abbildung 6.9 (a) über den gesamten Bereich gut wiedergegeben.

Die Gleichgewichtskonstanten zwischen einzelnen Olefinen beeinflussen die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im kinetischen Modell mit. Für Olefine bis $C_6^=$ berechnet man diese Gleichgewichtskonstanten anhand experimenteller Daten nach Abschnitt 4.1, während dagegen thermodynamische Daten für $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine aus der Gruppentheorie nach Benson et al. in Abschnitt 4.2 abgeschätzt werden [11, 12]. Hierbei können bereits geringe Abweichungen zwischen den aus der Gruppentheorie bestimmten Gibbs'schen freien Energien und den realen Stoffwerten zu relativ großen Unterschieden in den Gleichgewichtskonstanten für die jeweiligen Olefine führen und somit die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante verändern.

Die thermodynamischen Daten von $C_{10}^=$ -Olefinen beeinflussen dabei das Dimerisierungsgleichgewicht in der Abreaktion von Pentenen zu $C_{10}^=$ -Olefinen als Zwischenprodukt. Bei der niedrigsten Temperatur von 633 K begünstigt die Gleichgewichtslage Dimerisierungsreaktionen, weshalb ein Penten-Feed zu einem großen Anteil über das $C_{10}^=$ -Intermediat abreagiert. In Folge dessen ist der Einfluss von aus der Gruppentheorie nach Benson et al. abgeschätzten thermodynamischen Daten bei 633 K am größten. Die in den Abbildungen 6.9 bis 6.13 beobachteten Abweichungen zwischen Modell und Experiment werden deshalb auf die Abschätzung thermodynamischer Daten für $C_7^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine zurückgeführt.

Mit gemessenen thermodynamischen Daten, die nach Abschnitt 4.1 für Olefine bis $C_6^=$ verfügbar sind, wird hingegen eine gute Beschreibung der experimentellen Gleichgewichtswerte erzielt. Dies wird für die einzelnen Isomere der $C_4^=$ - $C_6^=$ -Olefine in Abschnitt 6.1.3 gezeigt. Hierbei weisen die berechneten Gleichgewichtsmolanteile von Isomeren einer Kohlenstoffanzahl eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Die größten Abweichungen treten bei den Hexenen in Abbildung 6.4 und Tabelle 6.2 auf und betragen maximal 8 mol%. Für die Hexene ist jedoch auch der experimentelle Fehler in der Auswertung am höchsten, da die Peakflächen der einzelnen Isomere wegen des geringen absoluten Molenstroms aller Hexenisomere am Reaktorausgang klein sind und sich teilweise überlagern.

Bei den Pentenen, die in deutlich größeren Mengen am Reaktorausgang auftreten, sind die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Molanteilen in Abbildung 6.2 beziehungsweise Tabelle 6.1 mit maximal 4 mol% wesentlich geringer. In Anbetracht des Effekts, den bereits geringe Messfehler bei der Bestimmung Gibbs'scher freier Energien auf die Gleichgewichtsmolanteile bewirken, erscheint dies eine sehr gute Wiedergabe der experimentellen Zusammenhänge.

Des Weiteren weicht die Modellierung bei hohen Verweilzeiten im Reaktor von den experimentellen Daten ab. Dieses Verhalten ist für den Molanteil von Propen in Abbildung 6.10 (d), für Butene bei höheren Verweilzeiten in den Abbildungen 6.11, für Pentene in Abbildung 6.12 (b) sowie für den Molanteil der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine in den Abbildungen 6.13 zu beobachten. Von der Modellierung nicht erfasste Nebenreaktionen wie beispielsweise Cyclisierungsreaktionen

oder die Bildung von Aromaten und Coke werden nach Abschnitt 6.1 berücksichtigt, indem diese zu den Molenströmen der entsprechenden Ursprungsmoleküle addiert werden. Dies stellt jedoch nur eine Näherung und keine korrekte Implementierung der Nebenreaktionen dar, die insbesondere mit zunehmenden Verweilzeiten im Reaktor an Bedeutung gewinnen. Somit könnten diese Nebenreaktionen ein möglicher Grund für die beschriebenen Abweichungen bei langen Verweilzeiten im Reaktor sein. Die Molenströme an detektierten Nebenprodukten sind dabei aber insgesamt gering, wie in Abbildung A.1 im Anhang dargestellt. Angesichts dessen sowie der Vielzahl an unterschiedlichen Nebenreaktionen und verschiedenen Spezies im Besonderen beim Coke erscheint eine Modellierung dieser Reaktionen jedoch nicht zielführend zur Verbesserung des Modells.

In Abschnitt 6.2 wird der Ausschluss von 2,3-Dimethylbutenen aus dem Reaktionsnetzwerk begründet. Für eine experimentelle Bedingung werden die Molanteile detektierbarer Hexen-isomere bestimmt, wobei in Abbildung 6.4 auch 2,3-Dimethylbut-2-en aufgelistet ist. Somit liegt bei dieser Reaktionsbedingung ein im Modell aus dem Reaktionsnetzwerk ausgeschlossenes Olefin experimentell vor. Aus allen durchgeführten Parameterabschätzungen ergibt sich jedoch, dass durch den Ausschluss von 2,3-Dimethylbutenen eine bessere Wiedergabe der experimentellen Daten erzielt wird. Berücksichtigt man hingegen 2,3-Dimethylbutenen im Reaktionsnetzwerk, so beeinflussen diese zwar die Gleichgewichtsmolanteile der Hexen-isomere, jedoch treten 2,3-Dimethylbutene in keinem Reaktionspfad als Edukt oder Produkt auf. Andernfalls würden Olefine mit mehr als zwei Methylseitengruppen betrachtet werden, was dem Reaktionsnetzwerk RN4 aus Abschnitt 6.5 entspricht. Somit begründet sich der Ausschluss von 2,3-Dimethylbutenen aus dem Reaktionsnetzwerk auch aus der besseren Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung, obwohl 2,3-Dimethylbut-2-en experimentell detektierbar ist.

Der Einfluss des Reaktionsnetzwerks auf die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment wird in Abschnitt 6.5 untersucht. Dabei zeigt sich, dass man mit dem auf experimentellen Beobachtungen basierenden Reaktionsnetzwerk RN1 mit die beste Wiedergabe der experimentellen Daten erhält. Andere Annahmen, die nicht durch Experimente begründet sind, werden somit nicht als sinnvoll erachtet. Dies wird anhand von Parameterabschätzungen mit alternativen Reaktionsnetzwerken in den Tabellen 6.8 sowie 6.9 gezeigt. Da der Datensatz einen weiten Bereich an experimentellen Bedingungen bei unterschiedlichen Verweilzeiten abdeckt, erscheint die Grundlage an Datenpunkten hinreichend fundiert, um Aussagen über das Reaktionsnetzwerk treffen zu können. Hierbei zeigt Abbildung 6.5, dass mit dem verwendeten Reaktionsnetzwerk auch eine experimentell gemessene Gleichgewichtszusammensetzung von Olefinen auf ZSM-5 wiedergegeben wird. Die Thermodynamik wird somit nach Abbildung 6.5 konsistent in das Modell eingebunden.

Der Einfluss des Katalysators ZSM-5 wird im Modell über die sterische Hinderung von Reaktionspfaden im Reaktionsnetzwerk ausgedrückt. Somit werden im Modell Olefine mit quartären Kohlenstoffatomen oder mehr als zwei Methylseitengruppen aus dem Reaktionsnetzwerk ausgeschlossen. Hierbei führen beispielsweise Olefine mit quartären Kohlenstoffatomen im

Reaktionsnetzwerk zu mehr Reaktionspfaden und mehr Olefinen mit anderer Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, aus denen sich etwa die Gleichgewichtsmolanteile für das Isomerisierungsgleichgewicht errechnen. Anhand von Abschnitt 6.5 zeigt sich, dass sofern diese Annahmen zu quartären Kohlenstoffatomen fallen gelassen werden, daraus eine schlechtere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment resultiert. Folglich kann basierend auf dem umfangreichen Datensatz experimenteller Bedingungen zum Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 darauf geschlossen werden, dass die sterische Hinderung von Reaktionspfaden eine sinnvolle Annahme zur Einbindung von Effekten des Zeolithen in das kinetische Modell darstellt.

Zusammenfassend wird gezeigt, dass der Single-Event-Ansatz eine geeignete Herangehensweise zur Modellierung des Crackings von 1-Penten auf ZSM-5 darstellt. Hierbei wird einerseits die Komplexität und Vielzahl der auf den aktiven Zentren des Zeolithen ablaufenden Reaktionen über das erstellte Reaktionsnetzwerk erfasst. Andererseits ermöglicht der Single-Event-Ansatz die Beschreibung all dieser Elementarreaktionen durch eine geringe Anzahl kinetischer Parameter, da Elementarreaktionen, die über dieselben Typen von Carbeniumionen ablaufenden, durch eine Geschwindigkeitskonstante wiedergegeben werden.

Mit dem Single-Event-Ansatz erzielt man dabei über einen weiten Bereich experimenteller Bedingungen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung. Durch Anwendung von Gleichgewichtsbedingungen werden, ohne die Komplexität des Reaktionsnetzwerks zu reduzieren, vier Aktivierungsenergien und ein präexponentieller Faktor als relevante kinetische Parameter identifiziert. Trotz dieser in Relation zur Menge an berücksichtigten Olefinen oder Reaktionspfaden kleinen Anzahl an Parametern, sind diese ausreichend zur konsistenten Beschreibung der experimentell beobachteten Abhängigkeiten.

Dabei sind die aus dem Single-Event-Ansatz erhaltenen kinetischen Parameter fundamental begründet und somit unabhängig vom Feedolefin [9, 79]. Hierin unterscheidet sich der Single-Event-Ansatz beispielsweise von Power-Law-Modellen, wodurch die Möglichkeit zur Extrapolation aus dem experimentell abgedeckten Bereich heraus gegeben wird. Die geringe Anzahl kinetischer Parameter ermöglicht deren Bestimmung mit einer numerisch stabilen Routine, wobei signifikante Ergebnisse unabhängig von den Startwerten mit schmalen 95 % Konfidenzintervallen erhalten werden. Hierauf beruht der Vorteil des Single-Event-Ansatzes, weshalb dieser als die geeignetste Herangehensweise zur Modellierung der komplexen chemischen Reaktivität von Olefinen auf sauren Zeolithen erscheint.

7 Optimierung des Produktspektrums beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5

Die in Kapitel 6 für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 bestimmten kinetischen Parameter werden im Folgenden zur Optimierung des Produktspektrums verwendet. Hierzu untersucht man den Einfluss von Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten einzelner Olefine sowie die Möglichkeiten der Anwendung verschiedener Reaktorkonzepte zur Beeinflussung der Produktverteilung des Crackings von Olefinen.

Höhere Partialdrücke versprechen im Allgemeinen eine tendenziell bessere industrielle Anwendbarkeit als niedrige. Deshalb werden im Folgenden die im eingeschränkten Gültigkeitsbereich für höhere Partialdrücke nach Abschnitt 6.4.2 bestimmten kinetischen Parameter aus Tabelle 6.5 verwendet.

7.1 Extrapolierbarkeit der bestimmten kinetischen Parameter

Anhand von Messdaten, die nicht zur Abschätzung kinetischer Parameter verwendet wurden, zeigt man die Möglichkeit zur Extrapolation aus dem experimentell abgedeckten Temperaturbereich heraus. Hierzu verwendet man Datenpunkte, die bei kleinen Umsätzen im Bereich zwischen 703 und 843 K aufgenommen sind. Im Vergleich dazu decken die zur Bestimmung kinetischer Parameter herangezogenen Messdaten einen Temperaturbereich zwischen 633 und 733 K ab.

Die experimentellen Datenpunkte bei höheren Temperaturen werden bei zwei unterschiedlichen Katalysatoreinwaagen bestimmt. Somit wird in Abbildung 7.1 für beide Katalysatormassen separat ein Vergleich zwischen Experiment und Modell angestellt. Für die höheren Temperaturen in Abbildung 7.1 (rechts) verwendet man dabei eine geringere Menge an Katalysator. Des Weiteren werden für zwei Temperaturen in Abbildung 7.1 (links) Reproduktionsmessungen durchgeführt.

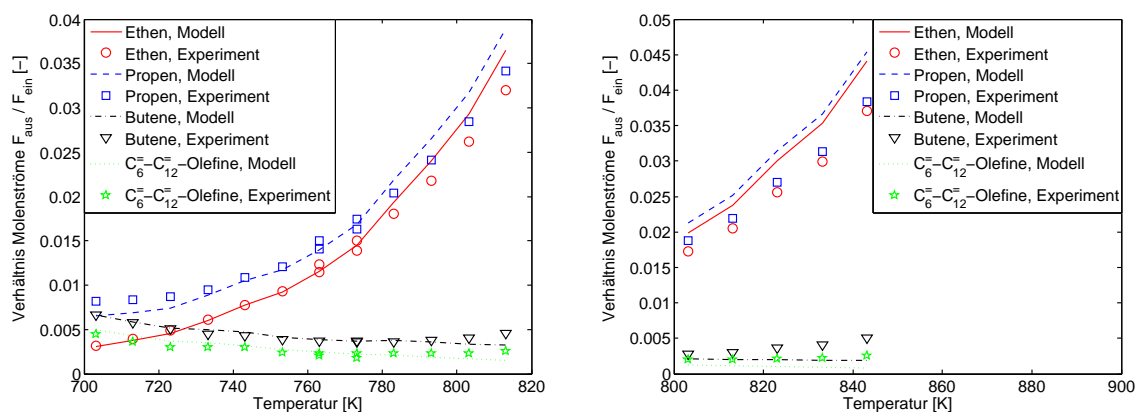


Abbildung 7.1: Extrapolierbarkeit der kinetischen Parameter außerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs mit nicht zur Parameterabschätzung verwendeten Datenpunkten für höhere (links) und niedrigere Katalysatoreinwaage (rechts) bei kleinen Umsätzen

Abbildung 7.1 zeigt, dass die Extrapolierbarkeit der kinetischen Parameter aus Tabelle 6.5 bis circa 800 K gegeben ist. Darüber hinaus erhält man eine qualitative Wiedergabe der experimentellen Abhängigkeiten, jedoch werden durch die Modellierung zu hohe Anteile von Ethen und Propen vorhergesagt, während man dagegen für Butene sowie C₆=-C₁₂=-Olefine zu niedrige Anteile erhält. Hierbei ist auch der von Nguyen et al. angegebene Gültigkeitsbereich für die thermodynamischen Daten der Physisorption und Chemisorption auf ZSM-5 von 300 bis 800 K zu beachten [55]. Außerhalb dieses Temperaturbereichs können die angegebenen Enthalpien und Entropien nach Nguyen et al. nicht mehr als temperaturkonstant angenommen werden [55].

Der durch experimentelle Datenpunkte abgedeckte Bereich liegt zwischen 633 und 733 K. Die Extrapolierbarkeit zu höheren Temperaturen hin ist anhand von Abbildung 7.1 ersichtlich. Bei niedrigeren Temperaturen hingegen sind keine experimentellen Daten vorhanden. Eine Grenze der Gültigkeit des Modells wird jedoch erwartet, wenn die Annahme eines Gleichgewichts zwischen Isomeren einer Kohlenstoffanzahl nicht mehr erfüllt ist.

Es ist anzunehmen, dass mit sinkender Temperatur die Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts erst bei immer höheren Umsätzen im Reaktor erfolgt. Daraus leitet sich eine ungenaue Beschreibung des Crackings von Olefinen durch die Modellierung ab, da zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Abschnitt 6.3 die Gleichgewichtsmolanteile der Isomere verwendet werden. Diese bilden jedoch dann die Anteile der einzelnen Isomere untereinander nur näherungsweise ab.

Um die Effekte verschiedener Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung des Crackings von Olefinen zu untersuchen, wird das Modell für Temperaturen zwischen 550 und 800 K betrachtet. Für die Untergrenze von 550 K ist das kinetische Modell aufgrund des Isomerisierungsgleichgewichts wahrscheinlich nur näherungsweise gültig. Dies wird aus den in Kapitel 5

verwendeten Daten nach Abbot und Wojciechowski abgeleitet, für die Isomerisierungsreaktionen bei 623 K auf einem ZSM-5 mit niedrigerem Si-zu-Al-Verhältnis nicht equilibriert sind [2]. Trotzdem wird eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit bis 550 K durchgeführt, um diese über einen möglichst weiten Bereich darzustellen.

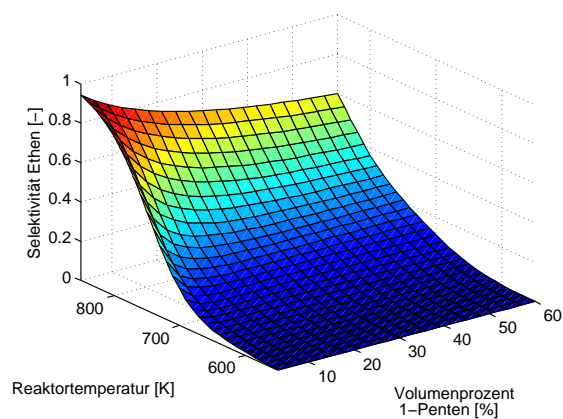
Um die Extrapolierbarkeit des kinetischen Modells auf höhere Partialdrücke von 1-Penten im Feed oder auf höhere Gesamtdrücke im Reaktor zu überprüfen, liegen keine experimentellen Daten zum Vergleich vor. Trotzdem wird im Folgenden angenommen, dass das kinetische Modell zu höheren Drücken hin extrapoliert werden kann. Für die Abhängigkeit des Modells vom Partialdruck an 1-Penten im Feed werden in Abschnitt 6.4.1 jedoch systematische Abweichungen für den niedrigsten Partialdruck festgestellt. Diese treten aber einerseits nicht bei den beiden höheren Partialdrücken auf. Andererseits werden trotz dieser systematischen Abweichungen die experimentell beobachteten Zusammenhänge und Abhängigkeiten vom Modell qualitativ wieder gegeben, wie anhand der Abbildungen A.2 bis A.6 ersichtlich. Somit erscheint eine Extrapolation des kinetischen Modells zu höheren Drücken möglich.

7.2 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf Selektivitäten und Umsatz

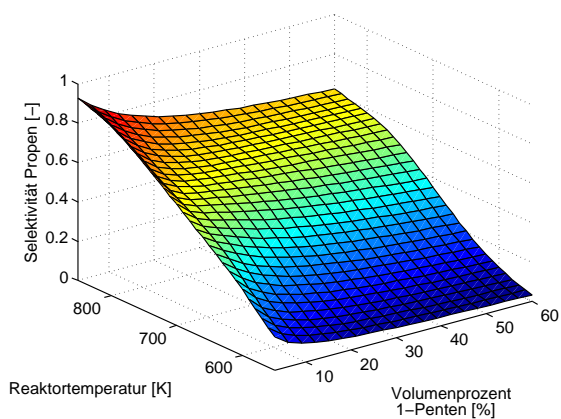
Um geeignete Parameter zur Beeinflussung des Produktspektrums beim Cracking von Olefinen zu identifizieren, wird zunächst der Einfluss unterschiedlicher Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten der Produktolefine sowie den Umsatz untersucht. Als Parameter werden hierfür die Temperatur und die Feedzusammensetzung gewählt. Die im experimentellen Datensatz nach Abschnitt 6.1.1 ebenfalls variierte Fließgeschwindigkeit am Reaktoreinlass beeinflusst die Produktverteilung in Abhängigkeit von der Verweilzeit nicht, weshalb im Folgenden alle Berechnungen bei der höchsten Fließgeschwindigkeit von 400 nml/min durchgeführt werden.

Eine Katalysatoreinwaage von 500 mg wird verwendet, um für alle Reaktionsbedingungen nennenswerte Umsätze zu erzielen. Für geringere Katalysatormassen von beispielsweise 400 mg sind die erhaltenen Abhängigkeiten identisch. Hierbei wird die Temperatur ausgehend von Abschnitt 7.1 zwischen 550 und 850 K in 10 K Schritten variiert. Mit 850 K geht man über den in Abschnitt 7.1 vorgeschlagenen Gültigkeitsbereich hinaus, um auch die bei hohen Temperaturen auftretenden Effekte qualitativ zu beschreiben. Die Feedzusammensetzung untersucht man zwischen 0,03 und 0,60 vol% 1-Penten mit einer Schrittweite von 0,03 vol%. Hierbei entsprechen die beiden Volumenanteile von 0,03 vol% und 0,06 vol% dem durch experimentelle Daten abgedeckten Bereich. Die Selektivitäten von Ethen, Propen, Butenen und $C_6=C_{12}$ -Olefinen sowie der Umsatz sind abhängig von diesen Reaktionsbedingungen in Abbildung 7.2 dargestellt.

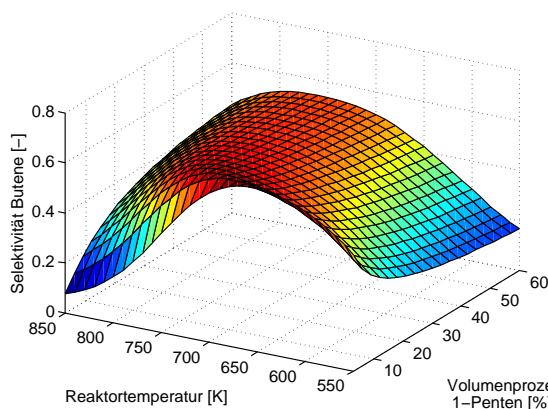
7. Optimierung des Produktspektrums beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5



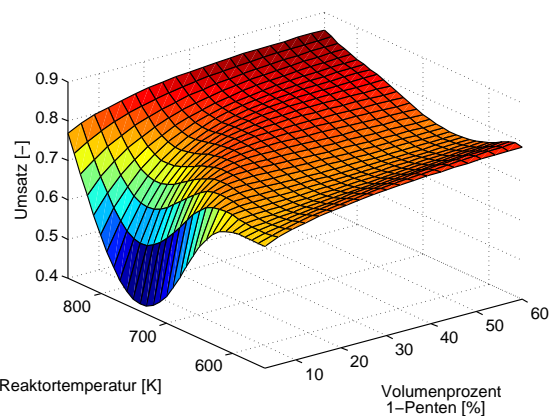
7.2 (a) Selektivität Ethen



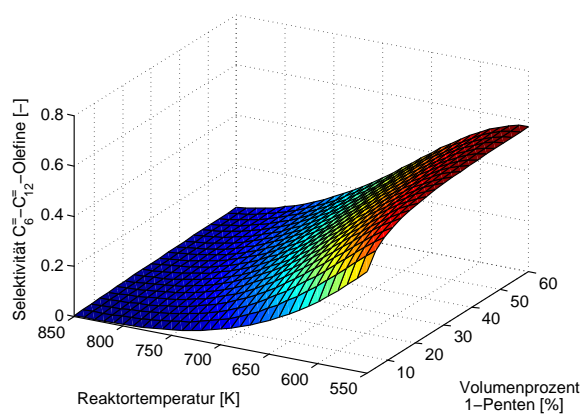
7.2 (b) Selektivität Propen



7.2 (c) Selektivität Butene



7.2 (d) Umsatz



7.2 (e) Selektivität C₆=C₁₂-Olefine

Abbildung 7.2: Selektivitäten und Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur sowie der Feedzusammensetzung:

- (a) Selektivität Ethen, (b) Selektivität Propen,
- (c) Selektivität Butene, (d) Umsatz und
- (e) Selektivität C₆=C₁₂-Olefine

Der Wechsel zwischen Dimerisierung von Penten zum $C_{10}^=$ -Intermediat und anschließendem Cracking sowie monomolekularem Cracking von Penten zu Ethen und Propen als dominierendem Reaktionsweg ist in Abbildung 7.2 ersichtlich. Für niedrige Temperaturen und 0,03 vol% an 1-Penten im Feed werden in Abbildung 7.2 (d) Umsätze von circa 70 % erzielt, wobei die Reaktion fast ausschließlich über Dimerisierung und anschließendes Cracking abläuft. Dies ist anhand der sehr geringen Selektivität zu Ethen in Abbildung 7.2 (a) zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt der Umsatz in Abbildung 7.2 (d) zunächst ab, da sich die Gleichgewichtslage der Dimerisierung verschiebt, weshalb auch die Selektivität der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine in Abbildung 7.2 (e) mit zunehmender Temperatur sinkt.

Mit weiter ansteigender Temperatur nimmt der Umsatz in Abbildung 7.2 (d) wieder zu und ein signifikanter Beitrag des monomolekularen Crackings ist zu verzeichnen. Dementsprechend steigt die Selektivität von Ethen in Abbildung 7.2 (a) mit zunehmender Temperatur an. Bei der höchsten Temperatur stellt das monomolekulare Cracking schließlich den dominierenden Reaktionsmechanismus dar. Infolge dessen gehen die Selektivitäten von Ethen und Propen in den Abbildungen 7.2 (a) beziehungsweise (b) gegen eins, während dagegen die Selektivität der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine nahezu Null beträgt.

Das Dimerisierungsgleichgewicht ist temperatur- und druckabhängig, weshalb die Selektivität der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine in Abbildung 7.2 (e) mit abnehmender Temperatur oder zunehmendem prozentualen Volumenanteil von 1-Penten im Feed ansteigt. Dabei nimmt der Partialdruck an 1-Penten mit dem Volumenanteil zu und dieser Partialdruck wiederum beeinflusst die Gleichgewichtslage. Mit zunehmendem Volumenanteil von 1-Penten gewinnt der Reaktionsweg über Dimerisierung und nachfolgendes Cracking auch bei höheren Temperaturen an Bedeutung, weshalb das bei 0,03 vol% beobachtete Minimum des Umsatzes in Abbildung 7.2 (d) mit steigendem Volumenanteil geringer wird. Somit trägt durch die Verschiebung des Gleichgewichts mit zunehmendem Volumenanteil der Reaktionsweg über Dimerisierung und nachfolgendes Cracking auch bei höheren Temperaturen signifikant zur Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei. In Folge dessen sinkt in Abbildung 7.2 (a) die Selektivität zu Ethen mit steigendem Volumenanteil von 1-Penten im Feed.

Des Weiteren lassen sich aus Abbildung 7.2 Reaktionsbedingungen identifizieren, die die Selektivitäten einzelner Olefine maximieren. Für Ethen sind hierzu die höchste Temperatur und der niedrigste Partialdruck notwendig, während dagegen dies für $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine genau entgegengesetzt gilt. Die Selektivität von Propen in Abbildung 7.2 (b) verhält sich im isothermen Reaktor analog zu Ethen, wobei die höchste Selektivität zu Propen nur in Verbindung mit einer nahezu ebenso hohen Selektivitäten zu Ethen erreichbar ist. Im Gegensatz zur Selektivität zu Ethen steigt die Selektivität zu Propen jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen an.

Die Selektivität zu Butenen durchläuft in Abbildung 7.2 (c) ein Maximum, das eine Funktion des prozentualen Volumenanteils an 1-Penten im Feed ist. Dieses liegt für 0,03 vol% bei 660 K und für 0,06 vol% bei 680 K. Des Weiteren verschiebt sich die Lage dieses Maximums geringfügig in Abhängigkeit von der Katalysatormasse im Reaktor.

Der Umsatz in Abbildung 7.2 (d) ist bei hohen Temperaturen sowie hohen Anteilen von

1-Penten im Feed maximal. Hierbei zeigt sich, dass hohe Umsätze auch bei niedrigen Temperaturen erreicht werden.

7.3 Anwendung der kinetischen Parameter auf das Cracking von 1-Buten sowie 1-Hexen

Die für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 bestimmten kinetischen Parameter sind nach dem Single-Event-Ansatz auf die Typen der an einer Elementarreaktion beteiligten Carbeniumionen bezogen [70]. Hierbei können mit dem Single-Event-Ansatz fundamentale kinetische Parameter ermittelt werden, die unabhängig vom eingesetzten Feedolefin sind [9, 79].

Im Folgenden werden die für das Cracking von 1-Penten bestimmten Parameter auf das Cracking von 1-Hexen sowie 1-Buten als Feed angewandt. Hierzu werden zunächst die mit 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen erhaltenen Umsätze innerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs jeweils bei 633 K und 733 K miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.3 dargestellt, wobei der höchste experimentelle Volumenanteil des Feedolefins am Reaktoreinlass von 6 vol% bei einer Katalysatormasse von 500 mg verwendet wird.

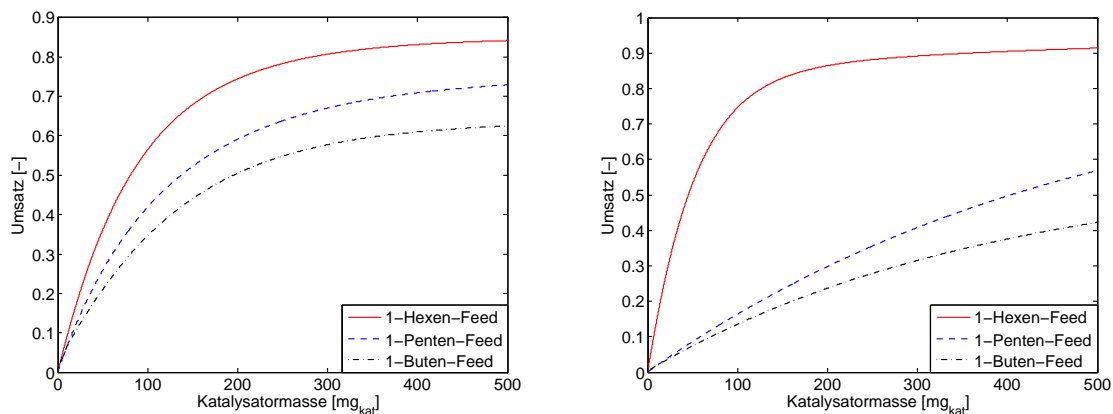


Abbildung 7.3: Vergleich des Umsatzes mit 1-Hexen, 1-Penten und 1-Buten als Feed für 633 K (links) sowie 733 K (rechts)

Dabei ist der Umsatz mit Buten als Feedolefin bei beiden Temperaturen in Abbildung 7.3 niedriger als mit einem Penten-Feed. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit besitzt jeweils

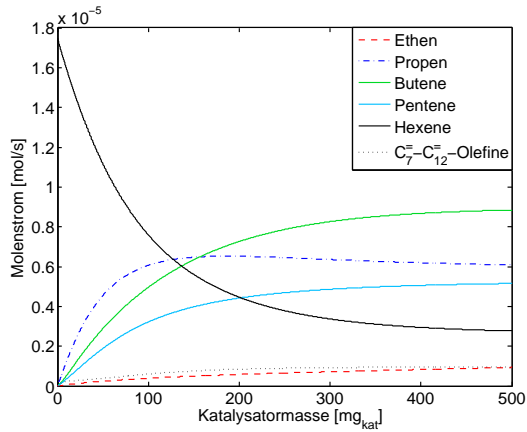
ein Hexen-Feed. Dies deckt sich mit der von Buchanan et al. beschriebenen Reaktivität von Olefinen unterschiedlicher Kettenlänge auf ZSM-5, die mit zunehmender Kohlenstoffanzahl ansteigt [19]. Da Pentene über mehr Möglichkeiten zur Dimerisierung verfügen als Butene und vom dabei entstehenden C_{10}^{\equiv} -Intermediat wiederum mehr Crackingreaktionspfade ausgehen als von einem C_8^{\equiv} -Intermediat, begründen sich diese Unterschiede in der Reaktivität auch anhand des Reaktionsnetzwerks. Des Weiteren reagieren lineare Pentene über die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s;p)$ zu Propen und Ethen ab, während dagegen dieser monomolekulare Reaktionspfad für ein Buten-Feed nicht zur Verfügung steht, da dieser nur über energetisch ungünstige primäre Edukt- und Produktcarbeniumionen ablaufen kann. In Folge dessen nimmt die Reaktivität eines Buten-Feeds in Abbildung 7.3 mit zunehmender Temperatur verglichen mit Penten als Feedolefin stärker ab, da bei Butenen das bei hohen Temperaturen dominierende monomolekulare Cracking des Feedolefins nicht ablaufen kann. Für höhere Temperaturen als die in Abbildung 7.3 dargestellten, steigt der Unterschied in der Reaktivität zwischen Penten und Buten deshalb weiter an.

Ein Hexen-Feed kann hierbei ohne einen Dimerisierungsschritt über $Ea_{CR}(s;s)$ direkt zu Propen abreagieren. Deshalb nimmt die Reaktivität eines Hexen-Feeds in Abbildung 7.3 mit zunehmender Temperatur zu, da die Reaktionsgeschwindigkeit dieses monomolekularen Reaktionspfades mit der Temperatur ansteigt. Die mit zunehmender Temperatur abnehmende Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktionspfaden über Dimerisierung und nachfolgendes Cracking wird beim Hexen-Feed demnach durch die zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit des monomolekularen Crackings beispielsweise zu Propen mehr als kompensiert.

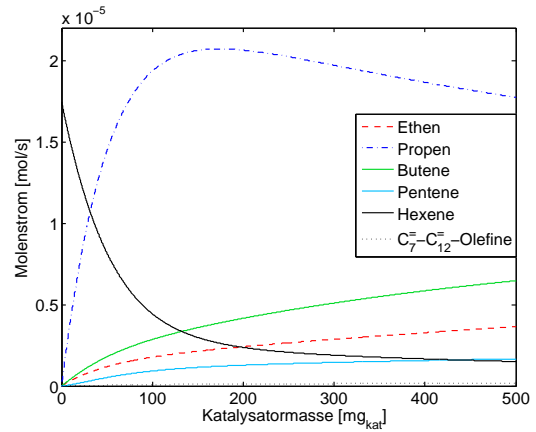
Aus den in Tabelle 6.4 bestimmten kinetischen Parametern folgt, dass die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s;s)$ um nahezu 30 kJ/mol niedriger ist als $Ea_{CR}(s;p)$. Monomolekulares Cracking eines Penten-Feeds verläuft über $Ea_{CR}(s;p)$, für ein Hexen-Feed hingegen hauptsächlich über $Ea_{CR}(s;s)$. Somit nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit eines Hexen-Feeds über monomolekulares Cracking im Temperaturbereich von 633 bis 733 K (Abbildung 7.3) vergleichsweise stärker zu.

Mit Hexen, Penten oder Buten als Feed ergeben sich jeweils unterschiedliche Produktverteilungen, da Dimerisierungsreaktionen des Feedolefins über Reaktionspfade mit einem C_{12}^{\equiv} , C_{10}^{\equiv} beziehungsweise C_8^{\equiv} -Intermediat verlaufen. Eine Gegenüberstellung der Produktzusammensetzungen aller drei untersuchten Feedolefine über der Katalysatormasse ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Entsprechend zu Abbildung 7.3 sind die Reaktionsbedingungen hierbei 633 und 733 K bei 6 vol% Anteil des jeweiligen Olefins am Feed und einer Katalysatormasse von 500 mg.

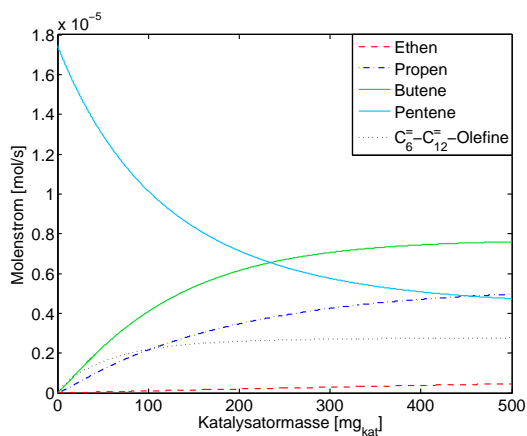
7. Optimierung des Produktspektrums beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5



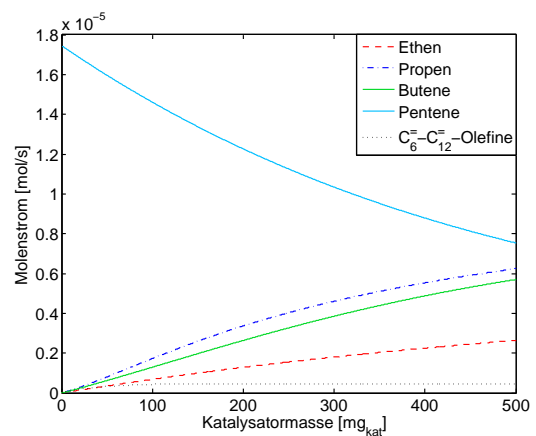
7.4 (a) Hexen-Feed bei 633 K



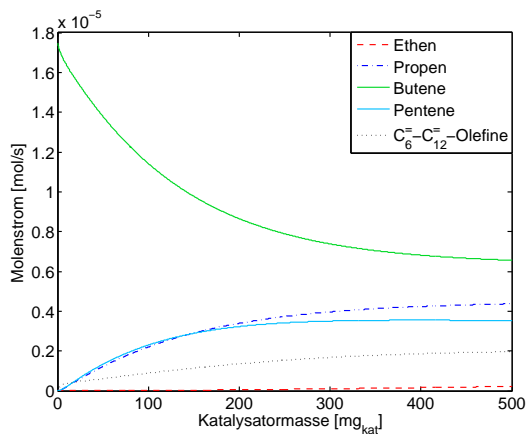
7.4 (b) Hexen-Feed bei 733 K



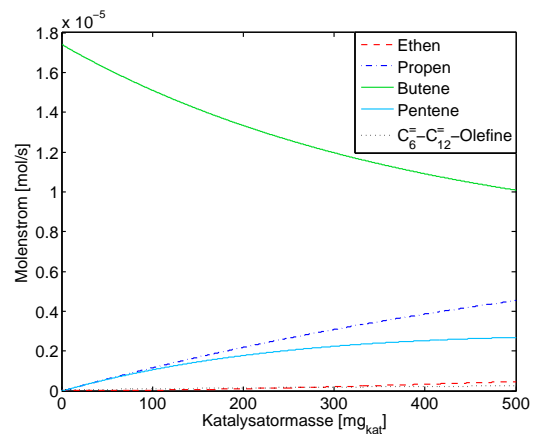
7.4 (c) Penten-Feed bei 633 K



7.4 (d) Penten-Feed bei 733 K



7.4 (e) Buten-Feed bei 633 K



7.4 (f) Buten-Feed bei 733 K

Abbildung 7.4: Vergleich der Produktverteilung über der Katalysatormasse für (a) 1-Hexen-Feed bei 633 K sowie (b) 733 K, (c) 1-Penten-Feed bei 633 K sowie (d) 733 K und (e) 1-Buten-Feed bei 633 K sowie (f) 733 K

Verglichen mit einem Penten-Feed resultiert in Abbildung 7.4 aus Hexen oder Buten als Feedolefin eine deutlich unterschiedliche Produktverteilung. Dabei verläuft für ein Hexen-Feed das monomolekulare Cracking des Feedolefins hauptsächlich über die vergleichsweise niedrigste Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s; s)$ ab, woraus Propen als Produkt gebildet wird. Hieraus erklärt sich der sehr hohe Anteil von Propen in Abbildung 7.4 (b). Bei der höheren Temperatur von 733 K findet bei kleinen Verweilzeiten fast ausschließlich Cracking von Hexen zu Propen über die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s; s)$ statt. Experimentell wird von Buchanan et al. eine ähnliche Reaktivität beobachtet [19]. Buchanan et al. erhalten für ein Hexen-Feed bei 783 K und 13 mbar Partialdruck Selektivitäten zu Propen von 83 %, wobei die Selektivitäten zu Ethen und Buten circa 7 % beziehungsweise 8 % betragen [19].

Mit zunehmender Verweilzeit durchläuft der Anteil von Propen in Abbildung 7.4 (b) schließlich ein Maximum, da Folgereaktionen das gebildete Propen über Dimerisierungsreaktionen wieder verbrauchen. Aus diesen Folgereaktionen ergibt sich die Gleichgewichtseinstellung zwischen den reversiblen Reaktionspfaden im Reaktionsnetzwerk.

Hierbei laufen in Abbildung 7.4 (a) bei der niedrigeren Temperatur von 633 K Reaktionspfade über monomolekulares Cracking und Dimerisierung mit nachfolgendem Cracking mit Reaktionsgeschwindigkeiten in vergleichbarer Größenordnung ab. Infolge dessen erhält man in Abbildung 7.4 (a) verglichen mit Abbildung 7.4 (b) einen niedrigeren Anteil von Propen im Produktspektrum sowie mehr $C_4^=$ - $C_5^=$ -Olefine. Das Produktspektrum in Abbildung 7.4 (a) ergibt eine Verteilung von $C_3^=$ - $C_5^=$ -Olefinen vergleichbar zu Penten als Feedolefin in Abbildung 7.4 (c), da die Reaktivität eines Hexen-Feeds über ein $C_{12}^=$ -Intermediat ähnlich zu der eines Penten-Feeds über ein $C_{10}^=$ -Intermediat ist. Reaktionspfade über Dimerisierung und nachfolgendes Cracking führen in Abbildung 7.4 (a) verglichen mit Abbildung 7.4 (b) somit zu weniger Propen sowie mehr $C_4^=$ und $C_5^=$ -Olefinen im Produktspektrum.

Der Anteil von Ethen am Produktspektrum nimmt für Hexen als Feedolefin mit steigender Temperatur in den Abbildungen 7.4 (a) und (b) zu, da Crackingreaktionen mit primären Produktcarbeniumionen die höchsten Aktivierungsenergien besitzen. Der höchste Molanteil von Ethen im Produktspektrum ergibt sich bei 633 K für ein Hexen-Feed, für Penten und Buten als Feed wird ein niedrigerer Anteil erhalten. Dies begründet sich darin, dass für Hexene Reaktionspfade über die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(t; p)$ zur Verfügung stehen, die nach Tabelle 6.5 eine niedrigere Aktivierungsenergie besitzen als über die Aktivierungsenergie $Ea_{CR}(s; p)$. Von Pentenen ausgehend sind hingegen nur Reaktionspfade über $Ea_{CR}(s; p)$ möglich, weshalb sich in Abbildung 7.4 (c) für ein Penten-Feed ein niedrigerer Molenstrom an Ethen ergibt als für ein Hexen-Feed in Abbildung 7.4 (a).

Bei der höheren Temperatur von 733 K wird in den Abbildungen 7.4 (b) und (d) für ein Hexen-Feed ein ähnlicher Molenstrom an Ethen erhalten wie für ein Penten-Feed. Für Pentene ist das Cracking zu Ethen der einzige monomolekulare Reaktionspfad, während dagegen Hexene durch monomolekulares Cracking auch zu Propen abreagieren können. In Folge dieser Parallelreaktionen für monomolekulares Cracking entsteht bei Hexen als Feed in Abbildung 7.4 (c) für vergleichbare Umsätze weniger Ethen als bei einem Penten-Feed.

Aus Butenen kann den Modellannahmen gemäß kein Ethen entstehen, da Reaktionspfade

mit primären Eduktcarbeniumionen nicht betrachtet werden. In Folge dessen wird für ein Buten-Feed in den Abbildungen 7.4 (e) und (f) die vergleichsweise niedrigste Menge an Ethen gebildet, da Ethen erst aus den Reaktionsprodukten von Dimerisierungspfaden des Buten-Feeds gebildet wird. Bei Buten als Feed muss dieses erst zu einem $C_8^=$ -Intermediat dimerisieren, bei dessen nachfolgendem Cracking beispielsweise Penten entsteht, woraus schließlich durch monomolekulares Cracking Ethen in nennenswerter Menge gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten der Ausbeute von Ethen, die mit einem *n*-Buten-Feed auf ZSM-5 bei 773 K bestimmt wird, beschreiben Rutenbeck et al. [62]. Hierbei steigt die Ausbeute von Ethen erst bei *n*-Buten-Umsätzen größer 50 % an, während dagegen die Ausbeute an Pentenen bereits bei niedrigeren Umsätzen zunimmt und ein Maximum durchläuft [62].

Beim Buten-Feed sind für geringe Verweilzeiten in Abbildung 7.4 (e) und (f) die Molanteile von Propen sowie Penten identisch. Hierbei ist bei der niedrigeren Temperatur in Abbildung 7.4 (e) zu erkennen, dass zunächst der Molanteil der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine ansteigt und erst in der Folge Propen und Pentene gebildet werden. Dies entspricht den Annahmen im Reaktionsnetzwerk, dass Butene nur über Dimerisierungsreaktionen abreagieren können und beim Cracking von $C_8^=$ -Olefinen Propen, Pentene sowie als Rückreaktion Butene gebildet werden. Dieses Verhalten wird experimentell für das Cracking von 1-Okten auf ZSM-5 von Buchanan beschrieben [18]. Hierbei werden für ein 1-Okten-Feed auch identische Selektivitäten von Propen und Penten beobachtet [18].

Bei hohen Verweilzeiten erhält man für das Buten-Feed einen niedrigeren Molanteil von Penten als von Propen, da Pentene reaktiver für Folgereaktionen sind. Der Molanteil der $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine steigt bei der niedrigeren Temperatur in Abbildung 7.4 (e) über die gesamte dargestellte Verweilzeit kontinuierlich an, da durch Folgereaktionen von Reaktionsprodukten wie Pentenen auch $C_6^=$ - $C_{12}^=$ -Olefine gebildet werden. Dies ist anhand der in den Abbildungen 7.4 (b) und (c) gezeigten Reaktivität eines Penten-Feeds zu erkennen.

Der Molanteil von Propen über der Verweilzeit ist in Abbildung 7.4 für Penten oder Buten als Feedolefin bei beiden Temperaturen ähnlich. Allerdings ist der bei gleicher Katalysatormasse erreichte Umsatz mit Buten als Feed deutlich geringer. Um eine hohe Ausbeute von Propen in Verbindung mit geringen Ethenausbeuten zu erzielen, erscheint anhand von Abbildung 7.4 bei beiden dargestellten Temperaturen Buten als Feedolefin besser geeignet als Penten. Propen ist in den Abbildungen 7.4 (e) sowie (f) jeweils das Produktolefin mit dem höchsten Molanteil und Ethen wird dabei nur in geringen Mengen gebildet. Im Gegensatz dazu besitzen beim Penten-Feed in Abbildung 7.4 (c) für die niedrigste Temperatur Butene den höchsten Molanteil im Produktspektrum. Bei höheren Temperaturen und Penten als Feed in Abbildung 7.4 (d) ist hingegen zwar Propen das Produktolefin mit dem höchsten Molanteil am Reaktorausgang, dafür sinkt aber verglichen zu Abbildung 7.4 (c) der Umsatz und mehr Ethen entsteht.

Somit sind hohe Ausbeuten von Propen in Verbindung mit niedrigen Ausbeuten von Ethen für Penten als Feedmolekül mit dem verwendeten Reaktor nicht zu erreichen, sondern nur für Hexen als Feedolefin. Im Folgenden soll deshalb die Produktverteilung beim Cracking von Penten und Buten optimiert werden.

7.4 Optimierung der Produktverteilung durch einen Zweizonenreaktor

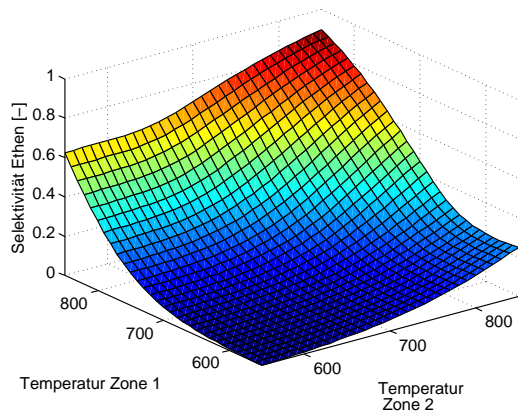
Wie in Abschnitt 7.2 für Penten als Feedolefin dargestellt, stellen monomolekulares Cracking sowie Dimerisierungsreaktionen mit nachfolgendem Cracking die beiden ablaufenden Reaktionspfade dar. Bei niedrigen Temperaturen werden hohe Umsätze und geringe Selektivitäten zu Ethen erhalten. Dimerisierungsreaktionen werden hingegen bei diesen Bedingungen durch die Gleichgewichtslage begünstigt, woraus hohe Selektivitäten zu C_6^- - C_{12}^- -Olefinen resultieren. Für hohe Temperaturen hingegen werden C_6^- - C_{12}^- -Olefine durch die Gleichgewichtslage bevorzugt zu kleineren Olefinen gecrackt. Hierbei beschreiben Buchanan et al., dass beim Cracking von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen Reaktionspfade über sekundäre oder tertiäre Carbeniumionen deutlich schneller ablaufen als Reaktionspfade, die zu Ethen als Produkt führen [19]. In Folge dessen erscheint das Cracking von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen vorteilhaft, um einen möglichst hohen Anteil an Propen bei niedrigem Anteil von Ethen im Produktspektrum zu erzielen.

Um die Produktverteilung beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5 zu beeinflussen, ist somit das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten des monomolekularen Crackings sowie der Reaktionspfade über Dimerisierung und nachfolgendes Cracking anzupassen. Die Produktverteilung soll dahingehend optimiert werden, dass bei hohen Umsätzen am Reaktorausgang eine maximierte Selektivität zu Propen in Verbindung mit einer minimierten Selektivität zu Ethen erhalten wird. Aus der Variation experimenteller Bedingungen in Abbildung 7.2 identifiziert man hierzu die Reaktortemperatur als geeigneten Parameter.

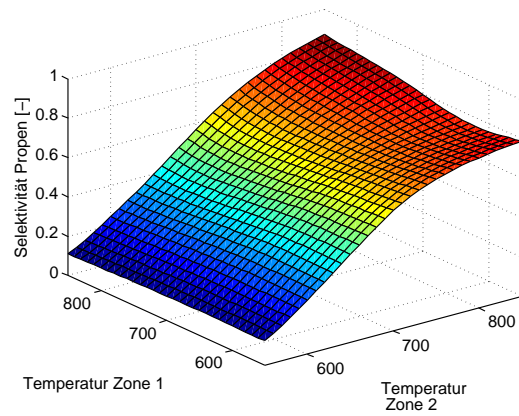
Bei niedrigen Temperaturen im Reaktor wird nach Abbildung 7.2 (d) innerhalb einer geringen Verweilzeit im Reaktor ein hoher Umsatz erreicht. Dieser hohe Umsatz geht mit niedrigen Selektivitäten zu Ethen einher, da Reaktionspfade zu Ethen die höchsten Aktivierungsenergien besitzen. Des Weiteren stellen C_6^- - C_{12}^- -Olefinen bei niedrigen Temperaturen in Abbildung 7.2 (e) einen hohen Anteil am Produktspektrum.

Leitet man diese bei niedrigen Temperaturen erhaltene Produktverteilung nun in einen Reaktionsraum mit hoher Temperatur ein, so erhält man hohe Reaktionsgeschwindigkeiten für das Cracking der C_6^- - C_{12}^- -Olefine zu kleineren Olefinen. Weitere Dimerisierungsreaktionen werden durch die Gleichgewichtslage bei der höheren Temperatur nicht begünstigt. Monomolekulares Cracking, beispielsweise von Penten zu Ethen, findet dabei mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit statt. Da der Molanteil von Penten jedoch durch die Abreaktion des Feeds bereits gesunken ist und längererkettige Olefine auch über die niedrigere Aktivierungsenergie $E_{aCR}(s; s)$ abreagieren können, kann der Anteil an Ethen im Produktspektrum gering gehalten werden.

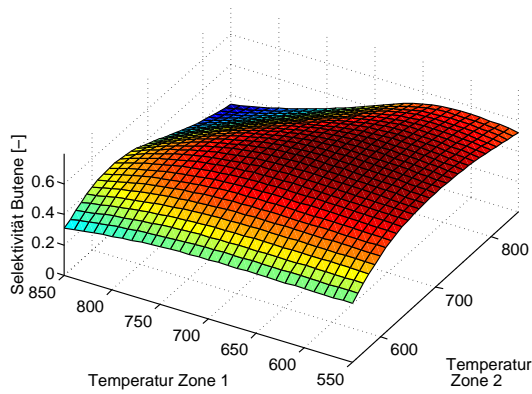
Um dieses Konzept umzusetzen, wird ein Reaktor mit zwei Temperaturbereichen vorgeschlagen. Denkbar erscheint hierfür beispielsweise ein Rohrbündelreaktor mit zwei gleich großen Temperaturzonen. Im Folgenden werden die Temperaturen in beiden Zonen variiert, um die Temperaturen zu bestimmen, bei denen für die höchsten Umsätze die Selektivitäten von Propen und Ethen maximiert beziehungsweise minimiert werden.



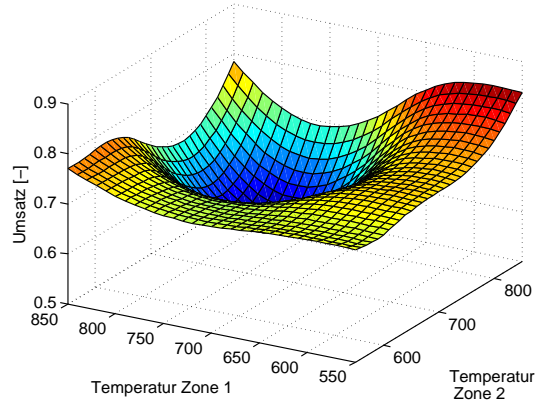
7.5 (a) Selektivität Ethen



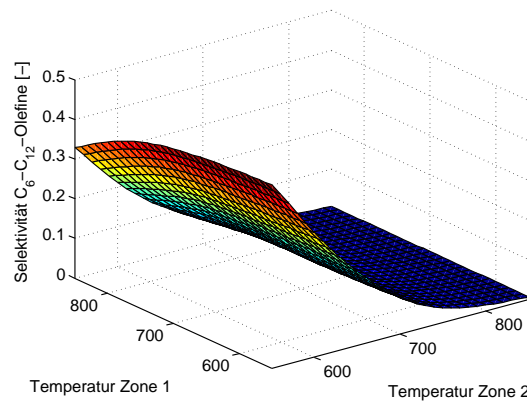
7.5 (b) Selektivität Propen



7.5 (c) Selektivität Butene



7.5 (d) Umsatz



7.5 (e) Selektivität $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung 7.5: Selektivitäten und Umsatz am Reaktorausgang eines Zweizonenreaktors in Abhängigkeit der Temperatur in den beiden gleich großen Zonen für 500 mg Katalysatormasse bei 6 vol% 1-Penten im Feed: (a) Selektivität Ethen, (b) Selektivität Propen, (c) Selektivität Butene, (d) Umsatz und (e) Selektivität $C_6=C_{12}$ -Olefine

Hierbei verwendet man für die Optimierung in Abbildung 7.5 den höchsten experimentell abgedeckten prozentualen Volumenanteil an 1-Penten im Feed von 6 vol% und eine Katalysatormasse im gesamten Reaktor von 500 mg. Niedrigere Volumenanteile führen zu analogen Ergebnissen, jedoch werden nach Abbildung 7.2 bei hohen Volumenanteilen die geringsten Selektivitäten zu Ethen sowie die höchsten Selektivitäten zu C_6^- - C_{12}^- -Olefinen erhalten. Da mit den Temperaturen in beiden Reaktorzonen nur zwei Parameter optimiert werden, werden diese beiden Parameter in Abbildung 7.5 jeweils über den gesamten zu untersuchenden Bereich variiert. Durch dieses Vorgehen lässt sich einerseits das gesuchte Optimum der beiden Temperaturen identifizieren und andererseits ist sichergestellt, dass keine geeignete Konfiguration der Temperaturen vernachlässigt wird.

Aus Abbildung 7.5 ergibt sich, dass für Temperaturen von 580 K in Zone eins und 760 K in Zone zwei ein Optimum aus hoher Selektivität zu Propen, niedriger Selektivität zu Ethen und hohem Umsatz erreicht wird. Niedrigere oder höhere Temperaturen als 580 K in Zone eins resultieren in geringeren Umsätzen. Auch könnte die Gültigkeit des kinetischen Modells zu niedrigeren Temperaturen hin einen begrenzenden Parameter darstellen, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben. Temperaturen größer 760 K in Zone zwei führen zu höheren Umsätzen und mehr Propen, allerdings auch zu einem im Vergleich dazu überproportionalen Anstieg der Selektivität zu Ethen. Bei niedrigeren Temperaturen als 760 K in Zone zwei erhält man hingegen geringere Umsätze und geringere Selektivitäten zu Propen.

Innerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs werden nach Abbildung 7.5 für Zone eins die niedrigste Temperatur von 633 K sowie für Zone zwei die höchste Temperatur von 733 K als optimal identifiziert. Hierbei erhält man jeweils die Grenzen des Temperaturbereichs, da somit über eine möglichst lange Verweilzeit hinweg bei der niedrigsten Temperatur Dimerisierungsreaktionen zur Bildung von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen ablaufen. Anschließend reagieren diese bei der höchsten Temperatur im Reaktor mit der größten Reaktionsgeschwindigkeit für Cracking zu kleinen Olefinen ab.

Durch die Reaktortemperatur als Parameter lässt sich die Produktverteilung beim Cracking von Olefinen somit signifikant beeinflussen. Im Folgenden wird das Potential dieses Vorgehens hinsichtlich der Produktzusammensetzung am Reaktorausgang quantifiziert.

7.4.1 Quantifizierung des Effekts einer optimierten Temperaturführung beim Cracking von 1-Penten in einem Zweizonenreaktor

Zunächst betrachtet man die aus Abbildung 7.5 erhaltenen optimalen Temperaturen innerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs, da in diesem keine Extrapolation der Gültigkeit des kinetischen Modells angewandt werden muss. Um die durch einen Zweizonenreaktor erzielten Effekte auf die Produktverteilung beim Cracking von 1-Penten zu

quantifizieren, wird dieser Einzonenreaktoren gegenübergestellt, in denen jeweils die Temperatur in Zone eins oder Zone zwei des Zweizonenreaktors vorliegt. Dieser Vergleich ist in Abbildung 7.6 für 6 vol% 1-Penten im Feed bei jeweils 500 mg Katalysator im Reaktor dargestellt.

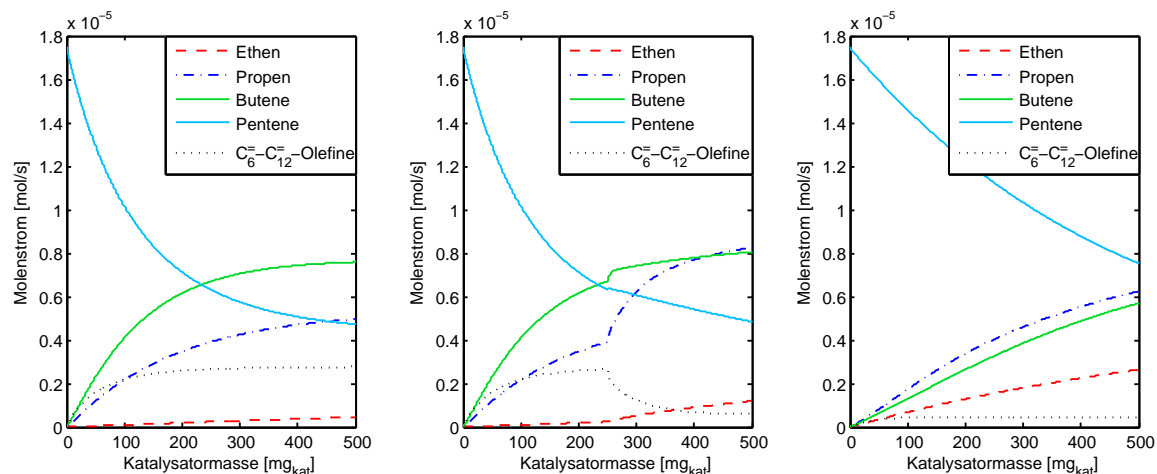


Abbildung 7.6: Vergleich zwischen Einzonenreaktor bei 633 K (links), Zweizonenreaktor mit Temperatursprung von 633 K auf 733 K in der Mitte des Reaktors (Mitte) und Einzonenreaktor bei 733 K (rechts), jeweils mit 1-Penten als Feed und für Temperaturen innerhalb des experimentell abgedeckten Bereichs

Anhand von Abbildung 7.6 ist ersichtlich, inwieweit die Temperaturführung im Reaktor die Produktverteilung am Reaktorausgang beeinflusst. In Abbildung 7.6 (Mitte) wird in der ersten Hälfte des Reaktors bei 633 K ein nennenswerter Molenstrom an C₆=C₁₂-Olefinen gebildet. Dies geht einher mit einem hohen Umsatz sowie in Folge der niedrigen Temperatur geringem Molenstrom an Ethen. Durch die Temperaturerhöhung auf 733 K in der zweiten Reaktorzone von Abbildung 7.6 (Mitte) findet das Cracking der C₆=C₁₂-Olefine statt, wodurch der Molenstrom an Propen deutlich ansteigt.

Hierbei wird beim Cracking von Hexenen, die den Hauptanteil der C₆=C₁₂-Olefine ausmachen, Propen gebildet, während beispielsweise durch Cracking von Heptenen Propen und Buten entstehen. Da C₈=C₁₀-Olefine auch zu Pentenen abreagieren, steigt nach dem Übergang zur zweiten Temperaturzone auch der Molenstrom an Pentenen geringfügig an. Bei höheren Verweilzeiten in Zone zwei des Reaktors bei 733 K werden Pentene jedoch weiter verbraucht, wodurch auch die Bildung von Ethen verstärkt einsetzt.

Verglichen mit dem Einzonenreaktor in Abbildung 7.6 (links) liegt durch die Temperaturführung am Ausgang des Zweizonenreaktors nur ein geringer Molanteil an C₆=C₁₂-Olefinen vor, während dagegen Propen die Hauptkomponente im Produktspektrum ist. Hierbei ist der Umsatz im Zweizonenreaktor ähnlich zu Abbildung 7.6 (links). Im Einzonenreaktor werden

nach Abbildung 7.2 (b) die höchsten Selektivitäten zu Propen bei 733 K erreicht. Durch den Vergleich mit Abbildung 7.6 (rechts) ist jedoch ersichtlich, dass hierbei das Produktolefin mit dem höchsten Molenstrom zwar Propen ist, aber sowohl niedrige Umsätze als auch höhere Molenströme von Ethen am Reaktorausgang erhalten werden.

Der Zweizonenreaktor in Abbildung 7.6 (Mitte) erfüllt hingegen alle an die Optimierung gestellten Anforderungen. Ein hoher Anteil von Propen im Produktspektrum am Reaktorausgang wird bei hohen Umsätzen in Verbindung mit niedrigen Selektivitäten zu Ethen erzielt. Hierbei beträgt das Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen 6,9.

Dieses Verhältnis ist von der Katalysatormasse im Reaktor abhängig. Für 100 mg beträgt das Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen 7,6 und sinkt durch Folgereaktionen von Propen für 1000 mg Katalysatormasse im gesamten Reaktor auf einen Wert von 5,0 ab.

Aus der Variation der Temperaturen beider Reaktorzonen in Abbildung 7.5 ist ersichtlich, dass das globale Optimum der Temperaturen außerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs von 633 bis 733 K liegt. Hierbei werden die optimalen Temperaturen in den Reaktorzonen eins und zwei in Abbildung 7.5 zu 580 K beziehungsweise 760 K bestimmt. Die mit dieser Konfiguration des Zweizonenreaktors erhaltenen Molenströme über der Katalysatormasse im Reaktor sind in Abbildung 7.7 gezeigt und werden wiederum den jeweiligen Einzonenreaktoren gegenübergestellt. Bei 6 vol% 1-Penten im Feed beträgt die Katalysatormasse in allen Reaktoren 500 mg, wobei beide Zonen des Zweizonenreaktors wieder die gleiche Menge an Katalysator enthalten.

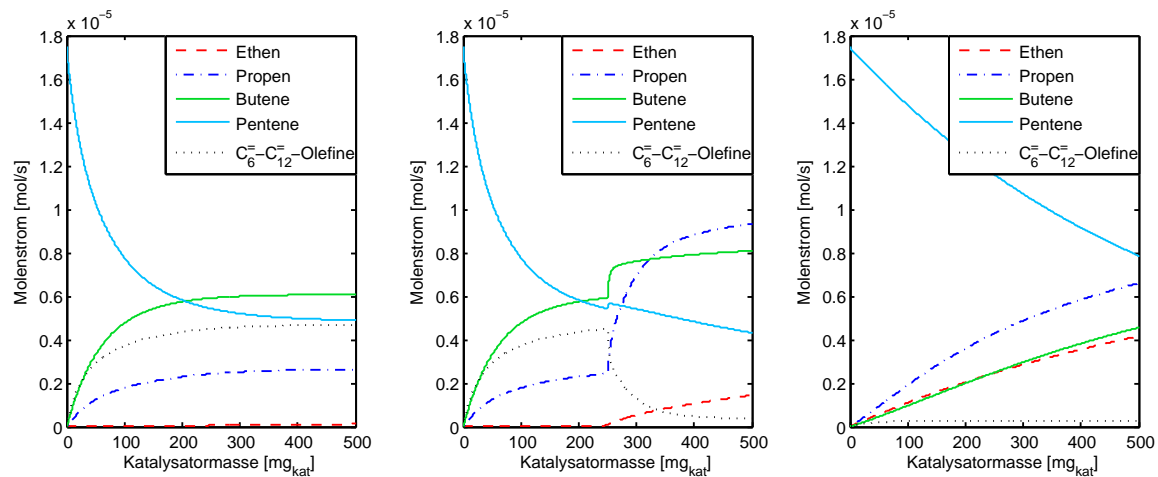


Abbildung 7.7: Vergleich zwischen Einzonenreaktor bei 580 K (links), Zweizonenreaktor mit optimierten Temperaturen nach Abbildung 7.5 von 580 K und 760 K in Zone eins beziehungsweise zwei (Mitte) und Einzonenreaktor bei 760 K (rechts), jeweils mit 1-Penten als Feed

Durch die Optimierung der Temperaturen im Zweizonenreaktor ohne die Einschränkung auf den experimentell abgedeckten Temperaturbereich wird in Abbildung 7.7 (Mitte) am Reaktorausgang bei höherem Umsatz ein größerer Anteil von Propen am Produktspektrum erzielt als in Abbildung 7.6 (Mitte). Durch die niedrigere Temperatur in der ersten Reaktorzone ergibt sich ein hoher Anteil an $C_6=C_{12}$ -Olefinen, wie in Abbildung 7.7 (links) dargestellt. Dabei werden im Einzonenreaktor bei 580 K zwar hohe Umsätze erreicht und durch die niedrige Temperatur bildet sich kaum Ethen, jedoch ist auch der Anteil an Propen am Reaktorauslass in Abbildung 7.7 (links) vergleichsweise niedrig. Für den Einzonenreaktor bei 760 K in Abbildung 7.7 (rechts) erhält man einen hohen Anteil von Propen am Reaktorausgang, dieser geht jedoch mit einem hohen Anteil von Ethen bei vergleichsweise geringem Umsatz des Feeds einher.

Die optimierte Temperaturführung in Abbildung 7.7 (Mitte) liefert im Vergleich dazu den höchsten Umsatz sowie die größte Differenz der Molenströme von Propen und Ethen. Hierbei beträgt das Verhältnis von Propen zu Ethen am Reaktorausgang 6,4 und Propen stellt mit deutlichem Abstand die Hauptkomponente im Produktspektrum dar.

Die in den Abbildungen 7.6 sowie 7.7 gezeigten Berechnungen entsprechen einer Katalysatormasse im Reaktor von 500 mg, die in gleichen Teilen auf beide Reaktorzonen verteilt wird. Allerdings ist die optimale Position des Temperatursprungs im Reaktor eine Funktion der Katalysatormasse. In den Abbildungen 7.6 sowie 7.7 werden zwei gleich große Reaktorzonen betrachtet. Optimiert man einen Reaktor mit kontinuierlichem Temperaturprofil innerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs, so erhält man die größte Differenz der Molenströme zwischen Propen und Ethen am Reaktorausgang für 60 % der Katalysatormasse in der ersten Reaktorzone sowie 40 % in der zweiten. Hierbei wird ein kontinuierliches Temperaturprofil über 100 Temperaturzonen im Reaktor angenähert, wobei die Konvergenz der Ergebnisse abhängig von der Anzahl an Temperaturzonen geprüft wurde. Verglichen mit einem Reaktor mit zwei gleich großen Zonen ergeben sich jedoch nur marginal geringere Molenströme an Ethen bei nahezu gleichen Molenströmen von Propen. In Folge dessen erscheint ein Zweizonenreaktor mit gleichen Katalysatormassen in beiden Zonen das einfachere Konzept und die Komplexität unterschiedlicher Katalysatoreinwaagen rechtfertigt nicht die sich daraus ergebenden Verbesserungen.

Des Weiteren ist die in den Abbildungen 7.4 bis 7.7 gezeigte Optimierung des Temperaturprofils im Reaktor eine Funktion des Partialdrucks an 1-Penten im Feed. Höhere Partialdrücke verschieben dabei das Dimerisierungsgleichgewicht ebenso wie niedrigere Temperaturen. Dieser Zusammenhang ist anhand der Variation des prozentualen Volumenanteils an 1-Penten im Feed in Abbildung 7.2 ersichtlich. Somit ist es für höhere Partialdrücke einerseits möglich, die erste Reaktorzone zu verkürzen oder andererseits auch höhere Temperaturen in der ersten Zone zu verwenden. Die entsprechenden Optimierungen des Temperaturverlaufs sind an dieser Stelle der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt, jedoch bleiben die systematischen Zusammenhänge zur Maximierung der Propenausbeute bei minimierter Bildung von Ethen identisch.

7.4.2 Maximierung der Propenausbeute beim Cracking von 1-Buten in einem Zweizonenreaktor

Ebenso wie für 1-Penten als Feedolefin in Abschnitt 7.4.1 ist eine Optimierung des Temperaturprofils in einem Zweizonenreaktor hinsichtlich der Produktverteilung auch für 1-Buten als Feed möglich. Da bereits eine Extrapolation der kinetischen Parameter aus Tabelle 6.5 auf ein anderes Feedolefin erfolgt, wird dazu auf eine Extrapolation außerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs verzichtet. Somit werden zur Optimierung des Produktspektrums mit 1-Buten als Feedolefin nur Temperaturen im Bereich zwischen 633 und 733 K betrachtet. Analog zur obigen Vorgehensweise wird eine Optimierung der Temperaturen in einem Zweizonenreaktor hinsichtlich der Maximierung der Ausbeute von Propen am Reaktorausgang bei gleichzeitiger Minimierung der Ethenausbeute sowie möglichst hohen Umsätzen durchgeführt. Da die Effekte der Temperatur auf das Dimerisierungsgleichgewicht für ein Buten-Feed sowie ein Penten-Feed ähnlich sind, erhält man für 1-Buten als Feedolefin dieselben Zusammenhänge. Die Temperaturen in der ersten und zweiten Reaktorzone ergeben sich somit zu 633 K beziehungsweise 733 K. Hierbei betragen der prozentuale Volumenanteil des Feedolefins und die Katalysatormasse im Reaktor wie zuvor 6 vol% beziehungsweise 500 mg. In Abbildung 7.8 stellt man den Zweizonenreaktor mit den optimierten Temperaturen den jeweiligen Einzonenreaktoren zum Vergleich gegenüber.

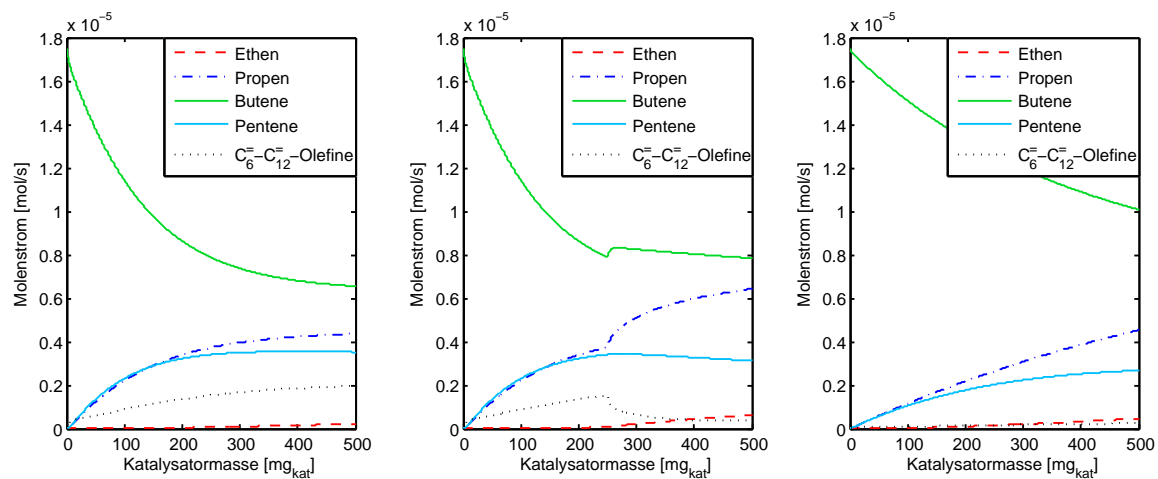


Abbildung 7.8: Vergleich zwischen Einzonenreaktor bei 633 K (links), Zweizonenreaktor mit optimierten Temperaturen nach Abbildung 7.5 von 633 K und 733 K in Zone eins beziehungsweise zwei (Mitte) und Einzonenreaktor bei 733 K (rechts), jeweils mit 1-Buten als Feedolefin

Anhand von Abbildung 7.8 zeigt sich, dass eine geeignete Reaktorkonfiguration auch für ein Buten-Feed die Ausbeute an Propen maximiert, wobei hohe Umsätze erreicht werden. Verglichen mit 1-Penten als Feedolefin in Abbildung 7.6 ist der beim Zweizonenreaktor in Abbildung 7.8 (Mitte) erzielte Effekt ähnlich. Dabei wird in Abbildung 7.8 (Mitte) ein Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen am Reaktorausgang von 10,3 erreicht.

Unter diesen Reaktionsbedingungen birgt ein Zweizonenreaktor Vorteile gegenüber dem einfacheren Konzept eines Einzonenreaktors. So werden im Einzonenreaktor bei 633 K in Abbildung 7.8 (links) zwar hohe Umsätze innerhalb von kurzen Verweilzeiten erreicht, aber Propen stellt hierbei nur einen geringen Anteil am Produktspektrum dar. Zwar wird beim in Abbildung 7.8 (rechts) dargestellten Einzonenreaktor bei 733 K auch ein Verhältnis von Propen zu Ethen von 9,7 am Reaktorausgang erhalten. Jedoch sind der Gesamtmolenstrom an Propen sowie der Umsatz in Abbildung 7.8 (rechts) geringer als beim Zweizonenreaktor in Abbildung 7.8 (Mitte). Verwendet man für einen Einzonenreaktor mit Buten als Feedolefin bei 733 K aber eine im Vergleich zu Abbildung 7.8 auf 900 mg erhöhte Katalysatormasse, so erhält man einen ähnlich hohen Molenstrom von Propen am Reaktorausgang als im Zweizonenreaktor in Abbildung 7.8 (Mitte). Allerdings liegt das Verhältnis von Propen zu Ethen am Reaktorauslass dann nur noch bei 5,9.

Durch eine Optimierung des Temperaturverlaufs für Buten als Feedolefin wird ebenso wie bei Penten in Abschnitt 7.4.1 der Anteil von Propen im Produktspektrum am Reaktorauslass bei hohen Umsätzen maximiert, wobei der Anteil von Ethen minimiert wird. Verglichen mit einem Einzonenreaktor sind bei Buten als Feedolefin die durch einen Zweizonenreaktor erzielten Effekte jedoch geringer als für ein Penten-Feed.

7.5 Reaktorkonzepte zur Maximierung der Propenausbeute in einem Zweizonenreaktor

Wie in Abschnitt 7.4 beschrieben, werden zwei Temperaturbereiche im Reaktor benötigt, um möglichst hohe Anteile von Propen bei hohen Umsätzen in Verbindung mit geringen

Anteilen von Ethen im Produktspektrum des Olefin-Crackings zu erhalten. Im Folgenden werden mögliche Reaktorkonfigurationen zur Umsetzung dieses Konzepts vorgestellt.

Es ist davon auszugehen, dass die Desaktivierung des als Katalysator verwendeten Zeolithen ZSM-5 von der Temperatur im Reaktor abhängig ist. Unter dieser Annahme ist bei zwei Reaktorzonen mit mindestens 100 Kelvin Temperaturunterschied von einer inhomogenen Desaktivierung beider Zonen auszugehen. Daraus resultiert im Verlauf der Betriebszeit des Reaktors eine zunehmend unterschiedliche Aktivität beider Temperaturbereiche, die die Produktverteilung am Reaktorauslass beeinflusst.

Um derartigen Effekten vorzubeugen, werden die im Folgenden vorgestellten Reaktorkonzepte so gewählt, dass eine homogene Desaktivierung des gesamten Reaktors über der Betriebszeit gewährleistet werden kann. Dabei hat eine homogene Desaktivierung beider Temperaturbereiche keine Auswirkungen auf die in Abschnitt 7.4 beschriebenen Zusammenhänge, da eine homogene Desaktivierung entsprechend zu einer niedrigeren Katalysatormasse in beiden Temperaturbereichen ist.

7.5.1 Reverse-Flow-Reaktor mit zwei Temperaturzonen

Eine Möglichkeit, die Desaktivierung des Katalysators über der Betriebszeit gemittelt homogen verlaufen zu lassen, ist ein Zweizonenreaktor mit periodisch wechselnder Fließrichtung. Eine denkbare Bauform hierfür ist ein Rohrbündelreaktor [63, 64]. Durch zwei Temperaturzonen lassen sich die beiden zur Maximierung der Propenausbeute notwendigen Temperaturbereiche im Reaktor einstellen.

Dabei wird das Feed zunächst in Zone eins eingeleitet und verlässt den Reaktor am Ende von Zone zwei, wobei in Zone eins die niedrigere und in Zone zwei die höhere Temperatur eingestellt ist. Über die Betriebszeit werden die Zuleitung des Feeds sowie die Temperaturen in beiden Zonen periodisch invertiert. Hierfür leitet man das Feed nun in Zone zwei des Rohrbündelreaktors ein und das Produkt verlässt den Reaktor am Ende von Zone eins. Dies entspricht einer Umkehr der Fließrichtung im Reaktor, wobei die Temperaturen in Zone eins auf die höhere Temperatur angehoben sowie in Zone zwei auf die niedrigere abgesenkt werden.

Abhängig von der Betriebszeit ist dieses Konzept eines Reverse-Flow-Reaktors mit beiden Zuständen in Abbildung 7.9 dargestellt.

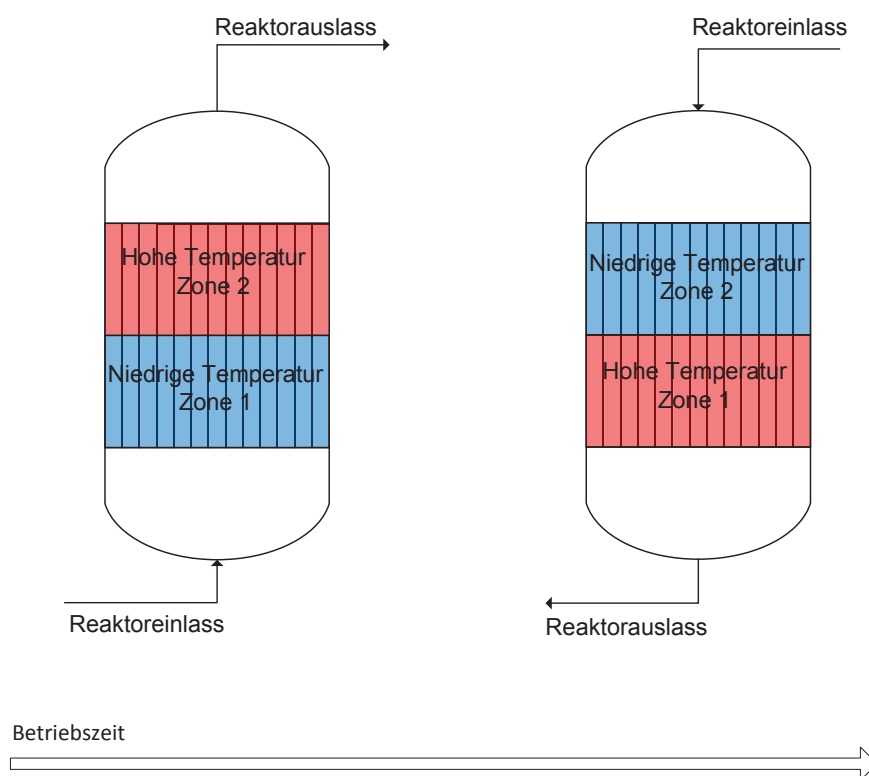


Abbildung 7.9: Reverse-Flow-Reaktor für das Cracking von Olefinen mit zwei Temperaturzonen zur Steigerung der Propenausbeute nach dem in Abschnitt 7.4 vorgestellten Konzept

Durch periodisches Invertieren dieser in Abbildung 7.9 dargestellten Vorgehensweise herrschen in beiden Zonen des Reaktors im Mittel dieselben Temperaturen, woraus eine homogene Desaktivierung beider Zonen resultiert. Des Weiteren könnte die Bildung von Ablagerungen auf dem Zeolithen durch langkettige Olefine oder Coke in der Niedertemperaturzone durch das periodische Anheben der Temperatur verringert werden, da eine Desorption dieser Ablagerungen beim Wechsel auf die höhere Temperatur erfolgen könnte. Somit wird eine Optimierung der Produktverteilung nach Abschnitt 7.4 in einem kompakten Reaktorkonzept umsetzbar. Ein Nachteil dieses Reaktorkonzepts ist jedoch die instationäre Betriebsweise, die einen Wechsel der Fließrichtung sowie ein Aufheizen oder Abkühlen der beiden Temperaturzonen erfordert. Hieraus könnten bei dem Reaktor nachgeschalteten Trennoperationen Probleme durch die während dieses Wechsels zeitlich nicht konstante Zusammensetzung des Produktgemisches am Rektorauslass entstehen.

Des Weiteren erscheint es möglich, dass Ablagerungen auf dem Zeolithen auch bei der höheren Temperatur im Reaktorkonzept aus Abbildung 7.9 nicht vollständig entfernt werden, sondern eine Regeneration des Katalysators bei höheren Temperaturen oder durch den Zusatz von Luft

erforderlich ist. Eine derartige Regeneration würde im Reaktorkonzept nach Abbildung 7.9 zu weiteren Stillstandszeiten führen.

7.5.2 Serielle Schaltung von Reaktoren

Um einer Regeneration des Katalysators Rechnung zu tragen, wird im Folgenden eine serielle Schaltung von zwei separaten Reaktoren mit unterschiedlichen Temperaturen vorgestellt. Hierbei besteht das gesamte Reaktorkonzept aus drei Reaktoren, von denen einer während der Betriebszeit regeneriert wird. Dieses Konzept zur Umsetzung der Optimierung nach Abschnitt 7.4 wird über dem Verlauf der Betriebszeit in Abbildung 7.10 dargestellt.

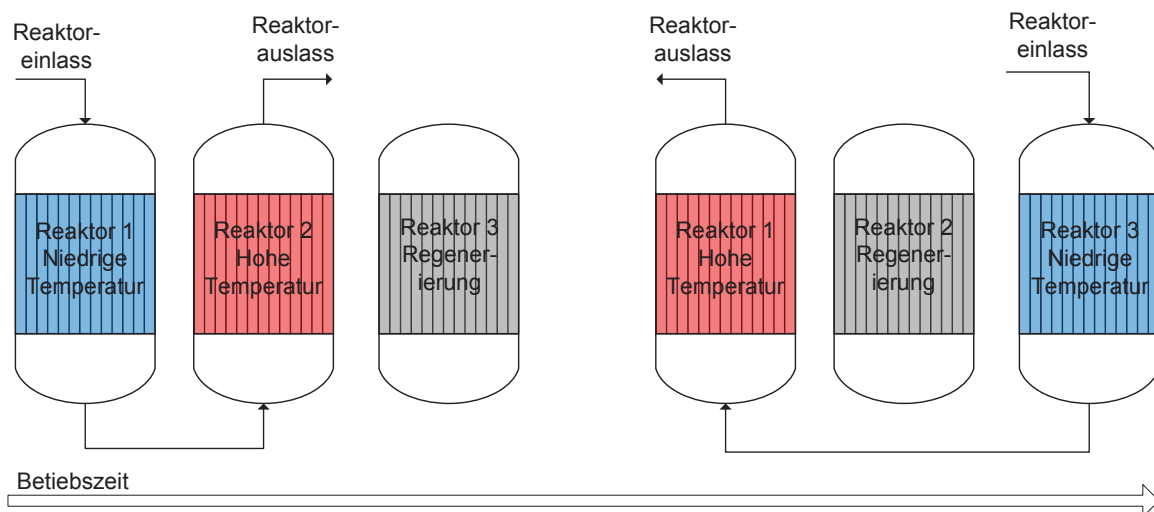


Abbildung 7.10: Serielle Schaltung von Reaktoren zur Steigerung der Propenausbeute nach dem in Abschnitt 7.4 vorgestellten Konzept mit zwei unterschiedlichen Temperaturen der Reaktoren sowie einem Reaktor zur Regeneration während des Betriebs

In Abbildung 7.10 erfolgt die Einleitung des Feeds zunächst in Reaktor eins, der sich auf der niedrigeren Temperatur befindet. Das im Reaktor eins entstandene Gemisch wird direkt in den Reaktor zwei geleitet, wodurch in Folge des Wechsels auf die höhere Temperatur die in Abschnitt 7.4 beschriebene Optimierung des Produktspektrums umgesetzt wird. Dabei befindet sich Reaktor drei in Abbildung 7.10 in der Regenerierung, beispielsweise durch Einleiten von Luft bei hohen Temperaturen.

Mit zunehmender Betriebszeit werden die Temperaturen in den drei Reaktoren aus Abbildung 7.10 geändert, um durch im zeitlichen Mittel für alle Reaktoren gleiche Temperaturen eine homogene Desaktivierung des Katalysators zu erreichen. Hierzu hebt man die Temperatur im Reaktor eins auf die höhere Temperatur an und beginnt den zuvor bei hoher Temperatur betriebenen Reaktor zwei zu regenerieren. In dem aus der Regenerierung kommenden Reaktor drei wird dabei die niedrigere Temperatur angelegt. Das Feed wird in dieser Konfiguration in Reaktor drei eingeleitet und von diesem übergeleitet zu Reaktor eins, aus dem man das Produktgemisch entnimmt. Im weiteren zeitlichen Verlauf wird dieser Ablauf fortgesetzt, wobei jeweils der Reaktor mit der höchsten Temperatur anschließend regeneriert wird.

Ein Nachteil des in Abbildung 7.10 dargestellten Reaktorkonzepts ist der hohe apparative Aufwand für die drei benötigten Rohrbündelreaktoren. Im Vergleich hierzu ist zur Umsetzung des Konzepts aus Abbildung 7.9 nur ein einzelner Rohrbündelreaktor nötig. Vorteile bietet das Konzept aus Abbildung 7.10 jedoch bei der Regeneration des Zeolithen, die durch den dritten Reaktor während des Betriebs durchgeführt werden kann. Des Weiteren ist für das aus seriellen Reaktoren bestehende Konzept eine Umkehr der Fließrichtung im Reaktor wie in Abschnitt 7.5.1 nicht notwendig.

Die Umsetzung der in Abschnitt 7.4 beschriebenen Optimierung des Produktspektrums mit seriellen Reaktoren kann nicht nur durch unterschiedliche Temperaturen, sondern auch durch die Verschiebung des Dimerisierungsgleichgewichts über höhere Gesamtdrucke im ersten Reaktor erfolgen. Dabei hat ein höherer Gesamtdruck im ersten Reaktor einen ähnlichen Effekt auf Dimerisierungsreaktionen wie eine niedrige Temperatur. Durch die Verwendung von seriellen Reaktoren kann im nachfolgenden Reaktor bei hohen Temperaturen und Umgebungsdruck anschließend das Cracking der zuvor gebildeten langkettigeren Olefine erfolgen. Für dieses Reaktorkonzept ist auch ein Zusammenspiel von niedriger Temperatur und erhöhtem Gesamtdruck denkbar, um das Dimerisierungsgleichgewicht im ersten Reaktor in die gewünschte Richtung zu verschieben.

7.6 Optimierung der Produktverteilung durch einen Reaktor mit Recycle

Die Optimierung der Produktverteilung in Abschnitt 7.4 basiert darauf, in der ersten Reaktorzone bei niedrigen Temperaturen langkettige Olefine zu produzieren und diese in eine zweite Reaktorzone mit höherer Temperatur überzuleiten. In der zweiten Reaktorzone bildet sich durch das Cracking dieser C_6 - C_{12} -Olefine verglichen mit einem Einzonenreaktor mehr Propen und weniger Ethen bei höherem Umsatz. Eine weitere Möglichkeit dieses Konzept zur Optimierung der Produktverteilung beim Cracking von Olefinen umzusetzen, stellt ein

Reaktor mit Recycle dar. Durch die Recyclingung von den am Reaktorauslass gebildeten Reaktionsprodukten entfällt bei einem Reaktor mit Recycle die im Zweizonenreaktor benötigte Zone mit niedrigerer Temperatur.

7.6.1 Prozessführung in einem Reaktor mit Recycle

Um in einem Reaktor mit Recycle möglichst hohe Ausbeuten an Propen in Verbindung mit möglichst niedrigen Ausbeuten an Ethen zu erzielen, werden alle am Reaktorauslass als Reaktionsprodukte gebildeten C_4^- - C_{12}^- -Olefine recycelt und am Reaktoreinlass zusammen mit dem 1-Penten-Feed eingespeist. Ein Schema dieser Prozessführung ist in Abbildung 7.11 dargestellt.

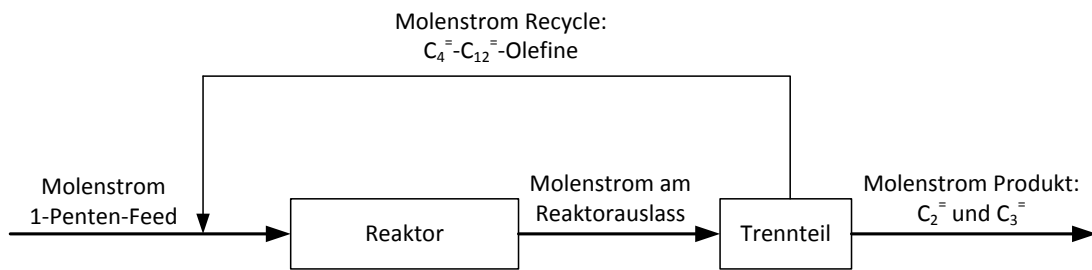


Abbildung 7.11: Schema eines Reaktors mit Recycle zur Optimierung der Propenausbeute beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5

In Abbildung 7.11 werden das 1-Penten-Feed sowie die im Recycle geführten C_4^- - C_{12}^- -Olefine in den Reaktor eingespeist. Anschließend wird der am Reaktorauslass erhaltene Molenstrom in einen Trennteil übergeleitet. Hier trennt man die C_4^- - C_{12}^- -Olefine ab und führt diese als Recyclestrom zurück zum Reaktoreinlass. Der aus dem Trennteil entnommene Molenstrom der Produkte besteht somit nur aus Propen und Ethen.

Eine Auftrennung in C_2^- - C_3^- sowie in C_4^- - C_{12}^- -Olefine erscheint aufgrund der Siedepunkte apparativ möglich. Propen besitzt einen Siedepunkt von $-47,6^\circ\text{C}$ während dagegen dieser für Isobuten als niedrigst siedendes C_4^- -Olefin bei $-6,9^\circ\text{C}$ liegt [83]. Der Siedepunkt von Ethen liegt unter dem von Propen und alle weiteren C_4^- - C_{12}^- -Olefine siedend bei höheren Temperaturen als Isobuten. Aufgrund dieser Stoffwerte erscheint die in Abbildung 7.11 dargestellte Auftrennung in Produktstrom und Recycle mittels Rektifikation möglich.

In den experimentellen Messungen aus Abschnitt 6.1 wird Stickstoff als Inert verwendet. Um eine Anreicherung des Inertgases im Recyclestrom zu vermeiden, muss das Inert ebenfalls im Trennteil aus Abbildung 7.11 abgeschieden werden. Deshalb erscheint Wasser zur Inertisierung der Reaktion geeigneter. Wasser lässt sich über einen Abscheider deutlich einfacher

abtrennen und kann ebenso wie Stickstoff als Inertgas für das Cracking von Olefinen verwendet werden.

Die Berechnung der Molenströme innerhalb des Reaktors mit Recycle erfolgt iterativ, da der am Reaktoreinlass eingeleitete Molenstrom des Recycles die Molenströme der Produkte am Reaktorauslass beeinflusst. In Folge dessen minimiert man mit dem Solver *lsqnonlin* die Differenz zwischen dem am Reaktorauslass erhaltenen und dem am Reaktoreinlass zugeführten Molenstrom der $C_4=C_{12}$ -Olefine. Sind beide Molenströme identisch, so entsprechen diese dem gesuchten Molenstrom des Recycles und die Prozessführung aus Abbildung 7.11 ist im Modell korrekt umgesetzt.

Verglichen mit dem in Abschnitt 7.4 vorgestellten Konzept eines Reaktors mit zwei Temperaturzonen wird für den Reaktor mit Recycle aus Abbildung 7.11 nur eine Temperaturzone benötigt. Des Weiteren enthält der Produktstrom in Abschnitt 7.4 auch Butene, nicht umgesetzte Pentene sowie $C_6=C_{12}$ -Olefine, während dagegen der Produktstrom des Reaktors mit Recycle für die Prozessführung nach Abbildung 7.11 nur aus Propen und Ethen besteht.

7.6.2 Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis von Propen zu Ethen am Reaktorauslass

Um die Produktverteilung im Reaktorkonzept nach Abbildung 7.11 hinsichtlich einer Maximierung der Propenausbeute bei gleichzeitiger Minimierung der Ausbeute an Ethen zu optimieren, wird wie in Abschnitt 7.4 die Temperatur als geeigneter Parameter identifiziert. Im Folgenden wird das Reaktormodell mit Recycle nach Abschnitt 7.6.1 für Temperaturen zwischen 600 und 800 K gelöst.

Der Partialdruck des 1-Penten-Feeds wird dabei innerhalb des experimentell abgedeckten Bereichs gewählt, weshalb der Volumenanteil an 1-Penten im Feed 6 vol% beträgt. Nach Abbildung 7.11 wird zu dieser Feedzusammensetzung der Molenstrom des Recycles hinzugefügt. Hierdurch liegt im Reaktor ein höherer Partialdruck an Olefinen vor als im Feed, weshalb man für den Feedmolenstrom nur einen Volumenanteil von 6 vol% verwendet. Die zur Berechnung verwendete Katalysatormasse im Reaktor beträgt 500 mg.

Das in diesem Temperaturbereich erhaltene Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen im Molenstrom der Produkte ist für die in Abbildung 7.11 dargestellte Prozessführung in Abbildung 7.12 (links) aufgetragen. Abbildung 7.12 (rechts) zeigt das Verhältnis des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed nach Abbildung 7.11.

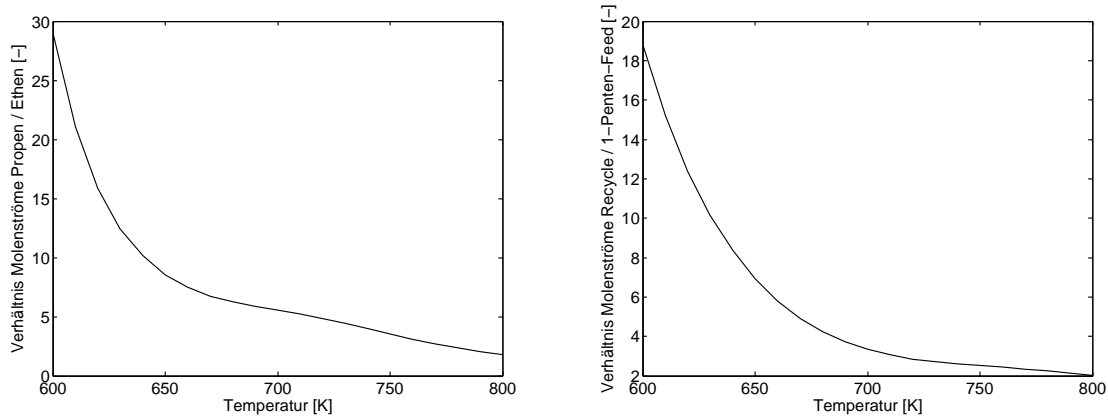


Abbildung 7.12: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Molenströme von Propen und Ethen im Produktstrom eines Reaktors mit Recycle (links) sowie des Verhältnisses des Molenstroms im Recycle zu dem Molenstrom an 1-Penten im Feed (rechts)

In einem Reaktor mit Recycle nimmt das Verhältnis von Propen zu Ethen im Molenstrom der Produkte nach Abbildung 7.12 (links) mit sinkender Temperatur zu. Man erhält bei Reaktortemperaturen von 800 K und 700 K für das Verhältnis von Propen zu Ethen im Produktmolenstrom Werte von 1,8 beziehungsweise 5,5. Mit weiter sinkender Temperatur steigt dieses Verhältnis überproportional an, weshalb bei einer Temperatur von 600 K im Reaktor 29,0 mal mehr Propen als Ethen im Produktgemisch enthalten ist.

Niedrige Temperaturen führen in Abbildung 7.12 (links) zu einer bevorzugten Bildung von Propen anstelle von Ethen. Nach Tabelle 6.5 sind Aktivierungsenergien für Cracking zu primären Produktcarbeniumionen, wobei Ethen nur über diese gebildet werden kann, um mindestens $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als Aktivierungsenergien für Cracking zu sekundären Produktcarbeniumionen. Somit begründet sich die Abnahme des Molenstroms von Ethen im Produktmolenstrom mit sinkender Temperatur in den höheren Aktivierungsenergien der Reaktionspfade, die zu Ethen führen.

Aufgrund dessen wird bei der niedrigsten in Abbildung 7.12 (links) dargestellten Temperatur von 600 K im Reaktor mit Recycle kaum noch Ethen gebildet, da die Reaktionsgeschwindigkeiten für Reaktionspfade zu Ethen deutlich stärker mit sinkender Temperatur abnehmen als für Reaktionspfade zu Propen. Somit werden bei niedrigen Temperaturen sehr hohe Verhältnisse der Molenströme von Propen zu Ethen erzielt.

Der Produktstrom des Reaktors mit Recycle aus Abbildung 7.11 enthält durch die Abtrennung und Recyclierung der C_4 - C_{12} -Olefine für niedrige Temperaturen in Abbildung 7.12 (links) fast ausschließlich Propen. In Folge dessen ist das Ziel der Optimierung des Produktspektrums erreichbar, da das eingesetzte Penten-Feed bei diesen Bedingungen selektiv zu Propen umgesetzt wird.

Nach Abbildung 7.12 (rechts) führen niedrigere Temperaturen jedoch zu einem höheren

Anteil an $C_4^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen im Molenstrom am Reaktorauslass. Dieser Molenstrom muss im Trennteil nach Abbildung 7.11 vom Produktmolenstrom abgetrennt und recycelt werden. Mit sinkender Temperatur steigt das Verhältnis des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed ebenfalls überproportional an. Somit werden bei niedrigen Reaktortemperaturen in Abbildung 7.12 zwar sehr hohe Verhältnisse von Propen zu Ethen im Produktstrom erzielt, jedoch muss hierzu ein im Vergleich zum eingesetzten 1-Penten-Feed großer Molenstrom an $C_4^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen recycelt werden.

Die Abtrennung von $C_4^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen erscheint energieintensiv, da der Molenstrom am Reaktorauslass in Abbildung 7.11 zur Abtrennung mittels Rektifikation zunächst abgekühlt und der Molenstrom des Recycles anschließend wieder auf Reaktortemperatur erhitzt werden muss. Um Butene abzutrennen, muss die Abkühlung hierzu unter Umgebungstemperatur erfolgen, was den Energieaufwand durch den Bedarf nach einer Kältemaschine zusätzlich erhöht. Auch ist zu erwarten, dass Nebenreaktionen bei langen Verweilzeiten durch mehrfache Recyclierung von $C_4^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen an Bedeutung gewinnen.

In Folge dessen erscheint eine Temperatur von 680 K nach Abbildung 7.12 für einen Reaktor mit Recycle ein gutes Optimum aus hohem Propen- und niedrigem Ethenanteil im Produktmolenstrom sowie vergleichsweise niedrigem Molenstrom im Recycle darzustellen. Die Molenströme im Reaktor sind für die Prozessführung nach Abbildung 7.11 bei 680 K Reaktortemperatur in Abbildung 7.13 dargestellt. Die zur Berechnung von Abbildung 7.13 verwendete Feedzusammensetzung besteht zu 6 vol% aus 1-Penten und zu restlichen Teilen aus Inertgas bei 500 mg Katalysatormasse im Reaktor.

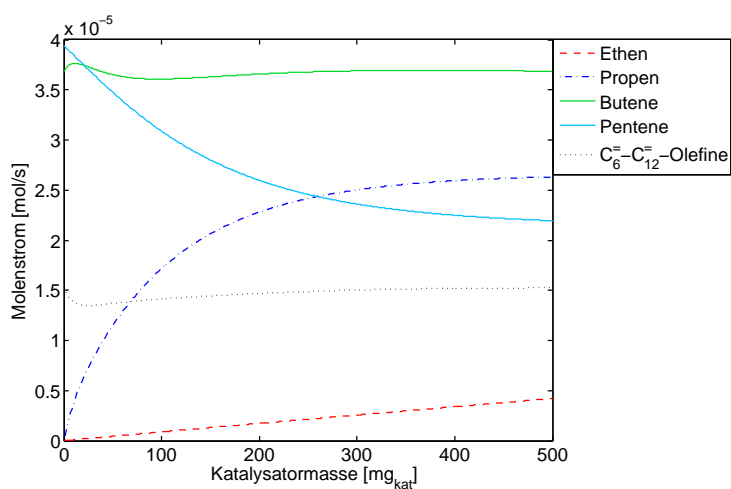


Abbildung 7.13: Molenströme in einem Reaktor mit Recycle nach Abbildung 7.11 bei einer Temperatur von 680 K

Durch die Prozessführung mit Recycle sind in Abbildung 7.13 die Molenströme der Butene und der C_6^- - C_{12}^- -Olefine am Reaktoreingang sowie am Reaktorausgang identisch. Der Molenstrom der Pentene ist am Reaktoreingang höher als am Reaktorausgang, da Pentene sowohl aus dem Feedmolenstrom als auch aus dem Recyclemolenstrom in den Reaktor eingespeist werden.

Der Molenstrom von Propen steigt in Abbildung 7.13 bei niedrigen Katalysatormassen stark an und nähert sich im weiteren Verlauf dem Gleichgewichtswert für die eingestellte Reaktortemperatur an. Da Propen bei niedrigen Katalysatormassen auch durch Cracking von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen entsteht, sinkt deren Molenstrom zunächst. Parallel dazu steigt der Molenstrom der Butene, da neben Propen auch Butene durch das Cracking von C_6^- - C_{12}^- -Olefinen gebildet werden. Für größere Katalysatormassen nähert sich der Molenstrom der C_6^- - C_{12}^- -Olefine jedoch wieder dem Gleichgewichtswert an. Der Molenstrom der Butene sinkt nach Durchlaufen dieses Maximums bei niedrigen Katalysatormassen durch Dimerisierungsreaktionen zwischen Butenen und Pentenen zunächst ab, nähert sich bei höheren Katalysatormassen jedoch ebenfalls dem Gleichgewichtswert an.

Ethen wird in Abbildung 7.13 bei 680 K nur in vergleichsweise niedrigen Mengen gebildet. Hieraus begründen sich die in Abbildung 7.12 (links) dargestellten hohe Verhältnisse der Molenströme von Propen zu Ethen. Bei 680 K besteht der Molenstrom der Produkte am Reaktorauslass aus $0,421 \cdot 10^{-5}$ mol/s Ethen und $2,631 \cdot 10^{-5}$ mol/s Propen, die aus einem Molenstrom an 1-Penten im Feed von $1,747 \cdot 10^{-5}$ mol/s erhalten werden. Der Molenstrom von C_3^- im Produkt ist dabei größer als der eingesetzte Molenstrom an C_5^- im Feed. Die Massenbilanz für Kohlenstoff und Wasserstoff über den Reaktor mit Recycle ist jedoch geschlossen.

Aus diesen Molenströmen ergibt sich bei 680 K für das Verhältnis von Propen zu Ethen ein Wert von 6,2. Das in der Prozessführung nach Abbildung 7.11 eingesetzte 1-Penten-Feed wird somit durch einen Reaktor mit Recycle nahezu selektiv zu Propen umgesetzt.

7.6.3 Einfluss der Verweilzeit auf das Verhältnis von Propen zu Ethen am Reaktorauslass

Im Folgenden wird der Einfluss der im Reaktor mit Recycle nach Abbildung 7.11 eingesetzten Katalysatormasse untersucht. Hierzu variiert man sowohl die Katalysatormasse im Reaktor in einem Bereich von 100 bis 1000 mg als auch die Temperatur zwischen 650 und 800 K. Bei ebenfalls 6 vol% 1-Penten im Feed wird jeweils das Modell für einen Reaktor mit Recycle gelöst, um den Einfluss der Verweilzeit auf die Zusammensetzung des Produktstroms darzustellen. Die erhaltenen Verhältnisse von Propen zu Ethen im Produktmolenstrom sowie die Verhältnisse vom Molenstrom im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed sind in Abbildung 7.14 aufgetragen.

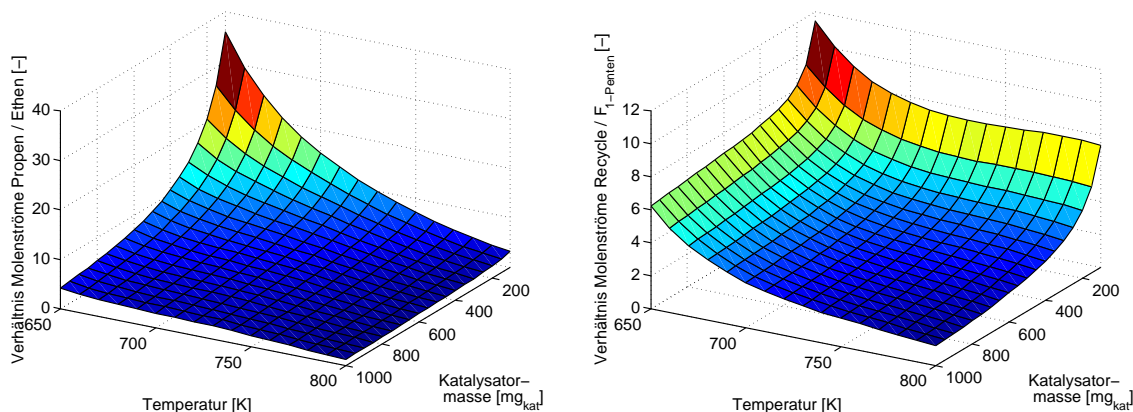


Abbildung 7.14: Abhängigkeit des Verhältnisses der Molenströme von Propen und Ethen im Produktstrom eines Reaktors mit Recycle (links) sowie des Verhältnisses des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed (rechts) von Temperatur und Katalysatormasse

Aus Abbildung 7.14 (links) ergibt sich, dass das Verhältnis von Propen zu Ethen im Produktmolenstrom sowohl mit sinkender Temperatur als auch mit sinkender Katalysatormasse im Reaktor ansteigt. Einen identischen Zusammenhang erhält man in Abbildung 7.14 (rechts) für das Verhältnis des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed. Niedrigere Temperaturen als 650 K sind in Abbildung 7.14 zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt, da beide Verhältnisse mit sinkender Temperatur überproportional ansteigen.

Die höchsten Verhältnisse von Propen zu Ethen gehen nach Abbildung 7.14 mit den höchsten Molenströmen im Recycle einher. Ein großer Recyclemolenstrom stellt für die Prozessführung nach Abbildung 7.11 jedoch hohe Anforderungen an den Trennteil und erscheint sehr energieintensiv, wie in Abschnitt 7.6.2 beschrieben. Hinsichtlich dessen erachtet man einen Betriebspunkt mit sehr hohen Verhältnissen des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed nicht als sinnvoll.

Nach Abbildung 7.14 liefert ein Betriebspunkt bei 690 K und 200 mg Katalysatormasse für das Verhältnis von Propen zu Ethen einen Wert von 12,0. Dabei liegt das Verhältnis des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed bei 5,19. Verglichen hierzu führt eine Absenkung der Temperatur auf 660 K bei 300 mg Katalysatormasse zu einem höheren Molenstrom im Recycle. Das Verhältnis von Propen zu Ethen liegt für diesen Betriebspunkt bei 12,2 und das Verhältnis des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed steigt auf 6,34.

Für Katalysatormassen zwischen 400 und 1000 mg ergibt sich in Abbildung 7.14 (rechts) für niedrige Temperaturen ein nahezu konstantes Verhältnis des Molenstroms im Recycle bezogen auf den Feedmolenstrom, während dagegen dieses für hohe Temperaturen mit zunehmender Katalysatormasse geringfügig abnimmt. Wie anhand von Abbildung 7.13 ersichtlich ist, begründet sich dieses Verhalten in der Annäherung an die Gleichgewichtslage zwischen

C_3^- - C_{12}^- -Olefinen und dem Entzug von Olefinen aus dem Gleichgewicht durch Cracking zu Ethen. Durch die Bildung von Ethen in irreversiblen Reaktionen sinkt mit zunehmender Katalysatormasse deshalb nicht nur der Gesamtmolstrom an C_3^- - C_{12}^- -Olefinen, sondern auch das Verhältnis von Propen zu Ethen in Abbildung 7.14 (links).

Berücksichtigt man eine Desaktivierung des Katalysators im Reaktor mit Recycle über die Dauer der Betriebszeit, so ist dies mit einer sinkenden Katalysatormasse vergleichbar. Nach Abbildung 7.14 (rechts) resultiert daraus ab einer Katalysatormasse von circa 250 mg ein stark ansteigender Molstrom im Recycle, der zur Umsetzung des Reaktorkonzepts nötig ist. Zur möglichst kompakten Auslegung des Trennteils ist ein Anstieg des als Recycle abzutrennenden Molstroms in Folge einer Desaktivierung des Katalysators nicht wünschenswert.

Für den in Abbildung 7.13 beschriebenen Betriebspunkt bei 680 K und einer Katalysatormasse von 500 mg hingegen würde eine Desaktivierung des Katalysators nur zu einem geringen Anstieg des Molstroms im Recycle führen. Entspricht die Aktivität eines über längeren Zeitraum desaktivierten Katalysators beispielsweise der von 400 mg Katalysator nach Abbildung 7.14 (rechts), so steigt das Verhältnis des Molstroms im Recycle zum Molstrom an 1-Penten im Feed von dem für 500 mg erhaltenen Wert von 4,24 auf 4,46 an.

Aufgrund dessen erachtet man die in Abbildung 7.13 dargestellten Prozesseinstellungen von 680 K und 500 mg Katalysatormasse als Optimum für den Betrieb eines Reaktors mit Recycle. Der Molstrom im Recycle bleibt auch bei Desaktivierung des Katalysators nahezu konstant, weshalb die nach Abbildung 7.11 vom Trennteil zu verarbeitenden Molströme über die Betriebszeit kaum variieren. Dieser Betriebspunkt ist eine Abwägung zwischen möglichst hohem Verhältnis von Propen zu Ethen im Produktmolstrom und möglichst geringem Verhältnis des Molstroms im Recycle zum Molstrom an 1-Penten im Feed, um den Aufwand im Trennteil gering zu halten. Basierend auf dem kinetischen Modell wird sodurch die Prozessführung beim Cracking von Olefinen optimiert, um die Ausbeute an Propen aus einem gegebenen 1-Penten-Feed zu maximieren.

7.7 Diskussion der Ergebnisse zur Reaktoroptimierung

Das in Kapitel 6 vorgestellte kinetische Modell für das Cracking von Olefinen wird genutzt, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten sowie den Umsatz darzustellen. Hierfür betrachtet man in Abbildung 7.2 auch Reaktionsbedingungen, die außerhalb des von experimentellen Daten abgedeckten Bereichs liegen. Da die Messpunkte aus Abbildung 7.1 nicht zur Bestimmung kinetischer Parameter verwendet werden, wird anhand dieser die Extrapolierbarkeit des kinetischen Modells ersichtlich. Für die Temperaturabhängigkeit der

verwendeten Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 6.5 wird anhand von Abbildung 7.1 gezeigt, dass die Extrapolierbarkeit der kinetischen Parameter bis 800 K gut gegeben ist. Für höhere Temperaturen bis 843 K in Abbildung 7.1 (rechts) liefert das Modell noch eine qualitative Beschreibung, jedoch beschränkt sich die von Nguyen et al. angegebene Gültigkeit der verwendeten Adsorptionskonstanten von Olefinen auf bis zu 800 K [55].

Für niedrigere Temperaturen als den experimentell abgedeckten Bereich zwischen 633 und 733 K liegen keine experimentellen Daten zum Vergleich vor. Allerdings wird davon ausgegangen, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Isomeren einer Kohlenstoffanzahl die Modellgültigkeit zu niedrigeren Temperaturen hin limitiert. Es ist jedoch auch bei nicht vollständig eingestelltem Isomerisierungs-gleichgewicht von einer näherungsweise guten Beschreibung der Reaktivität beim Cracking von Olefinen auszugehen, da die Gleichgewichtsmolanteile die tatsächlichen Verhältnisse annähern. Somit erscheint die Gültigkeit der in Abbildung 7.2 getroffenen Aussagen hinsichtlich des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten sowie den Umsatz im dargestellten Temperaturbereich gegeben.

Für die Extrapolation der Partialdruckabhängigkeit in Abbildung 7.2 zu höheren als den experimentell abgedeckten prozentualen Volumenanteilen liegen ebenfalls keine Daten vor. Somit ist im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit für die Partialdruckabhängigkeit auch kein Vergleich mit weiteren Messpunkten, die nicht zur Bestimmung kinetischer Parameter verwendet werden, möglich. Anhand von Abschnitt 6.4 zeigt sich jedoch, dass die Partialdruckabhängigkeit systematische Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung hervorrufen kann.

Hierbei erscheinen die aus Abbildung 7.2 bei höheren prozentualen Volumenanteilen und somit Partialdrücken erhaltenen Schlussfolgerungen aber konsistent. So begünstigen höhere Partialdrücke in Abbildung 7.2 (e) die Bildung langkettiger Olefine, was den Erwartungen entspricht. Da systematische Abweichungen zwischen Experiment und Modellierung in Abschnitt 6.4 nur bei sehr geringen Partialdrücken auftreten, muss die Extrapolation zu höheren Volumenanteilen hin hiervon nicht zwingend beeinflusst werden. Des Weiteren ergibt sich trotz einer systematischen Abweichung bei den niedrigsten Partialdrücken eine quantitative Beschreibung der experimentellen Partialdruckabhängigkeiten, wie anhand der Abbildungen A.2 bis A.6 im Anhang ersichtlich ist. Aufgrund dieser Unsicherheiten werden die in den Abschnitten 7.3 und 7.4 gezeigten Berechnungen jedoch bei 6 vol% innerhalb des experimentell abgedeckten Bereichs durchgeführt und man verzichtet zur Optimierung des Produktspektrums im Zweizonenreaktor somit auf eine Extrapolation des kinetischen Modells zu höheren Partialdrücken.

Da die kinetischen Parameter für das Cracking von Olefinen auf die Typen der an einer Elementarreaktion beteiligten Carbeniumionen bezogen sind und nicht speziell auf das verwendete Feed, werden diese in Abschnitt 7.3 auf 1-Buten und 1-Hexen als Feed extrapoliert. Die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 7.3 bezüglich der Reaktivität von Buten und Hexen als Feed verglichen mit Penten sowie in Abbildung 7.4 bezüglich der unterschiedlichen Produktverteilungen entsprechen dabei den Erwartungen.

Dies deutet somit auf eine Anwendbarkeit der kinetischen Parameter auf andere Feedolefine

hin. Jedoch wird in der Modellierung von einem Gleichgewicht zwischen Isomeren einer Kohlenstoffanzahl ausgegangen, da dieses nach Abschnitt 6.1.3 in den experimentellen Daten für alle Olefine zu beobachten ist. Für die Butenisomere ist dies bei 1-Penten als Feed in Abbildung 6.3 dargestellt. In der Literatur zum Cracking eines Buten-Feeds auf ZSM-5 wird im Gegensatz dazu jedoch beschrieben, dass lineare Butene und Isobuten nicht im Gleichgewicht untereinander vorliegen, sondern Isomerisierungsreaktionen linearer Butene zu Isobuten über einen bimolekularen sowie monomolekularen Mechanismus verlaufen [40, 46, 62]. Somit resultiert aus der Annahme eines Isomerisierungsgleichgewichts zwischen linearen Butenen und Isobuten in Abschnitt 7.3 eine ungenaue Beschreibung der experimentellen Zusammenhänge durch das hier vorgestellte Modell.

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden im kinetischen Modell für alle Verweilzeiten die Gleichgewichtsmolanteile von linearen Butenen sowie von Isobuten verwendet. Hieraus erfolgt insbesondere bei niedrigen Temperaturen oder kurzen Verweilzeiten nur eine näherungsweise Wiedergabe der experimentellen Verhältnisse. Rutenbeck et al. geben die Ausbeuten der Hauptprodukte mit *n*-Buten als Feed bei 573 K sowie 773 K an und vergleichen die Ausbeute an Isobuten mit dem thermodynamischen Gleichgewicht [62]. Die Ausbeute von Isobuten befindet sich bei 773 K für alle dargestellten Umsätze nahe am Gleichgewicht, während dagegen dieses für 573 K erst bei Umsätzen ab circa 80 % erreicht wird [62]. Für den in den Abschnitten 7.3 und 7.4.2 dargestellten Bereich experimenteller Bedingungen erscheint somit eine näherungsweise Wiedergabe experimenteller Zusammenhänge möglich. Dabei erachtet man die aus der Modellierung mit einem Buten-Feed erhaltene Produktverteilung auch anhand des Vergleichs mit den Ergebnissen zum Penten-Feed als konsistent. Neben der Möglichkeit zur Extrapolation in Abbildung 7.1 deutet dies somit auch darauf hin, dass die in Tabelle 6.5 erhaltenen kinetischen Parameter fundamental für das Cracking von Olefinen auf ZSM-5 sind.

Des Weiteren wird das kinetische Modell zur Optimierung des Produktspektrums beim Olefin-Cracking auf ZSM-5 verwendet. Hierzu identifiziert man die Reaktortemperatur als geeigneten Parameter, um die Produktverteilung zu steuern. Bedingungen zur Maximierung der Selektivitäten von Ethen, Buten oder der $C_6=C_{12}$ -Olefine sind in Abbildung 7.2 dargestellt.

Um jedoch den Anteil von Propen im Produktspektrum bei minimaler Bildung von Ethen zu maximieren und zusätzlich hohe Umsätze zu erreichen, wird für ein Penten-Feed das in Abschnitt 7.4 beschriebene Konzept eines Zweizonenreaktors vorgestellt. Dieser Ansatz basiert darauf, im ersten Teil des Reaktors die Bildung von $C_6=C_{12}$ -Olefinen zu begünstigen, wobei in Folge der hierzu verwendeten niedrigen Temperaturen kaum Ethen entsteht. Im zweiten Teil des Reaktors werden die gebildeten $C_6=C_{12}$ -Olefine bei hohen Temperaturen zu kleinen Olefinen gecrackt. Bei $C_6=C_{12}$ -Olefinen können Crackingreaktionen über stabilere Carbeniumionen als primäre ablaufen, welche eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit besitzen als Reaktionspfade zu Ethen [19]. Dies führt zu einem starken Anstieg des Molenstroms von Propen beim Übergang zur zweiten Temperaturzone in Abbildung 7.6 (Mitte) und geht im Vergleich zu einem Reaktor mit einer Temperaturzone mit einer geringeren Bildung von Ethen einher.

Aus diesen Zusammenhängen resultiert auch, dass ein Temperatursprung zwischen zwei Temperaturbereichen als Optimum identifiziert wird. Beispielsweise ein linearer Anstieg der Temperatur im Reaktor würde dieses Konzept nicht komplett umsetzen und führt zu geringeren Propen- sowie höheren Ethen- und Butenausbeuten.

Aus einer Variation der Temperaturen in beiden Zonen des Reaktors in Abbildung 7.5 werden optimale Temperaturen zur Maximierung der Propenausbeute bei möglichst geringem Anteil von Ethen im Produktspektrum identifiziert. Hierbei führen höhere Temperaturen in der zweiten Zone als die in Abbildung 7.7 gezeigten 760 K zu größeren Umsätzen und mehr Propen, aber gleichzeitig auch mehr Ethen. Jedoch wird ausgehend von Abbildung 7.1 die Gültigkeit des kinetischen Modells auf 800 K begrenzt, weshalb man höhere Temperaturen zwar in Abbildung 7.5 darstellt, aber für die nachfolgenden Berechnungen in Abschnitt 7.4.1 nicht betrachtet.

Anhand von Abschnitt 7.4.1 wird gezeigt, inwieweit die Ausbeute an Propen durch einen Zweizonenreaktor gesteigert werden kann und welche Auswirkungen dies auf den Umsatz und die Ausbeute an Ethen hat. Dabei führt man die Optimierung sowohl innerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs in Abbildung 7.6 als auch im gesamten Gültigkeitsbereich des Modells in Abbildung 7.7 durch. Hierdurch wird gezeigt, dass die Anwendbarkeit dieser Vorgehensweise nicht von der Extrapolation aus dem experimentell abgedeckten Temperaturbereich heraus abhängt. Jedoch erhält man beim in Abbildung 7.7 dargestellten globalen Optimum einen größeren Molenstrom von Propen am Reaktorausgang als in Abbildung 7.6 unter der Beschränkung auf den experimentellen Temperaturbereich von 633 bis 733 K.

Um die durch die Optimierung des Temperaturprofils erzielten Effekte zu quantifizieren, wird der Zweizonenreaktor in den Abbildungen 7.6 sowie 7.7 jeweils Einzonenreaktoren bei den entsprechenden Temperaturen gegenübergestellt. Hieraus ist der Einfluss des Temperatursprungs in der Mitte des Reaktors auf die Produktverteilung erkennbar und die Verhältnisse der Molenströme von Propen zu Ethen werden angegeben. Die Ergebnisse erscheinen dabei konsistent, da für die höhere Temperatur in Zone zwei in Abbildung 7.7 mehr Ethen und somit ein niedrigeres Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen erhalten wird als in Abbildung 7.6 bei einer vergleichsweise niedrigeren Temperatur in Zone zwei. Da man in Abbildung 7.7 einen höheren Molenstrom an Propen am Reaktorausgang erzielt, erscheint dieses Temperaturprofil jedoch geeigneter für eine industrielle Umsetzung als das in Abbildung 7.6 dargestellte.

Die Optimierung des Produktspektrums in einem Zweizonenreaktor wird analog zu Penten als Feedolefin in Abschnitt 7.4.2 auch für ein Buten-Feed durchgeführt. Die hierbei gezogenen Schlussfolgerungen sind identisch zum Penten-Feed, da dieselben Auswirkungen der Temperaturen auf das Dimerisierungsgleichgewicht auftreten.

Die Effekte einer Optimierung des Temperaturprofils in einem Zweizonenreaktor auf die Produktverteilung sind bei Buten als Feed jedoch weniger stark ausgeprägt als bei Penten. Als Resultat dessen wird durch den in Abbildung 7.8 (Mitte) dargestellten Zweizonenreaktor zwar eine Steigerung der Propenausbeute bei hohem Umsatz und niedrigen Selektivitäten zu Ethen erreicht. Anhand des Vergleichs zum Einzonenreaktor bei 733 K in Abbildung 7.8 (rechts)

zeigt sich aber, dass der deutlich einfacher aufgebaute Einzonenreaktor eine ähnlich gut zu beurteilende Produktverteilung wie der Zweizonenreaktor besitzt. In Folge dessen erscheint für Buten als Feed der in Abbildung 7.8 (rechts) dargestellte Einzonenreaktor aufgrund der einfacheren apparativen Umsetzbarkeit die bevorzugte Variante.

Im Einzonenreaktor werden zwar niedrigere Umsätze erzielt als beim optimierten Temperaturprofil in Abbildung 7.8 (Mitte). Jedoch erscheint eine höhere Katalysatoreinwaage im Einzonenreaktor bei 733 K gut geeignet, um auch hier den Umsatz am Reaktorausgang zu steigern. In Folge der im Vergleich zu einem Penten-Feed geringeren Bildung von Ethen aus Buten als Feedolefin erreicht dabei auch der Einzonenreaktor in Abbildung 7.8 (rechts) einen vergleichsweise guten Wert für das Verhältnis der Molenströme von Propen zu Ethen am Reaktorausgang.

Für ein Hexen-Feed wird eine Optimierung des Produktspektrums im Zweizonenreaktor nicht durchgeführt. Dies erscheint nicht nötig, da die höchsten Umsätze und Ausbeuten von Propen bei Hexen als Feed für hohe Temperaturen und kurze Verweilzeiten erzielt werden, wie in Abbildung 7.4(b) gezeigt. Die aus der Modellierung erhaltene Reaktivität eines Hexen-Feeds entspricht in Abbildung 7.4 (b) dem von Buchanan et al. beschriebenen Verhalten und erscheint somit konsistent [19].

Zur apparativen Umsetzung des durch einen Zweizonenreaktor optimierten Produktspektrums aus Abschnitt 7.4 werden in Abschnitt 7.5 zwei Reaktorkonzepte vorgestellt. Diese unterscheiden sich in der Betriebsart des Reaktors, dem apparativen Aufwand sowie der Regeneration des Katalysators. Experimentelle Daten zur Desaktivierung des verwendeten ZSM-5 über der Betriebszeit liegen nicht vor. Deshalb berücksichtigen die beiden Reaktorkonzepte in Abschnitt 7.5 zwar das Ziel einer über alle Temperaturbereiche zeitlich homogenen Desaktivierung, es werden aber keine detaillierten Aussagen zur Ursache der Desaktivierung oder deren Geschwindigkeit getroffen. Somit können auch keine Umschaltzeiten zwischen den in den Abbildungen 7.9 sowie 7.10 dargestellten Betriebszuständen angegeben werden und man beschränkt sich auf die konzeptionelle Beschreibung.

Durch die Verwendung von Rohrbündelreaktoren zur Optimierung der Produktverteilung in einem Zweizonenreaktor erscheint eine apparative Umsetzung beider Konzepte aus den Abschnitten 7.5.1 sowie 7.5.2 möglich. Somit ist es denkbar die in Abschnitt 7.4 durchgeführte Optimierung der Produktverteilung beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5 industriell anzuwenden, um hohe Propenausbeuten in Verbindung mit geringen Selektivitäten zu Ethen bei hohem Umsatz zu erzielen.

Des Weiteren wird als Prozessführung beim Cracking von Olefinen ein Reaktor mit Recycle vorgeschlagen. Dieses Konzept beruht darauf, nur Ethen und Propen als Produkte zu entnehmen und die C_4^- - C_{12}^- -Olefine in den Reaktor zurück zu leiten. Durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Olefinen unterdrückt die Recyclierung von C_4^- - C_{12}^- -Olefinen deren Nachbildung. Bei niedrigen Reaktortemperaturen ergeben sich hieraus in Abbildung 7.12 sehr hohe Verhältnisse der Molenströme von Propen zu Ethen am Reaktorausgang.

Nach Abbildung 7.2 wird mit sinkender Temperatur weniger Propen und verglichen hierzu deutlich weniger Ethen gebildet. Deshalb nimmt in Abbildung 7.12 (rechts) der Molenstrom

im Recycle mit sinkender Temperatur zu, da nur Propen und Ethen als Produkte abgezogen werden. Die Gleichgewichtslage begünstigt bei niedrigeren Temperaturen die Bildung von $C_4^=$ - $C_{12}^=$ -Olefinen, die bei der Prozessführung nach Abbildung 7.11 jedoch nicht als Produkte entnommen werden und sich somit im Recyclemolenstrom anreichern. Hieraus resultieren die hohen Verhältnisse des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed aus den Abbildungen 7.12 (rechts) und 7.14 (rechts).

Bei hohen Molenströmen im Recycle erfolgt jedoch eine Extrapolation des kinetischen Modells zu höheren Partialdrücken als den durch experimentelle Daten abgedeckten. Der in den Abschnitten 7.6.2 und 7.6.3 verwendete Partialdruck von 1-Penten im Feed entspricht zwar dem experimentell verwendeten. Durch das Hinzufügen des Recyclemolenstroms zum Molenstrom an 1-Penten nach Abbildung 7.11 ergibt sich jedoch im Reaktor ein höherer Gesamtpartialdruck aller Olefine. Die Betrachtung dieser Reaktionsbedingungen erscheint allerdings notwendig, um hohe Verhältnisse der Molenströme von Propen zu Ethen im Reaktor mit Recycle zu erzielen. Insbesondere bei sehr hohen Verhältnissen des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed in Abbildung 7.14 (rechts) sind jedoch deshalb Ungenauigkeiten durch die Extrapolation des kinetischen Modells zu höheren Partialdrücken hin nicht auszuschließen.

Sehr hohe Verhältnisse des Molenstroms im Recycle zum Molenstrom an 1-Penten im Feed werden jedoch nicht als optimale Betriebspunkte für einen Reaktor mit Recycle erachtet. Zwar liefern diese nach Abbildung 7.14 auch die höchsten Verhältnisse von Propen zu Ethen im Produktmolenstrom, jedoch erscheint der Aufwand zur Abtrennung des Recyclestroms im Trennteil unangemessen hoch.

Eine genaue Quantifizierung dieses Aufwands im Trennteil ist in dieser Arbeit jedoch nicht erfolgt. Hierzu ist die kinetische Modellierung nicht ausreichend, sondern es wäre beispielsweise eine detaillierte Prozesssimulation der im Trennteil verwendeten Rektifikationskolonnen in Verbindung mit dem Reaktor erforderlich. In einer derartigen Gesamtbetrachtung könnte man beispielsweise auch die für die Prozessführung in Abbildung 7.11 nötigen Wärmebilanzen integrieren. Der in dieser Arbeit als optimal identifizierte Betriebspunkt eines Reaktors mit Recycle bei 680 K und 500 mg Katalysatoreinwaage ist somit nur abgeschätzt. Durch die kinetische Modellierung kann dabei das Potenzial eines Reaktors mit Recycle aufgezeigt werden, jedoch erscheint zur genauen Bestimmung des optimalen Betriebspunkts eine detaillierte Prozesssimulation notwendig.

Zur Modellierung des Reaktors mit Recycle in Abschnitt 7.6 werden die in Kapitel 6 für ein 1-Penten-Feed bestimmten kinetischen Parameter auf ein Gemisch von Olefinen als Feed sowie Umsätze nahe am thermodynamischen Gleichgewicht hin extrapoliert. Die Gültigkeit des Modells erscheint für ein Gemisch von Olefinen jedoch gegeben, da zur Wiedergabe der experimentellen Datenpunkte bei hohen Umsätzen in Kapitel 6 die Reaktivität eines Gemisches von Olefinen bereits erfasst ist. Auch die konsistenten Ergebnisse für 1-Buten und 1-Hexen als Feed in Abschnitt 7.3 deuten auf die Anwendbarkeit des kinetischen Modells auf Gemische von Olefinen hin. Die Gültigkeit des Modells für Umsätze nahe am thermodynamischen Gleichgewicht wie in Abbildung 7.13 erscheint insofern gegeben, als dass

eine experimentell bestimmte Gleichgewichtszusammensetzung durch das kinetische Modell entsprechend wiedergegeben wird. Dies ist in Abschnitt 6.2 gezeigt.

Das zur Optimierung der Propenausbeute in einem Reaktor mit Recycle verwendete kinetische Modell aus Kapitel 6 berücksichtigt keine Nebenreaktionen. Jedoch laufen in geringem Maße Reaktionen zu Nebenprodukten auf dem Katalysator ab, wie in Abbildung A.1 dargestellt. Um eine Anreicherung von Nebenprodukten im Recycle zu vermeiden, könnte es erforderlich sein, einen Teil des Recyclemolenstroms als Purge abzuführen. Dies ist in Abbildung 7.11 jedoch nicht dargestellt, da einerseits die Reaktionsgeschwindigkeiten zu Nebenprodukten als gering erachtet werden und andererseits eine detaillierte Quantifizierung mit dem zur Verfügung stehenden kinetischen Modell nicht möglich ist.

Verglichen mit dem in Abschnitt 7.4 vorgestellten Konzept eines Zweizonenreaktors liefert die in Abschnitt 7.6 beschriebene Prozessführung in einem Reaktor mit Recycle ein ähnliches Verhältnis von Propen zu Ethen. Wie anhand von Abbildung 7.13 beschrieben, wird dabei jedoch im Reaktor mit Recycle ein höherer Molenstrom an Propen als der eingesetzte Molenstrom an 1-Penten-Feed erhalten.

Der Reaktor mit Recycle ermöglicht die vollständige Umsetzung des eingesetzten 1-Penten-Feeds zu Propen und Ethen, wobei in Abbildung 7.13 deutlich mehr Propen als Ethen gebildet wird. Der Produktmolenstrom des Reaktors mit Recycle enthält überwiegend das zur Synthese von Kunststoffen gewünschten Propen, während dagegen am Reaktorauslass des Zweizonenreaktors ein Gemisch verschiedener Olefine mit nennenswertem Anteil an Butenen und Pentenen vorliegt. In Folge dessen erscheint ein Reaktor mit Recycle das geeignetere Konzept zur Steigerung der Ausbeute an Propen beim Cracking von Olefinen, da dieses eine nahezu selektive Umsetzung des Feeds zu Propen ermöglicht.

8 Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein kinetisches Modell für das Cracking von Olefinen auf ZSM-5 vorgestellt. Hierzu entwickelt man basierend auf der in Kapitel 1 beschriebenen Reaktivität von Olefinen auf sauren Zeolithen in Kapitel 2 ein Reaktionsnetzwerk. Dieses Reaktionsnetzwerk umfasst alle auf dem Zeolithen möglichen Elementarreaktionen, weshalb man eine mathematische Routine zu dessen automatisierter Generierung verwendet. Hierzu weist man jedem Olefin und Carbeniumion eine spezifische dreidimensionale Matrix zu und implementiert Elementarreaktionen als Matrizenoperationen.

Zur kinetischen Modellierung des Olefin-Crackings verwendet man den Single-Event-Ansatz, um eine Vielzahl von Elementarreaktionen über eine begrenzte Anzahl an Geschwindigkeitskonstanten darzustellen. Die Implementierung eines kinetischen Modells nach dem Single-Event-Ansatz wird in Kapitel 3 anhand eines Referenzfalls aus der Literatur überprüft. Es wird eine gute Übereinstimmung zwischen der Umsetzung des Single-Event-Ansatzes aus dieser Arbeit und der Literatur erhalten. Basierend auf dieser Validierung wird im Folgenden ein kinetisches Modell für das Cracking von Olefinen aufgestellt.

Die zur Modellierung verwendeten thermodynamischen Daten werden in Kapitel 4 vorgestellt. Für kurzkettige Olefine entnimmt man experimentell bestimmte thermodynamische Daten aus der Literatur, während diese dagegen für langkettige Olefine abgeschätzt werden müssen. Korrelationen zur Beschreibung der Physisorption und Protonierung von Olefinen auf ZSM-5 sind ebenfalls der Literatur entnommen.

In Kapitel 5 wird ein kinetisches Modell für Cracking und Isomerisierung von 1-Hexen nach dem Single-Event-Ansatz auf ZSM-5 vorgestellt und man leitet die entsprechenden Gleichungen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit her. Der Einfluss des Katalysators wird in dieses Modell über den Ausschluss von Reaktionspfaden aufgrund sterischer Hinderungen in den Poren des Zeolithen eingebunden. Aus der Literatur entnommene experimentelle Daten werden verwendet, um die kinetischen Parameter zu bestimmen. Hierbei erzielt man für insgesamt 21 Komponenten eine gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und modellierter Produktverteilung.

Diesen Ansatz wendet man in Kapitel 6 auf die Bestimmung kinetischer Parameter für das Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 an. Hierzu steht ein umfangreicher experimenteller Datensatz zur Verfügung, in dem insgesamt 33 unterschiedliche Bedingungen enthalten sind, wobei Temperatur, Partialdruck von 1-Penten im Feed und Fließgeschwindigkeit am Reaktoreinlass variiert werden. Durch die Einbindung von Gleichgewichtsbedingungen in der Herleitung

der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Anzahl der benötigten kinetischer Parameter auf vier Aktivierungsenergien sowie einen präexponentiellen Faktor reduziert. Für die aus dem experimentellen Datensatz bestimmten Parameter ergeben sich beim niedrigsten Partialdruck systematische Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Diese werden auf die verwendeten Physisorptionsparameter zurückgeführt und man definiert einen eingeschränkten Gültigkeitsbereich des Modells, indem eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten erzielt wird. Hierbei sind alle bestimmten kinetischen Parameter signifikant und besitzen im Vergleich zu den Parametern selbst kleine Konfidenzintervalle.

Kapitel 7 zeigt die Extrapolierbarkeit der kinetischen Parameter außerhalb des experimentell abgedeckten Temperaturbereichs. Davon ausgehend wird das kinetische Modell verwendet, um den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Produktselektivitäten und den Umsatz zu beschreiben sowie die Reaktivität anderer Feedolefine darzustellen. Des Weiteren führt man eine Optimierung der Produktverteilung beim Cracking von Olefinen auf ZSM-5 durch. Es wird gezeigt, wie durch eine optimierte Temperaturführung in einem Zweizonenreaktor bei hohen Umsätzen des Feeds die Ausbeute an Propen am Reaktorausgang maximiert und die Ausbeute an Ethen minimiert werden kann. Zur Umsetzung dieser optimierten Produktverteilung im Zweizonenreaktor werden zwei verschiedene Reaktorkonzepte vorgestellt. Des Weiteren schlägt man einen Reaktor mit Recycle als Prozessführung vor und gibt optimale Reaktionsbedingungen zur Maximierung der Ausbeute an Propen an. Dieses Konzept eines Reaktors mit Recycle ermöglicht eine nahezu selektive Umsetzung des 1-Penten-Feeds zu Propen.

Teil II

Anhang

A Ergänzende Abbildungen

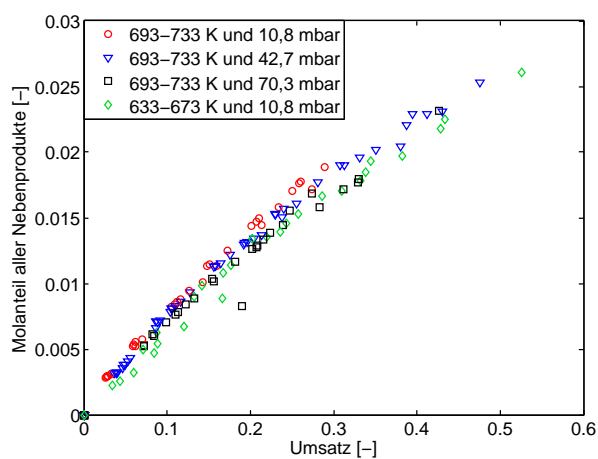
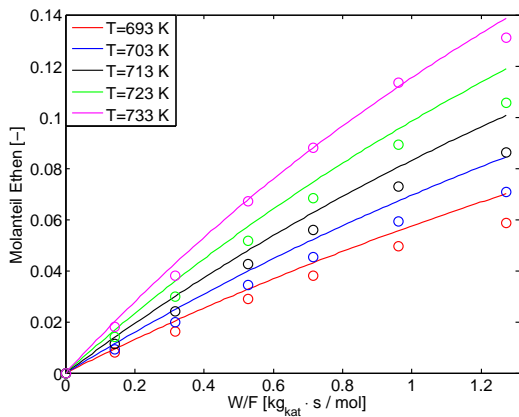
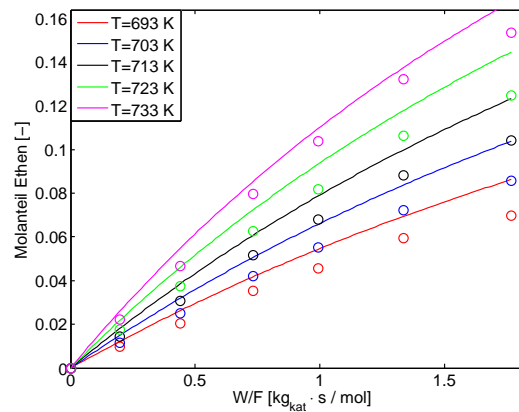


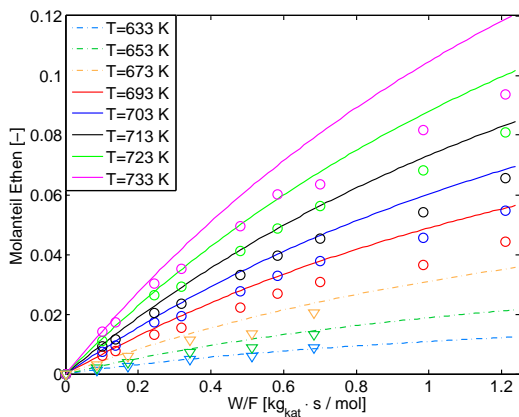
Abbildung A.1: Experimentelle Molanteile aller Nebenprodukte beim Cracking von 1-Penten auf ZSM-5 für unterschiedliche Reaktionsbedingungen und einen Volumenstrom von 400 nml/min, zusammengefasst für Cyclopenten, Cyclopentan, Pentane, Methylcyclopenten und Aromaten



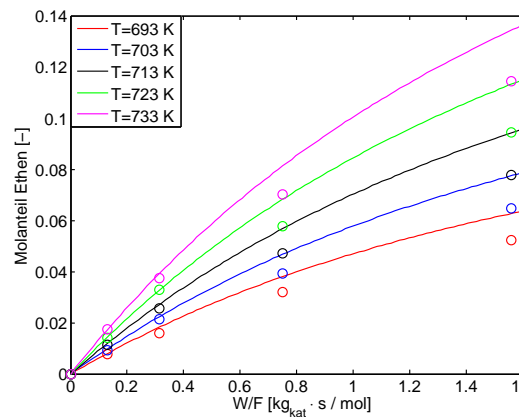
A.2 (a) 400 nml/min und 10,8 mbar



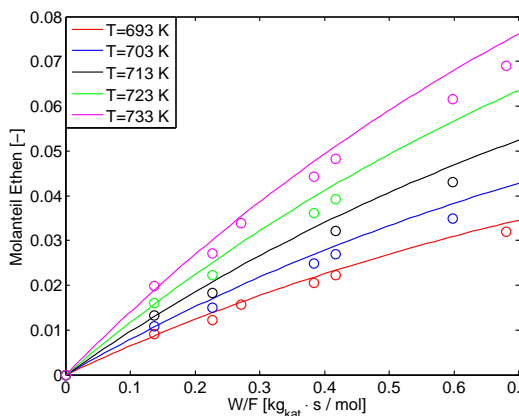
A.2 (b) 300 nml/min und 10,8 mbar



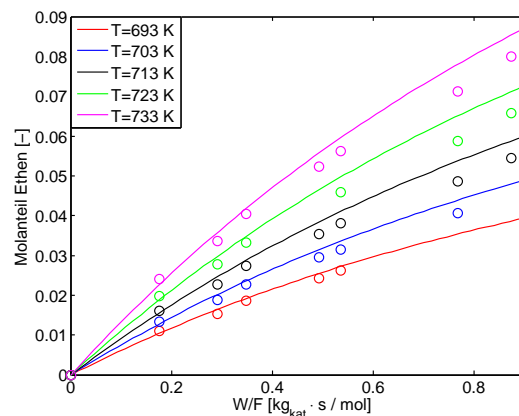
A.2 (c) 400 nml/min und 42,7 mbar



A.2 (d) 300 nml/min und 42,7 mbar

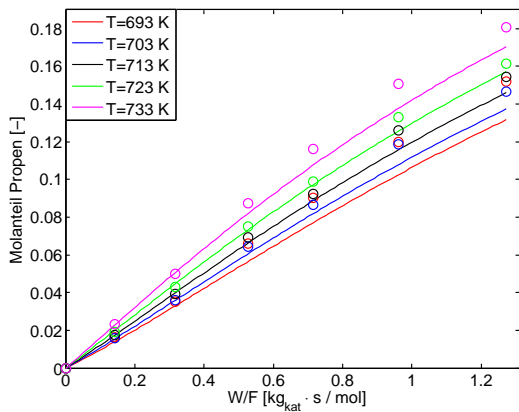


A.2 (e) 400 nml/min und 70,3 mbar

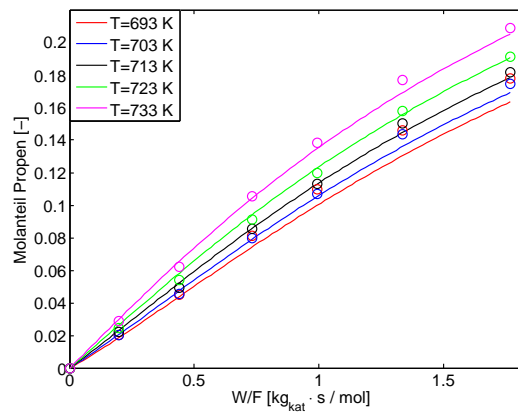


A.2 (f) 300 nml/min und 70,3 mbar

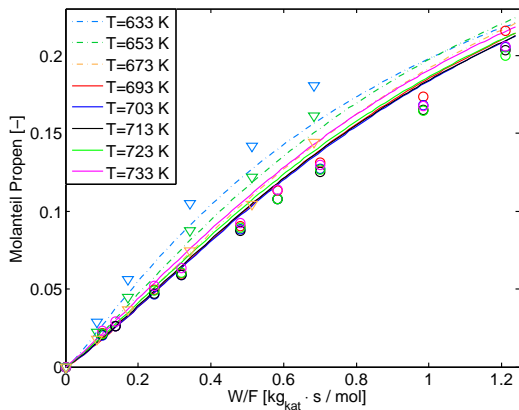
Abbildung A.2: Molanteil von Ethen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei allen Datensätzen mit kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 für Volumenströme von 400 nml/min und 300 nml/min sowie Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen



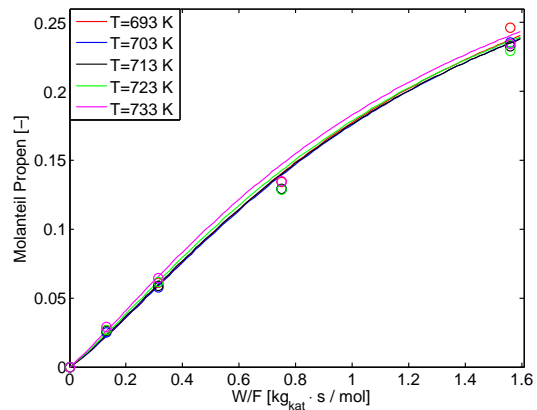
A.3 (a) 400 nml/min und 10,8 mbar



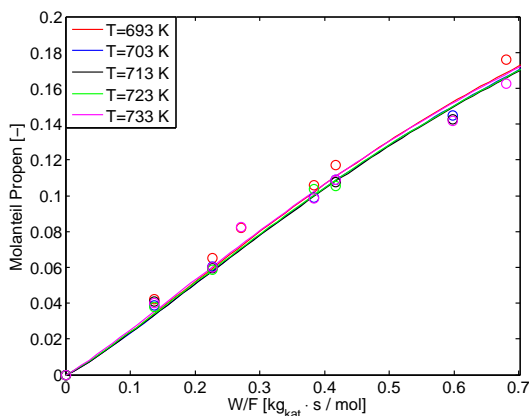
A.3 (b) 300 nml/min und 10,8 mbar



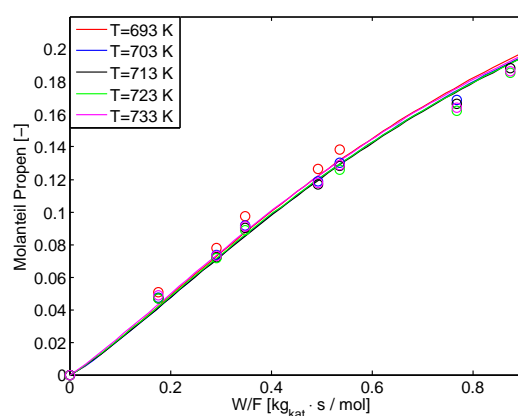
A.3 (c) 400 nml/min und 42,7 mbar



A.3 (d) 300 nml/min und 42,7 mbar

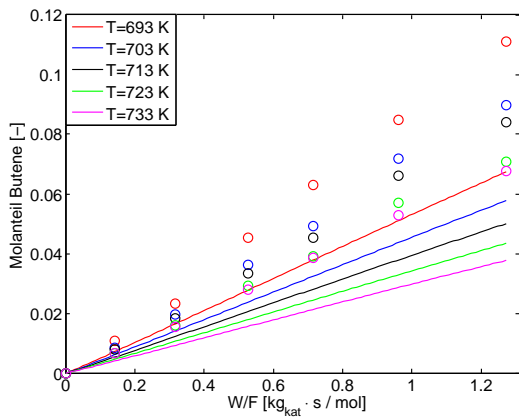


A.3 (e) 400 nml/min und 70,3 mbar

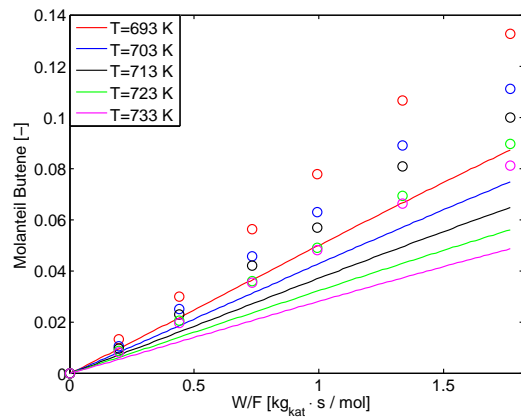


A.3 (f) 300 nml/min und 70,3 mbar

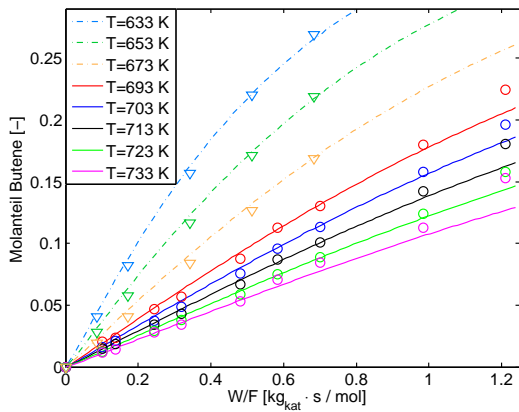
Abbildung A.3: Molanteil von Propen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei allen Datensätzen mit kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 für Volumenströme von 400 nml/min und 300 nml/min sowie Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen



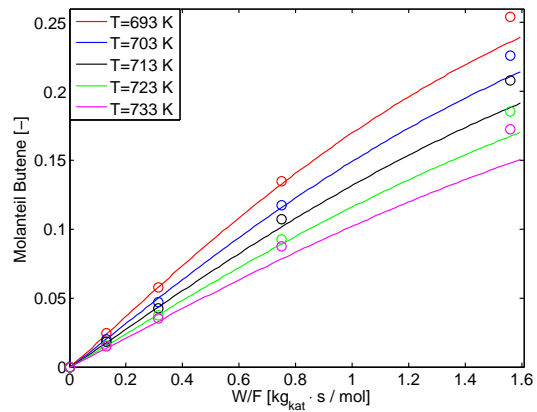
A.4 (a) 400 nml/min und 10,8 mbar



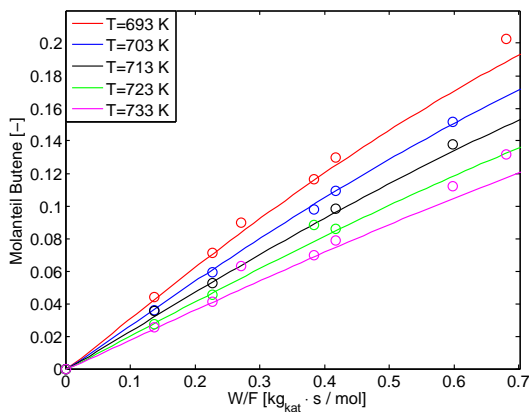
A.4 (b) 300 nml/min und 10,8 mbar



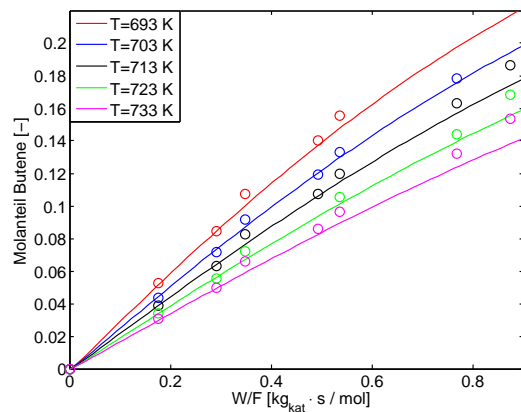
A.4 (c) 400 nml/min und 42,7 mbar



A.4 (d) 300 nml/min und 42,7 mbar

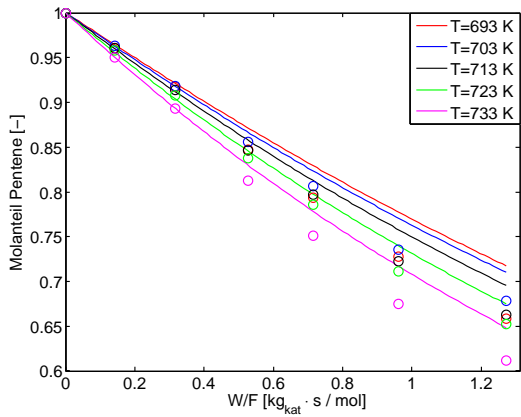


A.4 (e) 400 nml/min und 70,3 mbar

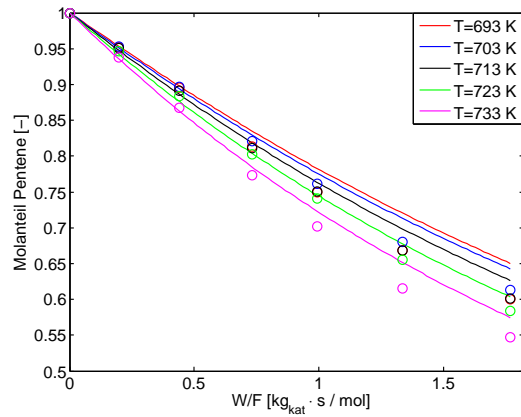


A.4 (f) 300 nml/min und 70,3 mbar

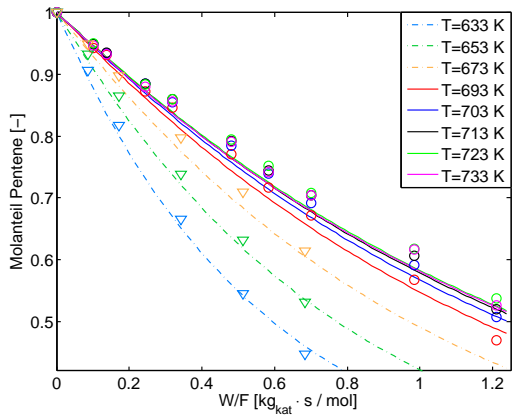
Abbildung A.4: Molanteil von Butenen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei allen Datensätzen mit kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 für Volumenströme von 400 nml/min und 300 nml/min sowie Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen



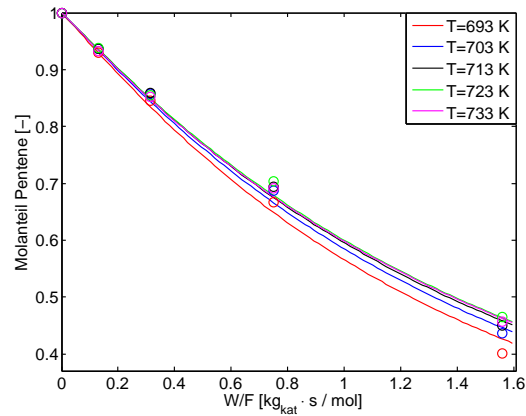
A.5 (a) 400 nml/min und 10,8 mbar



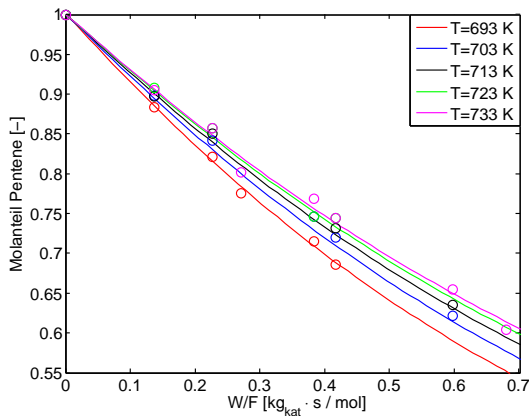
A.5 (b) 300 nml/min und 10,8 mbar



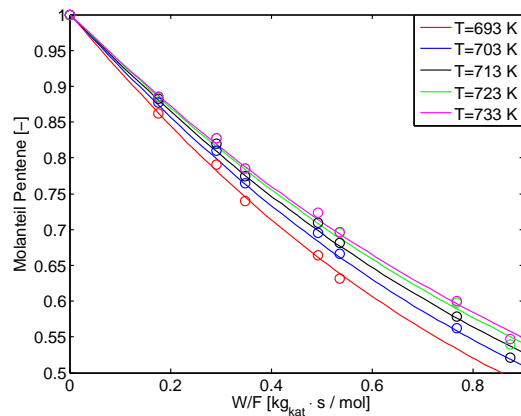
A.5 (c) 400 nml/min und 42,7 mbar



A.5 (d) 300 nml/min und 42,7 mbar

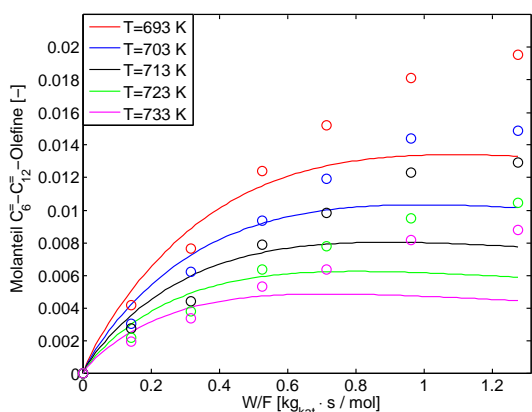


A.5 (e) 400 nml/min und 70,3 mbar

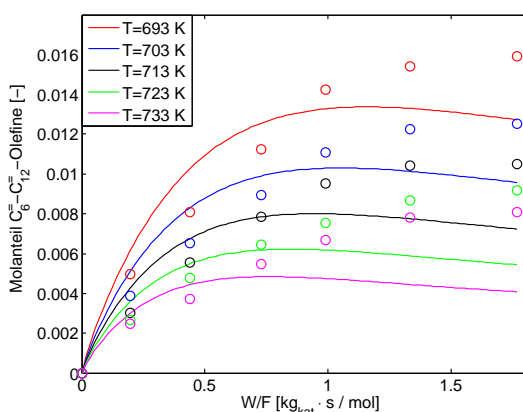


A.5 (f) 300 nml/min und 70,3 mbar

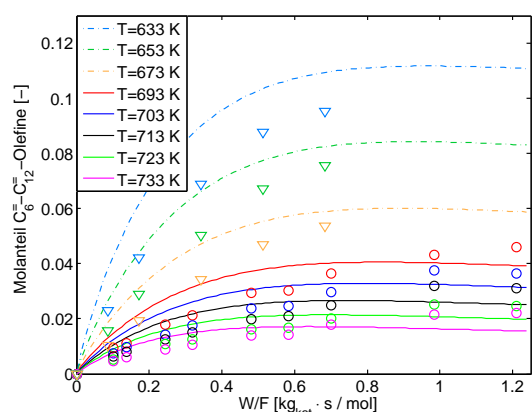
Abbildung A.5: Molanteil von Pentenen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei allen Datensätzen mit kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 für Volumenströme von 400 nml/min und 300 nml/min sowie Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen



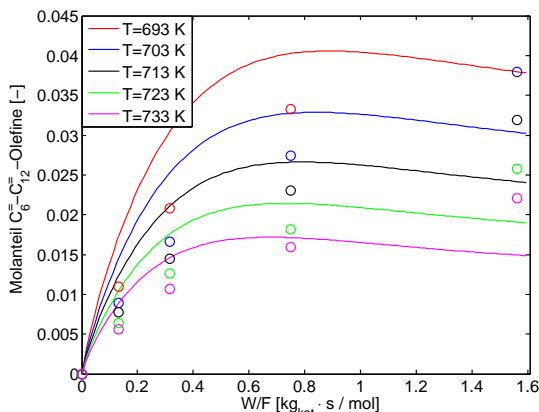
A.6 (a) 400 nml/min und 10,8 mbar



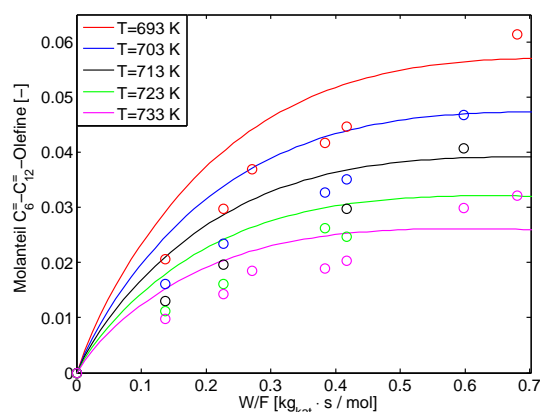
A.6 (b) 300 nml/min und 10,8 mbar



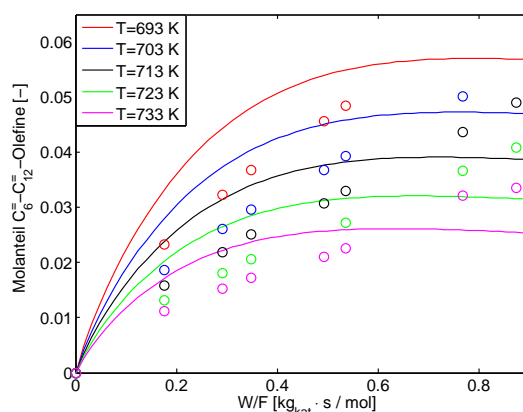
A.6 (c) 400 nml/min und 42,7 mbar



A.6 (d) 300 nml/min und 42,7 mbar

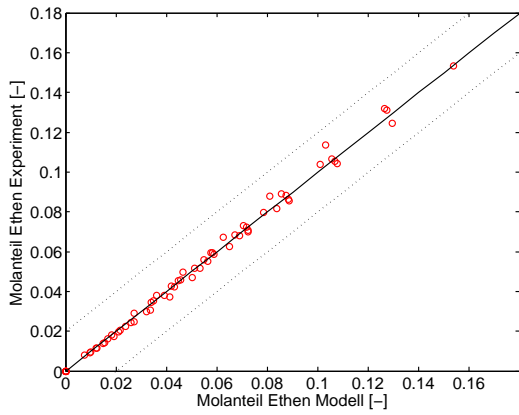


A.6 (e) 400 nml/min und 70,3 mbar

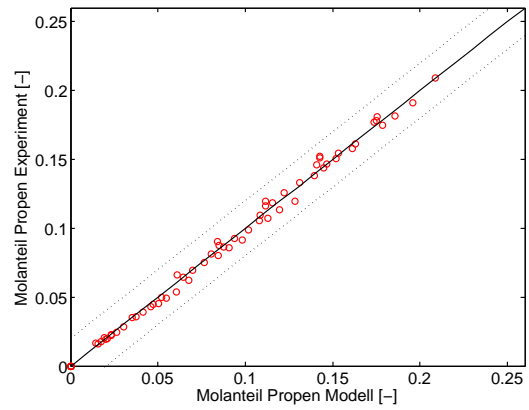


A.6 (f) 300 nml/min und 70,3 mbar

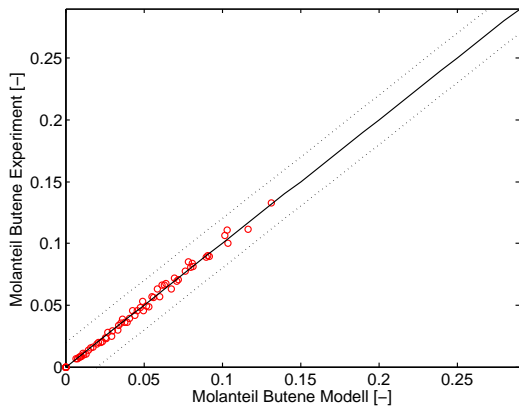
Abbildung A.6: Molanteil von $C_6=C_{12}$ -Olefinen über der modifizierten Verweilzeit für Experiment (Datenpunkte) und Modellierung (Linien) bei allen Datensätzen mit kinetischen Parametern aus Tabelle 6.3 für Volumenströme von 400 nml/min und 300 nml/min sowie Partialdrücke von 10,8 mbar, 42,7 mbar und 70,3 mbar, wobei gleiche Farben identische Temperaturen kennzeichnen



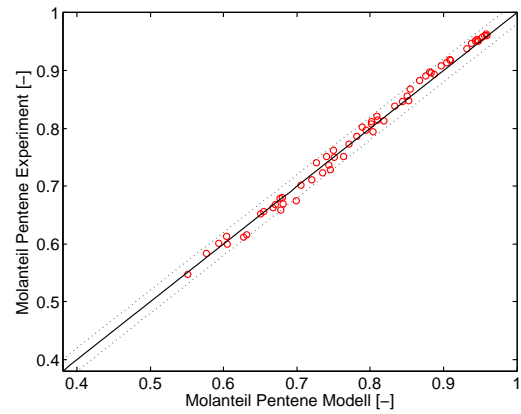
A.7 (a) Ethen



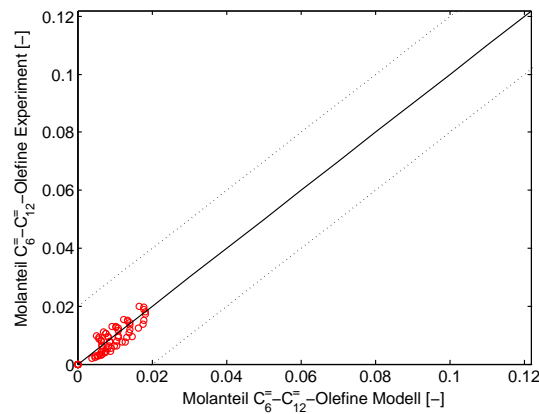
A.7 (b) Propen



A.7 (c) Butene

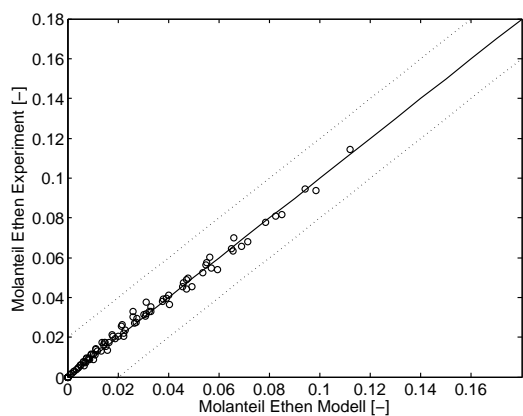


A.7 (d) Pentene

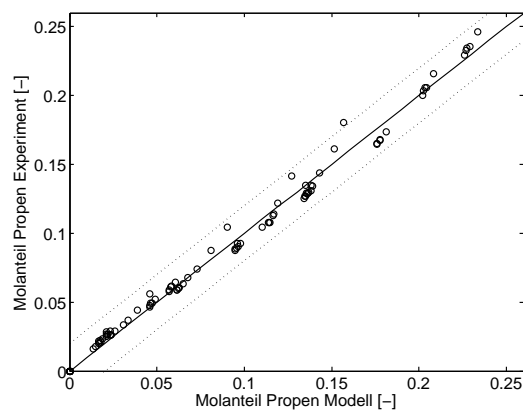


A.7 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

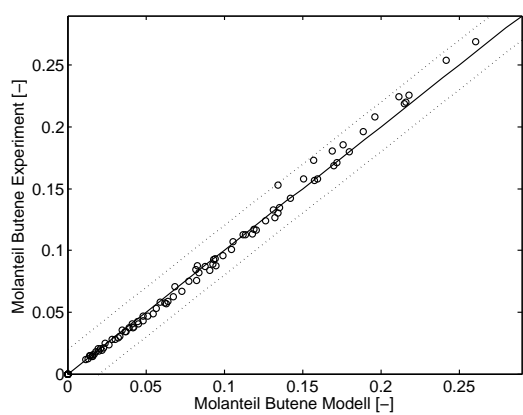
Abbildung A.7: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung für Parameterabschätzung nur an Datenpunkte beim niedrigsten Partialdruck von 10,8 mbar mit kinetischen Konstanten nach Tabelle 6.4: (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine



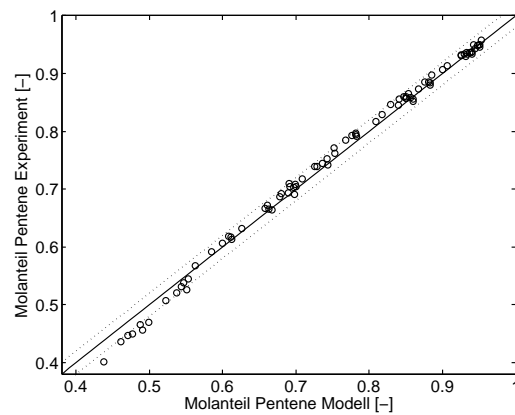
A.8 (a) Ethen



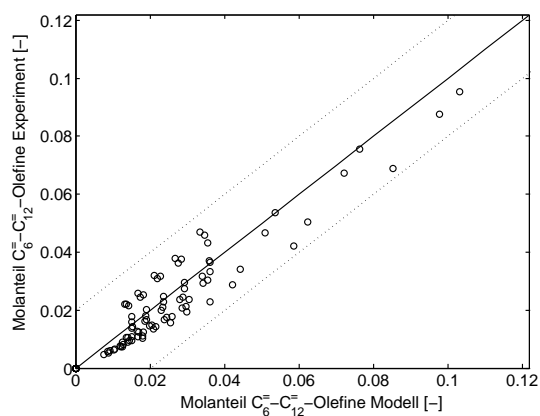
A.8 (b) Propen



A.8 (c) Butene

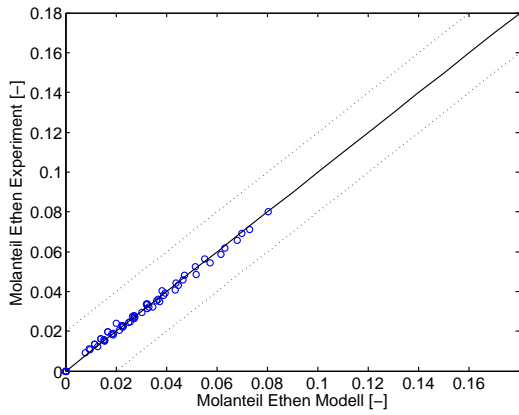


A.8 (d) Pentene

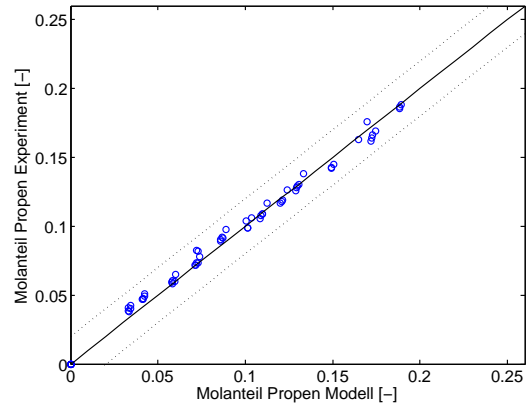


A.8 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

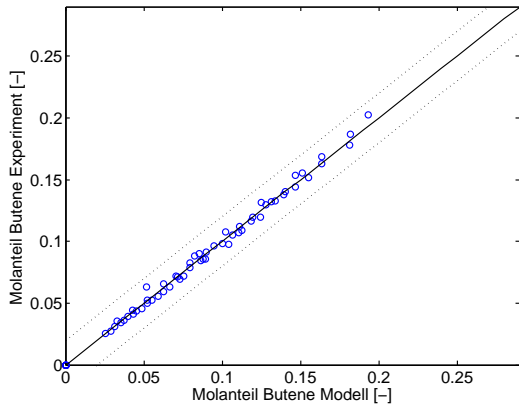
Abbildung A.8: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung für Parameterabschätzung nur an Datenpunkte beim mittleren Partialdruck von 42,7 mbar mit kinetischen Konstanten nach Tabelle 6.4: (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine



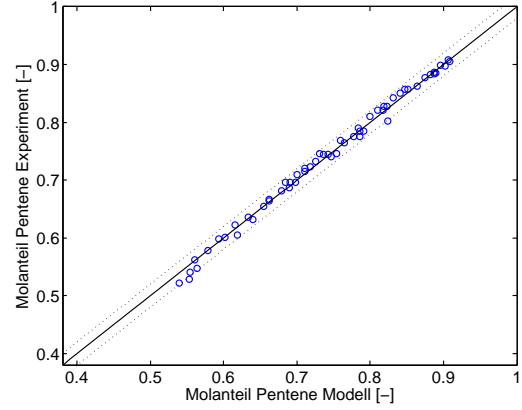
A.9 (a) Ethen



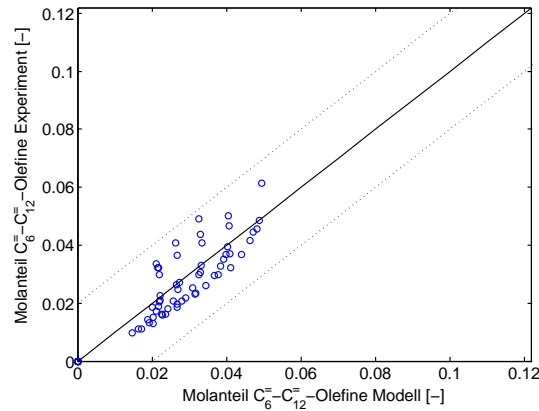
A.9 (b) Propen



A.9 (c) Butene



A.9 (d) Pentene



A.9 (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

Abbildung A.9: Parity-Plot zwischen Experiment und Modellierung für Parameterabschätzung nur an Datenpunkte beim höchsten Partialdruck von 70,3 mbar mit kinetischen Konstanten nach Tabelle 6.4: (a) Ethen, (b) Propen, (c) Butene, (d) Pentene und (e) $C_6=C_{12}$ -Olefine

B Literaturverzeichnis

- [1] ABBOT, J., CORMA, A. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *The Catalytic Isomerization of 1-Hexene on ZSM-5 Zeolite: The Effects of a Shape-Selective Catalyst*. Journal of Catalysis, 92:398–408, 1985.
- [2] ABBOT, J. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *Catalytic Cracking and Skeletal Isomerization of n-Hexene on ZSM-5 Zeolite*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63:451–461, 1985.
- [3] ABBOT, J. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *The Mechanism of Catalytic Cracking of n-Alkenes on ZSM-5 Zeolite*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63:462–469, 1985.
- [4] ALBERTY, R.A. UND GEHRIG, C.A.: *Standard Chemical Thermodynamic Properties of Alkane Isomer Groups*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 13(4):1173–1197, 1984.
- [5] ALBERTY, R.A. UND GEHRIG, C.A.: *Standard Chemical Thermodynamic Properties of Alkene Isomer Groups*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14(3):803–820, 1985.
- [6] ALBERTY, R.A. UND OPPENHEIM, I.: *Analytic expressions for the equilibrium distribution of isomer groups in homologous series*. Journal of Chemical Physics, 84(2):917–920, 1986.
- [7] ALWAHABI, S.M. UND FROMENT, G.F.: *Single-Event Kinetic Modeling of the Methanol-to-Olefins Process on SAPO-34*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43:5098–5111, 2004.
- [8] BALTANAS, M.A. UND FROMENT, G.F.: *Computer Generation of Reaction Networks and Calculation of Product Distributions in the Hydroisomerization and Hydrocracking of Paraffins on Pt-Containing Bifunctional Catalysts*. Computers & Chemical Engineering, 9:71–81, 1985.

- [9] BALTANAS, M.A., VAN RAEMDONCK, K.K., FROMENT, G.F. UND MOHEDAS, S.R.: *Fundamental Kinetic Modeling of Hydroisomerization and Hydrocracking on Noble-Metal-Loaded Faujasites. 1. Rate Parameters for Hydroisomerization*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 28:899–910, 1989.
- [10] BENSON, S.W.: *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, 1968.
- [11] BENSON, S.W.: *Thermochemical Kinetics*. John Wiley & Sons, 1976.
- [12] BENSON, S.W., CRUICKSHANK, F.R., GOLDEN, D.M., HAUGEN, G.R., O'NEIL, H.E., RODGERS, A.S., SHAW, R. UND WALSH, R.: *Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties*. Chemical Reviews, 69(3):279–324, 1969.
- [13] BEST, D. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Cumene*. Journal of Catalysis, 47:11–27, 1977.
- [14] BORGES, P., RAMOS PINTO, R., LEMOS, M.A.N.D.A., LEMOS, F., VÉDRINE, J.C., DEROUANE, E.G. UND RAMÔA RIBEIRO, F.: *Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites: A kinetic model for olefin consumption*. Applied Catalysis A: General, 324:20–29, 2007.
- [15] BORONAT, M. UND CORMA, A.: *Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions?* Applied Catalysis A: General, 336:2–10, 2008.
- [16] BROACH, R.W.: *Zeolite Types and Structures*. In: KULPRATHIPANJA, S. (Herausgeber): *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag, 2010.
- [17] BROUWER D.M.: *Reactions of Alkylcarbenium Ions in Relation to Isomerization and Cracking of Hydrocarbons*. In: *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*. Prins, R. und Schuit G.C., 1980.
- [18] BUCHANAN, J.S.: *Gasoline selective ZSM-5 FCC additives: Model reactions of C₆ - C₁₀ olefins over steamed 55:1 and 450:1 ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, 171:57–64, 1998.
- [19] BUCHANAN, J.S., SANTIESTEBAN, J.G. UND HAAG, W.O.: *Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins*. Journal of Catalysis, 158:279–287, 1996.
- [20] CHOUDHURY, I.R., THYBAUT, J.W., BALASUBRAMANIAN, P., DENAYER, J.F.M., MARTENS, J.A. UND MARIN, G.B.: *Synergy between shape selective and non-shape selective bifunctional zeolites modelled via the Single-Event MicroKinetic (SEMK) methodology*. Chemical Engineering Science, 65:174–178, 2010.

-
- [21] CLYMANS, P.J. UND FROMENT, G.F.: *Computer-generation of reaction paths and rate equations in the thermal cracking of normal and branched paraffins*. Computers & Chemical Engineering, 8(2):137–142, 1984.
- [22] COCHEGRUE, H., GAUTHIER, P., VERSTRAETE, J.J., SURLA, K., GUILLAUME, D., GALTIER, P. UND BARBIER, J.: *Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping: Application to Catalytic Reforming*. Oil & Gas Science and Technology, 66:367–397, 2011.
- [23] CORMA, A. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *A Comparison of HY and LaY Cracking Activity in Cumene Dealkylation*. Journal of Catalysis, 60:77–82, 1979.
- [24] CRACIUN, I., REYNIERS, M.-F. UND MARIN, G.B.: *Liquid-phase alkylation of benzene with octenes over Y zeolites: Kinetic modeling including acidity descriptors*. Journal of Catalysis, 294:136–150, 2012.
- [25] CZICHOS, H.: *Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Springer Verlag, 1996.
- [26] DENAYER, J.F., BARON, G.V., MARTENS, J.A. UND JACOBS, P.A.: *Chromatographic Study of Adsorption of n-Alkanes on Zeolites at High Temperatures*. The Journal of Physical Chemistry B, 102:3077–3081, 1998.
- [27] DEWACHTERE, N.V., SANTAELLA, F. UND FROMENT, G.F.: *Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil*. Chemical Engineering Science, 54:3653–3660, 1999.
- [28] DOMALSKI, E.S. UND HEARING, E.D.: *Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 22(4):805–1159, 1993.
- [29] DUMESIC, J.A., RUDD, D.F., APARICIO, L.M., REKOSKE, J.E., UND TREVINO, A.A.: *The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis*. American Chemical Society, 1993.
- [30] EMIG, G. UND KLEMM, E.: *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [31] FENG, W., VYNCKIER, E. UND FROMENT, G.F.: *Single-Event Kinetics of Catalytic Cracking*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 32:2997–3005, 1993.
- [32] FROMENT, G.F.: *Kinetic Modeling of Complex Catalytic Reactions*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 46:491–500, 1991.

- [33] FROMENT, G.F.: *Kinetic Modeling of acid-catalyzed oil refining processes*. Catalysis Today, 52:153–163, 1999.
- [34] FROMENT, G.F.: *Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 47(1):83–124, 2005.
- [35] GALTIER, P.: *Kinetic Methods in Petroleum Process Engineering*. In: MARIN, G.B. (Herausgeber): *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, 2007.
- [36] GARWOOD, W.E.: *Conversion of C_2 - C_{10} to Higher Olefins over Synthetic Zeolite ZSM-5*. In: STUCKY G.D. UND DWYER F.G. (Herausgeber): *Intrazeolite Chemistry*. American Chemical Society, 1983.
- [37] GUILLAUME, D., VALÉRY, E., VERSTRAETE, J.J., SURLA, K., GALTIER, P. UND SCHWEICH, D.: *Single Event Kinetic Modelling without Explicit Generation of Large Networks: Application to Hydrocracking of Long Paraffins*. Oil & Gas Science and Technology, 66:399–422, 2011.
- [38] GUISNET, M., ANDY, P., BOUCHEFFA, Y., GNEP, N.S., TRAVERS, C. UND BENAZZI, E.: *Selective isomerization of n-butenes into isobutene over aged H-ferrierite catalyst: nature of the active species*. Catalysis Letters, 50:159–164, 1998.
- [39] HAAG, W.O., LAGO, R.M. UND WEISZ, P.B.: *Transport and Reactivity of Hydrocarbon Molecules in a Shape-Selective Zeolite*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 72:317–330, 1981.
- [40] HOUŽVIČA, J., NIENHUIS, J.G., HANSILDAAR, S. UND PONEC, V.: *ZSM-5 - An active, selective and stable catalyst for skeletal isomerization of n-butene*. Applied Catalysis A: General, 165:443–449, 1997.
- [41] JENTOFT, F.C. UND GATES, B.C.: *Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules*. Topics in Catalysis, 4:1–13, 1997.
- [42] KAPTEIJN, F., BERGER, R.J. UND MOULIJN, J.A.: *Rate Procurement and Kinetic Modelling*. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag, 2008.
- [43] KAUFMANN, H. UND HÄDENER, A.: *Grundlagen der organischen Chemie*. Birkhäuser Verlag, 1996.
- [44] KAZANSKY, V.B.: *Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons*. Catalysis Today, 51:419–434, 1999.

-
- [45] KAZANSKY, V.B., FRASH, M.V. UND VAN SANTEN, R.A.: *Quantumchemical study of the isobutane cracking on zeolites*. Applied Catalysis A: General, 146:225–247, 1996.
- [46] KLEPEL, O., LOUBENTSOV, A., BÖHLMANN, W. UND PAPP, H.: *Oligomierization as an important step and side reaction for skeletal isomerization of linear butenes on H-ZSM-5*. Applied Catalysis A: General, 255:349–354, 2003.
- [47] KO, A.-N. UND WOJCIECHOWSKI, B.W.: *Catalytic Isomerization of 1-Hexene on HY Zeolite*. International Journal of Chemical Kinetics, 15:1249–1274, 1983.
- [48] KUMAR, K., THYBAUT, J.W., SVELLE, S., OLSBYE, U. UND MARIN, G.B.: *Single-Event Microkinetics for Methanol to Olefins on H-ZSM-5*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 52:1491–1507, 2013.
- [49] LOWRY, T.H. UND RICHARDSON, K.S.: *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*. Verlag Chemie, 1980.
- [50] LÖWE, A.: *Chemische Reaktionstechnik mit MATLAB und SIMULINK*. WILEY-VCH Verlag, 2001.
- [51] MARTENS, G. UND FROMENT, G.F.: *Kinetic Modeling of Paraffins Hydrocracking based upon Elementary Steps and the Single Event Concept*. In: *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*. Froment, G.F. und Waugh, K.C., 1999.
- [52] MARTENS, G.G., MARIN, G.B., MARTENS, J.A., JACOBS, P.A. UND BARON, G.V.: *A Fundamental Kinetic Model for Hydrocracking of C₈ to C₁₂ Alkanes on Pt/US-Y Zeolites*. Journal of Catalysis, 195:253–267, 2000.
- [53] MARTENS, G.G., THYBAUT, J.W. UND MARIN, G.B.: *Single-Event Rate Parameters for the Hydrocracking of Cycloalkanes on Pt/US–Y Zeolites*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 40:1832–1844, 2001.
- [54] MARTINIS, J.M. UND FROMENT, G.F.: *Alkylation on Solid Acids. Part 2. Single-Event Kinetic Modeling*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45:954–967, 2006.
- [55] NGUYEN, C.M., DE MOOR, B.A., REYNIERS, M.-F. UND MARIN, G.B.: *Physisorption and Chemisorption of Linear Alkenes in Zeolites: A Combined QM-Pot(MP2//B3LYP:GULP) – Statistical Thermodynamics Study*. Journal of Physical Chemistry C, 115:23831–23847, 2011.
- [56] NGUYEN, C.M., DE MOOR, B.A., REYNIERS, M.-F. UND MARIN, G.B.: *Isobutene Protonation in H-FAU, H-MOR, H-ZSM-5 and H-ZSM-22*. Journal of Physical Chemistry C, 116:18236–18249, 2012.

- [57] OLAH, G.A.: *The General Concept and Structure of Carbocations Based on Differentiation of Trivalent (“Classical”) Carbenium Ions from Three-Center Bound Penta- or Tetracoordinated (“Nonclassical”) Carbonium Ions. The Role of Carbocations in Electrophilic Reactions.* Journal of the American Chemical Society, 94:808–820, 1972.
- [58] PARK, T.Y. UND FROMENT, G.F.: *Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 40:4172–4186, 2001.
- [59] QUANN, R.J., GREEN, L.A., TABAK, S.A. UND KRAMBECK, F.J.: *Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 27:565–570, 1988.
- [60] QUANN, R.J. UND KRAMBECK, F.J.: *Olefin Oligomerization Kinetics over ZSM-5.* In: *Chemical Reactions in Complex Mixtures.* Sapre, A.V., 1990.
- [61] RIGBY, A.M., KRAMER, G.J. UND VAN SANTEN, R.A.: *Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites: A Quantum Mechanical Study.* Journal of Catalysis, 170:1–10, 1997.
- [62] RUTENBECK, D., PAPP, H., FREUDE, D. UND SCHWIEGER, W.: *Investigations on the reaction mechanism of skeletal isomerization of n-butenes to isobutene Part I. Reaction mechanism on H-ZSM-5 zeolites.* Applied Catalysis A: General, 206:57–66, 2001.
- [63] SALINGER, A.G. UND EIGENBERGER, G.: *The direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor—I. Methodology and propane combustion results.* Chemical Engineering Science, 51(21):4903–4913, 1996.
- [64] SALOMONS, S., HAYES, R.E., POIRIER, M. UND SAPOUNDJIEV, H.: *Modelling a reverse flow reactor for the catalytic combustion of fugative methane emissions.* Computers & Chemical Engineering, 28:1599–1610, 2004.
- [65] SHAHROUZI, J.R., GUILLAUME, D., ROUCHON, P. UND DA COSTA, P.: *Stochastic Simulation and Single-Event Kinetic Modeling: Application to Olefin Oligomerization.* Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 47:4308–4316, 2008.
- [66] SURLA, K., GUILLAUME, D., VERSTRAETE, J.J. UND GALTIER, P.: *Kinetic Modeling using the Single-Event Methodology: Application to the Isomerization of Light Paraffins.* Oil & Gas Science and Technology, 66(3):343–365, 2011.
- [67] SVOBODA, G.D., VYNCKIER, E., DEBRABANDERE, B. UND FROMENT, G.F.: *Single-Event Rate Parameters for Paraffin Hydrocracking on a Pt/US-Y-Zeolite.* Industrial &

Engineering Chemistry Research, 34:3793–3800, 1995.

- [68] TABAK, S.A., KRAMBECK, F.J. UND GARWOOD, W.E.: *Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst*. AIChE Journal, 32(9):1526–1531, 1986.
- [69] THYBAUT, J.W.: *Production of Low Aromate Fuels: Kinetics and Industrial Application of Hydrocracking*. Doktorarbeit, Universität Gent, 2002.
- [70] THYBAUT, J.W., MARIN, G.B., BARON, G.V., JACOBS, P.A. UND MARTENS, J.A.: *Alkene Protonation Enthalpy Determination from Fundamental Kinetic Modeling of Alkane Hydroconversion on Pt/H-(US)Y Zeolite*. Journal of Catalysis, 202:324–339, 2001.
- [71] THYBAUT, J.W., NARASIMHAN, C.S.L., MARIN, G.B., DENAYER, J.F., BARON, G.V., JACOBS, P.A. UND MARTENS, J.A.: *Alkylcarbenium ion concentrations in zeolite pores during octane hydrocracking on Pt/H-USY zeolite*. Catalysis Letters, 94(1-2):81–88, 2004.
- [72] THYBAUT, J.W. UND MARIN, G.B.: *Kinetic Modeling of the Conversion of Complex Hydrocarbon Feedstocks by Acid Catalysts*. Chemical Engineering and Technology, 26(4):509–514, 2003.
- [73] THYBAUT, J.W. UND MARIN, G.B.: *Single-Event MicroKinetics: Catalyst design for complex reaction networks*. Journal of Catalysis, 308:352–362, 2013.
- [74] TOCH, K., THYBAUT, J.W., VANDEGEHUCHTE, B.D., NARASIMHAN, C.S.L., DOMOKOS, L. UND MARIN, G.B.: *A Single-Event MicroKinetic model for “ethylbenzene dealkylation/xylene isomerization” on Pt/H-ZSM-5 zeolite catalyst*. Applied Catalysis A: General, 425-426:130–144, 2012.
- [75] TUMA, C. UND SAUER, J.: *Protonated Isobutene in Zeolites: tert-Butyl Cation or Alkoxide?* Angewandte Chemie, 117:4847–4849, 2005.
- [76] VAHTERISTO, K., SAHALA, K.-M., LAARI, A., SOLONEN, A. UND HAARIO, H.: *Skeletal isomerization kinetics of 1-pentene over an HZSM-22 catalyst*. Chemical Engineering Science, 65:4640–4651, 2010.
- [77] VANDEGEHUCHTE, B.D., THYBAUT, J.W., MARTÍNEZ, A., ARRIBAS, M.A. UND MARIN, G.B.: *n-Hexadecane hydrocracking Single-Event MicroKinetics on Pt/H-beta*. Applied Catalysis A: General, 441-442:10–20, 2012.
- [78] VON ARETIN, T. UND HINRICHSSEN, O.: *Single-Event Kinetic Model for Cracking and Isomerization of 1-Hexene on ZSM-5*. Industrial & Engineering Chemistry Research,

- 53:19460–19470, 2014.
- [79] VYNCKIER, E. UND FROMENT, G.F.: *Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes based upon Elementary Steps*. In: *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*. Astarita, G. und Sandler, S.I., 1991.
- [80] WEITKAMP, J.: *Catalytic Hydrocracking – Mechanisms and Versatility of the Process*. ChemCatChem, 4(3):292–306, 2012.
- [81] WOJCIECHOWSKI, B.W.: *A Theoretical Treatment of Catalyst Decay*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 46:48–52, 1968.
- [82] WOJCIECHOWSKI, B.W.: *The Kinetic Foundations and the Practical Application of the Time on Stream Theory of Catalyst Decay*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 9(1):79–113, 1974.
- [83] YAWS, C.L.: *The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals*. Gulf Professional Publishing, 2015.

C Abschließende Erklärung

Die von mir vorgelegte Arbeit ist von Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen (Technische Universität München – Lehrstuhl I für Technische Chemie) betreut worden.

Versicherung

Ich versichere hiermit, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbständig und ohne unzulässige Hilfe angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel aus der Primär- und Sekundärliteratur vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen, die dieser Literatur im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Des Weiteren versichere ich, dass diese Arbeit bisher von mir nicht an Dritte weitergeleitet oder veröffentlicht worden ist. Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung der Technischen Universität München sind von mir beachtet worden.

Bemerkung zum Internet

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Viele der hier gegebenen Stichworte, Referenzen und sonstige Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnellebigkeit des Mediums "Internet" scheint die Angabe von Adressen zu Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

Garching, den 21.10.2015

Tassilo Freiherr von Aretin