

Christoph Ohlinger

**Untersuchung der einstufigen Gas-
phasenhydrierung von Dimethylmaleat
zur Herstellung von γ -Butyrolacton,
1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran**

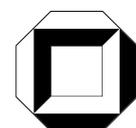


Christoph Ohlinger

**Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung
von Dimethylmaleat zur Herstellung von γ -Butyrolacton,
1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran**

Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zur Herstellung von γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran

von
Christoph Ohlinger



Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2005

Referenten: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki, Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2005
Print on Demand

ISBN 3-937300-65-1

**Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung
von Dimethylmaleat zur Herstellung von
1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran**

DISSERTATION

von Dipl.-Ing. Christoph Ohlinger
aus Frankenthal/Pfalz

genehmigt von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

zur Erlangung des Akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

Tag des Kolloquiums:

15. April 2005

Referent:

Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1998 bis 2004 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die ständige Bereitschaft zur Diskussion. Ihre konstruktiven Ratschläge haben mir stets geholfen. Die dabei gewährte wissenschaftliche Freiheit und motivierende Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Georg Schaub danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Prof. Dr. Thomas Turek möchte ich für die Überlassung des Themas und die wissenschaftliche Betreuung zu Beginn dieser Arbeit danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz möchte ich mich für seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft danken.

Mein Dank gilt auch den Studenten Herrn Dipl.-Ing. Gilles Reding aus Luxemburg, Herrn Dipl.-Ing. Marco Guzman aus Bolivien und Herrn Dipl.-Ing. José Antonio Díaz López aus Spanien, die durch ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit geliefert haben. Zudem möchte ich Herrn Dr. Mohammed Mokhtar Mohammed aus Ägypten danken, der im Rahmen des Internationalen Seminars als Gastwissenschaftler am Institut für Chemische Verfahrenstechnik tätig war und wichtige Ergebnisse zu dieser Arbeit beigetragen hat.

Allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik möchte ich für die gute Zusammenarbeit und für die hilfsbereite und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre danken. Die Kaffeerunden und Institutsfeste werden mir in lebhafter Erinnerung bleiben. Besonders erwähnen möchte ich meine langjährigen Freunde aus Frankenthal/Pfalz und Institutskollegen, Herrn Dr.-Ing. Martin Köhler und Herrn Dr.-Ing. Torsten Mäurer. Weiterhin bedanke ich mich bei meinem Vorgänger Herrn Dr.-Ing. Jan Henrik Schlander für die hilfreiche Unterstützung zu Beginn dieser Arbeit. Auch bei Herrn Dr.-Ing. Andreas Reitzmann bedanke ich mich für seine stets gewährte Hilfsbereitschaft und unsere Freundschaft.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders bei meinen Eltern bedanken, die mir dies ermöglicht haben und mich immer unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1 Einleitung	1
2 Hintergrund	5
2.1 Verwendung von 1,4-Butandiol und seiner Produkte	5
2.2 Bestehende Synthesetechnologien	7
2.3 Katalysatoren für die MSA-Hydrierung	14
3 Katalysatorentwicklung	19
3.1 Herstellung der Katalysatoren	19
3.2 Variation der Katalysatorzusammensetzung	22
3.3 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung	26
4 Vermeidung der Polymerbildung	31
4.1 Problemstellung	31
4.2 Berechnungen der erforderlichen Verdünnungen	32
4.3 Berücksichtigung spezifischer Katalysatoreigenschaften	39
5 Kinetische Experimente und Auswertung	43
5.1 Beschreibung der Hydrierungsanlage	43
5.2 Versuchsdurchführung und Reaktionsbedingungen	49
5.3 Auswertung der Versuche	51
5.4 Modellierung der Reaktionskinetik	54

5.4.1 Reaktionsnetz und kinetische Ansätze	54
5.4.2 Bestimmung der kinetischen Koeffizienten	57
6 Ergebnisse der kinetischen Messungen	61
6.1 Formalkinetische Beschreibung	61
6.2 Einfluss der Reaktionstemperatur	66
6.3 Einfluss des Reaktionsdruckes	71
6.4 Einfluss der Eingangskonzentration	74
6.5 Untersuchung alternativer kinetischer Ansätze	79
6.5.1 Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration	79
6.5.2 Hemmung in der Reaktion von DMS zu GBL	81
6.5.3 Hemmung durch DMS und GBL in allen Reaktionen	83
6.5.4 Ansatz mit gebrochener Reaktionsordnung für DMS	84
6.6 Schlussfolgerungen	86
7 Zusammenfassung	87
Literaturverzeichnis	91
Anhang	99
A.1 Bestimmung der Kupferoberfläche	99
A.2 Gasanalyse	103
A.3 Berechnung der Bodensteinzahl	106
A.4 Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses	110
A.5 Abschätzung des inneren Stofftransporteinflusses	114
A.6 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	117

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Der stetig wachsende Bedarf an hochwertigen Kunststoffen zieht eine steigende Nachfrage an entsprechenden Zwischenprodukten mit sich. Basis für die Herstellung von technisch relevanten Kunststoffen sind bifunktionelle Monomere, die sich in Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen mit geeigneten Reaktionspartnern zu einer Vielzahl von Polymerverbindungen verarbeiten lassen. Ein wichtiger Vertreter dieser Monomere ist das Zwischenprodukt 1,4-Butandiol (BDO), das zwei endständige Hydroxylgruppen besitzt. Zu den wichtigen Kunststoffen, ausgehend von BDO, zählen Polybutylenterephthalat (PBT), Polyurethane und Polyester. Neben der Herstellung von Polymeren wird BDO in großen Mengen zu Tetrahydrofuran (THF) und γ -Butyrolacton (GBL) weiterverarbeitet. Die Dehydrierung von 1,4-Butandiol führt zu GBL, während THF sich durch Wasserabspaltung bildet. Tabelle 1.1 verdeutlicht den steigenden Bedarf an BDO seit Mitte der neunziger Jahre und gibt Aufschluss über seine Verwendung.

Tab. 1.1: Entwicklung des globalen Bedarfs an 1,4-Butandiol (BDO) und Verteilung des Bedarfs auf die Folgeprodukte von 1995 bis 2003 (Morgan, 1997; Burridge, 2001 und 2003).

Jahr		1995	2000	2003
Produktanteil in Gew.-%	Tetrahydrofuran	42	35	38
	γ -Butyrolacton	14	12	14
	Polybutylenterephthalat	27	34	30
	Polyurethane	11	12	12
	Sonstige	6	7	6
Gesamtbedarf an BDO in t/a		512.000	750.000	813.000

Bis vor einigen Jahren wurde der überwiegende Teil an 1,4-Butandiol nach dem Reppe-Verfahren hergestellt, das auf der Umsetzung von Acetylen und Formaldehyd beruht und seit den 1940er Jahren großtechnisch genutzt wird (*Reppe und Keyssner, 1941*). Heute beruhen nur noch ca. 42 % der weltweiten BDO-Kapazität auf dieser an Bedeutung verlierenden Syntheseroute. Vor allem neue Produktionsstätten im asiatischen Raum basieren auf Verfahren, die von den Edukten n-Butan bzw. Maleinsäureanhydrid (MSA) ausgehen (*Burridge, 2003*). Dieser Wechsel von der Acetylenchemie zur Olefinbasis ist für viele bedeutende Zwischenprodukte der chemischen Industrie, wie z. B. bei Vinylchlorid, Acrylsäure und Chloropren, praktisch abgeschlossen und beruht auf dem immer weiteren Fortschreiten der Petrochemie, ausgehend von den 1950er Jahren. Weitere Gründe für die Zunahme alternativer Syntheserouten sind günstigere Rohstoffe, mildere Reaktionsbedingungen aber auch umweltpolitische Gesichtspunkte.

Ein wesentlicher Vorteil der neuen Synthesewege für BDO ist die kombinierte Herstellung von 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran, womit das Zwischenprodukt BDO zur Herstellung seiner bisherigen Hauptprodukte GBL und THF überflüssig wird. Nach *Brownstein (1991)* lassen sich 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran nach den neuen Verfahren wirtschaftlicher herstellen. Günstig wird z. B. die Mitsubishi-Route bewertet, bei der Butadien zunächst mit Essigsäure zu 1,4-Diacetoxy-2-buten reagiert, das im Anschluss wahlweise überwiegend zu Butandiol oder Tetrahydrofuran hydriert werden kann. *Harris et al. (1990)* bewerten das auf Maleinsäureanhydrid (MSA) basierende Davy-Verfahren als sehr vielversprechend. MSA kann in verschiedenen Varianten hydriert werden. Beim Davy-Prozess wird MSA vor der eigentlichen Gasphasenhydrierung zunächst mit Ethanol zu Maleinsäurediethylester (Diethylmaleat) umgewandelt. Vorteile des Verfahrens sind die niedrigen Drücke und die gleichzeitige Herstellung der Produkte GBL, BDO und THF.

Schlender und Turek (1999) untersuchten die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester (Dimethylmaleat bzw. DMM) an Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren zur Herstellung von BDO, GBL und THF. Dabei beobachteten sie die Bildung eines Polymers, das den Reaktor und die sich anschließenden Anlagenteile verstopfte. Sie vermuteten, dass es sich dabei um ein Produkt aus 1,4-Butandiol und dem eingesetzten

Dialkylester handelt. Ähnliches wurde auch von *Kanetaka et al. (1970)* und *Kiiksal et al. (2000)* bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Flüssigphase beobachtet, wobei dort BDO mit Bernsteinsäureanhydrid zu einem Polyester reagierte. Um dieses Problem zu umgehen und hohe Ausbeuten an BDO zu erzielen, wurde in der Literatur oft eine Prozessführung mit mindestens zwei voneinander getrennten Stufen vorgeschlagen (*Budge et al., 1993*, oder *Schlender und Turek, 1999*). In einer ersten Stufe soll DMM bei niedrigem Druck und hoher Temperatur vollständig zu GBL reagieren, anschließend soll γ -Butyrolacton bei hohem Druck und niedriger Temperatur zu 1,4-Butandiol umgesetzt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat. Dabei sollte die Frage geklärt werden, ob die ungewollte Bildung von Polymerisaten während der Reaktion unterbunden werden kann, eventuell durch geeignete Wahl der Betriebsparameter. Weiterhin sollte eine Weiterentwicklung der in der Arbeit von *Schlender (2000)* verwendeten Cu/ZnO-Kontakte durch Erweiterung des Katalysatorsystems mit Aluminiumoxid erfolgen, um so eine höhere katalytische Aktivität und Stabilität der Katalysatoren zu erzielen. Abschließend sollten mit einem geeigneten Kontakt detaillierte kinetische Messungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, um eine formal-kinetische Beschreibung auf Grundlage eines Reaktionsnetzes mit Hilfe möglichst einfacher kinetischer Ansätze zu realisieren.

KAPITEL 2

HINTERGRUND

2.1 Verwendung von 1,4-Butandiol und seiner Produkte

1,4-Butandiol dient fast ausschließlich als Zwischenprodukt für weitere Chemikalien oder Kunststoffe. Ungefähr 40 % des weltweiten BDO-Bedarfs dient der Herstellung von Tetrahydrofuran (THF), welches somit das wichtigste Produkt des 1,4-Butandiols darstellt. THF wird unter Einsatz von Phosphorsäure (H_3PO_4), Schwefelsäure (H_2SO_4) oder sauren Ionentauschern (*Weissermel und Arpe, 1994*) durch Dehydratisierung, also Wasserabspaltung, aus BDO gewonnen. Tetrahydrofuran wird sowohl als Lösungsmittel für Kunststoffe, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylharze, Polyurethane, Epoxyharze und Cellulosederivate, als auch zur Herstellung von Pharmazeutika und Feinchemikalien verwendet (*Rohe, 1989*). Heutige Hauptverwendung (ca. 70 %) von THF ist die Polymerisation zu Polytetramethylenglykol, welches auch als Polytetrahydrofuran (PolyTHF) bezeichnet wird. Es dient als Zwischenprodukt für die Produktion von Polyurethanen, Spandex- oder Elastanfasern (*Rohe, 1995, und Morgan, 1997*). Diese Anwendung war ausschlaggebend für den massiven Ausbau der Tetrahydrofuran-Kapazität in den letzten Jahren.

Ein weiteres wichtiges Folgeprodukt von BDO ist γ -Butyrolacton (GBL), das durch Dehydrocyclisierung vorzugsweise in der Gasphase zumeist an Kupfer-Katalysatoren bei 200 - 250 °C und leicht erhöhtem Druck gewonnen wird (*Weissermel und Arpe, 1994*). GBL findet auch als Lösungsmittel für Polymere Anwendung und dient als wichtiges Zwischenprodukt für weiter Synthesen. Die Umsetzung mit Ammoniak und Methylamin führt zu 2-Pyrrolidon bzw. n-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP). Das technisch wichtige Lösungsmittel NMP dient hauptsächlich als Extraktionsmittel in der Erdöl-

industrie. 2-Pyrrolidon wird neben der Anwendung als Lösungsmittel auch zu n-Vinylpyrrolidon weiterverarbeitet, das in der Medizin z. B. als Plasma-Expander Anwendung findet.

Durch Polykondensation mit Terephthalsäure entsteht aus BDO Polybutylenterephthalat (PBT), das vorzugsweise als technischer Kunststoff (engineering plastic), aber auch für die Herstellung von Folien, Fasern und Klebstoffen Verwendung findet. Weitere Anwendungen von BDO sind die Polyaddition mit Diisocyanaten zu Polyurethanen, die Polykondensation zu Polybutylen, sowie die Verwendung als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Spezialchemikalien. In Abbildung 2.1 wird ein Überblick über die Anwendungsgebiete von BDO, GBL und THF gegeben.

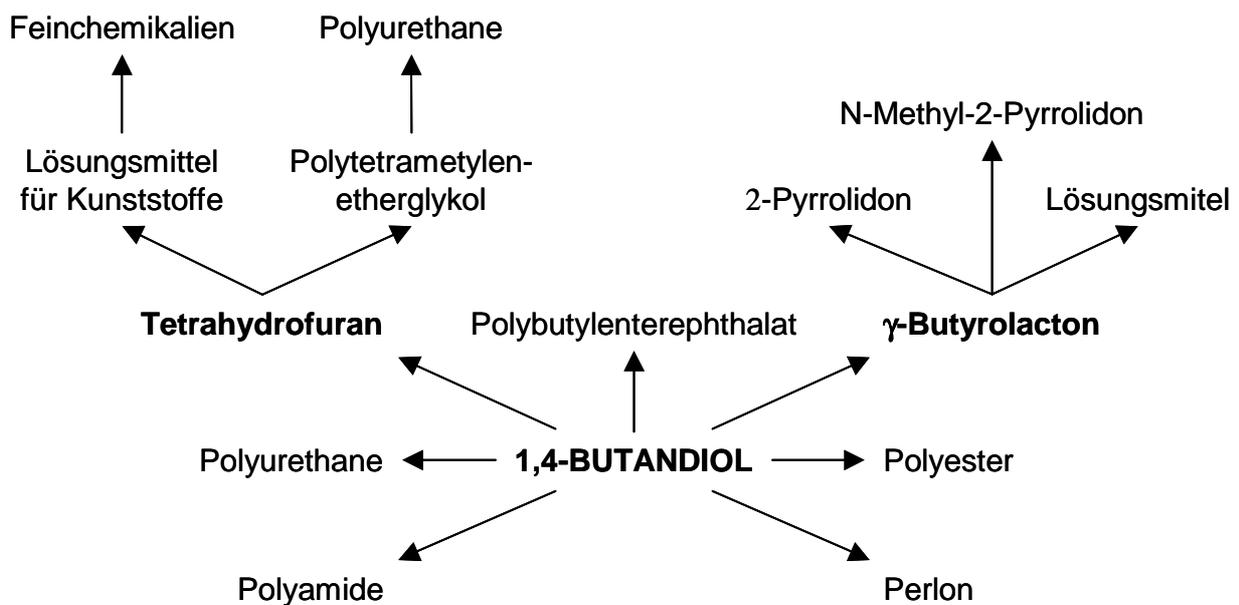


Abb. 2.1: Spektrum der Einsatzgebiete von 1,4-Butandiol (Weissermel und Arpe, 1994; Morgan, 1997).

2.2 Bestehende Synthesetechnologien

Im Folgenden werden die wichtigsten bestehenden Syntheserouten zur Herstellung von 1,4-Butandiol beschrieben. Zur Übersicht sind in Tabelle 2.1 die im Jahre 2003 weltweit betriebenen Produktionsstätten aufgeführt. Neben der geographischer Lage werden die Hersteller, die verwendete Rohstoffbasis und die vorhandene Produktionskapazität angegeben.

Tab. 2.1: Im Jahr 2003 existierende Hersteller von BDO mit Angaben über geographische Lage, Rohstoffbasis, Syntheseroute und Anlagenkapazität (Burridge, 2003).

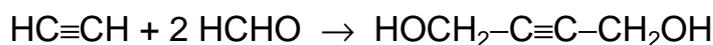
Kontinent	Hersteller	Rohstoff	Kapazität (t/a)
Nordamerika	BASF, Geismar, Louisiana, USA	Acetylen (Reppe)	135.000
	DuPont, La Porte, Texas, USA	Acetylen (Reppe)	110.000
	BP Chemicals, Lima, Ohio, USA	Butan (Geminox)	65.000
	Lyondell, Channelview, Texas, USA	Propylenoxid (Arco)	55.000
Europa	BASF, Ludwigshafen, Deutschland	Acetylen (Reppe)	190.000
	Lyondell, Rotterdam, Niederlande	Propylenoxid (Arco)	125.000
	ISP, Marl, Deutschland	Acetylen (Reppe)	90.000
	BASF, Feluy, Belgien	MSA (Davy)	70.000
Asien	BASF-Petronas, Kuantan, Malaysia	MSA (Davy)	100.000
	BASF, Ulsan, South Korea	Butadien (Mitsubishi)	50.000
	Mitsubishi Chemical, Yokkaichi, Japan	Butadien (Mitsubishi)	50.000
	TCC, Cheng-Hue, Taiwan	MSA (Davy)	30.000
	BASF-Idemitsu, Ichihara, Japan	Acetylen (Reppe)	25.000
	Korea PTG, Ulsan, South Korea	MSA (Davy)	30.000
	Tonen, Kawasaki, Japan	MSA (Davy)	20.000
	SSO Petrochemical, Dongying, China	MSA (Davy)	10.000

Das Reppe-Verfahren

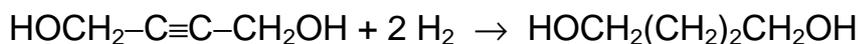
1,4-Butandiol wird immer noch hauptsächlich aus Acetylen und Formaldehyd nach dem Reppe-Verfahren hergestellt, das von der BASF seit 1940 großtechnisch zur BDO-Synthese genutzt wird (*Reppe und Keyssner, 1941*). Ein Grund für das Festhalten an der Reppe-Synthese, trotz zahlreicher neuer Verfahren zur BDO-Herstellung, liegt im wesentlichen in den an europäischen und nordamerikanischen Standorten

bestehenden und seit langem finanziell abgeschrieben Anlagen, die nach wie vor im Einsatz sind. Ein weiterer Punkt ist ein verhältnismäßig hoher Grad an technischer Reife, die das Verfahren erreicht hat. Zudem sind die Produktionsstätten in einen gewachsenen Stoffverbund integriert, der eine vergleichsweise günstige Herstellung garantiert. Ein Nachteil ist der hohe Druck von bis zu 300 bar, der hohe Anforderungen an Material und Verfahrenstechnik stellt. Zudem sind strenge gesetzliche Richtlinien für den Umgang mit kanzerogenem Formaldehyd und dem bei erhöhten Druck explosionsgefährlichen Acetylen einzuhalten. Bedeutende Hersteller von 1,4-Butandiol auf Basis der Reppe-Synthese sind die Firmen BASF, DuPont und ISP.

Die Herstellung von 1,4-Butandiol nach dem Reppe-Verfahren erfolgt in 2 Stufen. Zunächst wird Acetylen mit einer wässrigen, ca. 20%-igen Formaldehydlösung bei 100 - 110 °C und 5 - 20 bar in Gegenwart von modifiziertem Kupferacetylid zu 2-Butin-1,4-diol umgesetzt.

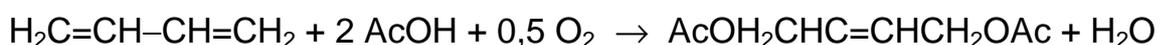


In der zweiten Stufe wird 2-Butin-1,4-diol zu 1,4-Butandiol hydriert. Die Hydrierung kann entweder in der Flüssigphase bei 70 - 100 °C und 250 - 300 bar an Raney-Nickel-Katalysatoren oder in der Rieselfase zwischen 180 bis 200 °C und 200 bar in Gegenwart von Ni-Katalysatoren mit Cu und Cr als Promotoren durchgeführt werden.

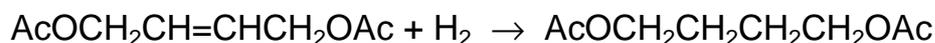


Der Mitsubishi-Kasei-Prozess

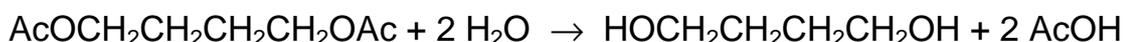
Das von Mitsubishi Chemical Industries entwickelte 3-stufige Verfahren (*Onoda et al., 1975, und Toriya et al., 1980*) wird seit 1982 großtechnisch genutzt und kommt in Japan und Südkorea zum Einsatz. In einer ersten Stufe wird 1,3-Butadien an einem PdTe/C-Katalysator bei 80 °C und 70 bar mit Essigsäure in der Flüssigphase in oxidierender Atmosphäre zu 1,4-Diacetoxy-2-buten umgesetzt.



Die anschließende Hydrierung zu 1,4-Diacetoxybutan erfolgt bei 60 °C und 50 bar an einem Pd/C-Kontakt.

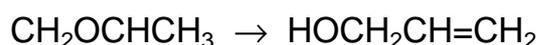


Im nächsten Schritt wird 1,4-Diacetoxybutan an einem sauren Ionenaustauscher zu einem Gemisch von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran umgesetzt. Über die Betriebstemperatur und die Verweilzeit kann die Zusammensetzung beeinflusst werden. Die Essigsäure wird zurückgewonnen und der ersten Reaktionsstufe zugeführt.



Der Arco-Prozess

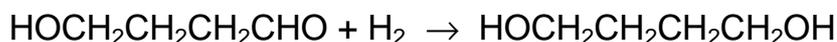
Dieses von Propylenoxid ausgehende Verfahren in 3 Stufen wurde von der Firma Arco 1991 in Betrieb genommen und beruht auf Technologien der Firmen Kuraray und Daicel (*Harano, 1984, Kojima et al., 1985, und Matsumoto et al., 1986*). Heute wird dieses Verfahren von der Firma Lyondell an Standorten in den USA und den Niederlanden genutzt. In der ersten Stufe erfolgt die Isomerisierung von Propylenoxid zu Allylalkohol.



Nach der Umlagerung von Propylenoxid wird der Allylalkohol an einem Ru-Kontakt bei 60 °C und 2 - 3 bar in einem organischen Lösungsmittel zu 4-Hydroxybutyraldehyd hydroformuliert.



Die anschließende Hydrierung zu 1,4-Butandiol erfolgt an einem Ni-Katalysator bei 80 - 120 °C und 100 bar.



Hydrierung von Maleinsäureanhydrid

Mitsubishi Petrochemical entwickelte in den 1960er Jahren ein Verfahren, nach dem Maleinsäureanhydrid (MSA) direkt und in flüssiger Phase hydriert wird. Bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu den Wertprodukten γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran handelt es sich um eine mehrstufige Folgereaktion. Ein vereinfachtes Reaktionsschema ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

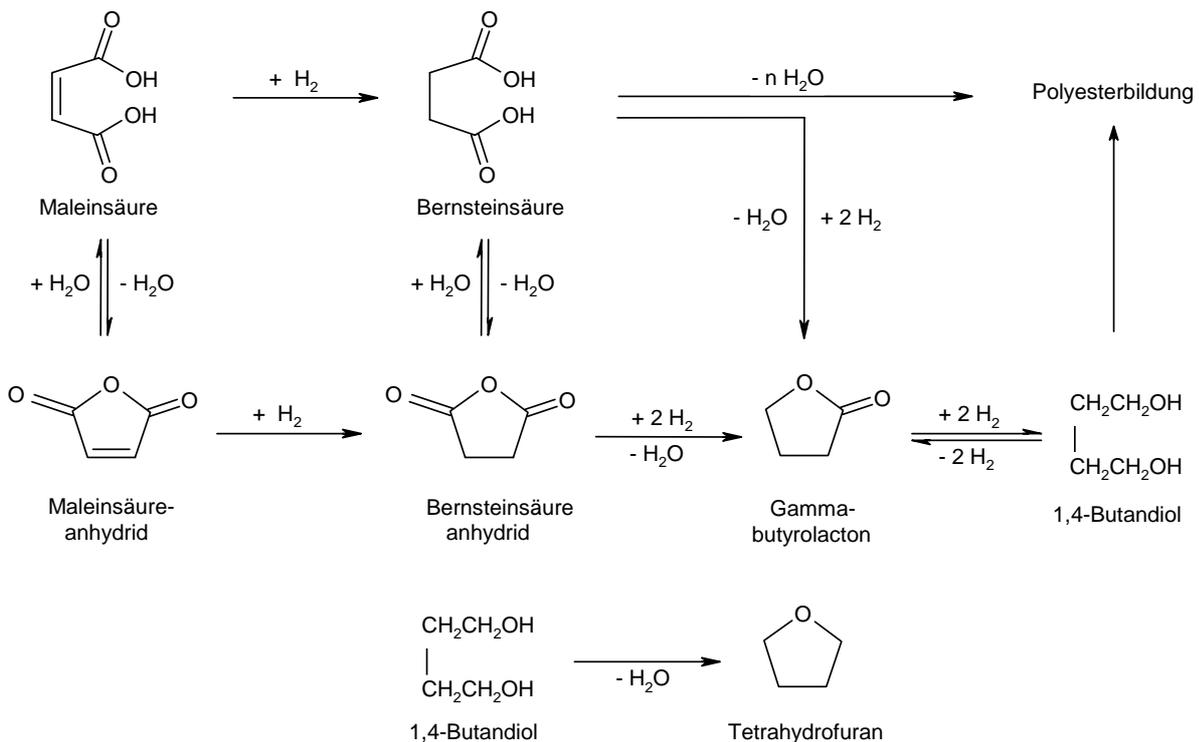


Abb. 2.2: Vereinfachtes Reaktionsschema der MSA-Hydrierung.

Neben der MSA-Hydrierung in der Flüssigphase kann die Reaktion auch in der Gasphase durchgeführt werden. Die Bildung unerwünschter Nebenprodukte ist nicht nur von der Wahl der Betriebsbedingungen, sondern vor allem auch von der Reaktionsphase abhängig (Uihlein, 1992 und 1993). Während in der Gasphase hauptsächlich n-Butan, n-Butanol und Propionsäure entstehen, kommt es in flüssiger Phase durch die Reaktion der Anhydride mit Reaktionswasser zur Bildung von Maleinsäure und Bernsteinsäure. Die Hydrierung der Säuren führt im Vergleich zur Umsetzung der Anhydride zu erheblichen Nachteilen. Zum einen verläuft die Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) schneller als die von Bernsteinsäure, zum anderen führt die

gleichzeitige Anwesenheit von Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol zur Bildung von Polyestern. Dadurch wird die Ausbeute von 1,4-Butandiol geschmälert, und es kann zu einer Blockierung von Poren und zur Belegung von aktiven Katalysatorzentren kommen oder sogar zu Verstopfungen im Reaktor. Dies hat zur Folge, dass die Reaktion in mehreren Reaktionsstufen ablaufen muss, um eine örtliche Trennung der einzelnen Reaktanten zu erreichen.

Der Davy-Prozess

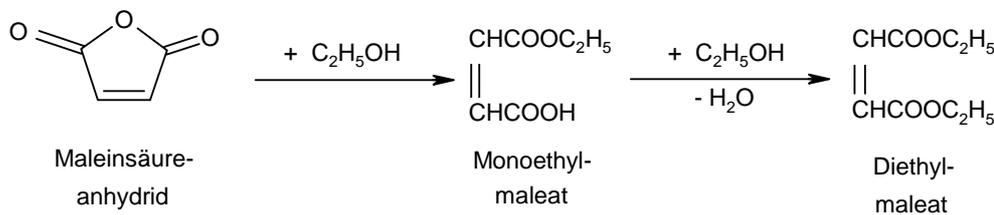
Die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) zu BDO, GBL und THF über einen Veresterungsschritt mit Ethanol wurde von Davy-McKee, heute Davy Process Technology, entwickelt (*Harris et al., 1981 und 1983*). Es ist das erste Verfahren, das den Weg zur 1,4-Butandiol-Herstellung über die Hydrierung von Maleinsäuredialkylestern beschreitet. Großtechnisch kommt das Verfahren hauptsächlich in Asien zur Anwendung (vgl. Tabelle 2.1) und hat sich in den letzten Jahren neben dem Reppe-Prozess zur bedeutendsten Syntheseroute entwickelt. Der Prozess lässt sich in zwei Hauptschritte gliedern: (1) der Veresterung (mit 2 Reaktionsstufen) von Maleinsäureanhydrid mit einem Alkohol (C_1 bis C_4), hier Ethanol, zu Diethylmaleat (DEM) und (2) der Hydrierung (mit mindestens 2 Reaktionsstufen) von DEM zu den Zielprodukten.

Zur Veresterung wird MSA in der ersten Stufe zunächst mit Ethanol im Überschuss ohne Anwesenheit eines Katalysators zu Monoethylmaleat umgesetzt. Die Bildung des Monoesters verläuft bei milden Temperaturen (50 - 80 °C) mit sehr hoher Selektivität (99 %). In einer zweiten Stufe erfolgt die Überführung des Monoesters in den Diester an einem stark sauren Ionenaustauscherharz bei 100 - 130 °C und 15 bar. Bei der Azeotropenzusammensetzung des Ethanol/Wasser-Gemisches lassen sich Umsätze von bis zu 90 % erreichen. Ein nahezu vollständiger Umsatz kann anschließend in wasserfreiem Ethanol erzielt werden. Die Ausbeute an Diethylmaleat, welches destillativ von den anderen Stoffen getrennt wird, beträgt 98,5 %.

Zur Hydrierung wird DEM im Wasserstoffstrom verdampft und an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren partiell hydriert. Die Hydrierung erfolgt in mindestens 2 Reaktionsstufen. In

der ersten Stufe entsteht Diethylsuccinat (Bernsteinsäurediethylester bzw. DES), das weiterreagiert zu γ -Butyrolacton. In der zweiten Stufe wird GBL zu 1,4-Butandiol und THF umgesetzt. Da die Ausbeute an THF bei Verwendung des oben genannten Kontaktes gering ist, kann bei Bedarf in einer dritten Stufe mit einem Dehydratisierungskatalysator BDO gezielt zu THF umgewandelt werden. Abschließend werden die Produkte mittels Kondensation vom Wasserstoff abgetrennt. Das bei der Hydrierung freigesetzte Ethanol wird wieder der Veresterung von MSA zugeführt.

Veresterung:



Hydrierung:

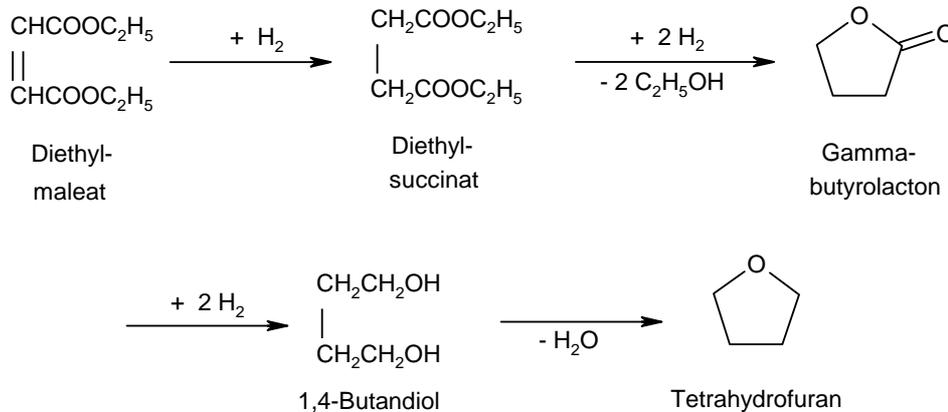


Abb. 2.3: Vereinfachtes Reaktionsschema des Davy-Verfahrens.

Der größte Vorteil des Davy-Verfahrens ist die kombinierte Herstellung der drei Wertprodukte GBL, BDO und THF. Durch Variation der Betriebsbedingungen können die Produktausbeuten flexibel angepasst werden. Die räumliche Trennung der einzelnen Hydrierungsschritte resultiert aus der möglichen Entstehung von teerartigen Polymerisaten, welche sich wahrscheinlich aus den eingesetzten Diestern und dem Produkt 1,4-Butandiol bilden. Die Vermeidung dieses Problems war, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, ein Ziel dieser Arbeit. Dann könnte der Prozess mit einer Hydrierungsstufe realisiert werden.

Der Geminox-Prozess

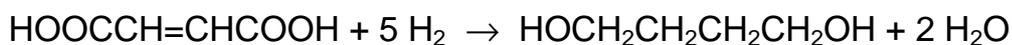
Dieser relativ neue Prozess wurde in einer Zusammenarbeit der Firmen BP Chemicals und Lurgi in den 1990er Jahren entwickelt (*Ochs, 1997, Lurgi, 2001*). Dabei ließ BP Chemicals seine ausgereifte Wirbelschicht-Technologie und Lurgi seine Erfahrung mit Hydrierungsreaktionen in Festbettreaktoren einfließen. Ausgangsstoff des Verfahrens ist n-Butan, welches über das Zwischenprodukt Maleinsäureanhydrid zu 1,4-Butandiol umgesetzt wird. Der Prozess besteht aus drei wesentlichen Reaktionsschritten. In der ersten Stufe wird das Ausgangsmaterial n-Butan mit Luftsauerstoff in einem Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen zwischen 400 und 480 °C und Druck von ca. 2 bar zu MSA partiell oxidiert.



Das entstandene MSA wird abgekühlt und sofort in Wasser gelöst, sodass eine wässrige Maleinsäurelösung entsteht.



Das flüssige Produkt wird anschließend dem Hydrierreaktor mit katalytischem Festbett zugeführt, wo es bei Temperaturen bis zu 220 °C und einem Druck von 275 bar zu BDO hydriert wird. Die Ausbeute beträgt dabei 94 % und mehr.



Durch Variation der Betriebsbedingungen können bei der Hydrierung auch variable Ausbeuten an GBL und THF hergestellt werden. Durch diese Flexibilität bezüglich der Wertprodukte steht das Verfahren damit in direkter Konkurrenz zum bereits etablierten Davy-Prozess. Die erste großtechnische Anwendung des Geminox-Verfahrens wurde von BP Chemicals im Jahr 2002 in den USA in Betrieb genommen.

2.3 Katalysatoren für die MSA-Hydrierung

Die in der Literatur vorgeschlagenen Katalysatorsysteme sind sowohl für die Hydrierung von Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäureestern geeignet. *Castiglioni et al. (1993)* untersuchten die Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren. Diese Katalysatoren zeigten bei der Hydrierung von GBL und MSA/GBL-Gemischen eine Zunahme der Aktivität bei Erhöhung des Cu-Gehaltes. Die Zugabe von ZnO hatte keinen Einfluss auf die Aktivität bezüglich der Hydrierung von MSA und GBL. Allerdings hatte ZnO einen positiven Einfluss auf die Umsetzung des Folgeproduktes Bernsteinsäureanhydrid. In weiteren Arbeiten (*Castiglioni et al., 1994*) beobachteten sie das Auftreten einer irreversiblen Adsorption von Kohlenstoff bzw. eine Teerbildung in der Reaktorschüttung bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid an Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysatoren. Auch Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren wurden von *Castiglioni et al. (1996)* für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid eingesetzt, wobei sie den Einfluss unterschiedlicher Al-Anteile auf Aktivität und Selektivität untersuchten. Mit einem Al-Gehalt von 17 mol-% wurde die größte Ausbeute an γ -Butyrolacton erreicht. Mit steigendem Al-Anteil war eine Zunahme der Verkokung des Katalysators zu beobachten. Bei der Hydrierung von GBL an diesen Katalysatoren erhöhte sich mit steigendem Al-Gehalt die Aktivität, sowie die Ausbeute an Tetrahydrofuran und Nebenprodukten.

De Thomas et al. (1992) hydrierten Maleinsäureanhydrid in zwei Stufen zu γ -Butyrolacton bzw. Tetrahydrofuran. In der ersten Stufe setzten sie einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und in der zweiten Stufe einen Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator ein. Unterschiedliche Mengenverhältnisse der Katalysatoren von Stufe I und Stufe II wirkten sich auf das Stoffmengenverhältnis von GBL zu THF im Produktgemisch aus. Ein niedriger Anteil von Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator verringerte die Selektivität zu γ -Butyrolacton und steigerte die THF-Selektivität.

Von *Uihlein (1992)* wurde die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase an Kupfer- und Edelmetallkatalysatoren unter-

sucht. Der verwendete Cu-Katalysator ($\text{Cu/Mg}_2\text{SiO}_4$) deaktivierte stark, während der Edelmetallkatalysator (Pd/Re) keine Deaktivierung zeigte. In der Flüssigphase wird die Deaktivierung auf die Bildung von nichtflüchtigen, teerartigen Neben- oder Folgeprodukten zurückgeführt. Für die Deaktivierung des Katalysators in der Gasphase wurde keine Erklärung gegeben.

Herrmann (1996) setzte ebenfalls Cu- und Edelmetallkatalysatoren bei der Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton ein. Es wurde gezeigt, dass die Cu-Katalysatoren für die Hydrierung der genannten Ausgangsstoffe geeignet sind und keine starke Deaktivierung stattfindet. Die Edelmetallkatalysatoren weisen eine höhere Aktivität bezüglich der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid auf, doch zeigen Cu-Katalysatoren eine gleich hohe Aktivität bezüglich der Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid und eine wesentlich höhere bezüglich der Hydrierung von γ -Butyrolacton. Die interessantesten Vertreter an auf Kupfer basierenden Katalysatoren sind Cu/ZnO- und Cu/Cr₂O₃-Systeme, oft in Kombination mit Al₂O₃ oder SiO₂. Es zeigte sich, dass Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren besonders für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid geeignet sind, während Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid aufweisen. Bei dieser Reaktion wird nur an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren das Produkt 1,4-Butandiol gebildet. Erklärt wird die positive Eigenschaft von ZnO damit, dass auf der Cu-Oberfläche von Katalysatoren ohne ZnO die Adsorption von γ -Butyrolacton ausbleibt, solange noch Bernsteinsäureanhydrid auch nur in geringen Mengen in der Lösung vorliegt. Erst die selektive Adsorption von Bernsteinsäureanhydrid auf der Oberfläche des ZnO ermöglicht freie Cu-Oberflächenplätze und somit die Adsorption von GBL bzw. die Bildung von BDO auf dem aktiven Kupfer. Wird GBL als Ausgangsstoff eingesetzt, sind zwischen den Cu-Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität nur geringe Unterschiede zu erkennen und an allen Cu-Katalysatoren wird BDO gebildet.

Turek et al. (1994) konnten einen positiven Einfluss von ZnO bei der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester (Dimethylsuccinat bzw. DMS) nachweisen. Beim Vergleich der katalytischen Aktivität zeigte sich, dass die Umsetzung von DMS an Cu/ZnO-Katalysatoren und Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren mit bis zu

zehnmal höherer Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Cu-Oberfläche, ablief als an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren oder Cu/SiO₂-Katalysatoren. Auch der Zusatz von ZnO-Pulver, das selbst als nicht aktiv für die genannte Reaktion gilt, zu Cu/Cr₂O₃ bewirkte eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem unterschied sich die Produktverteilung bei der Hydrierung an Cu/ZnO-Katalysatoren von der an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren. An den Cu/ZnO-Katalysatoren wurde aus Methanol und Wasser Kohlendioxid gebildet, während es bei Messungen mit den Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren nicht im Produktgemisch gefunden wurde. Bei der Hydrierung an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren wurde für hohe DMS-Umsätze ein molares Stoffmengenverhältnis von γ -Butyrolacton zu Tetrahydrofuran von nahezu 1 erreicht, während an den Cu/ZnO-Kontakten nur geringe Mengen an THF gebildet wurden.

Bereits *Miya et al. (1973)* zeigten, dass dehydratisierte, saure Oxide der Metalle Aluminium und Silizium die Bildung von THF auf Kosten von 1,4-Butandiol bzw. γ -Butyrolacton fördern. Sie setzten in der Gasphase Maleinsäureanhydrid an einer physikalischen Mischung aus einem Cu-Katalysator und einem bei 1000 °C kalzinieren Al₂O₃-SiO₂-Katalysator vollständig zu Tetrahydrofuran um. Auch *Zimmermann et al. (1994)* beobachteten, dass dehydratisierte, saure Oxide von Al und Si die Reaktion zu THF förderten, auf Kosten von BDO bzw. GBL.

Zhang et al. (1998) setzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäurediethylester (Diethylmaleat bzw. DEM) ein. Eine Variation des Aluminiumanteils zeigte, dass der Umsatz mit der Erhöhung des Al-Anteils abnahm, bei gleichem Cu/Zn-Verhältnis. Große Al-Anteile erhöhten aufgrund der sauren Eigenschaften des Al₂O₃ bei nahezu gleichem Diethylmaleat-Umsatz die Tetrahydrofuran-Selektivität auf Kosten von 1,4-Butandiol. Eine Verringerung des Cu/Zn-Verhältnisses bei gleichem Al-Anteil erhöhte die Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von DEM sowie die BDO-Selektivität, während die Selektivität zu THF abnahm. Diese Beobachtung steht in Einklang mit den Ergebnissen von *Bröcker und Schwarzmann (1977)*. Sie schlugen für eine große Selektivität zu 1,4-Butandiol einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und zur Steigerung der THF-Selektivität einen Cu/Al₂O₃-Katalysator vor.

Müller *et al.* (2003) verwendeten extrudierte Katalysatoren aus Cu/ZnO/Al₂O₃ unterschiedlicher Zusammensetzung bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat. Sie zeigten ebenfalls, dass hohe Al₂O₃-Anteile die Selektivität zu THF fördern. Beim Vergleich mit reinen Cu/Zn-Katalysatoren, wo die Produkte GBL, BDO und THF gebildet wurden, treten bei den aluminiumoxidhaltigen Katalysatoren nur γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran im Produktgas auf. Sie begründeten dieses Ergebnis durch die Beschleunigung der Dehydratisierungsreaktion von BDO zu THF durch die leicht sauren Eigenschaften des Aluminiumoxids. Weiterhin konnten sie zeigen, dass auf diesem Reaktionsweg mit den verwendeten Kontakten THF-Ausbeuten von bis zu 100 % erreichbar sind.

Küksal *et al.* (2002) untersuchten Cu/ZnO-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung bei der Flüssigphasenhydrierung von Bernsteinsäureanhydrid. Dabei beobachteten sie einen großen Einfluss des Cu/Zn-Verhältnisses auf die Aktivität der Katalysatoren. Die größten Umsätze wurden für die Katalysatoren mit Cu/Zn-Verhältnissen nahe 1 erzielt. Für Kontakte mit größeren und kleineren Cu/Zn-Verhältnisse nahm die Aktivität ab. Zum Vergleich setzten sie die gleichen Katalysatoren bei der Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid ein. Dabei nahm die Aktivität bezüglich der MSA-Umsetzung mit steigendem Cu-Gehalt stetig zu.

Als geeignete Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäure, MSA und Estern der Maleinsäure kommen somit insbesondere Cu-Katalysatoren in Betracht. Dabei zeigen Cu/ZnO- und Cu/Cr₂O₃-Katalysatorsysteme die vielversprechensten Eigenschaften bezüglich Aktivität und Wertproduktselektivität. Allerdings wird aufgrund der Toxizität von Chrom die Verwendung von Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren aus umweltpolitischer Sicht eingeschränkt werden. Somit wird das Hauptinteresse in Zukunft den Cu/ZnO-Katalysatoren gelten. Zumal in der Literatur mehrfach die positiven Eigenschaften des Zinkoxides auf die Dispersion des Kupfers und somit auf die katalytische Aktivität herausgestellt wurden. Eine Erweiterung des Katalysatorsystems mit der Komponente Al₂O₃ hat denselben Effekt. Zudem hat die Verwendung von Aluminiumoxid auch einen Einfluss auf die Wertproduktselektivität aufgrund seiner sauren Eigenschaften. Dies ist ein Aspekt der die Aufmerksamkeit an diesen Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäure bzw. Maleinsäureestern zusätzlich erhöht.

KAPITEL 3

KATALYSATORENTWICKLUNG

3.1 Herstellung der Katalysatoren

Wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt wurde, sind kupferhaltige Katalysatoren besonders gut für die Hydrierung von Dialkylestern geeignet. Die Zugabe von Zink und Aluminium kann die Dispersion von Kupfer erhöhen und so die katalytische Aktivität des Katalysators erhöhen (*Zhang et al., 1998*). Über die ideale Zusammensetzung von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren für den Hydriereinsatz zur Herstellung des primären Zielproduktes 1,4-Butandiol werden in der Literatur keine einheitlichen Angaben gemacht. Aus diesem Grund wurden bei der Katalysatorentwicklung die molaren Stoffmengenanteile von Kupfer, Zink und Aluminium systematisch variiert, um eine optimale Zusammensetzung zu ermitteln. Ziel war es, Katalysatoren mit einer möglichst großen spezifischen Kupferoberfläche zu erhalten, da diese maßgeblich für die Aktivität des Katalysators bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat verantwortlich ist (*Mokhtar et al., 2001*).

Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wurden durch Simultanfällung aus den Metallnitratn hergestellt. Als Fällungsreagenz diente eine Natriumcarbonatlösung. Der Aufbau der Anlage, die für die Fällung der Katalysatorvorläufer (Metallcarbonate) verwendet wurde, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Als Fällungsgefäß diente ein doppelwandiger Glaszylinder mit einem Innendurchmesser von 14 cm und einer Höhe von 30 cm, dessen Mantel mit zirkulierendem Heizwasser zur Temperierung durchspült wurde. Für eine gleichmäßige Durchmischung der Fällungssuspension wurde ein vierflügeliger Glasrührer verwendet, der mit einer Umdrehungszahl von 400 U·min⁻¹ betrieben wurde. Zur Messung von Temperatur und pH-Wert diente ein in die Suspen-

sion eingetauchtes Thermometer bzw. eine pH-Elektrode, die an einem digitalem pH-Meter angeschlossen war. Zwei Mikrodosierpumpen sorgten für eine kontinuierliche Zufuhr der Lösungen, die jeweils in einem Glaskolben mit 1 l Inhalt bereitgestellt wurden. Die Zuleitungsschläuche wurden durch Glasrohrstutzen im Glasdeckel des Fällungsgefäßes geführt, so dass eine reproduzierbare Positionierung gewährleistet war. Abbildung 3.2 zeigt die schematische Anordnung von Rührer, Thermometer, pH-Elektrode und Zuleitungsschläuchen im Gefäßquerschnitt.

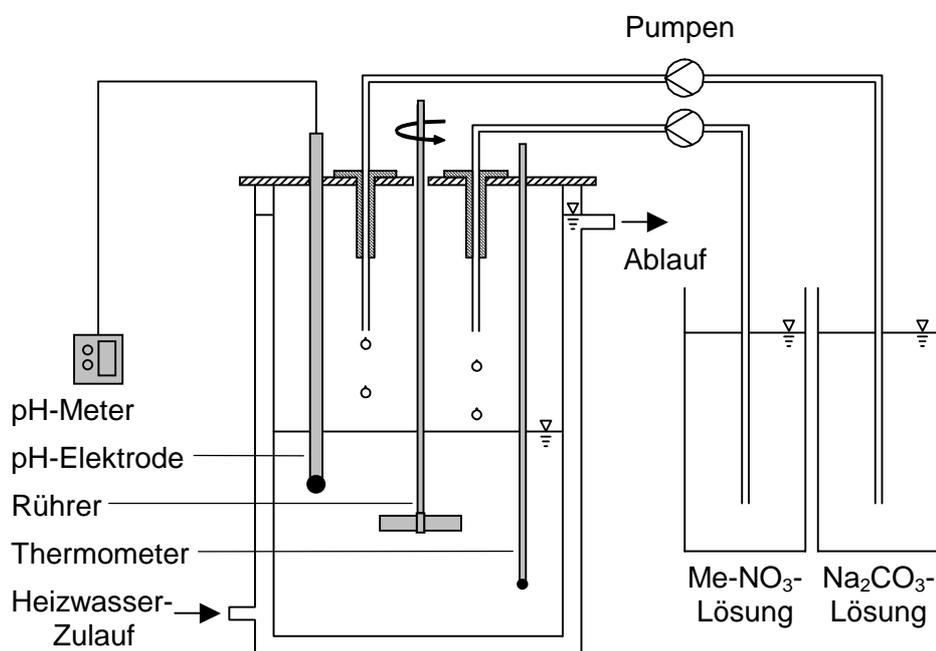


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der Fällungsapparatur.

Die Herstellungsbedingungen beruhen auf einer Präparationsvorschrift zur Herstellung von Cu-Katalysatoren von *Herman et al. (1979)*. Vor Beginn der Fällung wurde 1 l entionisiertes Wasser in den doppelwandigen Glaszylinder vorgelegt und auf eine Temperatur von 86 °C erwärmt, die während des gesamten Fällungsvorgangs konstant gehalten wurde. Unter ständigem Rühren wurden kontinuierlich eine 1M-Metallsalzlösung und eine 1M-Natriumcarbonatlösung zudosiert (Vorlagemenge war jeweils 1 l). Die Metallsalzlösung setzte sich aus gelöstem Kupfer-, Zink- und Aluminium-Nitrat zusammen. Durch Variation der Mengenverhältnisse an Metallnitraten in der Lösung konnten auf diese Weise verschiedene Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren hergestellt werden, welche die molare Zusammensetzung der Metalle in der Ausgangslösung wider-

spiegeln. Die Fällung wurde bei einem konstanten pH-Wert von 7 durchgeführt, welcher über das Verhältnis der Volumenströme zwischen der Metallnitratlösung (sauer) und der Natriumcarbonatlösung (alkalisch) geregelt werden konnte. Die Volumenströme betragen ca. $4,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ für die Me-NO_3 -Lösung und ca. $7,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ für die Na_2CO_3 -Lösung.

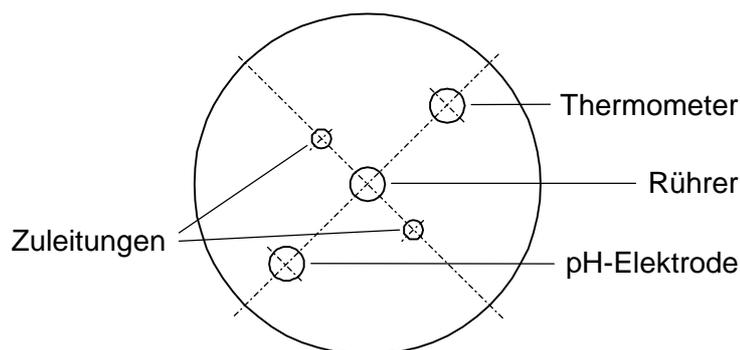


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Geräteanordnung im Gefäßquerschnitt.

Sobald die Natriumcarbonatlösung annähernd verbraucht war, wurde der Fällungsvorgang beendet und die Beheizung abgeschaltet. Die Suspension wurde weiter gerührt und kühlte innerhalb von ca. 1 h auf Raumtemperatur ab, bevor sie das erste Mal abfiltriert wurde. Zum Auswaschen der im Niederschlag verbliebenen Natrium- und Nitrat-Ionen wurde das Fällungsprodukt in 1 l entionisiertem Wasser resuspendiert und erneut abfiltriert. Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Die erhaltene Feuchtmasse aus den Metallcarbonaten wurde in dünner Schicht für einen Zeitraum von 16 h bei einer Temperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Pro Charge wurden ca. 80 g an trockenem Produkt erhalten. Die getrockneten Pulver wurden anschließend in einem Ofen kalzinieren, wobei die Temperatur innerhalb von 2 h von Raumtemperatur auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht wurde und dann ca. 1 h konstant gehalten wurde. Dabei werden die Metallcarbonate in die entsprechenden Oxide umgewandelt. Die Kalzinierungsbedingungen wurden von *Schlander (2000)* übernommen. In Kapitel 3.3 wird näher auf die thermische Vorbehandlung der Katalysatoren eingegangen werden. Nach der Kalzinierung wurden die Katalysatorvorläufer mit einem Druck von 5 bar zu Tabletten verpresst, im Mörser mit Pistill zerkleinert und anschließend gesiebt. Auf diese Weise wurden zwei verschiedene Partikelfractionen für den Reaktoreinsatz hergestellt: 0,2 bis 0,315 mm und 0,315 bis 0,5 mm.

3.2 Variation der Katalysatorzusammensetzung

Ergebnisse der XRD-Messungen

Die getrockneten Katalysatorvorläufer sowie die kalzinierten Proben wurden auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Die Röntgenbeugungsanalysen (XRD) wurden am Institut für Mineralogie und Geochemie der Universität Karlsruhe (TH) mit einem Diffraktometer (Siemens, Diffrac11) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung angefertigt. Die XRD-Analysen zeigten, dass für alle kalzinierten Katalysatorvorläufer mit unterschiedlichen Cu/Zn Verhältnissen und einem molaren Al-Anteil von 5 mol-% eindeutig CuO und ZnO nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3.3). Es war jedoch nicht möglich, Aluminiumoxid zu identifizieren, da diese Phase(n) röntgenamorph war(en). Die Definition des molaren Metallanteils ist in Gleichung 3.1 angegeben.

$$x_{\text{Me},i} = \frac{N_{\text{Me},i}}{\sum N_{\text{Me},i}} \quad (3.1)$$

mit $x_{\text{Me},i}$ molarer Anteil des Metalls i im Katalysator

$N_{\text{Me},i}$ Stoffmenge des Metalls i im Katalysator in mol

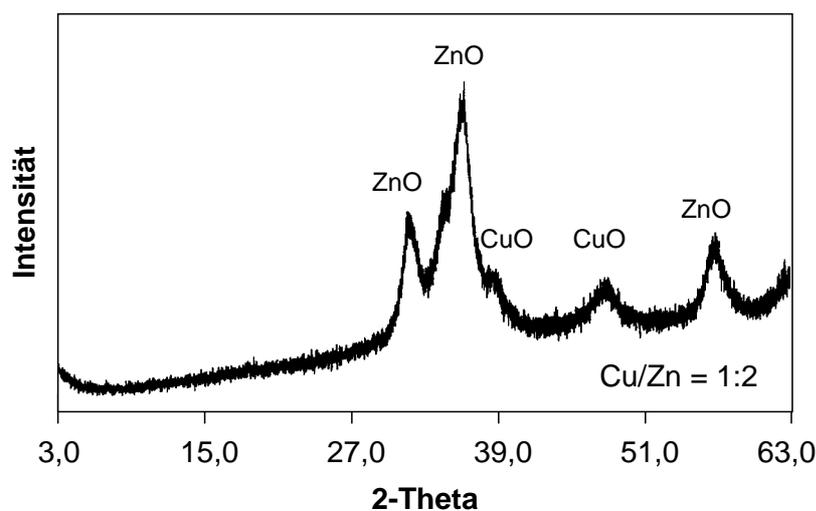


Abb. 3.3: XRD-Spektrum eines kalzinierten Katalysatorvorläufers mit molarem Cu/Zn-Verhältnis von 1:2 und molarem Al-Anteil von 0,05; nachgewiesene Phasen: CuO und ZnO.

kalzinierten Katalysatorvorläufern mit kleinem Al-Anteil nahm die Kristallinität von CuO bzw. ZnO mit steigendem Cu bzw. Zn-Anteil zu, was an einer Steigerung der Intensität der entsprechenden Peaks zu beobachten war.

Ergebnisse der BET- und Kupferoberflächenanalyse

Die kalzinierten Kontakte wurden zum einen auf ihre BET-Oberfläche (Micromeritics ASAP 2010) und zum anderen auf ihre spezifische Kupferoberfläche untersucht. Diese erfolgte anhand der Zersetzung von Lachgas an davor reduzierten Proben nach einer Methode von *Chinchen et al. (1987)*, die im Anhang (A1) beschrieben ist. In Abbildung 3.5 sind die ermittelten Gesamt- und Kupferoberflächen als Funktion des molaren Aluminiumanteils für Katalysatoren mit einem Cu/Zn-Verhältnis von 1:1 aufgetragen. Zum Vergleich wurden Messwerte für einen Katalysator mit gleichem Cu/Zn-Verhältnis aber ohne Aluminium aus einer Arbeit von *Schlender und Turek (1999)* eingefügt. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtoberfläche der Katalysatoren mit steigendem Al-Anteil stetig zunimmt. Für die Cu-Oberfläche ergibt sich ein Maximum mit $31,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Al-Anteil von 5 mol-%. Bei höheren Aluminiumanteilen fällt die Kupferoberfläche wieder stark ab. Dabei wurde die größte Cu-Oberfläche ebenfalls für einen Al-Anteil von 0,05 bestimmt.

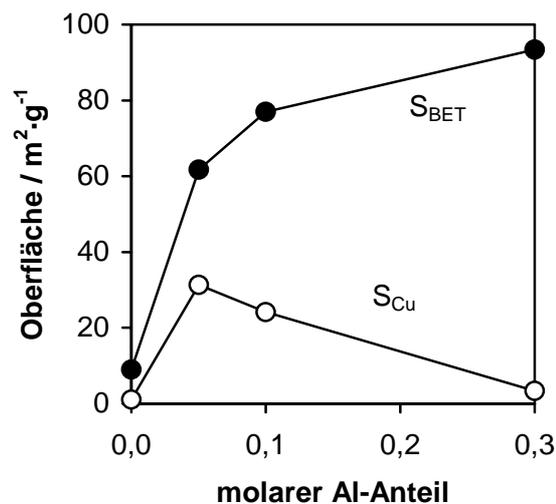


Abb. 3.5: BET- und spezifische Cu-Oberfläche als Funktion des Al-Anteils für Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren mit molarem Cu/Zn-Verhältnis = 1:1.

Um den positiven Einfluss des Al_2O_3 bezüglich der Cu-Oberfläche zu nutzen, wurde für die weiteren Untersuchungen ein konstanter Al-Anteil von 5 mol-% gewählt. In Abbildung 3.6 wird der Einfluss des molaren Cu-Anteils auf die BET- und Cu-Oberfläche der Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren gezeigt. Mit steigendem Cu-Anteil ist für die Gesamtoberfläche zunächst keine eindeutige Abhängigkeit erkennbar, die Werte streuen um einen Mittelwert von ca. $70 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dagegen steigt die Kupferoberfläche mit Erhöhung des Cu-Anteils stetig an, bis bei einem Kupfergehalt von 63,3 mol-% ($\text{Cu}/\text{Zn} = 2:1$) ein Maximum von $34,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht wird. Bei höheren Cu-Anteilen ist sowohl für die BET-Oberfläche als auch für die Cu-Oberfläche eine starke Abnahme zu beobachten.

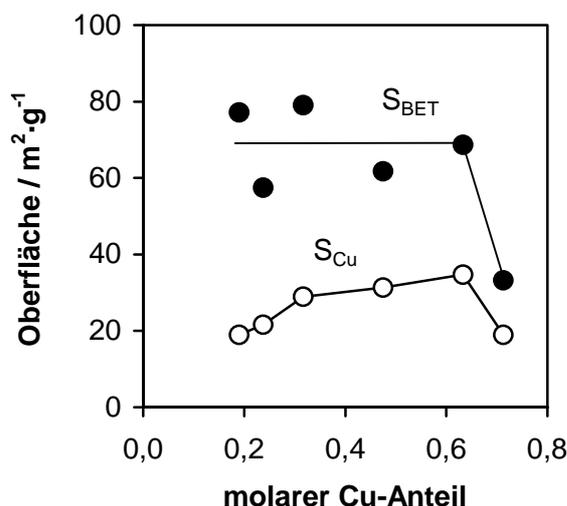


Abb. 3.6: BET- und Cu-Oberfläche als Funktion des Cu-Anteils für Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren mit einem molaren Al-Anteil von 0,05.

Die Untersuchung des Katalysatorsystems Cu/ZnO/ Al_2O_3 bezüglich der idealen Zusammensetzung liefert also folgendes Ergebnis: Um eine möglichst große Cu-Oberfläche und damit eine hohe Hydrieraktivität zu erreichen, sind Katalysatoren mit einem molaren Al-Anteil von 0,05 und Cu/Zn-Verhältnissen von 1:2, 1:1 und 2:1 am geeignetsten. Der positive Einfluss der Zugabe von Zink und Aluminium bezüglich der spezifischen Kupferoberfläche der Kontakte kann dabei wahrscheinlich hauptsächlich auf eine gesteigerte Cu-Dispersion im Festkörper zurückgeführt werden.

3.3 Einfluss der Katalysatorvorbehandlung

In Vorversuchen zur Ermittlung der katalytischen Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zeigten alle eingesetzten Katalysatoren das gleiche Verhalten. In den ersten Betriebsstunden unter Reaktionsbedingungen nahm die Aktivität der Katalysatoren stark ab, bis nach ca. 12 h ein stationärer Umsatz erreicht wurde. Die erneute Bestimmung der spezifischen Cu-Oberfläche der nach Reaktions-einsatz ausgebauten Katalysatoren lieferte korrespondierende Ergebnisse. Die Kupferoberfläche der Kontakte hatte um 21 bis 31 % abgenommen, wobei der Katalysator mit einem Cu/Zn-Verhältnis von 1:2 mit einer Abnahme um ca. 21 % von $29,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ auf $22,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ die höchste Stabilität aufwies. Die entsprechenden Messergebnisse sind in Abbildung 3.7 aufgetragen.

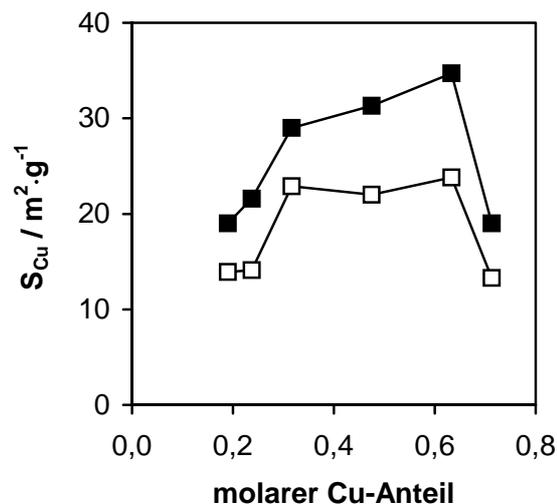


Abb. 3.7: Kupferoberflächen in Abhängigkeit des Cu-Anteils ermittelt für frische Katalysatoren (ausgefüllte Symbole) bzw. Ausbaukontakte nach Reaktionseinsatz (offene Symbole).

Es wird angenommen, dass Sinterungseffekte in der wasserstoffreichen Atmosphäre im Reaktor ($p = 10 - 35 \text{ bar}$, $T = 180 \text{ bis } 220 \text{ }^\circ\text{C}$ und molarer H_2 -Anteil $> 0,99$) für die Katalysatorinstabilität in den ersten Betriebsstunden verantwortlich sind. Als Lösungsansatz zur Vermeidung der starken Oberflächenabnahme des Kupfers unter Reaktionsbedingungen wurde untersucht, ob eine thermische Vorbehandlung bei höheren Temperaturen einen positiven Effekt auf die Katalysatorstabilität hat.

Statt einer Kalzinierung der getrockneten Katalysatorvorläufer bei 350 °C, wie aus der Arbeit von *Schlender (2000)* übernommen, wurden Temperaturen von 400, 500 und 600 °C gewählt. Zur weiteren Optimierung der thermischen Vorbehandlung wurde die Prozedur in einem Drehrohrofen ausgeführt. Zuvor fand die Kalzinierung in einem statischen Muffelofen statt. Für diese Messreihe wurden die drei Katalysatorproben herangezogen, welche in den bisherigen Untersuchungen die größten Cu-Oberflächen aufwiesen. Es handelt sich dabei um die Kontakte mit den Cu/Zn-Verhältnissen von 1:2, 1:1 und 2:1 und einem Al-Anteil von 5 mol-%. Es zeigte sich, dass durch die Kalzinierung bei höheren Temperaturen der Verlust an Oberflächenkupfer unter Reaktionsbedingungen geringer ausfällt. Allerdings resultierten aus der thermischen Vorbehandlung bei 600 °C von vornherein viel kleinere Cu-Oberflächen. Die besten Ergebnisse konnten mit der Kalzinierungsprozedur bei 500 °C erreicht werden. Die so behandelten Katalysatorvorläufer verloren unter Reaktionsbedingungen nur zwischen 8 und 11 % ihrer ursprünglichen Kupferoberfläche. In Abbildung 3.8 sind zum Vergleich die spezifischen Cu-Oberflächen der bei 350 °C kalzinierten und der bei 500 °C im Drehrohrofen thermisch vorbehandelten Proben, vor und nach Reaktionseinsatz, aufgetragen.

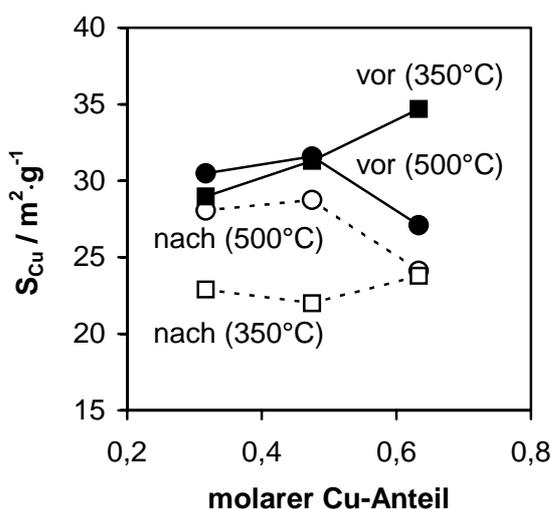


Abb. 3.8: Kupferoberflächen in Abhängigkeit des molaren Cu-Anteils von Katalysatorproben vor (ausgefüllte Symbole) und nach (offene Symbole) Reaktionseinsatz; Kalzinierungstemperatur: 350 °C (Quadrate) bzw. 500 °C (Kreise).

Bei genauerem Studium der Daten scheint es zunächst verwunderlich, dass die bei höherer Temperatur kalzinierten Katalysatoren größere Ausgangsoberflächen an Kupfer aufweisen. Dies kann jedoch durch die Verwendung eines Drehrohrofens für die thermische Vorbehandlung der Proben erklärt werden. Unter der Annahme, dass in einem Drehrohrofen eine homogene Temperaturverteilung herrscht, wogegen in einem statischen Muffelofen das Auftreten von Temperaturgradienten wahrscheinlich ist, resultiert eine gleichmäßigere Partikelgrößenverteilung des Kupfers.

Die bei 500 °C erhaltenen größeren Cu-Oberflächen und die unter Reaktionsbedingungen höhere Stabilität der Katalysatoren wird auch im Umsatzverhalten sichtbar (Abbildung 3.9). Die Kontakte besitzen einen wesentlich höheren Anfangsumsatz und nähern sich in einer um die Hälfte verkürzten Einlaufphase (ca. 6 h) auf ein deutlich höheres stationäres Umsatzniveau als die bei 350 °C kalzinierten Proben. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten sich mit einer, aus der höhere Kalzinierungstemperatur resultierenden, höheren Kristallinität und damit stabileren Kristallstruktur erklären lässt. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 3.10 die ermittelten XRD-Spektren von bei unterschiedlichen Temperaturen kalzinierten Proben gegeneinander aufgetragen. Man sieht deutlich, wie die Intensität der ermittelten Peaks mit steigender Kalzinierungstemperatur zunimmt.

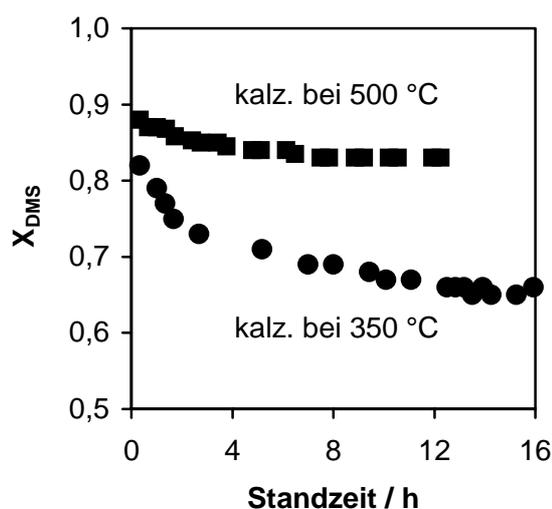


Abb. 3.9: Anfangsumsatz von DMS als Funktion der Standzeit für einen bei 350 °C (Kreise) kalzinierten Katalysator ($Cu/Zn = 2:1$) und einen bei 500 °C (Quadrate) kalzinierten Kontakt ($Cu/Zn = 1:2$). Reaktionsbedingungen: $T = 240$ °C, $p = 10$ bar, $H_2/DMM = 45$.

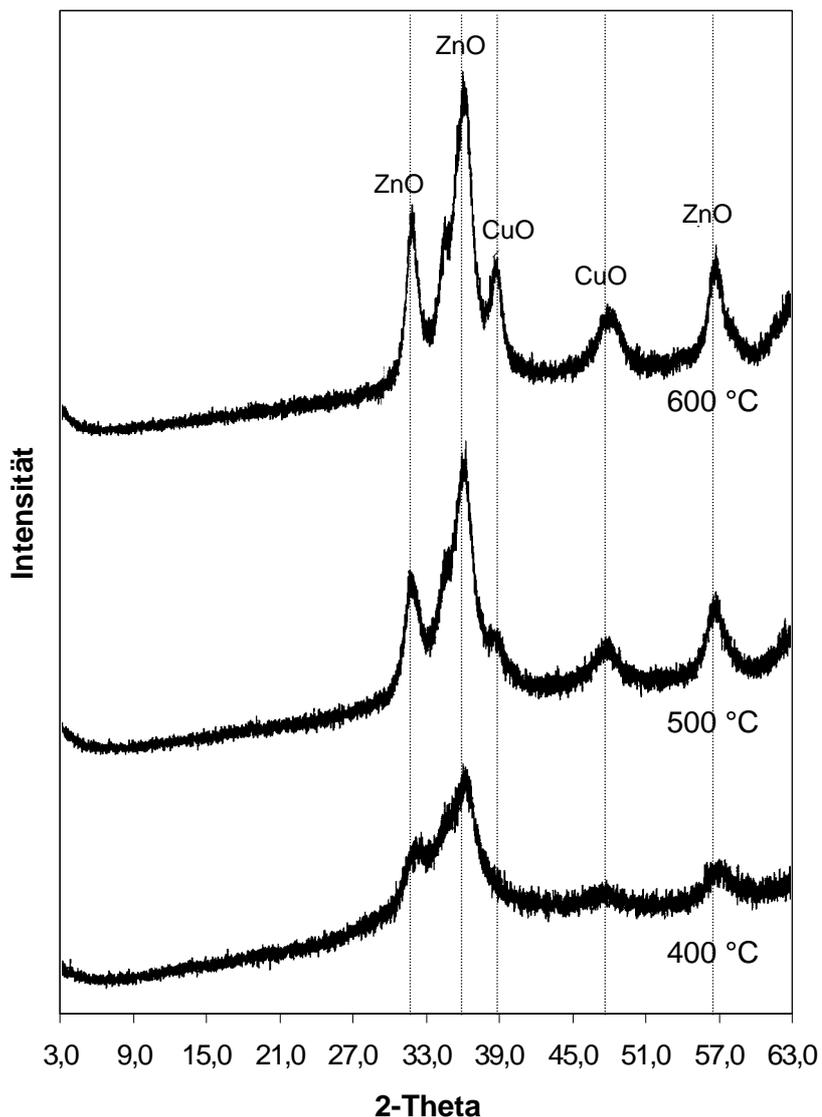


Abb. 3.10: XRD-Spektren der bei 400, 500 bzw. 600 °C kalzinierten Katalysatorvorläufer mit Cu:Zn 1:2 und 5 mol-% Al; nachgewiesene Phasen: CuO und ZnO.

Die Untersuchungen zur thermischen Katalysatorvorbehandlung zeigten, dass der Katalysator mit einem Cu/Zn-Verhältnis von 1:1 und einem Al-Anteil von 5 mol-%, kalziniert bei 500 °C, unter Reaktionsbedingungen die größte Kupferoberfläche mit $28,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und die größte Aktivität aufweist. Aus diesem Grund wurde dieser Kontakt für die nachfolgenden kinetischen Messungen ausgewählt.

KAPITEL 4

VERMEIDUNG DER POLYMERBILDUNG

4.1 Problemstellung

In diesem Kapitel soll auf das Problem der Polymerbildung während der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat eingegangen werden. Bei den Polymeren handelt es sich vermutlich um Polyester aus den Ausgangsstoffen Dimethylmaleat bzw. Dimethylsuccinat und dem bei der Hydrierung entstehenden Produkt 1,4-Butandiol. Das Phänomen deutet sich zunächst durch eine defizitäre Kohlenstoffbilanz an, welche als Quotient aus dem Kohlenstoffgehalt des Eduktgasstroms zum Kohlenstoffgehalt des Produktgasstroms definiert ist (vergleiche Kapitel 5.3). Begleitet wird die Polymerbildung durch einen ansteigenden Druckverlust in der Anlage. Nach Abbruch des Versuches und Abkühlung der Anlage auf Raumtemperatur wurde im Katalysatorbett des Reaktors und in den sich anschließenden Leitungen eine teerartige Masse mit bräunlich-schwarzer Färbung gefunden. Interessant ist die Beobachtung, dass dabei immer ähnliche Reaktionsbedingungen vorlagen: (1) hoher Reaktionsdruck, (2) niedrige Reaktionstemperatur und (3) relativ große Esterkonzentration im Zulauf.

Den folgenden Untersuchungen zur Vermeidung unerwünschter Polymerbildung lag die Hypothese zugrunde, dass die Bildung dieses Polymers durch Kondensation einer oder mehrerer Reaktionsspezies in den Poren des Katalysators begünstigt oder sogar ausgelöst wird. Deshalb wurden für die beteiligten Stoffe zunächst die Sättigungsdampfdrücke bestimmt, und anschließend im interessanten Druck- und Temperaturbereich die Esterkonzentrationen im Zulauf berechnet, bei denen der Partialdruck einer Spezies den entsprechenden Sättigungsdampfdruck erreicht.

4.2 Berechnungen der erforderlichen Verdünnungen

Zunächst wurden für alle in wesentlichen Mengen an der Reaktion beteiligten Substanzen die Dampfdruckkurven ermittelt. Der Zusammenhang zwischen Sättigungsdampfdruck einer reinen Komponente i und der Temperatur kann mit der Antoine-Gleichung beschrieben werden.

$$\log_{10}\left(\frac{p^*}{\text{mbar}}\right) = A - \left(\frac{B}{T/\text{K} + C}\right) \quad (4.1)$$

mit p^* Sättigungsdampfdruck über ebener Flüssigkeitsoberfläche in mbar
 A, B, C Antoinekonstanten

Die entsprechenden Antoineparameter wurden verschiedenen Literaturquellen entnommen und sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tab. 4.1: Antoinekonstanten der an der Reaktion beteiligten Substanzen.

Spezies	Antoinekonstanten			Referenz
	A	B	C	
Dimethylsuccinat (DMS)	10,50956	4994,685	194,849	(Vogel, 1934)
γ -Butyrolacton (GBL)	11,18937	5483,764	193,404	(Dykyi et al., 1984)
1,4-Butandiol (BDO)	8,53422	2292,100	-86,690	(Dykyi et al., 1979)
Tetrahydrofuran (THF)	7,12118	1202,942	-46,818	(Scott, 1970)
Methanol (MeOH)	8,15853	1569,613	-34,846	(Ambrose et al., 1975)

Für die Substanz Dimethylmaleat, das Edukt der Hydrierungsreaktion, konnten in der Literatur keine Angaben bezüglich des Sättigungsdampfdruckes gefunden werden. Aus diesem Grund wurden die gleichen Werte wie für Dimethylsuccinat verwendet. Dies sollte eine vertretbare Vorgehensweise sein, da die Stoffe ähnliche Siedepunkte besitzen: 473,2 K für Dimethylsuccinat und 477,7 K für Dimethylmaleat. Die in den jeweiligen Referenzen beschriebenen Sättigungsdampfdrücke bzw. die mit den gegebenen Antoinekonstanten berechneten Dampfdruckkurven der genannten Reaktionsspezies sind in Abbildung 4.1 über der Temperatur aufgetragen.

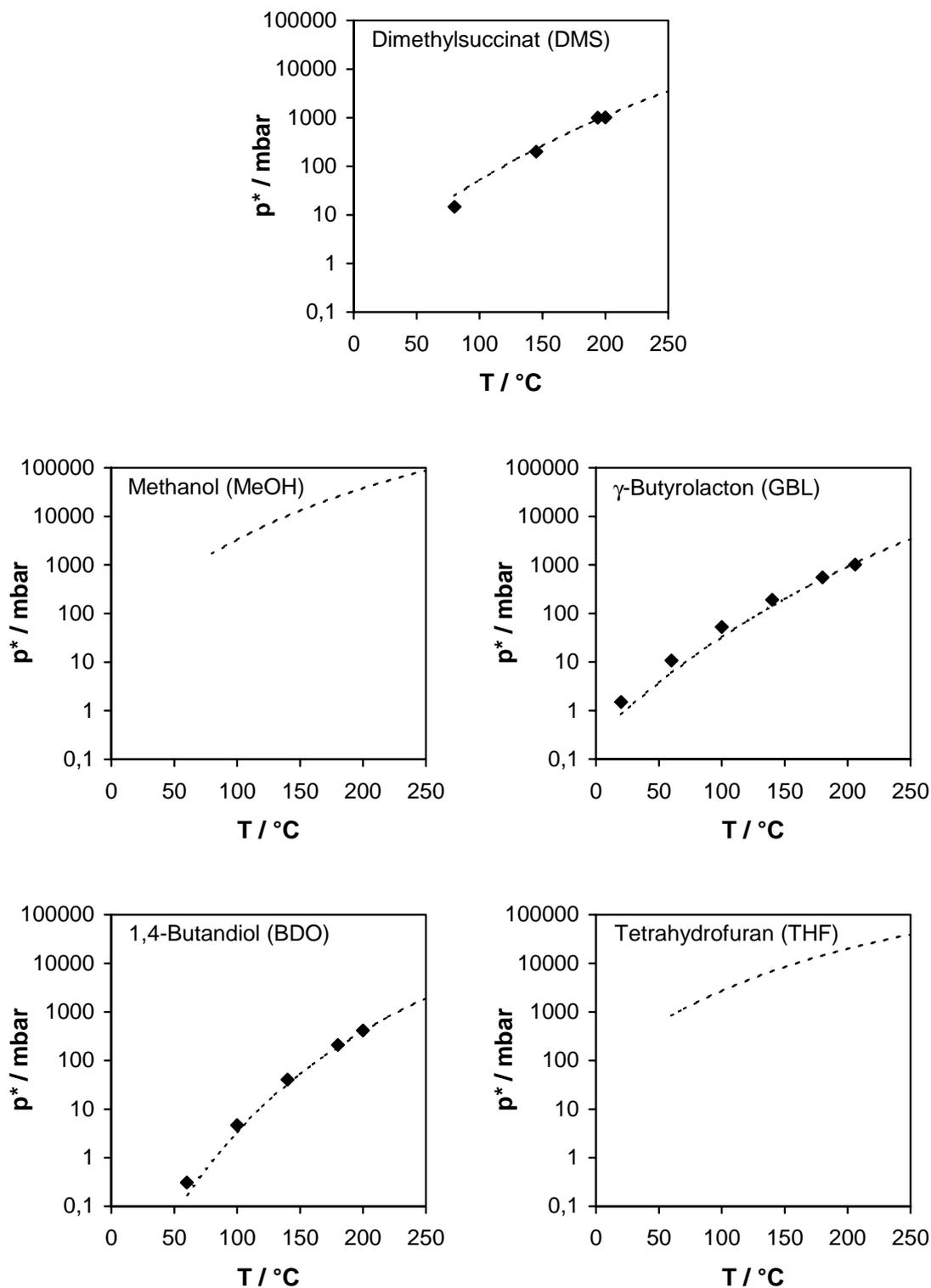


Abb. 4.1: Sättigungsdampfdruck als Funktion der Temperatur für unterschiedliche Reaktionspezies. Symbole stellen einzelne Dampfdruckwerte dar, Linien sind mit Antoinekonstanten berechnet.

Anhand der Kurven ist zu erkennen, dass die Dampfdrücke für Methanol und Tetrahydrofuran um mindestens eine Größenordnung größer sind als die der anderen Stoffe. Damit ist eine Kondensation dieser Reaktionsspezies relativ gering und in den weiteren Berechnungen wurden nur noch Dimethylsuccinat (DMS), γ -Butyrolacton (GBL) und 1,4-Butandiol (BDO) berücksichtigt.

Als nächster Schritt wurde für jede der drei Substanzen das molare Wasserstoff/Ester-Verhältnis im Zulauf ermittelt, bei dem der jeweilige Partialdruck einer Spezies sich dem entsprechenden Sättigungsdampfdruck annähert. Die Berechnungen wurden konservativ durchgeführt, d. h. für jede Substanz wurde der maximal erreichbare Stoffmengenanteil in Betracht gezogen. Für den Ester (DMS) ist dies der Stoffmengenanteil im Eduktstrom. Bei den Berechnungen für GBL und BDO wird vorausgesetzt, dass DMS vollständig umgesetzt und kein Tetrahydrofuran gebildet wird. Weiterhin wird angenommen, dass die Reaktion von GBL zu BDO (Gleichung 4.2) sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und die Produkte in den daraus resultierenden Stoffmengenanteilen vorliegen. Diese Annahme scheint gerechtfertigt, da das partielle thermodynamische Gleichgewicht bereits nach relativ kurzen Verweilzeiten erreicht wird (*Schlender, 2000*).



Die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante K_p für diese Reaktion lässt sich mit Gleichung 4.3 formulieren. Da Wasserstoff während der Reaktion immer in großem Überschuss vorliegt, wird sein Partialdruck näherungsweise mit dem Gesamtdruck im Reaktor gleichgesetzt ($p_{\text{H}_2} \approx p$).

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{BDO}}}{p^\circ} \right) \cdot \left(\frac{p^\circ}{p_{\text{GBL}}} \right) \cdot \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \quad (4.3)$$

mit p° Standarddruck ($p^\circ = 1,013 \text{ bar}$)

Weiterhin können die Partialdrücke der einzelnen Komponenten durch die jeweiligen Stoffmengenanteile x_i ersetzt werden. Damit vereinfacht sich K_p zu:

$$K_p = \left(\frac{x_{\text{BDO}}}{x_{\text{GBL}}} \right) \cdot \left(\frac{p^\circ}{p} \right)^2 \quad (4.4)$$

Für die Gleichgewichtsreaktion von GBL zu BDO wurden von *Schlender und Turek (1999)* Werte für K_p experimentell bestimmt. Sie berücksichtigten dabei Ergebnisse aus Messungen mit verschiedenen Ausgangsstoffen (DMM, GBL und BDO) und bei unterschiedlichen Drücken. In Abbildung 4.2 ist das Ergebnis dargestellt.

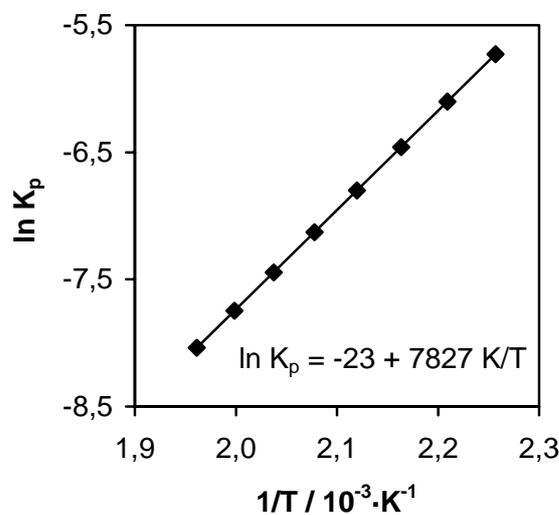


Abb. 4.2: Druckunabhängige Gleichgewichtskonstante als Funktion der reziproken Temperatur mit Bestimmungsgleichung nach Schlender (2000).

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und somit auch des Stoffmengenverhältnisses von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton kann durch die van't-Hoff-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4.5). Die Standardreaktionsenthalpie wurde zu $\Delta H_r^\ominus = -65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_r^\ominus}{R \cdot T^2} \quad (4.5)$$

mit ΔH_r^\ominus Standardreaktionsenthalpie in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Tab. 4.2: Für DMS, GBL bzw. BDO individuell berechnete molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf, bei denen Kondensation der jeweiligen Komponente auftreten kann (fettgedruckte Werte entsprechen dem jeweils höchsten Wert für ein Druck-Temperatur-Paar).

Dimethylsuccinat (DMS)							
p / bar	10	20	30	40	50	60	70
T / °C	molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf						
180	15	31	46	62	78	94	110
190	11	23	35	47	59	71	83
200	8	18	27	36	45	55	64
210	6	13	21	28	35	42	49
220	5	10	16	22	27	33	38
230	3	8	12	17	21	26	30
240	3	6	10	13	17	20	24
250	2	5	7	10	13	16	19

γ-Butyrolacton (GBL)							
p / bar	10	20	30	40	50	60	70
T / °C	molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf						
180	15	18	17	15	13	11	10
190	12	16	16	15	13	12	11
200	10	14	15	14	13	12	11
210	8	12	13	12	13	12	11
220	6	10	12	12	12	11	11
230	5	8	10	11	11	11	10
240	4	7	9	10	10	10	10
250	3	5	7	8	9	9	9

1,4-Butandiol (BDO)							
p / bar	10	20	30	40	50	60	70
T / °C	molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf						
180	13	60	118	177	235	292	347
190	7	34	73	113	153	193	231
200	4	20	44	72	100	128	156
210	3	11	27	46	66	86	106
220	3	7	17	29	43	58	72
230	3	4	10	19	29	39	50
240	3	3	6	12	19	26	34
250	3	3	4	8	12	18	23

Mit den so bestimmten maximalen Stoffmengenanteilen wurden die molaren Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf berechnet, bei denen während der Reaktion Kondensation von DMS, GBL bzw. BDO aufgrund des Erreichens des entsprechenden Sättigungsdampfdrucks einsetzen kann. Die erhaltenen Ergebnisse für die bei der Hydrierung von Dimethylmaleat reaktionstechnisch interessanten Temperaturen und Drücke sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Die Berechnungen zeigen, dass die Kondensation von GBL nur bei niedrigen Drücken auftreten kann. Bei Drücken höher als 10 bar sind DMS bzw. BDO ausschlaggebend bezüglich des einzustellenden H_2 /DMM-Verhältnisses. Wobei bei niedrigen Temperaturen BDO bzw. bei höheren Temperaturen DMS die kritische Komponente ist. Für Drücke von 60 bar oder höher ist die Kondensation von BDO im gesamten Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C am wahrscheinlichsten. In Tabelle 4.3 werden die berechneten Grenzverhältnisse abhängig von Druck und Temperatur zusammenfassend aufgelistet.

Tab. 4.3: Kombination der limitierenden molaren Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf, bei denen Kondensation eines Reaktanten möglich ist.

Limitierende Grenzwerte bezüglich Kondensation einer Reaktionsspezies							
p / bar	10	20	30	40	50	60	70
T / °C	molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse im Zulauf						
180	15	60	118	177	235	292	347
190	12	34	73	113	153	193	231
200	10	20	44	72	100	128	156
210	8	13	27	46	66	86	106
220	6	10	17	29	43	58	72
230	5	8	12	19	29	39	50
240	4	7	10	13	19	26	34
250	3	5	7	10	13	18	23

Zur Vermeidung des Auftretens von Kondensation einer Reaktionsspezies während der Hydrierung von Dimethylmaleat ist ein molares Wasserstoff/Ester-Verhältnis in der Zufuhr einzustellen, welches größer ist als der angegebene Wert für eine Druck-Temperatur-Bedingung. In Abbildung 4.3 sind die ermittelten Grenzverhältnisse noch einmal grafisch als Funktion der Reaktionstemperatur und des Reaktionsdrucks aufgetragen.

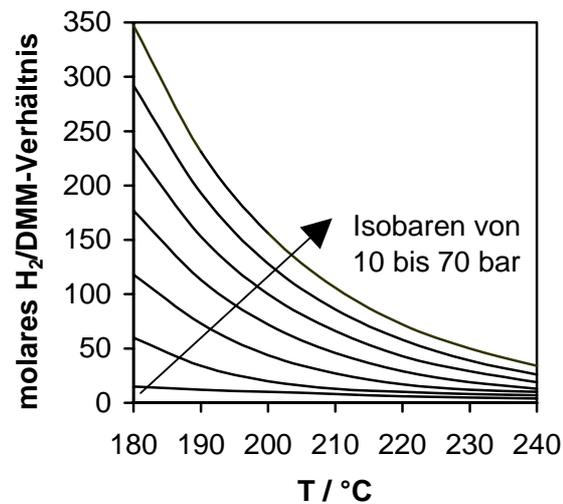


Abb. 4.3: Minimal erforderliche molare Wasserstoff/Ester-Verhältnisse zur Vermeidung von Kondensation einer Reaktionsspezies in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

4.3 Berücksichtigung spezifischer Katalysatoreigenschaften

In den bisherigen Berechnung der minimal erforderlichen molaren Wasserstoff/Ester-Verhältnisse wurde noch nicht der Effekt der Kapillarkondensation berücksichtigt, wie er in porösen Katalysatorsystemen auftreten kann. In den Poren des Katalysators ist der Sättigungsdampfdruck einer Spezies gegenüber dem Sättigungsdampfdruck der umgebenden Gasphase erniedrigt. So kann es innerhalb der Poren bereits zur Kondensation einer Komponente kommen, obwohl in der äußeren Gasphase der normale Sättigungsdampfdruck noch nicht erreicht ist. Da dieser Effekt von der Porenstruktur bzw. der Porengröße eines Katalysators bedingt wird, müssen diese Betrachtungen für jeden verwendeten Katalysator einzeln durchgeführt werden und können nicht verallgemeinert werden.

Zur Berechnung der Dampfdruckerniedrigung in den Poren des Katalysators wurde die Kelvin-Gleichung verwendet, wobei vereinfacht eine zylindrische Porengeometrie angenommen wird.

$$\frac{p^*}{p(\rho)} = \exp\left[\frac{2 \cdot \sigma_{L,V} \cdot V_{m,L}}{R \cdot T \cdot \rho}\right] \quad (4.6)$$

- mit p^* Sättigungsdampfdruck über ebener Flüssigkeitsoberfläche in mbar
 $p(\rho)$ Dampfdruck über gekrümmter Flüssigkeitsoberfläche in mbar
 ρ Krümmungsradius in nm
 $\sigma_{L,V}$ Oberflächenspannung in $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
 $V_{m,L}$ Molvolumen der Flüssigkeit in $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 R Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Für den in den katalytischen Messungen verwendeten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator mit der Zusammensetzung Cu/Zn/Al = 0,475/0,475/0,05 wurde mittels Quecksilberporosimetrie-Analyse (Micromeritics, Autopore III) ein mittlerer Porendurchmesser d_p von ca. 14,6 nm ermittelt. Aus diesem Grund wurden die Werte für den Krümmungsradius

zwischen $\rho = d_p = 14,6$ nm für eine benetzte Pore und $\rho = d_p/2 = 7,3$ nm für eine gefüllte Pore variiert. Da es schwierig ist, eine genaue Angabe über die Oberflächenspannung $\sigma_{L,V}$ der Reaktantenmischung zu machen, wurden Werte zwischen 0,01 und 0,12 N·m⁻¹ gewählt, wie sie typisch für kurzkettige Diole und Wasser sind. Weiterhin wurde das Molvolumen $V_{m,L}$ von 1,4-Butandiol ($V_{m,L} = 102,41 \cdot 10^{-6}$ m³·mol⁻¹) eingesetzt, da es sich hierbei, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, um die bezüglich Kondensation kritischste Komponente bei höheren Reaktionsdrücken handelt.

Maximale Dampfdruckerniedrigung in den Katalysatorporen erhält man für den höchsten Wert der Oberflächenspannung von $\sigma_{L,V} = 0,12$ N·m⁻¹ und für einen Krümmungsradius von $\rho = d_p/2 = 7,3$ nm bei einer gefüllten Pore. Die berechnete Verringerung des Sättigungsdampfdruckes lag zwischen 59 % bei 180 °C und 55 % bei 240 °C. Um die Auswirkung der Dampfdruckerniedrigung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.4 die molaren H₂/DMM-Verhältnisse zum einen ohne (durchgezogene Linien) und zum anderen mit (gestrichelte Linien) Berücksichtigung von Kapillarkondensation bei verschiedenen Drücken aufgetragen. Weiterhin sind in den Diagrammen experimentell untersuchte Betriebspunkte eingezeichnet, bei denen defizitäre Kohlenstoffbilanzen und ein Verkleben der Katalysatorschüttung beobachtet wurde (ausgefüllte Kreise) und bei denen ein sicherer Betrieb möglich war (offene Kreise).

Man sieht, dass sich die limitierenden molaren H₂/DMM-Verhältnisse bei Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung in den Katalysatorporen zu höheren Werten verschieben. Weiterhin ist zu erkennen, dass die experimentell untersuchten Betriebsbedingungen recht gut mit den Berechnungsergebnissen übereinstimmen. Damit ist es möglich, mit Hilfe des vorgestellten Modells unter Einbeziehung katalysatorspezifischer Daten sichere Betriebsbedingungen für die einstufige Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat auszuwählen. Ob eine Fahrweise mit den erforderlichen hohen Verdünnungen des Esters ein technisch bzw. wirtschaftlich Vorteil gegenüber der praktizierten, mehrstufigen Hydrierung ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Denkbare Verbesserungen liegen in der Entwicklung von Katalysatoren mit anderer Porenstruktur (z. B. Exdrudate), um das Auftreten von Porenkondensation möglichst auszuschließen. Auch eine Ausrichtung des Verfahrens auf das Zielprodukt Tetrahydrofuran, welches aufgrund seiner höheren Dampfdruckwerte bei wesentlich kleinerer

Eduktverdünnung hergestellt werden könnte, stellt eine interessante Alternative dar. Hierfür wäre die Verwendung von Katalysatoren mit mehr sauren Zentren notwendig (Müller, 2003).

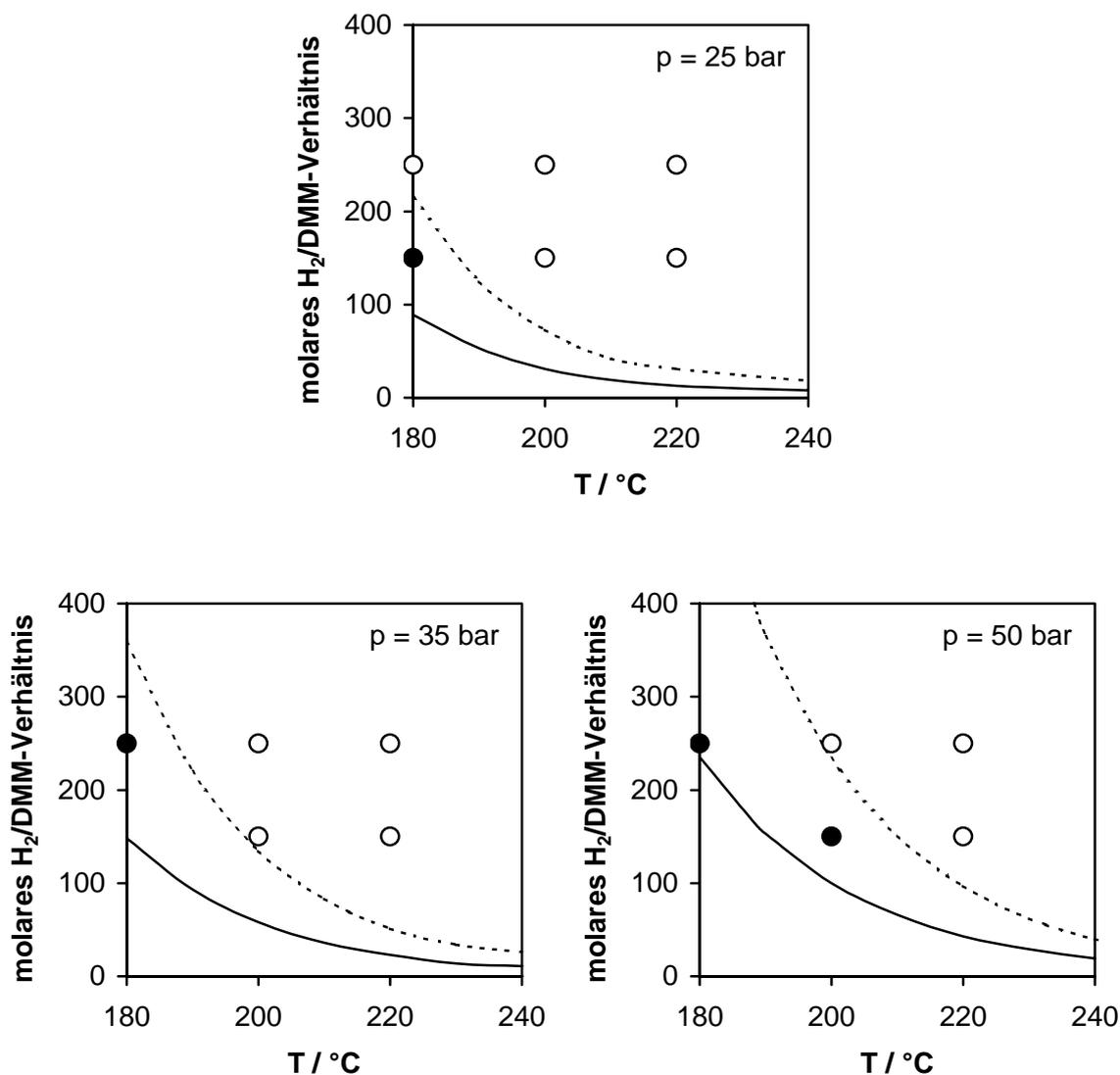


Abb. 4.4: Minimal erforderliche molare H₂/DMM-Verhältnisse zur Vermeidung von Kondensation einer Reaktionsspezies für 25, 35 und 50 bar bei einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche (durchgezogene Linie) und bei Berücksichtigung der Dampfdruckerniedrigung in einer gefüllten Pore (gestrichelte Linie). Versuchsbedingungen, bei denen Polymerbildung beobachtet wurde (ausgefüllte Kreise) und bei denen keine Probleme auftraten (offene Kreise).

KAPITEL 5

KINETISCHE EXPERIMENTE UND AUSWERTUNG

5.1 Beschreibung der Hydrierungsanlage

Abbildung 5.1 zeigt das Verfahrensfließbild der Versuchsanlage, in der die reaktionskinetischen Messungen durchgeführt wurden. Im Folgenden werden die einzelnen Anlagenteile und ihre Funktion erläutert.

Dosierung der Edukte

Wasserstoff (Reaktant und Trägergas für den Gaschromatographen), das Inertgas Helium und das Standardgas Stickstoff werden Druckflaschen entnommen und können mit Hilfe thermischer Massendurchflussregler (Bronkhorst, HI-TEC, F-201C) entsprechend den gewünschten Konzentrationen dosiert werden. Der bei Raumtemperatur flüssig vorliegende Reaktant Dimethylmaleat (DMM) wird in einem Edelstahldruckbehälter mit einem Volumen von 500 ml bereitgestellt. Um eine gleichmäßige Dosierung von DMM zu gewährleisten, wird der Vorratsbehälter mittels Heliumgas mit einem gegenüber dem Anlagendruck um ca. 5 bar erhöhten Druck beaufschlagt. Durch Verwendung von zwei parallel angeordneten thermischen Massendurchflussreglern für Flüssigkeiten kann die Menge an zudosiertem DMM in einem weiten Bereich variiert werden. Mit dem größeren Regler (Bronkhorst, HI-TEC, FA-11-0) können bis zu 15 g/h Flüssigkeit zudosiert werden, mit dem kleineren (Bronkhorst, HI-TEC, Liqui-(μ)-Flow) bis zu 1,5 g/h. An die Dosierung schließt sich eine Mischventil-Wärmetauscher-Einheit an (Bronkhorst, HI-TEC, W-002-119-P/W-100), worin der flüssige Reaktant im Wasserstoffstrom zerstäubt und vollständig verdampft wird (VD).

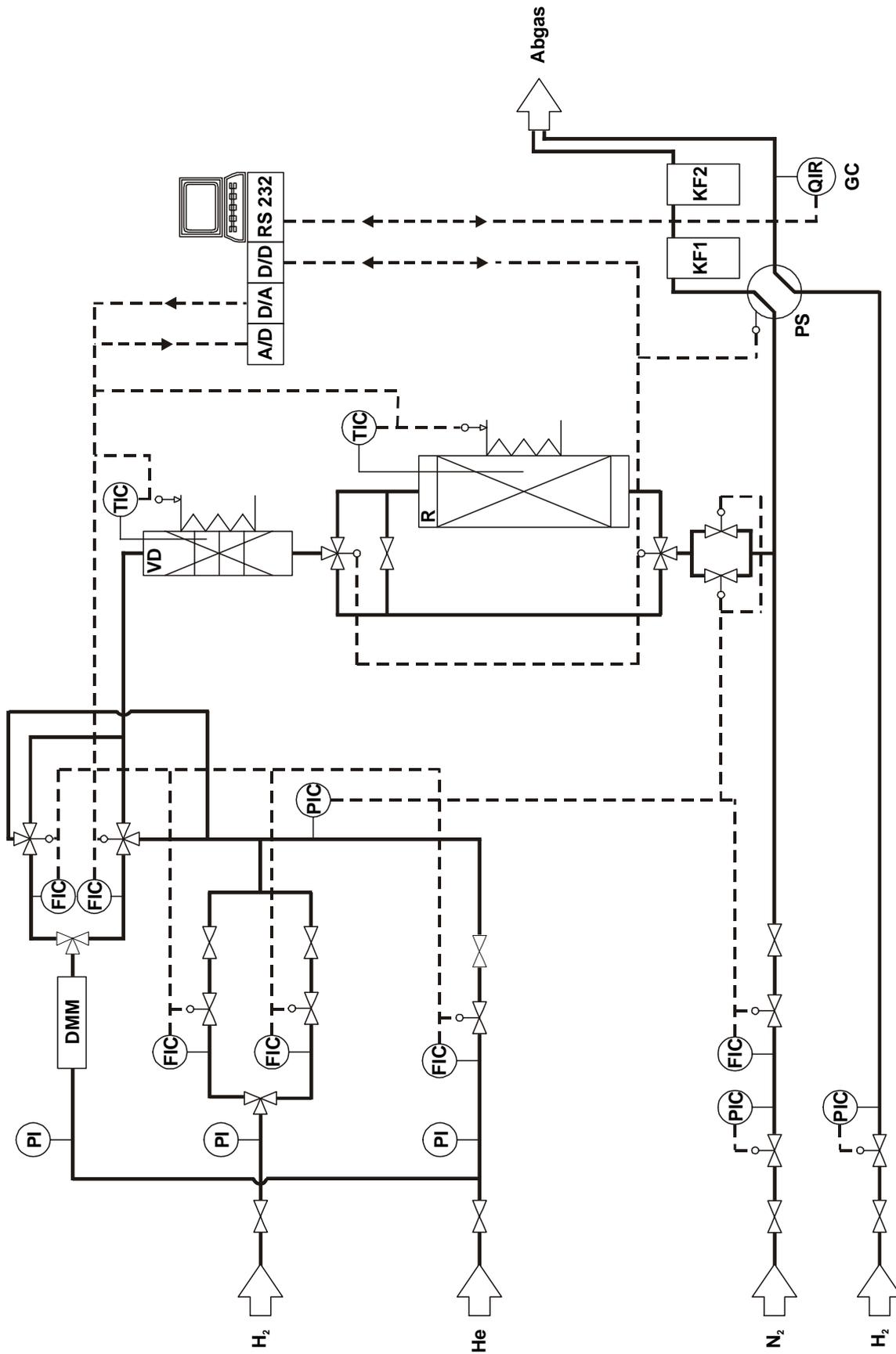


Abb. 5.1: Verfahrensfließbild der Hydrierungsanlage.

Druckregelung

Der Druck in der Anlage wird mit einem elektronischen Drucksensor (Bronkhorst, HI-TEC, P-502C) gemessen und kann mit zwei parallel angeordneten Nadelventilen (Kämmer, Typ 80157) geregelt werden. Die Ventile haben verschieden Sitzgrößen mit unterschiedlich großen Durchfluss-Kennwerten ($k_{VS,=}$ 0,000016 bzw. 0,00063). Mit den individuell ansteuerbaren Ventilen ist eine konstante Druckregelung in einem möglichst großen Druck- und Volumenstrombereich möglich.

Reaktor

Der integral betriebene Rohrreaktor (R) aus Edelstahl hat eine Länge von 270 mm, einen Außendurchmesser von 16 mm und einen Innendurchmesser von 13 bzw. 8 mm. Durch Verwendung unterschiedlicher Reaktorgrößen soll das Verhältnis von Partikelgröße zu Rohrdurchmesser bei Messungen mit unterschiedlichen Partikelfraktionen und Katalysatoreinwaagen möglichst konstant gehalten werden, um so eine ideale Kolbenströmung zu gewährleisten (siehe Anhang A.3). Der schematische Querschnitt eines befüllten Reaktors ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

Der Gasstrom wird von unten in den Reaktor eingeleitet und durchströmt zunächst eine Siliziumcarbid-Schüttung (SiC). Die SiC-Schüttung vor der eigentlichen Katalysatorschüttung dient zur Bildung einer annähernd idealen Kolbenströmung. Zudem wird der Gasstrom dabei auf Reaktionstemperatur erwärmt. Die Länge der Vorheizzone wird so gewählt, dass trotz unterschiedlicher Katalysatoreinwaagen eine Mindestlänge (Vorheizzone plus Katalysatorschüttung) von ca. 12 cm erreicht wird. Nach der SiC-Schüttung folgt die Katalysatorschüttung, die mit SiC im Volumenverhältnis 1:1 verdünnt ist. Durch die Verdünnung mit SiC soll eine lokale Temperaturerhöhung durch die stark exotherme Hydrierungsreaktion vermieden werden. SiC verteilt die entstehende Wärme aufgrund seiner guten Wärmeleitfähigkeit gleichmäßig über die Katalysatorschüttung. Die Glaswolle, die sich zwischen den unterschiedlichen Festbettschüttungen und am Anfang bzw. Ende des Reaktors befindet, dient dazu, die einzelnen Partikelschichten voneinander zu trennen und einen möglichen Austrag zu verhindern.

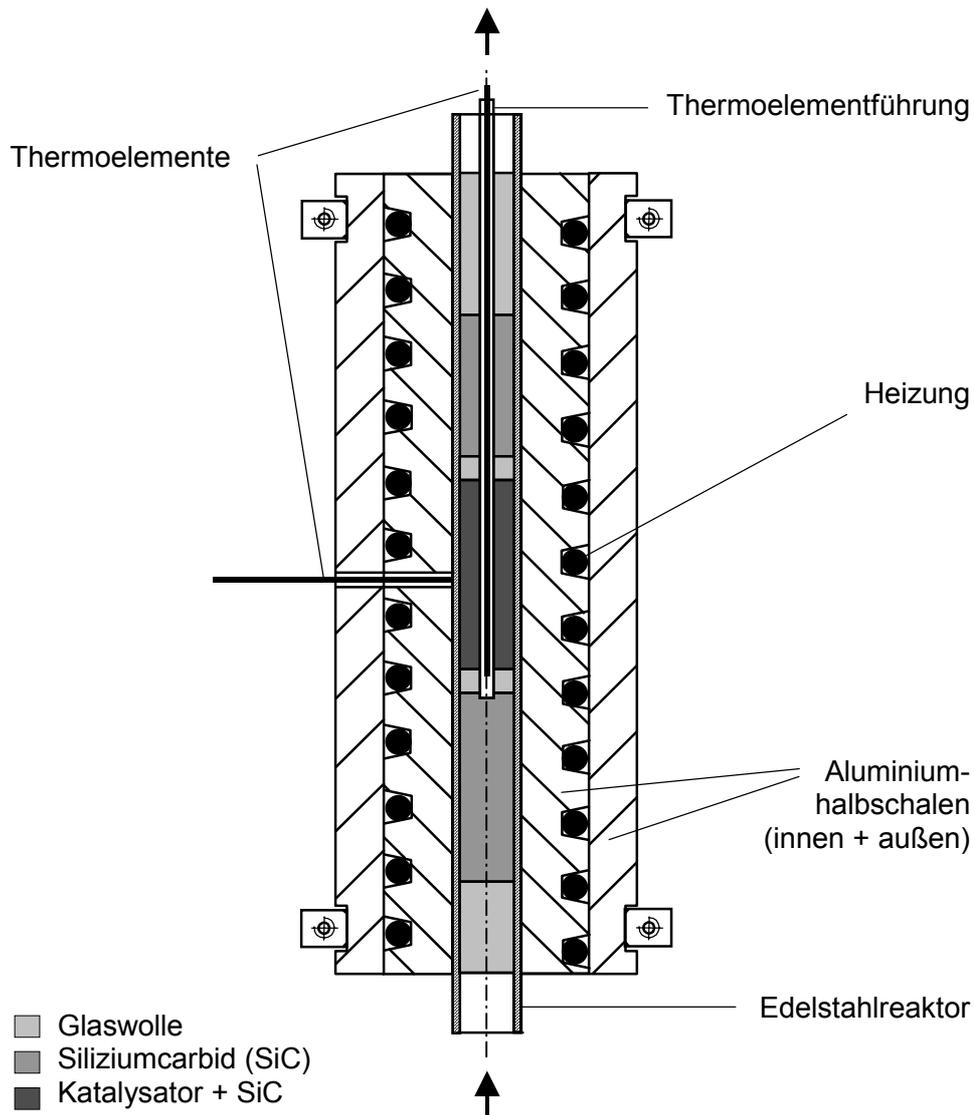


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Reaktors.

Der isotherm betriebene Rohrreaktor wird von zwei Aluminiumhalbschalen umschlossen, die mit einer umlaufenden Nut versehen sind, in der sich eine spiralförmige, elektrische Widerstandsheizung befindet. Zwei weitere, durch Klemmbügel verspannte Aluminiumhalbschalen umschließen und fixieren die inneren Halbschalen und die Heizung. Ein Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelement an der Reaktoraußenwand dient als Messglied für die Temperaturregelung. Die Temperatur in der Katalysatorschüttung kann mittels eines längs der Reaktorachse geführten Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelementes gemessen werden. Der Temperaturgradient zwischen Katalysatorschüttung und Reaktoraußenwand betrug bei allen Messungen zwischen 2 und 3 K.

Analytik

Das den Reaktor verlassende Produktgas wird auf Atmosphärendruck entspannt und mit dem für die Gaschromatographie benötigten Standardgas Stickstoff vermischt. Mit einem Probenschleifenventil (PS) (Valco, Typ A4-8UWT) kann dem Gasstrom eine Probe entnommen werden, um sie einem Gaschromatographen (GC) (Hewlett-Packard, 5890 Serie II) zur Analyse zuzuleiten. Dieser ist mit einer Kapillarsäule (WCOT Fused Silica, CP-Wax 52 CB), einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Integrator (Hewlett-Packard, 3396 Serie III) ausgestattet (siehe Anhang A.2). Zur Bestimmung der Eintrittskonzentration kann der Eduktgasstrom mit Hilfe von zwei 3-2-Wege-Ventilen um den Reaktor herumgeleitet (Bypass) und so der Analyse zugeführt werden.

Nach der Probenahme wird der Abgasstrom zum Auskondensieren organischer Komponenten durch zwei Kühlfallen geleitet. Die erste Kühlfalle (KF1) wird bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) betrieben, die zweite (KF2) ist mit Eiswasser auf 0 °C temperiert.

Zur Vermeidung von unerwünschter Kondensation von Edukten bzw. Produkten werden alle Anlagenkomponenten, wie Leitungen, Hähne und Ventile, zwischen Flüssigkeitsdosierung und der ersten Kühlfalle mit elektrischen Widerstandsheizungen auf ca. 200 °C beheizt.

Sicherheitstechnik

Zur Gewährleistung eines sicheren Betriebes der Versuchsanlage sind die mit Druck beaufschlagten Anlagenkomponenten mindestens bis zu einem maximalen Druck von 100 bar bei 25 °C und alle beheizten Anlagenteile mindestens bis zu einer maximalen Temperatur von 230 °C bei 50 bar ausgelegt. Als Dichtungsmaterialien werden im Mischventil Kalrez[®], in den 3-2-Wege-Ventilen Teflon[®] und sowohl im Druckregelungsventil als auch im Probenschleifenventil Graphit verwendet. Außer den genannten Dichtungsmaterialien bestehen die Anlagenkomponenten aus Edelstahl (V2A). Im gesamten Temperatur- und Druckbereich ist somit Beständigkeit der verwendeten Materialien gegenüber den Edukten bzw. Produkten gewährleistet.

Die gesamte Versuchsanlage befindet sich in einem Gehäuse mit Abzug. Dies verhindert im Falle einer Leckage eine Anreicherung von Wasserstoff und minimiert die hiermit verbundene Explosionsgefahr. Zusätzlich wird die Umgebung der Versuchsanlage mit Hilfe eines Wasserstoffsensors (Auer, Ex-Alarm ED 098) überwacht. Sobald der Messkopf eine Wasserstoffkonzentration von 10 % der unteren Zündgrenze registriert, wird die Wasserstoffzufuhr zur Anlage mittels eines Magnetventils unterbrochen. Die Wasserstoffzufuhr wird auch unterbrochen, wenn der Anlagendruck den Sollwert um 10 bar überschreitet. Steigt der Anlagendruck auf über 60 bar, öffnet ein Überströmventil, und das Gas kann über eine Abgasleitung entweichen.

5.2 Versuchsdurchführung und Reaktionsbedingungen

Zur Durchführung der kinetischen Messungen wird der Reaktor in der in Kapitel 5.1 beschriebenen Weise mit Katalysatorvorläufer befüllt und in die Anlage eingebaut. Zur Überprüfung der Dichtigkeit wird die gesamte Anlage mit Helium geflutet und der Anlagendruck auf ein um ca. 10 bar höheres Niveau als der spätere Reaktionsdruck gebracht. Danach wird die Heliumatmosphäre auf Umgebungsdruck entspannt.

Katalysatoraktivierung

Zur Aktivierung des Katalysators wird das Kupfer(II)-oxid des Katalysatorvorläufers entsprechend Gleichung 5.1 zu Kupfer reduziert.



Die Reduktion wird bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der Katalysatorvorläufer wird mit Helium überströmt und auf 140 °C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur eine halbe Stunde gehalten wurde, wird Wasserstoff zudosiert. Die Temperatur wird dann stetig bis auf 240 °C erhöht. Danach wird diese Temperatur gehalten und die Wasserstoffkonzentration erhöht, bis nur noch reiner Wasserstoff den Katalysator überströmt. Die exakten Bedingungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. ZnO und Al₂O₃ werden unter diesen Bedingungen nicht reduziert. Befindet sich reduzierter Katalysator im Reaktor, wird dieser permanent mit Wasserstoff überströmt, um eine Reoxidation des metallischen Kupfers auszuschließen.

Tab. 5.1: Bedingungen für die *in situ* Reduktion des CuO im Katalysator.

	$\frac{\dot{V}_{\text{Ges}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{He}}}{\text{Vol.} - \%}$	$\frac{c_{\text{H}_2}}{\text{Vol.} - \%}$	$\frac{\Delta T \cdot t^{-1}}{\text{K} \cdot \text{h}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{°C}}$	$\frac{t_{\text{H}}}{\text{h}}$
1.	100	100	0	100	140	0,5
2.	300	97	3	20	240	0,5
3.	300	75	25	–	240	0,25
4.	300	50	50	–	240	0,25
5.	300	25	75	–	240	0,25
6.	300	0	100	–	240	0,5

Kinetische Messungen

Ist der Katalysator reduziert und befindet sich die Katalysatorschüttung auf Reaktionstemperatur, wird der Druck aufgebaut, bei dem die Messung stattfinden soll. Hierzu wird der gewünschte Wasserstoffvolumenstrom eingestellt, das Absperrventil zwischen Reaktor und Bypass für den notwendigen Druckausgleich geöffnet und mit Hilfe der Druckregelung der Arbeitsdruck aufgebaut. Danach wird das Absperrventil wieder geschlossen und flüssiges Dimethylmaleat zudosiert. Weiterhin beginnt man mit der Zugabe des Standardgases Stickstoff vor dem Probenentnahmeventil.

Die Reaktanten werden zunächst durch die Bypassleitung der Analytik zugeführt. Zur Bestimmung der Eintrittskonzentration des Reaktantengemisches werden im Intervall von ca. 20 min (Dauer einer vollständigen GC-Analyse) dem Gasstrom Proben entnommen. Entspricht die Eintrittskonzentration dem gewünschten Wert und ist diese über den Verlauf von vier GC-Analysen stationär, wird das Gasgemisch durch den Reaktor geleitet und mit der Messung begonnen. Sobald ein stationärer Zustand erreicht wird (nach mehreren Stunden), bzw. sich die Zusammensetzung des Produktstroms während eines Zeitraums von ca. 1,5 h (entspricht vier GC-Analysen) nicht geändert hat, ist ein Versuch beendet. Zur Kontrolle wird nach jedem Versuch nochmals die Eingangskonzentration des Eduktgasstroms bestimmt, bevor neue Reaktionsbedingungen eingestellt werden und eine weitere Messung gestartet wird. In Tabelle 5.2 sind die eingestellten Versuchsbedingungen zusammengefasst.

Tab. 5.2: Übersicht der eingestellten Reaktionsbedingungen.

Reaktortemperatur	180 / 200 / 220 / 240 °C
Reaktionsdruck	10 / 25 / 35 / 50 bar
Gesamtkatalysatormasse	0,5 / 1,0 / 2,0 / 4,0 g
H ₂ -Volumenstrom (NTP)	250 - 1000 ml·min ⁻¹
N ₂ -Volumenstrom (NTP)	1,3 - 26 ml·min ⁻¹
Edukt(DMM)-Massenstrom	0,4 - 8,6 g·h ⁻¹
molares Verhältnis H ₂ /DMM	45 / 150 / 250

5.3 Versuchsauswertung

Die Analyse des die Anlage verlassenden Gasstromes erfolgte mit einem Gaschromatographen (siehe Anhang A.2). Mit Hilfe eines daran angeschlossenen Integrators wurde der zeitliche Verlauf des vom Detektor erzeugten Spannungssignals aufgezeichnet und integriert. Dabei ist die vom Integrator zu einer bestimmten Retentionszeit ermittelte Peakfläche F_i proportional zu der in den Gaschromatographen eingespülten Konzentration c_i einer Komponente i .

$$F_i \sim c_i \quad (5.2)$$

Für die weitere Auswertung müssen die gemessenen Flächenanteile mit der relativen Empfindlichkeit bezüglich einer individuellen Spezies gewichtet werden. Aus diesem Grund wurde für jede detektierte Komponente i ein Korrekturfaktor q_i bestimmt, der auf die entsprechende Fläche des Standardgases Stickstoff bezogen ist.

$$\frac{F_i}{F_{N_2}} = q_i \cdot \frac{c_i}{c_{N_2}} \quad (5.3)$$

Das Konzentrationsverhältnis kann durch das entsprechende Verhältnis der Stoffmengenströme ersetzt werden. Daraus ergibt sich für den Stoffmengenstrom der Komponente i :

$$\dot{N}_i = \frac{\dot{N}_{N_2}}{q_i} \cdot \frac{F_i}{F_{N_2}} \quad (5.4)$$

Als relatives Konzentrationsmaß dient der Stoffmengenanteil x_i , wobei der im Überschuss vorliegende Wasserstoff nicht berücksichtigt wird.

$$x_i = \frac{\dot{N}_i}{\sum_i \dot{N}_i} \quad (5.5)$$

Mit Hilfe des bekannten Stoffmengenstromes des Ausgangstoffes i am Reaktoreingang kann eine Kohlenstoffbilanz durchgeführt werden, die für $Y_C = 1$ exakt erfüllt ist.

$$Y_C = \frac{\sum_i \dot{N}_i \cdot \varepsilon_i}{\dot{N}_{i,\text{ein}} \cdot \varepsilon_i} \quad (5.6)$$

mit ε_i Anzahl der Kohlenstoffatome in Molekül i

Im betrachteten offenen Reaktionssystem wird die chemische Umsetzung mit Hilfe integraler Größen beschrieben. Diese erhält man aus einer Stoffbilanz im stationären Zustand für den Bilanzraum um den Rohrreaktor (Abbildung 5.3).



Abb. 5.3: Darstellung des Bilanzraums um den Rohrreaktor.

Beim Einsatz von Dimethylmaleat (DMM) als Edukt zeigte sich, dass dieser mit geringen Mengen an Dimethylfumerat (DMF), ein Isomeres von DMM, bei dem die Endgruppen entgegengesetzt um die Doppelbindung angeordnet sind, und Dimethylsuccinat (DMS) verunreinigt ist. Außerdem läuft die Hydrierung der Doppelbindung von DMM und DMF so schnell ab, dass sie bei allen Messungen vollständig zu DMS umgesetzt werden und nicht mehr im Produktgas nachweisbar sind (*Schlender, 2000*). Daher wird als Maß für die katalytische Aktivität der Katalysatoren der Umsatz von Dimethylsuccinat X_{DMS} herangezogen.

$$X_{\text{DMS}} = \frac{\sum \dot{N}_{\text{Ester, ein}} - \dot{N}_{\text{DMS, aus}}}{\sum \dot{N}_{\text{Ester, ein}}} \quad (5.7)$$

Die Reaktorselectivität einer Komponente i bezogen auf DMS wird anhand der Stoffmengenströme und des stöchiometrischen Koeffizienten ν_i wie folgt definiert:

$${}^R S_{i,DMS} = \frac{v_{DMS}}{v_i} \cdot \frac{\dot{N}_{i,aus}}{\sum \dot{N}_{Ester,ein} - \dot{N}_{DMS,aus}} \quad (5.8)$$

Weiterhin wird eine modifizierte Verweilzeit bzw. Raumzeit t_{mod} eingeführt, die sich aus dem Verhältnis der eingewogenen Katalysatormasse m_{Kat} zu dem durch den Reaktor geleiteten Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen (T_R , p_R) ergibt.

$$t_{mod} = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}} \quad (5.9)$$

Der Volumenstrom kann dabei aufgrund des großen Wasserstoffüberschusses als konstant angesehen werden.

5.4 Modellierung der Reaktionskinetik

In diesem Kapitel wird auf die Vorgehensweise bei der formalkinetischen Beschreibung der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat mit Hilfe eines mathematischen Modells eingegangen. Hierbei wird der Bilanzraum "Reaktor" betrachtet. Bei diesem globalen Ansatz können und sollen keine mechanistischen Einzelheiten der chemischen Umwandlung betrachtet oder aufgeklärt werden, da diese nicht zur Auslegung eines technischen Prozesses notwendig sind. Ziel ist es, eine möglichst einfache qualitative und quantitative Beschreibung des beobachteten Reaktionsgeschehens zu entwickeln.

5.4.1 Reaktionsnetz und kinetische Ansätze

Aufbauend auf den Arbeiten von *Schlender (2001)* wurde zur Modellierung der Reaktionskinetik ein möglichst einfaches Reaktionsnetz aufgestellt. Das von ihm vorgeschlagene Reaktionsnetz wurde aufgrund der beobachteten Ergebnisse leicht abgewandelt, indem einige Reaktionspfade verändert oder weggelassen wurden. Wie in Abbildung 5.4 zu sehen, fungiert Dimethylsuccinat als Ausgangsstoff für die Modellierung.

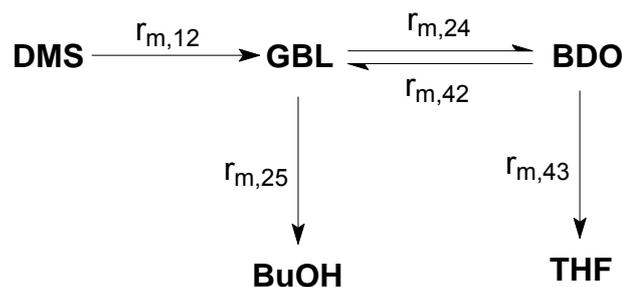
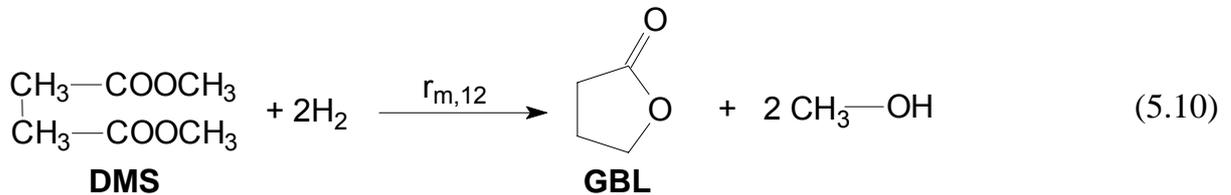


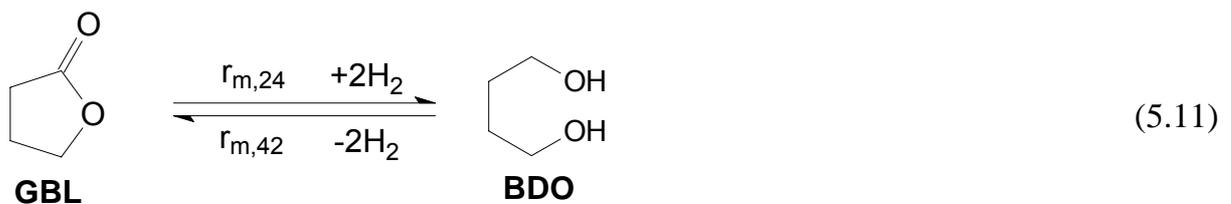
Abb. 5.4: Verwendetes Reaktionsnetz.

Die vorgelagerte Sättigung der Doppelbindung des Dimethylmaleats wird nicht berücksichtigt, da diese Reaktion bereits bei sehr kleinen Verweilzeiten vollständig abgeschlossen ist, und deswegen im untersuchten Verweilzeitbereich auch kein Dimethylmaleat im Produktgas analysiert werden konnte.

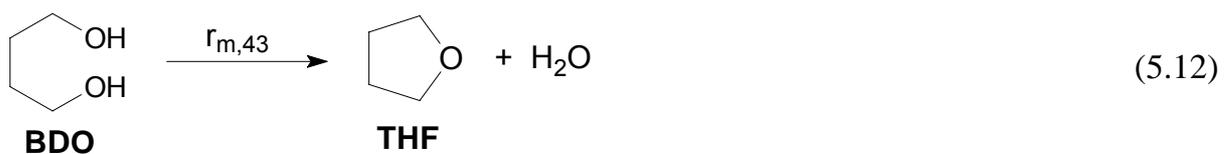
In einem ersten Schritt reagiert nun Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton (Reaktionspfad 12).



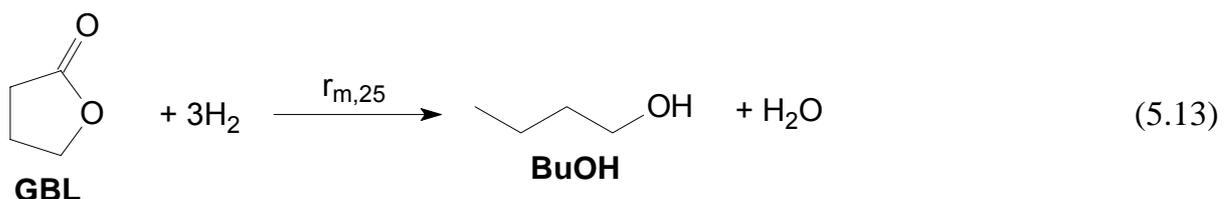
In einer Gleichgewichtsreaktion reagiert γ -Butyrolacton weiter zu 1,4-Butandiol. Zwischen diesen beiden Substanzen stellt sich ab einer hinreichend großen Verweilzeit das partielle thermodynamische Gleichgewicht ein (Reaktionspfade 24 und 42).



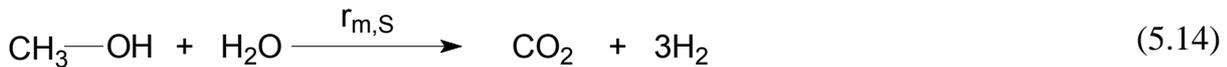
Im Gegensatz zum Reaktionsnetz von *Schlender (2001)* wird nun die Bildung von Tetrahydrofuran aus 1,4-Butandiol berücksichtigt (Reaktionspfad 43).



Weiterhin wird angenommen, dass aus γ -Butyrolacton auch das Nebenprodukt Butanol gebildet werden kann (Reaktionspfad 25).



Das zweite Nebenprodukt, Kohlendioxid, wird nach *Turek et al. (1994)* aus den bei den Reaktionen zu γ -Butyrolacton bzw. Tetrahydrofuran entstehenden Koppelprodukten Methanol bzw. Wasser gebildet (Reaktionspfad S).



Zur Modellierung der experimentell ermittelten Konzentrationsverläufe als Funktion der Verweilzeit müssen reaktionskinetische Ansätze für die einzelnen Reaktionspfade gewählt werden. Dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse bezogen, wie es bei heterogen katalysierten Reaktionen zweckmäßig ist.

$$r_{m,ij} = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{d\xi_{ij}}{dt} \quad (5.15)$$

mit $r_{m,ij}$ auf Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 ξ_{ij} Reaktionslaufzahl bezüglich Reaktionspfad ij in mol
 m_{Kat} Gesamtmasse des Katalysators in g

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit kinetischen Ansätzen erster Ordnung bezüglich des organischen Reaktionspartners beschrieben:

$$r_{m,ij} = k_{m,ij} \cdot c_i \quad (5.16)$$

$$r_{m,S} = k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.17)$$

mit $k_{m,ij}$ Geschwindigkeitskoeffizient bezogen auf die Katalysatormasse in $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
 c_i Konzentration der Komponente i in der umgebenden Gasphase in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

Da Wasserstoff stets in großem Überschuss vorhanden ist ($c_{\text{H}_2} \gg c_{\text{Ester}}$), wird er in den kinetischen Ansätzen nicht berücksichtigt (nullte Ordnung).

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{m,42}$ der Rückreaktion von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton kann mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung ersetzt werden:

$$K_x = \frac{k_{m,24}}{k_{m,42}} = \frac{x_{\text{BDO}}}{x_{\text{GBL}}} \quad (5.18)$$

5.4.2 Bestimmung der kinetischen Koeffizienten

Zunächst wird für jede Komponente i die Stoffbilanz innerhalb eines differentiellen Volumenelements dV des isotherm betriebenen Rohrreaktors aufgestellt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \bar{u}_0) + \text{div}(D_{i,\text{eff}} \cdot \text{grad} c_i) + \left(\sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \right) \cdot \frac{dm_{\text{Kat}}}{dV} \quad (5.19)$$

mit \bar{u}_0 Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$D_{i,\text{eff}}$ effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung
(berücksichtigt molekulare Diffusion und Dispersion) in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$v_{i,ij}$ stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion ij
(Edukte erhalten negative Vorzeichen)

Der für die Messungen eingesetzte Rohrreaktor kann als ideales Strömungsrohr mit Pfropfströmung angesehen werden (siehe Anhang A.3). Somit haben der Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr und der Vektor $\text{grad}(c_i)$ lediglich in axialer Richtung Beträge größer Null. Bei begründeter Vernachlässigung der Dispersion ergibt sich der in Abbildung 5.5 dargestellte Fall. Im stationären Zustand reduziert sich Gleichung 5.19 zu folgendem Ausdruck.

$$0 = -\frac{d(u_0 \cdot c_i)}{dz} + \left(\sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \right) \cdot \frac{dm_{\text{Kat}}}{dV} \quad (5.20)$$

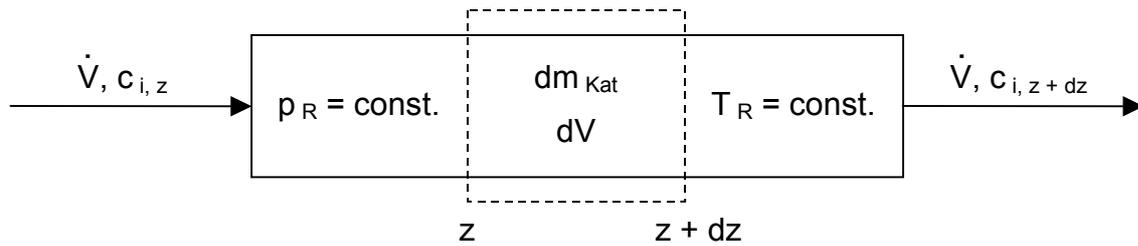


Abb. 5.5: Bilanzraum für ein differentielles Volumenelement des Rohrreaktors.

Weiterhin gelten nachstehende Beziehungen, die in Gleichung 5.20 eingesetzt werden können.

$$\dot{V} = u_0 \cdot S_{\text{Reak}} \quad (5.21)$$

$$dV = S_{\text{Reak}} \cdot dz \quad (5.22)$$

mit u_0 Leerrohrgeschwindigkeit in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

S_{Reak} Querschnittsfläche des Reaktors in cm^2

Damit erhält man für einen konstanten Volumenstrom durch den Reaktor folgenden Ausdruck.

$$\frac{dc_i}{dt_{\text{mod}}} = \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \quad (5.23)$$

Die Kopplung von Gleichung 5.23 mit den kinetischen Ansätzen (Gleichungen 5.16 und 5.17) und dem in Abbildung 5.4 vorgestellten Reaktionsnetz führt zu folgendem Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dc_{\text{DMS}}}{dt_{\text{mod}}} = -r_{m,12} = -k_{m,12} \cdot c_{\text{DMS}} \quad (5.24)$$

$$\frac{dc_{\text{MeOH}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,12} - r_{m,S} = 2 \cdot k_{m,12} \cdot c_{\text{DMS}} - k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.25)$$

$$\frac{dc_{\text{GBL}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,12} - r_{m,24} - r_{m,25} + r_{m,42} = k_{m,12} \cdot c_{\text{DMS}} - (k_{m,24} + k_{m,25}) \cdot c_{\text{GBL}} + k_{m,42} \cdot c_{\text{BDO}} \quad (5.26)$$

$$\frac{dc_{\text{BDO}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,24} - r_{m,42} - r_{m,43} = k_{m,24} \cdot c_{\text{GBL}} - (k_{m,42} + k_{m,43}) \cdot c_{\text{BDO}} \quad (5.27)$$

$$\frac{dc_{\text{THF}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,43} = k_{m,43} \cdot c_{\text{BDO}} \quad (5.28)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,25} + r_{m,43} - r_{m,S} = k_{m,25} \cdot c_{\text{GBL}} + k_{m,43} \cdot c_{\text{BDO}} - k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.29)$$

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,S} = k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.30)$$

$$\frac{dc_{\text{BuOH}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,25} = k_{m,25} \cdot c_{\text{GBL}} \quad (5.31)$$

Aufgrund der Vereinfachung, dass die Sättigung der Doppelbindung bei der Modellierung der Reaktionskinetik nicht berücksichtigt wird, sind die Anfangsbedingungen bei der modifizierten Verweilzeit von $t_{\text{mod}} = 0$ wie folgt festgelegt:

$$c_{\text{DMS,ein}} = c_{\text{DMM,ein}} = c_{\text{ein}} \quad (5.32)$$

$$c_{\text{GBL,ein}} = c_{\text{BDO,ein}} = c_{\text{THF,ein}} = c_{\text{BuOH,ein}} = c_{\text{MeOH,ein}} = c_{\text{H}_2\text{O,ein}} = c_{\text{CO}_2,\text{ein}} \quad (5.33)$$

Für die Lösung des Differentialgleichungssystems wird ein numerisches Verfahren verwendet. Zu Beginn der Berechnungen werden Startwerte für die kinetischen Parameter $k_{m,ij}$ vorgegeben. Zur Lösung wird ein Integrationsalgorithmus für sogenannte steife Differentialgleichungssysteme verwendet. Die Variation der kinetischen Parameter wird nach der Levenberg-Marquardt-Methode durchgeführt. Im Gegensatz zur Simplexmethode verwendet dieser Algorithmus neben den Funktionswerten auch die Ableitungen der zu minimierenden Funktion nach den Parametern, wodurch mit ihm ein deutlich verbessertes Konvergenzverhalten erreicht wird. Die kinetischen Parameter werden iterativ so lange variiert, bis die Zielfunktion ihr Minimum erreicht. Als Zielfunktion dient die Quadratsumme des Quotienten der Beträge der absoluten Differenzen von gemessenen und berechneten Konzentrationen geteilt durch die Standardabweichung σ_i .

$$\chi^2 = \sum \sum \left| \frac{c_{i,\text{mess}} - c_{i,\text{rech}}}{\sigma_i} \right|^2 \quad (5.34)$$

Die Standardabweichung σ_i der Messwerte wird empirisch abgeschätzt. Es wird angenommen, dass sie sich aus dem Produkt des Messwertes mit seiner relativen Messgenauigkeit und einem unteren Schwellenwert zusammensetzt. Diese Formel entspricht einem typischen Messfehler in der Konzentrationsbestimmung.

$$\sigma_i = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} + 0,1 \cdot c_{i,\text{mess}} \quad (5.35)$$

KAPITEL 6

ERGEBNISSE DER KINETISCHEN MESSUNGEN

6.1 Formalkinetische Beschreibung

In diesem Kapitel wird auf die Ergebnisse der formalkinetischen Beschreibung der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat mit Hilfe des in Kapitel 5.4 vorgestellten mathematischen Modells eingegangen. Wie bereits erwähnt, soll die Formalkinetik eine möglichst einfache qualitative und quantitative Beschreibung des beobachteten Reaktionsgeschehens wiedergeben. Sie soll und kann keinen Aufschluss über den chemischen Mechanismus der ablaufenden Reaktionen liefern. Ziel ist es, mit den ermittelten kinetischen Daten die Auslegung eines technischen Prozesses zu ermöglichen.

In Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 sind typische Ergebnisse der Hydrierung von Dimethylmaleat dargestellt. Die zugrundeliegenden Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C und einem Reaktordruck von 25 bar durchgeführt. Das am Reaktoreingang vorliegende molare Verhältnis von Wasserstoff zu Dimethylmaleat betrug 150, was bei den gegebenen Bedingungen einer Estereingangskonzentration von $c_{\text{DMM}} = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht. In den Diagrammen entsprechen die Symbole den experimentell ermittelten Messwerten. Die abgebildeten Kurvenverläufe wurden mit Hilfe der in Kapitel 5.4 vorgestellten mathematischen Modellierung generiert. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und mathematischer Beschreibung. Das vorgeschlagene Reaktionsnetz (Abbildung 6.3) mit kinetischen Ansätzen erster Ordnung bezogen auf die kohlenstoffhaltigen Reaktionsspezies scheint somit gut für die formalkinetische Beschreibung der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat geeignet zu sein.

Das linke Diagramm von Abbildung 6.1 zeigt die Stoffmengenanteile als Funktion der modifizierten Verweilzeit. Dargestellt sind die Verläufe von Dimethylsuccinat (DMS), und der Hauptprodukte γ -Butyrolacton (GBL), 1,4-Butandiol (BDO) und Tetrahydrofuran (THF). Zudem wird der Konzentrationsverlauf des Koppelprodukts Methanol (MeOH) wiedergegeben, von dem bei der Reaktion von DMS zu GBL der doppelte Formelumsatz bezüglich des reagierenden Kohlenwasserstoffes freigesetzt wird. Bei diesen Reaktionsbedingungen wurde ein DMS-Umsatz von 95 % erreicht. Die Konzentrationsverläufe von GBL und BDO sind typisch für Zwischenprodukte. Zunächst steigen beide Kurven steil an und nähern sich einem maximalen Niveau, um bei höheren Verweilzeiten und verstärkter THF-Bildung wieder leicht abzufallen. Der Stoffmengenanteil von THF, dem Endprodukt der untersuchten Reaktion, steigt nur langsam an und erreicht bei der größten Verweilzeit sein Maximum.

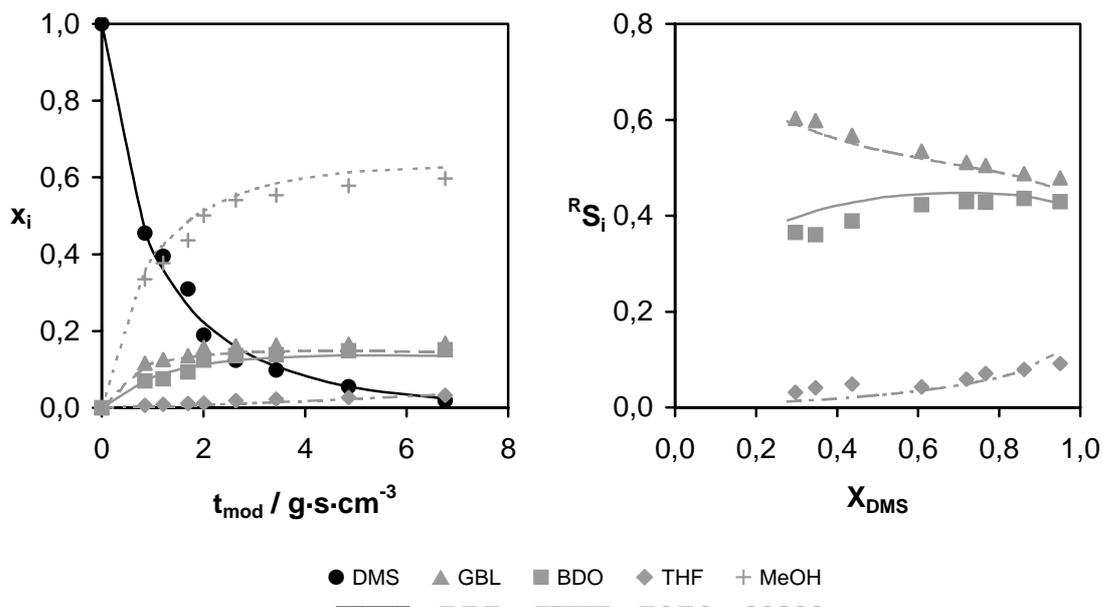


Abb. 6.1: Stoffmengenanteile von DMS und der Hauptprodukte über der modifizierten Verweilzeit (links) und Selektivitäten der Wertprodukte über dem Umsatz (rechts). Gemessene (Symbole) und berechnete (Kurven) Werte. $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $H_2/\text{DMM} = 150$.

Die im rechten Diagramm von Abbildung 6.1 aufgetragenen Reaktorselectivitäten der Hauptprodukte über dem Umsatz bestätigen dieses Ergebnis. Das Primärprodukt der Esterhydrierung ist γ -Butyrolacton. Extrapoliert man die Reaktorselectivität für einen Umsatz gegen Null, erhält man die Kornselectivität, welche für das Produkt GBL dem

Wert 1 entspricht. Bei steigendem Umsatz fällt die GBL-Selektivität zu Gunsten der Folgeprodukte 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran ab. Eine Besonderheit der untersuchten Reaktion ist die Gleichgewichtsreaktion zwischen GBL und BDO. Diese bestimmt, abhängig von Druck und Temperatur, die zu erwartende Produktverteilung dieser beiden Spezies. Bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 25 bar beträgt das thermodynamische molare Verhältnis von BDO zu GBL gleich 0,95. Experimentell wurde ein Wert von 0,90 erreicht, was als eine recht gute Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht zu deuten ist. Eine detailliertere Betrachtung des Gleichgewichtes folgt später in diesem Kapitel. Für das Zielprodukt BDO wird unter diesen Reaktionsbedingungen bei einem Umsatz von 86 % eine maximale Selektivität von ca. 44 % erreicht, was einer Ausbeute von 38 % entspricht.

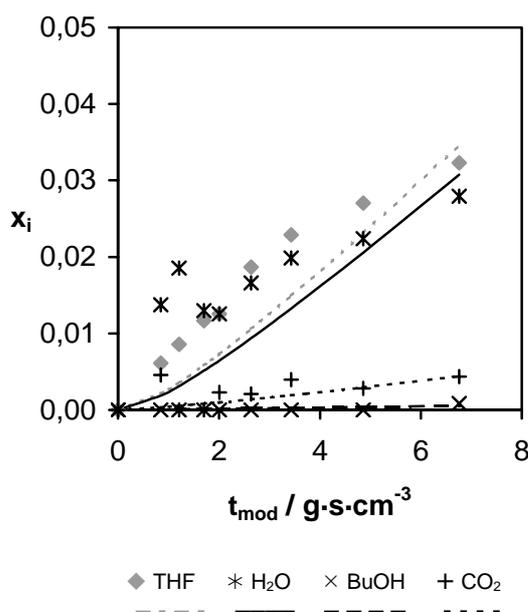


Abb. 6.2: Stoffmengenanteile von THF und der Nebenprodukte über der modifizierten Verweilzeit. Gemessene (Symbole) und berechnete (Kurven) Werte. $T = 200 \text{ °C}$, $p = 25 \text{ bar}$, $H_2/\text{DMM} = 150$.

Die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte für die Hydrierung von Dimethylmaleat bei 200 °C, 25 bar und einem Wasserstoff/Ester-Verhältnis von 150 sind in Abbildung 6.2 in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Zusätzlich wurden die Messergebnisse für Tetrahydrofuran eingefügt, da diese mit der gebildeten Menge an Wasser korrelieren sollten, da H₂O bei der Reaktion von BDO zu THF als Koppel-

produkt abgespalten wird. Man kann sehen, dass trotz leicht streuender Messwerte, insbesondere für Wasser, eine recht gute Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe von THF und H₂O bestimmt wurde. Der etwas flachere Verlauf der H₂O-Kurve im Bereich höherer Verweilzeiten korreliert mit der einsetzenden Bildung des unerwünschten Nebenproduktes CO₂, welches aus Wasser und Methanol gebildet wird. In einer weiteren Nebenreaktion entsteht in sehr geringen Mengen das Produkt Butanol unter Wasserabspaltung aus γ -Butyrolacton. Für beide Nebenprodukte liegen die maximal bestimmten Stoffmengenanteile weit unter 0,5 %. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat eine geeignete Syntheseroute für die Herstellung der Wertprodukte GBL, BDO und THF mit geringer Nebenproduktbildung darstellt.

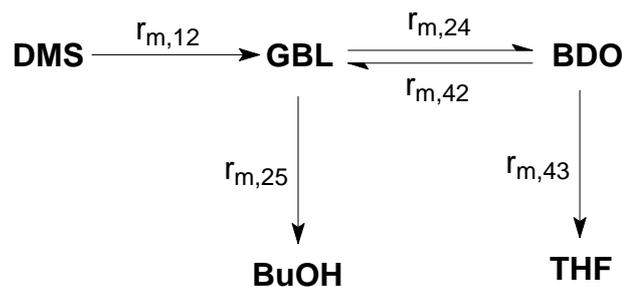


Abb. 6.3: Reaktionsnetz der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat bzw. -succinat.

Die bei der kinetischen Modellierung der Messergebnisse bei einer Temperatur von 200 °C, einem Druck von 25 bar und mit einem molaren H₂/Ester-Verhältnis von 150 berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Aus der mathematischen Beschreibung ergibt sich, dass die Reaktion von Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat darstellt. Der kinetische Koeffizient ($k_{m,12} = 0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ist etwa um den Faktor sieben kleiner als der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion von GBL zu 1,4-Butandiol ($k_{m,24} = 2,82 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Der relativ große Wert von $k_{m,24}$ erklärt, dass bei hinreichend großer Verweilzeit das thermodynamische Gleichgewicht von BDO zu GBL im Experiment nahezu erreicht wurde.

Tab. 6.1: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten und zugehörige Standardabweichung für Messungen bei 200 °C, 25 bar und $H_2/DMM = 150$.

200°C 25bar $H_2/DMM=150$
$k_{m,12} = 0,41 \pm 0,02$
$k_{m,24} = 2,82 \pm 1,77$
$k_{m,42} = 2,95 \pm 1,77$
$k_{m,43} = 0,05 \pm 0,004$
$k_{m,25} = 0,0007 \pm 0,0009$
$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0003$
$k_{m,ij}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Da bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen ($T = 200$ °C, $p = 25$ bar) das Stoffmengenverhältnis BDO/GBL im thermodynamischen Gleichgewicht nahezu 1 ist, besitzt die Rückreaktion von BDO zu GBL einen etwa gleich großen kinetischen Koeffizienten mit $k_{m,42} = 2,95 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die Reaktion von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran ($k_{m,43} = 0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) läuft dagegen langsamer ab, womit sich die niedrige Selektivität zu THF erklären lässt. Die Nebenreaktionen sind mit sehr kleinen Geschwindigkeitskoeffizienten von $k_{m,25} = 0,0007 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Reaktion von γ -Butyrolacton zu Butanol bzw. $k_{m,S} = 0,002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für die Bildung von Kohlendioxid nicht sehr ausgeprägt.

6.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren zu diskutieren, sollen die Messungen bei Temperaturen von $T = 180, 200$ und 220 °C und einem konstanten Druck von 25 bar betrachtet werden. Um die Gefahr von Porenkondensation bei der niedrigsten Temperatur von 180 °C auszuschließen, wurde in allen Versuchen ein konstantes Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu DMM von 250 im Zulauf eingestellt. Erwartungsgemäß soll die Katalysatoraktivität und damit der Umsatz mit zunehmender Temperatur steigen. Diese Annahme wird mit den in Abbildung 6.4 dargestellten Ergebnissen bestätigt. Aufgetragen sind die bei den bereits genannten Reaktionsbedingungen gemessenen und berechneten Umsätze von DMS als Funktion der modifizierten Verweilzeit.

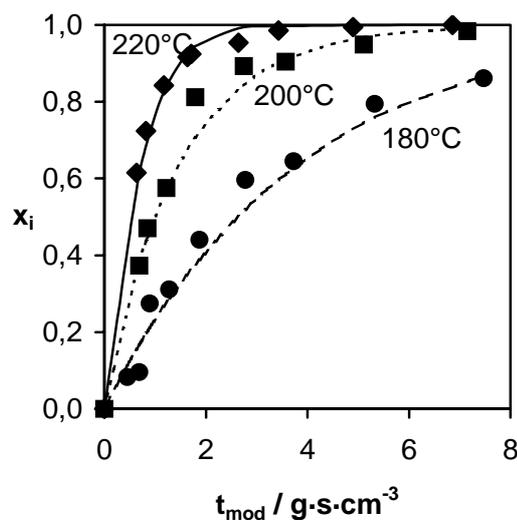


Abb. 6.4: Gemessene (Symbole) und modellierte (Kurven) DMS-Umsätze in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit bei $p = 25$ bar und $H_2/\text{DMM} = 250$ sowie Temperaturen von $T = 180$ °C (Kreise/gestrichelt), 200 °C (Quadrate, gepunktet) 220 °C (Rauten, durchgezogen).

Für die höchste Temperatur von 220 °C stellt sich schon nach einer modifizierten Verweilzeit von ca. $3,5 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ein vollständiger Umsatz von DMS ein. Bei 200 °C wird dies bei etwa der doppelten Verweilzeit von $t_{\text{mod}} = 7,0 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ erreicht. Bei der Messreihe mit einer Reaktionstemperatur von 180 °C wird bei der längsten gemessenen Verweilzeit von $7,5 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ Dimethylsuccinat zu ca. 86 % umgesetzt.

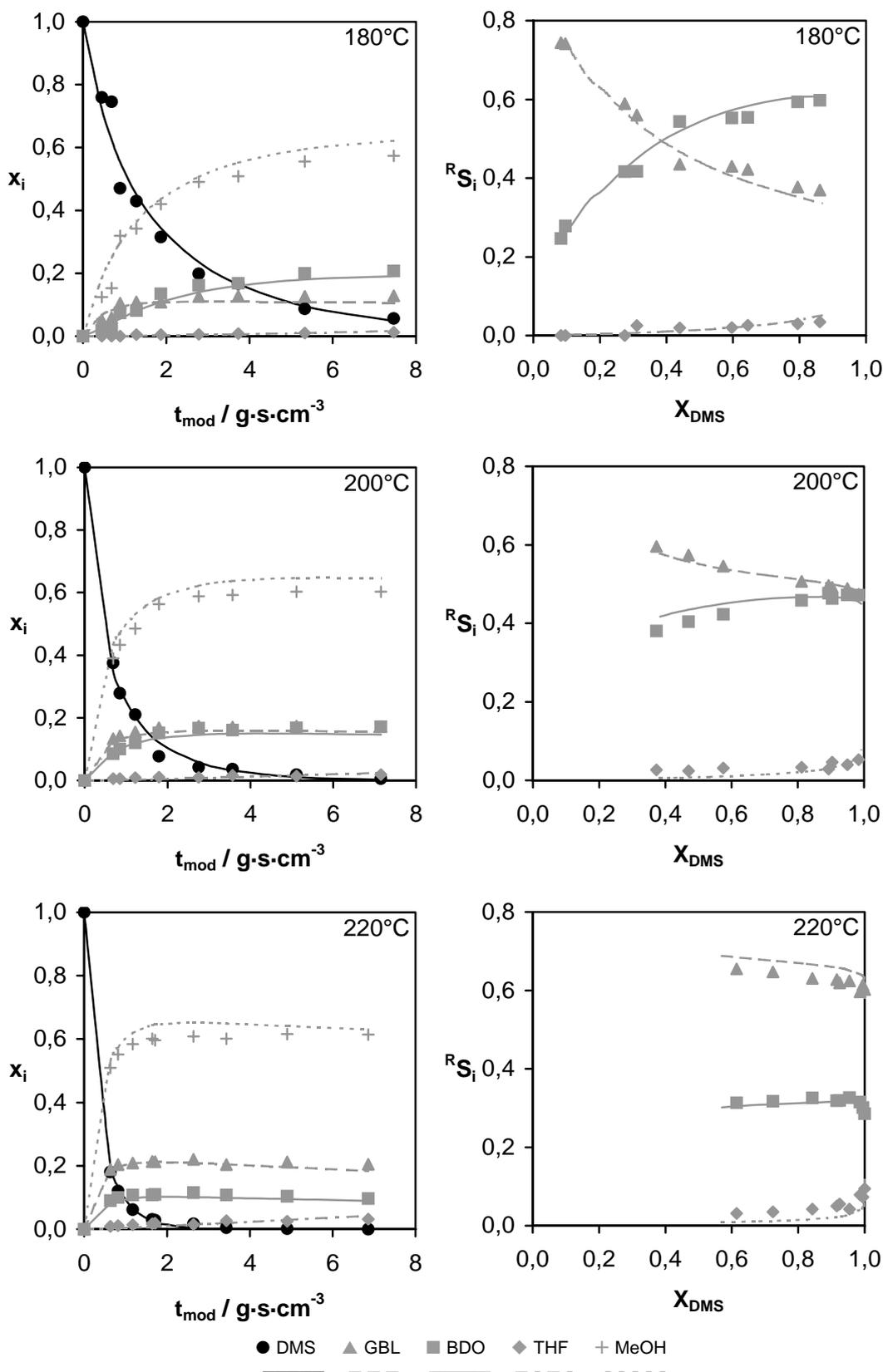


Abb. 6.5: Stoffmengenanteile über der Verweilzeit (linke Seite) und Selektivitäten über dem Umsatz (rechte Seite) bei $T = 180, 200$ bzw. 220 °C, $p = 25$ bar und $H_2/DMM = 250$.

Zur weiteren Diskussion des Temperatureinflusses werden in Abbildung 6.5 die ermittelten Stoffmengenanteile von Dimethylsuccinat und der Hauptprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit (linke Seite) und die Reaktorselectivitäten der Wertprodukte in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) für die drei eingestellten Temperaturniveaus vergleichend übereinander dargestellt. Die mit ansteigender Temperatur erhöhte Aktivität ist auch hier anhand des schnelleren Abfalls des Stoffmengenanteils von Dimethylsuccinat deutlich zu sehen. Mit der Abreaktion von DMS bilden sich die Hauptprodukte γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und das Koppelprodukt Methanol. Ein typischer Konzentrationsverlauf für die Zwischenprodukte GBL und BDO wird erst bei 220 °C deutlich sichtbar, da hier die Bildung des Folgeproduktes THF am stärksten ausgeprägt ist, wodurch die Kurven der Stoffmengenanteile von GBL und BDO nach anfänglichem Anstieg mit zunehmender Verweilzeit wieder abfallen. Aus den Selektivitätsdiagrammen lässt sich die Tendenz herauslesen, dass bei höherer Reaktionstemperatur die Bildung von GBL begünstigt ist, was zu Lasten der BDO-Selektivität geschieht. Dieses Verhalten ist durch eine Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol zu erklären. Durch eine Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten von GBL. Die maximale Selektivität für BDO mit 60 % wird bei 180 °C und einem DMS-Umsatz von 0,86 erreicht. Bei diesen Bedingungen wird auch die höchste Ausbeute mit 52 % erzielt. Bei GBL beträgt das gemessene Selektivitätsmaximum 66 %, welches sich bei 220 °C und einem Umsatz von 0,61 einstellt. Die höchste Ausbeute mit 61 % stellt sich für $X = 0,99$ ebenfalls bei 220 °C ein. Die Selektivität zum dritten Zielprodukt THF ist nicht sehr ausgeprägt und erreicht bei der höchsten Temperatur von 220 °C und vollständigem Umsatz den größten Wert von 10 %, womit dieser Wert auch der maximalen Ausbeute entspricht. Für die Nebenprodukte Butanol und Kohlendioxid liegen die maximalen Stoffmengenanteile selbst bei 220 °C jeweils unter 1 %.

Die für die Messungen bei 180, 200 bzw. 220 °C, 25 bar und einem molaren H_2 /Ester-Verhältnis von 250 berechneten Geschwindigkeitsparameter sind in Tabelle 6.2 gegenübergestellt. Erwartungsgemäß nehmen alle kinetischen Geschwindigkeitskoeffizienten bei Anhebung der Reaktionstemperatur zu. Der Koeffizient der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion von Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton, $k_{m,12}$, vergrößert

sich von 0,28 auf 1,48 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ um ca. den Faktor 5. Die Parameter der Gleichgewichtsreaktionen $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ sind im Vergleich zu den anderen Koeffizienten sehr groß, wodurch bei längeren Verweilzeiten die Gleichgewichtsverteilung zwischen GBL und BDO nahezu erreicht werden kann. Die starke Änderung des Koeffizienten $k_{m,42}$ von 2,79 auf 12,22 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich mit der Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts zugunsten von 1,4-Butandiol erklären. Die im Vergleich zu den anderen Zielprodukten relativ kleinen Ausbeuten an THF spiegeln sich auch in den Werten von k_{43} wider. Für die Reaktionen zu den Nebenprodukten (BuOH, CO_2) wurden entsprechend der verschwindend geringen Bildungsmengen sehr kleine Parameterwerte ($k_{m,25}$, $k_{m,S}$) berechnet, die mit relativ großen Fehlern behaftet sind, so dass diese Reaktionspfade bei diesen Reaktionsbedingungen vernachlässigt werden können.

Tab. 6.2: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung für Messungen bei $T = 180, 200$ bzw. 220 °C, $p = 25$ bar und $H_2/\text{DMM} = 250$.

180°C 25bar $H_2/\text{DMM}=250$	200°C 25bar $H_2/\text{DMM}=250$	220°C 25bar $H_2/\text{DMM}=250$
$k_{m,12} = 0,28 \pm 0,02$	$k_{m,12} = 0,76 \pm 0,05$	$k_{m,12} = 1,48 \pm 0,11$
$k_{m,24} = 3,62 \pm 2,57$	$k_{m,24} = 4,59 \pm 1,16$	$k_{m,24} = 5,96 \pm 2,61$
$k_{m,42} = 2,79 \pm 2,57$	$k_{m,42} = 4,81 \pm 1,16$	$k_{m,42} = 12,22 \pm 2,61$
$k_{m,43} = 0,02 \pm 0,002$	$k_{m,43} = 0,03 \pm 0,002$	$k_{m,43} = 0,07 \pm 0,005$
$k_{m,25} = 0,002 \pm 0,002$	$k_{m,25} = 0,001 \pm 0,001$	$k_{m,25} = 0,005 \pm 0,001$
$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0005$	$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0004$	$k_{m,S} = 0,003 \pm 0,0006$
$k_{m,ij}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		

Wie bereits erwähnt, ergibt sich das beobachtete Selektivitätsverhalten bezüglich γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol ausschließlich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Da diese Teilreaktionen verhältnismäßig schnell im Vergleich zu den anderen Reaktionsschritten ablaufen, kann sich bei hinreichender Verweilzeit bzw. hohen Umsätzen die Gleichgewichtsverteilung zwischen GBL und BDO einstellen. In Abbildung 6.6 sind für verschiedene Reaktionsbedingungen die gemessenen molaren Stoffmengenverhältnisse in Abhängigkeit des Umsatzes von Dimethylsuccinat den jeweils entsprechenden molaren Gleichgewichtsstoffmengenverhältnissen gegenübergestellt. Man sieht, dass für die Messungen bei $T = 220$ °C und $p = 25$ bar (schwarze Dreiecke) über den gesamten untersuchten Umsatzbereich die Gleichgewichtsverteilung von GBL und BDO von 0,49 nahezu erreicht war. Bei tieferen Temperaturen oder höheren

Drücken, $T = 200\text{ °C}$ und $p = 25\text{ bar}$ (schwarze Kreise) bzw. $T = 220\text{ °C}$ und $p = 35\text{ bar}$ (graue Dreiecke), nähert sich das molare Stoffmengenverhältnis der beiden Wertprodukte erst bei Umsätzen größer 80 % recht gut dem Gleichgewichtswert von 0,96 an. Bei weiterer Absenkung des jeweiligen Temperaturniveaus, $T = 180\text{ °C}$ und $p = 25\text{ bar}$ (schwarze Quadrate) bzw. $T = 200\text{ °C}$ und $p = 35\text{ bar}$ (graue Kreise), liegt eine gute Übereinstimmung mit der thermodynamischen Gleichgewichtsverteilung von 1,98 bzw. 1,87 erst ab einem DMS-Umsatz $> 90\%$ vor.

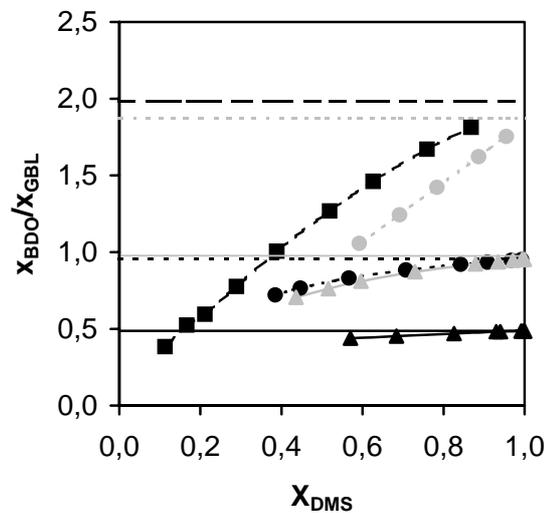


Abb. 6.6: Gemessene Stoffmengenverhältnisse BDO/GBL (Kurven) als Funktion des Umsatzes und Gleichgewichtsstoffmengenverhältnisse (Geraden) bei $T = 180$ (Quadrate), 200 (Kreise) bzw. 220 °C (Dreiecke), $p = 25$ (schwarz) bzw. 35 bar (grau), und $H_2/DMM = 250$.

Zusammen mit den Ergebnissen der kinetischen Modellierung (Tabelle 6.2) lässt sich folgern, dass die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran nicht schnell genug abläuft, um das Gleichgewicht zwischen γ -Butyrolacton und BDO zu stören. Diese Annahme wird von den berechneten kinetischen Geschwindigkeitskoeffizienten gestützt. Im Vergleich zu den Gleichgewichtsreaktionen mit k_{24} und k_{42} ist die THF-Bildung mit k_{43} etwa um den Faktor 100 kleiner, und selbst zur Bildungsreaktion von GBL mit k_{12} herrscht ein Größenunterschied um gut eine Zehnerpotenz. Somit ist es möglich, über die Wahl der Reaktionstemperatur die Selektivitäten zu den Wertprodukten GBL und BDO in einem weiten Bereich zu steuern, und so auf einfache Weise einen gewünschten Produktmix herzustellen. Ein weiteres Instrument zur Einflussnahme auf das Gleichgewichtes ist der Reaktionsdruck, wie Abbildung 6.6 zeigt.

6.3 Einfluss des Reaktionsdruckes

Um den Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Kinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren zu untersuchen, werden die Messreihen bei einer konstanten Temperatur von 220 °C und einem konstanten Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu DMM von 150 herangezogen. Der Druck wurde zwischen 25 und 35 bar variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

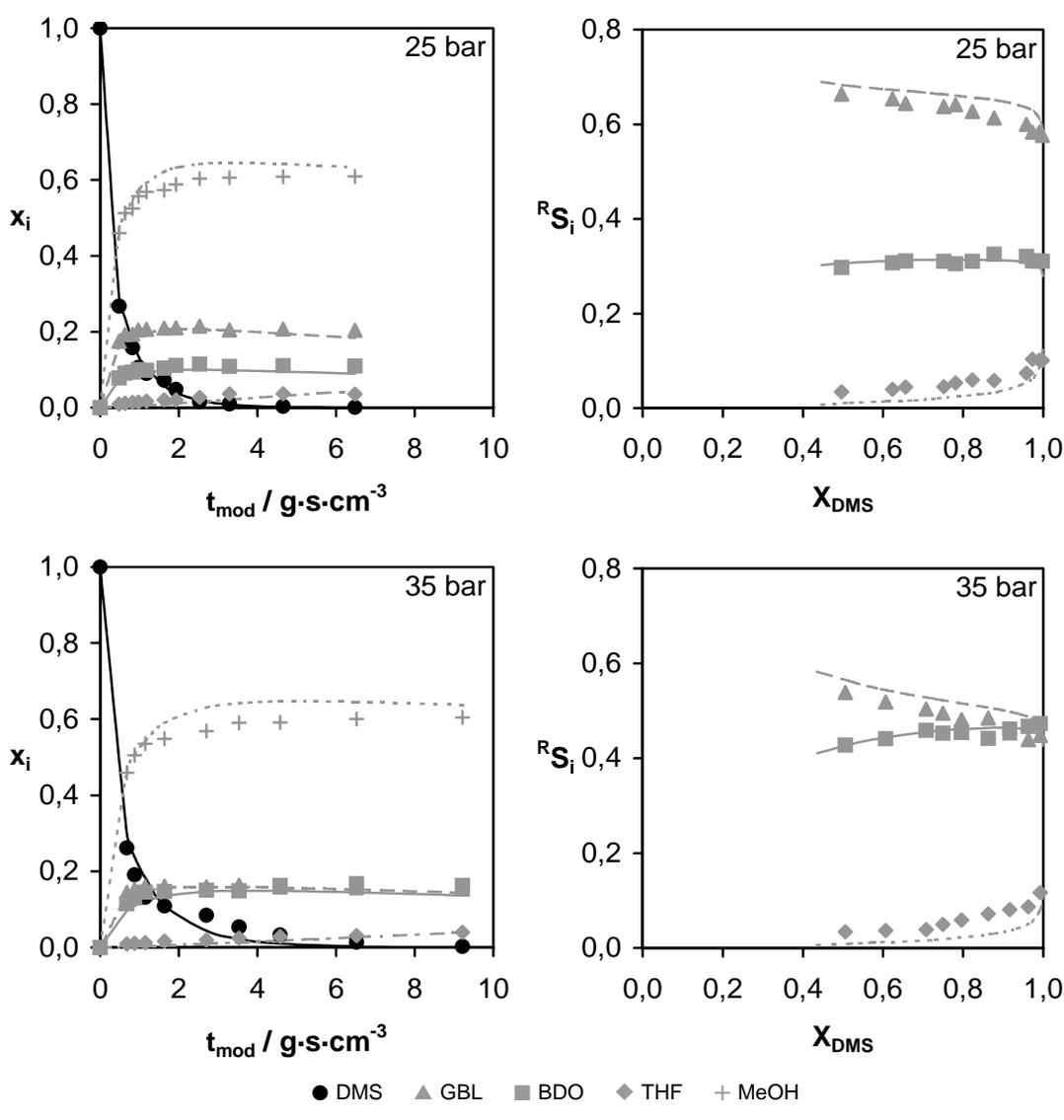


Abb. 6.7: Stoffmengenanteile als Funktion der Verweilzeit (linke Seite) und Reaktorselektivitäten in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) bei $p = 25$ (oben) bzw. 35 bar (unten), $T = 220$ °C und $H_2/DMM = 150$.

Aufgetragen sind die ermittelten Stoffmengenanteile von Dimethylsuccinat und der Hauptprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit (linke Seite) und die Reaktorselektivitäten der Wertprodukte in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) bei einem Druckniveau von 25 bar (oben) bzw. 35 bar (unten). Bei Betrachtung der Reaktorselektivitäten ist zu erkennen, dass sich die Selektivitäten für γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol mit Steigerung des Druckes stark ändern. Die Selektivität von BDO steigt mit der Druckerhöhung von $p = 25$ bar auf $p = 35$ bar auf Kosten von GBL an. Dieses Verhalten ist durch die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den beiden Produkten begründet. Die maximale Ausbeute für BDO bei vollständigem Umsatz von Dimethylsuccinat kann durch die Anhebung des Druckniveaus von ca. 30 % auf ca. 45 % erhöht werden. Die Selektivität zum dritten Zielprodukt Tetrahydrofuran wird durch die Druckerhöhung nicht beeinflusst und erreicht einen Maximalwert von ca. 12 % bei vollständigem Umsatz, womit dieser Wert auch der maximalen Ausbeute entspricht. Die nicht in den Diagrammen aufgeführten Nebenprodukte Butanol und Kohlendioxid werden nur in verschwindend kleinen Mengen gebildet.

Bei Betrachtung der Stoffmengenanteildiagramme fällt auf, dass durch die Druckerhöhung die Abreaktion von DMS langsamer abläuft. Während bei einem Druck von 25 bar schon für eine modifizierte Verweilzeit von ca. $4,0 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ vollständiger Umsatz von DMS erreicht wird, sinkt für $p = 35$ bar die DMS-Konzentration erst bei etwa einem Wert von $t_{\text{mod}} = 6,0 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf Null ab. Für Reaktionen erster Ordnung sollte eine Anhebung des Druckes keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Eine Ausnahme bildet dabei nur die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtsreaktion. Es sei erwähnt, dass die Druckerhöhung bei konstantem molarem H_2 /Ester-Verhältnis auch eine Änderung der Estereingangskonzentration von $4,1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 25 bar auf $5,7\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei 35 bar zur Folge hatte. Zur weiteren Diskussion sind die für die beiden Messreihen berechneten Geschwindigkeitsparameter in Tabelle 6.3 gegenübergestellt.

Tab. 6.3: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung für Messungen bei $p = 25$ bzw. 35 bar, $T = 220$ °C und $H_2/DMM = 150$.

220°C 25bar $H_2/DMM=150$	220°C 35bar $H_2/DMM=150$
$k_{m,12} = 1,29 \pm 0,07$	$k_{m,12} = 0,91 \pm 0,06$
$k_{m,24} = 5,95 \pm 2,36$	$k_{m,24} = 4,50 \pm 0,81$
$k_{m,42} = 12,19 \pm 2,36$	$k_{m,42} = 4,71 \pm 0,81$
$k_{m,43} = 0,08 \pm 0,004$	$k_{m,43} = 0,03 \pm 0,002$
$k_{m,25} = 0,002 \pm 0,0007$	$k_{m,25} = 0,002 \pm 0,0006$
$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0003$	$k_{m,S} = 0,001 \pm 0,0002$
$k_{m,ij}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Die beobachtete geringere Aktivität der Umsetzung von DMS bei 35 bar und damit höherer DMM-Eingangskonzentration wird durch den Vergleich des Koeffizienten $k_{m,12}$ für die verschiedenen Reaktionsdrücke bestätigt. Der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten verringert sich von 1,29 auf $0,91 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ um ca. 30 %. Für eine Reaktion, welche nach einem kinetischen Ansatz erster Ordnung abläuft, dürfte es keine Abhängigkeit von der Eingangskonzentration geben. Die unterschiedlichen Parameter der Gleichgewichtsreaktionen $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ sind durch das thermodynamische Gleichgewicht bedingt, welches sich mit der Druckerhöhung verschiebt. Die Koeffizienten der weiteren Reaktionen k_{43} (Bildung von THF) und $k_{m,25}$ bzw. $k_{m,S}$ (Nebenproduktbildung) sind bei einem höheren Druckniveau bzw. für eine höhere Estereingangskonzentration ebenfalls erniedrigt. Dieses nicht erwartete Ergebnis soll im nächsten Abschnitt durch eine reine Änderung der Zulaufkonzentration von Dimethylmaleat, also bei einem konstanten Druck- und Temperaturniveau, eingehender untersucht werden.

Es lässt sich festhalten, dass im Bezug auf eine gewünschte Selektivitätssteuerung der Wertprodukte 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton neben der Temperatur auch der Reaktionsdruck ein geeignetes Mittel ist. Damit stellt sich die Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat als sehr flexibler Herstellungsprozess für diese Produkte dar.

6.4 Einfluss der Eingangskonzentration

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Dimethylmaleat-Konzentrationen auf die Kinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren werden zunächst die Messreihen bei einer konstanten Temperatur von 200 °C und einem konstanten Druck von 25 bar herangezogen. Das Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu DMM wird zwischen 250 und 150 variiert, dies entspricht einer Konzentrationserhöhung von Dimethylmaleat im Zulauf von $2,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ auf $4,24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Aufgetragen sind die ermittelten Stoffmengenanteile von Dimethylsuccinat und der Hauptprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit (linke Seite) und die Reaktorselectivitäten der Wertprodukte in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite). Im oberen Teil der Abbildung bei H₂/DMM = 250 (oben) bzw. 150 (unten).

Wie bereits bei der Ergebnisdiskussion des vorangegangenen Kapitels erwähnt, werden für die höhere Esterkonzentration im Zulauf geringe Umsätze von Dimethylsuccinat bei gleicher Verweilzeit erreicht. Während mit einem molaren H₂/Ester-Verhältnis von 250 bei einer modifizierten Verweilzeit von ca. $7,0 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ ein vollständiger Umsatz von DMS erreicht wird, wird Dimethylsuccinat bei einem Zulaufverhältnis von 150 und der längsten gemessenen Verweilzeit von $6,8 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ nur zu ca. 94 % umgesetzt. Dies bedeutet, dass die Konzentrationserhöhung an Ester einen negativen Einfluss auf die Reaktion von Dimethylsuccinat hat. Für den bei der kinetischen Modellierung angenommenen Fall, dass diese Reaktion durch einen Ansatz erster Ordnung beschrieben werden kann, dürfte es diese Abhängigkeit nicht geben. Das Verhalten lässt die Vermutung zu, dass bei der Reaktion eine Hemmung durch eine Reaktionspezies vorliegt. Die qualitativen Verläufe der Hauptprodukte sind in beiden Fällen sehr ähnlich. Dies wird auch anhand der Selektivitätskurven deutlich. Die Reaktorselectivitäten für γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol sind für die höhere Zulaufkonzentration gleichmäßig zu etwas niedrigeren Werten verschoben, was auf eine leichte Erhöhung der Tetrahydrofuran-Selektivität von 6 % auf 11 % bei einem Umsatz von 95 % zurückzuführen ist.

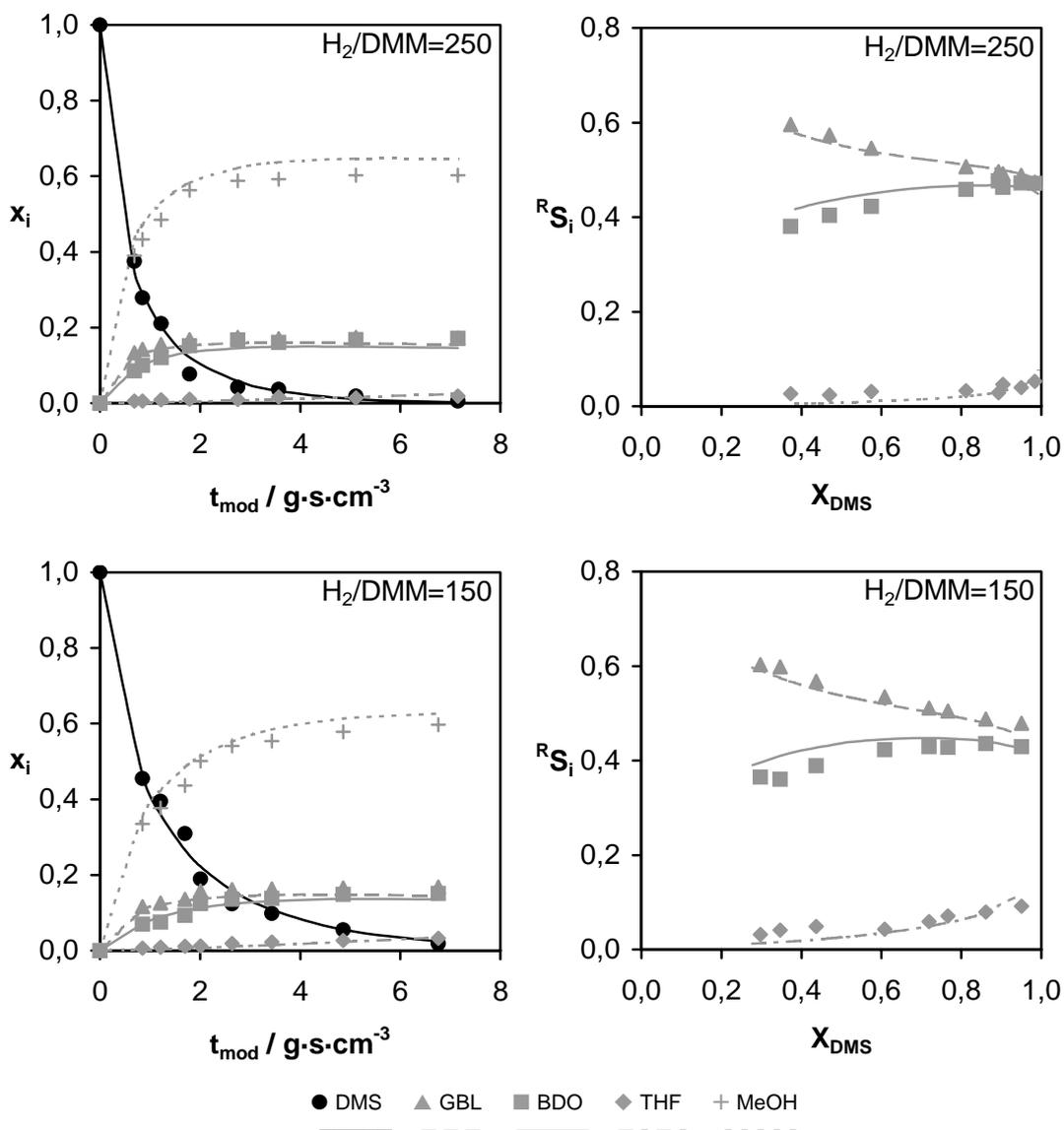


Abb. 6.8: Stoffmengenanteile als Funktion der Verweilzeit (linke Seite) und Reaktorselektivitäten in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) bei $H_2/DMM = 250$ (oben) bzw. 150 (unten), $p = 25$ bar und $T = 200$ °C.

Die beobachteten Ergebnisse sollen mit Hilfe der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten für die zwei betrachteten Reaktionsbedingungen weiter diskutiert werden. Die Werte sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tab. 6.4: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung für Messungen bei $H_2/DMM = 250$ bzw. 150 , $p = 25$ bar, $T = 200$ °C.

200°C 25bar $H_2/DMM=250$	200°C 25bar $H_2/DMM=150$
$k_{m,12} = 0,76 \pm 0,05$	$k_{m,12} = 0,41 \pm 0,02$
$k_{m,24} = 4,59 \pm 1,16$	$k_{m,24} = 2,82 \pm 1,77$
$k_{m,42} = 4,81 \pm 1,16$	$k_{m,42} = 2,95 \pm 1,77$
$k_{m,43} = 0,03 \pm 0,002$	$k_{m,43} = 0,05 \pm 0,004$
$k_{m,25} = 0,001 \pm 0,001$	$k_{m,25} = 0,001 \pm 0,001$
$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0004$	$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0003$
$k_{m,ij}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Die beobachtete geringere Aktivität der Umsetzung von DMS bei erhöhter Zulaufkonzentration spiegelt sich auch in den Werten des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,12}$ wider. Der Wert des Parameters verringert sich um 45 % von $0,76$ auf $0,41 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Auch die Koeffizienten der Gleichgewichtsreaktionen $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ sind für die höhere Eingangskonzentration von DMM um ca. 40 % niedriger. Allerdings weisen diese Berechnungsgrößen einen relativ großen Fehler auf, womit sich der Unterschied relativiert. Ein völlig anderes Verhalten liegt bei der Reaktion von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran vor. Der Geschwindigkeitskoeffizienten k_{43} erhöht sich von $0,03$ auf $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ mit steigender Dimethylmaleat-Konzentration. Dieses Verhalten deckt sich mit der beobachteten höheren THF-Selektivität. Bei den Reaktionen zu den Nebenprodukten Butanol und Kohlendioxid ist keine Veränderung der Parameter $k_{m,25}$ und $k_{m,S}$ zu erkennen.

Bei der Diskussion des Konzentrationseinflusses auf die Kinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten sollen abschließend zwei Messreihen bei einem höheren Temperaturniveau (220 °C) verglichen werden. Wie bei den vorangegangenen Versuchen herrschte ein konstanter Druck von 25 bar. Das Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu DMM wurde wiederum zwischen 250 und 150 variiert, was einer Konzentrationserhöhung von Dimethylmaleat im Zulauf von $2,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ auf $4,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ entspricht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

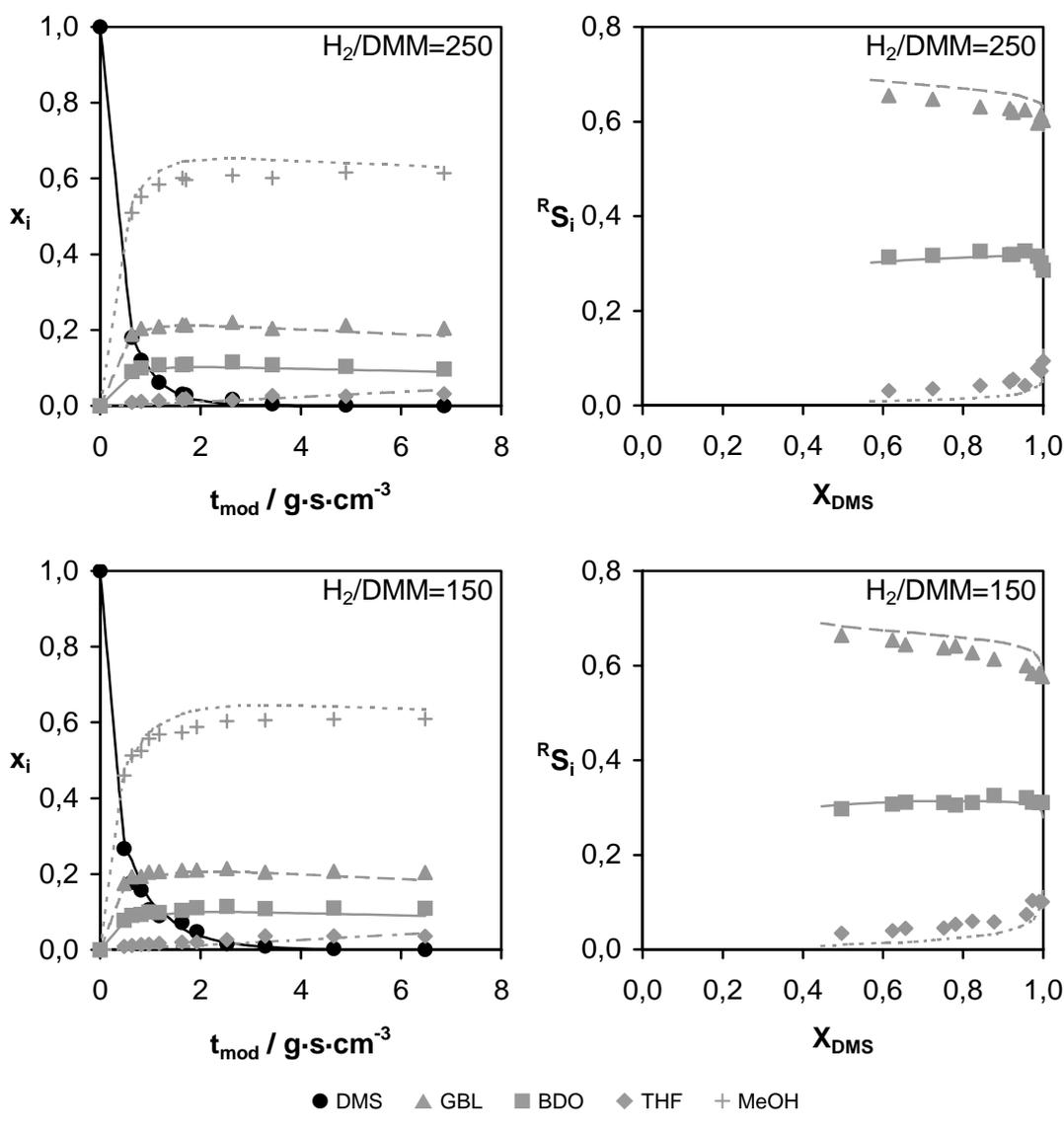


Abb. 6.9: Stoffmengenanteile als Funktion der Verweilzeit (linke Seite) und Reaktorselektivitäten in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) bei $H_2/DMM = 250$ (oben) bzw. 150 (unten), $p = 25$ bar und $T = 220$ °C.

Aufgetragen sind wieder die ermittelten Stoffmengenanteile von Dimethylsuccinat und der Hauptprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit (linke Seite) und die Reaktorselektivitäten der Wertprodukte in Abhängigkeit des DMS-Umsatzes (rechte Seite) bei $H_2/DMM = 250$ (oben) bzw. 150 (unten). Zunächst fällt auf, dass, im Unterschied zu den Ergebnissen bei 200 °C, das Umsatzverhalten des Katalysators bezüglich Dimethylsuccinat bei beiden Konzentration sehr ähnlich ist. Mit einem H_2 /Ester-Verhältnis von 250 wird bei einer modifizierten Verweilzeit von ca. $3,0 g \cdot s \cdot cm^{-3}$ ein vollständiger Umsatz von DMS erreicht, und bei einem Zulaufverhältnis von 150 wird

Dimethylsuccinat bei einer Verweilzeit von $3,5 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ zu 100 % umgesetzt. Dieses Ergebnis zeigt, dass bei höherer Temperatur die Konzentrationserhöhung an Edukt keinen großen Einfluss auf die Reaktion von Dimethylsuccinat hat. Die Verläufe der Stoffmengenanteile und Selektivitäten sind für beide Eingangskonzentrationen nahezu identisch. Diese Beobachtung wird auch durch die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten bestätigt. Sie sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

Tab. 6.5: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung für Messungen bei $H_2/DMM = 250$ bzw. 150 , $p = 25 \text{ bar}$, $T = 220 \text{ °C}$.

220°C 25bar $H_2/DMM=250$	220°C 25bar $H_2/DMM=150$
$k_{m,12} = 1,48 \pm 0,11$	$k_{m,12} = 1,29 \pm 0,02$
$k_{m,24} = 5,96 \pm 2,61$	$k_{m,24} = 5,95 \pm 2,36$
$k_{m,42} = 12,22 \pm 2,61$	$k_{m,42} = 12,19 \pm 2,36$
$k_{m,43} = 0,07 \pm 0,005$	$k_{m,43} = 0,08 \pm 0,004$
$k_{m,25} = 0,005 \pm 0,001$	$k_{m,25} = 0,002 \pm 0,0007$
$k_{m,S} = 0,003 \pm 0,0006$	$k_{m,S} = 0,002 \pm 0,0003$
$k_{m,ij}$ in $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	

Die durch die Konzentrationserhöhung nur leicht abnehmende Aktivität der Reaktion von DMS zu γ -Butyrolacton wird anhand des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,12}$ deutlich. Der Wert des Parameters verringert sich für die höhere Konzentration nur um ca. 10 % von 1,48 auf $1,29 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Koeffizienten der Gleichgewichtsreaktionen $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$, sowie der Reaktion von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran k_{43} sind für beide Reaktionsbedingungen jeweils gleich groß. Bei den Reaktionen zu den Nebenprodukten Butanol und Kohlendioxid ist eine leichte Abnahme der kinetischen Parameter $k_{m,25}$ und $k_{m,S}$ zu erkennen. Allerdings sollte aufgrund der relativ kleinen Werte dieser Koeffizienten dieses Ergebnis nicht überinterpretiert werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentrationsabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten bei höheren Temperaturen wesentlich geringer ausfällt. Nichtsdestotrotz muss man festhalten, dass es bei Reaktionen erster Ordnung, wie sie im verwendeten kinetischen Modell vorliegen, keine Konzentrationsabhängigkeiten der kinetischen Parameter geben kann. Aus diesem Grund sollen im folgenden Abschnitt alternative Ansätze zur Beschreibung der Reaktionskinetik vorgestellt und diskutiert werden.

6.5 Untersuchung alternativer kinetischer Ansätze

In der bisherigen Ergebnisdiskussion der mathematischen Modellierung der Reaktionskinetik bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat konnte eine Abhängigkeit der kinetischen Koeffizienten, speziell bei der Reaktion von Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton, von der Zulaufkonzentration des Eduktes bzw. des Reaktionsdruckes beobachtet werden. Dies bedeutet, dass der verwendete kinetische Ansatz erster Ordnung keine korrekte Beschreibung des Reaktionsgeschehens ermöglicht. Aus diesem Grund wurden verschiedene Variationen des in Kapitel 5.4 beschriebenen kinetischen Modells untersucht, um die genannten Abhängigkeiten der berechneten kinetischen Koeffizienten zu beseitigen bzw. abzuschwächen.

6.5.1 Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration

Von *Schlender (2000)* wurde auch eine Druckabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten in der Abreaktion von Dimethylsuccinat beobachtet. Als mögliche Ursache nannte er die Nichtberücksichtigung von Wasserstoff im von ihm verwendeten kinetischen Modell. Wasserstoff liegt im Vergleich zur Eingangskonzentration des Esters im großen Überschuss vor. Allerdings wurden in dieser Arbeit keine Berechnungen durchgeführt, um diese These zu stützen. Zur Validierung eines möglichen Einflusses von Wasserstoff auf die Reaktionskinetik wurde eine Reaktionsordnung erster Ordnung für die Wasserstoffkonzentration im kinetischen Ansatz der DMS-Reaktion des bisherigen Modells aufgenommen.

$$\frac{dc_{\text{DMS}}}{dt_{\text{mod}}} = -r_{m,12} = -k_{m,12}^I \cdot c_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{H}_2} \quad (6.1)$$

Da die Wasserstoffkonzentration bei den kinetischen Untersuchungen nicht analysiert wurde, musste sie berechnet werden. Als Ausgangsbasis diente das H_2/DMM -Stoffmengenverhältnis im Zulauf. Mit Hilfe des zugrundeliegenden Reaktionsnetzes und der gemessenen Konzentrationen der anderen Reaktionsspezies wurde die im stationären Zustand vorliegende Menge an Wasserstoff ermittelt. Zur Veranschaulichung

der bei der kinetischen Modellierung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 beispielhaft die Werte bei 200 °C, 25 bar und zwei verschiedenen molaren H₂/DMM-Zulaufverhältnissen 150 bzw. 250 aufgetragen.

Tab. 6.6: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten unter Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration in der Reaktion von DMS zu GBL. $T = 200\text{ °C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/DMM = 150$ bzw. 250.

200°C 25bar H ₂ /DMM=150	200°C 25bar H ₂ /DMM=250
$k_{m,12}^I = 647$	$k_{m,12}^I = 1039$
$k_{m,24}^I = 2,32$	$k_{m,24}^I = 3,81$
$k_{m,42}^I = 2,43$	$k_{m,42}^I = 3,99$
$k_{m,43}^I = 0,05$	$k_{m,43}^I = 0,03$
$k_{m,25}^I = 0,001$	$k_{m,25}^I = 0,001$
$k_{m,S}^I = 0,001$	$k_{m,S}^I = 0,002$
$k_{m,ij}^I$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Es ist klar zu sehen, dass für die Reaktion von DMS zu GBL die Konzentrationsabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,12}^I$ bei der Berücksichtigung von Wasserstoff noch verstärkt wird. Zudem werden die experimentell bestimmten Daten schlechter beschrieben. Dies soll am Beispiel der Messungen bei 200 °C, 25 bar und $H_2/DMM = 150$ in Abbildung 6.10 veranschaulicht werden. Aufgetragen sind die gemessenen (Symbole) und berechneten Werte (Kurven) der Stoffmengenanteile über der modifizierten Verweilzeit, links bei Berücksichtigung von Wasserstoff und rechts mit dem bisherigen kinetischen Modell, d. h. ohne Wasserstoffimplementierung. Es ist deutlich zu sehen, dass für den Fall der Einbeziehung von Wasserstoff keine gute mathematische Anpassung des Stoffmengenanteils von Methanol erreicht wird. Ohne die Berücksichtigung des im Überschuss vorhandenen Wasserstoffs liegt eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Messwerten und berechneten Daten vor. Für die anderen Reaktionsspezies ist die Modellierung etwa gleich gut. Mit diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass es nicht sinnvoll ist, die Wasserstoffkonzentration in den kinetischen Ansatz der Reaktion von Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton einzubeziehen.

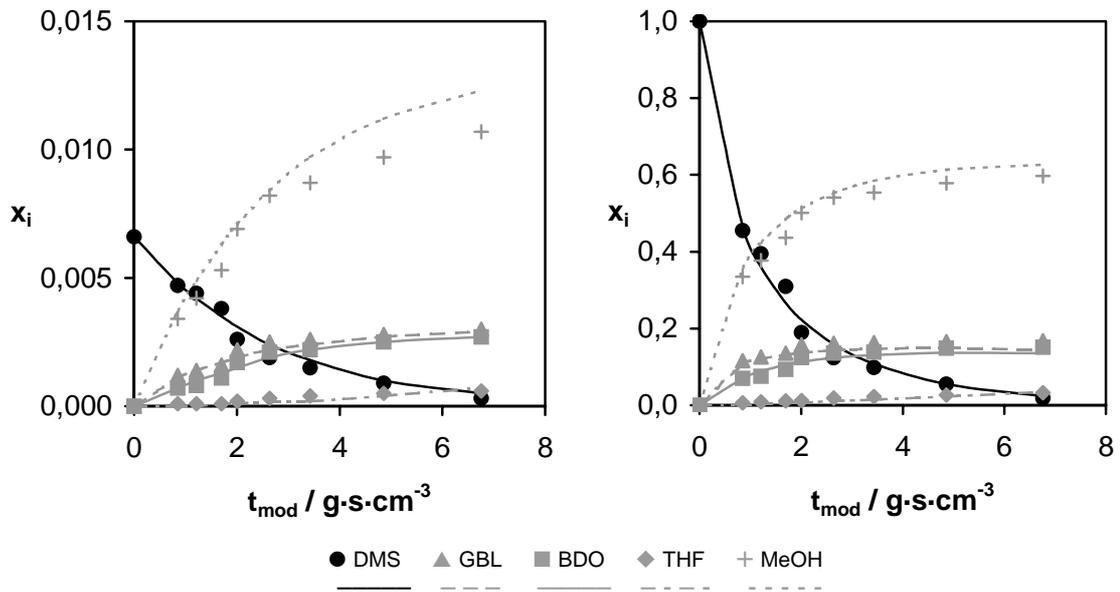


Abb. 6.10: Stoffmengenanteile von DMS und der Hauptprodukte über der modifizierten Verweilzeit mit (links) bzw. ohne (rechts) Berücksichtigung der H_2 -Konzentration bei $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/DMM = 150$.

6.5.2 Hemmung in der Reaktion von DMS zu GBL

Aufgrund der beobachteten Abhängigkeit von $k_{m,12}$, dessen Wert mit höherer Eingangskonzentration bzw. höherem Druckniveau abnimmt, wurde die Möglichkeit einer Hemmung durch Adsorption einer Reaktionsspezies in der Reaktion von DMS zu GBL in Betracht gezogen. Als erdenkliche Hemmungskomponenten wurden Methanol, Wasser, 1,4-Butandiol bzw. Wasserstoff untersucht. Damit ergibt sich für die zeitliche Konzentrationsänderung der Reaktionsspezies Dimethylsuccinat folgende allgemein formulierte Differentialgleichung (6.2):

$$\frac{dc_{DMS}}{dt_{mod}} = -r_{m,12} = \frac{-k_{m,12}^{II} \cdot c_{DMS}}{1 + b_I \cdot c_I} \tag{6.2}$$

- mit c_I Konzentration der Hemmungskomponente I in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
- b_I Hemmungsparameter der Hemmungskomponente I in $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Bei Verwendung von Methanol als Hemmungskomponente zeigte sich, dass die gemessenen und berechneten Konzentrationen von Dimethylsuccinat stärker voneinander abweichen, als bei der Modellierung ohne Berücksichtigung einer Hemmung. Fungiert Wasser als hemmende Spezies in der Reaktion von DMS zu GBL, so wurde eine Kreuzkorrelation zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m,12}^{\text{II}}$ und dem Hemmungsparameter $b_{\text{H}_2\text{O}}$ beobachtet. Dies bedeutet, dass sich diese beiden Größen nicht unabhängig voneinander berechnen lassen. Für BDO wurde ein ähnliches Ergebnis wie im Fall von MeOH erhalten, d. h. schlechtere Modellierung der DMS-Konzentrationsverläufe als mit dem kinetischen Modell ohne Hemmung. Bei Berücksichtigung von Wasserstoff als Hemmungsspezies weichen die berechneten Selektivitäten von γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol deutlich von den experimentellen Werten ab. Die größte Divergenz wurde für die Daten bei $T = 200\text{ °C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/\text{DMM} = 150$ erhalten. Allgemein lässt sich festhalten, dass durch die Berücksichtigung einer Hemmung durch eine Reaktionsspezies in der Reaktion von Dimethylsuccinat zu γ -Butyrolacton keine Verbesserung in der mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten und Hemmungsparameter beispielhaft für die Reaktionsbedingung mit 220 °C , 25 bar und einem molaren Eingangsstoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu Ester von 150 zusammengestellt. Die Ergebnisse wurden unter Berücksichtigung einer Hemmung durch MeOH, H_2O , BDO bzw. H_2 berechnet.

Tab. 6.7: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten unter Berücksichtigung einer Hemmung durch eine Reaktionsspezies in der Reaktion von DMS zu GBL. $T = 220\text{ °C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/\text{DMM} = 150$.

Hemmungsspezies	$k_{m,12}^{\text{II}}$	$k_{m,24}^{\text{II}}$	$k_{m,25}^{\text{II}}$	$k_{m,43}^{\text{II}}$	$k_{m,S}^{\text{II}}$	b_I
Methanol	28,91	7,35	0,002	0,08	0,002	$9,91 \cdot 10^6$
Wasser	1,43	8,50	0,002	0,08	0,002	$9,99 \cdot 10^6$
1,4-Butandiol	7,24	5,96	0,002	0,08	0,002	$9,98 \cdot 10^6$
Wasserstoff	2528	62,55	0,002	0,08	0,002	$3,57 \cdot 10^6$

$k_{m,ij}^{\text{II}}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, b_I in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

6.5.3 Hemmung durch DMS und GBL in allen Reaktionen

Von *Chaudhari et al. (1999)* wurde die Gasphasenhydrierung von Diethylmaleat an einem Kupfer-Chrom-Katalysator untersucht. Bei der mathematischen Modellierung verwendeten sie für alle Teilreaktionen Ansätze des Langmuir-Hinshelwood-Typs, wobei DMS und GBL als adsorbierende Hemmungskomponenten fungieren. Diese Idee aufgreifend, ergeben sich für das in dieser Arbeit verwendete Reaktionsnetz nachfolgende Gleichungen (6.3 bis 6.8) für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten.

$$r_{m,12} = \frac{k_{m,12}^{\text{III}} \cdot c_{\text{DMS}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.3)$$

$$r_{m,24} = \frac{k_{m,24}^{\text{III}} \cdot c_{\text{GBL}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.4)$$

$$r_{m,42} = \frac{(k_{m,42}^{\text{III}} / K) \cdot c_{\text{BDO}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.5)$$

$$r_{m,25} = \frac{k_{m,25}^{\text{III}} \cdot c_{\text{GBL}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.6)$$

$$r_{m,43} = \frac{k_{m,43}^{\text{III}} \cdot c_{\text{BDO}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.7)$$

$$r_{m,S} = \frac{k_{m,S}^{\text{III}} \cdot c_{\text{MeOH}}}{1 + b_{\text{DMS}} \cdot c_{\text{DMS}} + b_{\text{GBL}} \cdot c_{\text{GBL}}} \quad (6.8)$$

mit b_{DMS} Hemmungsparameter von DMS in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

b_{GBL} Hemmungsparameter von GBL in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Zur Veranschaulichung der mit diesen Ansätzen berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 6.8 beispielhaft die modellierten kinetischen Koeffizienten für die Reaktionsbedingungen bei 200 °C, 25 bar und einem Wasserstoff/Ester-Verhältnis von 150 bzw. 250 aufgeführt.

Tab. 6.8: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten und Hemmungsparameter unter Berücksichtigung einer Hemmung durch DMS und GBL in allen Reaktionen. $T = 200\text{ °C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/DMM = 150$ bzw. 250.

220°C 25bar $H_2/DMM=150$	220°C 25bar $H_2/DMM=250$
$k_{m,12}^{III} = 3,04$	$k_{m,12}^{III} = 2,00$
$k_{m,24}^{III} = 8,34$	$k_{m,24}^{III} = 2,28$
$k_{m,42}^{III} = 17,1$	$k_{m,42}^{III} = 5,78$
$k_{m,43}^{III} = 0,09$	$k_{m,43}^{III} = 0,07$
$k_{m,25}^{III} = 0,002$	$k_{m,25}^{III} = 0,005$
$k_{m,S}^{III} = 0,002$	$k_{m,S}^{III} = 0,003$
$b_{DMS} = 9,9910^5$	$b_{DMS} = 9,9910^5$
$b_{GBL} = 10^6$	$b_{GBL} = 10^6$
$k_{m,ij}^{III}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, b_i in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	

Es ist klar zu sehen, dass unter Berücksichtigung einer Hemmung durch DMS und GBL in den einzelnen Teilreaktionen der Konzentrationseinfluss noch verstärkt wird. Während beispielsweise bei der Modellierung mit Ansätzen erster Ordnung die Koeffizienten $k_{m,12}$ bei den betrachteten Bedingungen um ca. 15 % variieren, liegt die Abweichung von $k_{m,12}^{III}$ bei diesem kinetischen Modell bei ca. 52 %. Zudem müssen bei diesem Modell 2 zusätzliche Parameter berechnet werden, was mit der limitierten Anzahl an experimentellen Daten nicht sinnvoll erscheint. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die Modellierung unter Berücksichtigung einer möglichen Hemmung nicht weiter verfolgt.

6.5.4 Ansatz mit gebrochener Reaktionsordnung für DMS

Bei diesem Lösungsansatz wurde in die Berechnungsroutine die Reaktionsordnung in Dimethylsuccinat als variabler Parameter integriert. Somit sollte zum einen überprüft werden, ob eine angepasste gebrochene Ordnung stark vom Wert Eins abweicht, und zum anderen sollte mit einer gebrochenen Ordnung die Konzentrationsabhängigkeit des kinetischen Koeffizienten der Reaktion von DMS zu GBL abgeschwächt bzw. eliminiert werden. Damit ergibt sich nachfolgende Differentialgleichung (6.9) für die zeitliche Konzentrationsänderung von DMS.

$$\frac{dc_{DMS}}{dt_{mod}} = -r_{m,12} = -k_{m,12}^{IV} \cdot (c_{DMS})^n \tag{6.9}$$

mit n Reaktionsordnung in Dimethylsuccinat

Ein exemplarisches Modellierungsergebnis mit zwei verschiedenen Eingangskonzentrationen und sonst identischen Versuchsbedingungen ist in Tabelle 6.9 angeführt.

Tab. 6.9: Berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten und berechnete Reaktionsordnung von DMS. $T = 200\text{ °C}$, $p = 25\text{ bar}$ und $H_2/DMM = 150$ bzw. 250 .

220°C 25bar $H_2/DMM=150$	220°C 25bar $H_2/DMM=250$
$k_{m,12}^{IV} = 0,47$	$k_{m,12}^{IV} = 1,22$
$k_{m,24}^{IV} = 3,00$	$k_{m,24}^{IV} = 4,29$
$k_{m,42}^{IV} = 6,15$	$k_{m,42}^{IV} = 8,79$
$k_{m,43}^{IV} = 0,08$	$k_{m,43}^{IV} = 0,07$
$k_{m,25}^{IV} = 0,002$	$k_{m,25}^{IV} = 0,004$
$k_{m,S}^{IV} = 0,002$	$k_{m,S}^{IV} = 0,002$
$n = 0,94$	$n = 0,99$
$k_{m,j}^{IV}$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	

Als Resultat der Berechnungen mit diesem kinetischen Ansatz ist festzuhalten, dass die berechneten Reaktionsordnungen bei unterschiedlichen Bedingungen generell zwischen 0,94 und 0,99 lagen, was dem Wert Eins sehr nahe kommt. Es wird aber auch ersichtlich, dass die wirkliche Reaktionsordnung wahrscheinlich etwas kleiner als 1 ist. Auf der anderen Seite konnte auch mit dieser Ansatzvariante die Abhängigkeit der kinetischen Koeffizienten von der Eingangskonzentration an Dimethylmaleat weder beseitigt, noch abgeschwächt werden.

6.6 Schlussfolgerungen

Die in Kapitel 6.5 diskutierten Ergebnisse der Modellierung mit alternativen kinetischen Ansätzen lassen den Schluss zu, dass die ursprünglich verwendeten Ansätze erster Ordnung mit dem dazugehörigen Reaktionsnetz (siehe Abschnitt 5.4.2) die geeignetste Wahl zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat sind. Das Modell ist einfach gehalten, weist die wenigsten Berechnungsgrößen auf und liefert eine genauso gute, zum Teil bessere Anpassung an die experimentellen Daten im Vergleich zu den gezeigten Alternativen. Damit kommt diese Vorgehensweise bei der mathematischen Modellierung der Reaktionskinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat den in dieser Arbeit verfolgten Zielen am nächsten.

KAPITEL 7

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die einstufige Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat (DMM) bzw. Maleinsäuredimethylester zur Herstellung von γ -Butyrolacton (GBL), 1,4-Butandiol (BDO) und Tetrahydrofuran (THF) an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren untersucht. Die dabei verfolgten inhaltlichen Schwerpunkte lagen in der Katalysatorentwicklung, der Ermittlung sicherer Betriebsbedingungen durch Vermeidung unerwünschter Polymerbildung, der Durchführung von kinetischen Messungen in einem Festbettreaktor und der Modellierung der Reaktionskinetik.

Zunächst wurden unterschiedliche Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren durch Simultanfällung aus den Metallnitraten hergestellt, indem die Stoffmengenzusammensetzung systematisch variiert wurde. Ziel war es, Kontakte mit einer möglichst großen spezifischen Kupferoberfläche herzustellen, da diese maßgeblich für die Aktivität bezüglich der Hydrierungsreaktion verantwortlich ist. Die Zugabe der Metalle Zink und Aluminium dient dabei hauptsächlich zur Steigerung der Kupferdispersion. Die Variation der Stoffmenge von Aluminium ergab ein Optimum der Cu-Oberfläche bei einem molaren Anteil von 5 mol-%. Größere Mengen führten zu einer Abnahme des an der Oberfläche zugänglichen Kupfers. Dieses Ergebnis wurde mit unterschiedlichen Cu/Zn-Verhältnissen erhalten. Zur weiteren Optimierung der Kupferoberfläche wurde bei konstant gehaltenem Al-Anteil von 0,05 das molare Cu/Zn-Verhältnis zwischen 1:4 und 3:1 variiert. Dabei ergab sich ein stetiger Anstieg der Kupferoberfläche bis zu einem Cu/Zn-Verhältnis von 2:1. Bei höheren Cu-Anteilen kommt es zu einer starken Abnahme des Oberflächenkupfers. Maximale Werte wurden für drei Zusammensetzungen (Cu/Zn-Verhältnis: 1:2, 1:1 und 2:1, Al-Anteil: 0,05) mit spezifischen Cu-Oberflächen von 29,0 bis 34,7 m²·g⁻¹ erzielt.

Beim Einsatz dieser Kontakte in Vorversuchen zur Ermittlung der katalytischen Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zeigte sich, dass es in den ersten Betriebsstunden unter Reaktionsbedingungen zu einer starken Abnahme der Katalysatoraktivität kam, verbunden mit einer drastischen Verringerung (21 - 31 %) der nach dem Ausbau aus dem Reaktor erneut bestimmten Kupferoberfläche. Unter der Annahme, dass Sinterungseffekte in der wasserstoffreichen Reaktionsatmosphäre für die Cu-Oberflächenschrumpfung in den ersten Betriebsstunden verantwortlich sind, wurde untersucht, ob eine thermische Vorbehandlung bei höheren Temperaturen einen positiven Effekt auf die Katalysatorstabilität hat. Dazu wurden die getrockneten Katalysatorvorläufer bei Temperaturen von 400, 500 bzw. 600 °C kalziniert, anstelle der davor angewandten thermischen Behandlung bei 350 °C. Zur weiteren Optimierung der Kalzinierung wurde der Prozess in einem Drehrohrofen durchgeführt, der den bisherigen statischen Hochtemperaturofen ersetzte. Die besten Ergebnisse wurden mit den bei 500 °C behandelten Kontakten erzielt, wobei nach Reaktionseinsatz nur noch Kupferoberflächenverluste von 8 bis 11 % auftraten. Entsprechend geringer fielen die Aktivitätsverluste während der ersten Betriebsstunden unter Reaktionsbedingungen aus. Auch die Dauer der instationären Einlaufphase zum Erreichen eines konstanten Umsatzverhaltens konnte von ca. 12 h auf 6 h halbiert werden. Es wird angenommen, dass die verbesserte Katalysatorstabilität zum einen auf die gleichmäßigere Kalzinierungsbehandlung im Drehrohrofen und zum anderen auf eine verbesserte Kristallstruktur aufgrund der Kalzinierung bei höheren Temperaturen zurückzuführen ist. Die größte spezifische Kupferoberfläche unter Reaktionsbedingungen mit $28,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und damit die höchste Aktivität wurde für den Katalysator mit einem Cu/Zn-Verhältnis von 1:1 und einem Al-Anteil von 0,05 bestimmt. Dieser Kontakt wurde für die kinetischen Messungen ausgewählt.

Den Untersuchungen zur Vermeidung unerwünschter Polymerbildung im Reaktionsprozess lag die Hypothese zugrunde, dass diese Phänomen durch Kondensation von Reaktionsprodukten in den Poren des Katalysators ausgelöst wird. Somit wurde für die, wegen ihres niedrigen Dampfdrucks in Frage kommenden, Stoffe DMS, GBL und BDO bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen die Esterkonzentrationen berechnet, bei denen der Partialdruck einer dieser Spezies den entsprechenden Dampfdruck erreicht. Dabei wurde für jeden Stoff die maximal mögliche Konzentration im

Reaktionsgemisch angenommen. Als Ergebnis wurden abhängig von Druck und Temperatur die minimal erforderlichen molaren Wasserstoff/Ester-Verhältnisse erhalten, um Kondensation eines Reaktionsteilnehmers zu vermeiden. Die zusätzliche Berücksichtigung des Effektes der Dampfdruckerniedrigung in den Katalysatorporen für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator führte zu realen Betriebsgrößen, die im Experiment validiert werden konnten. Somit wurde gezeigt, dass ein sicherer Betrieb der Hydrierungsreaktion in einer Reaktionsstufe möglich ist.

Der Reaktionsablauf konnte mit einem einfachen kinetischen Modell mit Ansätzen erster Ordnung bezüglich der organischen Spezies gut beschrieben werden. Da das Edukt Dimethylmaleat bei der Hydrierung durch Absättigung der Doppelbindung sehr schnell zu Dimethylsuccinat (DMS) reagiert und deswegen nicht der Analyse zugänglich war, wurde bei der kinetischen Modellierung DMS als Ausgangsstoff gewählt. Dieses reagiert unter Abspaltung von Methanol zu γ -Butyrolacton, welches in einer Gleichgewichtsreaktion zu 1,4-Butandiol weiterreagiert. Parallel wird aus GBL das Nebenprodukt Butanol gebildet. Tetrahydrofuran entsteht unter Abspaltung von Wasser aus BDO. Weiterhin bildet sich aus den genannten Koppelprodukten Methanol und Wasser das Nebenprodukt Kohlendioxid. Die kinetische Modellierung wurde mit Ansätzen erster Ordnung bezüglich der jeweiligen organischen Reaktionsspezies durchgeführt. Die experimentell ermittelten Daten konnten mit dem verwendeten Modell gut angepasst werden. Allerdings zeigte sich, dass bei den kinetischen Koeffizienten eine Konzentrationsabhängigkeit auftrat, vor allem in der Reaktion von DMS zu GBL. Zudem wurde festgestellt, dass der Einfluss der Eingangskonzentration bei höheren Reaktionstemperaturen wesentlich geringer ausfiel als bei niedrigeren Temperaturen. Aufgrund der Feststellung, dass die Reaktionen mit Ansätzen erster Ordnung nicht vollkommen korrekt beschrieben werden konnten wurden verschiedene Alternativen untersucht. Dabei wurden folgende Modelle in Betracht gezogen: (1) Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration, (2) Hemmung in der Reaktion von DMS zu GBL durch entweder Methanol, Wasser, BDO oder H_2 , (3) Hemmung durch DMS und GBL in allen Reaktionen und (4) Ansatz mit gebrochener Reaktionsordnung für DMS. Als Ergebnisse dieser Untersuchungen lässt sich festhalten, dass die Abhängigkeit der kinetischen Koeffizienten von der Eingangskonzentration an Dimethylmaleat weder abgeschwächt, noch beseitigt werden konnte. Zudem war die Anpassung an die Mess-

ergebnisse zum Teil wesentlich schlechter. Somit sind die verwendeten Ansätze erster Ordnung mit dem dazugehörigen Reaktionsnetz die geeignete Wahl zur mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat. Das Modell ist möglichst einfach gehalten, weist die wenigsten Berechnungsgrößen auf und liefert eine gute Anpassung an die experimentellen Daten.

Für die kinetischen Messungen wurde die Temperatur zwischen 180 und 220 °C, der Druck zwischen 25 und 50 bar und das Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu Dimethylmaleat im Zulauf zwischen 150 und 250 variiert. Die Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigten, dass aufgrund der Gleichgewichtsreaktion zwischen γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol die Selektivitäten zu diesen Produkten stark schwankten. Während bei niedrigen Temperaturen hohe Ausbeuten an BDO erzielt werden konnten, wurde mit ansteigender Reaktionstemperatur überwiegend GBL auf Kosten von BDO gebildet. Einen ebenso großen Einfluss auf die GBL- bzw. BDO-Selektivität hatte auch der Reaktionsdruck. Dabei wurde bei niedrigen Drücken hauptsächlich γ -Butyrolacton gebildet, während bei Erhöhung des Druckes die Bildung von 1,4-Butandiol aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichtes begünstigt war. In allen Versuchen wurde die Gleichgewichtsverteilung von BDO zu GBL ab Umsätzen von ca. 90 % nahezu erreicht. Die erzielte Selektivität zu Tetrahydrofuran war bei allen Messungen relativ gering. Sie zeigte aber eine steigende Tendenz für höhere Temperaturen bzw. längere Verweilzeiten. Die Nebenprodukte Butanol und Kohlendioxid wurden bei allen Messungen nur in sehr geringen Mengen gebildet.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass die Gasphasenhydrierung von DMM bei richtiger Wahl der Betriebsbedingungen sicher in einer Reaktionsstufe durchgeführt werden kann. Die Ausbeuten der Wertprodukte GBL, BDO und THF lassen sich gezielt durch Druck und Temperatur steuern. Ob die dafür notwendige hohe Verdünnung des Dimethylesters eine sinnvolle Alternative gegenüber der praktizierten Hydrierung in mehreren Reaktionsstufen ist, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Denkbare Verbesserungen könnten die Entwicklung von Katalysatoren mit anderer Porenstruktur (z. B. Exdrudate) oder die Ausrichtung des einstufigen Verfahrens auf das Zielprodukt THF (hoher Dampfdruck) mit Katalysatoren, die mehr sauren Zentren aufweisen sein. Hierdurch könnte die erforderliche Eduktverdünnung niedrig gehalten werden.

LITERATURVERZEICHNIS

Ambrose, D., Sprake, C. H. S., Townsend, R.

Thermodynamic properties of organicoxygen compounds: vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature

J. Chem. Thermodyn. 7, 1975, 185-190.

Bröcker, J. M., Schwarzmann, M.

Manufacture of butanediol and/or tetrahydrofuran from maleic anhydride via γ butyrolactone

U.S. Patent 4,048,196, 1977.

Brownstein, A. M.

1,4-Butanediol and tetrahydrofuran: exemplary small-volume commodities

Chemtech 8, 1991, 506-510.

Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E.

Adsorption of gases in multimolecular layers

J. Am. Chem. Soc. 60, 1938, 309-319.

Burridge, E.

Butandiol product profile

ECN, 15-21 Okt. 2001, 16.

Burridge, E.

Butandiol product profile

ECN, 1-7 Sept. 2003, 15.

Castiglioni, G. L., Fumagalli, C., Lancia, R., Messori, M., Vaccari, A.

Improved copper chromite catalysts for the hydrogenation of maleic anhydride to γ butyrolacton

Chem. Ind. 7, 1993, 510-511.

Castiglioni, G. L., Fumagalli, C., Guercio, A., Lancia, R., Messori, M., Stefani, G., Vaccari, A.

Vapour phase hydrogenation of maleic anhydride to γ butyrolactone. 1. Role of catalyst composition

Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 47(4), 1994, 146-149.

Castiglioni, G. L., Fumagalli, C., Guercio, A., Lancia, R., Messori, M., Vaccari, A.

Vapour phase hydrogenation of maleic anhydride to γ butyrolactone. 2. Role of reaction parameters

Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie 47(9), 1994, 337-341.

Castiglioni, G. L., Ferrari, M., Guercio, A., Vaccari, A., Fierro, G., Lancia, R., Fumagalli, C.

Chromium-free catalysts for selective vapour phase hydrogenation of maleic anhydride to γ butyrolactone

Catal. Today 27, 1996, 181-186.

Chaudhari, R. V., Jaganathan, R., Vaidya, S. H., Chaudhari, S. T., Naik, R. V., Rode, C.V.

Hydrogenation of diethyl maleate in a fixed-bed catalytic reactor: kinetics, reactor modelling and pilot plant studies

Chem. Eng. Sci. 54, 1999, 3643-3651.

Chinchen, G. C., Hay, C. M., Vandervell, H. D., Waugh, K. C.

The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography

J. Catal. 103, 1987, 79-86.

De Thomas, W., Taylor, P. D., Thomfohrde, H. F.

Process for the production of γ butyrolactone and THF in predetermined amounts

U.S. Patent 5,149,836, 1992.

Dykyi, J., Repas, M.

The vapor pressure of organic compounds

Slovakian Academy of Science, Bratislava, 1979.

Dykyi, J., Repas, M., Svoboda, J.

The vapor pressure of organic compounds, part 2

Slovakian Academy of Science, Bratislava, 1984.

Harano, Y.

Process for obtaining butanediols

U.S. Patent 4,465,873, 1984.

Harris, N., Dennis, A. J., Harrison, G. E.

Production of tetrahydrofuran

U.S. Patent 4,287,127, 1981.

Harris, N., Dennis, A. J., Harrison, G. E.

Aldehyde ethers

U.S. Patent 4,383,125, 1983.

Harris, N., Tuck, M. W.

Butandiol via maleic anhydrid

Hydro. Process. 5, 1990, 79-82.

Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B., Kobylinski, T. P.

Catalytic synthesis of methanol from carbon monoxide/hydrogen. I. Phase composition, electronic properties, and activities of the copper/zinc oxide/ M_2O_3 catalysts

J. Catal. 56(3), 1979, 407-429.

Herrmann, U.

Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu 1,4-Butandiol in der flüssigen Phase

Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996.

Jiang, C. J., Trimm, D. L., Wainwright, M. S. Cant, N. W.

Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts

Appl. Catal. A 93, 1992, 245-255.

Kojima, H., Horikawa, T., Kagotani, M.

Process for treating hydroformylation catalyst

U.S. Patent 4,537,997, 1985.

Küksal, A., Klemm, E., Emig, G.

Single-stage liquid phase hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Stud. Surf. Sci. Catal. 130C, Tagungsband des 12th International Congress on Catalysis, Juli 2000, Granada (Spanien), 2111-2116.

Küksal, A., Klemm, E., Emig, G.

Reaction kinetics of liquid-phase hydrogenation of succinic anhydride on CuZnO catalysts with varying copper-to-zinc ratios in a three-phase slurry reactor

Appl. Catal. A: General 228, 2002, 237-251.

Lurgi Research Center

Butanediol (BDO): Geminox process

Lurgi MG Engineering Informationsbroschüre 3, 2001, 5.

Matsumoto, M., Miura, S., Kikuchi, K., Tamura, M., Kojima, H., Koga, K., Yamashita, S.

Process for continuous hydroformylation of allyl alcohol

U.S. Patent 4,567,305, 1986.

Miya, B., Hoshino, F., Ono, T.

Synthesis of tetrahydrofuran from maleic anhydride in the vapor phase with a bifunctional catalyst

Prepr. Div. Pet. Chem, Am. Chem. Soc. 18, 1973, 187-192.

Morgan, M. L.

The rapidly changing world of 1,4-butanediol

Chem. Ind. 3, 1997, 166-168.

Ochs, A.

New direct route from butane to 1,4-butanediol

Petroleum Technology Quarterly 1, 1997, 79-81.

Onada, T., Yamura, A., Ohno, A., Haji, J., Toriya, J., Sata, M., Ishizaki, N.

Process for preparing an unsaturated ester

U.S. Patent 3,922,300, 1975.

Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P.

Numerical recipes in C

Cambridge University Press, 1992.

Reppe, W., Keyssner, E.

Production of alkinols

U.S. Patent 2,232,867, 1941.

Rohe, D.

Ein Langweiler macht Karriere

Chem. Ind. 8, 1989, 32.

Rohe, D.

Ein Lösemittel macht Monomer-Karriere

Chem. Ind. 3, 1995, 12-14.

Schlender, J. H., Turek, T.

Gas phase hydrogenolysis of dimethyl maleate to 1,4-butanediol and γ -butyrolactone over copper/zinc oxide catalysts

Ind. Eng. Chem. Res. 38, 1999, 1264-1270.

Schlender, J. H.

Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran an Kupfer-Katalysatoren

Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.

Scholten, J. J. F., Konvalinka, J. A.

Reaction of nitrous oxide with copper surfaces

Transactions of the Faraday Society 65, 1969, 2465-2473.

Scott, D. W.

Tetrahydrofuran: vibrational assignment, chemical thermodynamic properties, and vapour pressure

J. Chem. Thermodyn. 2(6), 1979, 833-837.

Toriya, J., Shiraga, K., Onoda, T., Ohno, A.

Process for hydrogenation of diacetoxybutene

U.S. Patent 4,225,729, 1980.

Turek, T., Trimm, D. L., Black, S. D., Cant, N. W.

Hydrogenolysis of dimethyl succinate on copper-based catalysts

Appl. Catal. A 116, 1994, 137-150.

Uihlein, S.

Reaktionstechnische Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid

Dissertation, Universität Karlsruhe, 1992.

Uihlein, S., Emig, G.

Ein neuer Weg zu 1,4-Butandiol

Chem. Ind. 116(1), 1993, 44-46.

Vogel, A. I.

Physical properties and chemical constitution: I. Ester of normal dibasic acids and substituted malonic acids

J. Chem. Soc., 1934, 333-341.

Weissermel, K., Arpe, H. J.

Industrial organic chemistry

VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994.

Zimmermann, H., Brenner, K., Scheiper, H. J., Sauer, W., Hartmann, H.

Preparation of tetrahydrofuran and γ butyrolactone

U.S. Patent 5,319,111, 1994.

Zhang, Q., Wu, Z., Xu, L.

High-pressure hydrogenolysis of diethyl maleate on Cu-Zn-Al-O-catalysts

Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1998, 3525-3532.

Verwendete eigene Publikationen

Mokhtar, M., Ohlinger, C., Schlander, J. H., Turek, T.

Hydrogenolysis of dimethyl maleate on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Chem. Eng. Technol. 24(4), 2001, 423-426.

Ohlinger, C., Kraushaar-Czarnetzki, B.

Improved processing stability in the hydrogenation of dimethyl maleate to γ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran

Chem. Eng. Sci. 58(8), 2003, 1453-1461.

Müller, S. P., Kucher, M., Ohlinger, C., Kraushaar-Czarnetzki, B.

Extrusion of Cu/ZnO catalysts for the single-stage gas-phase processing of dimethyl maleate to tetrahydrofuran

J. Catal. 218(2), 2003, 419-426.

Verwendete betreute Studien- und Diplomarbeiten

Reding, G.

Einfluss der Kalzinierungsbehandlung auf Struktur und Oberflächentextur von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren

Studienarbeit, Universität Karlsruhe, 2001.

Guzman, M.

Modellierung der Kinetik bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren

Studienarbeit, Universität Karlsruhe, 2002.

Díaz López, J. A.

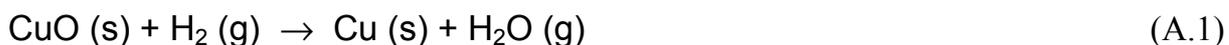
Kinetics of the gas-phase hydrogenation of dimethyl maleate

Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 2003.

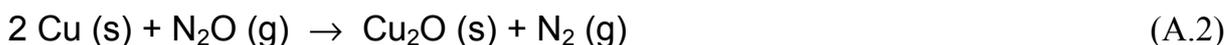
ANHANG

A.1 Bestimmung der Kupferoberfläche

Die Kupferoberfläche der hergestellten Kontakte wurde nach einer auf *Chinchen et al. (1987)* beruhenden Methode analysiert. Hierfür wurde zunächst das Kupfer-(II)-oxid (CuO) der kalzinierten Katalysatorvorläuferprobe entsprechend Gleichung A.1 zu elementarem Kupfer reduziert.



Anschließend wurde das Cu nach Gleichung A.2 mit Hilfe von Lachgas (N₂O) zu Kupfer-(I)-oxid (Cu₂O) oxidiert.



Bei hinreichend niedriger Temperatur (60 °C) wurde dabei nur die Oberfläche der Kupferkristalle oxidiert. Mit Hilfe der umgesetzten N₂O-Stoffmenge konnte somit die spezifische Cu-Oberfläche der Katalysatorprobe berechnet werden.

Abbildung A.1 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage, welche für die Kupferoberflächenanalyse eingesetzt wurde.

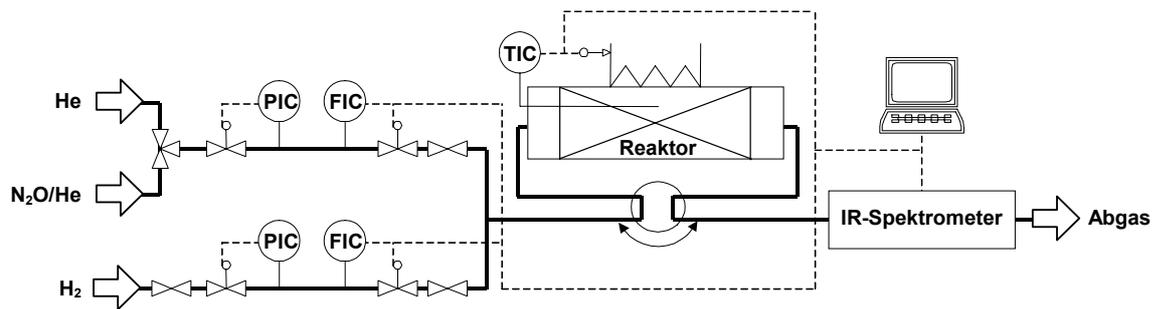


Abb. A.1: Vereinfachtes Fließbild der Versuchsanordnung zur Bestimmung der Cu-Oberfläche.

Für die Dosierung der für die Vorbehandlung und Analyse benötigten Gase Wasserstoff, Helium und einem Gasgemisch aus He und N₂O wurden thermische Massendurchflussregler (Bronkhorst, HI-TEC, F-201C) verwendet. Mit Hilfe eines 3-2-Wege-Ventils konnte zwischen Helium und dem N₂O/He-Gasgemisch unterbrechungsfrei umgeschaltet werden, d. h. ohne Druckstöße oder Volumenstromschwankungen. Über das sich anschließende 4-2-Wege-Ventil wurde das Eduktgasgemisch in den isothermen Integralreaktor und von dort weiter in die Analytik geleitet oder wahlweise direkt der Analytik zugeführt. Zur Konzentrationsbestimmung von N₂O stand ein kontinuierlich arbeitender IR-Analysator zur Verfügung. Der zeitliche Verlauf des N₂O-Signals wurde mittels eines Anlagenrechners erfasst. Der Integralreaktor wurde mit Hilfe einer elektrischen Widerstandsheizung beheizt. Ein Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelement, das sich in der Mitte der Katalysatorschüttung befand, diente als Messglied für die Temperaturregelung (Gossen, Pantatherm D4).

Für die Reduktion wurden die Katalysatorvorläufer (Einwaage ca. 0,5 g) bei Umgebungsdruck mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Helium (Volumenstrom = 300 ml/min, $x_{\text{H}_2} = 3\%$) überströmt und ausgehend von $T = 140\text{ °C}$ auf die Temperatur von 240 °C aufgeheizt. Die verwendete Heizrate betrug 20 K/h. Anschließend wurde der Molenbruch des Wasserstoffs zunächst auf 25 % und dann alle 15 Minuten um weitere 25 % erhöht, bis reiner Wasserstoff durch den Reaktor strömte.

Nach Beendigung des Reduktionsprogrammes wurde der Katalysator in reinem He (Volumenstrom = $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) auf Raumtemperatur abgekühlt. Für die Cu-Oberflächenbestimmung wurde der Volumenstrom des Heliums auf $100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ erhöht

und die Katalysatorschüttung auf eine Temperatur von 60 °C aufgeheizt. Sobald konstante Reaktionsbedingungen erreicht wurden, konnte die Messung gestartet werden. Zur Beschreibung der Versuchsdurchführung soll der Verlauf der N_2O -Konzentration des Gasstromes am Reaktorausgang hinzugezogen (Abbildung A.2).

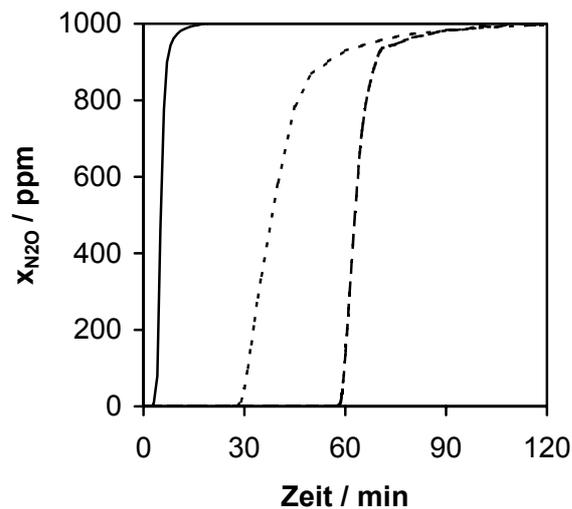


Abb. A.2: N_2O -Konzentration als Funktion der Zeit für einen reduzierten frischen Katalysator (gestrichelt), einen reduzierten Ausbaukontakt (gepunktet) und eine mit N_2O oxidierte Katalysatorprobe (durchgezogen).

Mit Hilfe des 3-2-Wege-Ventils wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ von reinem Helium auf das N_2O/He -Gasgemisch ($c_{N_2O} = 0,1$ Vol.-%) gewechselt. Nachdem nahezu alles Kupfer durch das zugeführte Lachgas oxidiert wurde, begann N_2O am Reaktorausgang durchzubrechen, wodurch die N_2O -Konzentration (gestrichelte Linie) nach der Zeit t_{red} anstieg. Nachdem das N_2O -Signal auf einen stationären Wert eingelaufen war, wurde wieder auf reines Helium gewechselt und abgewartet bis das N_2O -Signal auf Null abgesunken war. Anschließend wurde der Vorgang mit dem oxidierten Kontakt wiederholt (durchgezogene Linie). Die Zeit bis zum Anstieg des N_2O -Signals (t_{ox}) entsprach der Totzeit in der Anlage. Legt man nun die nacheinander aufgezeichneten N_2O -Konzentrationsverläufe in den gleichen zeitlichen Ursprung, wie in Abbildung A.2 geschehen, so ist die Fläche zwischen den beiden Kurven proportional der bei der Analyse umgesetzten N_2O -Stoffmenge, die sich nach Gleichung A.3 berechnen lässt. Bei der Integration der beiden Kurven ist es wichtig, den gleichen Endzeitpunkt (t_{end}) zu wählen.

$$N_{\text{N}_2\text{O,um}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges}} \cdot p^\circ}{R \cdot T^\circ} \cdot \frac{\left(\int_{t_{\text{ox}}}^{t_{\text{end}}} c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot dt - \int_{t_{\text{red}}}^{t_{\text{end}}} c_{\text{N}_2\text{O}} \cdot dt \right)}{100} \quad (\text{A.3})$$

- mit $N_{\text{N}_2\text{O,um}}$ umgesetzte N_2O -Stoffmenge in mol
 \dot{V}_{ges} Gesamtvolumenstrom in $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 $c_{\text{N}_2\text{O}}$ N_2O -Konzentration in Vol.-% (entspricht $\text{ppm} \cdot 10^{-4}$)
 p° Standarddruck (1,013 bar)
 T° Standardtemperatur (273,15 K)
 R Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Die umgesetzte Stoffmenge an Lachgas lässt sich alternativ in Näherung mit Hilfe der experimentell ermittelten Durchbruchzeiten Δt berechnen. Dabei benutzt man ebenfalls Gleichung A.3 und ersetzt den Term in Klammern durch $\Delta t \cdot c_{\text{N}_2\text{O,max}}$ (wobei $\Delta t = t_{\text{red}} - t_{\text{ox}}$ entspricht). Mit der bekannten Sauerstoffaufnahme je Flächeneinheit Kupfer ist es möglich, die auf die Katalysatormasse bezogene Cu-Oberfläche zu berechnen.

$$S_{\text{Cu}} = \frac{N_{\text{N}_2\text{O,um}} \cdot N_{\text{A}}}{N_{0,\text{Cu}} \cdot m_{\text{Kat}}} \quad (\text{A.4})$$

- mit S_{Cu} spezifische Kupferoberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
 $N_{0,\text{Cu}}$ Sauerstoffaufnahme je Flächeneinheit Kupfer ($5 \cdot 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2}$)
 m_{Kat} eingewogene Katalysatormasse in g
 N_{A} Avogadrokonstante ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Für eine Ausbaukontakt wurde derselbe Analysenablauf angewendet. In Abbildung A.2 ist die dabei zu messende N_2O -Konzentration als gepunktete Linie wiedergegeben. Auffallend ist, dass der Konzentrationsanstieg dabei immer flacher verläuft als bei einem frischen Kontakt. Zudem erfolgt die Annäherung an die Maximalkonzentration langsamer, es tritt ein sogenanntes Tailing der Konzentrationskurve auf. Verantwortlich dafür könnten Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche sein.

A.2 Gasanalyse

Die Analyse der Gasphasenzusammensetzung erfolgte mit einem Gaschromatographen (Hewlett-Packard, 5890 Serie II), der mit einer Kapillarsäule, einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Integrator (Hewlett-Packard, 3396 Serie III) ausgestattet war. Die Betriebsdaten sind in Tabelle A.1 aufgeführt.

Tab. A.1: Betriebsbedingungen des Gaschromatographen.

Kapillarsäule	WCOT Fused Silica CP-Wax 52 CB Länge: 25 m Außendurchmesser: 0,52 mm Innendurchmesser: 0,32 mm Filmdicke: 1,2 μm
Temperaturen	Splitinjektor: 240 $^{\circ}\text{C}$ Wärmeleitfähigkeitsdetektor: 240 $^{\circ}\text{C}$
Säulenvordruck	5 kPa
Trägergas	H_2
Splitverhältnis	100:1
Volumenströme	Referenzseite: 15 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Messeite: 5 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Das in Abbildung A.3 dargestellte Chromatogramm zeigt, dass bei der Gasanalyse eine gute Auftrennung der Reaktionsspezies erreicht wurde. Das dazu verwendete Temperaturprogramm ist in Abbildung A.4 zu sehen.

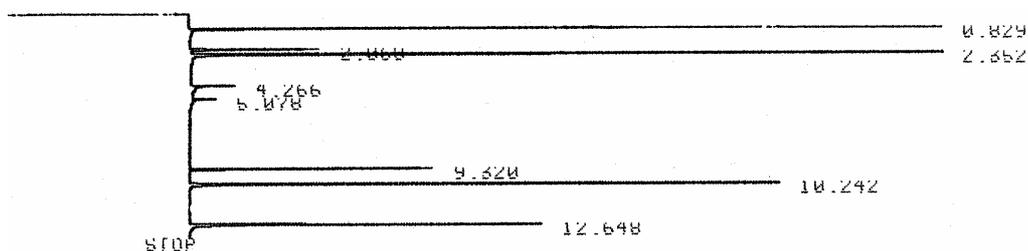


Abb. A.3: Chromatogramm der Gasanalyse.

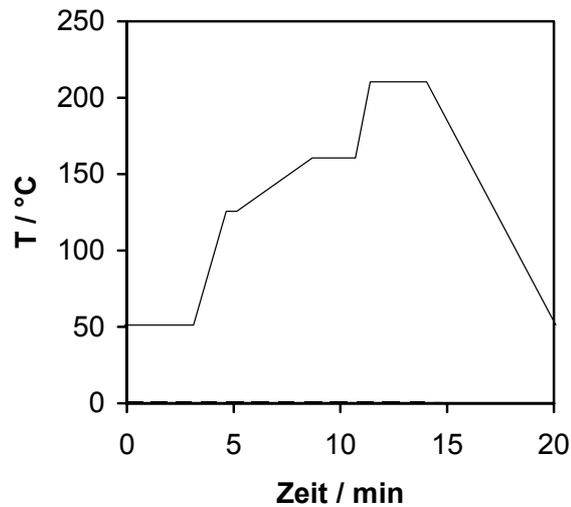


Abb. A.4: Temperaturprogramm zur Auftrennung der Reaktionsspezies.

Mit Hilfe eines Integrators wurde der zeitliche Verlauf des vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor erzeugten Spannungssignals integriert. Dabei ist die bei einer Retentionszeit t_{Ret} bestimmte Peakfläche F_i der injizierten Konzentration c_j eines Stoffes proportional.

$$F_i \sim c_i \quad (\text{A.5})$$

Um die Empfindlichkeit des Detektors bezüglich der zu analysierenden Spezies i zu berücksichtigen, wurde ein Korrekturfaktor q_i eingeführt. Zur Bestimmung der einzelnen Korrekturfaktoren wurden Mischungen der bei Raumtemperatur flüssigen Substanzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt und manuell in den Injektor eingespritzt. Als Bezugsgröße diente Methanol, womit sich für die Verhältnisse der Peakflächen nachfolgende Beziehung ergibt.

$$\frac{F_i}{F_{\text{MeOH}}} = \frac{q_i}{q_{\text{MeOH}}} \cdot \frac{c_i}{c_{\text{MeOH}}} \quad (\text{A.6})$$

Mit den bekannten Konzentrationen c_i in den injizierten Proben und den erhaltenen Peakflächen war es möglich, die Korrekturfaktoren zu berechnen, da der Korrekturfaktor der Bezugsgröße Methanol definitionsgemäß gleich Eins gesetzt wurde.

$$q_{\text{MeOH}} = 1 \quad (\text{A.7})$$

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors des bei Raumtemperatur gasförmig vorliegenden Produktes Kohlendioxid wurde in die Probenschleife eine Gasmischung Methanol in CO₂ mit bekannter Konzentrationen zudosiert. Da Methanol ein Produkt der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat ist und somit in unterschiedlichen Konzentrationen im Produktgasstrom vorlag, wurde Stickstoff als Standardgas gewählt. Damit konnte bei der Gasanalyse auf eine in stets konstanter Konzentration vorliegende Substanz zurückgegriffen werden. Zur Umrechnung der auf Methanol bezogenen Korrekturfaktoren auf das Standardgas Stickstoff wurde das Verhältnis

$$\frac{q_{N_2}}{q_{MeOH}} \quad (A.8)$$

bestimmt. In Tabelle A.2 sind die auf das Standardgas Stickstoff bezogenen Korrekturfaktoren für die einzelnen Spezies *i* zusammengestellt. Zusätzlich sind die Retentionszeiten t_{Ret} der Substanzen aufgeführt.

Tab. A.2: Retentionszeiten und auf N₂ bezogene Korrekturfaktoren der Reaktionsspezies.

Substanz	t_{Ret} / min	q_i
Stickstoff (N ₂)	0,9	1
Kohlendioxid (CO ₂)	0,9	1,49
Tetrahydrofuran (THF)	2,3	2,17
Methanol (MeOH)	2,7	1,20
Wasser (H ₂ O)	4,4	0,84
n-Butanol (BuOH)	5,3	2,42
Dimethylfumerat (DMF)	9,4	3,66
Dimethylsuccinat (DMS)	10,0	3,98
γ -Butyrolacton (GBL)	11,0	2,30
Dimethylmaleat (DMM)	11,2	3,66
1,4-Butandiol (BDO)	13,3	1,81

A.3 Berechnung der Bodensteinzahl

Die Verweilzeitverteilung in einem realen Strömungsrohrreaktor wird mit Hilfe der Bodensteinzahl Bo charakterisiert. Mit steigender Bo -Zahl wird die Verweilzeitverteilung enger und nähert sich schließlich dem Verhalten eines idealen Strömungsrohres an. Für Bo -Zahlen größer 100 kann zur Reaktorauslegung das Pfropfströmungsmodell zugrundegelegt werden. Nachfolgend soll abgeschätzt werden, ob in dem verwendeten isotherm betriebenen Integralreaktor Pfropfströmung vorliegt.

$$Bo = \frac{l \cdot u_0}{D_{ax}} \quad (A.9)$$

mit l Länge des Festbettes in cm
 u_0 Leerrohrgeschwindigkeit in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 D_{ax} axialer Dispersionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Für die Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten in Zufallsschüttungen wird nachfolgende Gleichung verwendet.

$$\frac{D_{ax}}{D} = \frac{D_{Schütt}}{D} + \frac{Pe_0}{K_{ax}} \quad (A.10)$$

mit D Diffusionskoeffizient im Leerraum in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 $D_{Schütt}$ Diffusionskoeffizient in der Schüttung in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 Pe_0 molekulare Peclet-Zahl
 K_{ax} Konstante

Hierbei beträgt bei einer Schüttung aus gleich großen Kugeln der Wert der Konstanten K_{ax} gleich 2. Mit Hilfe der Schüttungsporosität ϵ kann das Verhältnis von Diffusionskoeffizient in der Schüttung zu Diffusionskoeffizient im Leerraum berechnet werden.

$$\frac{D_{Schütt}}{D} = 1 - \sqrt{1 - \epsilon} \quad (A.11)$$

Regellose Schüttungen aus gleich großen Kugeln haben eine Porosität von $\varepsilon = 0,36$ bis $0,42$. Die Peclet-Zahl Pe wird mit Hilfe des Partikeldurchmessers d_k berechnet werden.

$$Pe = \frac{u_0 \cdot d_k}{D} \quad (\text{A.12})$$

Der Diffusionskoeffizient im Leerrohr D entspricht im vorliegenden Fall dem binären Diffusionskoeffizienten, der bei niedrigen Drücken ($0,1 - 10$ bar) mit folgender Gleichung bestimmt werden kann.

$$D_{12}^0 = \frac{10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) \cdot \left(\left(\sum v_1\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_2\right)^{\frac{1}{3}}\right)^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.13})$$

- mit D_{12}^0 binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 \tilde{M}_i Molekulargewicht der Komponente i in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 v_i Diffusionsvolumen der Komponente i in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 p Druck in bar
 T Temperatur in K

Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten bei hohen Drücken gilt nachfolgende Gleichung.

$$D_{12} = D_{12}^0 \cdot \left[\frac{p^0 / (R \cdot T)}{\tilde{\rho}_m} \right] \cdot (1 + 0,05343 \cdot \tilde{\rho}_{rm} - 0,030182 \cdot \tilde{\rho}_{rm}^2 - 0,029725 \cdot \tilde{\rho}_{rm}^3) \quad (\text{A.14})$$

- mit D_{12} binärer Diffusionkoeffizient bei hohem Druck in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 R Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
 $\tilde{\rho}_m$ mittlere molare Dichte in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\tilde{\rho}_{rm}$ Konstante

Hierbei gilt:

$$\tilde{\rho}_m = \tilde{\rho}_m \cdot \tilde{v}_{cm} \quad (\text{A.15})$$

mit \tilde{v}_{cm} mittleres kritisches Volumen in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Zur Ermittlung des kritischen Volumens von nicht in Standardwerken aufgelisteten Stoffen, wie z. B. von Dimethylmaleat, bieten sich die Abschätzungen von Lydersen an.

$$\tilde{v}_{ci}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 0,04 + \sum \Delta_v \quad (\text{A.16})$$

mit \tilde{v}_{ci} kritisches Volumen der Komponente i in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
 Δ_v Strukturbeiträge

Das mittlere kritische Volumen von Gasgemischen wird mittels der Molenbrüche bestimmt.

$$\tilde{v}_{cm} = \sum x_i \cdot \tilde{v}_{ci} \quad (\text{A.17})$$

mit x_i Molenbruch der Komponente i

Die mittlere molare Dichte $\tilde{\rho}_m$ kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet werden.

$$\tilde{\rho}_m = \frac{p}{R \cdot T} \quad (\text{A.18})$$

Die in Tabelle A.3 aufgeführte Berechnung wurde für die kritischsten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tab. A.3: Berechnung der Bodensteinzahl.

T / K	493
p / bar	35
\dot{V} / cm ³ ·s ⁻¹	0,08
d _K / cm	0,04
ε	0,42
u ₀ / cm·s ⁻¹	0,06
l / cm	12
u _{H₂}	7,07
u _{DMM}	136,76
\tilde{v}_{cm} / cm ³ ·mol ⁻¹	70,6
\tilde{p}_{m} / mol·cm ⁻³	8,2·10 ⁻⁴
\tilde{p}_{rm}	0,058
D ₁₂ / cm ² ·s ⁻¹	0,021
K _{ax}	2
D _{Schütt} / D	0,24
Pe	0,11
D _{ax} / cm ² ·s ⁻¹	0,006
Bo	120

Mit einer Bodenstein-Zahl von 120 ist in dem verwendeten Festbettreaktor im untersuchten Druck- und Temperaturbereich Pfropfströmung gewährleistet.

A.4 Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses

Für die Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses wird das Filmmodell herangezogen, bei dem ein lineares Konzentrationsgefälle innerhalb einer hypothetischen Grenzschicht um ein Katalysatorpartikel zugrundegelegt wird. Außerhalb des Filmes herrscht ideale Durchmischung, d. h. im Kernvolumen der Gasphase treten keine Konzentrationsgradienten auf. Damit lässt sich folgender Ansatz für den äußeren Stofftransport aufstellen.

$$\dot{N}'_{\text{DMS}} = \beta \cdot (c_{\text{DMS}} - \tilde{c}_{\text{DMS}}) \quad (\text{A.19})$$

mit \dot{N}'_{DMS} DMS-Stoffstrom durch die äußere Partikeloberfläche in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 \tilde{c}_{DMS} DMS-Konzentration an der Katalysatoroberfläche in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 c_{DMS} DMS-Konzentration in der Gasphase in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
 β Stoffübergangskoeffizient in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Die auf die äußere Oberfläche eines Katalysatorpartikels bezogene Stoffmenge an Dimethylsuccinat, welche pro Zeiteinheit reagiert, wird folgendermaßen berechnet.

$$r'_{\text{DMS}} = -\frac{1}{F_{\text{geo}}} \cdot \frac{dn_{\text{DMS}}}{dt} = \frac{m_{\text{K}}}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{\text{m},12} \cdot c_{\text{DMS}} \quad (\text{A.20})$$

mit r'_{DMS} oberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 F_{geo} äußere geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels in cm^2
 m_{K} Masse eines Katalysatorpartikels in g
 $k_{\text{m},ij}$ massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Für stationäre Reaktionsbedingungen gilt: Die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung von DMS ist gleich der Geschwindigkeit des Transportes von DMS aus der Gasphase heraus, durch die Grenzschicht, bis an die Katalysatoroberfläche.

$$r'_{\text{DMS}} = \dot{N}'_{\text{DMS}} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{m_K}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{m,12} \cdot c_{\text{DMS}} = \beta \cdot (c_{\text{DMS}} - \tilde{c}_{\text{DMS}}) \quad (\text{A.22})$$

Umformung von Gleichung A.22 führt zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{c_{\text{DMS}} - \tilde{c}_{\text{DMS}}}{c_{\text{DMS}}} = \frac{\Delta c_{\text{DMS}}}{c_{\text{DMS}}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_K}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{m,12} \quad (\text{A.23})$$

Das Verhältnis des Konzentrationsgefälles Δc_{DMS} zur Gasphasenkonzentration von Dimethylsuccinat gilt als Maß für den Einfluss des äußeren Stofftransportes auf die Reaktionskinetik. Dieser Einfluss ist dann zu vernachlässigen, wenn der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht deutlich kleiner als Eins ist. Der für die weitere Rechnung benötigte Stoffübergangskoeffizient lässt sich mit Hilfe der Sherwood-Zahl bestimmen.

$$\beta = \text{Sh} \cdot \frac{D_{12}}{d_K} \quad (\text{A.24})$$

mit D_{12} binärer Diffusionskoeffizient von DMS in H_2 in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 d_K Durchmesser eines Katalysatorpartikels in cm

Die Sherwood-Zahl für eine durchströmte Schüttung $\text{Sh}_{\text{Schütt}}$ kann mit Hilfe der Schüttungsporosität ε und der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper Sh_K bestimmt werden.

$$\text{Sh}_{\text{Schütt}} = 1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \text{Sh}_K \quad (\text{A.25})$$

Für die Ermittlung der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper wird die nächste Gleichung angewendet.

$$\text{Sh}_{K=\text{min}} = \text{Sh}_K + \sqrt{\text{Sh}_{\text{lam}}^2 + \text{Sh}_{\text{turb}}^2} \quad (\text{A.26})$$

Dabei resultieren die einzelnen Anteile aus folgenden Gleichungen:

$$\min \text{Sh}_K = 2 \quad (\text{A.27})$$

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.28})$$

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot \text{Sc} \cdot \text{Re}^{\frac{4}{5}}}{1 + 2,44 \cdot \left(\text{Sc}^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot \text{Re}^{-\frac{1}{10}}} \quad (\text{A.29})$$

Die darin enthaltenen dimensionslosen Kennzahlen, Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc , sind folgendermaßen definiert:

$$\text{Re} = \frac{\bar{u} \cdot d_K}{\nu} \quad (\text{A.30})$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{A.31})$$

mit \bar{u} mittlere Strömungsgeschwindigkeit durch eine Schüttung in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 ν kinematische Viskosität in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Schüttung berechnet sich wie folgt.

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}}{S_{\text{Reak}} \cdot \epsilon} \quad (\text{A.32})$$

mit S_{Reak} Querschnittsfläche des Reaktors in cm^2

Aufgrund der geringen Konzentration von Dimethylester und folglich von gebildeten Produkten wird für die kinematische Viskosität des Fluids näherungsweise der Wert für reinen Wasserstoff eingesetzt. Sie resultiert aus dem Verhältnis von dynamischer Viskosität zur Dichte.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{A.33})$$

Die in Tabelle A.4 aufgeführte Berechnung wurde für die bezüglich eines Einflusses des äußeren Stofftransportes kritischsten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tab. A.4: Berechnung zum Einfluss des äußeren Stofftransportes.

p / bar	35
T / K	493
\dot{V} / cm ³ ·s ⁻¹	0,08
d _K / cm	0,04
\bar{u} / cm·s ⁻¹	0,15
S _{Reak} / cm ²	1,1
ε	0,42
D ₁₂ / cm ² ·s ⁻¹	0,021
v _{H₂} / cm ² ·s ⁻¹	0,17
η _{H₂} / N·s·m ⁻²	2,8
ρ _{H₂} / kg·m ⁻³	1,64
Sc	7,98
Re	0,041
Sh _{lam}	0,27
min Sh _K	2
Sh _K	2,27
Sh _{Schütt}	2,98
β / cm·s ⁻¹	1,58
m _K / g	8·10 ⁻⁵
F _{geo} / cm ²	0,02
k _{m,12} / cm ³ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹	0,91
Δc _i /c _i	0,002

Der Einfluss des äußeren Stofftransportes kann vernachlässigt werden, da der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht mit 0,002 sehr klein ist.

A.5 Abschätzung des inneren Stofftransporteinflusses

Der Einfluss des inneren Stofftransportes auf das Reaktionsgeschehen kann mit dem Porennutzungsgrad η beschrieben werden. Da sich dieser nicht aus direkt messbaren Größen berechnen lässt, ist es zweckmäßig, ihn über die Weisz-Zahl zu bestimmen.

$$Wz = \frac{L_D^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{c_{\text{DMS}}} \cdot \left(-\frac{1}{m_K} \cdot \frac{dN_{\text{DMS}}}{dt} \right) \cdot \rho_K = \varphi \cdot \tanh\varphi = \varphi^2 \cdot \eta \quad (\text{A.34})$$

mit	Wz	Weisz-Zahl
	L_D	charakteristische Diffusionslänge in m
	D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	ρ_K	Dichte eines Katalystorpartikels in $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
	φ	Thiele-Zahl
	η	Porennutzungsgrad

Hierbei entspricht der in Gleichung A.34 enthaltene Term in Klammern der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit.

$$-\frac{1}{m_K} \cdot \frac{dN_{\text{DMS}}}{dt} = r_{m,12} = k_{m,12} \cdot c_{\text{DMS}} \quad (\text{A.35})$$

mit	m_K	Katalysatormasse in g
	N_{DMS}	umgesetzte Stoffmenge an Dimethylsuccinat in mol
	$r_{m,ij}$	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$k_{m,ij}$	massenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient in $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Für die Weisz-Zahl ergibt sich somit folgender, vereinfachter Ausdruck.

$$Wz = \frac{L_D^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \rho_K \cdot k_{m,12} \quad (\text{A.36})$$

Die charakteristische Diffusionslänge L_D ist definiert durch das Verhältnis von Volumen V_K zu äußerer geometrischer Oberfläche F_{geo} eines Katalysatorpartikels.

$$L_D = \frac{V_K}{F_{\text{geo}}} = \frac{d_K}{6} \quad (\text{A.37})$$

mit d_K Durchmesser eines Katalysatorpartikels in mm

Zur Bestimmung von D_{eff} ist es notwendig zunächst den Poren-Diffusionskoeffizient D_P zu berechnen, welcher sich aus dem binären Diffusionskoeffizienten D_{12} und dem Knudsen-Diffusionskoeffizienten D_{Kn} zusammensetzt.

$$\frac{1}{D_P} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{\text{Kn}}} \quad (\text{A.38})$$

mit D_P Poren-Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_{12} binärer Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 D_{Kn} Knudsen-Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Dabei berücksichtigt der binäre Diffusionskoeffizient die Diffusionshemmung, welche durch Stöße der diffundierenden Moleküle untereinander hervorgerufen wird. Die Hemmung der Diffusion welche durch Stöße der Moleküle gegen die Porenwand verursacht wird, wie es speziell bei niedrigen Gasdrücken oder kleinen Porendurchmessern vorkommt, wird durch den Knudsen-Diffusionskoeffizienten beschrieben.

$$D_{\text{Kn}} = 9700 \cdot \frac{r_P}{\text{cm}} \cdot \left(\frac{T/\text{K}}{M_{\text{DMS}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.39})$$

Bei der Berechnung von D_{eff} aus dem Poren-Diffusionskoeffizienten wird die Porosität des Katalysators, sowie die komplexe Porenstruktur berücksichtigt.

$$D_{\text{eff}} = D_P \cdot \frac{\varepsilon_K}{\tau} \quad (\text{A.40})$$

mit τ Tortuosität
 ε_K Porosität eines Katalysatorpartikels

Aufgrund der komplexen Porenvernetzung ist es nicht möglich die Tortuosität exakt zu berechnen. Üblicherweise wird deshalb ein Schätzwert zwischen 3 und 4 angewendet. Mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} kann nach Gleichung A.34 die Weisz-Zahl bestimmt werden. Mit Wz und der durch Iteration bestimmten Thiele-Zahl φ lässt sich nach Umformung von Gleichung A.34 der Porennutzungsgrad η ermitteln.

$$\eta = \frac{Wz}{\varphi^2} \quad (\text{A.41})$$

Die in Tabelle A.5 aufgeführte Berechnung wurde für die bezüglich eines Einflusses des inneren Stofftransportes kritischsten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tab A.5: Berechnung zum Einfluss des inneren Stofftransportes.

p / bar	35
T / K	493
$D_{12} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,021
r_P / cm	$20 \cdot 10^{-7}$
$D_{Kn} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,036
$D_P / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,013
ε_K	0,26
τ	3
$D_{\text{eff}} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0,001
L / cm	0,007
$\rho_K / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,2
$k_{m,12} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,91
Wz	0,042
φ	0,21
η	0,99

Mit einem Wert für den Porennutzungsgrad nahe dem Wert 1 kann der Einfluss des inneren Stofftransportes auf die Reaktionskinetik vernachlässigt werden.

A.6 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbole

A, B, C	Antoinekonstanten	-
b_i	Hemmungsparameter der Hemmungskomponente I	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Bo	Bodenstein-Zahl	-
c_i	Konzentration der Komponente i in der Gasphase	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
\tilde{c}_i	Konzentration der Komponente i an der Katalysatoroberfläche	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c_{i,\text{mess}}$	gemessene Konzentration der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$c_{i,\text{rech}}$	berechnete Konzentration der Komponente i.	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
c_i	Konzentration der Hemmungskomponente I	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
d_K	Durchmesser eines Katalysatorpartikels	mm
d_P	mittlerer Porendurchmesser	nm
D	Diffusionskoeffizient im Leerraum	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{12}^0	binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck ($p = 0,1$ bis 10 bar)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{12}	binärer Diffusionskoeffizient bei hohem Druck ($p > 10$ bar)	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_P	Poren-Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{Schütt}}$	Diffusionskoeffizient in der Katalysatorschüttung	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
F_{geo}	äußere geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels	cm^2
F_i	Peakfläche der Komponente i	-
ΔH_r^\ominus	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$k_{m,ij}$	Geschwindigkeitskoeffizient bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_{ax}	Konstante	-
K_p, K_x	Gleichgewichtskonstanten	-
l	Länge der Festbettschüttung	cm
L	charakteristische Diffusionslänge	cm
m_K	Masse eines Katalysatorpartikels	g

m_{Kat}	Gesamtkatalysatormasse	g
\tilde{M}_i	Molekulargewicht der Komponente i	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
n	Reaktionsordnung	-
N_i	Stoffmenge der Komponente i	mol
$N_{\text{Me},i}$	Stoffmenge des Metalls i im Katalysator	mol
$N_{\text{N}_2\text{O},\text{um}}$	umgesetzte N_2O -Stoffmenge	mol
\dot{N}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
\dot{N}'_{DMS}	DMS-Stoffmengenstrom bezogen auf die Katalysatoroberfläche	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
p	Druck	bar
p°	Standarddruck ($p^\circ = 1,013 \text{ bar}$)	bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	mbar
p^*	Sättigungsdampfdruck über ebener Flüssigkeitsoberfläche	mbar
$p(\rho)$	Dampfdruck über gekrümmter Flüssigkeitsoberfläche	mbar
Pe	Peclet-Zahl	-
q_i	Korrekturfaktor der Komponente i	-
r_m	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
r'	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatoroberfläche	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
R	Gaskonstante ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	-
S_{Reak}	Querschnittsfläche des Reaktors	cm^2
S_{BET}	spezifische Gesamtoberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{Cu}	spezifische Kupferoberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
${}^R S_i$	Reaktorselektivität der Komponente i	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh_K	Sherwood-Zahl für einen überströmten Einzelkörper	-
Sh_{lam}	Sherwood-Zahl für laminare Strömung	-
$Sh_{\text{Schütt}}$	Sherwood-Zahl für eine durchströmte Schüttung	-
Sh_{turb}	Sherwood-Zahl für turbulente Strömung	-
σ_i	Standardabweichung der Konzentration von Komponente i	-
t	Zeit	s

t_{mod}	modifizierte Verweilzeit	$\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$
t_{ret}	Retentionszeit	min
T	Temperatur	K
ΔT	Temperaturdifferenz	K
\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit durch eine Schüttung	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
V	Volumen	cm^3
V_K	Volumen eines Katalysatorpartikels	cm^3
$V_{\text{m,L}}$	Molvolumen der Flüssigkeit	$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	$\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$
\dot{V}_R	Volumenstrom bei Reaktionsbedingungen	$\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$
Wz	Weisz-Zahl	-
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	-
$x_{\text{Me},i}$	molarer Anteil des Metalls i im Katalysator	-
X	Umsatz	-
Y_C	Kohlenstoffbilanz	-

Griechische Symbole

β	Stoffübergangskoeffizient	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Δ_v	Strukturbeiträge	-
ε	Porosität der Katalysatorschüttung	-
ε_K	Porosität eines Katalysatorpartikels	-
ε_i	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül der Komponente i	-
η	dynamische Viskosität	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
η	Porennutzungsgrad	-
ν	kinematische Viskosität	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-
ξ_{ij}	Reaktionslaufzahl bezüglich Reaktionspfad ij	mol
ρ	Krümmungsradius	nm
ρ	Dichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

ρ_K	Dichte eines Katalysatorpartikels	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\tilde{\rho}_m$	mittlere molare Dichte	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\tilde{\rho}_{rm}$	Konstante	-
σ_i	Standardabweichung der Konzentration der Komponente i	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\sigma_{L,V}$	Oberflächenspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
τ	Tortuosität	-
\tilde{v}_{ci}	kritisches Volumen der Komponente i	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
\tilde{v}_{cm}	mittleres kritisches Volumen	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
v_i	Diffusionsvolumen der Komponente i	$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
φ	Thiele-Zahl	-

Abkürzungen

BDO	1,4-Butandiol
BSA	Bernsteinsäureanhydrid
BuOH	Butanol
DEM	Diethylmaleat (Maleinsäurediethylester)
DMM	Dimethylmaleat (Maleinsäuredimethylester)
DES	Diethylsuccinat (Bernsteinsäurediethylester)
DMS	Dimethylsuccinat (Bernsteinsäuredimethylester)
GBL	γ -Butyrolacton
MeOH	Methanol
MSA	Maleinsäureanhydrid
NMP	n-Methyl-2-Pyrrolidon
PBT	Polybutylenterephthalat
THF	Tetrahydrofuran

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Christoph Ohlinger
Adresse Adlerstraße 53, 76137 Karlsruhe
Geburtsdatum 16. September 1971 in Mannheim
Nationalität deutsch

Schulbildung

1978 - 1982 Friedrich-Ebert-Grundschule in Frankenthal/Pfalz
1982 - 1991 Karolinen-Gymnasium in Frankenthal/Pfalz
Mai 1991 Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife (Abitur)

Wehrdienst

Okt. '91 - Sep. '92 Grundwehrdienst in München und Ulm

Studium

Okt. '92 - Okt. '98 Studium der Fachrichtung Chemieingenieurwesen an der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
Okt. 1994 Vordiplom
Okt. 1998 Abschluss als Diplom-Chemieingenieur

Berufliche Tätigkeit

Mai '96 - Jul. '96 Auslandspraktikum bei der Firma DuPont in Old Hickory,
Tennessee, USA
Nov. '98 - Apr. '05 Doktorand am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)