

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Hintergrund und Problemstellung	3
 2.1 Konventionelle Herstellung von Dieselöl in Mineralölraffinerien	3
 2.2 Alternative Verfahrensrouten zur Herstellung von Dieselkraftstoff.....	5
2.2.1 Hydrierung und Ringöffnung aromatischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe von Rohbenzin	5
2.2.1.1 Hauptreaktionen zur Herstellung von Dieselkraftstoff aus Rohbenzin.....	6
2.2.1.2 Reaktionsmechanismen der heterogen katalysierten Ringöffnung	9
2.2.2 Hydrierung von Pflanzenölen	14
2.2.2.1 Einführung der Biokraftstoffquote in Deutschland.....	14
2.2.2.2 Hydrierung biogener Öle zusammen mit erdölstämmigen Einsatzstoffen	17
 2.3 Effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogen katalysierten Reaktionen	21
3 Ziel und Umfang der Untersuchungen.....	27
4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung	29
 4.1 Herstellung von Dieselkraftstoff aus Rohbenzin.....	29
4.1.1 Aufbau des Festbettreaktors und Versuchsdurchführung.....	29
4.1.2 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren	32
4.1.3 Charakterisierung des Rohbensins.....	33
4.1.4 Versuchsauswertung	34
4.1.4.1 Bestimmung der Cetanzahl	34
4.1.4.2 Messgrößen und daraus abgeleitete Größen.....	35
4.1.4.3 Formalkinetische Auswertung.....	36

4.2 Herstellung von Dieselkraftstoff aus Rapsöl	39
4.2.1 Aufbau des Rührkesselreaktors und Versuchsdurchführung.....	39
4.2.2 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren.....	42
4.2.3 Charakterisierung des Rapsöls und des Gasöls	44
4.2.4 Versuchsauswertung	45
5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Herstellung von Dieselkraftstoff aus Rohbenzin	47
5.1 Untersuchungen zur Bestimmung geeigneter Katalysatoren für die Ringöffnung am Beispiel von Cyclohexan	47
5.1.1 Ringöffnung an sauren Zeolithen	47
5.1.2 Ringöffnung mittels eines bifunktionellen Katalysators	48
5.1.3 Ringöffnung mittels Edelmetallkatalysatoren	50
5.2 Hydrierung verschiedener Aromaten an Pt/Al₂O₃	52
5.2.1 Reaktivität des Katalysators bei der Hydrierung verschiedener Aromaten.....	52
5.2.2 Reaktionskinetik der Aromatenhydrierung am Beispiel von Toluol.....	54
5.2.2.1 Intrinsische Kinetik	54
5.2.2.2 Modellierung des Toluolumsatzes unter Berücksichtigung der intrinsischen Kinetik und des Stofftransports	57
5.3 Hydrierung und Ringöffnung von Modellsubstanzen an Ir/Al₂O₃	68
5.3.1 Ringöffnung von Cyclohexan	68
5.3.1.1 Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Produktselektivitäten	68
5.3.1.2 Intrinsische Kinetik und Einfluss des inneren und äußeren Stofftransports auf die Umsetzung von Cyclohexan	72
5.3.2 Ringöffnung von Methylcyclohexan	78
5.3.2.1 Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Produktselektivitäten	78

5.3.2.2	Intrinsische Kinetik und Einfluss des Stofftransports	82
5.3.3	Hydrierung und anschließende Ringöffnung verschiedener Aromaten	86
5.3.3.1	Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktselektivitäten und Ermittlung der intrinsischen Kinetik	86
5.3.3.2	Auslegung eines großtechnischen Reaktors	92
5.4	Untersuchungen zur Qualitätsverbesserung von Rohbenzin hinsichtlich der Cetanzahl.....	94
5.4.1	Entschwefelung des Rohbenzins	94
5.4.2	Hydrierung und Ringöffnung aromatischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe unter Betrachtung der Cetanzahl.....	94
6	Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Herstellung von Dieselkraftstoff durch Rapsölhydrierung	99
6.1	Hydrierung von reinem Rapsöl	99
6.2	Hydrierung von Rapsöl in Gasöl	104
6.2.1	Einfluss der Rapsölkonzentration im Gasöl auf den Umsatz der Fettsäuren und die Produktselektivitäten	104
6.2.2	Entschwefelung von Gasöl und gleichzeitige Hydrierung von Rapsöl	108
7	Zusammenfassung und Ausblick	113
8	Summary and outlook	121
9	Abkürzungen, Indizes, Symbole.....	128
9.1	Abkürzungen und dimensionslose Kennzahlen	128
9.2	Indizes (tief- und hochgestellt)	129
9.3	Symbole (lateinische Buchstaben)	130
9.4	Symbole (griechische Buchstaben)	131
10	Literaturverzeichnis	132

A	Ergänzungen zu den experimentellen Methoden	139
A.1.	Aufbau der Versuchsanlage zur Entschwefelung von Rohbenzin	139
A.2.	Analysengeräte und -methoden	140
A.2.1.	Untersuchung der Proben zur Hydrierung und Ringöffnung verschiedener Kohlenwasserstoffe	140
A.2.2.	Untersuchung der Proben zur Hydrierung von Pflanzenöl.....	141
A.2.3.	Bestimmung des Schwefelgehaltes.....	142
A.3.	Reinheiten der verwendeten Chemikalien und Gase.....	142
A.4.	Ergänzungen zu den verwendeten Katalysatoren	143
B	Ergänzungen zu den Berechnungen	144
B.1.	Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes und der Gleichgewichtskonstante K_c.....	144
B.2.	Berechnung der Diffusionskoeffizienten.....	146
B.3.	Berechnung der Tortuosität.....	149
B.4.	Berechnung des Thielemoduls für eine reversible Reaktion erster Ordnung im Falle eines kugelförmigen Katalysators.....	150
B.5.	Berechnung der Gleichgewichtskonzentration von Toluol	152
C	Ringöffnung von Methylcyclopentan an Ir/Al_2O_3.....	154
	Lebenslauf.....	155