

# **Einstufige Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran an extrudierten Kupfer-Kontakten**

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

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

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Steffen Peter Müller  
aus Waiblingen

Tag des Kolloquiums: 15.4.2005

Referent: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind



# Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2002 bis 2006 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki für die Möglichkeit zur Promotion und für die Überlassung des Themas bedanken. Ihre motivierende Unterstützung und Ihre Geduld haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Bei Herrn Prof. Dr. ès. sci. Hans-Günther Lintz möchte ich mich für seine ständige Hilfsbereitschaft bedanken. Seine unkomplizierte und gelassene Art hat mir sehr geholfen.

Mein Dank gilt auch Martin Kucher, Jens Freidung und Peter Balle, die durch ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Diplomarbeiten wertvolle Beiträge zum Gelingen dieser Arbeit geliefert haben.

Bedanken will ich mich auch bei meinen früheren Kollegen Dr.-Ing. Ina Grißtede und Dr.-Ing. Christoph Ohlinger für deren Hilfe - Sie wissen warum!

Ein großes Dankeschön gilt auch allen Mitarbeitern des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik. Ihr Verständnis während so mancher schwierigen Phasen beim Verfassen dieser Arbeit hat mir sehr geholfen.

Schließlich möchte ich mich ganz besonders bei meiner Familie für die große Unterstützung jeglicher Art bedanken.

Karlsruhe, im April 2006



# Inhaltsverzeichnis

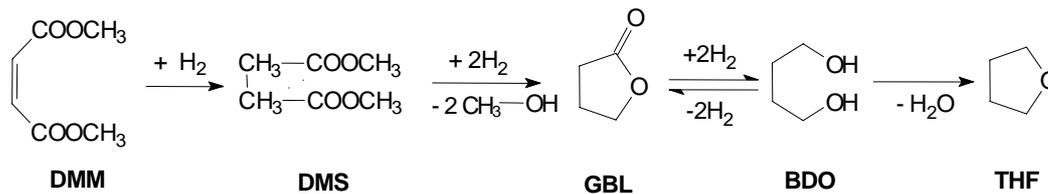
<b>1. Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Übersicht</b> .....	<b>4</b>
2.1 Verwendung von 1,4-Butandiol, $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran.....	4
2.2 Technische Synthesewege zu 1,4-Butandiol.....	5
2.3 Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid .....	9
<b>3. Experimentelles Vorgehen</b> .....	<b>12</b>
3.1 Begriffe. ....	12
3.2 Binder für die Extrusion.....	13
3.3 Herstellung der Extrudate .....	15
3.4 Charakterisierung.....	21
3.5 Verwendete Laboranlage. ....	23
3.6 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung .....	25
3.7 Auswertung der kinetischen Versuche.....	28
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>33</b>
4.1 Herstellung und Eigenschaften der Extrudate.....	33
4.1.1 Verwendung von Pseudoboehmit als Binder.....	33
4.1.2 Verwendung von $\text{SiO}_2$ als Binder .....	44
4.1.3 Eigenschaften der Extrudate .....	47
4.2 Reaktionstechnische Untersuchungen .....	51
4.2.1 Einfluss des Binders auf Aktivität und Selektivität.....	51
4.2.2 Einfluss des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteils auf Aktivität und Selektivität.....	61

<b>5. Modellierung der Kinetik</b> .....	<b>67</b>
5.1 Reaktionsnetz .....	67
5.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten .....	69
5.3 Ergebnisse der Modellierung .....	73
<b>6. Zusammenfassung</b> .....	<b>83</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>88</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>95</b>
A.1 Partikelgrößenanalysen von Cu/Zn-CO <sub>3</sub> und Pseudoboehmit .....	95
A.2 Bestimmung der Kupferoberfläche .....	96
A.3 Verfahrensfließbild der Laboranlage .....	99
A.4 Gasanalyse.....	100
A.5 Abschätzung der Bodensteinzahl .....	103
A.6 Abschätzung des äußeren Stofftransportes .....	107
A.7 Abschätzung des inneren Stofftransportes .....	111
A.8 Verwendete Symbole und Abkürzungen .....	114

# 1. Zielsetzung

Tetrahydrofuran wird zur Herstellung von Polytetramethyletherglycol (PTMEG) verwendet. PTMEG ist ein Vorläufer für Polyurethane, elastische Kunststoff-Fasern (z.B. Spandex), Elastomere, Copolyester und Copolyamide. Tetrahydrofuran findet auch als wichtiges Lösungsmittel z.B. für die Herstellung von Polyvinylchlorid, Beschichtungen und für Klebstoffe Anwendung [1]. Aufgrund des wachsenden Bedarfs von Tetrahydrofuran wurde eine Verdopplung der Produktionsmengen von 1995 bis 2003 vorausgesagt, wobei 1995 der Bedarf an Tetrahydrofuran bei ca. 215000 t lag [2, 3, 4].

Tetrahydrofuran (THF) wird vorwiegend durch Dehydratisierung von 1,4-Butandiol an sauren Katalysatoren gewonnen. 1,4-Butandiol wird zu einem großen Anteil (48 % der weltweiten Produktion) über den Reppe-Prozeß [5] hergestellt. Bei diesem Verfahren werden Acetylen und Formaldehyd als Ausgangsstoffe verwendet. Bei neueren Syntheserouten zur Herstellung von 1,4-Butandiol wird von Maleinsäureanhydrid oder von Estern wie z.B. Dimethylmaleat ausgegangen, wobei Maleinsäureanhydrid durch katalytische Oxidation mit Luft aus n-Butan oder anderen unverzweigten C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen hergestellt wird. Dimethylmaleat (DMM) wird katalytisch zu Dimethylsuccinat (DMS) hydriert, das anschließend unter Methanolabspaltung zu  $\gamma$ -Butyrolacton reagiert. Bei der Hydrierung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) zu 1,4-Butandiol (BDO) liegt bei hohen Umsätzen ein Gleichgewicht vor. Durch Polymerbildung aus BDO durch Umesterung mit Dimethylsuccinat kann es zu Ablagerungen im Reaktor bis hin zum Ausfall der Produktionsanlage führen. Daher werden die Reaktionen getrennt durchgeführt und in einer Stufe vorwiegend GBL gebildet, das anschließend in der folgenden Stufe bei hohen Drücken zu BDO umgesetzt wird. In der letzten Stufe erfolgt die Dehydratisierung von BDO zu THF an sauren Katalysatoren. Abbildung 1.1 zeigt das vereinfachte Reaktionsschema.



**Abbildung 1.1:** Vereinfachtes Reaktionsschema der Umsetzung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran.

Der mehrstufige Prozess stellt, bedingt durch die hohen Drücke, große Anforderungen an die eingesetzten Materialien und Anlagenkomponenten. Deshalb wurde als Alternative die einstufige Umsetzung von Dimethylmaleat zu einem Gemisch aus GBL, BDO und THF vorgeschlagen. Dabei sollten bifunktionale Katalysatoren eingesetzt werden, die eine hydrierende und eine saure Komponente enthalten. Ihre Verwendung beruht auf der Annahme, daß das mit GBL im Gleichgewicht vorliegende BDO stetig an der sauren Komponente zu THF dehydratisiert wird. Dadurch kann der einstufige Prozess bei relativ niedrigen Wasserstoffdrücken durchgeführt werden. Gleichzeitig führt die verstärkte THF-Bildung zu einer Erniedrigung der BDO-Konzentration und die störende Polymerisation wird unterdrückt. In einer Vorgängerarbeit wurde gezeigt [6], daß diese Störung durch die Wahl geeigneter Betriebsparameter (Temperatur, Druck und Zulaufverhältnis Ester/Wasserstoff) tatsächlich vermieden werden kann.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, Katalysatoren für die einstufige Umsetzung von Dimethylmaleat in der Gasphase zu entwickeln, die sowohl hydrierende als auch saure Eigenschaften aufweisen. Aufgrund von Literaturhinweisen wurde als hydrierende Komponente Kupfer/Zinkoxid verwendet. Die Formgebung der Katalysatoren sollte durch Extrusion von Kupfer/Zinkcarbonat mit einem geeigneten Binder geschehen. Als Binder wurde Aluminiummetahydroxid (Pseudoboehmit) gewählt, da es die Extrusionsfähigkeit pastöser Massen verbessert [7, 8] und durch eine nachfolgende thermische Behandlung als schwach saures  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorliegt.

Zusätzlich lassen sich bei der Verwendung eines bestimmten Pseudoboehmit die Porenstruktur und die Oberfläche des extrudierten Kontaktes verändern [9, 10]. Damit besteht im Gegensatz zu tablettierte Katalysatoren die Möglichkeit, die zugängliche Oberfläche der sauren und der hydrierenden Komponente zu erhöhen, da bei der Tablettierung die Porenstruktur durch den festgelegten Prozessdruck bei der Herstellung nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

Zu Beginn der Arbeit mußte zunächst ermittelt werden, ob und bei welcher Zusammensetzung Kupfer/Zinkcarbonat und Pseudoboehmit zu Extrudaten geformt werden können. Dazu war der erste Schritt der Verarbeitung, das Mischen der Ausgangsstoffe und die Bildung des Versatzes detailliert zu untersuchen. Die aus der Formgebung erhaltenen Extrudate konnten durch Messung der Porosität sowie der Kupferoberfläche und der Gesamtoberfläche charakterisiert werden. Anschließend wurde die Umsetzung von Dimethylmaleat an den verschiedenen Katalysatoren in einem Festbettreaktor untersucht. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen waren abschließend durch die Modellbildung mit Hilfe eines einfachen Reaktionsnetzwerkes quantitativ zu beschreiben.

Um den Einfluss der sauren Komponente zu überprüfen, sollten im Rahmen der Untersuchung extrudierte Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren, die den praktisch inerten Binder  $\text{SiO}_2$  enthalten, hergestellt und untersucht werden.

## 2. Übersicht

### 2.1 Verwendung von 1,4-Butandiol, $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran

1,4-Butandiol ( $C_4H_{10}O_2$ , Tetramethylenglycol) dient hauptsächlich als Zwischenprodukt für weitere Chemikalien oder Kunststoffe. So wird z.B. durch Polykondensation von 1,4-Butandiol (BDO) mit Terephtalsäure Polybutylenterephtalat erhalten, das als technischer Kunststoff und auch für die Herstellung von Folien oder Fasern Verwendung findet. Polyurethane, Polyamide und Polyester sind weitere Kunststoffe, die aus BDO hergestellt werden. Ungefähr 40 % der weltweiten BDO-Produktion wird zur Herstellung von Tetrahydrofuran verwendet.

$\gamma$ -Butyrolacton ( $C_4H_6O_2$ , Dihydrofuran-2-on) wird als Lösungsmittel für Polymere verwendet und ist ein wichtiges Zwischenprodukt für weitere Synthesen. Bei der Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) mit Ammoniak und Methylamin erhält man das technisch wichtige Lösungsmittel n-Methyl-2-Pyrrolidon, das hauptsächlich als Extraktionsmittel in der Erdölindustrie verwendet wird.

Tetrahydrofuran ( $C_4H_8O$ ), auch Tetramethylenoxid, 1,4-Epoxybutan oder Oxacyclopentan genannt, wird zu 70 % zur Herstellung von Polytetramethyletherglycol (PTMEG, auch als PolyTHF bezeichnet) eingesetzt. PTMEG ist ein Zwischenprodukt für die Herstellung von Polyurethanen, elastischen Kunststoff-Fasern (z.B. Spandex), Copolyestern und Copolyamiden. Ein kleinerer Anteil wird als Lösungsmittel für Kunststoffe wie z.B. Polyvinylchlorid oder Polystyrol sowie für Beschichtungen und Klebstoffe oder als Lösungsmittel für organische Synthesen verwendet. Ein geringerer Teil dient als Zwischenprodukt für die Weiterverarbeitung zu Feinchemikalien bzw. Pharmazeutika [1]. Die Herstellung von THF geschieht überwiegend durch Dehydratisierung von BDO.

## 2.2 Technische Synthesewege zu 1,4-Butandiol

Tabelle 2.1 zeigt einen Überblick der wichtigsten Prozesse zur großtechnischen Herstellung von 1,4-Butandiol in unterschiedlichen Verfahren, die nachfolgend beschrieben werden. Neben den Produzenten bzw. Lizenznehmern sind die verwendeten Rohstoffe zur Herstellung von BDO sowie deren Jahreskapazitäten im Jahr 2003 aufgeführt.

**Tabelle 2.1:** Prozesse zur Herstellung von 1,4-Butandiol. Die Kapazitäten beziehen sich auf das Jahr 2003 [4].

<b>Prozess</b>	<b>BDO-Produzenten bzw. Lizenznehmer</b>	<b>Rohstoff</b>	<b>BDO-Jahreskapazität / Tonnen pro Jahr</b>
Reppe	BASF, DuPont, ISP, BASF-Idemitsu	Acetylen/ Formaldehyd	550 000
Davy	BASF, BASF-Petronas, TCC, Korea PTG, Tonen, SSO Petrochemical	Maleinsäureanhydrid	260 000
Arco	Lyondell	Propylenoxid	180 000
Mitsubishi-Kasai	BASF, Mitsubishi Chemical	1,3-Butadien	100 000
Geminox	BP Chemicals	n-Butan	60 000

Die Synthese ausgehend von Acetylen und Formaldehyd geschieht durch das seit 1940 großtechnisch genutzte, zweistufige Reppe-Verfahren [5]. Dabei wird in der ersten Stufe Acetylen mit einer wässrigen 20 %-igen Formaldehydlösung bei Temperaturen von 100°C bis 110°C und Drücken zwischen 5 bar und 20 bar an Kupferacetylid-Katalysatoren zu 2-Butin-1,4-diol umgesetzt. In der zweiten Stufe wird 2-Butin-1,4-diol zu BDO hydriert. Die Hydrierung kann in der Flüssigphase an Raney-Nickel-Katalysatoren bei 70°C bis 100°C und Drücken zwischen 250 bar bis 300 bar, oder in der Rieselphase an Nickel-Katalysatoren mit den Promotoren Kupfer und Chrom bei Temperaturen von 180°C bis 200°C und einem Druck von 200 bar erfolgen. Die heutige Bedeutung dieses Verfahrens ist trotz des nachteilig hohen Druckes von 300 bar durch den relativ hohen technischen Entwicklungsgrad des Verfahrens und dessen Integration in bestehende Stoffverbände gegeben.

Die Route ausgehend von 1,3-Butadien, als Mitsubishi-Kasai-Prozess bekannt [11, 12], ist dreistufig und wird seit 1982 großtechnisch genutzt. In der ersten Stufe wird in der Flüssigphase 1,3-Butadien mit Essigsäure zu 1,4-Diacetoxy-2-Buten an Palladium/Tellur-Katalysatoren umgesetzt (Reaktionstemperatur  $T_R = 80^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 70$  bar). Anschließend wird 1,4-Diacetoxy-2-Buten an Palladium-Kontakten zu 1,4-Diacetoxybutan hydriert ( $T_R = 60^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 50$  bar). In der letzten Stufe wird 1,4-Diacetoxybutan an einem sauren Ionentauscher zu BDO und THF umgesetzt.

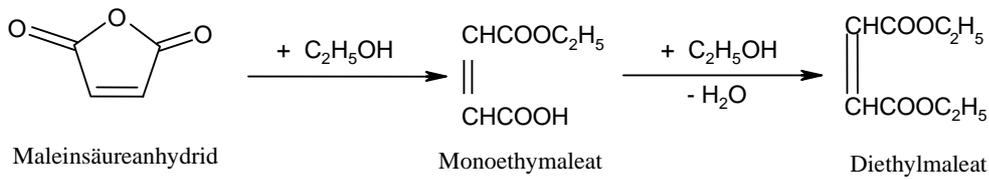
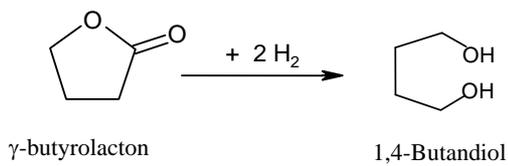
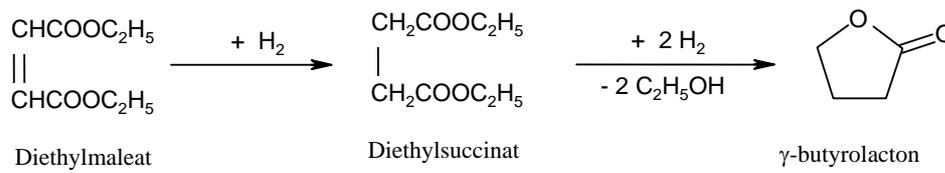
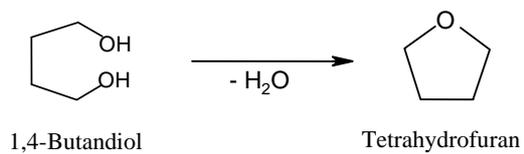
Propylenoxid als Ausgangsstoff wird im sogenannten Arco-Prozess [13, 14], der seit 1991 großtechnisch zum Einsatz kommt, verwendet. In dem dreistufigen Prozess wird dabei zuerst Propylenoxid zu Allylalkohol isomerisiert, der in der zweiten Reaktionsstufe an Rhutenium-Katalysatoren ( $T_R = 60^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 2 - 3$  bar) zu 4-Hydroxybutyraldehyd hydroformuliert wird. In der letzten Stufe erfolgt die Hydrierung des Aldehydes zu BDO an Nickel-Kontakten bei Temperaturen von 80°C bis 120°C und einem Druck von 100 bar.

Als weiterer Rohstoff dient Maleinsäureanhydrid (MSA), das durch die partielle Oxidation von Butan oder anderen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen mit Luft gewonnen wird.

Bei dem so genannten Geminox-Prozess [15, 16], der von den Firmen BP Chemicals und Lurgi entwickelt wurde, wird n-Butan mit Luftsauerstoff in der ersten Stufe bei Temperaturen von 400°C bis 480°C und einem Druck von ca. 2 bar in einem Wirbelschichtreaktor partiell zu MSA oxidiert. MSA wird anschließend in Wasser gelöst und man erhält Maleinsäure, die folgend in einem Festbettreaktor katalytisch zu BDO umgesetzt wird. Dieser Reaktionsschritt erfolgt bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 275 bar. Die BDO-Ausbeute beträgt dabei ca. 94 %. Durch variable Betriebsparameter ist es möglich, auch höhere GBL- und THF-Ausbeuten zu erzielen. Großtechnisch ist das Geminox-Verfahren seit dem Jahr 2000 in Betrieb.

Davy Process Technology [17, 18, 19] entwickelte in den 1980 Jahren ein Verfahren, bei dem die Hydrierung ausgehend von MSA über einen Veresterungsschritt mit Ethanol zu BDO geschieht. In der ersten Stufe wird MSA zunächst mit Ethanol-Überschuss ohne Anwesenheit eines Katalysators zu Monoethylmaleat verestert. Die Bildung des Monoesters verläuft bei Temperaturen von 50°C bis 80°C. In einer zweiten Stufe erfolgt die Überführung des Monoesters in den Diester Diethylmaleat an einem stark sauren Ionenaustauscherharz bei 100°C bis 130°C und einem Druck von 15 bar. Anschließend erfolgt die partielle Hydrierung von Diethylmaleat mit Wasserstoff an metallischen Katalysatoren in der Gasphase. In der ersten Stufe wird Diethylmaleat zu Diethylsuccinat (Bernsteinsäurediethylester) hydriert, das darauf folgend zu GBL umgesetzt wird.

In der nachfolgenden Stufe wird GBL in der Gasphase bei hohen Drücken, ebenfalls an metallischen Kontakten, zu BDO und THF umgesetzt. Das bei der Hydrierung freigesetzte Ethanol wird wieder der Veresterung von MSA zugeführt. Um die Ausbeute an THF zu steigern, kann bei Bedarf in einer weiteren Stufe BDO durch Dehydratisierung gezielt zu THF umgewandelt werden. Dieses Verfahren hat sich in den letzten Jahren neben dem Reppe-Prozess zur bedeutendsten Syntheseroute entwickelt (vergleiche Tabelle 2.1). Abbildung 2.1 zeigt das vereinfachte Reaktionsschema.

**Veresterung:****Hydrierung:****Dehydratisierung:**

**Abbildung 2.1:** Vereinfachtes Reaktionsschema der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid zu  $\gamma$ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran in der Gasphase.

## 2.3 Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid

Cu in Verbindung mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{ZnO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$  werden von Davy Process Technology (ehemals Davy McKee) als geeignete Katalysatoren für die Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) betrachtet [20, 21]. Der Hydrierung ist in der Flüssig- und in der Gasphase prinzipiell gleich [22].

Der Einfluss von  $\text{ZnO}$  auf die Hydrierung verschiedener Edukte wurde in einer Reihe von Arbeiten untersucht.

Bei der Flüssigphasenhydrierung von Bernsteinsäureanhydrid wurde durch die Verwendung verschiedener Cu-Katalysatoren gezeigt, daß nur an  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten das Zielprodukt BDO gebildet wird [23, 24]. Der Einfluss von  $\text{ZnO}$  auf die Hydrierung wird dadurch erklärt, daß auf der Cu-Oberfläche von Katalysatoren ohne  $\text{ZnO}$  die Adsorption von GBL ausbleibt, solange noch Bernsteinsäureanhydrid auch in nur geringen Mengen vorliegt. Erst die selektive Adsorption von Bernsteinsäureanhydrid auf der Oberfläche von  $\text{ZnO}$  ermöglicht freie Cu-Oberflächenplätze und damit die Adsorption von GBL bzw. die Bildung von BDO auf dem aktiven Kupfer.

Der positive Einfluss von  $\text{ZnO}$  auf das Reaktionsgeschehen wurde auch bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylsuccinat (DMS) an Kupfer-Katalysatoren nachgewiesen [25]. Es zeigte sich, daß die Umsetzung von DMS an  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ -Katalysatoren und an  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren mit einer bis zu zehnmal höheren Reaktionsgeschwindigkeit (bezogen auf die Cu-Oberfläche) stattfindet als an  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren oder an  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren. Die Zugabe von  $\text{ZnO}$  zu  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kontakten bewirkte ebenfalls eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die positive Wirkung von  $\text{ZnO}$  konnte auch bei Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäureanhydrid an  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren gezeigt werden [26, 27]. Der Umsatz von Bernsteinsäureanhydrid konnte nur an  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren gesteigert werden.

Bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylsuccinat an Cu/ZnO-Katalysatoren wurde durch erhöhten ZnO-Anteil ebenfalls eine Aktivitätssteigerung nachgewiesen. Bei einem molaren Cu-Anteil zwischen 5 % und 20 % der Kontakte war es auch möglich, die spezifische Kupferoberfläche zu erhöhen [28, 29]. Durch einen molaren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 5 % bei Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten konnte die spezifische Kupferoberfläche vergrößert werden [30].

Um den Einfluss des Kupfer/Zink-Anteils auf die Aktivität bei der Flüssigphasenhydrierung von Bernsteinsäureanhydrid zu untersuchen, wurden Cu/ZnO-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet [31]. Dabei wurde gezeigt, daß der Maximalumsatz von Bernsteinsäureanhydrid bei einem Cu/Zn-Verhältnis von 1 : 1 erreicht wird. Bei kleineren und größeren Cu/Zn-Verhältnissen nahm die Aktivität der Kontakte ab. Größere Cu-Anteile führten zu einer gesteigerten Bildung von BDO, das durch die Reaktionen mit Bernsteinsäure zur Polymerbildung und somit zu einer Deaktivierung des Katalysators führte.

Um die Bildung von THF zu fördern, wird vorgeschlagen, Cu/ZnO-Kontakte in Verbindung mit Oxiden wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> zu verwenden [32]. Maleinsäureanhydrid konnte so in der Gasphase an Katalysatoren aus Kupfer und bei 1000°C kalziniertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> vollständig zu Tetrahydrofuran umgesetzt werden [33].

Bei der zweistufigen Gasphasenhydrierung von MSA zu GBL und THF wurde in der ersten Stufe ein Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator und in der zweiten Stufe ein Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eingesetzt [34]. Unterschiedliche Mengenverhältnisse der Katalysatoren von Stufe I und Stufe II wirkten sich auf das Stoffmengenverhältnis von GBL zu THF im Produktgemisch aus. Um die Selektivität zu THF zu steigern, wird ein geringer Anteil von Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator in der ersten Stufe vorgeschlagen.

Bei Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und  $\gamma$ -Butyrolacton werden Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren als eine Alternative zu den (toxischen) Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten vorgeschlagen. An Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten konnten ebenfalls hohe THF-Ausbeuten erzielt werden [35, 36].

Bei der Gasphasenhydrierung von Diethylmaleat an Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren konnte durch die Variation des Aluminium-Anteils bei konstantem Cu/ZnO-Verhältnis gezeigt

werden, daß der Diethylmaleat-Umsatz bei Erhöhung des Al-Anteiles abnahm. Bei der Verwendung von Cu/ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakten war es bei gleichem Diethylmaleat-Umsatz möglich, die THF-Selektivität zu steigern, dies wurde durch das Vorhandensein von sauren Zentren des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklärt [37].

Bei der Hydrierung von MSA an Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in der Gasphase konnte ebenfalls gezeigt werden, daß durch einen großen Anteil an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hohe THF-Ausbeuten erreichbar sind [38].

Als geeignete Katalysatoren für die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und Estern der Maleinsäure zu Tetrahydrofuran kommen vor allem Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren in Betracht. Die Zugabe von ZnO wirkt sich positiv auf die spezifische Kupferoberfläche und daher auf die katalytische Aktivität aus. Dieser Effekt ergibt sich auch bei der Verwendung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zusätzlich kann bei der Verwendung des schwach sauren  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die Selektivität zu Tetrahydrofuran beeinflußt werden.

## 3. Experimentelles Vorgehen

### 3.1 Begriffe

Die in dieser Arbeit verwendeten Begriffe sollen im Folgenden definiert werden:

<b><i>Binder</i></b>	Als Binder werden Pseudoboehmit ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$ bezeichnet.
<b><i>Versatz</i></b>	Der Versatz ist die fertig gemischte keramische Paste, die extrudiert wird. Er enthält Kupfer/Zinkcarbonat ( $\text{Cu/Zn-CO}_3$ ), Pseudoboehmit bzw. $\text{SiO}_2$ und wässriges Plastifizierungsmittel.
<b><i>Grünkörper</i></b>	Als Grünkörper werden die durch Extrusion erhaltenen zylindrischen Stränge bezeichnet, die noch Wasser und Plastifizierungsmittel enthalten.
<b><i>Extrudate</i></b>	Extrudate entstehen aus den Grünkörpern durch Erhitzen in Luft auf $550^\circ\text{C}$ (Kalzinierung). Dabei härten die Formkörper aus.



Anstieg der Suspensionsviskosität auf einen Wert von  $\eta = 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Ursache der Viskositätszunahme ist der Zerfall der Agglomerate ( $d_{50} = 58,6 \text{ }\mu\text{m}$ ) zu Partikeln mit einem Durchmesser von  $d_{50} = 50 \text{ nm}$  und wird durch die starke Erhöhung des Zeta-Potentials hervorgerufen. Die Eigenschaften von Pural SB sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

**Tabelle 3.1:** Eigenschaften von Pseudoboehmit, Pural SB (Sasol).

<b>Eigenschaften</b>	<b>Einheit</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt <sup>1</sup>	Massen-%	74
H <sub>2</sub> O-Gehalt <sup>1</sup>	Massen-%	26
Partikelgrößen von agglomerierten Pulverpartikeln ( $d_{50}$ ) der Zugabegröße <sup>2</sup>	$\mu\text{m}$	58,6
Partikelgrößen von deagglomerierten Pulverpartikeln ( $d_{50}$ )	nm	50
NAG-Wert	min	> 14

## Siliziumdioxid

Siliziumdioxid und Silicagele werden unter anderem als Trägermaterial bzw. Binder für Katalysatoren verwendet. Die großtechnische Herstellung von synthetischem SiO<sub>2</sub> erfolgt hauptsächlich über Fällungsprozesse ausgehend von Wasserglas, welches durch Aufschließen von Quarzsand mit starken Laugen wie zum Beispiel NaOH erhalten wird. So erzeugtes SiO<sub>2</sub> nennt man je nach Prozessbedingungen Fällungskieselsäure oder Kieselgel. Durch thermische Behandlung wird eine hohe mechanische Stabilität durch Bildung von Feststoffbrücken erzielt. Der Anteil an sauren Zentren von SiO<sub>2</sub> ist jedoch gering. Einige Eigenschaften des verwendeten Siliziumdioxid (Perkasil SM 604, Grace) sind Tabelle 3.2 zu entnehmen.

<sup>1</sup> durch Differenzmessung nach Trocknung bei 200°C am Institut für Chemische Verfahrenstechnik bestimmt.

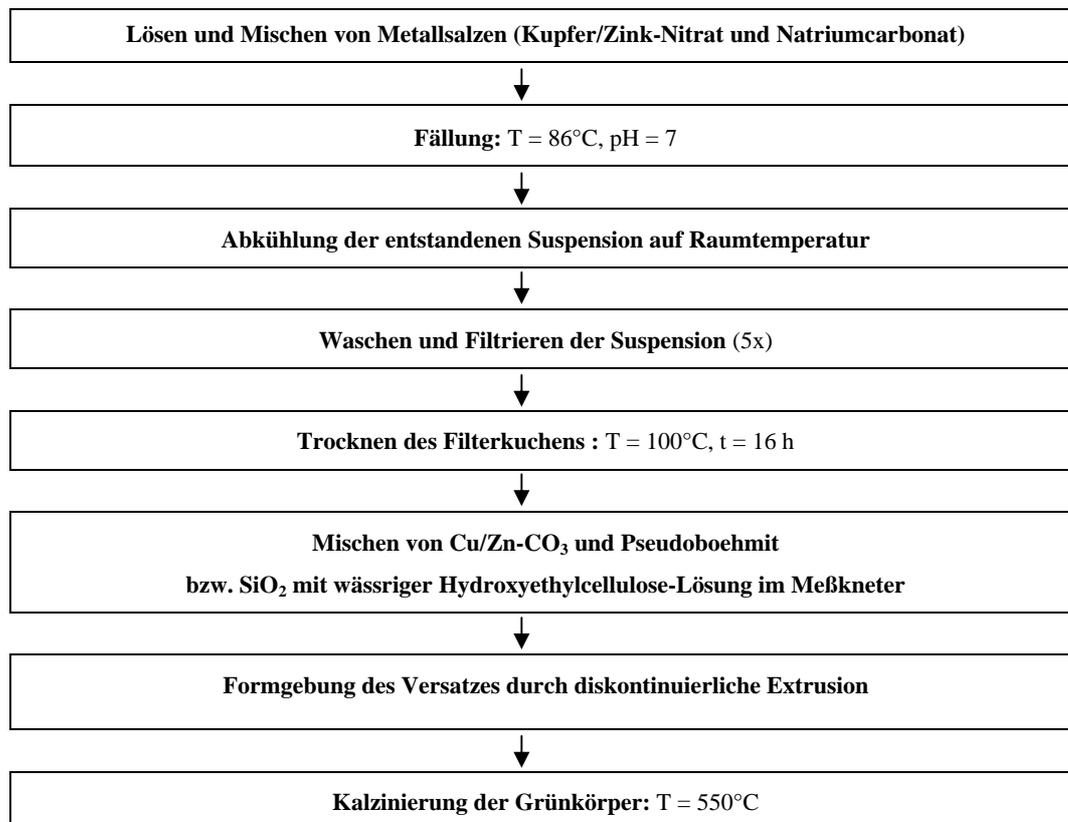
<sup>2</sup> vergleiche Anhang A1.

**Tabelle 3.2:** Eigenschaften von Silicagel, Perkasil SM 604 (Grace).

<b>Eigenschaften</b>	<b>Einheit</b>	
SiO <sub>2</sub> -Gehalt	Massen-%	93 - 96
H <sub>2</sub> O-Gehalt <sup>3</sup>	Massen-%	4 - 7
Partikelgröße der Pulverpartikeln (d <sub>50</sub> )	µm	11 - 16

### 3.3 Herstellung der Extrudate

Das in Abbildung 3.2 dargestellte Schema zeigt die einzelnen Schritte der Extrudat-Herstellung auf, die im Folgenden ausführlich beschrieben werden.

**Abbildung 3.2:** Schematischer Überblick der Extrudat-Herstellung.

<sup>3</sup> durch Differenzmessung nach Trocknung bei 200°C am Institut für Chemische Verfahrenstechnik bestimmt.

## Fällung

Das in den Katalysatoren verwendete Cu/ZnO wird in einem ersten Schritt durch halbkontinuierliche Fällung aus einer 1 molaren Kupfer/Zink-Nitrat-Lösung und einer 1 molaren Natriumcarbonat-Lösung (Fluka) gewonnen. Das Herstellungsverfahren ist einer Präparationsvorschrift für Kupfer-Katalysatoren zur Methanolsynthese entnommen [39]. Das molare Verhältnis der Metallnitrat-Lösungen (Kupfer(II)nitrattribydrat (Merck) und Zinknitrat-hexahydrat (Fluka) wird 1 : 1 gewählt, da in einer Vorgängerarbeit [6] Kupfer-Zinkoxid-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Zn-Verhältnis untersucht wurden. Dabei erwiesen sich diejenigen Katalysatoren als die aktivsten, die mit gleichem molarem Verhältnis hergestellt wurden.

Die Fällung wird in einem zylindrischen, doppelwandigen Glasgefäß durchgeführt. Die Durchmischung der entstehenden Suspension erfolgt durch Rühren. Durch zwei Mikrodosier-Pumpen (Merck-Hitachi, L-6000) werden beide Lösungen kontinuierlich zugegeben. Zur Überwachung von Temperatur und pH-Wert der Suspension dient ein Thermometer bzw. eine pH-Elektrode. Vor Beginn wird im Glaszylinder 1 L demineralisiertes Wasser vorgelegt. Der pH-Wert wird durch die Regelung des Volumenstroms der Natriumcarbonat-Lösung (alkalisch) bei konstanter Zugabe des Volumenstroms der Kupfer/Zink-Nitrat-Lösung (sauer) von 6,8 mL/min auf  $\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$  eingestellt. Die halbkontinuierliche Fällung erfolgt bei konstanter Temperatur von 86°C. Nach Fällungsende wird die Suspension weiter gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Fällungsprodukt wird abfiltriert und in 1 L demineralisiertem Wasser resuspendiert. Dieser Vorgang wird insgesamt fünfmal wiederholt, um die verbliebenen Natrium- und Nitrationen auszuwaschen. Der erhaltene Filterkuchen wird bei 100°C 16 Stunden getrocknet.

## Herstellung des Versatzes

Das aus der Fällung erhaltene Kupfer-Zink-Carbonat und Pseudoboehmit bzw.  $\text{SiO}_2$  werden pulverförmig in den gewünschten Massenverhältnissen in einen Meßknetter (Haake, PolyDrive Rheomix 610 p) gegeben. Das Massenverhältnis  $b$  ist definiert als:

$$b = \frac{m_{\text{Cu/Zn-CO}_3}}{m_{\text{Cu/Zn-CO}_3} + m_{\text{AlO(OH) bzw. SiO}_2}}, [b] = - \quad (3.1)$$

mit:  $b$ : Massenverhältnis,  $[b] = -$

$m$ : Masse,  $[m] = \text{g}$

Den Pulvern wird anschließend eine bestimmte Menge einer 8,5 Gew.-% igen wässrigen Hydroxyethylcellulose-Lösung (Hec; Fluka, medium viscosity) zugegeben, die als Plastifizierhilfsmittel dient. Dadurch ergibt sich der Wasseranteil  $\Omega$  des Gemisches nach Gleichung 3.2 und aus den Gleichungen 3.3 und 3.4.

$$\Omega = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Gesamt}}}, [\Omega] = - \quad (3.2)$$

mit:  $\Omega$ : Wasseranteil,  $[\Omega] = -$

$m_i$ : Masse,  $[m_i] = \text{g}$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2\text{O, Binder}} + m_{\text{H}_2\text{O, Cu/Zn-CO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O, Hec}}, [m_{\text{H}_2\text{O}}] = \text{g} \quad (3.3)$$

$$m_{\text{Gesamt}} = m_{\text{Binder}} + m_{\text{Cu/Zn-CO}_3} + m_{\text{Hec}}, [m_{\text{Gesamt}}] = \text{g} \quad (3.4)$$

Tabelle 3.3 faßt die Einwaagen der Mischversuche mit dem Binder Pseudoboehmit, dem sich ergebenden Massenverhältnis und dem Wassergehalt sowie die Mischzeiten zusammen, aus Tabelle 3.4 ergeben sich die Werte für den Binder SiO<sub>2</sub>.

**Tabelle 3.3:** Massenverhältnis, Einwaagen der Ausgangsstoffe, Wassergehalt und Mischzeiten bei der Verwendung des Binders Pseudoboehmit.

Massen- verhältnis b / -	Masse Cu/Zn-CO <sub>3</sub> / g	Masse Pseudoboehmit / g	Masse Plastifizier- hilfsmittel / g	Wasser- gehalt Ω / -	Mischzeit / s
0,25	7,50	31,50	22,40	0,50	1800
0,50	22,40	16,60	17,00	0,45	3600
0,50	22,40	16,60	20,00	0,47	120, 300, 1800
0,50	22,40	16,60	20,00	0,47	3600
0,50	22,40	16,60	21,00	0,48	3600
0,50	22,40	16,60	23,00	0,49	3600
0,50	22,40	16,60	27,00	0,52	3600
0,75	27,30	11,70	16,80	0,45	1800
0,95	36,41	2,59	17,06	0,45	1800

**Tabelle 3.4:** Massenverhältnis, Einwaagen der Ausgangsstoffe, Wassergehalt und Mischzeiten bei der Verwendung des Binders SiO<sub>2</sub>.

Massen- verhältnis b / -	Masse Cu/Zn-CO <sub>3</sub> / g	Masse SiO <sub>2</sub> / g	Masse Plastifizier- hilfsmittel / g	Wasser- gehalt Ω / -	Mischzeit / s
0,50	13,00	12,00	21,00	0,50	2500 und 3600
0,50	13,00	12,00	24,00	0,53	1300
0,50	13,00	12,00	27,00	0,55	300

Anschließend erfolgt der Mischvorgang im Meßkneteter. Das Volumen der Mischkammer beträgt  $120 \text{ cm}^3$  (Nettovolumen mit Knetwerkzeugen:  $85 \text{ cm}^3$ ). Durch Wasserkühlung wird die Temperatur der Mischkammer auf konstant  $25^\circ\text{C}$  geregelt. Die Nockenrotoren rotieren bei einer Drehzahl von  $40 \text{ min}^{-1}$ . Es ist möglich, das an den Knetwerkzeugen (Nockenrotoren) anliegende Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit aufzuzeichnen.

Durch Integration des Drehmomentes ergibt sich der Energieeintrag während des Mischprozesses:

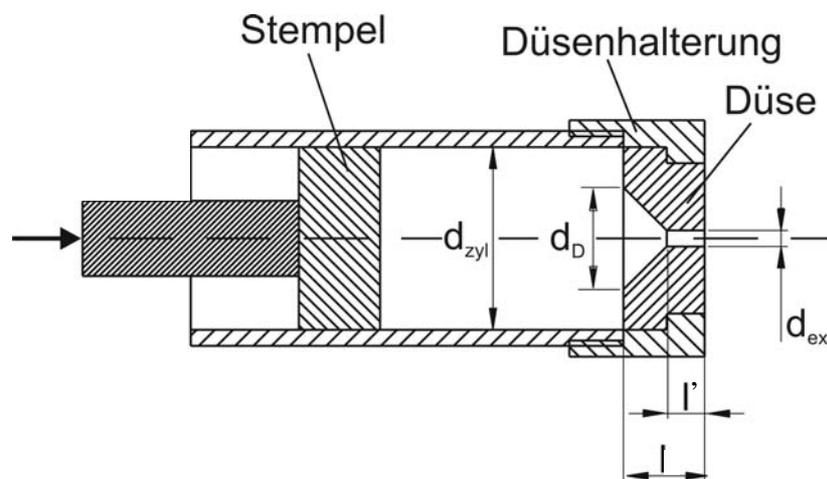
$$E = 2 \cdot \pi \cdot \tilde{n} \cdot \int_0^t M dt \quad (3.5)$$

mit: E: Energie, [E] = J

$\tilde{n}$ : Drehzahl, [ $\tilde{n}$ ] =  $\text{min}^{-1}$

M: Drehmoment, [M] = Nm

Der erhaltene Versatz wird anschließend mittels eines diskontinuierlich betriebenen Extruders (Eigenbau Institut für Chemische Verfahrenstechnik) bei einem Vorschub des Stempels von  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  in die zylindrische Form gebracht. Abbildung 3.3 zeigt die Prinzipskizze des Extruders. Der Zylinderdurchmesser beträgt  $d_{\text{zyl}} = 49 \text{ mm}$  bei einem Düsen-Innendurchmesser von  $d_{\text{D}} = 19 \text{ mm}$  und dem Düsendurchmesser von  $d_{\text{ex}} = 2 \text{ mm}$ . Die Düse hat eine Gesamtlänge von  $l = 16 \text{ mm}$  und eine Auslauflänge von  $l' = 8 \text{ mm}$ .



**Abbildung 3.3:** Prinzipskizze des verwendeten Extruders.

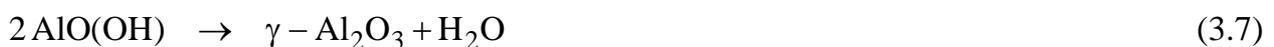
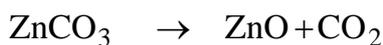
## Trocknung und Kalzinierung

Die durch Extrusion erhaltenen, ungefähr 30 cm langen Grünkörper-Stränge (Durchmesser  $d = 2$  mm) werden 12 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend zu Zylindern der Länge  $l = 5$  mm gekürzt. Die Kalzinierung der Grünkörper findet in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre statt. Das Temperaturprogramm ist Abbildung 3.4 zu entnehmen.



**Abbildung 3.4:** Temperaturprogramm des Kalzinierungsprozesses.

Dabei finden die Zersetzung der Metallcarbonate in die entsprechenden Oxide (Gleichungen 3.6) und die Dehydratisierung des Pseudoboehmit zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  statt (Gleichung 3.7).



Durch den Kalzinierungsprozeß bilden sich Feststoffbrücken zwischen den Partikeln von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$  aus. Die organischen Bestandteile (Hydroxyethylcellulose) der Grünkörper werden während des Kalzinierungsschrittes rückstandslos oxidiert.

### **3.4 Charakterisierung**

#### **Partikelgrößenanalysen**

Die Kupfer/Zinkcarbonat-Kristalle wurden am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) einer Partikelgrößenanalyse (vergleiche Anhang A.1) unterzogen (Sympatec, Helos SuceLL). Der Binder Pseudoboehmit wurde von der Firma Sympatec auf seine Partikelgröße hin untersucht (Rodas/Aspiros).

#### **Quecksilberporosimetrie**

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie wurde die Porenradienverteilung der Extrudate bestimmt. In dieser Arbeit wurden die Porenradienverteilungen an einem Quecksilberporosimeter der Firma Micromeritics (AutoPore III) ermittelt.

#### **Kupferoberfläche**

Die zugängliche Kupferoberfläche wurde mit Hilfe einer Methode bestimmt, die auf der Reaktion mit  $N_2O$  beruht [40]. Zunächst wurde das in den Extrudaten vorliegende Kupfer(II)-oxid durch Wasserstoff zu elementarem Kupfer reduziert (vergleiche auch Abschnitt 3.6). Anschließend wurde bei  $60^\circ C$  nur die Oberfläche der Kupferkristalle durch ein Gasgemisch aus Helium und Distickstoffoxid ( $c_{N_2O} = 1000$  ppm) zu Kupfer(I)-oxid oxidiert. Das Analyseverfahren wird im Anhang A.2 detailliert beschrieben.

#### **Gesamtoberfläche (BET-Oberfläche)**

Die spezifische Gesamtoberfläche der porösen Extrudate wurde nach der Methode von Brunauer, Emmett und Teller ermittelt [41].

Die Messungen wurden an dem Meßgerät ASAP 2010 (Micromeritics) durchgeführt.

## **Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse**

Bei der Rasterelektronenmikroskopie mußten die zu untersuchenden Proben (Extrudate) speziell präpariert werden. Die Probenpräparation erfolgte am Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe (TH).

Die Rasterelektronenaufnahmen wurden vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe (TH) an den Elektronenmikroskopen Zeiss DSM 940 (Rasterelektronenmikroskopie) und Zeiss Gemini 1530 (Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenmikroanalyse) durchgeführt.

## **Bruchkraft**

Die mechanische Stabilität der Extrudate wurde mit einem Bruchtestverfahren (american society for testing and materials, ASTM D 4179-01) untersucht, wobei das Verfahren bezüglich der Anzahl der zu untersuchenden Kontakte modifiziert wurde. Der laut Standard vorgeschriebene Wert von 50 Messungen wurde auf 20 reduziert. Die Durchführung der Bruchkraftmessungen erfolgte am Institut für Werkstoffkunde I der Universität Karlsruhe (TH) an einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick/Roell (Z 2.5).

### 3.5 Verwendete Laboranlage

Die kinetischen Messungen bei der Umsetzung von Dimethylmaleat werden in einer Laboranlage durchgeführt, deren vereinfachtes Fließbild Abbildung 3.5 zu entnehmen ist (ein detailliertes Fließbild der Laboranlage ist im Anhang A.3 gezeigt). Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einer Dosier- und Reaktoreinheit und der Analytik.

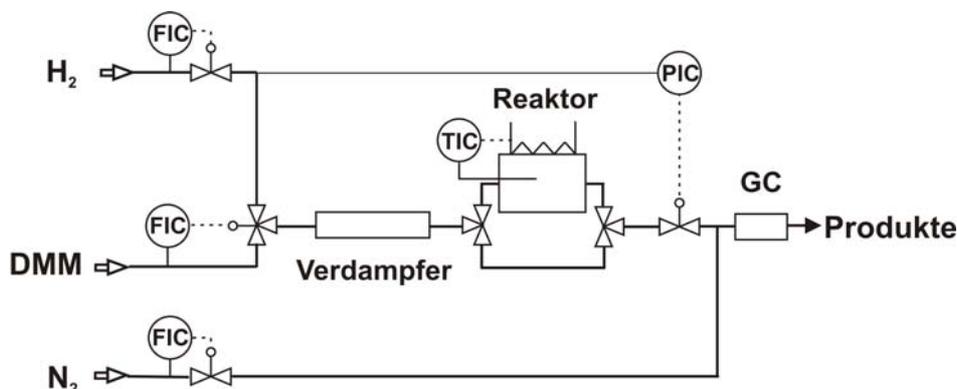


Abbildung 3.5: Vereinfachtes Fließbild der Laboranlage.

#### Dosiereinheit

Der Reaktant Wasserstoff, der auch als Trägergas für den Gaschromatographen dient, wird mittels eines Massendurchflussreglers (Bronkhorst, Hi-TEC, F210 C) zudosiert. Das flüssige Edukt Dimethylmaleat, das in einem Druckbehälter ( $p = 2-3$  bar über Anlagendruck) vorgelegt wird, muß vor der Einleitung über ein Dosiersystem zerstäubt werden, bevor es im Wasserstoffstrom verdampft wird. Dieses Dosiersystem besteht aus einem thermischen Massendurchflussregler für Flüssigkeiten (Bronkhorst, Hi-TEC, FA-11-0) und einer Mischventil/Wärmetauscher-Einheit (Bronkhorst, Hi-TEC, W-002-119-P/W-100). Um ein Auskondensieren von organischen Edukten oder Produkten in der Anlage zu verhindern, werden alle Anlagen-Komponenten auf eine Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  geheizt. Als verwendetes Standardgas für den Gaschromatographen dient Stickstoff, der ebenfalls mittels eines Massendurchflußreglers zudosiert wird.

## Reaktoreinheit

Die Reaktoreinheit besteht aus dem Reaktor und einer Reaktorumwegleitung (Bypass).

Der Rohrreaktor ist aus Edelstahl gefertigt. Eine schematische Darstellung zeigt Abbildung 3.6. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt  $l = 266$  mm, der Außendurchmesser  $d = 16$  mm mit einer Wandstärke von  $d' = 1,7$  mm.

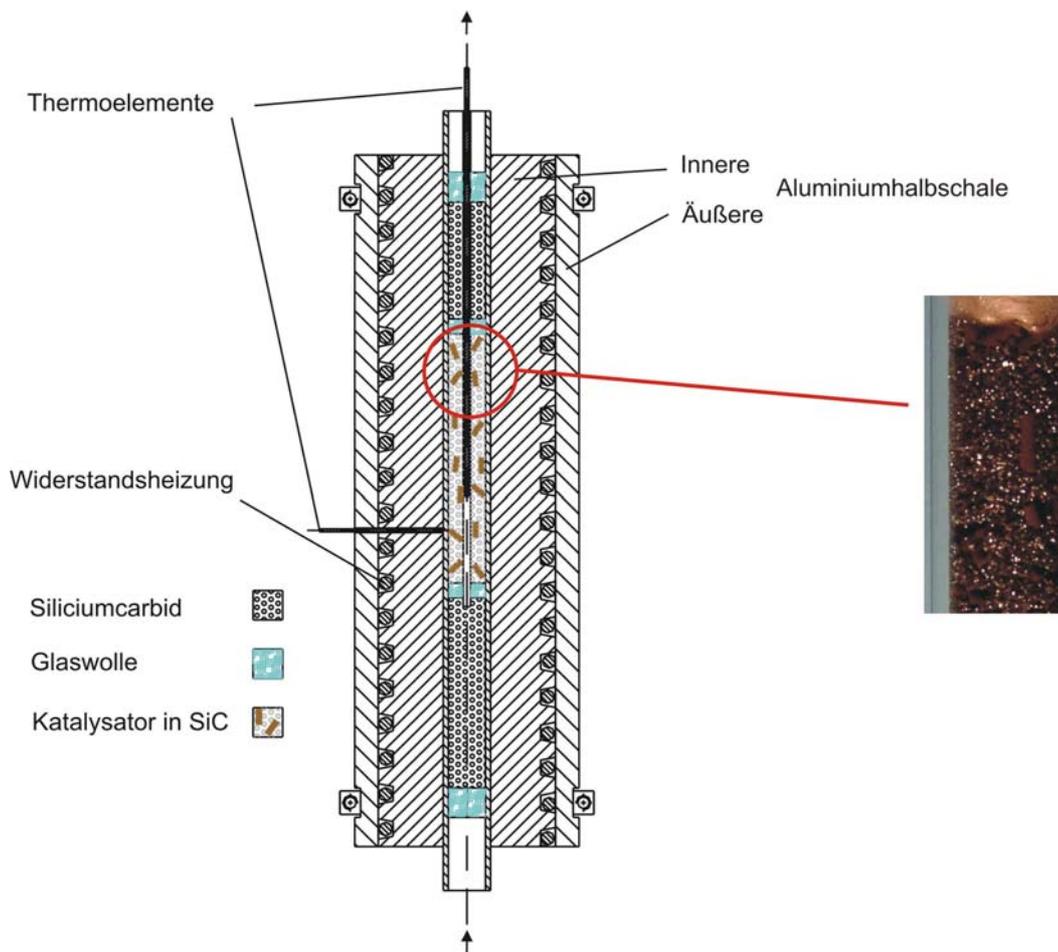
Vor der Katalysatorschüttung befinden sich Zonen, die aus Siliciumcarbid (SiC) bestehen (mittlerer Partikeldurchmesser  $d_{\text{SiC}} = 0,5$  mm). Sie dienen zur Ausbildung eines homogenen Strömungsprofils (Pfropfströmung). Zur Abgrenzung der einzelnen Zonen untereinander und zur Vermeidung von Partikelaustrag befindet sich vor und hinter diesen Zonen Glaswolle. Der Rohrreaktor wird zum Beheizen von zwei Aluminiumhalbschalen umhüllt. In den Schalen verläuft eine spiralförmige Nut, in der ein elektrischer Widerstandsdraht als Heizung geführt wird. Die Halbschalen werden von zwei äußeren Aluminiumhalbschalen umschlossen, die zum Einbau der Reaktoreinheit in die Laboranlage dienen. Die Temperatur der Schüttung wird über ein in einer Hülse längs zur Schüttung eingebrachtes Ni/Cr-Ni Thermoelement geregelt. Zur zusätzlichen Temperaturkontrolle dient ein in eine Aluminiumhalbschale angebrachtes Ni/Cr-Ni-Thermoelement.

## Analytik

Das den Reaktor verlassende Gasgemisch wird auf Atmosphärendruck entspannt und anschließend das Standardgas Stickstoff zudosiert. Über ein Probenschleifen-Ventil (Valco, A4 8UWT) wird dem Gasstrom alle 20 Minuten eine Probe entnommen und der Analytik zugeführt.

Diese besteht aus einem Gaschromatographen (Hewlett-Packard, 5890 Serie II) mit einer Kapillarsäule (WCOT Fused Silica, CP-Wax 52 CB), einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Integrator (Hewlett-Packard, 3396 – Serie III).

Der Abgasstrom wird zur Entfernung organischer Komponenten durch zwei Kühlfallen geleitet. Die erste Kühlfalle wird bei Raumtemperatur (25°C) betrieben, die zweite ist mit Eiswasser auf 0°C temperiert.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der Reaktoreinheit.

### 3.6 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführung

Zur Durchführung der kinetischen Messungen wird der Reaktor analog Abbildung 3.6 befüllt in die Laboranlage eingebaut. Anschließend wird mit Helium eine Dichtigkeitsüberprüfung bei  $p = 35$  bar durchgeführt. Werden keine Leckagen festgestellt, wird die Laboranlage wieder auf Atmosphärendruck entspannt.

## Aktivierung

Das in den Extrudaten zugängliche Kupfer(II)Oxid wird *in situ* entsprechend Gleichung 3.8 zu elementarem Kupfer reduziert. Dieser Schritt wird als Aktivierung bezeichnet.



Die Reduktion des CuO findet bei Atmosphärendruck statt. Zu Beginn des Reduktionsvorganges strömt durch Aufheizen auf 140°C ein Gasgemisch aus Helium ( $x_{\text{He}} = 0,97$  Vol.-%) und Wasserstoff ( $x_{\text{H}_2} = 0,03$  Vol.-%) durch die Schüttung. Mit einer Rate von 20 K/h wird bis zur Endtemperatur von 240°C aufgeheizt. Anschließend wird die Wasserstoffkonzentration schrittweise erhöht, bis nur noch reiner Wasserstoff die Schüttung durchströmt (Tabelle 3.5). Nach Abschluss der Aktivierung wird die Katalysatorschüttung mit Helium durchströmt, um die Oxidation von Kupfer zu verhindern. Zinkoxid wird unter diesen Bedingungen nicht reduziert.

**Tabelle 3.5:** Bedingungen bei der *in situ* Aktivierung der Katalysatoren.

$\dot{V}_{\text{gesamt}} / \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (NTP)	$c_{\text{He}} / \text{Vol.-%}$	$c_{\text{H}_2} / \text{Vol.-%}$	T / °C	$t_{\text{H}}^4 / \text{min}$
300	97	3	140 - 240	-
300	75	25	240	30
300	50	50	240	15
300	25	75	240	15
300	0	100	240	15

<sup>4</sup>  $t_{\text{H}}$  = Haltezeit

## Kinetische Messungen

Die Versuchsanlage wird mit dem Reaktionsdruck von  $p_R = 25$  bar beaufschlagt, und die gewünschte Reaktionstemperatur wird eingestellt. Anschließend erfolgt die Regelung der Volumenströme des Eduktes Dimethylmaleat, des Wasserstoffes und des Stickstoffes in Bypass-Stellung. Aus dem Gesamtvolumenstrom ergibt sich die modifizierte Verweilzeit  $t_{\text{mod}}$  nach Gleichung 3.9. In Tabelle 3.6 sind die Versuchsbedingungen zusammengefaßt.

$$t_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Katalysator}}}{\dot{V}_{\text{gesamt}}} \quad (3.9)$$

mit:  $t_{\text{mod}}$ : modifizierte Verweilzeit,  $[t_{\text{mod}}] = \text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

$m_{\text{Katalysator}}$ : Masse der Katalysatoren,  $[m_{\text{Katalysator}}] = \text{g}$

$\dot{V}_{\text{gesamt}}$ : Gesamtvolumenstrom bei NTP,  $[\dot{V}_{\text{gesamt}}] = \text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

**Tabelle 3.6:** Versuchsbedingungen.

<b>Reaktortemperatur <math>T_R</math></b>	180°C, 200°C und 220°C
<b>Anlagen-bzw. Reaktordruck <math>p_R</math></b>	25 bar
<b>Masse Katalysator <math>m_{\text{Katalysator}}</math></b>	1 und 4 g
<b><math>H_2</math>-Volumenstrom (NTP) <math>\dot{V}_{H_2}</math></b>	250 – 1000 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
<b><math>N_2</math>-Volumenstrom (NTP) <math>\dot{V}_{N_2}</math></b>	1,6 – 26 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
<b>modifizierte Verweilzeit <math>t_{\text{mod}}</math></b>	0,85 – 13,62 $\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$
<b>molares Stoffmengenverhältnis</b>	
<b><math>H_2</math>/Dimethylmaleat</b>	250

Die Eingangskonzentrationen werden in Bypass-Stellung durch Gaschromatograph-Analysen bestimmt, wobei das Messintervall zwischen zwei Analysen 20 min beträgt. Entsprechen die Eingangskonzentrationen den vorgegebenen Werten, wird das Reaktantengemisch über die Katalysatorschüttung geleitet (Reaktor-Stellung). Die reaktionstechnischen Untersuchungen werden mindestens über einen Zeitraum von 12 Stunden durchgeführt, um stabile, d.h. stationäre Bedingungen zu gewährleisten. Zur Erfassung eines Messwertes wird das arithmetische Mittel von vier Gaschromatograph-Analysen verwendet. Anschließend wird wieder in die Bypass-Stellung umgeschaltet, um nochmals die Eingangskonzentrationen zu kontrollieren.

### 3.7 Auswertung der kinetischen Versuche

Um die Wirksamkeit der verwendeten Katalysatoren zu beurteilen, werden im Wesentlichen der Umsatz des Eduktes Dimethylmaleat und die Reaktorselectivität herangezogen. Die Berechnung dieser Größen aus den Gasanalysen wird im Folgenden erläutert.

Mit Hilfe des Integrators wird der zeitliche Verlauf des vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor erzeugten Spannungssignals aufgezeichnet (Peakfläche) und integriert.

Die Flächen sind proportional zur Konzentration der detektierten Komponenten. Sie werden mit einer relativen Empfindlichkeit bezüglich der einzelnen Spezies gewichtet. Dazu wird für jede Komponente  $i$  ein Korrekturfaktor  $q_i$  bestimmt (siehe Anhang A.4).

$$F_i \propto q_i \cdot C_i \quad (3.10)$$

mit:  $F_i$ : Fläche einer Komponente,  $[F_i] = -$

$i$ : Komponente

$q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente,  $[q_i] = -$

$C_i$ : Konzentration einer Komponente,  $[C_i] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Um absolute Werte für die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten  $i$  im Gasmisch berechnen zu können, wird die jeweilige Fläche  $F_i$  auf die Fläche des inerten Standardgases Stickstoff und die jeweilige Konzentration  $C_i$  auf die bekannte Konzentration von Stickstoff bezogen.

$$C_i = \frac{F_i}{F_{N_2}} \cdot \frac{q_{N_2}}{q_i} \cdot C_{N_2} \quad (3.11)$$

mit:  $C_i$ : Konzentration einer Komponente,  $[C_i] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$i$ : Komponente

$q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente,  $[q_i] = -$

$F_i$ : Fläche einer Komponente,  $[F] = -$

Da Wasserstoff im Überschuss vorliegt, kann der Gesamtvolumenstrom als konstant angesehen werden. Damit kann Gleichung 3.11 auch mit Stoffmengenströmen formuliert werden.

$$\dot{N}_i = \dot{N}_{N_2} \cdot \frac{q_{N_2}}{q_i} \cdot \frac{F_i}{F_{N_2}} \quad (3.12)$$

mit:  $\dot{N}_i$ : Stoffmengenstrom,  $[\dot{N}_i] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $F_i$ : Fläche einer Komponente,  $[F] = -$

$q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente,  $[q_i] = -$ ;  $i$ : Komponente

Um Akkumulationen von Edukten oder Produkten sowie eventuell vorhandene Leckagen der Anlage zu erkennen, wird regelmäßig eine Kohlenstoffbilanz durchgeführt.

Bei der Bilanz wird die Anzahl der aus dem Reaktor austretenden auf die Anzahl der eintretenden Kohlenstoffatome bezogen. Die Kohlenstoffbilanz ist bei  $Y_C = 1$  exakt erfüllt.

$$Y = \frac{\sum_i \dot{N}_{i,\text{aus}} \cdot \varepsilon_i}{\dot{N}_{\text{Ester,ein}} \cdot \varepsilon_i}, Y = - \quad (3.13)$$

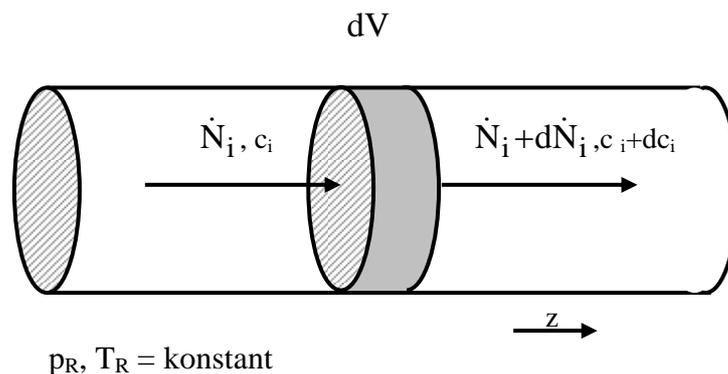
mit: Y: Kohlenstoffbilanz, [Y] = -

$\dot{N}$ : Stoffmengenströme, [ $\dot{N}$ ] = mol·min<sup>-1</sup>

i: Komponente

$\varepsilon_i$  = Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül i

Im betrachteten Reaktor wird die chemische Umsetzung der Edukte durch eine differentielle Bilanz um ein Volumenelement (Abbildung 3.7) des Reaktors beschrieben.



**Abbildung 3.7:** Bilanzraum des Rohrreaktors.

Durch eine ständige Kohlenstoffbilanz zeigt sich, daß keine Akkumulation im Reaktor auftrat. Die Kohlenstoffbilanz ergab sich bei allen kinetischen Versuchen zu  $Y_C = 1 \pm 2 \%$ . Im Reaktor herrschte Pfropfströmung, da das eindimensionale Modell angewendet werden kann (vergleiche Anhang A.5). Auch hemmender Einfluss durch äußeren und inneren Stofftransport kann vernachlässigt werden (vergleiche Anhang A.6 und A.7). Die Isothermie des Reaktors wird gewährleistet, indem die Reaktortemperatur durch das Thermoelement im Festbett geregelt wird und daher Temperaturdifferenzen von maximal  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  zur Soll-Temperatur herrschen.

Durch die große Verdünnung des Eduktes DMM mit Wasserstoff (Vernachlässigbare Volumenänderung durch Änderung der Molekülanzahl bei der Reaktion) und durch die exakte Regelung der Massendurchflussregler kann der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{gesamt}}$  konstant gehalten werden. Der Reaktor kann daher als idealer Pfropfstromreaktor betrachtet werden. Die Stoffmengenbilanz ergibt sich zu:

$$\dot{N}_{i,z} - \dot{N}_{i,z+dz} + r_i'' dV = 0 \quad (3.14)$$

mit:  $\dot{N}_i$  : Stoffmengenströme einer Komponente,  $[\dot{N}_i] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$

$i$  : Komponente,  $[i] = -$

$z$  : Koordinate,  $[z] = -$

$r_i''$  : Reaktionsgeschwindigkeit,  $[r_i''] = \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$V$ : Volumen,  $[V] = \text{m}^3$

## Umsatz

Der Umsatz von Dimethylmaleat wird nach Gleichung 3.15 berechnet. Dabei wird als Eingangsstoffmengenstrom nicht nur Dimethylmaleat (DMM), sondern die Summe der Stoffströme aus DMM, Dimethylfumerat (DMF) und Dimethylsuccinat (DMS) herangezogen. Die Hydrierung von DMM zu DMS geschieht sehr schnell. DMF, das ein Isomer von DMM darstellt, wird in geringen Mengen vom Gaschromatographen detektiert und ist laut Hersteller mit einem Anteil von kleiner 4 Vol % im Edukt DMM vorhanden.

Daher ist es zweckmäßig, DMM, DMF und DMS zu einem Esterstoffmengenstrom zusammenzufassen (Gleichung 3.16).

$$X_{\text{Ester}} = \frac{\dot{N}_{\text{Ester,ein}} - \dot{N}_{\text{DMS,aus}}}{\dot{N}_{\text{Ester,ein}}}, \quad X_{\text{Ester}} = - \quad (3.15)$$

$$\dot{N}_{\text{Ester,ein}} = (\dot{N}_{\text{DMM}} + \dot{N}_{\text{DMF}} + \dot{N}_{\text{DMS}})_{\text{ein}} \quad (3.16)$$

mit:  $X_{\text{Ester}}$ : Esterumsatz,  $[X_{\text{Ester}}] = -$

$\dot{N}$  : Stoffmengenströme,  $[\dot{N}] = \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$

## Reaktorselectivität

Bei der Reaktion werden Tetrahydrofuran (THF), 1,4-Butandiol (BDO),  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL), Methanol, Wasser und Kohlendioxid als Produkte gebildet. Methanol und Wasser sind Koppelprodukte. Die Reaktorselectivität wird nach Gleichung 3.17 definiert und stellt eine C<sub>4</sub>-Selectivität dar:

$$R_{S_{i,Ester}} = \frac{\dot{N}_{i,aus}}{\dot{N}_{Ester,ein} - \dot{N}_{DMS,aus}}, \quad R_{S_{i,Ester}} = - \quad (3.17)$$

mit:  $R_{S_{i,Ester}}$ : Reaktorselectivität, [ $R_{S_{i,Ester}}$ ] = -

$i$  = THF, BDO oder GBL

$\dot{N}$ : Stoffmengenströme, [ $\dot{N}$ ] = mol·min<sup>-1</sup>

Der Stoffmengenanteil  $x_i$  wird als relatives Konzentrationsmaß verwendet (Gleichung 3.18), der im Überschuß vorhandene Wasserstoff wird dabei nicht berücksichtigt.

$$x_i = \frac{\dot{N}_i}{\sum_i \dot{N}_i} = \frac{\frac{F_i}{q_i}}{\sum_i \frac{F_i}{q_i}}, \quad x_i = - \quad (3.18)$$

mit:  $x_i$ : Stoffmengenanteil, [ $x_i$ ] = -

$\dot{N}$ : Stoffmengenströme, [ $\dot{N}$ ] = mol·min<sup>-1</sup>

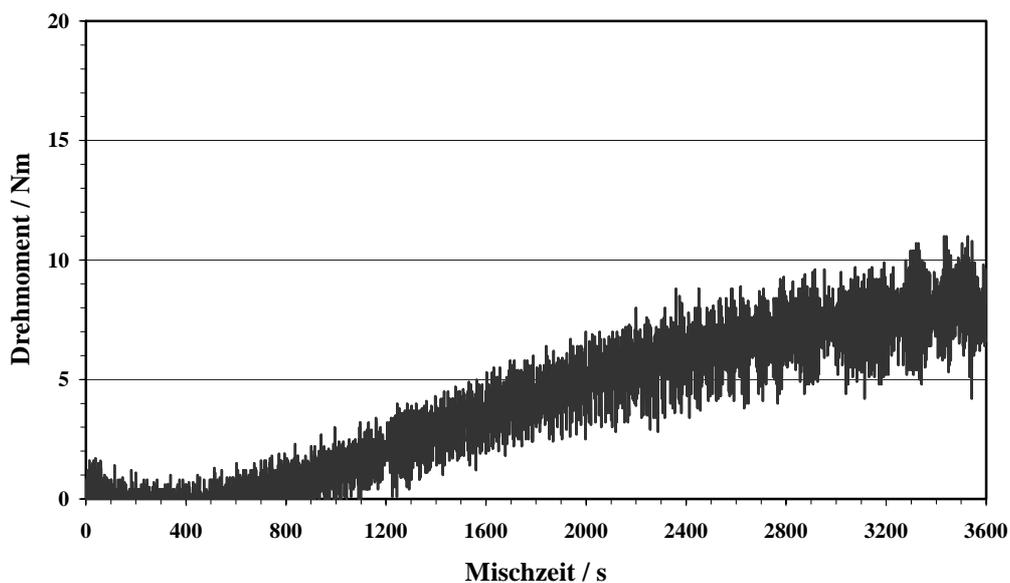
$q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente, [ $q_i$ ] = -

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Herstellung und Eigenschaften der Extrudate

#### 4.1.1 Verwendung von Pseudoboehmit als Binder

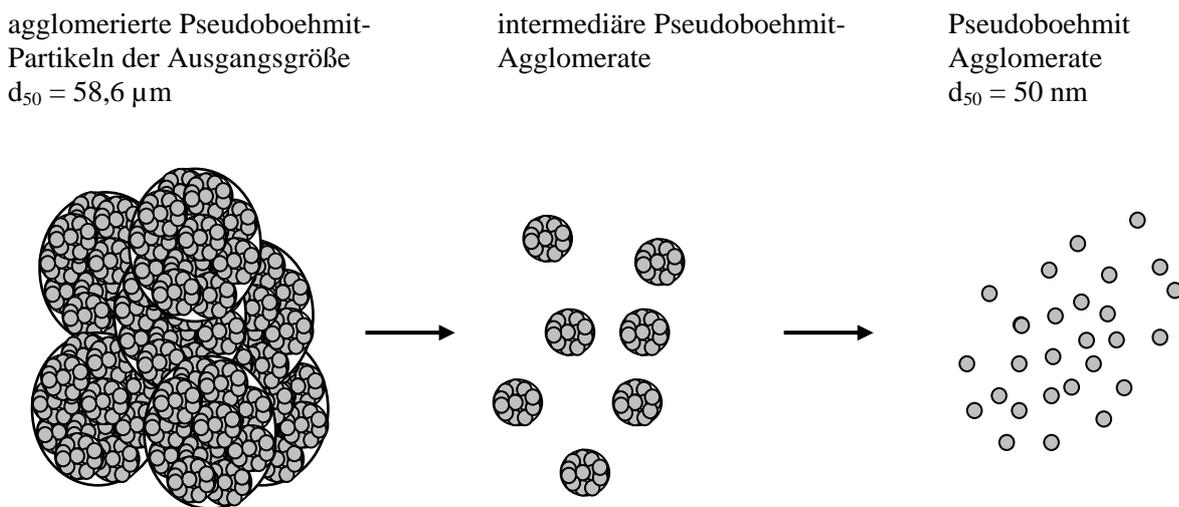
Die Herstellung eines Versatzes aus Pseudoboehmit, Kupfer/Zinkcarbonat ( $\text{Cu/Zn-CO}_3$ ) und dem Plastifizierhilfsmittel wird während des Mischens zunächst bei festgelegtem Massenverhältnis  $b = 0,5$  betrachtet. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf des Drehmomentes in Abhängigkeit der Zeit bei einem Wasseranteil von  $\Omega = 0,47$ .



**Abbildung 4.1:** Drehmoment in Abhängigkeit von der Mischzeit.

Am Anfang wird ein Moment von ca. 2 Nm gemessen, das nach Durchlaufen eines Minimums ab  $t = 500$  s stetig bis zum Abbruch des Mischvorganges zunimmt. Zu Beginn liegen die Ausgangsstoffe getrennt vor. Durch die Mischwerkzeuge werden diese zunächst verteilt, als Wirkung ergibt sich eine kurzzeitige Erhöhung des Drehmomentes.

Während des Mischvorganges können die Pseudoboehmit-Partikeln ausgehend von der Ausgangsgröße ( $d_{50} = 58,6 \mu\text{m}$ ) durch mechanischen Energieeintrag in kleinere Agglomerate bis hin zu Partikeln mit den Durchmessern von  $d_{50} = 50 \text{ nm}$  deagglomerieren. Das Ausmaß der Deagglomeration ist jedoch abhängig von der Größe des Energieeintrages. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 4.2 erklärt.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der Deagglomeration von Pseudoboehmit (Pural SB, Sasol) durch mechanischen Energieeintrag, nach [10].

$\text{Cu/Zn-CO}_3$  besteht aus Kristallen (vergleiche Abbildung 4.3) mit einem mittleren Durchmesser von  $d_{50} = 16,4 \mu\text{m}$ . Man kann vermuten, daß die Metallcarbonat-Partikeln durch den Mischprozess ebenfalls zu kleineren Partikeln fragmentiert werden. Diese Annahme wird durch eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme an einem Längsschnitt eines Extrudates gestützt (Abbildung 4.4).

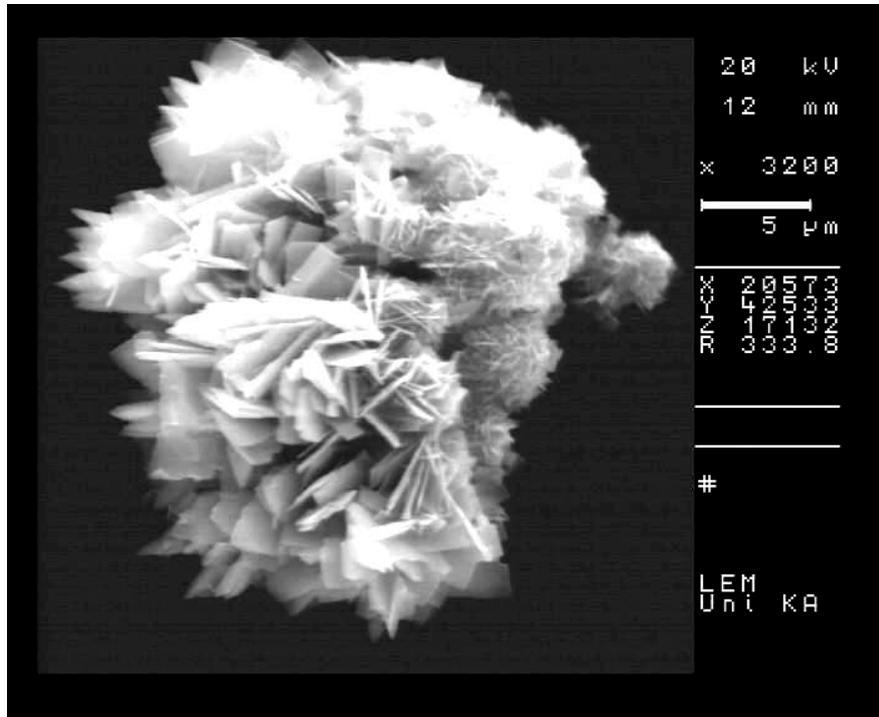


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Cu/Zn-CO<sub>3</sub>-Partikels.

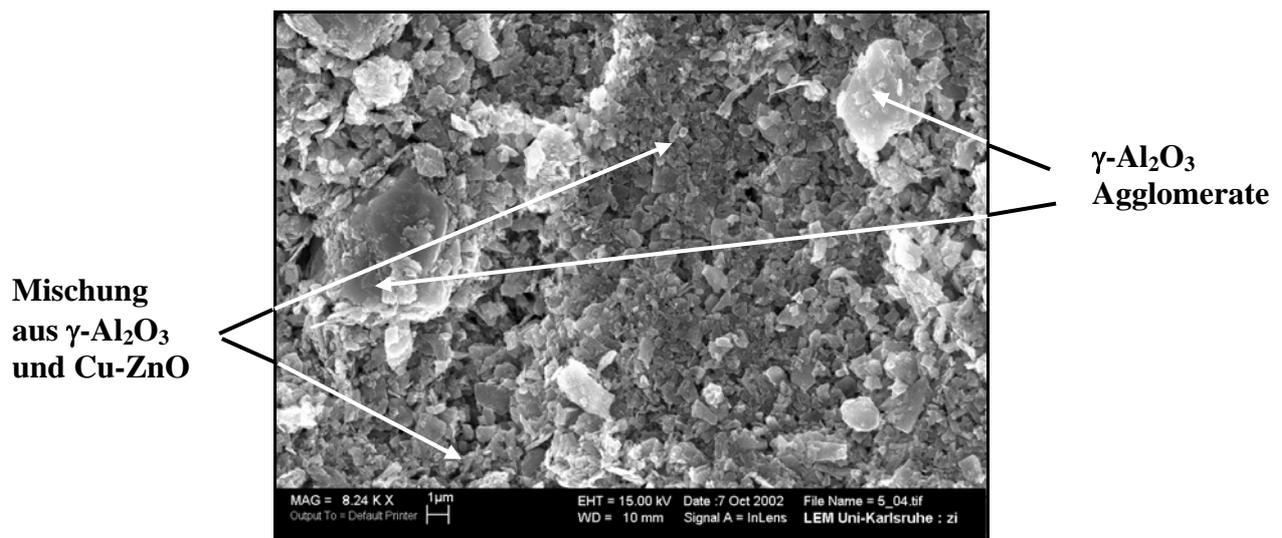
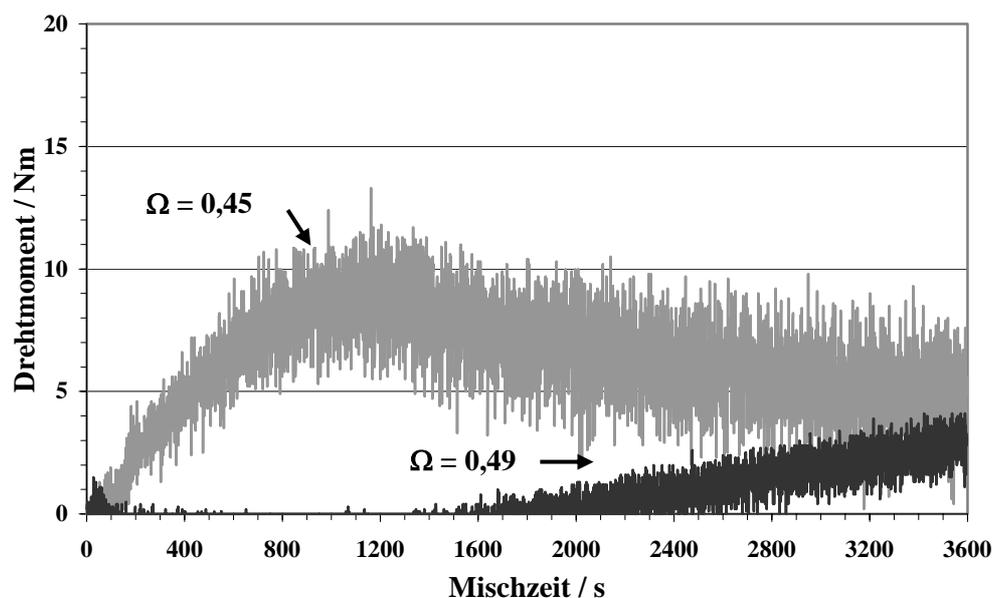


Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines Extrudat-Längsschnittes und durch Röntgenmikroanalyse bestimmte Elementen-Zusammensetzung.

Durch eine Röntgenmikroanalyse konnte zusätzlich eine ortsabhängige Elementen-Zusammensetzung erhalten werden, aus der man schlussfolgern kann, daß eine Mischung aus kalzinierten Binder-Partikeln ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln) und oxidierten Metallfragmenten vorliegt. Da die Cu/ZnO-Partikeln nicht in der Ausgangsgröße  $d_{50} = 16,4 \mu\text{m}$  der Carbonat-Partikeln vorliegen, ist ein Fragmentieren der Kristalle während des Mischens wahrscheinlich.

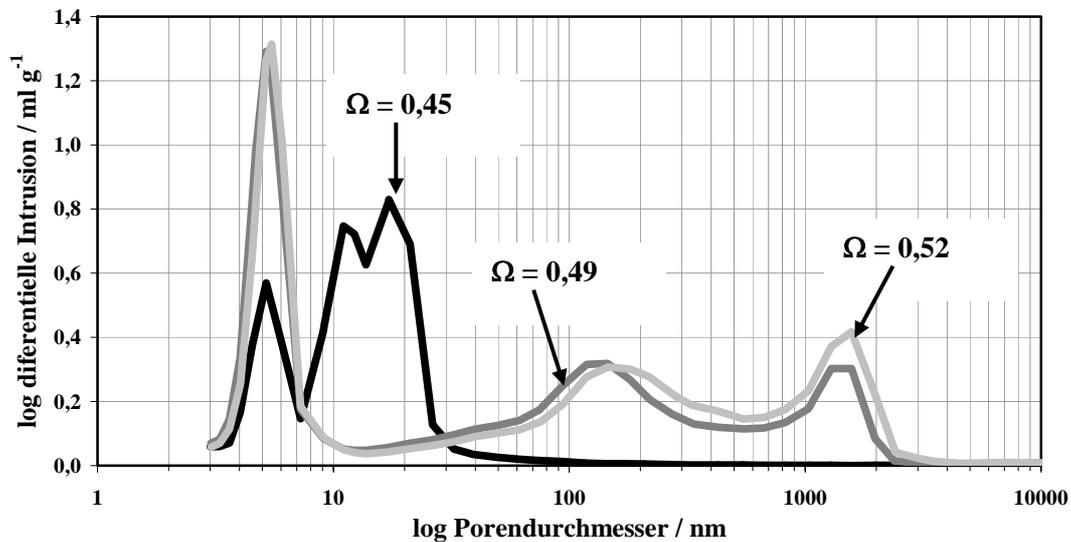
Während des Mischens benetzt das wässrige Plastifizierhilfsmittel zunehmend die Binder- und die Cu/Zn-CO<sub>3</sub>-Partikeln. Die durch das Rotieren der Knetwerkzeuge eingebrachte mechanische Energie schert die Agglomerate und Partikeln, sie deagglomerieren bzw. zerbrechen ständig und die dadurch entstehenden Oberflächen werden fortwährend benetzt, es bilden sich immer mehr Scherebenen aus und die Viskosität des Versatzes nimmt zu. Die Zunahme der Viskosität ist durch die Erhöhung des Drehmomentes zu erkennen. Der Prozess dauert so lange an, bis keine Deagglomeration bzw. kein Fragmentierung der Ausgangsstoffe mehr möglich und eine Verteilung der Ausgangsstoffe erreicht ist. Der Mischprozeß wird anschließend bei konstantem Massenverhältnis ( $b = 0,5$ ) aber unterschiedlichem Wasseranteil verfolgt. Abbildung 4.5 zeigt den Verlauf der Drehmomente während des Mischens.



**Abbildung 4.5:** Drehmoment in Abhängigkeit von der Mischzeit bei zwei Mischungen mit unterschiedlichem Wasseranteil.

Bei geringem Wasseranteil ( $\Omega = 0,45$ ) ergibt sich zu Beginn des Mischens eine gesteigerte Zunahme des Drehmomentes und es nimmt nach dem Durchlaufen des Maximalwertes wieder ab. Durch den niedrigen Wasseranteil deagglomerieren die Partikeln wegen der größeren Scherkräfte schneller und in größerem Maße. Die Viskosität des Versatzes nimmt stark zu. Sie verringert sich folgend, da die Partikeln nicht weiter deagglomerieren, die Paste wird nur noch vermischt. Durch Vorversuch wurde ermittelt, daß ab  $\Omega < 0,45$  eine Extrusion von Versätzen nicht mehr möglich ist, denn die Ausgangsstoffe liegen nach dem Mischprozeß pulverförmig vor. Bei der Steigerung des Wasseranteiles können sich die Scherebenen erst merklich später bilden, die Viskosität des Versatzes nimmt nur moderat zu. Die Ausgangsstoffe werden am Anfang nur vermischt, der Deagglomerations-Vorgang geschieht erst nach längerer Mischzeit und auch nur in geringerem Maße als bei kleinerem Wasseranteil. Aus Vorversuchen ergab sich, daß bei  $\Omega > 0,52$  die Versätze bei der Extrusion zerfließen und nicht zu Strängen geformt werden können. Damit ergibt sich bei dem Massenverhältnis von 0,5 nur ein Bereich von  $0,45 < \Omega < 0,52$ , in dem der Versatz extrudiert werden kann.

Durch Integration der Momentenverläufe erhält man den Energieeintrag während eines Mischprozesses, der wesentlich Einfluss auf die Größe der Binderagglomerate und der Kristalle nimmt. Daher sollte auch die Porentextur der Grünkörper bzw. Extrudate beeinflußt werden. Abbildung 4.6 zeigt die Porenradienverteilung von Extrudaten, die mit unterschiedlichem Wasseranteil hergestellt werden.

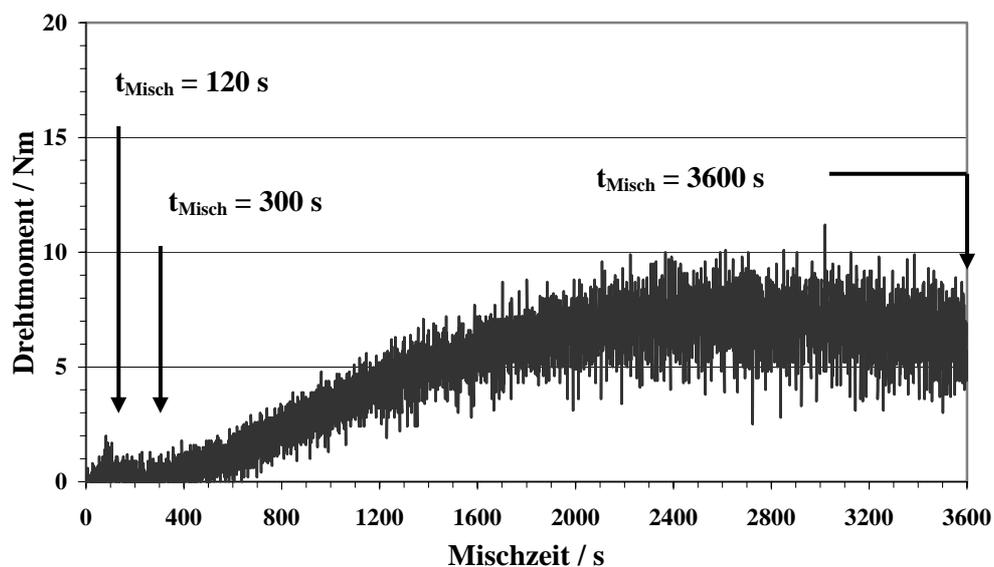


**Abbildung 4.6:** Porenradienverteilung von drei Extrudaten, die mit unterschiedlichem Wasseranteil hergestellt werden.

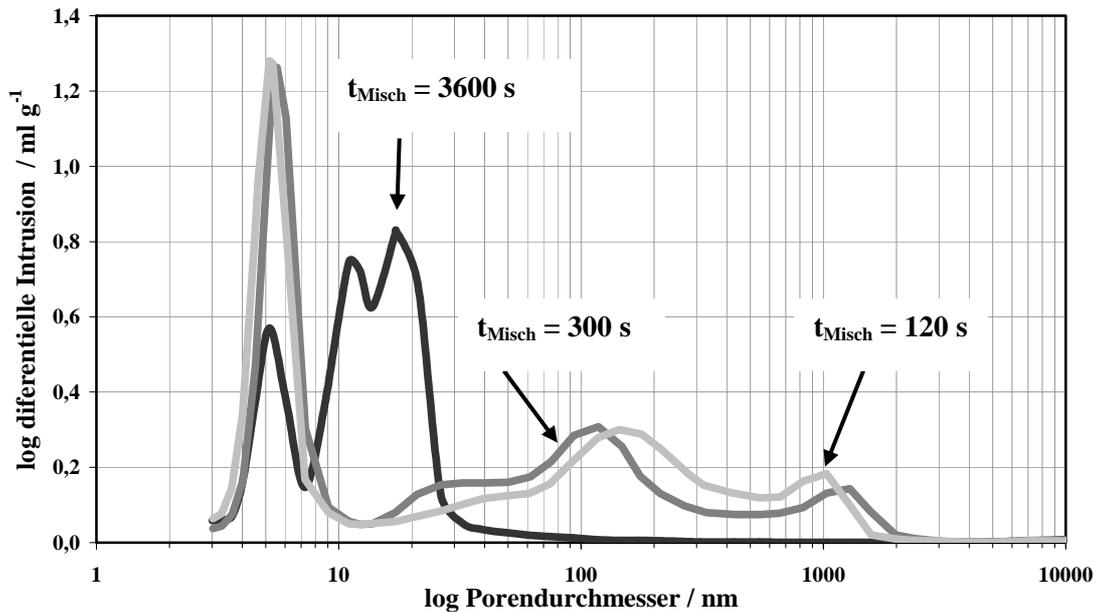
Bei großem Energieeintrag ( $\Omega = 0,45$ ) während der Herstellung der Extrudate weisen diese eine bimodale Porenverteilung auf. Die Binder-Partikeln liegen als kleine Agglomerate vor ( $d_{50} = 50$  nm). Die Porenradiengröße zwischen 4 nm und 7 nm resultiert aus Zwischenräumen der Binderagglomerate untereinander, der Bereich zwischen 7 nm und 12 nm kann der Größe der Zwischenräume der als Fragmente vorliegenden Cu/Zn-CO<sub>3</sub>-Partikeln zugeordnet werden.

Bei geringem Energieeintrag ( $\Omega = 0,49$ ) ergibt sich eine trimodale Porenradienverteilung, die Extrudate weisen Meso- und Makroporen ( $d > 100$  nm) auf. Die Größe der Makroporen erklärt sich anhand der Zwischenräume der nur teilweise deagglomerierten Binder-Partikeln ( $d \approx 2000$  nm) und der zum Teil nicht zerbrochenen Cu/Zn-CO<sub>3</sub>-Kristallen ( $30$  nm  $< d$  / nm  $> 600$ nm). Bei geringstem Energieeintrag während des Mischens ( $\Omega = 0,52$ ) werden die Agglomerate und auch die Kristalle noch weniger deagglomeriert bzw. fragmentiert. Die Makroporen sind größer und deren Anteil nimmt zu.

In den beschriebenen Versuchen dauern die Mischzeiten einheitlich 3600 s. Aus diesen Messungen kann der kumulative Energieeintrag während des Mischens als entscheidende Größe für die Extrusion eines Versatzes identifiziert werden, durch den es zusätzlich möglich ist, die Porentextur von Extrudaten zu beeinflussen. Da der Energieeintrag zeitabhängig ist, werden folgend Mischprozesse bei einem Massenverhältnis von  $b = 0,5$  und konstantem Wasseranteil von  $\Omega = 0,47$  bei unterschiedlichen Mischzeiten betrachtet. In Abbildung 4.7 ist der Drehmomentenverlauf in Abhängigkeit der Mischzeit dargestellt. Dabei indizieren die Pfeile den Abbruch der Mischversuche zu unterschiedlichen Zeiten. Abbildung 4.8 zeigt die Porenradienverteilungen der erhaltenen Extrudate.



**Abbildung 4.7:** Drehmomentverlauf beim Mischen von drei Versätzen gleicher Zusammensetzung, die mit unterschiedlichen Mischzeiten hergestellt werden.

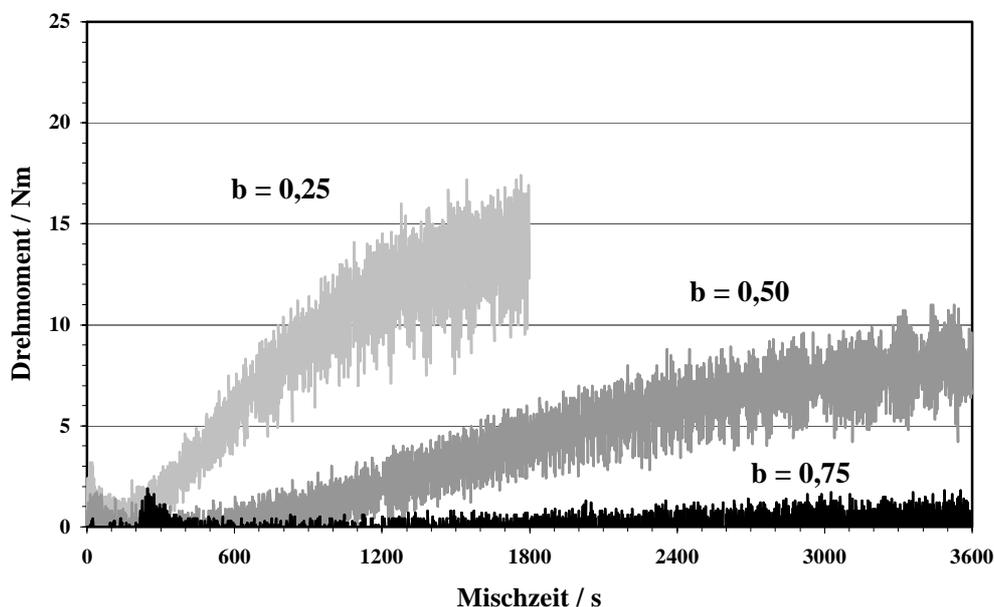


**Abbildung 4.8:** Porenradienverteilung von Extrudaten, die mit unterschiedlichen Mischzeiten hergestellt werden.

Bei Erhöhung der Mischzeit verringert sich der Makroporenanteil der Extrudate, bis bei der längsten Mischzeit eine mesoporöse Porentextur vorliegt. Die Ursache der Veränderung der Porentextur ist, wie auch bei der Variation des Wasseranteiles, auf den Deagglomerationszustand der Binderpartikeln und der Partikelgröße der Cu/Zn-CO<sub>3</sub>-Kristalle und somit auf den kumulativen Energieeintrag zurückführbar.

Bei dem Massenverhältnis  $b = 0,5$  ist die Extrusionsfähigkeit des Versatzes durch den Wasseranteil des Gemisches der Ausgangsstoffe eingegrenzt. Bei der Variation des Massenverhältnisses  $b$  konnte durch Vorversuche [42] festgestellt werden, daß auch bei unterschiedlichen Verhältnissen von Pseudoboehmit zu Cu/Zn-CO<sub>3</sub> der Energieeintrag während des Mischens entscheidend für eine mögliche Formgebung des Versatzes ist. Eine Extrusion von sich im Binderanteil unterscheidenden Versätzen ist ebenfalls nur im Bereich von  $0,45 < \Omega < 0,52$  möglich.

Durch die Massenverhältnisse  $b = 0,25$ ,  $0,50$  und  $0,95$  der Ausgangsstoffe ergeben sich unterschiedliche Verläufe der Drehmomente während der Mischprozesse, die Abbildung 4.9 zeigt. Bei  $b = 0,95$  hat das Moment stets den Wert Null und ist deshalb graphisch nicht dargestellt. Bei einem Massenverhältnis von  $b = 0,25$  kann nach einer Mischzeit größer als  $1800$  s kein Versatz gebildet werden, der extrusionsfähig ist, da er granulatartig vorliegt. Länger dauernde Mischprozesse werden bei diesem Massenverhältnis daher nicht betrachtet.

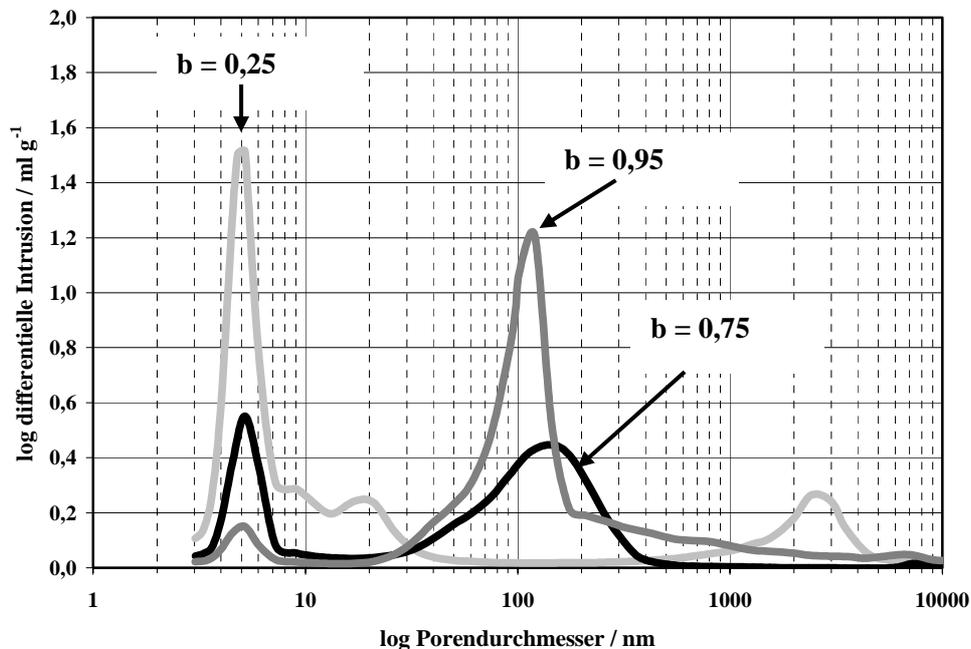


**Abbildung 4.9:** Drehmomentverlauf während des Mischens von Versätzen, die sich im Massenverhältnis  $b$  unterscheiden.

Der wesentliche Unterschied im Vergleich zu den Versuchen bei konstantem Massenverhältnis ergibt sich aus den auffällig unterschiedlichen Maximalwerten der Momente und somit den unterschiedlichen Energieeinträgen während der Mischprozesse. Mit zunehmendem Binderanteil, also abnehmendem Massenverhältnis  $b$ , ist die Paste verstärkt durch das Deagglomerieren der Pseudoboehmit-Partikeln geprägt. Das Verhalten während des Mischens ist daher wesentlich vom Binderanteil abhängig. Bei abnehmendem Binderanteil läßt sich der Zustand der Mischung durch die „Hauptkomponente“  $\text{Cu/Zn-CO}_3$  beschreiben.

Dies wird durch die Porenradienverteilung dieser Extrudate mit wenig Binderanteil bestätigt, die Abbildung 4.10 für die Massenverhältnisse  $b = 0,25$ ;  $0,75$  und  $0,95$  bei einheitlicher Mischzeit der Knetprozesse von  $600$  s zeigt.

Bei  $b = 0,95$ , bei dem der größte Cu/Zn-CO<sub>3</sub> Anteil bei der Herstellung der Kontakte verwendet wird, ergibt sich das Maximum der Porenradien bei  $d = 100$  nm. Der Anteil der Porengröße  $d = 5$  nm ist sehr gering. Bei Extrudaten mit einem Binderanteil von  $75\%$  ( $b = 0,25$ ) wird ein großer Anteil an Mesoporen detektiert. Zusätzlich sind auch noch Poren der Größe  $1000 < d / \text{nm} < 5000$  vorhanden, die aus Zwischenräumen von noch agglomerierten Binderpartikeln resultieren, da die Mischzeit mit  $600$  s kurz ist.

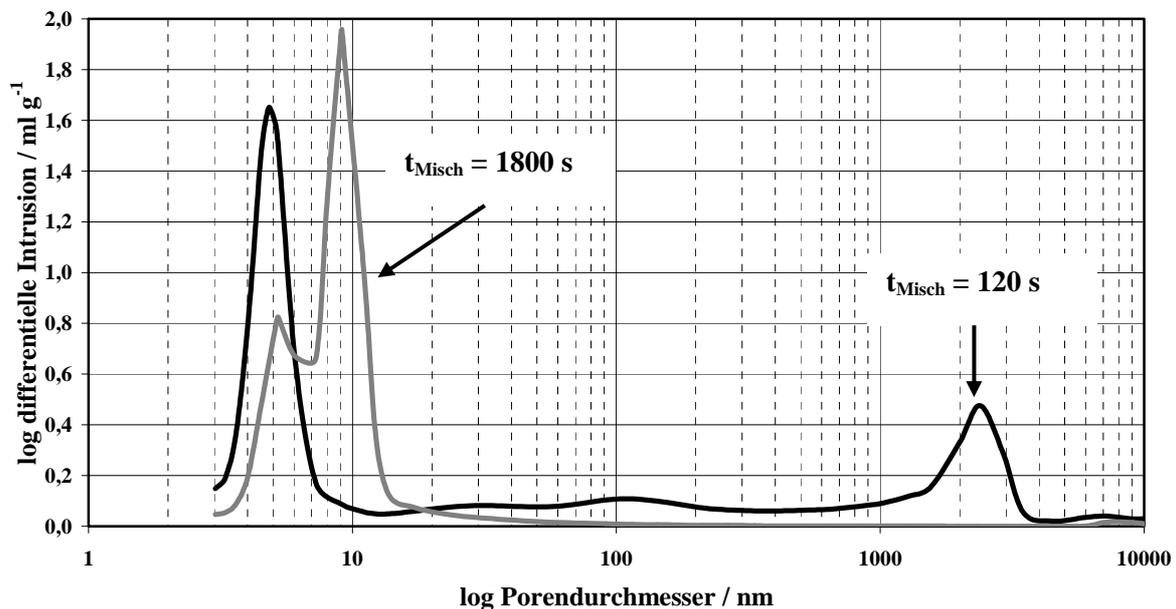


**Abbildung 4.10:** Porenradienverteilung von Extrudaten, die mit unterschiedlichem Massenverhältnis  $b$  hergestellt werden.

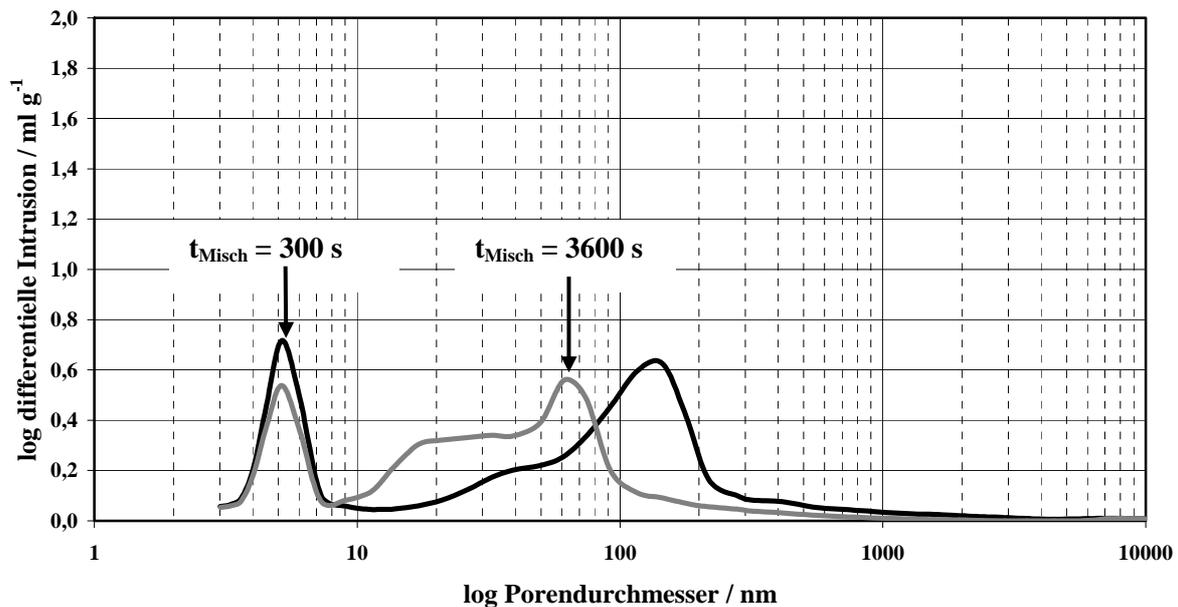
Durch Betrachtung des Einflusses der Mischzeit auf die Porentextur von sich im Massenverhältnis  $b$  unterscheidenden Mischungen ist das beschriebene Verhalten noch eindeutiger ersichtlich. In Abbildung 4.11 sind für  $b = 0,25$  und in Abbildung 4.12 für  $b = 0,75$  die Porenradienverteilungen von Extrudaten dargestellt, die während des Mischens durch unterschiedliche Zeiten hergestellt werden.

Bei  $b = 0,25$  ist es durch lange Mischzeiten möglich, eine sehr enge Porenradienverteilung von Mesoporen zu erzeugen. Bei diesem Verhältnis ist der Binderanteil „dominierend“. Bei einem großen Anteil von  $\text{Cu/Zn-CO}_3$ -Kristallen ( $b = 0,75$ ) läßt sich auch durch lange Zeitspannen des Mischens das Porengefüge nur gering beeinflussen.

Die Porengröße wird durch die  $\text{Cu/Zn-CO}_3$ -Partikeln bestimmt, die durch den Energieeintrag in Fragmente der Größe  $d \approx 10 \text{ nm}$  bis  $1000 \text{ nm}$  zerbrechen. Porenradien größer  $1000 \text{ nm}$  sind nicht vorhanden, der Binderanteil ist zu gering. Die Mischung wird stark durch das Verhalten der Carbonate geprägt.



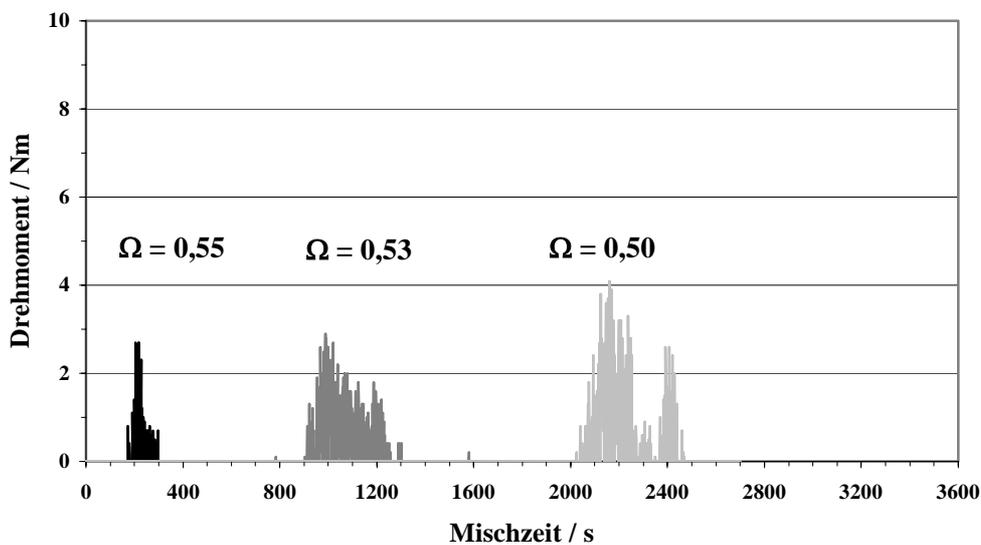
**Abbildung 4.11:** Porenradienverteilung von Extrudaten des Massenverhältnisses  $b = 0,25$ , die mit unterschiedlichen Mischzeiten hergestellt werden.



**Abbildung 4.12:** Porenradienverteilung von Extrudaten des Massenverhältnisses  $b = 0,75$ , die mit unterschiedlichen Mischzeiten hergestellt werden.

#### 4.1.2 Verwendung von $\text{SiO}_2$ als Binder

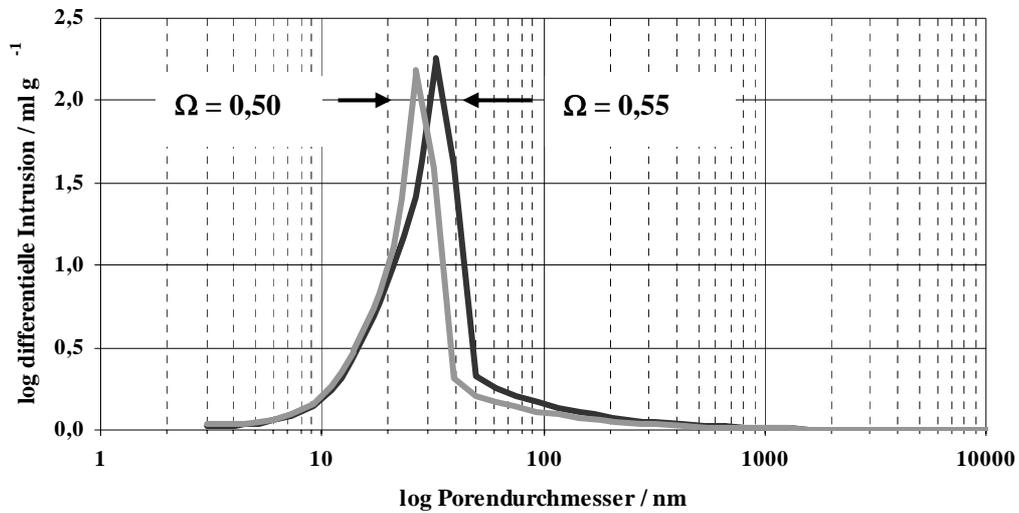
Bei diesem Binder wird das Mischverhalten bei einem Massenverhältnis  $b = 0,5$  untersucht. Da über dieses System der Ausgangsstoffe keine Erfahrung und auch keine Literatur bezüglich der Extrusion vorhanden ist, mußte durch Vorversuche [43] der Wasseranteil ermittelt werden, bei dem ein Versatz der Formgebung genügt. Die Obergrenze, bei dem ein Versatz noch extrudiert werden kann, wurde mit  $\Omega = 0,55$  ermittelt. Abbildung 4.13 zeigt die aufgenommenen Drehmomente während des Mischens für drei sich im Wasseranteil unterscheidende Pasten. Im Vergleich zu den bisher dargestellten Drehmomentenverläufen bei der Verwendung des Binders Pseudoboehmit erhält man keine stetige Zunahme der Momente. Je nach Wasseranteil wird ein kurzer Zeitraum mit raschem Anstieg des Drehmomentes detektiert. Dabei nimmt die Zeitspanne des Auftretens eines Drehmomentes mit abnehmendem Wasseranteil zu. Bei Abbruch eines Mischprozesses vor dem Auftreten des Momentes liegt der Versatz trotz Zugabe des Plastifizierhilfsmittels pulverförmig vor und kann nicht zu Extrudaten geformt werden.



**Abbildung 4.13:** Drehmomente in Abhängigkeit der Mischzeit von Versätzen mit dem Binder  $\text{SiO}_2$ , die mit unterschiedlichem Wasseranteil hergestellt werden.

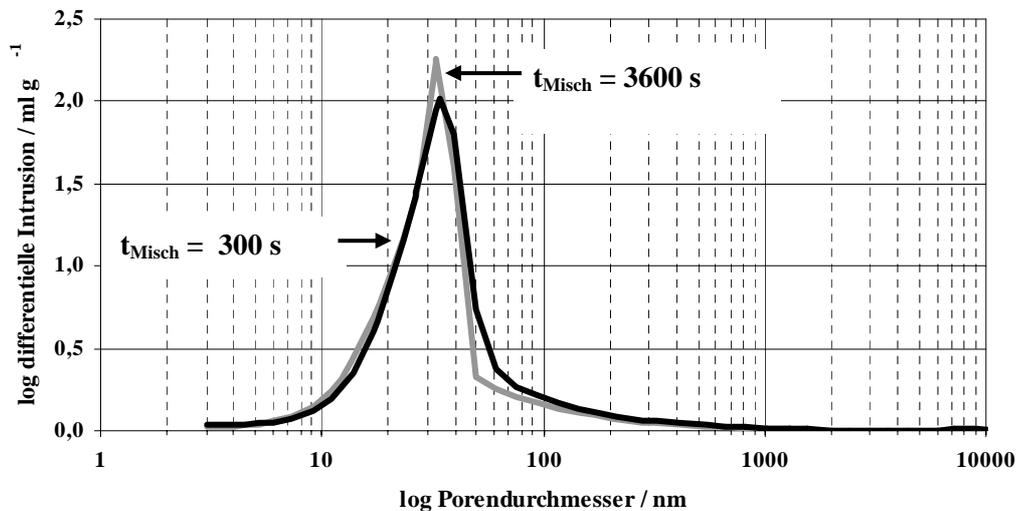
Wird ein Mischprozess nach dem Auftreten des Momentes abgebrochen, liegt der Versatz pastös vor. Damit ist eine Formgebung zu Extrudaten möglich. Wahrscheinlich können sich Scherebenen erst durch einen erreichten Benetzungsgrad der Partikeln ausbilden, das Gemisch kann erst dann zu einer formbaren Paste überführt werden. Dieser Benetzungsgrad ist durch das Detektieren eines Momentes gekennzeichnet. Diese Annahme wird durch die Tatsache gestützt, daß die Benetzung der Binder- und der  $\text{Cu/Zn-CO}_3$ -Partikeln durch höheren Wasseranteil schneller geschieht. Ein weiterer Unterschied ergibt sich aus der Tatsache, daß die Maximalwerte der Momente auch bei abnehmendem Wasseranteil nicht in dem Maße zunehmen, wie es bei den Versuchen mit Pseudoboehmit als Binder der Fall ist. Dies ergibt sich daraus, daß die  $\text{SiO}_2$ -Partikeln nicht aus Agglomeraten bestehen, die durch mechanischen Energieeintrag sehr stark deagglomeriert werden können. Folglich wird die Größe der  $\text{SiO}_2$ -Partikeln nicht verändert.

Lediglich die  $\text{Cu/Zn-CO}_3$ -Partikeln können fragmentiert werden. Abbildung 4.14 zeigt die Porenradienverteilung von zwei  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Extrudaten, die mit unterschiedlichem Wasseranteil hergestellt werden.



**Abbildung 4.14:** Porenradienverteilung von Extrudaten mit dem Binder  $\text{SiO}_2$  und unterschiedlichem Wasseranteil  $\Omega$  hergestellt.

Die Porenradienverteilung der  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Extrudate zeigt den angesprochenen Effekt: durch erhöhten Wasseranteil werden die  $\text{Cu/Zn-CO}_3$ -Partikeln geringer fragmentiert. Die Porengröße ist geringfügig größer als bei kleinerem Wasseranteil. Bei längeren Mischzeiten kann die Porenstruktur nicht beeinflusst werden. Es liegt stets eine breite, aber monomodale Porenradienverteilung vor (Abbildung 4.15).



**Abbildung 4.15:** Porenradienverteilung von Extrudaten mit dem Binder  $\text{SiO}_2$  und unterschiedlichen Mischzeiten hergestellt.

### 4.1.3 Eigenschaften der Extrudate

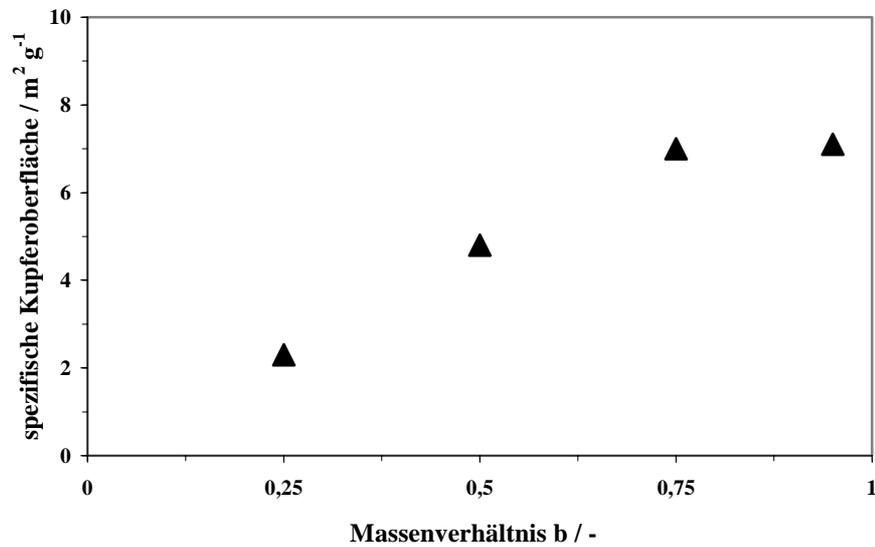
#### Kupferoberfläche und Gesamtoberfläche

#### Verwendung von Pseudoboehmit als Binder

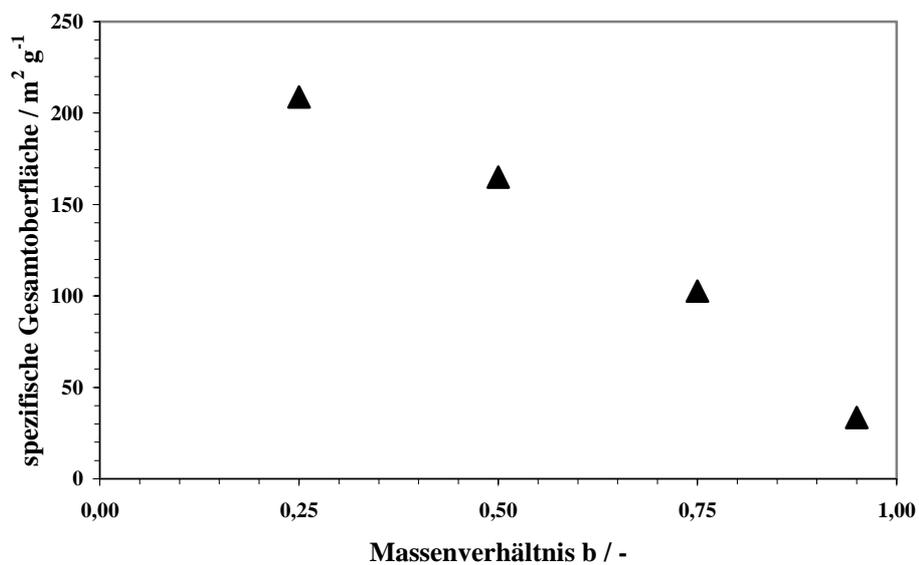
Aus Tabelle 4.1 sind die berechneten Werte der spezifischen Cu-Oberflächen und der ermittelten spezifischen Gesamtoberflächen von Extrudaten zu entnehmen, die sich im Massenverhältnis  $b$  unterscheiden. Die Mischzeit bei Herstellung der Versätze beträgt einheitlich 600 s. In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind die gleichen Werte graphisch dargestellt.

**Tabelle 4.1:** Spezifische Kupfer- und Gesamtoberflächen von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Extrudaten mit unterschiedlichem Massenverhältnis  $b$  bei einer einheitlichen Mischzeit von 600 s.

Massenverhältnis $b / -$	spezifische Kupferoberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	spezifische Gesamtoberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$
0,25	2,3	208,8
0,50	4,8	165,1
0,75	7,0	102,7
0,95	7,1	33,5



**Abbildung 4.16:** Spezifische Kupferoberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Extrudaten in Abhängigkeit vom Massenverhältnis b.



**Abbildung 4.17:** Spezifische Gesamtoberfläche von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Extrudaten in Abhängigkeit vom Massenverhältnis b.

Die spezifische Kupferoberfläche nimmt mit ansteigendem Massenverhältnis zu. Allerdings entspricht der ermittelte Wert bei  $b = 0,95$  nicht dem linearen Trend, es wäre ein größerer Wert entsprechend dem größeren Anteil von Kupfer zu erwarten. Die Gesamtoberfläche der Kontakte in Abhängigkeit des Massenverhältnisses reflektiert den schon angesprochenen Zusammenhang Porengrößenverteilung–Massenverhältnis  $b$ . Durch Steigerung des Binderanteiles werden Kontakte mit zunehmend mesoporöser Textur erzeugt, die Gesamtoberfläche nimmt mit geringeren Porengrößen bzw. abnehmendem Massenverhältnis  $b$  zu.

Vergleicht man Extrudate bei gleichem Massenverhältnis von  $b = 0,5$ , die sich in der Porentextur unterscheiden, wird bei makroporöser Struktur eine Kupferoberfläche von  $A_{Cu} = 4,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ermittelt, bei mesoporöser Porenstruktur ergibt sich die Kupferoberfläche zu  $A_{Cu} = 5,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Bei der Herstellung der Kontakte wird dieselbe Menge an  $\text{Cu/Zn-CO}_3$  verwendet, es wäre der gleiche Wert der Kupferoberfläche zu erwarten. Vergleicht man die Mischzeiten bei der Herstellung der Versätze dieser Kontakte ( $t_{\text{Misch}} = 120 \text{ s}$  bei  $A_{Cu} = 4,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $t_{\text{Misch}} = 3600 \text{ s}$  bei  $A_{Cu} = 5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), kann der Größenunterschied der spezifischen Kupferoberflächen anhand der Gesamtoberfläche dieser Extrudate erklärt werden.

Bei kurzen Mischzeiten weisen die Extrudate eine geringere Gesamtoberfläche durch den großen Anteil an Makroporen auf. Durch Erhöhung der Mischzeit werden zunehmend Mesoporen erzeugt, dadurch nimmt die Gesamtoberfläche der Extrudate zu. Die einzelnen  $\text{Cu/ZnO}$ -Kristalle sind zugänglicher. Allerdings kann auch das „Zerbrechen“ der Kristalle eine weitere Ursache für die Vergrößerung der zugänglichen Kupferoberfläche bei langen Mischzeiten sein.

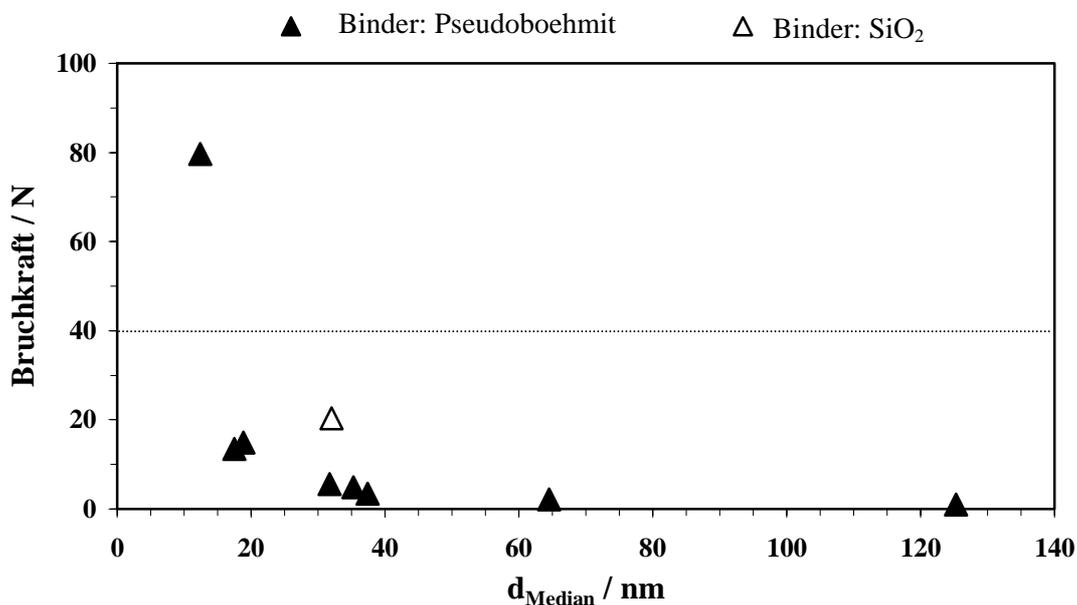
## Verwendung von Siliziumdioxid als Binder

Bei Verwendung des Binders  $\text{SiO}_2$  ist der Wert der spezifischen Kupferoberfläche mit  $A_{Cu} = 0,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  deutlich geringer als bei der Verwendung von Pseudoboehmit als Binder. Er wäre aufgrund desselben Massenverhältnisses  $b = 0,5$  wie bei den Kontakten mit Pseudoboehmit als Binder mit  $A_{Cu} \approx 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  zu erwarten.

Auch bei Mehrfachmessungen erhält man identische Werte der spezifischen Kupferoberflächen. Vermutlich werden die Kupfer-Partikeln durch das SiO<sub>2</sub> eingehüllt. Die Gesamtoberfläche wird mit  $A_{\text{BET}} = 93,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ermittelt.

## Mechanische Stabilität

Die mechanische Stabilität ausgewählter Extrudate kann in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers ( $d_{\text{Median}}$ ) dargestellt werden und nimmt mit zunehmender Porengröße ab (Abbildung 4.18). Durch die makroporöse Struktur der Extrudate ist die mechanische Stabilität geringer als bei mesoporöser Struktur. Für industrielle Festbettreaktoren ist eine Bruchkraft der Extrudate von mindestens 40 N erforderlich. Diese Voraussetzung würden hier nur die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Extrudate mit  $d_{\text{Median}} < 15 \text{ nm}$  erfüllen.



**Abbildung 4.18:** Bruchkraft von Extrudaten unterschiedlicher Binder in Abhängigkeit vom Mediandurchmesser der Poren.

## 4.2 Reaktionstechnische Untersuchungen

### 4.2.1 Einfluss des Binders auf Aktivität und Selektivität

#### Siliziumdioxid als Binder

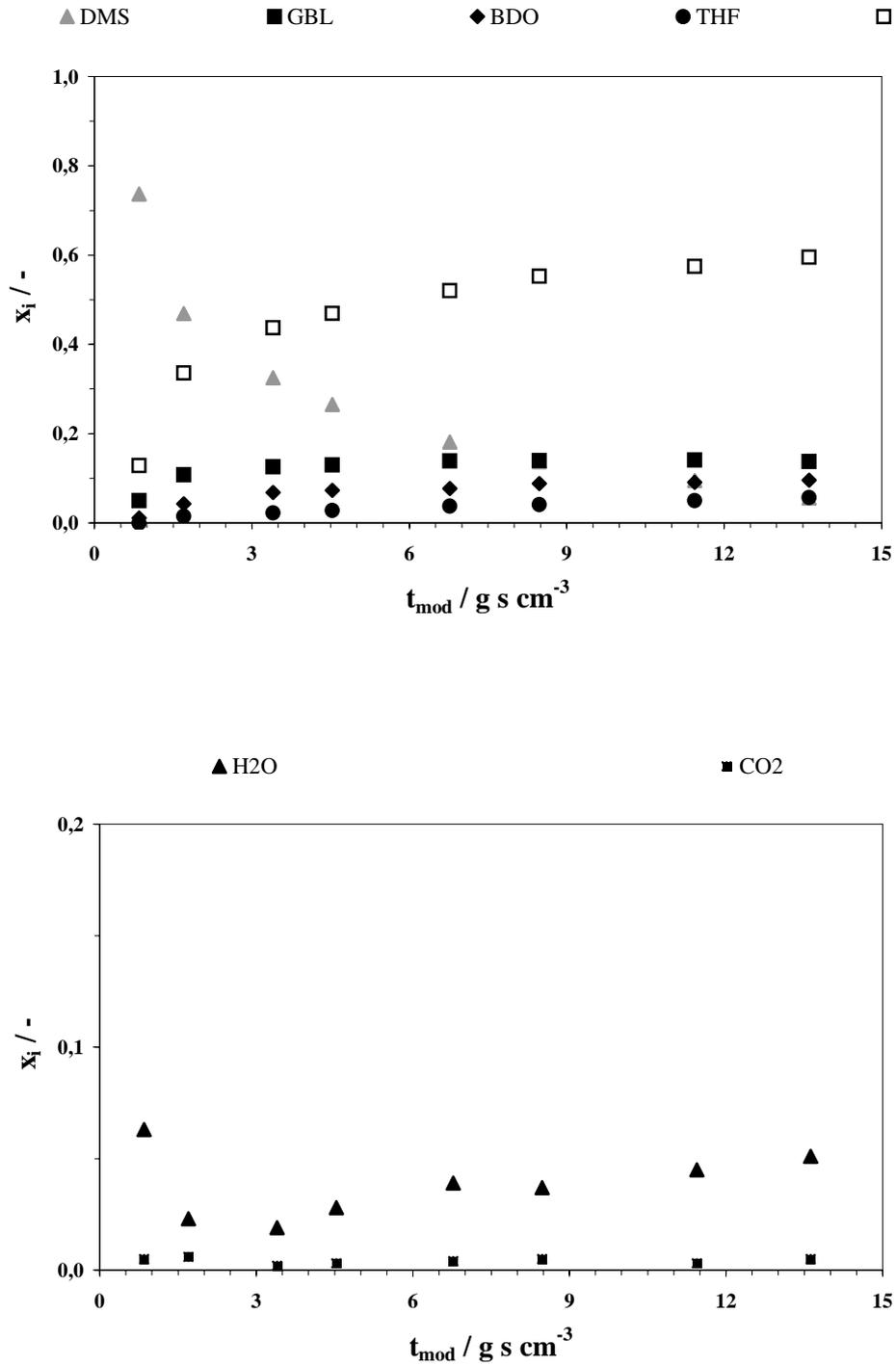
Die typische Produktverteilung an SiO<sub>2</sub>-gebundenen Extrudaten (Massenverhältnis  $b = 0,5$  bei der Herstellung) in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit bei einer Reaktionstemperatur von 200°C und einem Reaktionsdruck von 25 bar zeigt Abbildung 4.19.

Wie bereits erwähnt wird Dimethylmaleat (DMM) bei allen Verweilzeiten vollständig zu Dimethylsuccinat (DMS) umgesetzt. In Abbildung 4.18 sind daher die Stoffmengen von DMM nicht eingetragen, bei der Auftragung des Umsatzes werden folgend die Daten von DMS (statt DMM) herangezogen.

Die Produkte sind  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL), 1,4-Butandiol (BDO), Tetrahydrofuran (THF), Methanol (MeOH), Wasser und CO<sub>2</sub>.

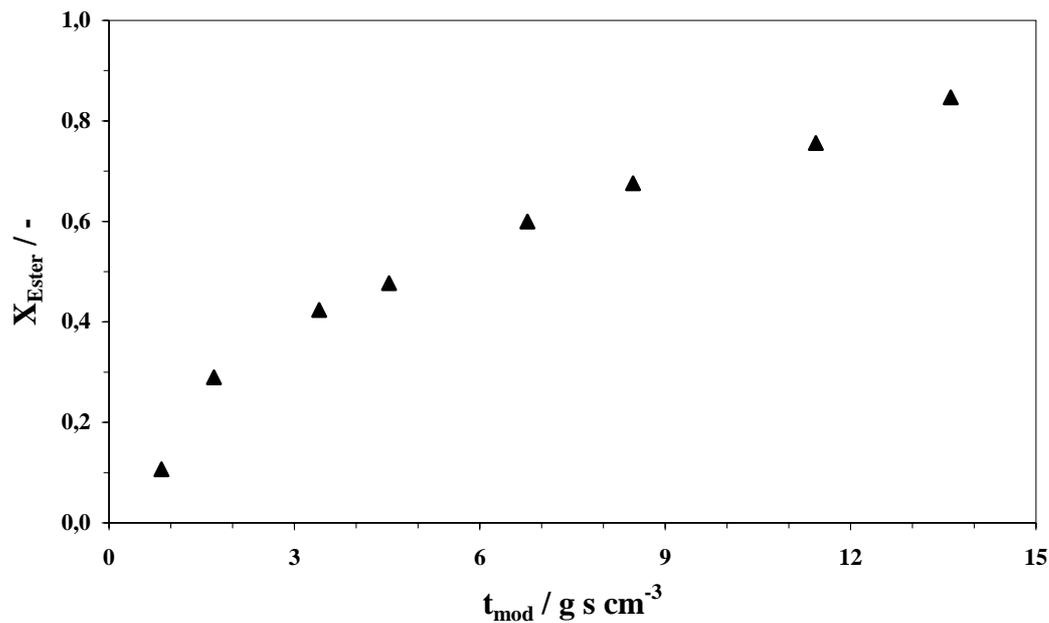
Das obere Diagramm in Abbildung 4.18 zeigt die Stoffmengenanteile der Hauptprodukte GBL, BDO und THF, sowie von MeOH und DMS. Das Koppelprodukt MeOH wird durch die Hydrierung von DMS zu GBL gebildet. Ab einer Verweilzeit von ca. 7 g·s·cm<sup>-3</sup> liegen die Hauptprodukte nahezu unverändert vor. Das untere Diagramm in Abbildung 4.19 gibt die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O wieder.

CO<sub>2</sub>, das aus der Reaktion von MeOH und Wasser entsteht, kann bei allen Verweilzeiten nur in geringen Maßen detektiert werden. Der Stoffmengenanteil an H<sub>2</sub>O entspricht ab einer Verweilzeit von ca. 4,5 g·s·cm<sup>-3</sup> dem von THF. Wasser wird als Koppelprodukt bei der Bildung von THF aus BDO im molaren Verhältnis 1:1 abgespalten.



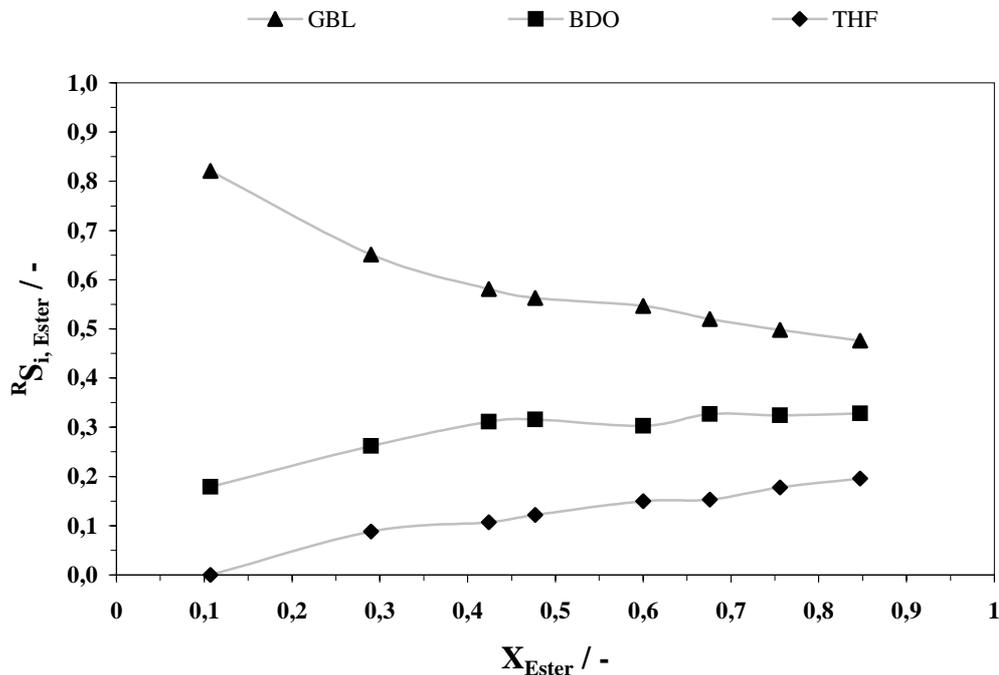
**Abbildung 4.19:** Stoffmengenanteil der einzelnen Produkte in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit an einem Katalysator mit dem Binder SiO<sub>2</sub>, Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

Abbildung 4.20 zeigt das dazugehörige Umsatz-Verweilzeit-Diagramm. Ein vollständiger Umsatz von DMS wird unter diesen Bedingungen nicht erreicht. In Abbildung 4.21 ist die Reaktorselectivität in Abhängigkeit des Umsatzes bei einer Temperatur von 200°C dargestellt.



**Abbildung 4.20:** Ester-Umsatz in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit an einem Katalysator mit dem Binder  $\text{SiO}_2$ , Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25 \text{ bar}$ .

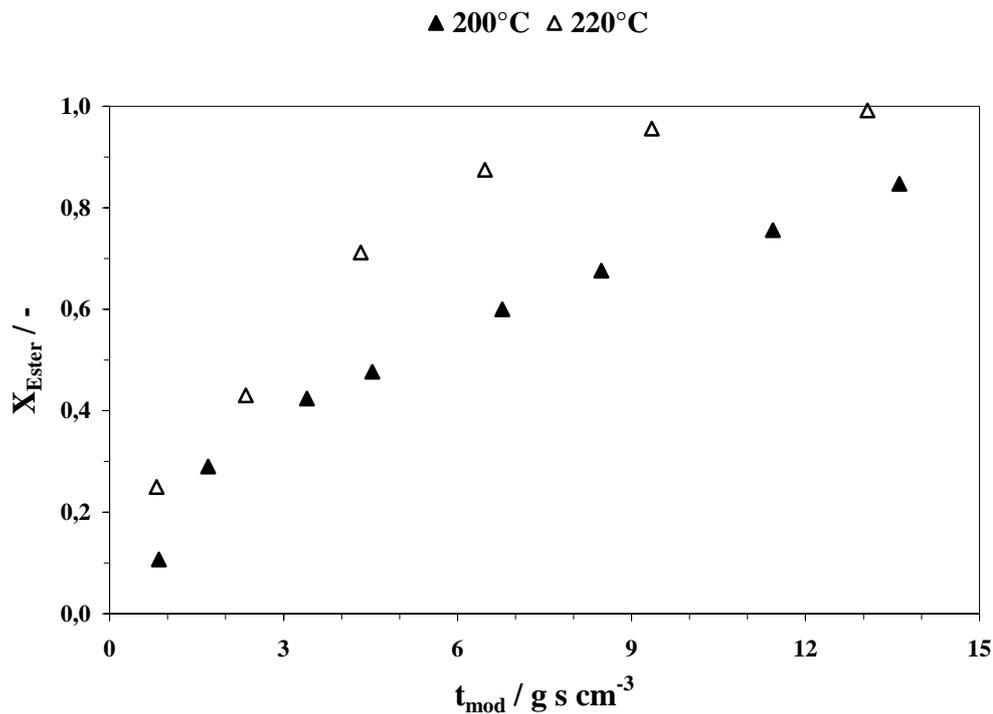
Als Hauptprodukt wird GBL gebildet, die Selektivität zu BDO ist stets größer als die zu THF. Die Selektivität zu GBL nimmt mit steigendem Umsatz ab, während sie zu den Folgeprodukten BDO und THF zunimmt. Bei Höchstumsatz ( $X_{\text{Ester}} = 0,85$ ) beträgt die Selektivität zu GBL 50 %, zu BDO 30 % und zu THF 20 %. Die Ausbeute an THF beträgt dabei 17 %.



**Abbildung 4.21:** Reaktorselektivitäten zu GBL, BDO und THF in Abhängigkeit des Esterumsatzes an einem Katalysator mit dem Binder  $SiO_2$ , Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ C$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

## **Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aktivität**

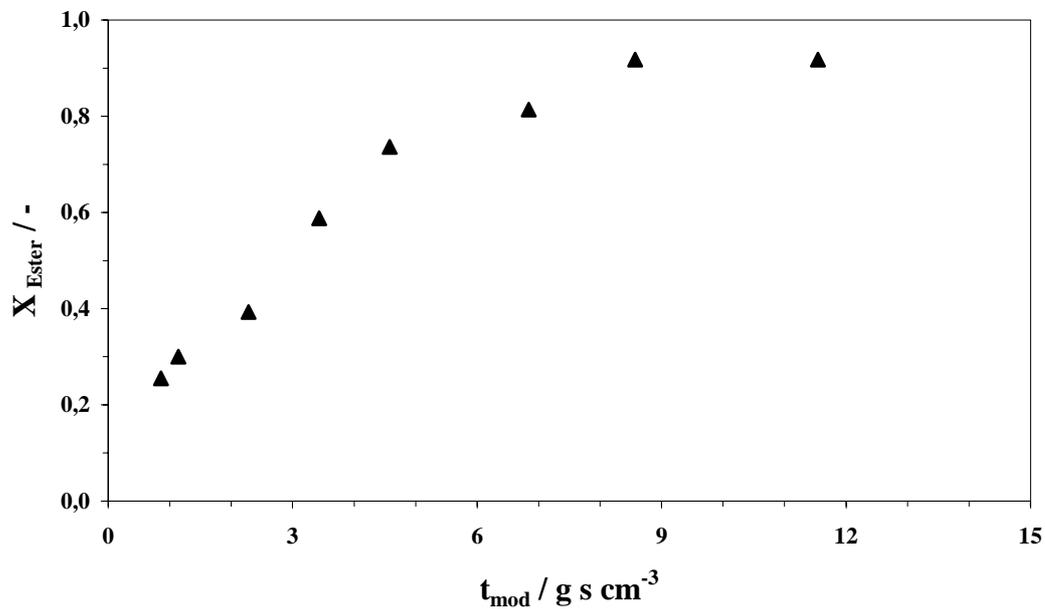
Um den Temperatureinfluss der Kinetik der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an einem  $SiO_2$ -gebundenen Katalysator zu untersuchen, werden nun die Messwerte bei Temperaturen von  $200^\circ C$  und  $220^\circ C$  bei einem Reaktionsdruck von 25 bar betrachtet. Erwartungsgemäß sollte die Katalysatoraktivität und damit der Umsatz mit zunehmender Temperatur steigen. Dies wird mit den in Abbildung 4.22 dargestellten Ergebnissen bestätigt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur weist der Kontakt eine gesteigerte Aktivität auf. Der Höchstumsatz bei  $220^\circ C$  beträgt  $X_{Ester} = 99,2 \%$ .



**Abbildung 4.22:** Ester-Umsatz in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit an einem Katalysator mit dem Binder  $\text{SiO}_2$  bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von  $T_R = 200^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

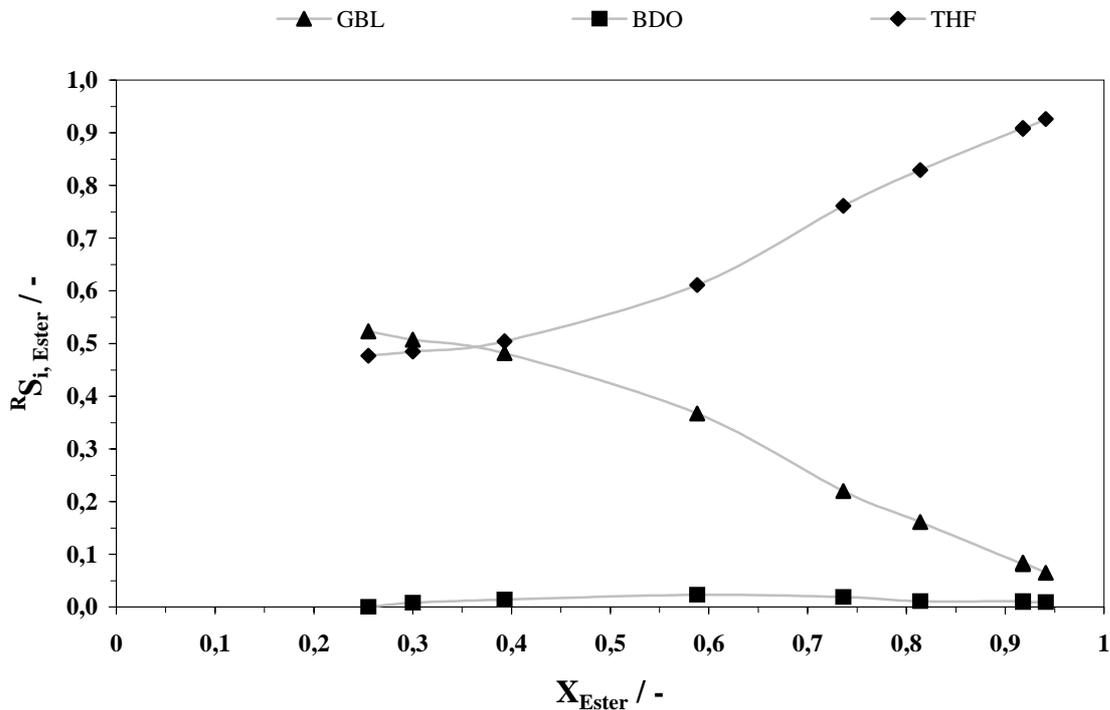
### $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder

Folgend werden die Ergebnisse der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an Kontakten betrachtet, die mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und einem Massenverhältnis von  $b = 0,5$  hergestellt werden. Der Wasseranteil beim Mischprozess wird mit  $\Omega = 0,45$  gewählt, da diese Kontakte eine große mechanische Stabilität aufweisen. Abbildung 4.23 zeigt das Umsatz-Verweilzeit-Diagramm bei der Temperatur von  $T_R = 200^\circ\text{C}$  und einem Reaktionsdruck von  $p_R = 25$  bar.



**Abbildung 4.23:** Esterumsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit an einem Katalysator mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Reaktionstemperatur  $T_{\text{R}} = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_{\text{R}} = 25$  bar.

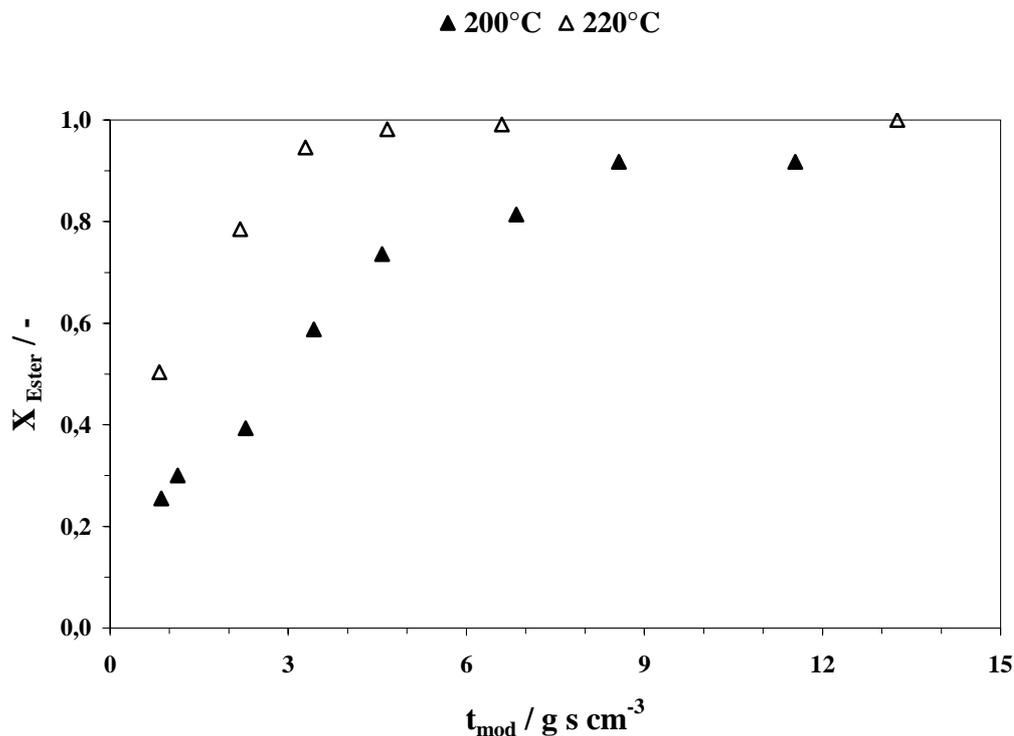
Ein vollständiger Ester-Umsatz wird auch bei der Verwendung des Binders  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und einer Temperatur von  $T_{\text{R}} = 200^\circ\text{C}$  nicht erreicht. Die Reaktorselectivität in Abhängigkeit des Ester-Umsatzes (Abbildung 4.24) zeigt jedoch bei der Verwendung dieses Binders einen völlig anderen Trend: bei kleinen Umsätzen liegen THF und GBL ungefähr im Verhältnis 1:1 vor. Mit steigendem Umsatz wird vermehrt THF gebildet, und der Anteil von GBL nimmt ab. BDO tritt stets nur in geringen Mengen auf. Bei dem größten Ester-Umsatz von 0,94 wird nun THF als Hauptprodukt mit einer Selectivität von 93 % gebildet.



**Abbildung 4.24:** Reaktorselektivitäten zu GBL, BDO und THF in Abhängigkeit des Esterumsatzes an einem Katalysator mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

## Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aktivität

Abbildung 4.25 zeigt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aktivität bei der Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten. Bei gleichen Verweilzeiten werden durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur größere Umsätze erzielt. Ab einer Verweilzeit von  $t_{\text{mod}} = 6,6 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$  wird an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren sogar fast vollständiger Umsatz erreicht. Der Katalysator zeigt eine deutliche Zunahme der Aktivität durch die Temperaturerhöhung.

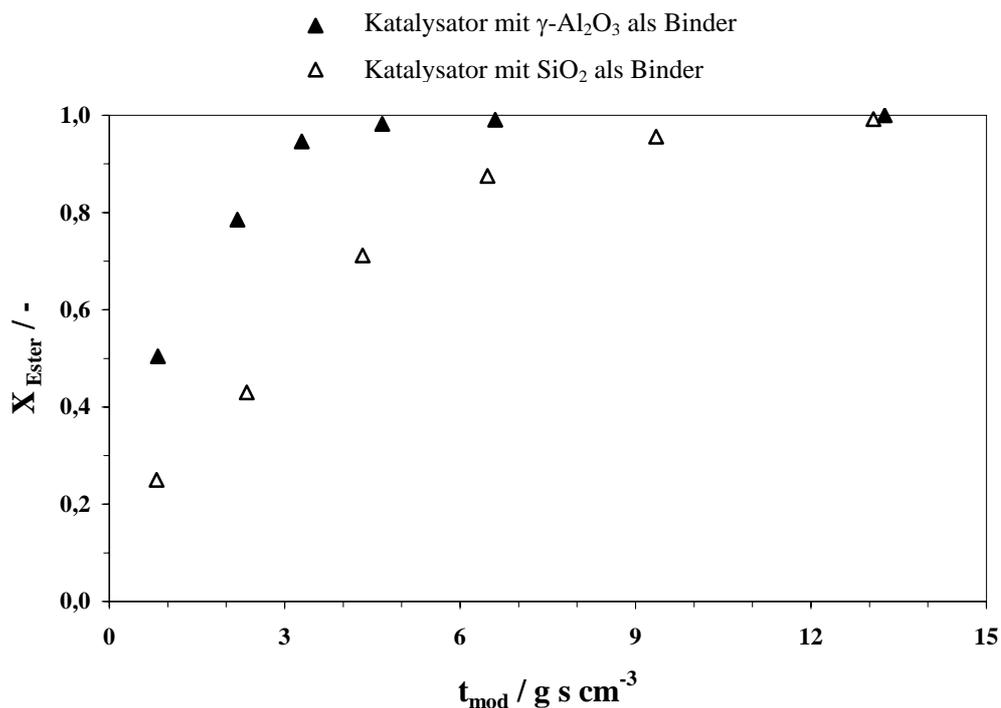


**Abbildung 4.25:** Ester-Umsatz in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit an einem Katalysator mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen von  $T_{\text{R}} = 200^\circ\text{C}$  und  $220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_{\text{R}} = 25$  bar.

## Vergleichende Betrachtungen

Abbildung 4.26 zeigt den Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit bei gleichen Reaktionsbedingungen ( $T_{\text{R}} = 220^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{R}} = 25$  bar) und ermöglicht einen Vergleich der Aktivitäten der mit unterschiedlichen Bindern hergestellten Katalysatoren.

Die Kontakte mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  weisen eine deutlich höhere Aktivität auf. Vergleicht man fast vollständigen Ester-Umsatz der unterschiedlich gebundenen Katalysatoren, ist zu erkennen, daß bei Verwendung des Binders  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  annähernd vollständiger Umsatz schon ab einer halb so großer Verweilzeit erreicht wird als bei der Verwendung von  $\text{SiO}_2$  als Binder.

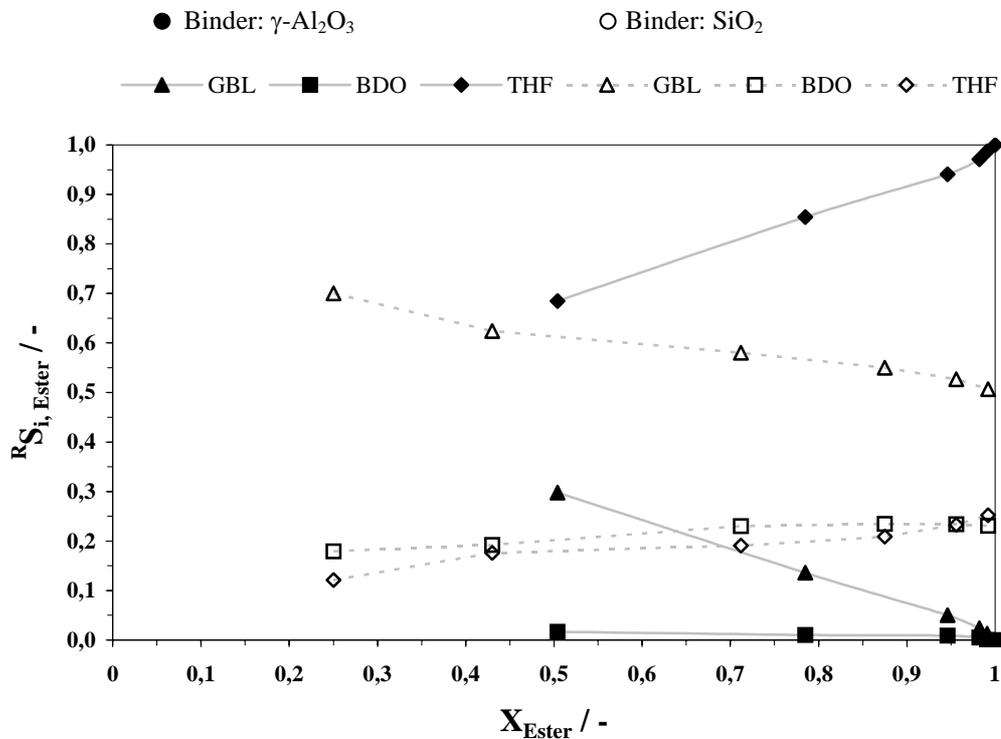


**Abbildung 4.26:** Esterumsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit an Katalysatoren mit unterschiedlichen Bindern, Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

Abbildung 4.27 zeigt die Selektivitäten zu GBL, BDO und THF als Funktion des Ester-Umsatzes für beide Katalysatoren bei der Reaktionstemperatur von  $220^\circ\text{C}$ .

Betrachtet man die Selektivitäts-Verläufe von  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Katalysatoren wird, wie bei der Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$ , GBL als Hauptkomponente identifiziert. Bei einem Umsatz von  $X_{\text{Ester}} = 0,99$  liegt GBL mit 51 %, BDO mit 23 % und THF mit 26 % vor. Bei Verwendung des  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Kontaktes wird stets ein Gemisch aus BDO, GBL und THF gebildet, wobei eine THF-Ausbeute von 25 % erreicht wird.

Bei den Kontakten mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird hingegen das Produkt BDO stets nur in geringen Anteilen gebildet und liegt bei einem Ester-Umsatz von 100 % nicht mehr vor. Die Selektivität zu GBL nimmt mit steigendem Umsatz ab, GBL liegt bei Maximalumsatz ebenfalls nicht mehr vor. Die Selektivität zu THF erreicht mit zunehmendem Umsatz folglich den Maximalwert von  $^R S_{\text{THF}} = 1$ . Damit ergibt sich eine THF-Ausbeute von 100 %.



**Abbildung 4.27:** Reaktorselectivitäten von GBL, BDO und THF in Abhängigkeit des Esterumsatzes an Katalysatoren mit unterschiedlichen Bindern, Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

Da die unterschiedlich gebundenen Kontakte denselben Anteil der Komponente Cu/ZnO aufweisen und sich durch die verwendeten Binder unterscheiden, läßt vermuten, daß das unterschiedliche Selektivitätsverhalten bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat durch den Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bewirkt wird. Daher wird der Einfluss auf die Aktivität und Selektivität bei der Variation des Binderanteiles im folgenden Abschnitt untersucht.

## 4.2.2 Einfluss des $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteils auf Aktivität und Selektivität

Die reaktionstechnischen Messungen von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Katalysatoren mit unterschiedlichem Massenverhältnis erfolgt bei den in Tabelle 4.2 zusammengefaßten Reaktionsbedingungen.

**Tabelle 4.2:** Bedingungen der reaktionstechnischen Untersuchungen bei der Verwendung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Katalysatoren.

Reaktionsdruck $p_R$ / bar	Reaktionstemperatur $T_R$ / °C	modifizierte Verweilzeit $t_{mod}$ / g·s·cm <sup>-1</sup>
25	180	3,57 und 7,14
25	200	3,42 und 6,84
25	220	3,28 und 6,56

Durch die unterschiedlichen Massenverhältnisse ergeben sich unterschiedlich große Kupferoberflächen. Um den Einfluss des Binders auf die Aktivität hervorzuheben wird zunächst der Zusammenhang zwischen der Kupferoberfläche und der Aktivität von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Katalysatoren bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat betrachtet. Dieser Zusammenhang ergibt sich anhand des Geschwindigkeitskoeffizienten bzw. der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Potenzansatz (Gleichung 4.1).

$$r = -k \cdot C_{Ester}^n \quad (4.1)$$

mit:  $r$ : auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit,  $[r] = \text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k$ : auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient,  $[k] = \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$C_{Ester}$ : Ester-Konzentration,  $[C_{Ester}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$n$ : Ordnung,  $[n] = -$

Für einen Pfropfstromreaktor ergibt sich bei gegebenem Umsatz und gegebener modifizierter Verweilzeit der Geschwindigkeitskoeffizient bei einer Reaktion 1. Ordnung in der Ester-Konzentration zu:

$$k = \frac{-\ln(1 - X_{\text{Ester}})}{t_{\text{mod}}} \quad (4.2)$$

mit:  $k$ : auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient,  $[k] = \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $X_{\text{Ester}}$ : Umsatz,  $[X_{\text{Ester}}] = -$   
 $t_{\text{mod}}$ : modifizierte Verweilzeit,  $[t_{\text{mod}}] = \text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

Der Geschwindigkeitskoeffizient wird nun auf die spezifische Kupferoberfläche bezogen (Gleichung 4.3):

$$k^* = \frac{k}{A_{\text{Cu}}} \quad (4.3)$$

mit:  $k^*$ : auf die spezifische Kupferoberfläche bezogener Geschwindigkeitskoeffizient,  $[k^*] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $A_{\text{Cu}}$ : spezifische Kupferoberfläche,  $[A_{\text{Cu}}] = \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Daraus ergibt sich für eine modifizierte Verweilzeit und eine Temperatur der Zusammenhang zwischen dem Umsatz und der spezifischen Kupferoberfläche:

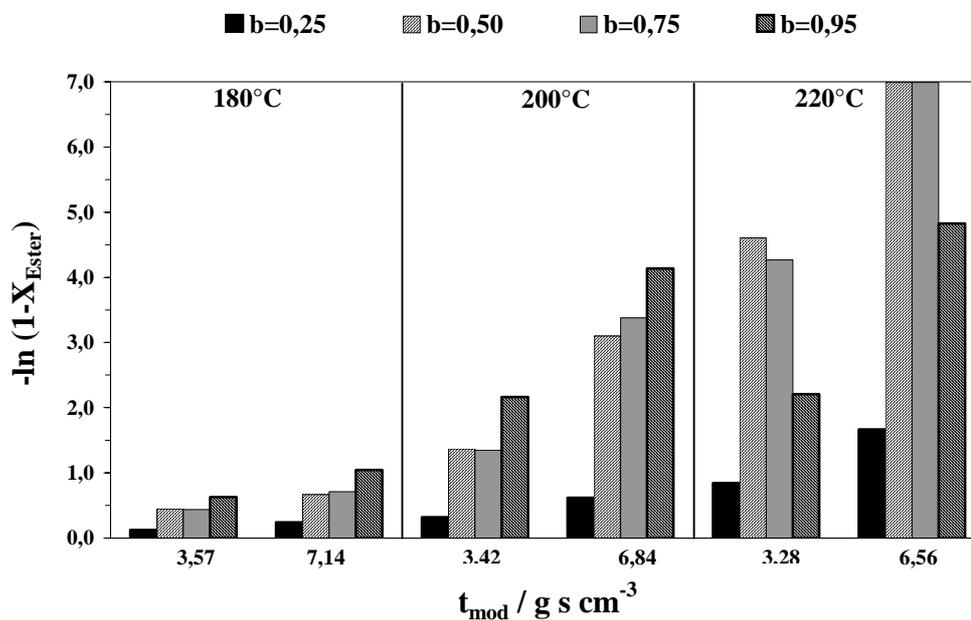
$$-\ln(1 - X_{\text{Ester}}) \propto A_{\text{Cu}} \quad (4.4)$$

Bei den verwendeten Katalysatoren müsste somit bei der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionsordnung eins in der Konzentration an Ester die Kupferoberfläche mit dem Umsatz an Ester proportional sein. An dieser Stelle soll das Ergebnis der Modellierung der Kinetik vorweggenommen werden, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird. auch bei Verwendung der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Katalysatoren kann die Kinetik mit der Ordnung eins in der Ester-Konzentration beschrieben werden. Daher sollte sich die Aktivität von Katalysatoren bei der Umsetzung von Dimethylmaleat bei identischen modifizierten Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen und unterschiedlicher Größe der spezifischen Kupferoberfläche durch die Proportionalität gemäß Gleichung 4.4 beschreiben lassen. Tabelle 4.3 faßt die Werte der spezifischen Kupfer- und Gesamtoberflächen der Kontakte zusammen.

**Tabelle 4.3:** spezifische Kupfer- und Gesamtoberflächen von sich im Massenverhältnis  $b$  unterscheidenden Katalysatoren.

Massenverhältnis $b / -$	spezifische Kupferoberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Gesamtoberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0,25	2,3	208,8
0,50	4,8	165,1
0,75	7,0	102,7
0,95	7,1	33,5

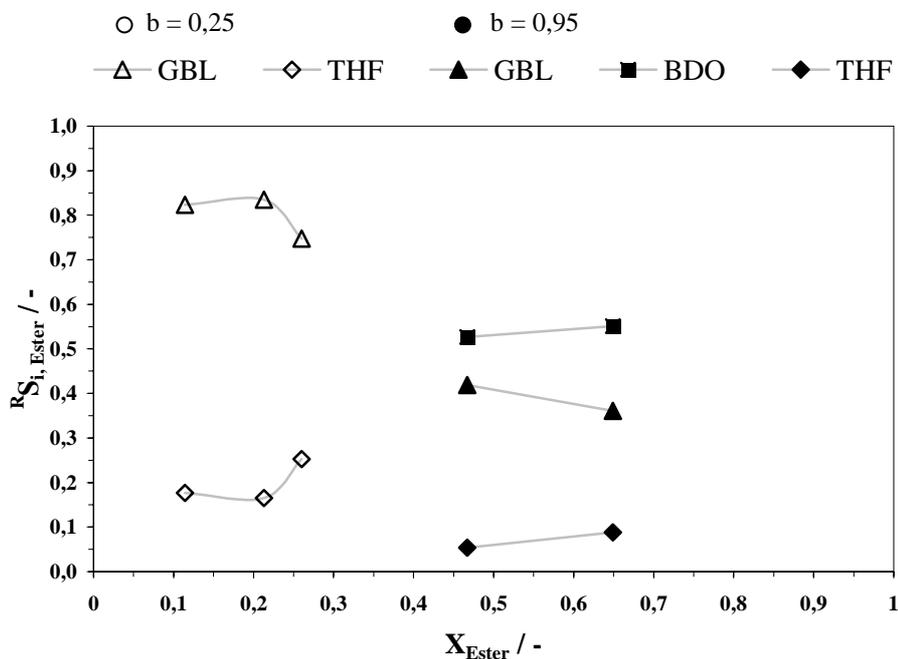
Der Umsatz in der Darstellung  $-\ln(1-X_{\text{Ester}})$  in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit bei drei Reaktionstemperaturen zeigt Abbildung 4.28.



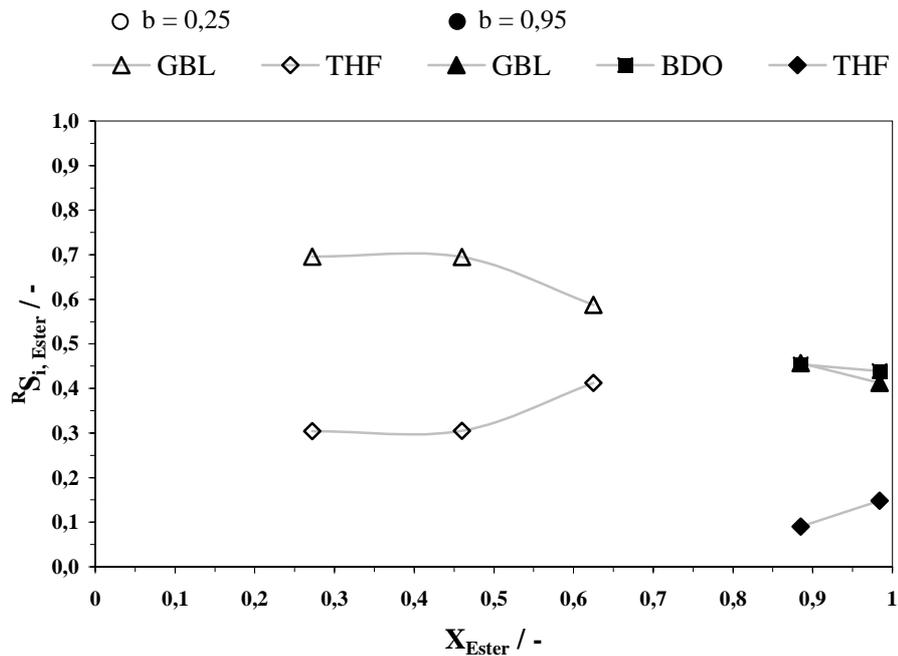
**Abbildung 4.28:** Ester-Umsatz in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit an Katalysatoren mit unterschiedlichem Massenverhältniss  $b$  bei drei verschiedenen Temperaturen, nach [44].

Der erwartete lineare Zusammenhang zwischen der Aktivität und der Kupferoberfläche ist bei keiner Reaktionstemperatur zu sehen. Bei der höchsten Temperatur sind die Kontakte mit dem Massenverhältnis  $b = 0,50$  und  $b = 0,75$  sogar aktiver als der Katalysator mit der größten Kupferoberfläche. Dies läßt den Schluß zu, daß die Hydrieraktivität aufgrund des Vorhandenseins des Binders bzw. dem Binderanteil und der herstellungsbedingten Gesamtoberfläche im Kontakt beeinflusst wird. Die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Katalysatoren weisen sowohl hydrierende als auch dehydrierende Eigenschaften auf und sind bifunktional.

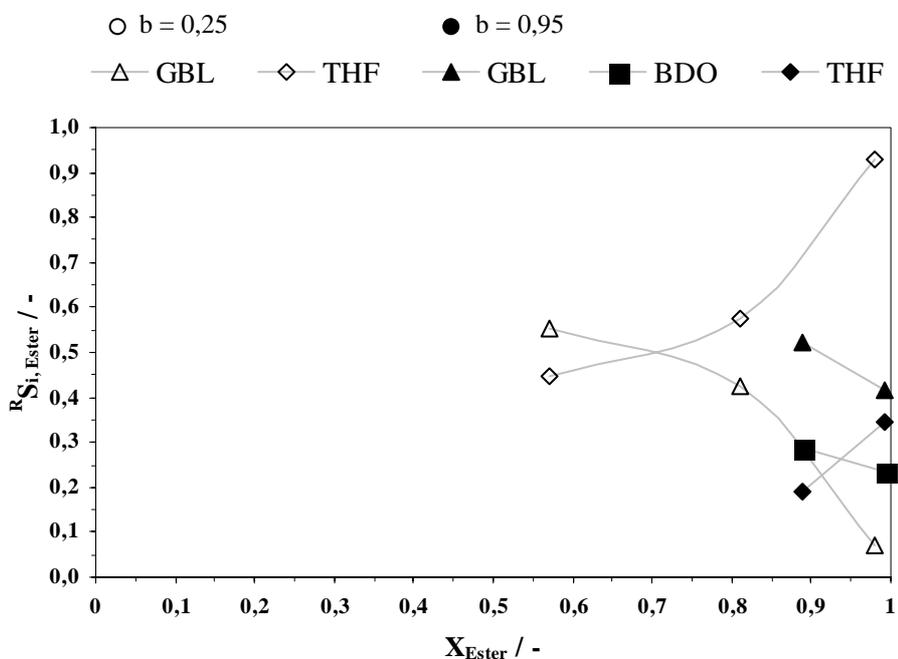
Die Abbildungen 4.29 bis 4.31 zeigen die Reaktorselektivität zu GBL, BDO und THF in Abhängigkeit vom Ester-Umsatz bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen an Katalysatoren mit dem höchsten ( $b = 0,25$ ) und dem geringsten Anteil von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $b = 0,95$ ).



**Abbildung 4.29:** Reaktorselektivität zu GBL, BDO und THF als Funktion des Ester-Umsatzes von Katalysatoren mit Massenverhältnis  $b = 0,25$  bzw.  $b = 0,95$  bei Reaktionstemperatur  $T_R = 180^\circ\text{C}$  und Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.



**Abbildung 4.30:** Reaktorselectivität zu GBL, BDO und THF als Funktion des Ester-Umsatzes von Katalysatoren mit Massenverhältnis  $b = 0,25$  bzw.  $b = 0,95$  bei Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$  und Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.



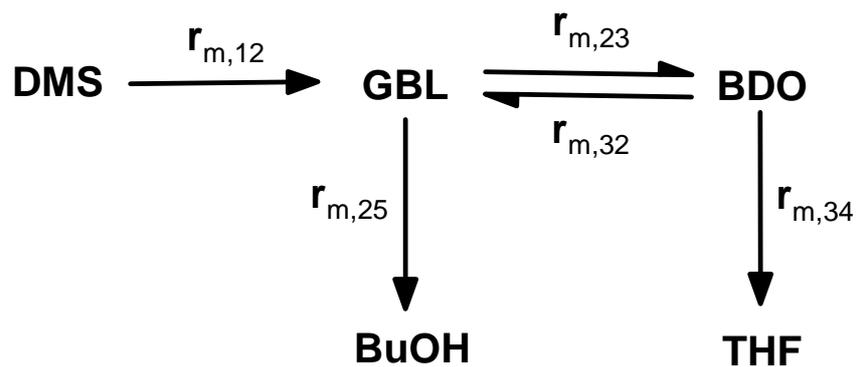
**Abbildung 4.31:** Reaktorselectivität zu GBL, BDO und THF als Funktion des Ester-Umsatzes von Katalysatoren mit Massenverhältnis  $b = 0,25$  bzw.  $b = 0,95$  bei Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$  und Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

Bei geringem Anteil des Binders  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $b = 0,95$ ) liegt wie bei den  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Katalysatoren ein Gemisch aus GBL, BDO und THF vor. Die Dehydratisierung zu THF verläuft langsamer, es kann weniger THF aus BDO gebildet werden. Ein großer Anteil des sauren Binders ( $b = 0,25$ ) sowie eine große spezifische Gesamtoberfläche der Kontakte beschleunigt die Folgereaktion von BDO zu THF so stark, daß kein BDO mehr auftritt. Die Abbildungen 4.30 und 4.31 zeigen, daß die Selektivität zu THF bei beiden Katalysatoren mit zunehmendem Umsatz und zunehmender Temperatur steigt. Eine THF-Ausbeute von 100 % ist möglich bei  $T_R \geq 220^\circ\text{C}$ , wenn die Extrudate mit einem Massenanteil an Pseudoboehmit von mindestens 50 % hergestellt werden.

## 5. Modellierung der Kinetik

### 5.1 Reaktionsnetz

Zur formalkinetischen Beschreibung der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat wird ein einfaches Reaktionsnetz verwendet, das Abbildung 5.1 zeigt. Das Reaktionsnetz wurde von einer Vorgängerarbeit [6] übernommen, die sich mit der Modellierung der Kinetik derselben Reaktion bei identischen Reaktionsbedingungen befaßt.



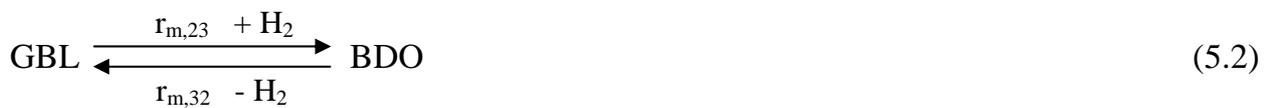
**Abbildung 5.1:** verwendetes Reaktionsnetz für die Modellierung, nach [6].

Bei der Modellierung wird Dimethylsuccinat (DMS) als Ausgangsstoff betrachtet, da, wie schon erwähnt, die Hydrierung des Eduktes Dimethylmaleat (DMM) zu DMS sehr schnell geschieht und DMM bei allen Verweilzeiten vollständig zu DMS umgesetzt wird.

Im ersten Reaktionsschritt wird DMS unter Abspaltung von Methanol zu GBL hydriert (Gleichung 5.1).



Der folgende Schritt besteht aus einer Gleichgewichtsreaktion zwischen GBL und BDO gemäß Gleichung 5.2:



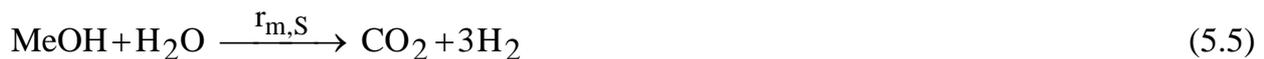
Aus BDO wird THF unter Wasserabspaltung gebildet (Gleichung 5.3).



Als zusätzliches Produkt wird Butanol (BuOH) in das Reaktionsnetz aufgenommen, das als Produkt bei der Verwendung von Kontakten mit dem Binder  $\text{SiO}_2$  und bei einer Reaktionstemperatur von  $T_R = 220^\circ\text{C}$  in sehr geringen Anteilen auftritt.



Als weiteres Produkt wird  $\text{CO}_2$  einbezogen, da es aus Wasser und Methanol (vergleiche Gleichung 5.1) gebildet werden kann.



## 5.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten

Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse bezogen:

$$r_{m,ij} = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (5.6)$$

mit: ij: Reaktionspfad von Komponente i nach Komponente j, [i, j] = -

$r_{m,ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [ $r_{m,ij}$ ] = mol·g·s<sup>-1</sup>

$m_{\text{Kat}}$ : Katalysatormasse, [ $m_{\text{Kat}}$ ] = g

$\xi_{ij}$ : Reaktionslaufzahl bezüglich Reaktionspfad ij, [ $\xi_{ij}$ ] = mol

t: Zeit, [t] = s

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden durch einen Potenzansatz 1.Ordnung in den Konzentrationen der organischen Verbindungen beschrieben:

$$r_{m,ij} = k_{m,ij} \cdot C_i \quad (5.7)$$

mit: ij: Reaktionspfad von Komponente i nach j, [ij] = -

$r_{m,ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [ $r_{m,ij}$ ] = mol·g·s<sup>-1</sup>

$k_{m,ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient, [ $k_{m,ij}$ ] = cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>

$C_i$ : Konzentration der Komponente i, [ $C_i$ ] = mol·cm<sup>-3</sup>

Die Änderung der Konzentration von Wasserstoff kann wegen des hohen Überschusses vernachlässigt werden [32]. Die Reaktionsordnung in Wasserstoff wird als Null angenommen. Anhand der Gleichgewichtskonstanten wird die Geschwindigkeitskonstante  $k_{m,32}$  der Rückreaktion von BDO zu GBL ausgedrückt (Gleichung 5.8).

$$k_{m,23} = k_{m,32} \cdot \frac{x_{\text{BDO}}}{x_{\text{GBL}}} = k_{m,32} \cdot K_x \quad (5.8)$$

mit:  $k_{m,ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient,  $[k_{m,ij}] = \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$   
 $x_i$ : Stoffmengenanteil;  $[x_i] = -$   
 $K_x$ : Gleichgewichtskonstante bezogen auf Stoffmengenanteile,  $[K_x] = -$

Die Stoffbilanz einer jeweiligen Komponente  $i$  in einem differentiellen Volumenelement  $dV$  (vergleiche Abbildung 3.7) des isothermen Pfropfstromreaktors beschreibt Gleichung 5.9.

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = -\text{div}(C_i \cdot \bar{u}_o) + \text{div}(D_{i,\text{eff}} \cdot \text{grad } C_i) + \left( \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \right) \cdot \frac{dm_{\text{Kat}}}{dV} \quad (5.9)$$

mit:  $\bar{u}_o = \begin{pmatrix} u_{0,x} \\ u_{0,y} \\ u_{0,z} \end{pmatrix}$ : Geschwindigkeit des Leerrohrs,  $[\bar{u}_o] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$D_{i,\text{eff}}$ : effektiver Diffusionskoeffizient einer Komponente  $i$ ,  $[D_{i,\text{eff}}] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$v_{i,ij}$ : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente  $i$  in der Reaktion  $ij$ ;  $[v_{i,ij}] = -$

Wie schon in Abschnitt 3.7 erwähnt, kann der Reaktor als idealer Pfropfstromreaktor betrachtet werden. Somit haben der Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr und  $\text{grad } C_i$  lediglich in axialer Richtung Beträge größer Null. Unter stationären Bedingungen vereinfacht sich Gleichung 5.9 zu:

$$-\frac{d(u_o \cdot C_i)}{dz} + \left( \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \right) \cdot \frac{dm_{\text{Kat}}}{dV} = 0 \quad (5.10)$$

Mit den Gleichungen 5.11 und 5.12 ergibt sich bei Konstanz des Volumenstromes Gleichung 5.13:

$$\dot{V} = u_o \cdot A_{\text{Reaktor}} \quad (5.11)$$

$$dV = A_{\text{Reaktor}} \cdot dz \quad (5.12)$$

$$\frac{dC_i}{dt_{\text{mod}}} = \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \quad (5.13)$$

Durch Kopplung der Gleichungen 5.7 und 5.13 erhält man folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dC_{\text{DMS}}}{dt_{\text{mod}}} = -r_{m,12} = -k_{m,12} \cdot C_{\text{DMS}} \quad (5.14)$$

$$\frac{dC_{\text{MeOH}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,12} - r_{m,S} = 2 \cdot k_{m,12} \cdot C_{\text{DMS}} - k_{m,S} \cdot C_{\text{MeOH}} \quad (5.15)$$

$$\frac{dC_{\text{GBL}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,12} - r_{m,23} - r_{m,25} + r_{m,32} \quad \text{bzw.} \quad (5.16)$$

$$\frac{dC_{\text{GBL}}}{dt_{\text{mod}}} = k_{m,12} \cdot C_{\text{DMS}} - (k_{m,23} + k_{m,25}) \cdot C_{\text{GBL}} + k_{m,32} \cdot C_{\text{BDO}}$$

$$\frac{dC_{\text{BDO}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,23} - r_{m,32} - r_{m,34} = k_{m,23} \cdot C_{\text{GBL}} - (k_{m,32} + k_{m,34}) \cdot C_{\text{BDO}} \quad (5.17)$$

$$\frac{dC_{\text{THF}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,34} = k_{m,34} \cdot C_{\text{BDO}} \quad (5.18)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,25} + r_{m,34} - r_{m,S} = k_{m,25} \cdot C_{\text{GBL}} + k_{m,34} \cdot C_{\text{BDO}} - k_{m,S} \cdot C_{\text{MeOH}} \quad (5.19)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,S} = k_{m,S} \cdot C_{\text{MeOH}} \quad (5.20)$$

$$\frac{dC_{\text{BuOH}}}{dt_{\text{mod}}} = r_{m,25} = k_{m,25} \cdot C_{\text{GBL}} \quad (5.21)$$

Die Anfangsbedingungen ergeben sich aus den Gleichungen 5.22, 5.23 und 5.24:

$$C_{\text{DMS,ein}} = C_{\text{DMM,ein}} = C_{\text{ein}} \quad (5.22)$$

$$C_{\text{GBL,ein}} = C_{\text{BDO,ein}} = C_{\text{THF,ein}} = 0 \quad (5.23)$$

$$C_{\text{BuOH,ein}} = C_{\text{MeOH,ein}} = C_{\text{H}_2\text{O,ein}} = C_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 0 \quad (5.24)$$

Die Lösung des gekoppelten Differentialgleichungssystems basiert auf einem numerischen Verfahren für Differentialgleichungen (TR-BDF 2, ein erweitertes Runge-Kutte-Verfahren), bei dem die Startwerte der kinetischen Parameter  $k_{m,ij}$  vorgegeben werden. Die Anpassung der kinetischen Koeffizienten erfolgt durch ein mathematisches Programm (MATLAB, Release 13, the MathWorks Inc.). Die Parameter werden iterativ variiert, bis die Zielfunktion (Gleichung 5.25) ein Minimum vorweist.

Als Standardabweichung der gemessenen Konzentrationen wird ein Wert von  $\sigma_i = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} + 0,1 \cdot C_{i,\text{gem}}$  angenommen.

$$\chi^2 = \sum \sum \left| \frac{C_{i,\text{gem}} - C_{i,\text{ber}}}{\sigma_i} \right|^2 \quad (5.25)$$

mit:  $\chi$ : Zielfunktion,  $[\chi] = -$

$\sigma_i$ : Standardabweichung,  $\sigma_i = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} + 0,1 \cdot C_{i,\text{gem}}$ ,  $[\sigma_i] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$C_{i,\text{gem}}$ : gemessene Konzentrationen,  $[C_{i,\text{gem}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

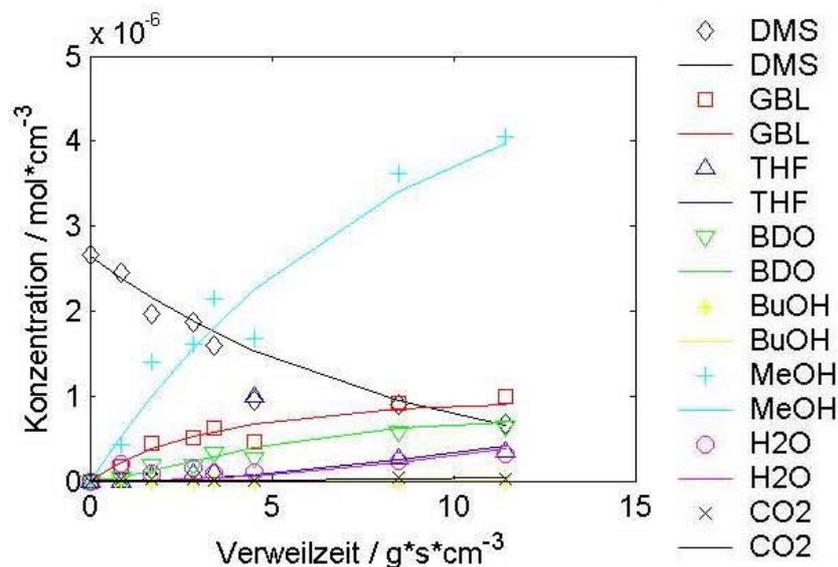
$C_{i,\text{ber}}$ : berechnete Konzentrationen  $[C_{i,\text{ber}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

### 5.3 Ergebnisse der Modellierung

In den folgenden Ausführungen werden die experimentell ermittelten Werte der reaktionstechnischen Untersuchungen mit den mathematisch modellierten Verläufen der Konzentrationen bzw. der Stoffmengenanteile in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit verglichen. In allen Abbildungen entsprechen die modellierten Werte den Kurvenverläufen, die Messwerte werden durch diskrete Meßpunkte dargestellt.

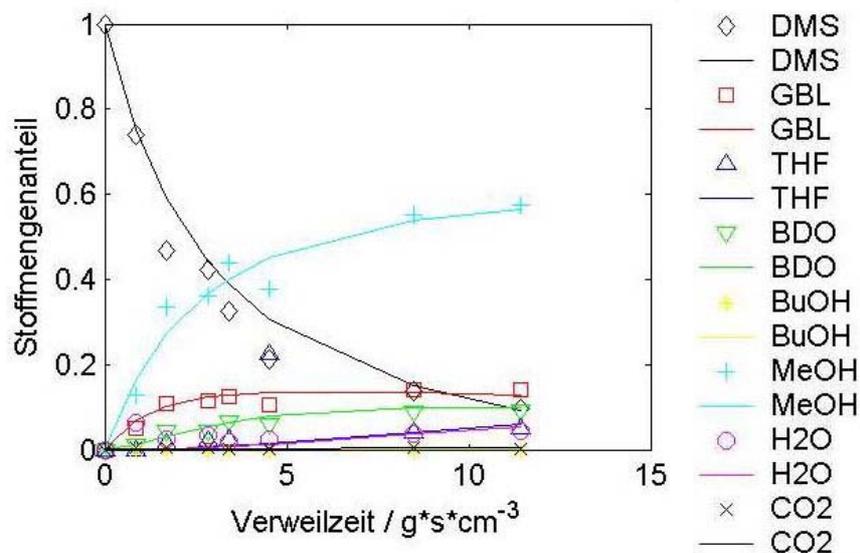
#### SiO<sub>2</sub> als Binder

Die gemessenen und berechneten Konzentrationen bzw. Stoffmengenanteile in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit, bei der Reaktionstemperatur von  $T_R = 200^\circ\text{C}$  und dem Reaktionsdruck von  $p_R = 25 \text{ bar}$ , des Eduktes und der Produkte bei Verwendung SiO<sub>2</sub> gebundener Kontakte zeigen die Abbildungen 5.2 bzw. 5.3:



**Abbildung 5.2<sup>5</sup>:** Gemessene Konzentrationen und berechnete Konzentrations-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von SiO<sub>2</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25 \text{ bar}$ .

<sup>5</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.

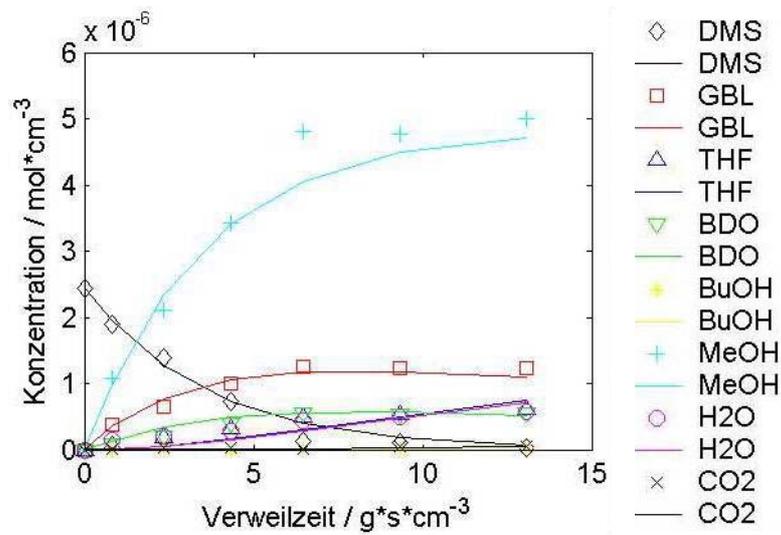


**Abbildung 5.3<sup>6</sup>:** Gemessene Stoffmengenanteile und berechnete Stoffmengenanteil-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von SiO<sub>2</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

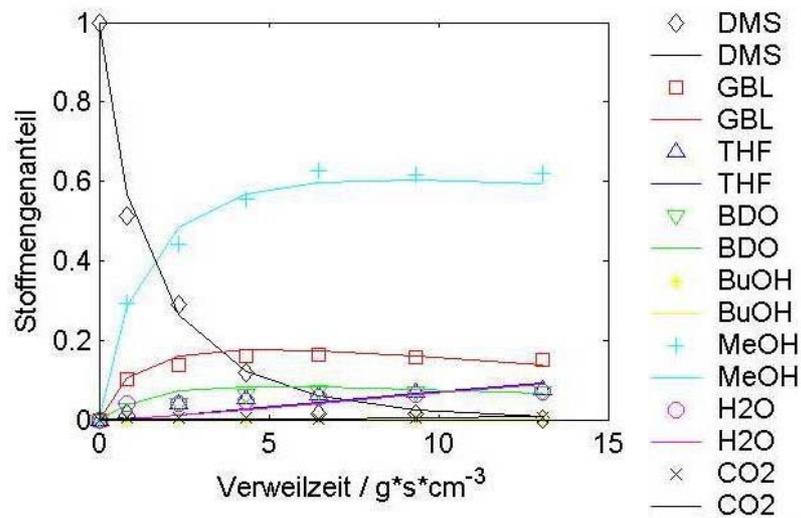
Die modellierten Konzentrations- bzw. Stoffmengenanteil-Verläufe zeigen Übereinstimmung mit den Meßwerten. Die Modellierung mit dem verwendeten Netzwerk und die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch Potenzansätze 1. Ordnung in den Konzentrationen der organischen Verbindungen kann die Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an SiO<sub>2</sub>-gebundenen Katalysatoren gut darstellen.

Die Nebenprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O liegen in kleinen Stoffmengenanteilen bzw. Konzentrationen vor. Die Hauptprodukte GBL, BDO und THF werden bei größeren Verweilzeiten in gleichen Verhältnissen gebildet. Das Koppelprodukt Methanol (MeOH) weist die höchste Konzentration bzw. den größten Stoffmengenanteil auf, da MeOH bei der Reaktion von DMS zu GBL im doppelten Formelumsatz bezüglich des reagierenden Kohlenwasserstoffes freigesetzt wird. Butanol (BuOH) wird bei diesen Bedingungen nicht gebildet. Die Abbildungen 5.4 bzw. 5.5 geben die Ergebnisse bei der Reaktionstemperatur von 220°C wieder.

<sup>6</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.



**Abbildung 5.4<sup>7</sup>:** Gemessene Konzentrationen und berechnete Konzentrations-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von SiO<sub>2</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur T<sub>R</sub> = 220°C, Reaktionsdruck p<sub>R</sub> = 25 bar.



**Abbildung 5.5<sup>7</sup>:** Gemessene Stoffmengenanteile und berechnete Stoffmengenanteil-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von SiO<sub>2</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur T<sub>R</sub> = 220°C, Reaktionsdruck p<sub>R</sub> = 25 bar.

<sup>7</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur tritt nun BuOH in geringen Konzentrationen bzw. Stoffmengenanteilen auf. Auch hier geben die berechneten Konzentrations- bzw. Stoffmengenanteilverläufe die Meßwerte gut wieder. Die aus der Lösung des Differentialgleichungssystems bestimmten katalysatormassenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten zeigt Tabelle 5.1

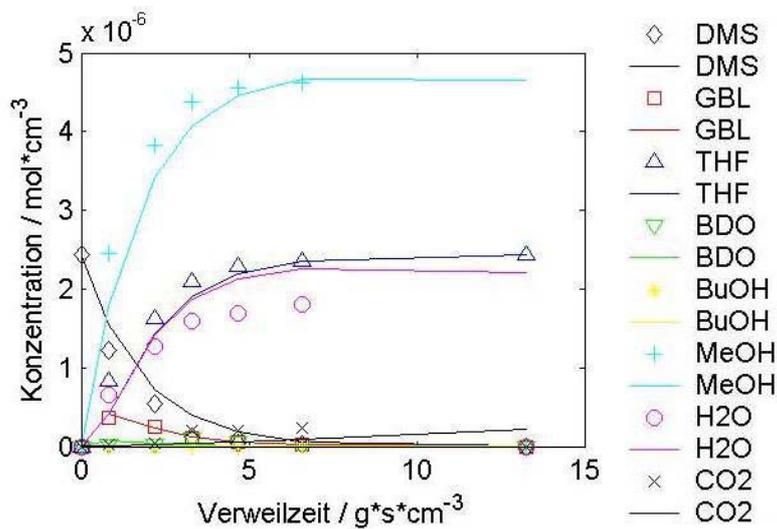
**Tabelle 5.1:** Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung bei Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar und Reaktionstemperaturen von  $T_R = 200$  und  $220^\circ\text{C}$ .

auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		
	$T_R = 200^\circ\text{C}$	$T_R = 220^\circ\text{C}$
$k_{m,12}$	$0,12 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,02$
$k_{m,23}$	$0,44 \pm 0,10$	$2,52 \pm 3,52$
$k_{m,32}$	$0,46 \pm 0,10$	$5,16 \pm 3,52$
$k_{m,34}$	$0,09 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$
$k_{m,S}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$

Betrachtet man den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,12}$  bei beiden Temperaturen für die Reaktion von DMS zu GBL, ist zu bemerken, daß der Wert kleiner ist als die Geschwindigkeitskoeffizienten der Gleichgewichtsreaktion. Der Schritt der Hydrierung von DMS zu GBL ist geschwindigkeitsbestimmend. Bei der Gleichgewichtsreaktion zwischen GBL und BDO bei  $T_R = 200^\circ\text{C}$  weisen die Geschwindigkeitskoeffizienten in etwa die gleichen Werte auf. Das Verhältnis  $k_{m,32} / k_{m,23}$  beträgt 1,05. Die Reaktion von BDO zu THF findet hingegen kaum statt. Durch die Temperaturerhöhung verlagert sich das Gleichgewicht zu GBL, der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{m,32}$  ist größer als der zu BDO ( $k_{m,23}$ ). Das Verhältnis  $k_{m,32} / k_{m,23}$  beträgt 2,05. THF wird bei dieser Temperatur vermehrt gebildet, das sich in der Zunahme des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,34}$  zeigt.

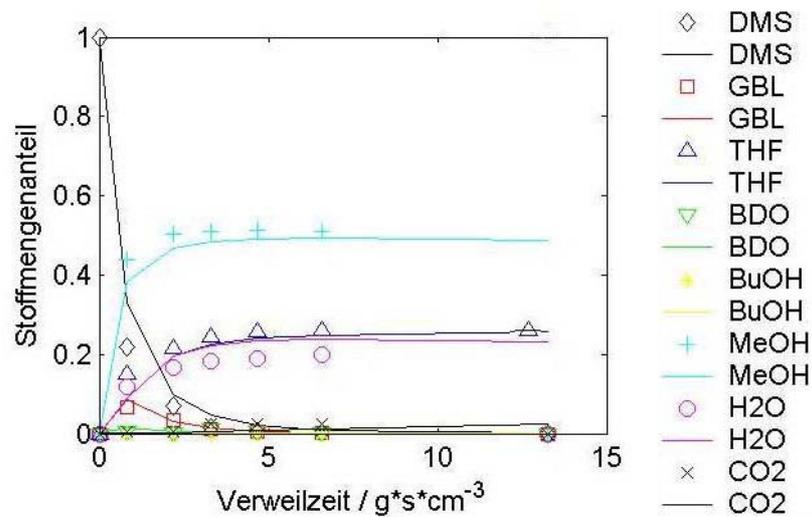
## $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Binder

Die Abbildungen 5.6 bzw. 5.7 und Abbildungen 5.8 bzw. 5.9 geben die gemessenen und berechneten Konzentrations- bzw. Stoffmengenanteil-Verläufe in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit bei den Reaktionsbedingungen  $p_R = 25$  bar und von  $T_R = 200^\circ\text{C}$  bzw.  $T_R = 220^\circ\text{C}$  wieder.

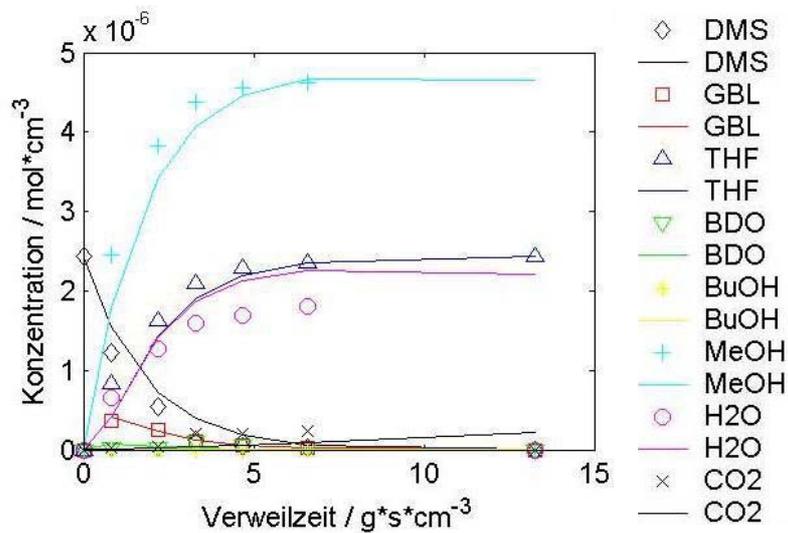


**Abbildung 5.6<sup>8</sup>:** Gemessene Konzentrationen und berechnete Konzentrations-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

<sup>8</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.

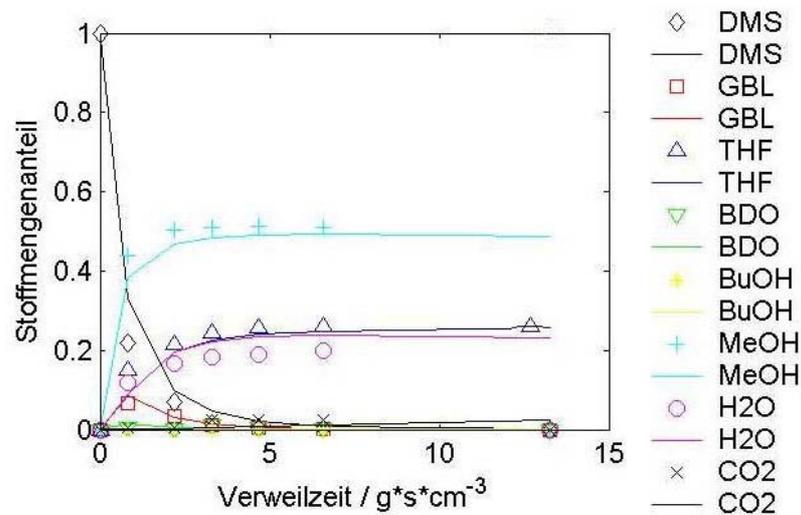


**Abbildung 5.7<sup>9</sup>:** Gemessene Stoffmengenanteile und berechnete Stoffmengenanteil-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 200^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.



**Abbildung 5.8<sup>9</sup>:** Gemessene Konzentrationen und berechnete Konzentrations-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

<sup>9</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.



**Abbildung 5.9<sup>10</sup>:** Gemessene Stoffmengenanteile und berechnete Stoffmengenanteil-Verläufe der Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Kontakten. Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

BuOH wird bei allen Bedingungen nicht gebildet. Bei hinreichend großen Verweilzeiten sind GBL, BDO und CO<sub>2</sub> nur noch in geringen Konzentrationen bzw. Stoffmengen vorhanden, MeOH, THF und H<sub>2</sub>O treten bei beiden Temperaturen dagegen in höherem Maße auf.

Die Abbildungen zeigen, daß auch bei der Verwendung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Katalysatoren das verwendete Netzwerk das Reaktionsgeschehen gut wiedergibt.

Tabelle 5.2 faßt die Werte der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten zusammen.

<sup>10</sup> die graphische Darstellung der Modellierung wurde aus dem mathematischen Programm übernommen.

**Tabelle 5.2:** Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichung bei Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar und Reaktionstemperaturen von  $T_R = 200$  und  $220^\circ\text{C}$ .

auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$		
	$T_R = 200^\circ\text{C}$	$T_R = 220^\circ\text{C}$
$k_{m,12}$	$0,20 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,04$
$k_{m,23}$	$0,61 \pm 0,04$	$4,28 \pm 0,74$
$k_{m,32}$	$0,64 \pm 0,04$	$8,77 \pm 0,74$
$k_{m,34}$	$10,85 \pm 2,67$	$11,37 \pm 3,11$
$k_{m,s}$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$

Auch bei diesem Katalysator ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Hydrierung von DMS zu GBL. Allerdings weist der Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{m,12}$  bei beiden Temperaturen ungefähr den doppelten Wert auf als bei den  $\text{SiO}_2$ -gebundenen Kontakten. Das Verhältnis  $k_{m,32} / k_{m,23}$  der Gleichgewichtsreaktion zwischen GBL und BDO beträgt wie bei der Verwendung des Binders  $\text{SiO}_2$  bei  $200^\circ\text{C}$   $k_{m,32} / k_{m,23} = 1,05$  und bei  $220^\circ\text{C}$   $k_{m,32} / k_{m,23} = 2,05$ . Der Einfluss des Binders wird beim Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,32}$  und  $k_{m,34}$  deutlich. Die Reaktion von BDO zu THF läuft bei  $200^\circ\text{C}$  ca. 17-mal schneller ab als die Reaktion von BDO zu GBL, die im Gleichgewicht zueinander stehen. Bei Temperaturerhöhung verlagert sich das Gleichgewicht zu Gunsten von GBL, die Geschwindigkeitskonstante von BDO zu THF ist jedoch um den Faktor 2,7 größer als die Reaktion von GBL zu BDO.

## Vergleichende Betrachtungen

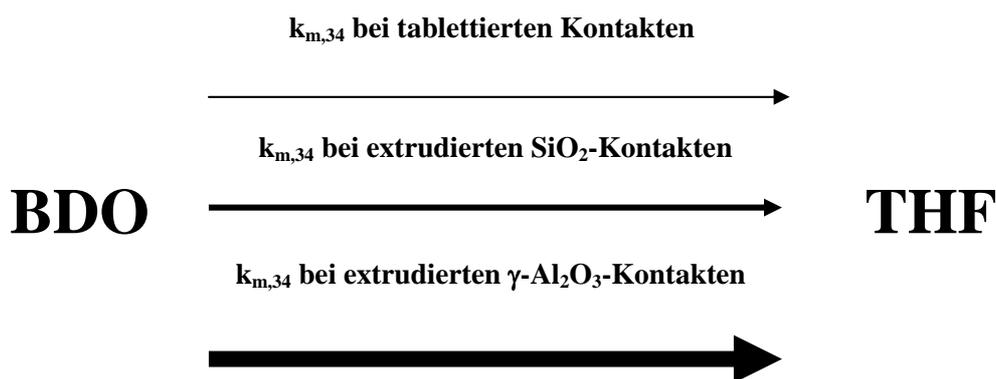
In diesem Abschnitt sollen nun die mit den Bindern  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  extrudierten Katalysatoren mit tablettierten Cu-ZnO-Kontakten der Vorgängerarbeit [6], die mit 5 mol-%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellt wurden, verglichen werden. Dies geschieht anhand der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionsteilschritte GBL-BDO-THF, die Tabelle 5.3 zusammenfaßt.

**Tabelle 5.3:** Geschwindigkeitskoeffizienten mit Standardabweichungen,

$$T_R = 220^\circ\text{C}, p_R = 25 \text{ bar.}$$

auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
bei $T_R = 220^\circ\text{C}, p_R = 25 \text{ bar}$			
	Binder: $\text{SiO}_2$	Binder: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	tablettierte Kontakte <sup>11</sup>
$k_{m,23}$	$2,52 \pm 3,52$	$4,22 \pm 0,74$	$5,96 \pm 2,61$
$k_{m,32}$	$5,16 \pm 3,52$	$8,77 \pm 0,74$	$12,22 \pm 2,61$
$k_{m,34}$	$0,12 \pm 0,01$	$11,37 \pm 3,11$	$0,07 \pm 0,01$

Erwartungsgemäß ist das Verhältnis  $k_{m,32} / k_{m,23}$ , also der Gleichgewichtsreaktion zwischen GBL und BDO, bei allen Katalysatoren das Selbe ( $k_{m,32} / k_{m,23} = 2,1$ ). Das Gleichgewicht liegt bei GBL. Vergleicht man aber die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von BDO zu THF ( $k_{m,34}$ ), wird der Einfluss des sauren Binders in den extrudierten Kontakten sichtbar (siehe Abbildung 5.10). Durch die Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Binder wird die Reaktion von BDO zu THF stark beschleunigt.



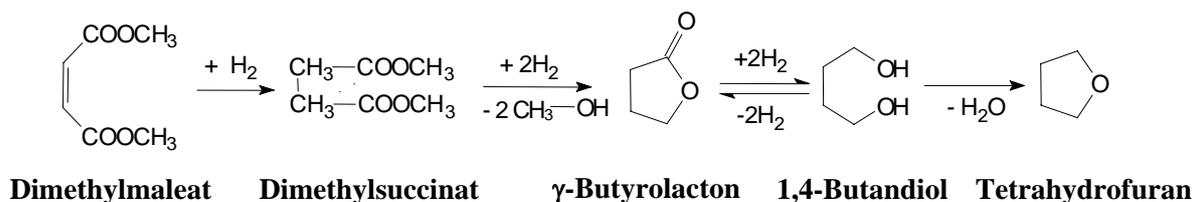
**Abbildung 5.10:** Qualitativer Vergleich des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{m,34}$  (Reaktion BDO zu THF) bei Verwendung unterschiedlicher Kontakte (Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25 \text{ bar}$ ).

<sup>11</sup> aus einer Vorgängerarbeit entnommen [6].

Die Modellierung mit dem verwendeten einfachen Reaktionsnetz und die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch einen Potenzansatz 1. Ordnung in den Konzentrationen der organischen Verbindungen geben das Reaktionsgeschehen für die Verwendung beider Binder quantitativ gut wieder. Der Einfluss des sauren Binders auf die Bildung von THF kann anhand des Vergleiches der Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von BDO zu THF verdeutlicht werden. Bei der Verwendung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gebundenen Kontakten ergibt sich bei der Reaktionstemperatur von 220°C ein um den Faktor 95 größerer Geschwindigkeitskoeffizient als bei der Verwendung von SiO<sub>2</sub>-gebundenen Katalysatoren und ein ca. 160-fach größerer Geschwindigkeitskoeffizient im Vergleich zu den tablettierte Kontakten. Das gebildete BDO kann sehr schnell zu THF abreagieren, das Gleichgewicht zwischen GBL und BDO wird dadurch gestört.

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ziel verfolgt, für die einstufige Umsetzung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran Katalysatoren zu entwickeln, die sowohl hydrierende als auch saure Eigenschaften aufweisen. Bei der Reaktion von Dimethylmaleat (DMM) wird dieses zunächst zu Dimethylsuccinat (DMS) hydriert, aus dem nachfolgend unter Methanolabspaltung  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL) gebildet wird. Bei hohen Umsätzen von DMM liegt GBL im Gleichgewicht mit 1,4-Butandiol (BDO) vor. Tetrahydrofuran (THF) wird anschließend durch Dehydratisierung von BDO gebildet. Abbildung 6.1 zeigt das vereinfachte Reaktionsschema.



**Abbildung 6.1:** vereinfachtes Reaktionsschema der Umsetzung von Dimethylmaleat zu  $\gamma$ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran.

Bei technischen Verfahren sind die einzelnen Reaktionsstufen getrennt. In der ersten Stufe wird DMM zu GBL umgesetzt, das bei hohen Drücken in der zweiten Stufe zu BDO hydriert wird. In beiden Fällen werden kupferhaltige Katalysatoren eingesetzt. Im letzten Schritt wird BDO an sauren Katalysatoren zu THF dehydratisiert.

An bifunktionalen Katalysatoren sollte es hingegen möglich sein, DMM einstufig zu THF umzusetzen. Aus dem im Gleichgewicht mit GBL vorliegenden BDO wird dabei durch Dehydratisierung an der sauren Komponente stetig THF gebildet. Deshalb ist es nicht mehr nötig, die Konzentration von BDO vor der letzten Stufe durch einen hohen Wasserstoffdruck zu erhöhen. Gleichzeitig wird durch den niedrigen Wert der BDO-Konzentration die lästige Polymerbildung aus DMS und BDO vermieden, die zu Ablagerungen im Reaktor und zum Ausfall der Anlage führen könnte.

In dieser Arbeit wurde die Herstellung der Katalysatoren mit der Hydrier-Komponente Kupfer/Zinkoxid und dem sauren Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch Extrusion untersucht. Vor der Extrusion wurden die Vorläufer dieser Komponenten, Kupfer/Zinkcarbonat und Aluminiummetahydroxid (Pseudoboehmit) mit einem wässrigen Plastifizierhilfsmittel intensiv vermischt. Der Einfluss der Versuchsparameter dieses Vorganges auf die Porenstruktur und die zugängliche Kupfer- und Gesamtoberfläche der Katalysatoren wurde eingehend untersucht. Die Umsetzung von Dimethylmaleat an den Katalysatoren geschah anschließend in einem Festbettreaktor. Anhand der Ergebnisse der reaktionstechnischen Untersuchungen wurde abschließend die Kinetik der Gasphasenhydrierung modelliert. Zusätzlich wurden Katalysatoren mit der gleichen Hydrierkomponente und dem praktisch inerten Binder  $\text{SiO}_2$  hergestellt und vermessen. Durch Vergleich der an den beiden Katalysatortypen gemessenen Ergebnisse konnte der günstige Einfluss der sauren Komponente eindeutig nachgewiesen werden.

Kupfer/Zinkcarbonat wurde im molaren Stoffmengenverhältnis der Metallnitratre von 1 : 1 durch halbkontinuierliche Fällung hergestellt. Anschließend wurde Kupfer/Zinkcarbonat mit einem konstanten Pseudoboehmit-Anteil von 50 % und dem wässrigen Plastifizierhilfsmittel in einem Meßknetter vermischt. Dabei wurde zunächst durch unterschiedliche Zugabemengen des Plastifizierhilfsmittels der Wasseranteil des Versatzes beim Mischen variiert. Bei der einheitlichen Mischzeit von einer Stunde wurde dabei festgestellt, daß die Formgebung durch Extrusion der aus dem Mischprozeß erhaltenen Paste nur mit einem Wasseranteil zwischen 45 % und 52 % möglich ist. Aus den Ergebnissen bezüglich der Variation der Mischzeit bzw. des Wasseranteiles wurde der kumulative Energieeintrag während des Mischens als die Einflussgröße identifiziert, die maßgeblich die Porenstruktur der Extrudate beeinflusst. Das verwendete pulverförmige Pseudoboehmit war durch Sprühagglomeration hergestellt worden und wurde durch den Energieeintrag während des Mischens deagglomeriert. Dabei zerfielen die Agglomerate je nach Größe des Energieeintrages ausgehend von Agglomeratgrößen von ca. 60  $\mu\text{m}$  bis hin zu Partikeln der Größe von 50 nm, die Carbonate wurden ebenfalls fragmentiert. Bei großem Energieeintrag konnten so Extrudate mit Porenradien von 5 nm bis 20 nm (Mesoporen) hergestellt werden.

Bei geringem Energieeintrag wiesen die Extrudate zusätzlich zu den Mesoporen auch Makroporen mit Porenradien von 100 nm bis 2500 nm auf. Durch die Variation des Pseudoboehmit-Anteils von 5 %, 25 %, 50 % und 75 % bei der Herstellung der Extrudate zeigte sich, daß auch bei gesteigertem Binderanteil der kumulative Energieeintrag während des Mischens zunahm. Dadurch erhielt man bei hohem Binderanteil Extrudate mit Mesoporen, mit abnehmendem Anteil Kontakte mit Meso- und Makroporen. Durch die Variation des Binderanteiles und der Porengröße ergaben sich unterschiedliche spezifische Kupfer- und Gesamtoberflächen der Katalysatoren. Mit zunehmendem Binderanteil und dadurch bedingt abnehmendem Kupfer/Zinkoxid-Anteil wiesen die Extrudate größere Gesamtoberflächen auf. Wurde der Metalloxid-Anteil erhöht, ergab sich eine größere spezifische Kupferoberfläche aber eine kleinere Gesamtoberfläche.

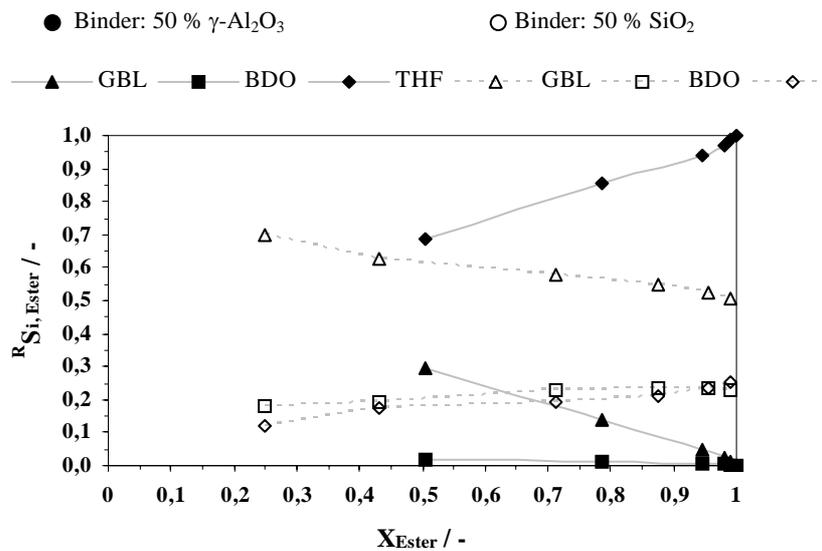
Bei der Verwendung des Binders  $\text{SiO}_2$  konnte durch den Mischprozess kein Einfluss auf die Porenstruktur genommen werden. Bei einem festgelegtem Verhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Cu/Zn-CO}_3$  von 1 : 1 erhielt man durch Variation der Mischzeit und des Wassergehaltes stets eine breite aber monomodale Verteilung von Porenradien der Größe 3 nm bis 300 nm.

Die reaktionstechnischen Untersuchungen der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat an den Katalysatoren erfolgten in einer Laboranlage bei Reaktionstemperaturen von 180°C, 200°C und 220°C und einem Druck von 25 bar. Das Edukt Dimethylmaleat wurde mit Wasserstoff im molaren Verhältnis 1 : 250 verdünnt.

Bei der Verwendung von Kontakten mit dem Binder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zeigte sich, daß bei einem geringen Anteil des sauren Binders von 5 % und 25 % wie auch bei der Verwendung des inerten Binders  $\text{SiO}_2$  die Produkte GBL, BDO und THF bei allen Temperaturen nebeneinander vorlagen. Eine deutliche Steigerung der THF-Ausbeute konnte nicht erzielt werden.

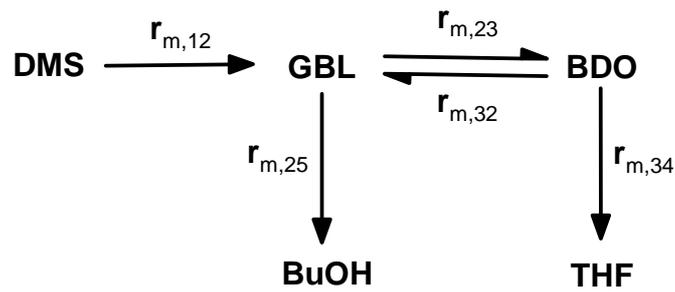
Bei Erhöhung der sauren Komponente auf einen Anteil von 50 % bzw. 75 % und der damit verbundenen Steigerung der zugänglichen Oberfläche durch eine mesoporöse Struktur der Katalysatoren zeigte sich jedoch, daß mit zunehmendem Umsatz und zunehmender Temperatur die Selektivität zu THF gesteigert werden konnte.

Eine THF-Ausbeute von 100 % ist bei einer Temperatur von 220°C möglich, wenn die bifunktionalen Katalysatoren mit einem Anteil von Pseudoboehmit von mindestens 50 % hergestellt wurden. Die Dehydratisierung von BDO zu THF verläuft dann schnell, das Gleichgewicht zwischen GBL und BDO wird gestört. Abbildung 6.2 zeigt die Selektivität zu GBL, BDO und THF in Abhängigkeit des Ester-Umsatzes an Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> bei Binderanteilen von jeweils 50 %.



**Abbildung 6.2:** Reaktorselectivitäten von  $\gamma$ -Butyrolacton (GBL), 1,4-Butandiol (BDO) und Tetrahydrofuran (THF) in Abhängigkeit des Esterumsatzes an Katalysatoren mit unterschiedlichen Bindern, Reaktionstemperatur  $T_R = 220^\circ\text{C}$ , Reaktionsdruck  $p_R = 25$  bar.

Mit Hilfe des in Abbildung 6.3 dargestellten einfachen Reaktionsnetzes konnten die Ergebnisse der kinetischen Messungen quantitativ abgebildet werden. Dabei wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Schritte,  $r_{m,ij}$ , unter Annahme der Reaktion 1. Ordnung bezüglich der reagierenden Komponenten beschrieben.



**Abbildung 6.3:** verwendetes Reaktionsnetz für die Modellierung.

Für die Reaktion von BDO zu THF konnte bei den bifunktionalen Katalysatoren mit einem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von 50 % ein ca. 100-fach größerer Geschwindigkeitskoeffizient ( $r_{m,34}$ ) ermittelt werden, als bei der Verwendung von Katalysatoren mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 50 %. Dies bestätigte die Annahme, daß die Selektivität zu THF durch die saure Komponente des bifunktionalen Katalysators verursacht wird.

Die Ergebnisse zeigen somit, daß die einstufige Umsetzung von Dimethylmaleat zu Tetrahydrofuran durch die Verwendung von bifunktionalen Katalysatoren möglich ist. Der Prozeß kann bei geringeren Drücken und ohne die unerwünschte Polymerisation durchgeführt werden, und es sollte auch möglich sein, die Eduktverdünnung deutlich zu reduzieren.

## Literaturverzeichnis

- [1] Rohe, D.  
*Ein Lösungsmittel macht Monomer-Karriere*  
Chemische Industrie, 3 (1995), 12-14.
- [2] Morgan, M. L.  
*The rapidly changing world of 1,4-butanediol*  
Chemistry & Industry, 3 (1997), 166-168.
- [3] Burridge, E.  
*Butandiol product profile*  
European Chemical News, 15-21 (2001), 16.
- [4] Burridge, E.  
*Butandiol product profile*  
European Chemical News, 1-7 (2003), 15.
- [5] Reppe, W.; Keyssner, E.  
*Production of alkinols*  
U.S. Patent 2,232,867, 1941.
- [6] Ohlinger, C.  
*Untersuchung der einstufigen Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat zur Herstellung von  $\gamma$ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran*  
Dissertation, Universität Karlsruhe, 2005.
- [7] Roth, A.  
*Herstellung und Eigenschaften katalytischer Festbetten mit unterschiedlicher Packungsstruktur*  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1991.

- [8] Graczyk, W.; Gleißle, W.; Roth, A.; Kotter, M.  
*Fließeigenschaften von Keramiken für die Herstellung von Katalysatorträgern*  
Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 43 (1990), 27-30.
- [9] Müller, S. P.  
*Formulierung und Extrusion zeolithischer Kontakte für die MTO-Reaktion*  
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [10] Mäurer, T.  
*Investigation of Mass Transport Phenomena in the Conversion of Methanol over Technical Alumina/ZSM-5 Catalysts*  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [11] 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.
- [12] Toriya, J.; Shiraga, K.; Onoda, T.; Ohno, A.  
*Process for hydrogenation of diacetoxybutene*  
U.S. Patent 4,225,729, 1980.
- [13] Harano, Y.  
*Process for obtaining butanediols*  
U.S. Patent 4,465,873, 1984.
- [14] 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.

- [15] Ochs, A.  
*New direct route from butane to 1,4-butanediol*  
Petroleum Technology Quarterly, 1 (1997), 79-81.
- [16] Lurgi Research Center  
*Butanediol (BDO): Geminox process*  
Lurgi MG Engineering Informationsbroschüre, 3 (2001), 5.
- [17] Harris, N.; Tuck, M. W.  
*Butandiol via maleic anhydrid*  
Hydrocarbon Processing, 5 (1990), 79-82.
- [18] Harris, N.; Dennis, A. J.; Harrison, G. E.  
*Production of tetrahydrofuran*  
U.S. Patent 4,287,127, 1981.
- [19] Harris, N.; Dennis, A. J.; Harrison, G. E.  
*Aldehyde ethers*  
U.S. Patent 4,383,125, 1983.
- [20] Turner, K.; Sharif, M.; Rathmell, C.; Carter, A. B.; Scarlett, J.; Reason, A. J.;  
Harris, N.; Dennis, A. J.; Harrison, G. E.  
*Process for the production of butane-1,4-diol*  
U.S. Patent 4,751,334, 1988.
- [21] Sutton, D. M.; Hiles, A. G.; Reed, G.; Stannard, J. A.  
*Process for the production of ethers, typically thf*  
WO Patent 03/006446 A1, 2002.

- [22] Uihlein, S.  
*Reaktionstechnische Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid*  
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992.
- [23] Herrmann, U.; Emig, G.  
*Liquid Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride and Intermediates on Copper-Based and Noble Metal Catalysts*  
Industrial & Engineering Chemistry Research, 36 (1997), 2885-2896.
- [24] Herrmann, U.  
*Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu 1,4-Butandiol in der flüssigen Phase*  
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996.
- [25] Turek, T.; Trimm, D. L.; Black, S. D.; Cant, N. W.  
*Hydrogenolysis of dimethyl succinate on copper-based catalysts*  
Applied Catalysis A: General, 116 (1994), 137-150.
- [26] Castiglioni, G. L.; Fumagalli, C.; Lancia, R.; Messori, M.; Vaccari, A.  
*Improved copper chromite catalysts for the hydrogenation of maleic anhydride to  $\gamma$ -butyrolacton*  
Chemistry & Industry, 13 (1993), 510-511.
- [27] Castiglioni, G. L.; Fumagalli, C.; Guercio, A.; Lancia, R.; Messori, M.; Stefani, G.; Vaccari, A.  
*Vapour Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to  $\gamma$ -Butyrolactone. I. Role of Catalyst Composition*  
Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 47, 4 (1994), 146-149.

- [28] Schlander, J. H.  
*Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu 1,4-Butandiol,  $\gamma$ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran an Kupfer-Katalysatoren*  
Dissertation, Universität Karlsruhe, 2000.
- [29] Schlander, J. H.; Turek, T.  
*Gas-Phase Hydrogenolysis of Dimethyl Maleate to 1,4-Butanediol and  $\gamma$ -Butyrolactone over Copper/Zinc Oxide Catalysts*  
Industrial & Engineering Chemistry Research, 38 (1999), 1264-1270.
- [30] Mokhtar, M.; Ohlinger, C.; Schlander, J. H.; Turek, T.  
*Hydrogenolysis of Dimethyl Maleate on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts*  
Chemical Engineering & Technology, 24, 4 (2001), 423-426.
- [31] 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*  
Applied Catalysis A: General, 228 (2002), 237-251.
- [32] Zimmermann, H.; Brenner, K.; Scheiper, H. J.; Sauer, W.; Hartmann, H.  
*Preparation of tetrahydrofuran and  $\gamma$ -butyrolactone*  
U.S. Patent 5,319,111, 1994.
- [33] Miya, B.; Hoshino, F.; Ono, T.  
*Synthesis of tetrahydrofuran from maleic anhydride in the vapor phase with a bifunctional catalyst*  
Journal of the American Chemical Society, 18, 1 (1973), 187-192.
- [34] De Thomas, W.; Taylor, P. D.; Thomföhrde, H. F.  
*Process for the production of  $\gamma$ -butyrolactone and THF in predetermined amounts*  
U.S. Patent 5,149,836, 1992.

- [35] Castiglioni, G. L.; Guercio, A.; Messori, M.; Vaccari, A.  
*Vapour Phase Hydrogenation of Maleic Anhydride to  $\gamma$ -Butyrolactone.*  
*3. Reaction Pathway and New Catalyst Compositions*  
Erdöl & Kohle, Erdgas, Petrochemie, 48, 4-5 (1995), 174-178.
- [36] 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  $\gamma$ -butyrolactone*  
Catalysis Today, 27 (1996), 181-186.
- [37] Zhang, Q.; Wu, Z.; Xu, L.  
*High-Pressure Hydrogenolysis of Diethyl Maleate on Cu-Zn-Al-O-Catalysts*  
Industrial & Engineering Chemical Research, 37 (1998), 3525-3532.
- [38] Schlitter, S.; Borchert, H.; Hesse, M.; Schubert, M.; Fischer, R.; Rösch, M.; Heydrich, G.; Weck, A.  
*Verfahren zur selektiven Herstellung von Tetrahydrofuran durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid*  
DE Patent 101 33 054 A1, 2003.
- [39] Herman, R. G.; Klier, K.; Simmons, G. W.; Finn, B. P.; Bulko, J. B.; Kobylnski, 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*  
Journal of Catalysis, 56, 3 (1979), 407-429.
- [40] Chinchen, G. C.; Hay, C. M.; Vandervell, H. D.; Waugh, K. C.  
*The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography*  
Journal of Catalysis, 103 (1987), 79-86.

- [41] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E.  
*Adsorption of gases in multimolecular layers*  
Journal of the American Chemical Society, 60 (1938), 309-319.
- [42] Kucher, M.  
*Formulierung von Kontakten für die Hydrierung von Dimethylmaleat*  
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [43] Freiding, J.  
*Extrusion von Cu/Zn-Kontakten für die Hydrierung von Dimethylmaleat*  
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [44] 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*  
Journal of Catalysis, 218, 2 (2003), 419-426.

# Anhang

## A.1 Partikelgrößenanalysen von Cu/Zn-CO<sub>3</sub> und Pseudoboehmit.

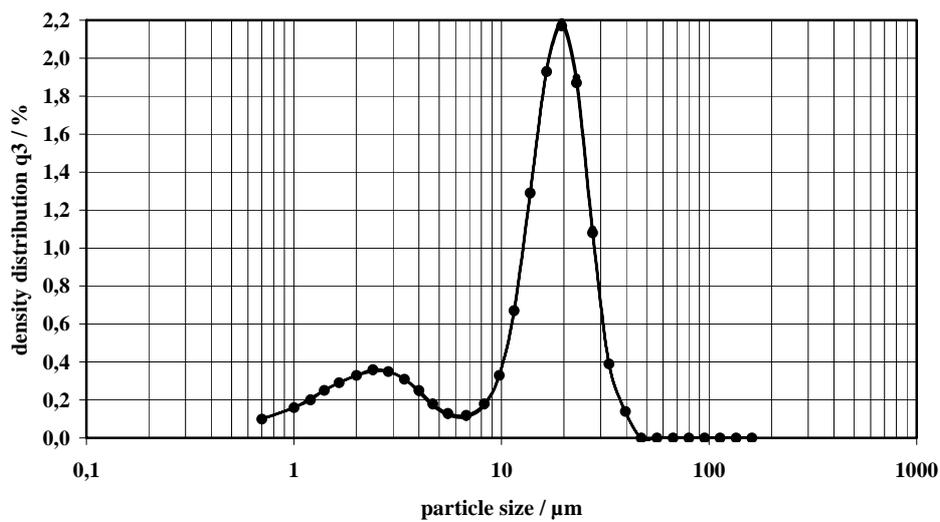


Abbildung A.1: Dichteverteilung ( $q_3$ ) von Cu/Zn-CO<sub>3</sub>,  $d_{50} = 16,39 \mu\text{m}$ .

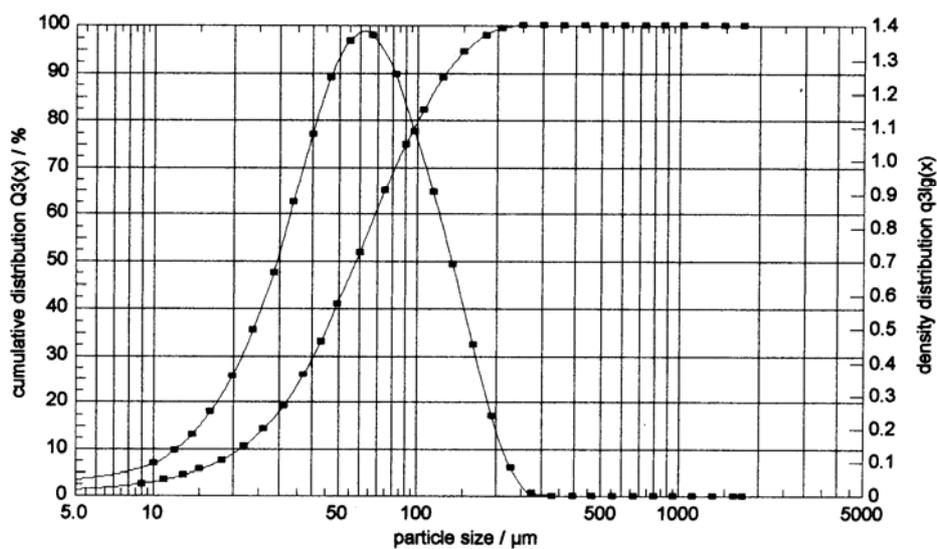
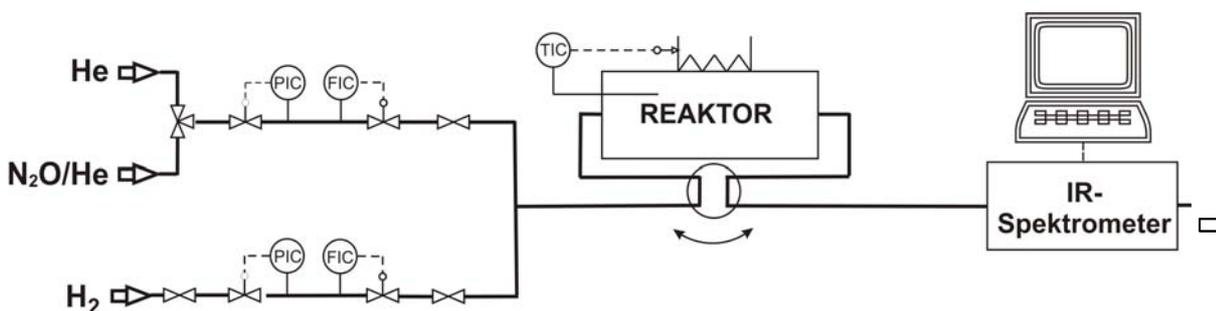


Abbildung A.2 Dichte- ( $q_3$ ) und Summenverteilung ( $Q_3$ ) von Pseudoboehmit (Pural SB, Sasol),  $d_{50} = 58,60 \mu\text{m}$ .

## A.2 Bestimmung der Kupferoberfläche.

### Versuchsanlage

Abbildung A.3 zeigt das schematische Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Kupferoberfläche.



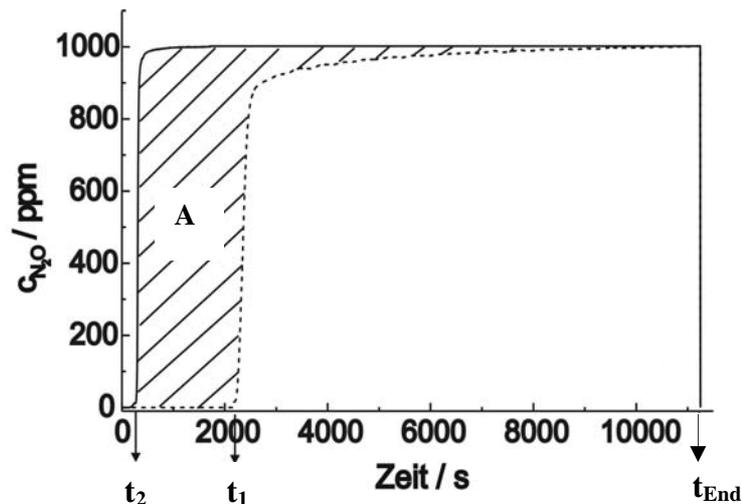
**Abbildung A.3:** Schematisches Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Kupferoberfläche.

Die verwendeten Gase Helium, Wasserstoff und eine Mischung von Distickstoffmonoxid und Helium werden über thermische Massendurchflussregler (Bronkhorst, HI-TEC, F-201C) dosiert. Das Gasgemisch kann ohne Druckstöße bzw. Volumenstromänderungen entweder über den Integralreaktor oder direkt in die Analytik geleitet werden. Der Reaktor wird mit einer elektrischen Widerstandsheizung (Gossen, Pantatherm D4) beheizt. Zur Analyse von  $\text{N}_2\text{O}$  steht ein kontinuierlich arbeitender Infrarot-Analysator zur Verfügung. Der zeitliche Verlauf des  $\text{N}_2\text{O}$ -Signals wird mit einem über eine Schnittstelle verbundenen Anlagenrechner aufgezeichnet.

### Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung

Für die Versuchsdurchführung werden  $2 \pm 0,2$  g der zu untersuchenden Extrudate in den Reaktor eingefüllt. Zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Schüttung werden die Extrudate mit der doppelten Menge an Siliciumcarbid vermischt. Die sich anschließende Aktivierung der Extrudate erfolgt gemäß Abschnitt 3.6. Der Volumenstrom von Helium wird mit  $\dot{V} = 200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  (NTP) festgelegt, die Temperatur der Katalysatorschüttung

beträgt  $60^{\circ}\text{C}$ . Der Start der Messung erfolgt durch Umschalten des reinen He-Gasstroms auf die He/ $\text{N}_2\text{O}$ -Mischung mit  $c_{\text{N}_2\text{O}} = 1000 \text{ ppm}$   $\text{N}_2\text{O}$  ( $t_1$ ). Durch die Oxidation des Kupfer(II)Oxids zu Kupfer(I)Oxid nimmt die  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration langsam zu, bis sich der stationäre Endwert ergibt. Folgend wird wieder auf reinen He-Gasstrom umgeschaltet, um das noch vorhandene  $\text{N}_2\text{O}$  zu verdrängen. Die Schüttung wird dann erneut von dem He/ $\text{N}_2\text{O}$ -Gasgemisch durchströmt, das vorliegende Kupfer(I)Oxid liegt noch oxidiert vor. Dadurch erfolgt der Durchbruch des Gasgemisches schneller ( $t_2$ ). Die beiden  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationsverläufe werden graphisch dargestellt, dabei ergibt sich eine Differenzfläche. Abbildung A.4 zeigt den exemplarischen Verlauf. Die Differenzfläche A (schraffierte Fläche) zwischen den beiden Kurven ist proportional zur umgesetzten  $\text{N}_2\text{O}$ -Stoffmenge, mit der die spezifische Kupferoberfläche berechnet werden kann.



**Abbildung A.4:** Exemplarischer Konzentrationsverlauf von  $\text{N}_2\text{O}$  als Funktion der Zeit.

Die Bestimmungsgleichung für die spezifische Kupferoberfläche  $A_{\text{Cu}}$  ergibt sich zu:

$$A_{\text{Cu}} = \frac{N_A \cdot \dot{V}_{\text{gesamt}} \cdot A}{V_N \cdot m_{\text{Kat}} \cdot \left( \frac{N_{\text{O}}}{A_{\text{Cu}}} \right) \cdot 10^6} \quad (\text{A.1})$$

mit:  $A_{\text{Cu}}$ : spezifische Kupferoberfläche,  $[A_{\text{Cu}}] = \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

$$A = \int_{t_2}^{t_{\text{End}}} C_{\text{N}_2\text{O}} dt - \int_{t_1}^{t_{\text{End}}} C_{\text{N}_2\text{O}} dt \quad , A: \text{Differenzfläche}, [A] = \text{ppm} \cdot \text{s}$$

$N_A$  = Avogadro-Konstante,  $[N_A] = \text{mol}^{-1}$

$\dot{V}_{\text{gesamt}}$  : Gesamtvolumenstrom (NTP),  $[\dot{V}_{\text{gesamt}}] = \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$V_N$ : Molvolumen eines idealen Gases bei 298 K,  $[V_N] = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$m_{\text{Kat}}$ : Katalysatormasse,  $[m_{\text{Kat}}] = \text{g}$

$N_{\text{O}}/A_{\text{Cu}}$ : Anzahl der pro Flächeneinheit Cu aufgenommenen Sauerstoffatome,  $[N_{\text{O}}/A_{\text{Cu}}] = 5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$



## A.4 Gasanalyse

Die Gaszusammensetzung wird durch einen Gaschromatographen (Hewlett-Packard, 5890 Serie II) analysiert, dessen technischen Daten Tabelle A.1 zusammenfaßt.

**Tabelle A.1:** Technische Daten des Gaschromatographen.

Kapillarsäule	WCOT Fused Silica CP-WAX 52 CB Länge: 25 m Innendurchmesser: 320 µm Filmdicke: 1,2 µm Säulenvordruck: 5 kPa
Detektor	Wärmeleitfähigkeit, T = 240°C
Trägergas	Wasserstoff (5.0), $\dot{V} = 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Die Ermittlung der Korrekturfaktoren geschieht durch Kalibrierung der auftretenden Komponenten  $i$  im Gasmisch. Dazu wird jede Komponente in unterschiedlichen Konzentrationen mit Methanol, das als Bezugskomponente dient, flüssig in den Gaschromatographen injiziert. Das durch den Wärmeleitfähigkeitsdetektor erhaltene Signal wird integriert, die erhaltene Peakflächen der Komponente  $i$  und Methanol ergeben die in Gleichung A.2 dargestellte Beziehung:

$$\frac{F_i}{F_{\text{MeOH}}} = \frac{q_i}{q_{\text{MeOH}}} \cdot \frac{C_i}{C_{\text{MeOH}}} \quad (\text{A.2})$$

- mit:  $F_i$ : Peakfläche einer Komponente  $i$ ,  $[F_i] = -$   
 $F_{\text{MeOH}}$ : Peakfläche von Methanol,  $[F_{\text{MeOH}}] = -$   
 $q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente  $i$ ,  $[q_i] = -$   
 $q_{\text{MeOH}}$ : Korrekturfaktor von Methanol,  $[q_{\text{MeOH}}] = -$   
 $C_i$ : Konzentration einer Komponente  $i$ ,  $[C_i] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$   
 $C_{\text{Methanol}}$ : Konzentration an Methanol,  $[C_{\text{Methanol}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Mit den bekannten Konzentrationen  $C_i$  der Proben und  $C_{\text{Methanol}}$  ist die Berechnung der Korrekturfaktoren durch die Festlegung des Korrekturfaktors  $q_{\text{Methanol}} = 1$  möglich.

Da Methanol selbst ein Produkt der untersuchten Gasphasenhydrierung ist, wird bei den reaktionstechnischen Untersuchungen auf das stets in konstanter Konzentration vorkommende Standardgas Stickstoff bezogen, daraus ergibt sich die Beziehung:

$$C_i = \frac{F_i}{F_{\text{N}_2}} \cdot \frac{q_{\text{N}_2}}{q_i} \cdot C_{\text{N}_2} \quad (\text{A.3})$$

mit:  $F_i$ : Peakfläche einer Komponente  $i$ ,  $[F_i] = -$

$F_{\text{N}_2}$ : Peakfläche von Stickstoff,  $[F_{\text{N}_2}] = -$

$q_i$ : Korrekturfaktor einer Komponente  $i$ ,  $[q_i] = -$

$q_{\text{N}_2}$ : Korrekturfaktor von Stickstoff,  $[q_{\text{N}_2}] = -$

$C_i$ : Konzentration einer Komponente  $i$ ,  $[C_i] = \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

$C_{\text{N}_2}$ : Konzentration an Stickstoff,  $[C_{\text{N}_2}] = \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

Die erhaltenen Korrekturfaktoren der Komponenten und die entsprechenden Retentionszeit können Tabelle A.2 entnommen werden.

**Tabelle A.2:** Korrekturfaktoren und Retentionszeiten der auftretenden Komponenten bei der Gasphasenhydrierung von Dimethylmaleat.

<b>Komponente</b>	<b>Korrekturfaktor bezogen auf Methanol <math>q_i / q_{\text{MeOH}} / -</math></b>	<b>Korrekturfaktor bezogen auf Stickstoff <math>q_i / q_{\text{N}_2} / -</math></b>	<b>Retentionszeit <math>t_R / \text{min}</math></b>
N <sub>2</sub>	0,83	1,00	0,98
CO <sub>2</sub>	1,24	1,49	0,89
THF	1,84	2,22	2,37
MeOH	1,00	1,20	2,70
H <sub>2</sub> O	0,70	0,84	4,48
BuOH	2,01	2,42	5,30
DMF	3,35	4,04	9,28
DMS	3,58	4,31	9,78
GBL	2,14	2,58	10,74
DMM	3,35	4,04	10,96
BDO	2,25	2,71	13,03

## A.5 Abschätzung der Bodensteinzahl

Zur Auswertung der Meßergebnisse wird das Pfropfströmungsmodell zu Grunde gelegt. Das Modell ist anwendbar, wenn die dimensionslose Bodenstein-Zahl (Gleichung A.4) einen Wert größer 100 annimmt. Die axiale Dispersion ist dann vernachlässigbar.

$$Bo = \frac{l \cdot u}{D_{ax}} \quad (A.4)$$

mit: Bo: Bodenstein-Zahl, [Bo] = -

l: Länge des Festbettes, [l] = cm

u: Strömungsgeschwindigkeit des Fluids, [u] = cm·s<sup>-1</sup>

D<sub>ax</sub>: axialer Dispersionskoeffizient, [D<sub>ax</sub>] = cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>

Der axiale Dispersionskoeffizient läßt sich durch die axiale Peclet-Zahl darstellen:

$$D_{ax} = \frac{d_{Partikel} \cdot u}{Pe_{ax}} \quad (A.5)$$

mit: Pe<sub>ax</sub>: axiale Peclet-Zahl, [Pe<sub>ax</sub>] = -

d<sub>Partikel</sub>: Partikeldurchmesser, [d<sub>Partikel</sub>] = cm

Die Strömungsgeschwindigkeit berechnet sich dabei aus Gleichung A.6:

$$u = \frac{\dot{V}}{A_{Reaktor} \cdot \varepsilon} \quad (A.6)$$

mit:  $\dot{V}$ : Volumenstrom, [ $\dot{V}$ ] = cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>

A<sub>Reaktor</sub>: Reaktorquerschnittsfläche, [A<sub>Reaktor</sub>] = cm<sup>2</sup>

ε: Porosität der Schüttung, [ε] = -

Die axiale Peclet-Zahl ist wiederum eine Funktion der Reynolds- und der Schmidt-Zahl:

$$\frac{1}{\text{Pe}_{\text{ax}}} = \frac{0,3}{\text{Re} \cdot \text{Sc}} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{\text{Re} \cdot \text{Sc}}} \quad (\text{A.7})$$

Die Reynolds- und Schmidt-Zahl werden nach den Gleichungen A.8 und A.9 berechnet.

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d_{\text{Partikel}}}{\nu} \quad (\text{A.8})$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{A.9})$$

mit: Re: Reynolds-Zahl, [Re] = -

Sc: Schmidt-Zahl, [Sc] = -

$\nu$ : kinematische Viskosität des Fluids, [ $\nu$ ] =  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Diffusionskoeffizient  $D_{12}$  entspricht in diesem Fall dem binären Diffusionskoeffizienten, der bei niedrigen Drücken mit Gleichung A.10 angegeben wird.

$$D_{12}^{\circ} = \frac{10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}\right)^{0,5} \cdot 1,013 \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}}{\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) \cdot \left(\left(\sum v_1\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_2\right)^{\frac{1}{3}}\right)^2} \quad (\text{A.10})$$

mit:  $D_{12}^{\circ}$ : binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigen Drücken, [ $D_{12}^{\circ}$ ] =  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\tilde{M}_i$ : Molekulargewicht einer Komponente i, [ $\tilde{M}_i$ ] =  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

p: Druck, [p] = bar

T: Temperatur, [T] = K

$v_i$ : Diffusionsvolumen einer Komponente i, [ $v_i$ ] = -

Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten bei hohen Drücken erfolgt nach Gleichung A.11.

$$D_{12} = D_{12}^0 \cdot \left( \frac{p_0}{\tilde{R} \cdot T} \cdot \frac{1}{\tilde{\rho}_m} \right) \cdot (1 + 0,05343 \cdot \rho_{rm} - 0,030182 \cdot \rho_{rm}^2 - 0,029725 \cdot \rho_{rm}^3) \quad (\text{A.11})$$

mit:  $D_{12}$ : Binärer Diffusionskoeffizient bei hohem Druck,  $[D_{12}] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\tilde{R}$ : universelle Gaskonstante,  $\tilde{R} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\tilde{\rho}_m$ : mittlere molare Dichte des Gemisches,  $[\tilde{\rho}_m] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\rho_{rm}$ : Konstante,  $[\rho_{rm}] = -$

Aufgrund des Überschusses an Wasserstoff (das molare Wasserstoff zu Dimethylmaleat-Verhältnis beträgt 250) wird als kinematische Viskosität des Gemisches die von Wasserstoff verwendet.

Bedingt durch unterschiedliche Einwaagen der Katalysatoren ergeben sich unterschiedliche Längen des Festbettes. Die minimale Länge beträgt  $l = 4,5 \text{ cm}$ , die minimale Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich zu  $0,568 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Als Partikeldurchmesser wird der der Siliziumcarbid Partikeln verwendet. Damit ergeben sich die berechneten Größen zur Abschätzung der Bodensteinzahl, die Tabelle A.3 zusammenfaßt:

**Tabelle A.3:** Berechnete Größen zur Abschätzung der Bodensteinzahl.

Größe	Wert	Einheit
T	493,15	K
p	25	bar
$\tilde{M}_{\text{H}_2}$	2,02	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\tilde{M}_{\text{DMS}}$	146,06	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$U_{\text{H}_2}$	7,07	-
$U_{\text{DMS}}$	140,72	-
$\tilde{\rho}_m$	$6,090 \cdot 10^{-4}$	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho_{\text{rm}}$	$3,958 \cdot 10^{-2}$	-
$v_{\text{DMS}}$	0,102	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
u	0,568	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
$d_{\text{Partikel}}$	0,05	cm
$A_{\text{Reaktor}}$	1,327	$\text{cm}^2$
$\varepsilon$	0,37	-
$D_{12}^0$	0,730	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{12}$	0,029	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Sc	3,517	-
Re	0,278	-
$Pe_{\text{ax}}$	2,446	-
$D_{\text{ax}}$	0,012	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
l	4,5	cm
Bo	213	-

Für die sich ergebenden Bedingungen kann die axiale Dispersion vernachlässigt werden. Mit  $Bo = 213$  kann ein eindimensionales Pfropfströmungsmodell angewandt werden.

## A.6 Abschätzung des äußeren Stofftransportes

Für die Abschätzung des äußeren Stofftransportes dient das Filmmodell. Darin wird das Konzentrationsgefälle innerhalb einer angenommenen Grenzschicht (Film) um ein Katalysatorpartikel linearisiert. Außerhalb des Films wird ideale Durchmischung, also das Fehlen von Konzentrationsgradienten, angenommen. Somit läßt sich folgender Ansatz für den äußeren Stofftransport aufstellen:

$$\dot{N}'_{\text{DMS}} = \beta \cdot (C_{\text{DMS}} - \tilde{C}_{\text{DMS}}) \quad (\text{A.12})$$

mit:  $\dot{N}'_{\text{DMS}}$  : katalysatoroberflächenbezogener

DMS-Stoffstrom in das Kernvolumen,  $[\dot{N}'_{\text{DMS}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$\tilde{C}_{\text{DMS}}$  : DMS-Konzentration an der Oberfläche,  $[\tilde{C}_{\text{DMS}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$C_{\text{DMS}}$  : DMS-Konzentration im Kernvolumen,  $[C_{\text{DMS}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\beta$ : Stoffübergangskoeffizient,  $[\beta] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Die umgesetzte Stoffmenge an DMS bezogen auf die äußere, geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels ergibt sich bei einer Reaktion erster Ordnung zu:

$$r'_{\text{DMS}} = -\frac{1}{F_{\text{geo}}} \cdot \frac{dN_{\text{DMS}}}{dt} = \frac{m_{\text{Kat}}}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{\text{m},12} \cdot C_{\text{DMS}} \quad (\text{A.13})$$

mit:  $r'_{\text{DMS}}$  : katalysatoroberflächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit,  $[r'_{\text{DMS}}] = \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$F_{\text{geo}}$ : äußere geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels,  $[F_{\text{geo}}] = \text{cm}^2$

$m_{\text{Kat}}$ : Masse eines Katalysatorpartikels,  $[m_{\text{Kat}}] = \text{g}$

$k_{\text{m},12}$ : katalysatormassenbezogener Geschwindigkeitskoeffizient,  $[k_{\text{m},12}] = \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der Umsetzung von DMS gleich der Transportgeschwindigkeit von DMS an die äußere Oberfläche eines Katalysatorpartikels:

$$r'_{\text{DMS}} = \dot{N}'_{\text{DMS}} \quad (\text{A.14})$$

daraus ergibt sich:

$$\frac{m_{\text{Kat}}}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{m,12} \cdot C_{\text{DMS}} = \beta \cdot (C_{\text{DMS}} - \tilde{C}_{\text{DMS}}) \quad (\text{A.15})$$

Durch Umformen der Gleichung A.15 ergibt sich Gleichung A.16:

$$C_{\text{DMS}} - \tilde{C}_{\text{DMS}} = \Delta C_{\text{DMS}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{F_{\text{geo}}} \cdot k_{m,12} \cdot C_{\text{DMS}} \quad (\text{A.16})$$

Äußere Stofftransporthemmungen sind vernachlässigbar für:

$$\frac{1}{\beta} \ll \frac{m_{\text{Kat}}}{k_{m,12} \cdot F_{\text{geo}}} \quad (\text{A.17})$$

$\Delta C_{\text{DMS}}$  nimmt dann den Wert  $\Delta C_{\text{DMS}} = 0 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  an.

Der Stoffübertragungskoeffizient ergibt sich aus Gleichung A.18.

$$\beta = \text{Sh}_{\text{Schütt}} \cdot \frac{D_{12}}{l_{\text{char}}} \quad (\text{A.18})$$

mit:  $\text{Sh}_{\text{Schütt}}$ : Sherwood-Zahl für durchströmte Schüttungen,  $[\text{Sh}_{\text{Schütt}}] = -$

$D_{12}$ : binärer Diffusionskoeffizient,  $[D_{12}] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$l_{\text{char}}$ : charakteristische Länge eines Katalysatorpartikels,  $[l_{\text{char}}] = \text{cm}$

Die Sherwood-Zahl für durchströmte Haufwerke wird mit Hilfe der Porosität der Schüttung und der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper bestimmt.

$$\text{Sh}_{\text{Schütt}} = 1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \text{Sh}_{\text{K}} \quad (\text{A.19})$$

mit:  $\text{Sh}_{\text{K}}$ : Sherwood-Zahl für einen überströmten Einzelkörper,  $[\text{Sh}_{\text{K}}] = -$

$\varepsilon$ : Porosität der Schüttung,  $[\varepsilon] = -$

Die Berechnung der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper geschieht anhand Gleichung A.20:

$$\text{Sh}_K = \text{Sh}_{K,\min} + \sqrt{\text{Sh}_{\text{lam}}^2 + \text{Sh}_{\text{turb}}^2} \quad (\text{A.20})$$

mit:  $\text{Sh}_{K,\min}$ : minimale Sherwood-Zahl,  $\text{Sh}_{K,\min} = 0,3$  (Zylinder)

$\text{Sh}_{\text{lam}}$ : Sherwood-Zahl für laminare Strömung,  $[\text{Sh}_{\text{lam}}] = -$

$\text{Sh}_{\text{turb}}$ : Sherwood-Zahl für turbulente Strömung,  $[\text{Sh}_{\text{turb}}] = -$

Wobei die Gleichungen A.21 und A.22 für die Berechnung der laminaren und der turbulenten Sherwood-Zahl gelten.

$$\text{Sh}_{\text{lam}} = 0,664 \cdot \text{Sc}^{\frac{1}{3}} \cdot \text{Re}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.21})$$

mit: Re: Reynolds-Zahl,  $[\text{Re}] = -$

Sc: Schmidt-Zahl,  $[\text{Sc}] = -$

$$\text{Sh}_{\text{turb}} = \frac{0,037 \cdot \text{Sc} \cdot \text{Re}^{0,8}}{1 + 2,44 \cdot \left( \text{Sc}^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot \text{Re}^{-0,1}} \quad (\text{A.22})$$

Die Reynolds- und Schmidt-Zahl berechnen sich folgend:

$$\text{Re} = \frac{u \cdot l_{\text{char}}}{\nu} \quad (\text{A.23})$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{A.24})$$

mit: u: Strömungsgeschwindigkeit,  $[u] = \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

$\nu$ : kinematische Viskosität des Fluids,  $[\nu] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Die charakteristische Länge eines Katalysatorpartikels berechnet sich aus:

$$l_{\text{char}} = \frac{V_{\text{Kat}}}{F_{\text{Geo}}} \quad (\text{A.25})$$

mit:  $V_{\text{Kat}}$ : Volumen eines Katalysatorpartikels,  $[V_{\text{Kat}}] = \text{cm}^3$

Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  berechnet sich gemäß Gleichung A.6. Die Werte für die Berechnung des Einflusses des äußeren Stofftransportes bei der Verwendung der Cu/ZnO-Katalysatoren mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$  als Binder können Tabelle A.4 entnommen werden.

**Tabelle A.4:** Ergebnisse zur Abschätzung des äußeren Stofftransportes.

Größe	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Kontakte}$	$\text{SiO}_2\text{-Kontakte}$	Einheit
	Wert	Wert	
T	493,15	493,15	K
p	25	25	bar
$F_{\text{geo}}$	0,377	0,377	$\text{cm}^2$
$V_{\text{Kat}}$	0,016	0,016	$\text{cm}^3$
$l_{\text{char}}$	0,042	0,042	cm
$m_{\text{Kat}}$	0,019	0,012	g
$u$	0,568	0,568	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
$v_{\text{DMS}}$	0,102	0,102	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$\varepsilon$	0,37	0,37	-
Sc	3,517	3,517	-
Re	0,234	0,234	-
$Sh_{\text{turb}}$	$8,580 \cdot 10^{-3}$	$8,654 \cdot 10^{-3}$	-
$Sh_{\text{lam}}$	0,458	0,488	-
$Sh_{\text{K}}$	0,785	0,788	-
$Sh_{\text{Schütt}}$	1,742	1,745	-
$D_{12}$	0,029	0,029	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{\text{m},12}$	0,541	0,277	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{\text{m},12}^{-1}\cdot F_{\text{geo}}\cdot m_{\text{Kat}}^{-1}$	36,676	113,417	$\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\beta^{-1}$	0,816	0,829	$\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$
$\Delta C_{\text{DMS}}$	0	0	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

Für beide Kontakte ist die Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Somit kann ein hemmender Einfluss des äußeren Stofftransportes ausgeschlossen werden.

## A.7 Abschätzung des inneren Stofftransportes

Zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransportes wird die Weisz-Zahl herangezogen. Für eine Reaktion erster Ordnung erhält man bei Vernachlässigung des äußeren Stofftransportes Gleichung A.26.

$$WZ = \frac{l_{\text{char}}^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{C_{\text{DMS}}} \cdot \left( -\frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dN_{\text{DMS}}}{dt} \right) \cdot \rho_{\text{Kat}} = \Phi \cdot \tanh \Phi \quad (\text{A.26})$$

mit: Wz: Weisz-Zahl, [Wz] = -

$l_{\text{char}}$ : charakteristische Länge eines Katalysatorpartikels, [ $l_{\text{char}}$ ] = cm

$D_{\text{eff}}$ : effektiver Diffusionskoeffizient, [ $D_{\text{eff}}$ ] =  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$\rho_{\text{Kat}}$ : Dichte des Katalysatorpartikels, [ $\rho_{\text{Kat}}$ ] =  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\Phi$ : Thiele-Zahl, [ $\Phi$ ] = -

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Gleichung A.27 ausgedrückt werden.

$$-\frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dN_{\text{DMS}}}{dt} = r_{\text{m},12} = k_{\text{m},12} \cdot C_{\text{DMS}} \quad (\text{A.27})$$

mit:  $r_{\text{m},ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, [ $r_{\text{m},ij}$ ] =  $\text{mol} \cdot \text{g} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_{\text{m},ij}$ : auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient, [ $k_{\text{m},ij}$ ] =  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

ij: Reaktionspfad von Komponente i nach j, [ij] = -

Damit ergibt sich für die Weisz-Zahl:

$$WZ = \frac{l_{\text{char}}^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot k_{\text{m},12} \quad (\text{A.28})$$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird aus dem binären und dem Knudsen-Diffusionskoeffizient nach Gleichung A.29 berechnet.

$$\frac{1}{D_P} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (\text{A.29})$$

mit:  $D_P$ : Poren-Diffusionskoeffizient,  $[D_P] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $D_{12}$ : binärer Diffusionskoeffizient,  $[D_{12}] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $D_{Kn}$ : Knudsen-Diffusionskoeffizient,  $[D_{Kn}] = \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Der Knudsen-Diffusionskoeffizient berücksichtigt die Diffusionshemmung bei niedrigen Gasdrücken oder kleinen Porenradien:

$$D_{Kn} = 9700 \cdot \frac{r_{\text{Pore}}}{\text{cm}} \cdot \left( \frac{\frac{\text{T}}{\text{K}}}{\frac{\tilde{M}_{\text{DMS}}}{\frac{\text{g}}{\text{mol}}}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.30})$$

mit:  $r_{\text{Pore}}$ : Porenradius eines Extrudates ( $d_{\text{Median}} / 2$ ),  $[r_{\text{Pore}}] = \text{cm}$   
 $\tilde{M}_{\text{DMS}}$ : molare Masse von Dimethylsuccinat,  $[\tilde{M}_{\text{DMS}}] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird anhand Gleichung A.31 berechnet, wobei die Tortuosität nach der Bruggemann-Gleichung berechnet wird (A.32).

$$D_{\text{eff}} = D_P \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Kat}}}{\tau} \quad (\text{A.31})$$

mit:  $\tau$ : Tortuosität,  $[\tau] = -$   
 $\varepsilon_{\text{Kat}}$ : Porosität eines Katalysatorpartikels,  $[\varepsilon_{\text{Kat}}] = -$

$$\tau = \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_{\text{Kat}}}} \quad (\text{A.32})$$

Eine Hemmung durch den inneren Stofftransport kann vernachlässigt werden, wenn die Thiele-Zahl kleiner gleich 0,5 ist, wobei die Thiele-Zahl selbst iterativ aus der Weisz-Zahl bestimmt wird.

Tabelle A.5 faßt die Ergebnisse der Abschätzung des inneren Stofftransportes zusammen.

**Tabelle A.5:** Ergebnisse zur Abschätzung des inneren Stofftransportes.

Größe	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Kontakte}$	$\text{SiO}_2\text{-Kontakte}$	Einheit
	Wert	Wert	
T	493,15	493,15	K
p	25	25	bar
$r_{\text{Pore}}$	$6,300 \cdot 10^{-7}$	$1,350 \cdot 10^{-6}$	cm
$\varepsilon_{\text{Kat}}$	0,68	0,72	-
$\rho_{\text{Kat}}$	1,190	0,775	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\tau$	1,213	1,179	-
$l_{\text{char}}$	0,042	0,042	cm
$\tilde{M}_{\text{DMS}}$	146,06	146,06	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D_{\text{Kn}}$	0,011	0,024	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{12}$	0,029	0,029	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{\text{P}}$	0,008	0,013	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{\text{eff}}$	0,004	0,008	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$k_{\text{m},12}$	0,541	0,277	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
Wz	0,227	0,047	-
$\Phi$	0,459	0,215	-

Da bei der Verwendung beider Katalysatoren die Thiele-Zahlen unter dem geforderte Wert von  $\Phi \leq 0,5$  liegen, kann ein hemmender Einfluss des inneren Stofftransportes auf die Aktivität der Katalysatoren vernachlässigt werden.

## A.8 Verwendete Symbole und Abkürzungen

### Symbole

$A_{\text{BET}}$	spezifische Gesamtoberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$A_{\text{Cu}}$	spezifische Kupferoberfläche	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
$A_{\text{Reaktor}}$	Reaktorquerschnittsfläche	$\text{cm}^2$
$b$	Massenverhältnis	-
$B_0$	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	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$C_{i,\text{gem}}$	gemessene Konzentration der Komponente $i$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$C_{i,\text{ber}}$	berechnete Konzentration der Komponente $i$	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$d$ bzw. $d'$	Durchmesser	$\text{m}$
$d_p$	mittlerer Porendurchmesser	$\text{nm}$
$d_{50}$	mittlerer Partikeldurchmesser	$\text{nm}$
$d_{\text{Median}}$	Median Porendurchmesser	$\text{nm}$
$d_{\text{Partikel}}$	Durchmesser eines Partikels	$\text{cm}$
$d$	Durchmesser	$\text{m}$
$D_{12}^0$	binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{12}$	binärer Diffusionskoeffizient bei hohem Druck	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionkoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{Kn}}$	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	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E$	Energie	$\text{J}$
$F_{\text{geo}}$	äußere geometrische Oberfläche eines Katalysatorpartikels	$\text{cm}^2$
$F_i$	Peakfläche einer Komponente $i$	-
$i$	Komponente	-
$j$	Komponente	-

$k$ bzw. $k_{m,ij}$	Geschwindigkeitskoeffizient bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k^*$	Geschwindigkeitskoeffizient bezogen auf die Kupferoberfläche	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
$K_X$	Gleichgewichtskonstante, auf Stoffmengenanteil bezogen	-
$l_{\text{char}}$	charakteristische Länge eines Katalysatorpartikels	cm
$l$	Länge	m
$m$	Masse	g
$m_{\text{Kat}}$	Masse eines Katalysatorpartikels	g
$m_{\text{Katalysator}}$	Masse der Katalysatoren	g
$\tilde{M}_i$	Molekulargewicht der Komponente $i$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M$	Drehmoment	Nm
$n$	Reaktionsordnung	-
$\tilde{n}$	Drehzahl	$\text{min}^{-1}$
$N_A$	Avogadrokonstante	$\text{mol}^{-1}$
$N_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$\dot{N}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
$\dot{N}'_{\text{DMS}}$	DMS-Stoffmengenstrom bezogen auf die Katalysatoroberfläche	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$p_R$	Reaktionsdruck	bar
$Pe_{\text{ax}}$	axiale Peclet-Zahl	-
$q_i$	Korrekturfaktor der Komponente $i$	-
$q_3$	Dichteverteilung	%
$Q_3$	Summenverteilung	%
$r$ bzw. $r_m$	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_{\text{Pore}}$	Porenradius eines Katalysatorpartikels ( $d_{\text{Median}} / 2$ )	cm
$r'$	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatoroberfläche	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$r''$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$\tilde{R}$	universelle Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$R_{S_i}$	Reaktorselectivität der Komponente $i$	-
$Sc$	Schmidt-Zahl	-
$Sh_K$	Sherwood-Zahl für einen überströmten Einzelkörper	-

$Sh_{lam}$	Sherwood-Zahl für laminare Strömung	-
$Sh_{Schütt}$	Sherwood-Zahl für eine durchströmte Schüttung	-
$Sh_{turb}$	Sherwood-Zahl für turbulente Strömung	-
$t$	Zeit	s
$t_H$	Haltezeit	min
$t_{Misch}$	Mischzeit	s
$t_{mod}$	modifizierte Verweilzeit	$g \cdot s \cdot cm^{-3}$
$t_R$	Retentionszeit	min
$T$	Temperatur	K
$T_R$	Reaktortemperatur	°C
$\bar{u}_O$	Lehrrohrgeschwindigkeit	$cm \cdot s^{-1}$
$u$	Geschwindigkeit	$cm \cdot s^{-1}$
$V$	Volumen	$cm^3$
$V_{Kat}$	Volumen eines Katalysatorpartikels	$cm^3$
$\dot{V}_i$	Volumenstrom der Komponente i	$cm^3 \cdot s^{-1}$
$\dot{V}_{gesamt}$	Gesamtvolumenstrom	$cm^3 \cdot min^{-1}$
$Wz$	Weisz-Zahl	-
$x_i$	Stoffmengenanteil der Komponente i	-
$X$	Umsatz	-
$Y$	Kohlenstoffbilanz	-

### Griechische Symbole

$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$cm \cdot s^{-1}$
$\chi$	Zielfunktion	-
$\varepsilon$	Porosität der Katalysatorschüttung	-
$\varepsilon_i$	Anzahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül der Komponente i	-
$\varepsilon_{Kat}$	Porosität eines Katalysatorpartikels	-
$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa·s
$\nu$	kinematische Viskosität	$cm^2 \cdot s^{-1}$
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-

$\rho_{\text{Kat}}$	Dichte eines Katalysatorpartikels	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\tilde{\rho}_m$	mittlere molare Dichte	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\rho_{\text{rm}}$	Konstante	-
$\sigma_i$	Standardabweichung	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\tau$	Tortuosität	-
$v_i$	Diffusionsvolumen der Komponente i	-
$\xi_{ij}$	Reaktionslaufzahl bezüglich Reaktionspfad ij	mol
$\Delta C_{\text{DMS}}$	Konzentrationsdifferenz	$\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\Phi$	Thiele-Zahl	-
$\Omega$	Wasseranteil	-

### Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett und Teller
BDO	1,4-Butandiol
BuOH	Butanol
DMF	Dimethylfumerat
DMM	Dimethylmaleat (Maleinsäuredimethylester)
DMS	Dimethylsuccinat (Bernsteinsäuredimethylester)
GBL	$\gamma$ -Butyrolacton
GC	Gaschromatograph
Hec	Hydroxyethylcellulose
MeOH	Methanol
MSA	Maleinsäureanhydrid
NAG	Nitric acid gelation
PTMEG	Polytertramethyletherglykol
THF	Tetrahydrofuran



