

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

DISSERTATION

von

Jan Henrik Schlander

Karlsruhe 2000

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

Zur Erlangung des Akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Jan Henrik Schlander
aus Rosenberg/Baden

Tag des Kolloquiums: 11. Februar 2000

Referent: Prof. Dr. H.-G. Lintz

Korreferent: Prof. Dr. R. Reimert

Dank

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1995 bis 2000 am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Günther Lintz für die Überlassung des Themas und Dr.-Ing. Thomas Turek für seine ständige Bereitschaft zur Diskussion, seine konstruktive Kritik und moralische Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Rainer Reimert danke ich sehr für die freundliche Übernahme des Korreferats und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Bei Frau Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki möchte ich mich für die Möglichkeit zur Fertigstellung dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt ebenfalls Frau Dipl.-Ing. Gabriele Hörle, Herrn Dipl.-Ing. Jan Meyer-Künnel, Herrn Dipl.-Ing. Björn Kaibel, Herrn Dipl.-Ing. Alexander Schulz sowie Herrn Dipl.-Ing. Jens Scheidel, die im Rahmen ihrer Studien- bzw. Diplomarbeit wichtige Beiträge geliefert haben.

Allen Mitarbeitern am Institut für Chemische Verfahrenstechnik möchte ich für die Unterstützung und Zusammenarbeit herzlich danken. Insbesondere meiner Kollegin Frau Dr.-Ing. Monika Brust und meinen Kollegen Herrn Dr.-Ing. Andre Quast und Herrn Dipl.-Ing. Markus Kögel sowie den wissenschaftlichen Hilfskräften Frank Strobel und Dipl.-Ing. Dietmar A. E. Seitz.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Literaturübersicht	4
2.1 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ-Butyrolacton	4
2.2 Synthese der Wertprodukte auf Basis von Maleinsäureanhydrid	8
3 Experimentelles	19
3.1 Vorgehensweise	19
3.2 Präparation der Katalysatorvorläufer	20
3.2.1 Beschreibung der zur Fällung verwendeten Anlage	20
3.2.2 Präparationsvorschrift	21
3.3 Durchführung der kinetischen Messungen	23
3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage	23
3.3.2 Versuchsbedingungen und -durchführung	27
3.3.3 Versuchsauswertung	29
4 Ergebnisse und Diskussion	32
4.1 Variation des molaren Cu/Zn-Stoffmengenverhältnisses	32
4.2 Hydrierung von Maleinsäuredimethylester	39
4.2.1 Produktverteilung	39
4.2.2 Vergleich der Hydrierung von Malein- und Bernsteinsäuredimethylester	42
4.2.3 Einfluß von Reaktordruck und -temperatur	45
4.3 Messungen mit γ-Butyrolacton oder 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff	48
4.3.1 Vergleich der Messungen mit γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol als Ausgangsstoffe	51
4.3.2 Einfluß von Reaktordruck und -temperatur	53
4.4 Reaktionsverlauf	56

5 Modellierung	62
5.1 Vorgehensweise	62
5.2 Ergebnisse der Modellierung	68
5.2.1 Modellierung der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester und Bernsteinsäuredimethylester	68
5.2.2 Modellierung der Messungen mit γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol als Ausgangsstoffe	73
6 Prozeßgestaltung	76
7 Katalysatorentwicklung	79
8 Zusammenfassung	85
9 Anhang	89
9.1 Bestimmung der Kupfer-Oberfläche	89
9.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage	89
9.1.2 Versuchsdurchführung und -auswertung	90
9.2 Technische Daten zur Versuchsanlage	92
9.2.1 Druckregelung	92
9.2.2 Gasanalyse	93
9.2.3 Überprüfung der Flüssigkeitsdosierung	96
9.3 Abschätzung der Bodenstein-Zahl	98
9.4 Abschätzung der Stofftransporteinflüsse	101
9.4.1 Äußerer Stofftransport	101
9.4.2 Innerer Stofftransport	105
9.5 Stoffdaten	108
9.6 Verzeichnis der Symbole	109
10 Literaturverzeichnis	112

1 Einleitung

1,4-Butandiol (BDO), Tetrahydrofuran (THF) und γ -Butyrolacton (GBL) sind wichtige Zwischenprodukte in der industriellen organischen Chemie. Sie werden zur Synthese von Polymerverbindungen, die unterschiedlichste Eigenschaften besitzen, benötigt. Zudem sind sie Ausgangsstoffe für die Synthese wichtiger Zwischenprodukte in der pharmazeutischen Industrie sowie für die Herstellung technisch relevanter Lösungsmittel.

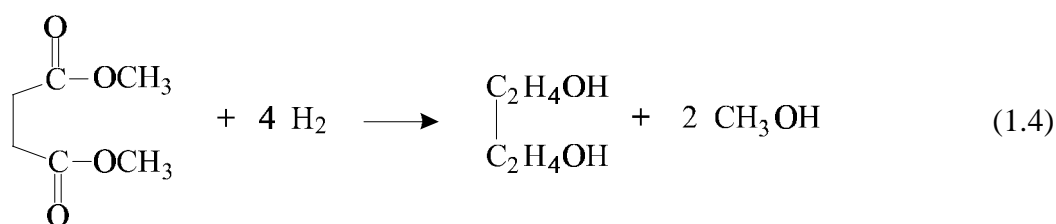
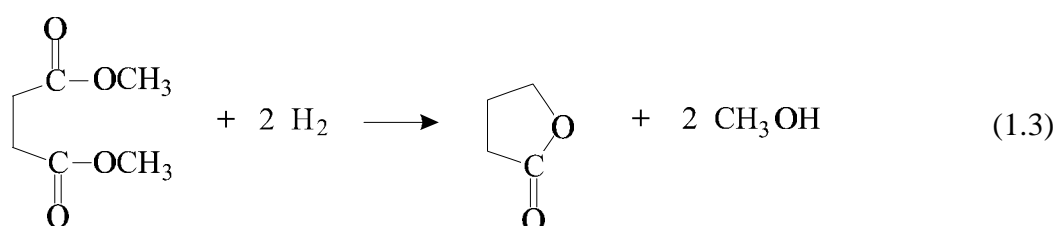
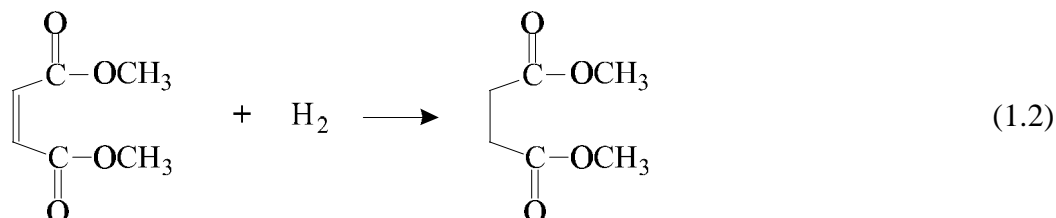
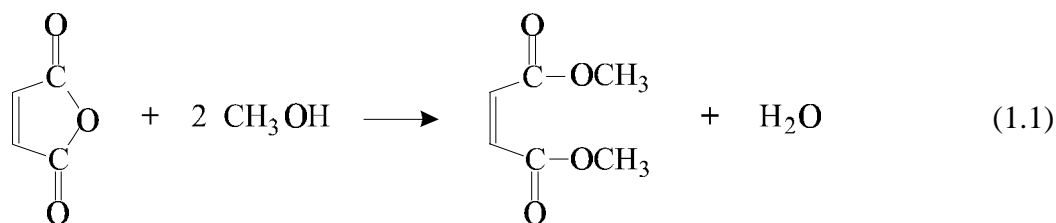
Sowohl der stetig steigende Bedarf an Polymerverbindungen als auch die Suche nach umweltfreundlichen, chlorfreien Lösungsmitteln führt seit Jahren zu einer kontinuierlich wachsenden Nachfrage an 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton. Der erwartete Anstieg des weltweiten Verbrauchs dieser Komponenten ist in Tabelle 1.1 eingetragen.

Tab. 1.1: Weltweiter Verbrauch von 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton für das Jahr 1995 und Schätzung für das Jahr 2005 [1]

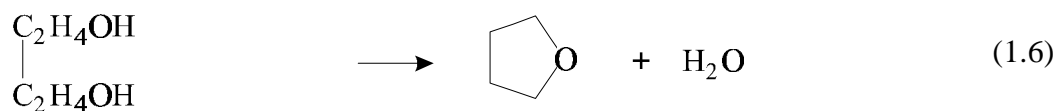
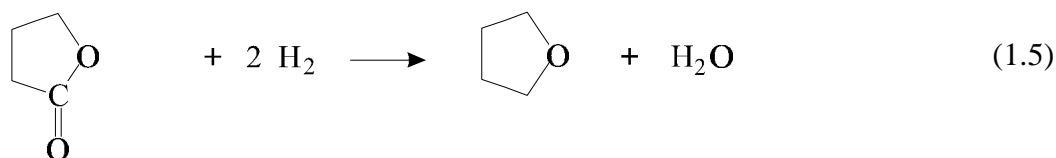
Jahr	1995	2005
$m_{\text{BDO}} / \text{t}$	512 000	700 000
$m_{\text{THF}} / \text{t}$	166 000	330 000
$m_{\text{GBL}} / \text{t}$	73 000	120 000

Der überwiegende Teil der Kapazitäten für 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton beruht auf der Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen. Dieses als Reppe-Prozeß bekannte mehrstufige Verfahren wird seit 1930 großtechnisch genutzt. Der Einsatz der schwer zu handhabenden Ausgangsstoffe sowie die notwendigen Drücke von bis zu 300 bar führte zur intensiven Suche nach geeigneten Alternativen.

Eine vielversprechende Syntheseroute ist die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA) [2, 3] bzw. die Hydrierung von Maleinsäuredialkylestern [4, 5]. Maleinsäuredialkylester werden durch Veresterung von Maleinsäureanhydrid, zum Beispiel mit Methanol (Gleichung 1.1), gewonnen und können mit Wasserstoff über das Zwischenprodukt Bernsteinsäuredimethylester (BDE) zu γ -Butyrolacton (Gleichung 1.3) oder 1,4-Butandiol (Gleichung 1.4) umgesetzt werden. Das Stoffmengenverhältnis dieser beiden Substanzen im Produktstrom ist abhängig von Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur [4]. Das bei diesen Reaktionsschritten ebenfalls anfallende Methanol wird nach Abtrennung wieder der Stufe der Veresterung zugeführt.



Aus beiden Wertprodukten kann in Folgereaktionen Tetrahydrofuran entstehen (Gleichung 1.5 und 1.6). Als geeignete Kontakte für die genannten Reaktionen kommen insbesondere Kupfer-Katalysatoren in Betracht [5].



Interessante Aspekte, die für diesen Syntheseweg sprechen, sind die milden Reaktionsbedingungen ($180^\circ\text{C} < T < 270^\circ\text{C}$, $p < 100$ bar) sowie die Möglichkeit der kombinierten Herstellung der drei Wertprodukte 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton. Durch Varia-

tion der Reaktionsbedingungen kann die Ausbeute an 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton der Nachfrage entsprechend angepaßt werden.

Fortschritte in der Prozeßführung der Maleinsäureanhydrid-Synthese, die sich auf die Wahl der Ausgangsstoffe (Umstellung der weltweiten Produktion auf n-Butan) wie auch auf verfahrenstechnische Aspekte [6 - 8] erstrecken, steigern zudem die Attraktivität von Maleinsäureanhydrid als preiswert verfügbares Ausgangsmaterial [4, 9].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Grundstein zur systematischen Untersuchung der in mehreren Stufen verlaufenden Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester an Kupfer-Katalysatoren zu legen. Hierzu ist es notwendig, eine Anlage im Technikumsmaßstab auszuliegen und aufzubauen, die es ermöglicht, kinetische Messungen in einem integral betriebenen Rohrreaktor durchzuführen.

An einem auf der Grundlage von orientierenden Messungen ausgewählten aktiven Cu/ZnO-Katalysator wird zunächst die Produktverteilung als Funktion der Parameter Druck, Temperatur und Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor bestimmt. Als Ausgangsstoffe werden dabei außer Maleinsäuredimethylester auch die Zwischenprodukte Bernsteinsäuredimethylester, γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol eingesetzt. Diese Messungen sollen zur Klärung des Ablaufes der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester beitragen. Desweiteren können diese Messungen Aufschluß darüber geben, in wieweit das thermodynamisch Gleichgewicht zwischen γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol das Stoffmengenverhältnis dieser beiden Substanzen im Produktstrom mitbestimmt. Anhand dieser Daten wird gezeigt, daß das System auf der Grundlage eines Reaktionsnetzes mit Hilfe einfacher kinetischer Ansätze quantitativ beschrieben werden kann. Abschließend soll eine Weiterentwicklung der Katalysatoren im Hinblick auf eine Erhöhung der Aktivität bei gleich guter oder besserer Selektivität bezüglich der Wertprodukte durchgeführt werden.

2 Literaturübersicht

2.1 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton

Verwendung und Verbrauch

1,4-Butandiol ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Synthese technisch relevanter Zwischen- und Endprodukte. 56 % des 1995 eingesetzten 1,4-Butandiols wurden durch Dehydratisierung bzw. Dehydrierung zu Tetrahydrofuran bzw. γ -Butyrolacton umgesetzt. Daneben findet 1,4-Butandiol aufgrund zweier endständiger Hydroxygruppen breite Verwendung bei der Synthese von Polymeren. Hier kommt der Veresterung mit Terephthalsäure zu Polybutylenterephthalat mit einem Anteil von 27 % des 1,4-Butandiol-Verbrauchs eine besondere Bedeutung zu.

Tab. 2.1: Weltweite Verwendung von 1,4-Butandiol, Stand 1995 [1]

Produkt	
Tetrahydrofuran	42 Gew.-%
Polybutylenterephthalat	27 Gew.-%
γ -Butyrolacton	14 Gew.-%
Polyurethane	11 Gew.-%
Copolyesterether	3 Gew.-%
Mischungen	3 Gew.-%
Gesamtjahresverbrauch	512 000 t

Ausgehend von Polybutylenterephthalat werden im wesentlichen Kunstfasern, Klebstoffe sowie Folien hergestellt. Weitere Beispiele für die Verwendung von 1,4-Butandiol in der Polymerindustrie sind die Polyaddition mit Diisocyanaten zu Polyurethanen oder die Polykondensation zu Polybutylen [4, 10, 11].

Der weltweite Verbrauch an Tetrahydrofuran betrug 1995 ca. 166 000 t. Tetrahydrofuran ist ein wichtiges Lösungsmittel für viele Hochpolymere, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylharze, Epoxyharze und Cellulosederivate. Es dient zunehmend (weltweit ca. 80 % des

Tetrahydrofuran-Verbrauchs) zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykol, das als Zwischenprodukt zur Synthese von Spandex-Fasern und Polyurethanen herangezogen wird [10, 12, 13].

Tab. 2.2: Weltweite Verwendung von Tetrahydrofuran, Stand 1995 [1]

Produkt	
Polytetramethylenetherglykol	78 Gew.-%
Lösungsmittel	22 Gew.-%
Gesamtjahresverbrauch	166 000 t

Weltweit wurden 1995 ca. 73 000 t γ -Butyrolacton verarbeitet. 75 % des Gesamtverbrauches an γ -Butyrolacton werden zu Pyrrolidonen umgesetzt. Ein bedeutendes Beispiel der Pyrrolidone ist N-Methylpyrrolidon, das wie auch γ -Butyrolacton selbst eine Alternative zu chlorierten und anderen weniger umweltfreundlichen Lösungsmitteln darstellt [1] und als selektive Lösungsmittel für Acetylen und Butadien sowie als Extraktionsmittel in der Erdölindustrie eingesetzt wird [10, 14]. Pyrrolidone finden zudem Verwendung bei der Herstellung spezieller Polymerisate für den kosmetischen, medizinischen und technischen Sektor. Ferner wird γ -Butyrolacton als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pharmazeutika und Agrarchemikalien benötigt.

Tab. 2.3: Weltweite Verwendung von γ -Butyrolacton, Stand 1995 [1]

Produkt	
N-Methylpyrrolidon	50 Gew.-%
2-Pyrrolidon	27 Gew.-%
Pharmazeutika	8 Gew.-%
Agrarchemikalien	8 Gew.-%
Mischungen	7 Gew.-%
Gesamtjahresverbrauch	73 000 t

Synthesewege und ihre wirtschaftliche Bedeutung

Abbildung 2.1 zeigt einen Überblick der wichtigsten industriell angewendeten Synthesewege zur Herstellung von 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton.

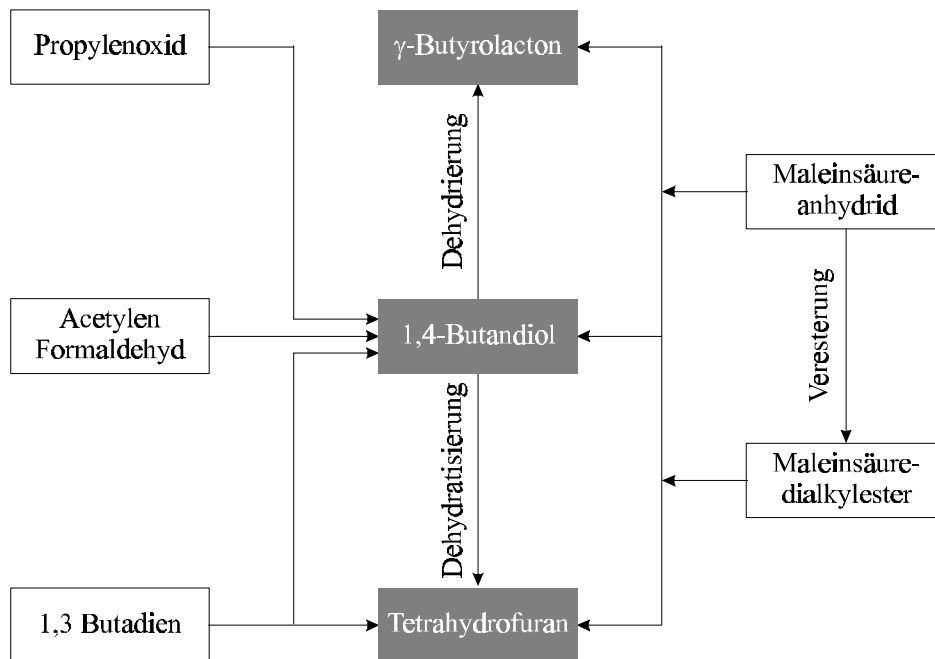


Abb. 2.1: Synthesewege zu 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran [10]

Der größte Teil der Weltproduktion von 1,4-Butandiol beruht bis heute auf dem bereits 1930 erstmals großtechnisch angewendeten Reppe-Verfahren [4]. Ein Grund für das bisherige Festhalten am Reppe-Verfahren liegt darin, daß im wesentlichen bestehende, bereits abgeschriebene Anlagen eingesetzt werden. Ein weiterer Punkt ist, daß das Verfahren einen hohen Grad der Entwicklung erreicht hat. Tabelle 2.4 zeigt die Verteilung der weltweiten Kapazitäten zur 1,4-Butandiol-Herstellung auf unterschiedlichen Synthesewegen und verdeutlicht die Dominanz des Reppe-Verfahrens bis heute.

Bei der Herstellung von 1,4-Butandiol nach dem Reppe-Verfahren müssen jedoch einige Nachteile in Kauf genommen werden [4, 15, 16]:

- Die Lagerung und der Transport von Acetylen sind aufwendig. Anlagen, die Acetylen als Ausgangsstoff benötigen, sollten in der Nähe einer Produktionsanlage platziert werden.
- Acetylen ist bereits bei Umgebungstemperatur thermodynamisch instabil. Es kann sich bei mittlerem und hohem Druck deflagrativ oder detonativ zersetzen. Mit Luft oder

Sauerstoff besteht die Gefahr der explosiven Zündung (Zündgrenze 2,3 - 82 % Acetylen).

- Formaldehyd hat mutagene und karzinogene Wirkung.
- Zum Schutz der Umwelt müssen für beide Ausgangsstoffe strenge gesetzliche Richtlinien eingehalten werden.
- Es werden hohe Drücke ($p = 140 - 280 \text{ bar}$) benötigt.

Tab. 2.4: Kapazitäten unterschiedlicher Synthesewege bei der weltweiten 1,4-Butandiol-Produktion, Stand 1992 [4, *10]

Kontinent	Hersteller	Verfahren	Kapazität in t·Jahr ⁻¹
Nordamerika	BASF	Acetylen/Formaldehyd	120 000
	DuPont	Acetylen/Formaldehyd	100 000
	GAF	Acetylen/Formaldehyd	60 000
	Arco	Propylenoxid	34 000
Europa	BASF	Acetylen/Formaldehyd	130 000
	GAF/Hüls	Acetylen/Formaldehyd	70 000
Asien	Mitsubishi	Butadien	40 000
	DuPont/Idemitsu	Acetylen/Formaldehyd	20 000
	Dong Sung	Maleinsäuredialkylester	20 000
	TSK	Maleinsäuredialkylester	20 000
	Toyo Soda *	Butadien	10 000
	Mitsubishi *	Maleinsäureanhydrid	4 000

Trotz dieser Nachteile bleibt der Reppe-Prozeß wirtschaftlich, wenn die Verfügbarkeit der Rohstoffe am Standort gewährleistet ist [17]. Wegen des stark steigenden Bedarfs an 1,4-Butandiol und Derivaten werden jedoch überwiegend die neuen Herstellungsmethoden ausgebaut. Insbesondere der Ausbau der Kapazität an Maleinsäureanhydrid [9] ist ausschlaggebend für einen Wandel in der 1,4-Butandiol-Synthese ab der Jahrtausendwende. Die Firma BASF hat angekündigt, bis zum Jahr 2002 zusätzliche ca. 200 000 t·Jahr⁻¹ 1,4-Butandiol ausgehend von Maleinsäureanhydrid zu produzieren [17]. Auch die Firma BP/Lurgi hat sich für den Bau einer Anlage zur Produktion von 1,4-Butandiol auf Basis von Maleinsäureanhydrid entschieden [18].

2.2 Synthese der Wertprodukte auf Basis von Maleinsäureanhydrid

Maleinsäureanhydrid kann sowohl direkt als auch nach vorheriger Veresterung zu 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran hydriert werden.

Hydrierung von Maleinsäureanhydrid

Abbildung 2.2 zeigt ein vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid (MSA).

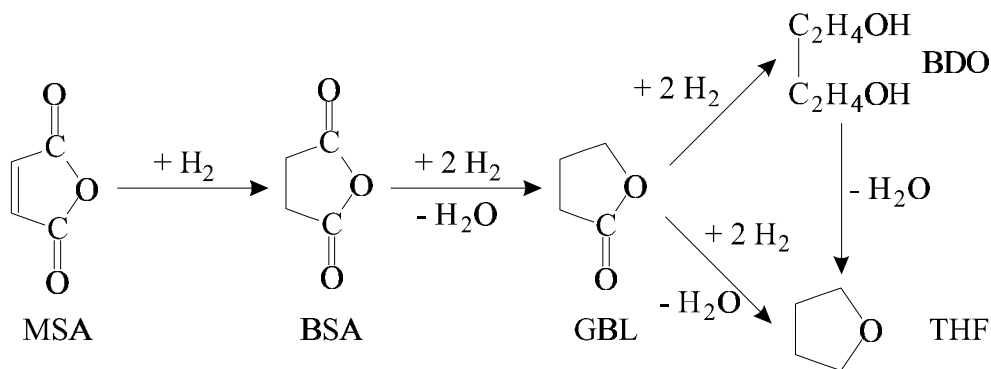


Abb. 2.2: Vereinfachtes Reaktionsschema der Maleinsäureanhydrid-Hydrierung [2, 13]

Das durch die Sättigung der Doppelbindung gebildete Bernsteinsäureanhydrid (BSA) reagiert weiter zu γ -Butyrolacton. γ -Butyrolacton kann mit Wasserstoff zu 1,4-Butandiol reagieren. Aus beiden Produkten ist die Bildung von Tetrahydrofuran möglich.

Wird Maleinsäureanhydrid, das durch Oxidation von Butan hergestellt wurde, mit Wasser aus dem Produktgemisch ausgewaschen, erhält man Maleinsäure. Aus Maleinsäure können ebenfalls durch Hydrierung über das Zwischenprodukt Bernsteinsäure 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran gebildet werden [19].

Veresterung von Maleinsäureanhydrid und anschließende Hydrierung

Bei diesem Verfahren wird zunächst in einer ersten Stufe (Abbildung 2.3) Maleinsäureanhydrid mit Alkohol (ROH) zu Maleinsäuremonoalkylester (MME) umgesetzt. Die Bildung des Monoesters verläuft bei milden Reaktionsbedingungen ($50^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$, $1 \text{ bar} < p < 5 \text{ bar}$) und ohne Katalysator mit hoher Selektivität [20].

Die Überführung des Monoesters in den Diester erfolgt an einem stark sauren Ionenaustauscherharz bei 100 - 130 °C und 15 bar. Ein nahezu vollständiger Umsatz kann in wasserfreiem Alkohol erzielt werden. Die Ausbeute an Maleinsäuredialkylester (MDE), der destillativ von den anderen Substanzen getrennt wird, beträgt ca. 98 % [4, 20]. Die Veresterung wird in der flüssigen Phase durchgeführt, wobei sowohl chargenweiser [21] als auch kontinuierlicher [22] Betrieb möglich ist.

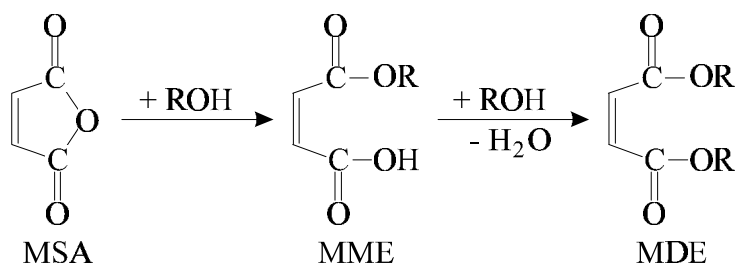


Abb. 2.3: Reaktionsschema der Veresterung von Maleinsäureanhydrid

In der zweiten Stufe reagiert Maleinsäuredialkylester mit Wasserstoff zu Bernsteinsäuredialkylester. Entsprechend der Hydrierung von Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid können aus Bernsteinsäuredialkylester 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran gebildet werden (Abbildung 2.4). Der bei diesen Reaktionen gebildete Alkohol wird abgetrennt und wieder der Stufe der Veresterung von Maleinsäureanhydrid zugeführt.

Für die Wahl eines geeigneten Alkohols für die Veresterung kommen insbesondere C₁-C₄-Alkohole in Betracht. Höherwertige Alkohole bieten aufgrund der erhöhten Zahl an Reaktionsmöglichkeiten [24] und der hiermit verbundenen Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie ihres höheren Marktpreises [25] keine Alternative. Für die Wahl des geeigneten C₁-C₄-Alkohols muß berücksichtigt werden, daß für eine maximale Ausbeute an Maleinsäuredialkylester der Alkohol wasserfrei sein sollte [21]. Möchte man den Alkohol, der bei der Hydrierung gebildet wird, der Veresterung wieder zuführen, sollte darauf geachtet werden, daß dieser einfach von Wasser, das auch im Produktgemisch vorliegt, abgetrennt werden kann. Da Ethanol, Propanol und Butanol ein Azeotrop mit Wasser bilden, ist eine Trennung sehr aufwendig [21]. Methanol bildet kein Azeotrop mit Wasser, es kann destillativ von Wasser getrennt werden [21] und ist daher für die Veresterung am besten geeignet.

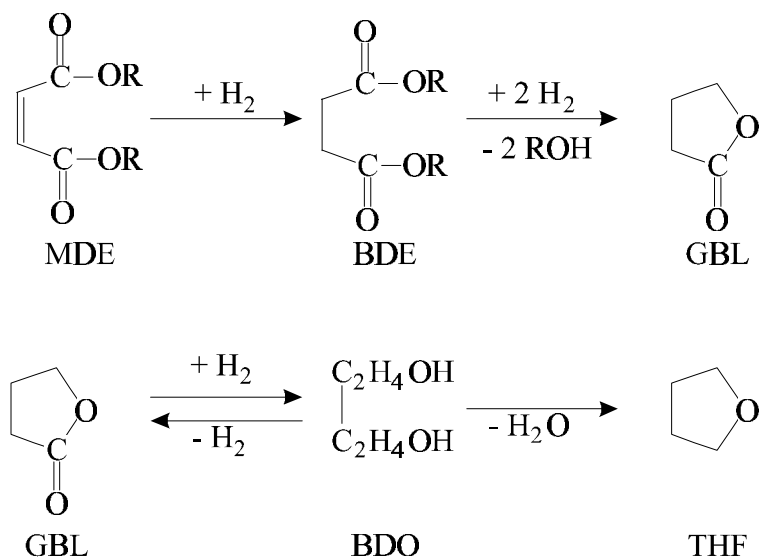


Abb. 2.4: Vereinfachtes Reaktionsschema der Hydrierung von Maleinsäuredialkylester [23]

Ebenso wie die Hydrierung von Diestern führt auch die Hydrierung von Monoestern zu den gewünschten Produkten 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran [24]. Dieses Verfahren vereinfacht die Stufe der Veresterung und die Frage des hierfür notwendigen Alkohols [26]. Trotz dieser Vorteile ist im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten auf Maleinsäureanhydrid basierenden Verfahren bis heute keine nach diesem Prinzip arbeitende, großtechnische Anlage in Betrieb oder Planung.

Katalysatoren

Für die Hydrierung von Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäurediestern werden in der Literatur die gleichen Katalysatorsysteme vorgeschlagen.

Ni-Katalysatoren werden überwiegend in Kombination mit weiteren Metallen, wie z.B. Co, Fe, Re, Mo und Trägermaterialien wie Al_2O_3 oder SiO_2 in der Patentliteratur [27 - 30] als geeignete Katalysatoren für die Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid beschrieben. Außerdem werden diese Katalysatoren auch bei der Hydrierung von Maleinsäurediester zu Bernsteinsäurediester eingesetzt [20, 31].

Uihlein [32] untersuchte die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase an Cu- und Edelmetall-Katalysatoren. Der verwendete Cu-Katalysator ($\text{Cu/Mg}_2\text{SiO}_4$) desaktivierte stark, während der Edelmetall-Katalysator (Pd/Re) keine Desaktivierung zeigte. In der Flüssigphase wird die Desaktivierung auf die Bildung „nichtflüchtiger“ teerartiger Neben- oder Folgeprodukte zurückgeführt. Für die Desaktivierung des Katalysators in der Gasphase wird keine Erklärung gegeben. Auch in den Arbeiten von Castiglioni et al. [33,

34], in denen die Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid an Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysatoren bei ähnlichen Reaktionsbedingungen untersucht wurden, werden die „irre-versible Adsorption von Kohlenstoff und Teerbildung“ erwähnt.

Herrmann [35] setzte ebenfalls Cu- und Edelmetallkatalysatoren bei der Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton ein. Es wurde gezeigt, daß die Cu-Katalysatoren für die Hydrierung der genannten Ausgangsstoffe geeignet sind und keine starke Desaktivierung stattfindet. Die Edelmetallkatalysatoren weisen eine höhere Aktivität bezüglich der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid auf, doch zeigen Cu-Katalysatoren eine gleich hohe Aktivität bezüglich der Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid und eine wesentlich höhere bezüglich der Hydrierung von γ -Butyrolacton. Diese positiven Ergebnisse spiegeln sich auch in der Anzahl der Patente wider, in denen die Gasphasenhydrierung oder Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid z.B. [36 - 38] und Maleinsäureestern z.B. [39 - 42] an Cu-Katalysatoren beschrieben wird. Die interessantesten Vertreter sind Cu/ZnO und Cu/Cr₂O₃-Katalysatorsysteme, oft in Kombination mit Al₂O₃ oder SiO₂.

Diese Katalysatorsysteme wurden von Herrmann [35] mit weiteren Cu-Katalysatoren verglichen. Es zeigt sich, daß Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren besonders für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid geeignet sind, während Cu/ZnO/(Al₂O₃)-Katalysatoren eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid aufweisen. Bei dieser Reaktion wird nur an Cu/ZnO/(Al₂O₃)-Katalysatoren 1,4-Butandiol gebildet. Erklärt wird die positive Eigenschaft von ZnO damit, daß auf der Cu-Oberfläche von Katalysatoren ohne ZnO die Adsorption von γ -Butyrolacton ausbleibt, solange noch Bernsteinsäureanhydrid auch nur in geringen Mengen in der Lösung vorliegt. Erst die selektive Adsorption von Bernsteinsäureanhydrid auf der Oberfläche der ZnO-Kristallite ermöglicht freie Cu-Oberflächenplätze und somit die Adsorption von γ -Butyrolacton bzw. die Bildung von 1,4-Butandiol auf dem aktiven Cu. Wird γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff eingesetzt, sind zwischen den Cu-Katalysatoren bezüglich ihrer Aktivität nur geringe Unterschiede zu erkennen und an allen Cu-Katalysatoren wird 1,4-Butandiol gebildet.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Herrmann [35] konnten Kouba und Snyder [40] zeigen, daß bei der Flüssigphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren 1,4-Butandiol gebildet wird.

Castiglioni et al. [43] untersuchten die Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren. Diese Katalysatoren zeigen bei der Hydrierung von γ -Butyrolacton und Maleinsäureanhydrid/ γ -Butyrolacton-Gemischen eine Erhöhung der Aktivität bei Erhöhung des Cu-Gehaltes. Die Zugabe von ZnO hat keinen Einfluß auf die Aktivität bzgl. der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton.

Allerdings hat ZnO einen positiven Einfluß auf die Umsetzung des Folgeproduktes Bernsteinsäureanhydrid.

Turek et al. [44] konnten einen positiven Einfluß von ZnO bei der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester nachweisen. Beim Vergleich der katalytischen Aktivität zeigte sich, daß die Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester an Cu/ZnO-Katalysatoren und Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren mit bis zu zehnmal höherer auf die Cu-Oberfläche bezogener Reaktionsgeschwindigkeit abläuft als an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren oder Cu/SiO₂-Katalysatoren. Auch der Zusatz von ZnO-Pulver, das selbst nicht aktiv für die genannte Reaktion ist, zu Cu/Cr₂O₃ bewirkte eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Zudem unterscheidet sich die Produktverteilung bei der Hydrierung an Cu/ZnO-Katalysatoren von der an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren. An den Cu/ZnO-Katalysatoren wird aus Methanol und Wasser Kohlendioxid gebildet, während Kohlendioxid bei Messungen mit den Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren nicht im Produktgemisch gefunden wird. Bei der Hydrierung an Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren erhält man bei hohen Bernsteinsäuredimethylester-Umsätzen ein molares Stoffmengenverhältnis von γ -Butyrolacton zu Tetrahydrofuran von beinahe 1, während an den Cu/ZnO-Katalysatoren nur geringe Mengen Tetrahydrofuran gebildet werden. De Thomas et al. [45] hydrierten Maleinsäureanhydrid bei ähnlichen Bedingungen in zwei Stufen zu γ -Butyrolacton bzw. Tetrahydrofuran. In der ersten Stufe verwendeten sie einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und in der zweiten Stufe einen Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator. Durch Variation der Volumenanteile der Katalysatoren von Stufe I und Stufe II verändert sich das Stoffmengenverhältnis von γ -Butyrolacton zu Tetrahydrofuran im Produktgemisch. Ein größerer Anteil an Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator verringert die γ -Butyrolacton-Selektivität zu Gunsten der Tetrahydrofuran-Selektivität.

Castiglioni et al. [46] variierten den Al-Gehalt von Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren und untersuchten den Einfluß auf Aktivität und Selektivität bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid. Der Katalysator mit 17 Atom.-% Al hat die größte Ausbeute an γ -Butyrolacton. Mit steigendem Al-Gehalt ist eine Zunahme der Verkokung des Katalysators zu beobachten. Bei der Hydrierung von γ -Butyrolacton an diesen Katalysatoren erhöht sich mit steigendem Al-Gehalt die Aktivität sowie die Ausbeute an Tetrahydrofuran und Nebenprodukten.

Miya et al. [47] setzten an einer physikalischen Mischung aus einem Cu-Katalysator und einem bei 1000 °C kalzinierten Al₂O₃-SiO₂-Katalysator Maleinsäureanhydrid in der Gasphase vollständig zu Tetrahydrofuran um. Auch Zimmermann et al. [48] zeigten, daß dehydratisierte, saure Oxide von Al und Si die Bildung von Tetrahydrofuran auf Kosten von 1,4-Butandiol bzw. γ -Butyrolacton fördern.

Zhang et al. [49] setzten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäurediethylester ein. Die Variation des Al₂O₃-Anteils zeigte, daß bei gleichem Cu/Zn-Verhältnis ein großer Al₂O₃-Anteil für einen geringen Maleinsäurediethylester-Umsatz verantwortlich ist. Der große Al₂O₃-Anteil erhöht aufgrund der sauren Eigenschaften des Al₂O₃ bei nahezu gleichem Maleinsäurediethylester-Umsatz die Tetrahydrofuran-Selektivität auf Kosten der 1,4-Butandiol-Selektivität. Eine Verringerung des Cu/Zn-Verhältnisses bei gleichem Al₂O₃-Anteil erhöht die Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäurediethylester und die 1,4-Butandiol-Selektivität, während die Tetrahydrofuran-Selektivität abnimmt. Dies steht in Einklang zu den Ergebnissen von Bröcker und Schwarzmann [50]. Diese Autoren schlagen für eine große 1,4-Butandiol-Selektivität einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und für eine große Tetrahydrofuran-Selektivität einen Cu/Al₂O₃-Katalysator bei der Hydrierung von γ -Butyrolacton vor.

Als geeignete Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureestern kommen somit insbesondere Cu-Katalysatoren in Betracht und unter diesen Katalysatoren zeigen Cu/ZnO und Cu/Cr₂O₃-Katalysatorsysteme die besten Eigenschaften bezüglich Aktivität und Wertproduktselektivität. Da die Verwendung von Cu/Cr₂O₃-Katalysatoren aufgrund der Toxizität des Cr mit zunehmenden Schwierigkeiten verbunden ist [46] und mehrfach die positiven Eigenschaften von ZnO, besonders bei der Hydrierung des Folgeproduktes Bernsteinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäuredialkylester in der Literatur erwähnt und bestätigt werden, ist Cu/ZnO eine vielversprechende Alternative zu den weiteren auf Ni- oder Edelmetallen basierenden Katalysatoren. Eine Erweiterung des Cu/ZnO-Katalysatorsystems mit der Komponente Al₂O₃ hat Einfluß auf die Wertproduktselektivität, ein Aspekt der die Aufmerksamkeit an Cu/ZnO-Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäuredialkylester zusätzlich erhöht.

Möglichkeiten der Verfahrensgestaltung

Es besteht die Möglichkeit, die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäureester sowohl in der Gasphase als auch Flüssigphase durchzuführen. Uihlein und Emig stellten Vor- und Nachteile der beiden Möglichkeiten bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid gegenüber [51]. Wird in der Flüssigphase gearbeitet, erhebt sich die Frage nach einem geeigneten Lösungsmittel für die unter Atmosphärenbedingungen als Feststoff vorliegenden Anhydride. Dem Vorteil einer guten Raum-Zeit-Ausbeute in der Flüssigphase steht der Nachteil gegenüber, daß der Wasserstoffdruck im Vergleich zur Gasphasenreaktion deutlich höher gehalten werden muß [51]. In Patenten, in denen die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid [30, 50, 52] bzw. Malein-

säureester [39, 40, 53] in der Flüssigphase beschrieben werden, werden Drücke von 70 bis 300 bar vorgeschlagen, während die Drücke bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid [37, 54, 55] bzw. Maleinsäureester [20, 41, 56] in der Gasphase zwischen 10 und 100 bar liegen. Trotz der benötigten hohen Drücke postulierte Darsow [39], daß die Durchführung der Hydrierung in der Flüssigphase einen geringeren Energiebedarf im Vergleich zur Gasphase benötigt.

Abhängig vom Ausgangsstoff (Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureester) können unerwünschte Befunde bei der Gasphasenhydrierung wie auch bei der Flüssigphasenhydrierung auftreten. So kann Maleinsäureanhydrid bei thermischer Behandlung auch in Abwesenheit von Katalysatoren polymerisieren [47, 51]. Zudem führt das während der Hydrierung anfallende Wasser in der Flüssigphase zur Bildung von Maleinsäure bzw. Bernsteinsäure. Diese aggressiven Substanzen erfordern die Verwendung von teuren, säureresistenten Materialien [51, 57, 58] und säurebeständige Katalysatoren [2, 58, 59]. Schließlich können sowohl die Anhydride als auch die anfallenden Säuren an Cu-Katalysatoren mit 1,4-Butandiol zu Polyestern reagieren [38].

Scarlett et al. [60] vermuten, daß die Polyesterbildung bei der Gasphasenhydrierung bzw. Flüssigphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester, Bernsteinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester möglich ist. Sie leiten diese Vermutung von Untersuchungen der Gasphasenhydrierung von cyclischen Diestern an Cu-Katalysatoren ab, bei denen Polymere gebildet werden. Diese Vermutung wird für die Hydrierung von Bernsteinsäuredimethylester an Cu-Katalysatoren in der Flüssigphase von Kouba und Snyder [40] bestätigt. Hier können Polymerprodukte nachgewiesen werden, die sich aus Diestern oder Diestern und 1,4-Butandiol gebildet haben. Die Autoren zeigten, daß die Polymerbildung durch Zugabe von Methanol zum Reaktantengemisch vermindert werden kann. Ein eindeutiger Nachweis, daß die Polymerisation auch bei der Gasphasenhydrierung stattfindet, ist nicht bekannt.

Castiglioni et al. [33] und Suzuki et al. [38] berichten von Verkokung des Cu-Katalysators, wenn die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Gasphase durchgeführt wird. Diese Beobachtungen werden bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester hingegen nicht gemacht [38].

Bei der Wahl der Reaktionstemperatur muß darauf geachtet werden, daß bei zu niedriger Temperatur bei der Gasphasenhydrierung Oberflächenadsorption und/oder Kondensation eintreten kann, während bei zu hoher Temperatur bei Reaktionen in der Flüssigphase und Gasphase die Folgereaktionen zu den unerwünschten Nebenprodukten vorherrschen [33].

Außerdem spielt die Wahl des Druckes und der Temperatur bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und Maleinsäureester eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Produktverteilung. Das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton im Produktstrom ist abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen. Hoher Druck und niedrige Temperatur begünstigen die Bildung von 1,4-Butandiol [32, 47, 61]. Bei geringem Druck und hoher Temperatur wird die Bildung des Folgeproduktes Tetrahydrofuran begünstigt [32, 37, 50]. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt bei der Gasphasenhydrierung und Flüssigphasenhydrierung zwischen 150 und 280 °C.

Die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid und Maleinsäureester zu 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran kann in einer Stufe durchgeführt werden, doch gibt es begründete Vorschläge, auch zwei oder dreistufige Verfahren zu wählen.

Bei einstufigen Verfahren wird ausgehend von Maleinsäureanhydrid [54, 62] oder Maleinsäureester [40, 41] das Ziel verfolgt nur eines der drei vorgestellten Wertprodukte durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen und eines geeigneten Katalysatorsystems mit hoher Selektivität zu erhalten, so daß die Produktaufbereitungskosten verringert werden.

Bei den zweistufigen Verfahren wird zunächst Maleinsäureanhydrid [50, 63] bzw. Maleinsäureester [20, 53] zu Bernsteinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureester hydriert, bevor das Zwischenprodukt zu den Wertprodukten umgesetzt wird. Die getrennte Durchführung der stark exothermen Hydrierung der Doppelbindung bei Temperaturen von 120 - 180 °C vermindert die Bildung unerwünschter Nebenprodukte sowie die Desaktivierung des Katalysators aufgrund von „hot-spots“ [20].

Bei der dreistufigen Variante wird zunächst in der ersten Stufe die Doppelbindung von Maleinsäureanhydrid bzw. Maleinsäureester gesättigt. In der zweiten Stufe wird dann Bernsteinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureester zu einem Produktgemisch aus γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol hydriert und nach der dritten Stufe erhält man dann abhängig von den Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Katalysator ein Produktgemisch mit den gewünschten Anteilen an γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß jederzeit ein vollständiger Bernsteinsäureanhydrid- bzw. Bernsteinsäureester-Umsatz in Stufe II gewährleistet ist [42]. Oft wird bei diesem dreistufigen Verfahren, Bernsteinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureester in der zweiten Stufe zu γ -Butyrolacton hydriert [38, 50]. Dadurch wird verhindert, daß 1,4-Butandiol und Säure, Anhydrid oder Ester gleichzeitig im Produktgemisch vorliegen, wodurch die Bildung von Polymerprodukten vermieden werden kann [38, 40, 60].

Kinetik der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester und Bernsteinsäurediethylester

Thomas et al. [64] beschreiben die Geschwindigkeitsgleichung der Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester mit einem Ansatz 0. Ordnung bezüglich der umzusetzenden organischen Spezies und 1. Ordnung bezüglich des Wasserstoffes.

$$r = k \cdot c_{\text{BDE}}^0 \cdot c_{\text{H}_2}^1 \quad (2.1)$$

mit: r : Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 k : Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 c_i : Konzentration der Komponente i in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

Dieser Ansatz ist jedoch nur für den Bereich kleiner Bernsteinsäuredimethylester-Umsätze gültig. Für den Bereich großer Umsätze muß eine Hemmung durch Wasser bzw. Bernsteinsäure berücksichtigt werden. Die Autoren konnten nachweisen, daß die Zugabe von Wasser zum Ausgangsstoffgemisch eine starke Desaktivierung zur Folge hat. Da Wasser allerdings nicht sehr stark an Kupfer adsorbiert [65], wird vermutet, daß Wasser mit Bernsteinsäuredimethylester zu Bernsteinsäure reagiert. Bernsteinsäure wiederum wird sehr stark an der Kupferoberfläche sorbiert [66] und blockiert somit möglicherweise die aktiven Kupferzentren.

In einer späteren Arbeit [67] berücksichtigen die Autoren die Hemmung durch Wasser und schlagen folgenden kinetischen Ansatz für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von Bernsteinsäuredimethylester an Raney-Cu vor:

$$r = 0,00413 \frac{\text{mmol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kPa}} \right)^{-0,7} \cdot \left(\frac{p_{\text{MeOH}}}{\text{kPa}} \right)^{0,06} \cdot \left(\frac{p_{\text{BDE}}}{\text{kPa}} \right)^{-0,05} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{\text{kPa}} \right)^{0,91} \quad (2.2)$$

mit: r : Reaktionsgeschwindigkeit in $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 p_i : Partialdruck der Komponente i in kPa

Auch für die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von γ -Butyrolacton zu Tetrahydrofuran und Wasser wird unter Berücksichtigung der konkurrierenden Adsorption von Bernsteinsäuredimethylester und γ -Butyrolacton an der Katalysatoroberfläche, eine gute Korrelation zwischen den berechneten Werten und Meßwerten gefunden.

Zhang und Wu untersuchten [61] die Kinetik der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester an Cu-Katalysatoren. Hierzu stellten die Autoren das in Abbildung 2.5 dargestellte Reaktionsnetz auf.

Bernsteinsäuredimethylester reagiert parallel zu γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol. 1,4-Butandiol kann zu γ -Butyrolacton reagieren und auch die Reaktion von γ -Butyrolacton zu 1,4-Butan-

diol ist möglich. Tetrahydrofuran wird in einer Folgereaktion aus γ -Butyrolacton gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit formalkinetischen Ansätzen beschrieben. Es wird sowohl der Wasserstoffpartialdruck als auch die Hemmung durch Wasser berücksichtigt. Es gelingt eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten.

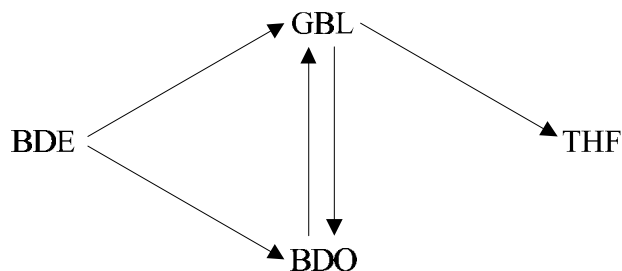


Abb. 2.5: Reaktionsnetz, nach Zhang und Wu [61]

Zur Beschreibung der Kinetik der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester an Cu/ZnO-Katalysatoren schlagen Turek et al. [44] das in Abbildung 2.6 dargestellte Reaktionsnetz aus Parallel- und Folgereaktionen vor. Da bei den zugrundeliegenden kinetischen Messungen wegen des geringen Druckes kein 1,4-Butandiol gebildet wurde, wird diese Spezies bei der mathematischen Beschreibung nicht berücksichtigt.

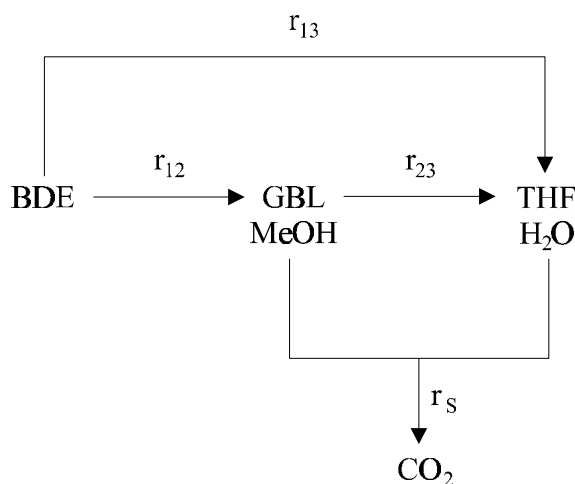


Abb. 2.6: Reaktionsnetz, nach Turek et al. [44]

Bernsteinsäuredimethylester reagiert in Parallelreaktionen zu Methanol und γ -Butyrolacton, sowie zu Tetrahydrofuran und Wasser. Tetrahydrofuran und Wasser können auch aus γ -Butyro-

lacton gebildet werden. Methanol reagiert mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff [68].

Die Geschwindigkeitsgleichungen der einzelnen Reaktionen des Netzes lauten:

$$r_{1j} = \frac{k_{1j} \cdot c_{\text{BDE}}}{1 + b \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad j = 2,3 \quad (2.3)$$

$$r_{23} = \frac{k_{23} \cdot c_{\text{GBL}}}{1 + b \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.4)$$

$$r_{\text{S}} = \frac{k_{\text{S}} \cdot c_{\text{MeOH}}}{1 + b \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.5)$$

mit: r_{ij} : massenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i zu Komponente j in $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

k : Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

c_i : Konzentration der Komponente i in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

b : Hemmungsterm in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Die berechneten Konzentrationen und Selektivitäten stimmen mit den Meßwerten gut überein.

3 Experimentelles

3.1 Vorgehensweise

Es wird eine Serie von Cu/ZnO-Katalysatoren, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, durch Co-Fällung hergestellt. Sie werden bezüglich ihrer spezifischen Cu-Oberfläche und Gesamtoberfläche charakterisiert. Zur weiteren Beurteilung wird die Aktivität bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester herangezogen. Diese Messungen sollen Aufschluß darüber geben, ob ein direkter Zusammenhang zwischen der Größe der Cu-Oberfläche und der Aktivität besteht.

Auf der Grundlage der so erhaltenen Ergebnisse wird dann ein Katalysator mit hoher Aktivität für die weiteren kinetischen Messungen ausgewählt. Mit Hilfe dieser Messungen soll der in mehreren Stufen verlaufende Reaktionsablauf der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu den Wertprodukten 1,4-Butandiol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran aufgeklärt werden. Zu diesem Zweck wird zunächst die Produktverteilung bei der Reaktion von Maleinsäuredimethylester mit Wasserstoff als Funktion der Parameter Temperatur, Druck und Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor bestimmt. Für die Klärung der Frage, inwieweit der erste Reaktionsschritt, d.h. die Reaktion von Maleinsäuredimethylester zu Bernsteinsäuredimethylester Einfluß auf die Aktivität und Produktverteilung hat wird auch Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff eingesetzt.

Von verschiedenen Autoren ist berichtet worden, daß das thermodynamische Gleichgewicht zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton ihre relativen Anteile im Produktstrom mitbestimmt [4, 47, 61]. Dieser Befund soll experimentell überprüft werden, und die erhaltenen thermodynamischen Daten sollen eine Vorausberechnung des maximalen molaren Stoffmengenverhältnisses von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton bei gegebenen Reaktionsbedingungen ermöglichen. Hierfür wird reines 1,4-Butandiol und reines γ -Butyrolacton mit Wasserstoff als Reaktantengemisch eingesetzt und die Produktverteilung als Funktion der Parameter Temperatur, Druck und Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor bestimmt.

Weiter soll gezeigt werden, daß das Reaktionsgeschehen auf der Grundlage der gemessenen kinetischen und thermodynamischen Daten, mit Hilfe eines Reaktionsnetzes und einfacher kinetischer Ansätze quantitativ beschrieben werden kann.

Abgeschlossen wird die Arbeit mit einem Vorschlag zur Verfahrensgestaltung, der aus den gewonnenen Ergebnissen abgeleitet wird, und einer Weiterentwicklung der Katalysatoren im Hinblick auf eine Erhöhung der Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester und γ -Butyrolacton.

3.2 Präparation der Katalysatorvorläufer

3.2.1 Beschreibung der zur Fällung verwendeten Anlage

Der Aufbau der hierzu notwendigen Anlage ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

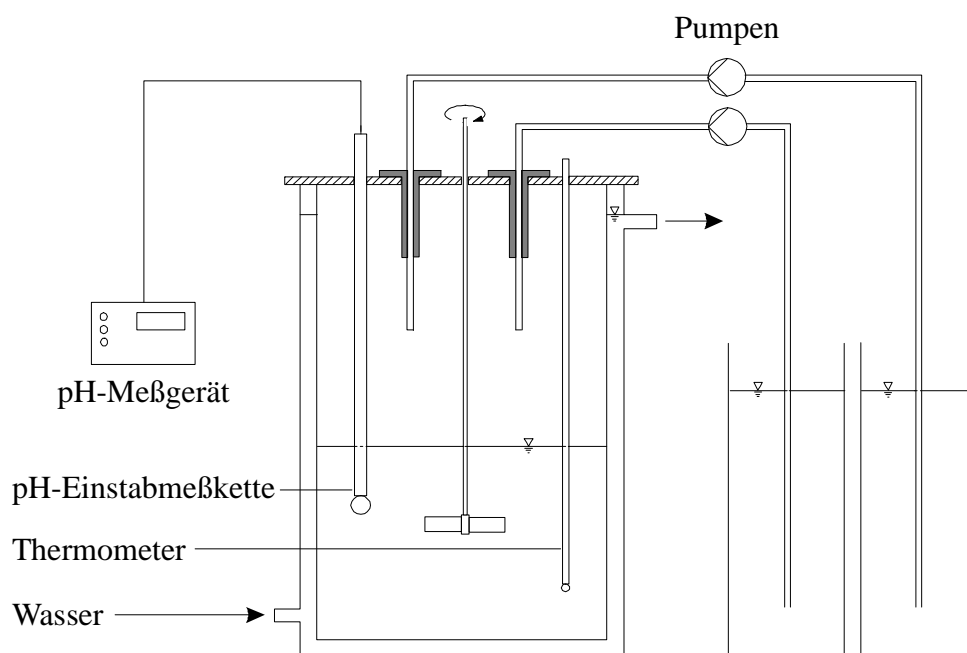


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Anlage zur Fällung der Katalysatorvorläufer

Sie besteht aus einem doppelwandigen Becherglas, dessen Öffnung mit einer Glasscheibe verschlossen wird. Mit Hilfe eines Thermostaten wird Wasser erwärmt und durch den Mantel des Becherglases gepumpt. Für die gleichmäßige Durchmischung der Suspension, die sich im Be-

cherglas befindet, wird ein vierflügliger Rührer aus Glas ($400 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$) verwendet. Zur Messung von Temperatur und pH-Wert werden ein Thermometer bzw. eine pH-Einstabmeßkette in die Suspension eingetaucht. Zwei Pumpen ermöglichen die kontinuierliche Zugabe der Lösungen. Die Zuleitungsschläuche werden durch Glasrohre geführt, so daß eine reproduzierbare Positionierung möglich ist.

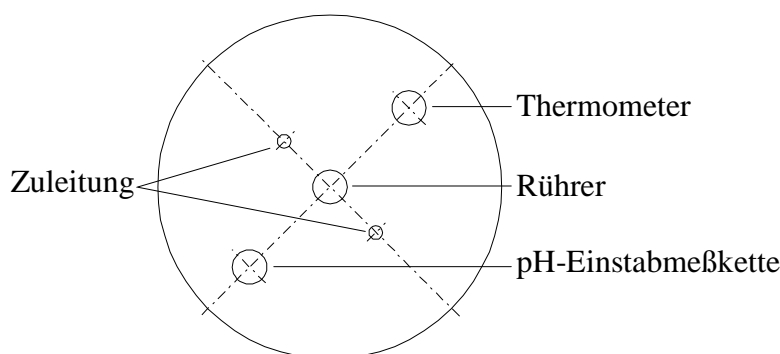


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Glasscheibe mit den notwendigen Bohrungen

Abbildung 3.2 zeigt die Anordnung von Rührer, Thermometer, pH-Einstabmeßkette und den Zuleitungsschläuchen.

3.2.2 Präparationsvorschrift

Chargenweise Fällung

Die Herstellungsbedingungen wurden einer Präparationsvorschrift zur Herstellung von Cu-Katalysatoren entnommen [69].

Zunächst werden 1 M Kupfernitratlösung und 1 M Zinknitratlösung mit einem Gesamtvolumen von 300 cm^3 in das doppelwandige Becherglas gegeben. Die Wahl unterschiedlicher Mengenverhältnisse bei gleichem Gesamtvolumen führt zu Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Zn-Stoffmengenverhältnissen. Unter ständigem Rühren wird die Metallsalzlösung auf 86 °C erwärmt und während der Fällung auf dieser Temperatur gehalten. Der Metallsalzlösung wird kontinuierlich 1 M Natriumcarbonatlösung mit einem Volumenstrom von $1,7 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ zugegeben. Gleichzeitig wird der pH-Wert der Lösung/Suspension gemessen und als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Der pH-Wert der Metallsalzlösung beträgt ca. 2,5 und steigt mit zunehmender

Fällungsdauer an. Bei Erreichen eines pH-Wertes von 7 wird die Natriumcarbonatzufuhr unterbrochen und somit die Fällung beendet.

Chargenweise Fällung bei konstantem pH-Wert

Hier wird zu Beginn 1 dm³ entionisiertes Wasser auf 86 °C erwärmt. Dem entionisierten Wasser werden unter ständigem Rühren kontinuierlich 1 M Metallsalzlösung und 1 M Natriumcarbonatlösung zugegeben. Der pH-Wert wird durch das Verhältnis der Volumenströme beider Lösungen geregelt. In Tabelle 3.1 ist das Volumenstrom-Verhältnis für einen Gesamtvolumenstrom von ca. 9 cm³·min⁻¹ und unterschiedliche Fällungsbedingungen angegeben. Dieses Volumenstrom-Verhältnis war während der Fällung konstant.

Tab. 3.1: *Eingestelltes Volumenstrom-Verhältnis bei unterschiedlichen Fällungsbedingungen*

Kat.	Cu/ZnO		Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	
pH-Wert	7	9	7	9
$\frac{\dot{V}_{\text{Me-Nitrat}}}{\dot{V}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$	0,72	0,52	0,64	0,37

Bei jeder Präparation ließ sich der gewünschten pH-Wert auf $\pm 0,1$ einstellen, und jede Präparation wurde nach Zugabe von 1,5 dm³ Lösung beendet.

Filtrieren, Waschen, Trocknen und Kalzinieren

Die Suspension wird nach Beendigung der Fällung weiterhin gerührt und in einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor sie filtriert wird. Der erhaltene Filterkuchen wird danach in 1 dm³ entionisiertem Wasser resuspendiert. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Vorgangs entspricht die Leitfähigkeit des Filtrats dem des verwendeten entionisierten Wassers, d.h. man kann annehmen, daß alle Na⁺ und NO₃⁻ Ionen aus dem Feststoff ausgewaschen wurden.

Die gewonnene Feuchtmasse wird dann in einer Stunde auf 80 °C aufgeheizt und für weitere 15 Stunden bei dieser Temperatur getrocknet. Zum Kalzinieren wird das getrocknete Produkt in zwei Stunden auf 350 °C aufgeheizt und für eine weitere Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Das so erhaltene feine Katalysatorvorläuferpulver wird zu Tabletten gepreßt, im Mörser zerkleinert und gesiebt, so daß man eine Partikelfraktion zwischen 315 und 500 µm erhält.

3.3 Durchführung der kinetischen Messungen

3.3.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Abbildung 3.3 zeigt das Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage, die zur Auswahl eines geeigneten Katalysators und zur Durchführung der reaktionskinetischen Messungen aufgebaut wurde.

Dosierung der Edukte

Wasserstoff (Reaktant und Trägergas für den Gaschromatographen), das Inertgas Helium und das Standardgas Stickstoff werden Vorratsflaschen entnommen und können mit Hilfe thermischer Massendurchflußregler (Bronkhorst, HI-TEC, F-201C) entsprechend den gewünschten Konzentrationen dosiert werden. Die Reaktanten die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen (Maleinsäuredimethylester, Bernsteinsäuredimethylester, γ -Butyrolacton und 1,4 Butandiol), werden in einem Druckbehälter mit einem Volumen von 500 cm³ bereitgestellt. Der flüssige Reaktant wird mit Helium bei einem gegenüber dem Anlagendruck um 2-3 bar erhöhten Druck beaufschlagt. Mit Hilfe eines Dosier-Zerstäuber-Verdampfer-Systems, bestehend aus einem thermischen Massendurchflußregler für Flüssigkeiten (Bronkhorst, HI-TEC, FA-11-0) und einer Mischventil/Wärmetauschereinheit (Bronkhorst, HI-TEC, W-002-119-P/W-100), wird der flüssige Reaktant dosiert und im Wasserstoffstrom verdampft (vergleiche Anhang 9.2.3).

Druckregelung

Der Druck in der Apparatur wird unter Verwendung einer Druckregeleinheit, die einen elektronischen Drucksensor (Bronkhorst, HI-TEC, P-502C) als Meßglied und ein Regelventil (Kämmer, 80157) beinhaltet, konstant gehalten und kann durch Verwendung verschiedener Ventilsitzgrößen zwischen 1 und 35 bar in einem Volumenstrombereich von 50 bis 2000 cm³·min⁻¹ (STP) variiert werden (vergleiche Anhang 9.2.1).

Reaktor

Die gasförmigen Ausgangsstoffe werden in der gewünschten Zusammensetzung dem in Abbildung 3.4 dargestellten, isotherm betriebenen Rohrreaktor (Edelstahl, $L_R = 270$ mm, $d_a = 16$ mm, $d_i = 13$ mm) zugeführt. Dort durchströmt das Reaktantengemisch zunächst eine Vorheizzone (Glasbruchschüttung, Fraktion $300 \mu\text{m} < d_G < 500 \mu\text{m}$), in der es auf Reaktortemperatur aufgeheizt wird.

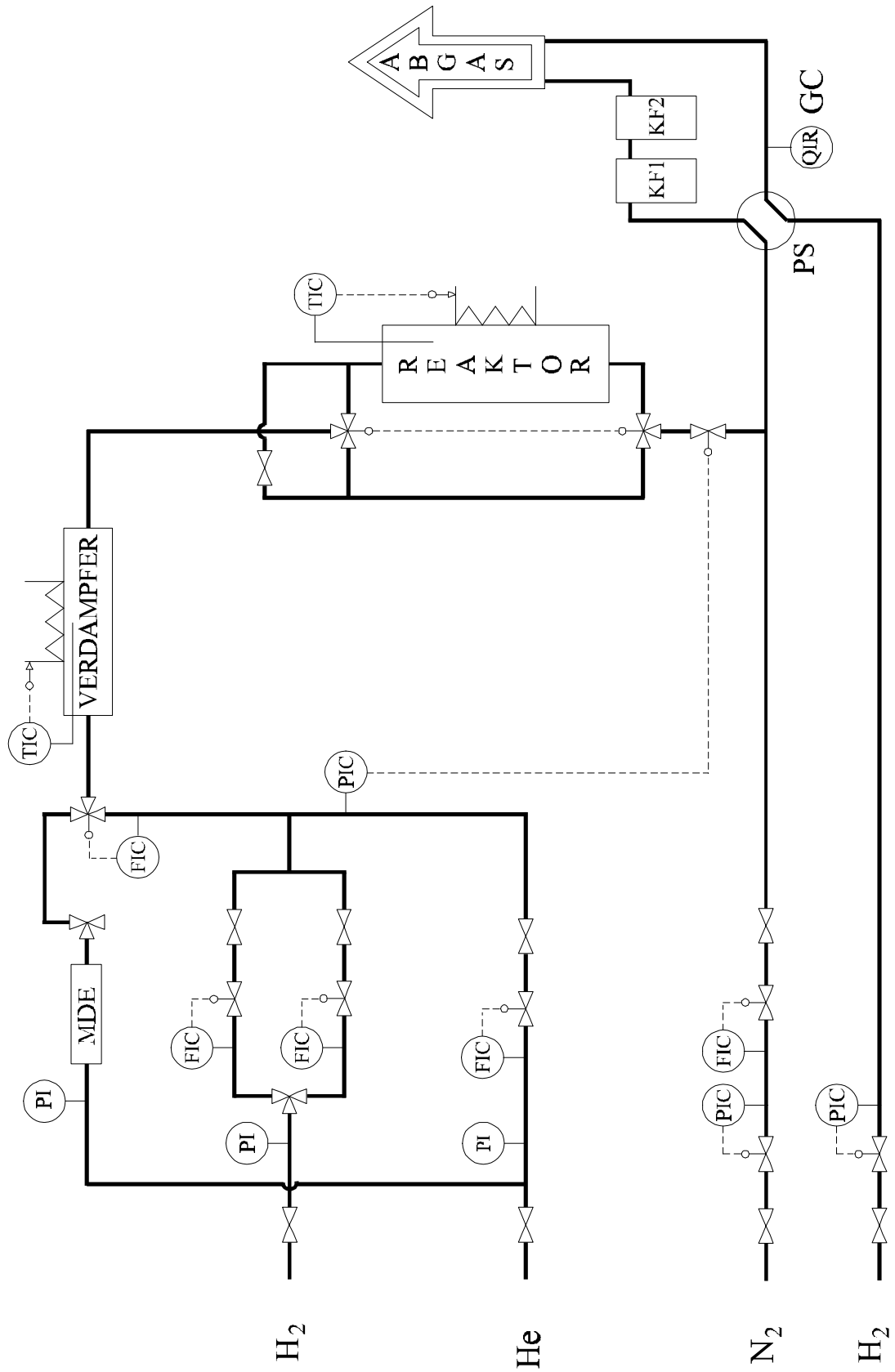


Abb. 3.3: Fließbild der Versuchsanlage

Dieser Zone schließt sich die Katalysatorschüttung (Fraktion $315 \mu\text{m} < d_k < 500 \mu\text{m}$) an. Um die Temperaturerhöhung in der Katalysatorschüttung zu begrenzen, die lediglich bei der stark exothermen Hydrierung von Maleinsäuredimethylester festzustellen ist (vergleiche Kapitel 4.2.2), wird diese im Volumenverhältnis 1 zu 1 mit Glasbruch (Fraktion $300 \mu\text{m} < d_G < 500 \mu\text{m}$) verdünnt. Die Länge der Vorheizzone wird so gewählt, daß trotz unterschiedlicher Katalysatoreinwaagen eine Mindestlänge (Vorheizzone plus Katalysatorschüttung) von $l = 12 \text{ cm}$ erreicht wird. Zur leichteren Befüllung des Reaktors und zur Vermeidung von Katalysatoraustrag befindet sich vor der Vorheizzone, zwischen Vorheizzone und Katalysatorschüttung und am Ende der Katalysatorschüttung Glaswolle.

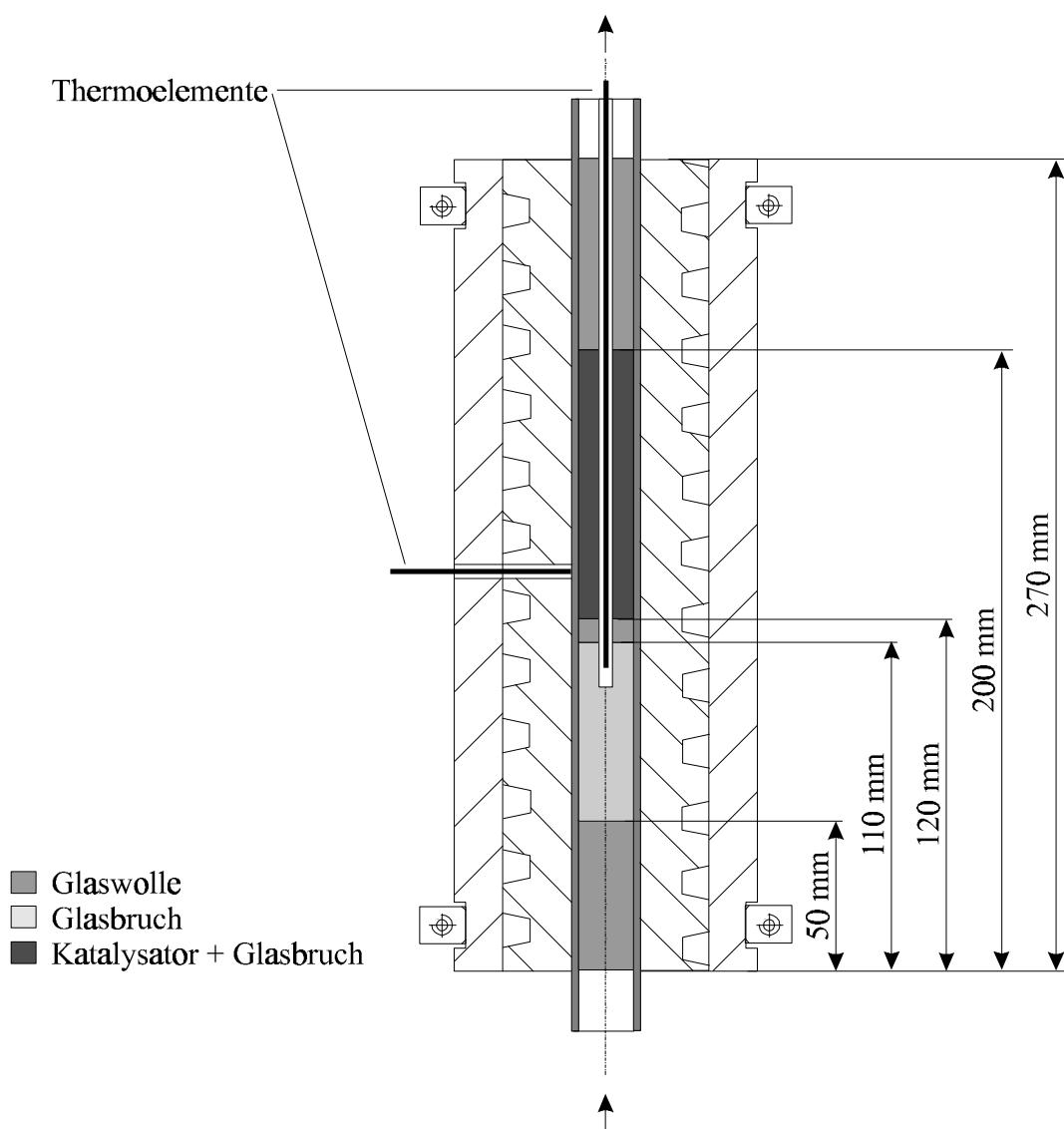


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des Reaktors

Der Reaktor wird von zwei inneren Aluminiumhalbschalen umhüllt, die mit einer umlaufenden Nut versehen sind, in der sich eine spiralförmig gewickelte elektrische Widerstandsheizung befindet. Zwei weitere, durch Klemmbügel verspannte Aluminiumhalbschalen umschließen und fixieren die inneren Halbschalen und Heizung. Das Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelement an der Reaktoraußenwand dient als Meßglied für die Temperaturregelung (Gossen, Pantatherm D4). Die Temperatur in der Katalysatorschüttung wird mittels eines längs der Reaktorachse geführten Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelementes gemessen. Es hat sich gezeigt, daß die Temperatur längs der Katalysatorschüttung maximal um 5 K von der Solltemperatur abweicht. Die Temperaturdifferenz zwischen Heizmantel und Reaktormittelachse betrug maximal 5 K (vergleiche Kapitel 4.2.2).

Analytik

Das aus dem Reaktor austretende Produktgasgemisch wird auf Atmosphärendruck entspannt. Anschließend wird das Standardgas Stickstoff zudosiert. Unter Verwendung eines Proben-schleifenventils (PS) (Valco, A4 8UWT) wird aus dem Produktgasgemisch eine Probe entnommen und in die Analytik geleitet. Zur Bestimmung der Eintrittskonzentration kann durch entsprechende Stellung zweier 3-2-Wege-Ventile der Reaktor kurzgeschlossen werden.

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

Nach der Probenahme wird der Abgasstrom zum Auskondensieren organischer Komponenten durch zwei Kühlfallen (KF1 (25 °C), KF2 (0 °C)) geleitet.

Zur Vermeidung der Kondensation von Ausgangsstoffen und Produkten werden alle Anlagenkomponenten, wie Leitungen, Hähne und Ventile zwischen Verdampfer und Kühlfalle mit elektrischen Widerstandsheizungen auf ca. 200 °C geheizt.

Sicherheitstechnik

Zur Gewährleistung eines sicheren Betriebes der Versuchsanlage sind die mit Druck beaufschlagten Anlagenkomponenten mindestens bis zu einem maximalen Druck von 100 bar bei 25 °C und alle beheizten Anlagenteile mindestens bis zu einer maximalen Temperatur von 230 °C bei 50 bar ausgelegt. Im Mischventil wird Kalrez[®], in den 3-2-Wege-Ventilen wird Teflon[®] und sowohl im Druckregelventil als auch im Proben-schleifenventil wird Graphit als Dichtungsmaterial verwendet. Außer den genannten Dichtungsmaterialien bestehen die Anlagenkom-

ponenten, die mit den Ausgangsstoffen bzw. Produkten in Kontakt treten, aus Edelstahl. Die Dichtungsmaterialien, wie auch der verwendete Edelstahl V2A sind in dem genannten Temperaturbereich und Druckbereich beständig gegenüber den verwendeten Reaktanten und entstehenden Produkten.

Vor der ersten Inbetriebnahme wurde eine Druckprüfung und Dichtigkeitsprüfung durchgeführt. Hierzu wurde die Anlage aus Sicherheitsgründen mit destilliertem Wasser gefüllt und dann mit Hilfe einer Spindelpresse der Anlagendruck auf 100 bar erhöht. Nachdem sich bestätigte, daß die verwendeten Bauteile diesem Druck standhalten, wurde das Wasser aus der Anlage entfernt. Abschließend wurde eine Dichtigkeitsprüfung mit Helium bei 50 bar durchgeführt.

Die Versuchsanlage befindet sich in einem Gehäuse mit Abzug. Dies verhindert im Falle einer Leckage eine Anreicherung von Wasserstoff und minimiert die hiermit verbundene Explosionsgefahr. Zusätzlich wird die Umgebung der Versuchsanlage mit Hilfe eines Wasserstoffsensors überwacht. Sobald die Wasserstoffkonzentration im Gehäuse 10 % der unteren Zündgrenze erreicht, wird die Wasserstoffzufuhr zur Anlage mittels Magnetventilen unterbrochen.

Die Wasserstoffzufuhr wird auch dann unterbrochen, wenn der Anlagendruck den Sollwert um 10 bar überschreitet. Steigt der Anlagendruck auf über 60 bar, öffnen zwei mit Federkraft verschlossene Umstömungsventile, und das Gas kann in die Abgasleitung entweichen.

Bei Überschreitung der Temperatur der beheizten Anlagenteile um 50 °C werden die entsprechenden Heizungen abgeschaltet und die Zufuhr des flüssigen Reaktanten wird unterbrochen.

3.3.2 Versuchsbedingungen und -durchführung

Zur Durchführung der kinetischen Messungen wird der Reaktor in der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Weise mit Katalysatorvorläufer befüllt und in die Anlage eingebaut. Die Anlage wird dann mit Helium durchströmt, und eine Dichtigkeitsprüfung wird bei 35 bar durchgeführt. Werden keine Leckagen festgestellt, wird das Helium auf Atmosphärendruck entspannt.

Katalysatoraktivierung

Zur Aktivierung des Katalysators wird das Kupfer(II)-oxid des Katalysatorvorläufers entsprechend Gleichung 3.1 zu Kupfer reduziert.



Die Reduktion wird bei Atmosphärendruck durchgeführt. Der Katalysatorvorläufer wird zunächst weiterhin mit Helium überströmt und auf 140 °C aufgeheizt. Nachdem die Temperatur 0,5 h gehalten wurde wird Wasserstoff zudosiert. Die Temperatur wird dann stetig bis auf

240 °C erhöht. Danach wird diese Temperatur gehalten und die Wasserstoffkonzentration erhöht, bis nur noch reiner Wasserstoff den Katalysator überströmt. Die exakten Bedingungen sind in Tabelle 3.2 eingetragen. Das ZnO wird unter diesen Bedingungen nicht reduziert.

Tab. 3.2: Bedingungen bei der Reduktion

	$\frac{\dot{V}_{\text{Ges}}}{\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{He}}}{\text{Vol.-%}}$	$\frac{c_{\text{H}_2}}{\text{Vol.-%}}$	$\frac{\Delta T \cdot t^{-1}}{\text{K} \cdot \text{h}^{-1}}$	$\frac{T}{\text{°C}}$	$\frac{t_{\text{H}}}{\text{h}}$
1.	100	100	0	100	140	0,5
2.	300	97	3	20	240	0,5
3.	300	85	15	-	240	0,25
4.	300	50	50	-	240	0,25
5.	300	0	100	-	240	0,5

Befindet sich reduzierter Katalysator im Reaktor, wird dieser permanent mit Wasserstoff oder Helium ($\dot{V}_{\text{min}} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) überströmt, um die Oxidation des metallischen Kupfers zu vermeiden.

Kinetische Messungen

Ist der Katalysator reduziert und befindet sich die Katalysatorschüttung auf Reaktionstemperatur, wird der Druck aufgebaut, bei dem die Messung stattfinden soll. Hierzu wird der gewünschte Wasserstoffvolumenstrom eingestellt, das Absperrventil zwischen Reaktor und Reaktorumwegleitung für den notwendigen Druckausgleich geöffnet und mit Hilfe der Druckregelung der Arbeitsdruck aufgebaut. Nach ca. 30 min sind die Betriebsbedingungen stationär, so daß das Absperrventil zwischen Reaktor und Reaktorumwegleitung wieder geschlossen und mit der Dosierung des flüssigen Reaktanten und des Standardgases begonnen werden kann.

Die Reaktanten werden zunächst über die Reaktorumwegleitung der Analytik zugeführt. Es werden während ca. 30 min im Intervall von 5 min dem Gasstrom Proben entnommen. Bei diesen Messungen kann die Eingangskonzentration nicht ermittelt werden, sie dienen jedoch zur Kontrolle der konstanten Förderung und Verdampfung des flüssigen Ausgangsstoffes (vergleiche Kapitel 9.2.3). Zur Bestimmung der Eintrittskonzentration des Reaktantengemisches werden anschließend im Intervall von 20 min (Dauer einer vollständigen GC-Analyse) dem Gasstrom Proben entnommen. Entspricht die Eintrittskonzentration dem gewünschten Wert und ist diese über den Verlauf von vier GC-Analysen stationär, wird das Gasgemisch über die Katalysatorschüttung geleitet und mit der Messung begonnen.

Jeder Versuch wird nach 18 h beendet. Diese Zeitspanne wurde gewählt, da die verwendeten Katalysatoren sich sehr stark in ihrem Einlaufverhalten unterscheiden und zwischen 4 und 18 h benötigt werden, ehe die Produktzusammensetzung sich nicht mehr mit der Zeit ändert (vergleiche Kapitel 4.1.1).

Tab. 3.3: Versuchsbedingungen

Reaktortemperatur	T_R	200, 220, 240 °C
Reaktordruck	p_R	5 - 35 bar
Masse der Katalysatorschüttung	m_{Kat}	0,6; 8 g
H ₂ - Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{H_2}	100 - 2000 cm ³ ·min ⁻¹
N ₂ - Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{N_2}	1,3 - 26 cm ³ ·min ⁻¹
Stoffmengenverhältnis der Reaktanten	$\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.*}$	25; 60; 90

* Ausg. = Ausgangsstoff

Zur Kontrolle wird nach jedem Versuch nochmals die Eingangskonzentration des Reaktantengasgemisches bestimmt, bevor neue Reaktionsbedingungen eingestellt werden und eine weitere Messung gestartet wird. In Tabelle 3.3 sind die Versuchsbedingungen, bei denen die kinetischen Messungen durchgeführt wurden, angegeben.

3.3.3 Versuchsauswertung

Zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung steht ein Gaschromatograph zur Verfügung. Mit Hilfe eines Integrators wird der zeitliche Verlauf des vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor erzeugten Spannungssignals aufgezeichnet und integriert. Die vom Integrator zu einer bestimmten Retentionszeit ermittelte Peakfläche F_i ist proportional zu der in den Gaschromatographen eingespülten Konzentration c_i der Komponente i .

$$F_i \sim c_i \quad (3.2)$$

Die bestimmten Flächenanteile werden mit der relativen Empfindlichkeit bezüglich der einzelnen Spezies gewichtet. Aus diesem Grund muß für jede detektierte Komponente i ein Korrekturfaktor q_i bestimmt werden, der auf die entsprechende Fläche des Standardgases Stickstoff bezogen ist.

$$\frac{F_i}{F_{N_2}} = q_i \cdot \frac{c_i}{c_{N_2}} \quad (3.3)$$

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

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{n}_{N_2}}{q_i} \cdot \frac{F_i}{F_{N_2}} \quad (3.4)$$

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

$$x_i = \frac{\dot{n}_i}{\sum_i \dot{n}_i} \quad (3.5)$$

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

$$Y_C = \frac{\sum_i \dot{n}_i \cdot \epsilon_i}{\dot{n}_{i, \text{ein}} \cdot \epsilon_i} \quad (3.6)$$

mit: $\epsilon_i =$ Anzahl der Kohlenstoffatome in Molekül i

Im betrachteten offenen Reaktionssystem wird die chemische Umsetzung mit Hilfe integraler Größen beschrieben [70]. Diese erhält man aus einer Stoffbilanz im stationären Zustand für den Bilanzraum Rohrreaktor (Abbildung 3.6).

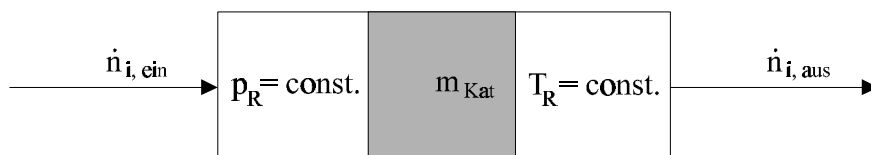


Abb. 3.6: Bilanzraum Rohrreaktor

Der Umsatz bezüglich des Ausgangsstoffes ist definiert als das Verhältnis von umgesetztem Stoffmengenstrom zu dem eintretenden Stoffmengenstrom an Ausgangsstoff.

$$U = \frac{\dot{n}_{\text{Ausg., ein}} - \dot{n}_{\text{Ausg., aus}}}{\dot{n}_{\text{Ausg., ein}}} \quad (3.7)$$

Diese Definition wird für die Messungen mit γ -Butyrolacton bzw. 1,4-Butandiol, als Ausgangsstoff verwendet. Beim Einsatz von Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff zeigte sich, daß dieser mit geringen Mengen an Bernsteinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester ver-

unreinigt war. Außerdem wurden Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester bei nahezu allen Messungen vollständig umgesetzt. Daher werden bei diesen Messungen für die Bestimmung des Umsatzes die Stoffmengenströme von Maleinsäuredimethylester, Fumarsäuredimethylester und Bernsteinsäuredimethylester zum Esterstoffmengenstrom zusammengefaßt. Als Maß für den Reaktionsfortschritt wird der Umsatz des Folgeproduktes Bernsteinsäuredimethylester herangezogen.

$$U_{\text{BDE}} = \frac{\dot{n}_{\text{Ester, ein}} - \dot{n}_{\text{BDE, aus}}}{\dot{n}_{\text{Ester, ein}}} \quad (3.8)$$

Die Hydrierung der Ester und Folgeprodukte ist mit einer Stoffmengenänderung verbunden. Zur Normierung der Reaktorselectivität auf Werte zwischen 0 und 1 wird diese mit Hilfe der Stoffmengenanteile wie folgt berechnet:

$${}^R S_i = \frac{x_i}{1 - x_{\text{Ausg., aus}}} \quad (3.9)$$

Für die Messungen mit Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff entspricht:

$$x_{\text{Ausg., aus}} = x_{\text{BDE, aus}} \quad (3.10)$$

Weiterhin wird eine modifizierte Verweilzeit bzw. Raumzeit t_{mV} definiert, die sich aus dem Verhältnis der eingewogenen Katalysatormasse m_{Kat} zu dem durch den Reaktor geleiteten Volumenstrom \dot{V} bei Reaktionsbedingungen (T_{R} , p_{R})

$$t_{\text{mV}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}} \quad (3.11)$$

bzw. bei Standardbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$; $p = 1 \text{ bar}$) ergibt:

$$t_{\text{mV},0} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_0} \quad (3.12)$$

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

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Variation des molaren Cu/Zn-Stoffmengenverhältnisses

Zunächst wurde eine Serie von Katalysatoren, die sich in ihrem Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis unterscheiden, nach der Methode der chargenweisen Fällung bei ansteigendem pH-Wert hergestellt.

Zur Beurteilung dieser Katalysatoren wurde die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester bei einer Temperatur von 240 °C und einem molaren Verhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäuredimethylester von 25 bei unterschiedlichen Reaktordrücken von 2, 7 und 15 bar herangezogen. Bei einer Katalysatoreinwaage von 8 g betrug der eingestellte Wasserstoffvolumenstrom $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (STP). Unter den gewählten Bedingungen wurde Maleinsäuredimethylester stets vollständig umgesetzt, d.h. die Hydrierung der Doppelbindung läuft mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Aus diesem Grund ist in Abbildung 4.1 der Umsatz des Folgeproduktes Bernsteinsäuredimethylester U_{BDE} als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils aufgetragen. Man kann sehen, daß bei einem Druck von 2 bar die Katalysatorzusammensetzung nur geringen Einfluß auf den erreichbaren Umsatz hat. Bei höherem Druck nimmt die Aktivität bezüglich der Umsetzung des Maleinsäuredimethylesters mit abnehmendem Cu-Stoffmengenanteil zunächst ab, um dann bis zu einem Maximum im Bereich zwischen 10 und 20 mol.-% Cu anzusteigen. Maximum und Minimum des Umsatzes sind mit zunehmendem Druck immer stärker ausgeprägt.

Als Produkte der Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester werden, außer bei reinem ZnO, Methanol, γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, Wasser und 1,4-Butandiol zusammen mit Spuren von n-Butanol und Kohlendioxid gefunden. Jedoch können nur bei einem Druck von 15 bar signifikante Mengen an 1,4-Butandiol detektiert werden. An reinem ZnO wird von den genannten Produkten nur eine sehr geringe Menge Methanol detektiert, doch entsteht in großer Menge das Isomer Fumarsäuredimethylester.

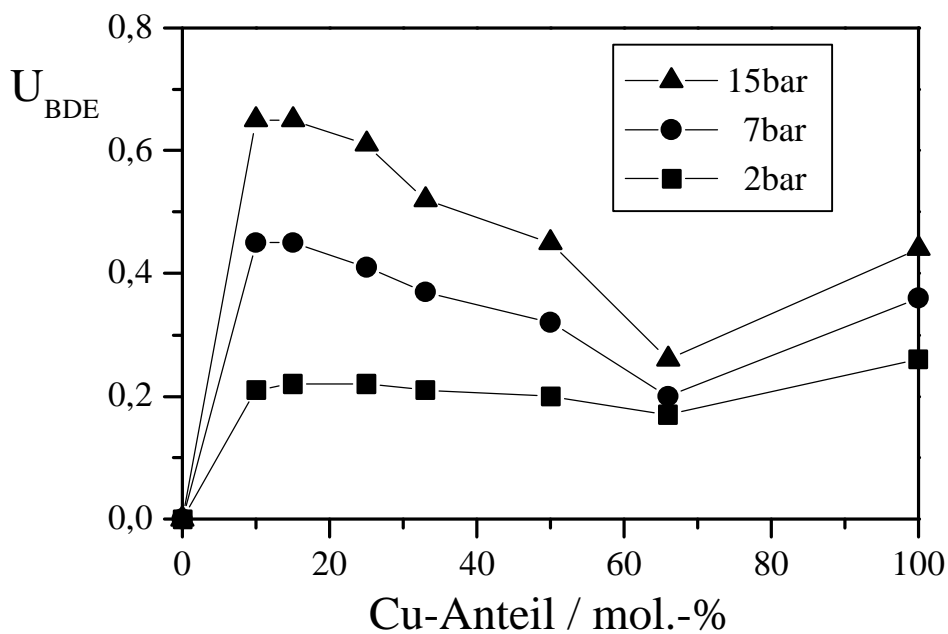


Abb. 4.1: Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester an Cu/ZnO-Katalysatoren als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils ($\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 25$, $T = 240^\circ\text{C}$, $t_{mV} = 8,36 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$)

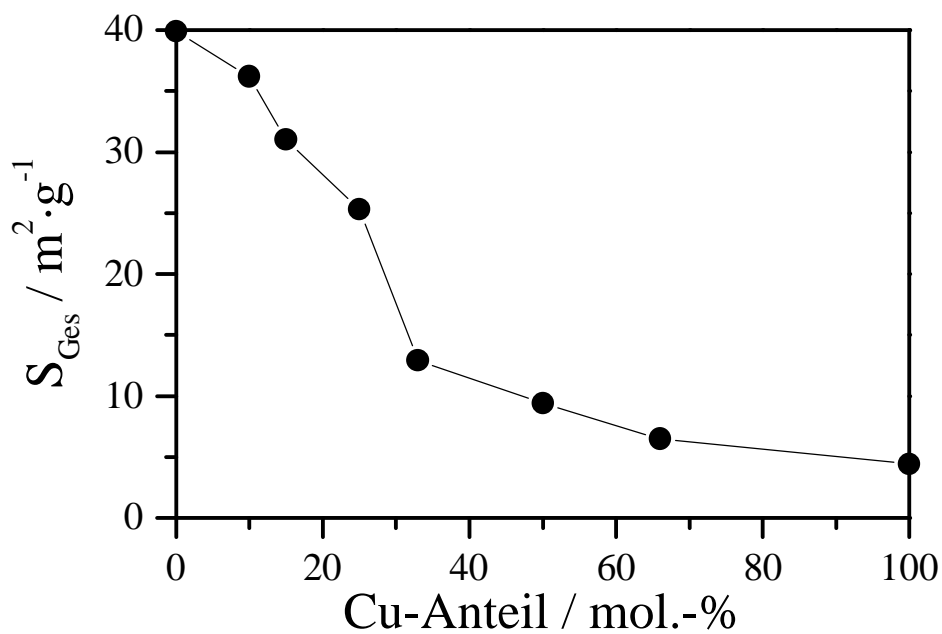


Abb. 4.2: Spezifische Gesamtoberfläche der CuO/ZnO-Katalysatorvorläufer als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils

Zur Klärung des beobachteten Zusammenhangs zwischen Aktivität und Katalysatorzusammensetzung wurde von den hergestellten Katalysatoren sowohl die spezifische Gesamtoberfläche (S_{Ges}) der CuO/ZnO-Katalysatorvorläufer als auch die Cu-Oberfläche (S_{Cu}) der Cu/ZnO-Katalysatoren ermittelt (vergleiche Kapitel 9.1). In Abbildung 4.2 ist die spezifische Gesamtoberfläche als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils eingezeichnet.

Ausgehend von ca. $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für Zinkoxid fällt die spezifische Gesamtoberfläche mit zunehmendem Cu-Stoffmengenanteil ab. Die spezifische Gesamtoberfläche des Kupferoxides beträgt $4,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Die spezifische Cu-Oberfläche (Abbildung 4.3) nimmt zunächst mit abnehmendem Cu-Stoffmengenanteil zu und durchläuft bei einem Cu-Stoffmengenanteil von ca. 25 mol.-% ein Maximum von ca. $4,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, bevor sie mit weiter abnehmendem Cu-Stoffmengenanteil wieder kleinere Werte annimmt. Dieser Verlauf ist auf eine Zunahme der Dispersion des Kupfers der Cu/ZnO-Katalysatoren mit zunehmendem Zn-Stoffmengenanteil zurückzuführen. Die Dispersion ist als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils in Abbildung 4.4 dargestellt. Sie wird aus der Anzahl der Cu-Atome auf der Oberfläche

$$N_{\text{S}} = \frac{S_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Kat}}}{n_{\text{S}}} \quad (4.1)$$

mit S_{Cu} : spezifische Cu-Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

m_{Kat} : Katalysatormasse in g

n_{S} : Oberflächendichte der Cu-Atome ($1,46 \cdot 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{m}^{-2}$ [71])

und der Gesamtanzahl der Cu-Atome

$$N_{\text{T}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot N_{\text{A}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (4.2)$$

mit m_{Cu} : Cu-Masse in g

M_{Cu} : Molmasse von Cu in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

N_{A} : Avogadro-Konstante in $\text{Atome} \cdot \text{mol}^{-1}$

berechnet. Es gilt:

$$D_{\text{Cu}} = \frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{T}}} \quad (4.3)$$

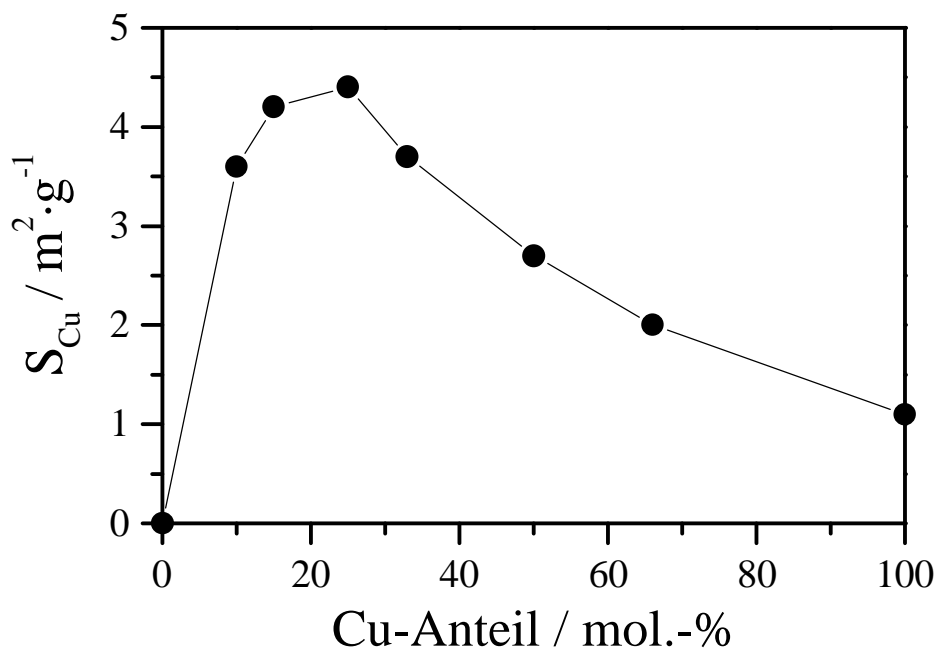


Abb. 4.3: Spezifische Kupferoberfläche der Cu/ZnO-Katalysatoren als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils

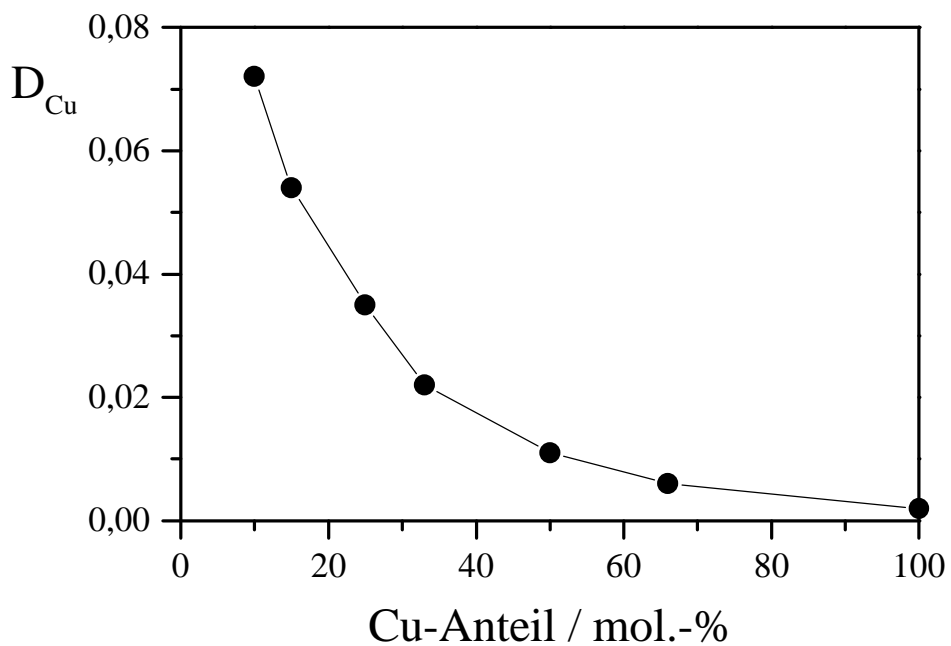


Abb. 4.4: Dispersion des Kupfers der Cu/ZnO-Katalysatoren als Funktion des Cu-Stoffmengenanteils

Die Zugabe von ZnO ermöglicht eine Erhöhung der Dispersion des Kupfers und somit eine Vergrößerung der spezifischen Cu-Oberfläche mit abnehmendem Cu-Stoffmengenanteil bis zu einem Cu-Anteil von 25 mol.-%. Bei einem kleineren Cu-Stoffmengenanteil ist dann bei maximal erreichbarer Dispersion des Kupfers unter diesen Herstellungsbedingungen die vorhandene Kupfermenge zu gering, um eine weitere Vergrößerung der spezifischen Cu-Oberfläche zu ermöglichen.

Es scheint, daß ein geringer Zn-Stoffmengenanteil einen negativen Einfluß auf den Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz hat, während bei einem großen Zn-Stoffmengenanteil insbesondere bei hohem Druck eine Erhöhung der Aktivität beobachtet werden kann. Zwischen Aktivität und spezifischer Cu-Oberfläche ist kein linearer Zusammenhang zu sehen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß es sich um die spezifische Cu-Oberfläche des frisch hergestellten Katalysators handelt. Eine Veränderung der spezifischen Cu-Oberfläche während der Reaktion kann nicht ausgeschlossen werden (vergleiche Kapitel 6.1). Man kann annehmen, daß die hohe Aktivität bei den Katalysatoren mit hohem Zn-Stoffmengenanteil nicht alleine auf deren große spezifische Cu-Oberfläche zurückzuführen ist. Große spezifische Cu-Oberfläche und große Gesamtoberfläche bzw. ZnO-Oberfläche sind für einen hohen Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz notwendig. Dieses Ergebnis gibt Anlaß zum Vergleich mit Ergebnissen, die bei der Flüssigphasenhydrierung [35] und Gasphasenhydrierung [43] von Maleinsäureanhydrid erzielt wurden. In beiden Arbeiten konnte durch Zugabe von ZnO zu Cu-Katalysatoren die Aktivität bezüglich der Hydrierung des Zwischenproduktes Bernsteinsäureanhydrid erhöht werden. Es wurde gezeigt [35], daß Bernsteinsäureanhydrid außer an Cu sehr gut an ZnO adsorbiert. Bei einem Katalysator, der eine Kombination aus großer Cu-Oberfläche und Gesamtoberfläche bzw. ZnO-Oberfläche besitzt, sorbieren Zwischenprodukte (Bernsteinsäureanhydrid oder Bernsteinsäuredimethylester) möglicherweise bevorzugt auf ZnO, während freie aktive Cu-Oberfläche, an der die Reaktionen ablaufen, zur Verfügung steht.

Die aktivsten Cu/ZnO-Katalysatoren für die Hydrierung von Maleinsäuredimethylester weisen einen Cu-Anteil von 10 bis 20 mol.-% auf. Für die weiteren Versuche wurde der Katalysator mit einem Cu-Stoffmengenanteil von 15 mol.-% (Katalysator-Bez. pH2-7) ausgewählt.

Einlaufverhalten, Reproduzierbarkeit und Standzeit der Katalysatoren

Unabhängig von Katalysatorzusammensetzung und Herstellungsbedingungen konnte ein Einlaufen in den stationären Zustand, das bis zu 18 h andauerte, beobachtet werden. In Abbildung 4.5 ist als Beispiel die Einlaufphase bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester an einem Cu-Katalysator mit einem Cu-Stoffmengenanteil von 50 mol.-% dargestellt. Einge-

zeichnet sind die molaren Stoffmengenanteile (x_i) als Funktion der Zeit. Die zum Zeitpunkt $t = 0$ erhaltene Produktverteilung entspricht der Gasphasenzusammensetzung am Reaktorausgang, nachdem der frische Katalysator ca. eine Minute vom Reaktantengemisch überströmt wurde.

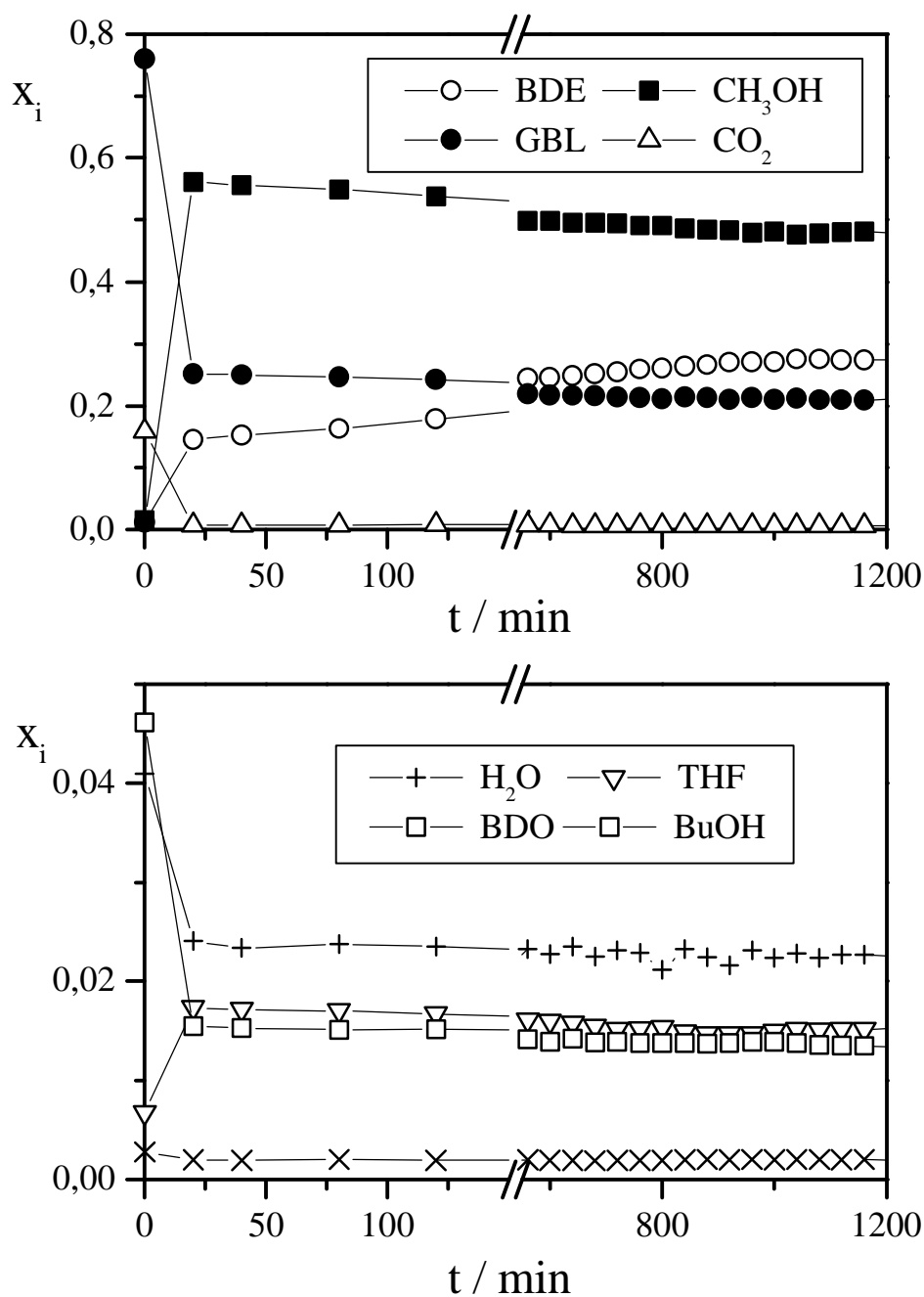


Abb. 4.5: Einlaufphase bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester
 ($\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{MDE}} = 25$, $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 15\text{bar}$, $t_{\text{mv}} = 8,36 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$ Kat.: 50 mol.-% Cu)

Zu diesem Zeitpunkt werden nur 75 % der in den Reaktor eintretenden Kohlenstoffmenge am Reaktorausgang detektiert. Im weiteren Verlauf der Messung wurde im Intervall von 20 min die Produktverteilung am Reaktorausgang ermittelt. Ab $t = 20$ min ist die Kohlenstoffbilanz Y_C auf ± 4 % erfüllt.

Betrachtet man nun den Verlauf der molaren Stoffmengenanteile, so werden zu Beginn der Messung Maleinsäuredimethylester und das Folgeprodukt Bernsteinsäuredimethylester vollständig umgesetzt. Detektiert werden zunächst γ -Butyrolacton als Hauptprodukt, Kohlendioxid und 1,4-Butandiol. Es liegen nur geringe Mengen an Methanol und Tetrahydrofuran vor. Nach 20 min zeichnet sich dann die spätere Gasphasenzusammensetzung ab. Bernsteinsäuredimethylester wird nicht mehr vollständig umgesetzt. Der Anteil an Kohlendioxid wird verschwindend gering. Im weiteren Verlauf ändert sich die Produktverteilung nur aufgrund des abnehmenden Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes. Es werden für diesen Katalysator nach ca. 16 h stationäre Werte erhalten.

Diese Einlaufphase wird nicht nur am frischen Katalysator beobachtet. Katalysatoren, die für mehrere Stunden mit reinem Wasserstoff überströmt werden, zeigen ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägtes Einlaufverhalten. Ist die Einlaufphase abgeschlossen, tritt über mehrere Stunden keine Desaktivierung auf. Über die maximale Standzeit kann keine Aussage getroffen werden. Der Katalysator pH2-7, der bei reaktionskinetischen Messungen eingesetzt wurde, zeigte jedoch nach vier Wochen Messung, bei denen er im Wechsel 18 h mit dem Reaktantengemisch und anschließend 6 h mit reinem Wasserstoff überströmt wurde, im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Aktivität im stationären Zustand bei gleichen Reaktionsbedingungen wie zu Beginn der Meßreihe.

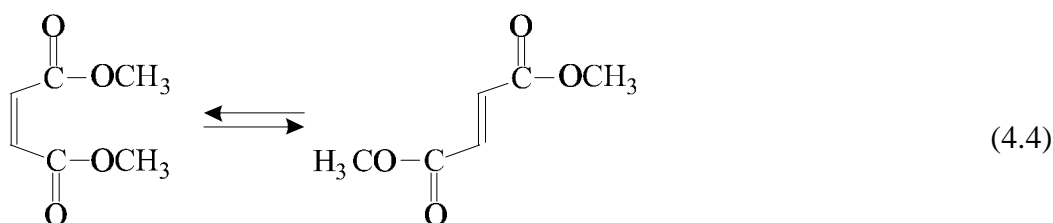
Katalysatoren, die unter gleichen Bedingungen hergestellt werden und sich in ihrer Zusammensetzung nicht unterscheiden, zeigen in ihrer Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester bei identischen Reaktionsbedingungen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Es ergeben sich maximale Abweichungen des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes von ± 5 %.

4.2 Hydrierung von Maleinsäuredimethylester

4.2.1 Produktverteilung

Zur Bestimmung der Produktverteilung bei der Hydrierung des Maleinsäuredimethylesters wurden systematische Messungen bei einer Reaktortemperatur von 240 °C, einem Reaktordruck von 10 bar und einem molaren Verhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäuredimethylester von 60 durchgeführt. Zur Erzielung unterschiedlicher Umsätze wurde der Gesamtvolumenstrom bei zwei verschiedenen Katalysatoreinwaagen (0,6 und 8 g) zwischen 50 und 2000 cm³·min⁻¹ (STP) variiert. Messungen bei unterschiedlichem Volumenstrom aber gleicher Verweilzeit ergaben identische Ergebnisse. Durch Verdünnung des Katalysators mit Glasbruch im Volumenverhältnis 1:1 konnte die maximale Temperaturerhöhung im Reaktor auf 5 K begrenzt werden. Betrachtet wird zunächst der Bereich kleiner Verweilzeiten. Abbildung 4.6 zeigt die Produktverteilung als Funktion der modifizierten Verweilzeit t_{mV} .

Der Stoffmengenanteil des Maleinsäuredimethylesters nimmt mit steigender Verweilzeit sehr rasch ab, wobei der Ester nicht vollständig zu Bernsteinsäuredimethylester umgesetzt wird, sondern zunächst zu einem geringen Anteil zu Fumarsäuredimethylester isomerisiert.



Bereits nach einer Verweilzeit von ca. $t_{mV} = 0,5 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ werden beide ungesättigten Verbindungen vollständig zu Bernsteinsäuredimethylester umgesetzt. Noch während Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester vorliegen, werden Methanol und γ -Butyrolacton gebildet. Auch Wasser, Tetrahydrofuran und Kohlendioxid können schon bei kleinen Verweilzeiten im Produktstrom nachgewiesen werden.

In Abbildung 4.7 ist die Produktverteilung als Funktion der modifizierten Verweilzeit bis zum vollständigen Umsatz des Bernsteinsäuredimethylesters dargestellt. Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester werden zur besseren Übersicht nicht mehr eingezeichnet. Das Zwischenprodukt Bernsteinsäuredimethylester reagiert unter den gewählten Reaktionsbedingungen vorwiegend zu Methanol und γ -Butyrolacton und wird ab einer Verweilzeit von $t_{mV} = 26 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ vollständig umgesetzt.

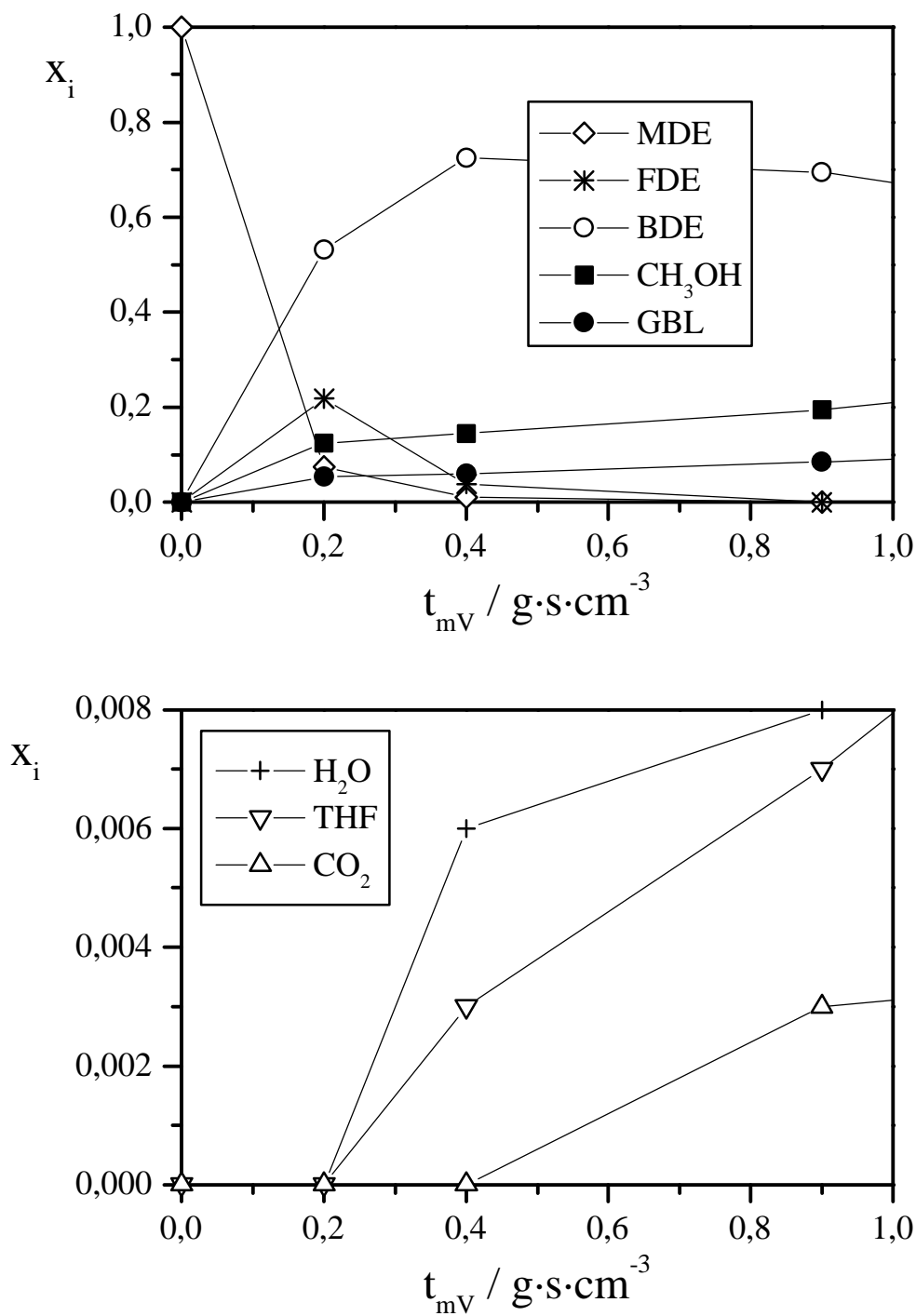


Abb. 4.6: Produktverteilung bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{MDE}} = 60$, $p = 10$ bar, $T = 240$ °C)

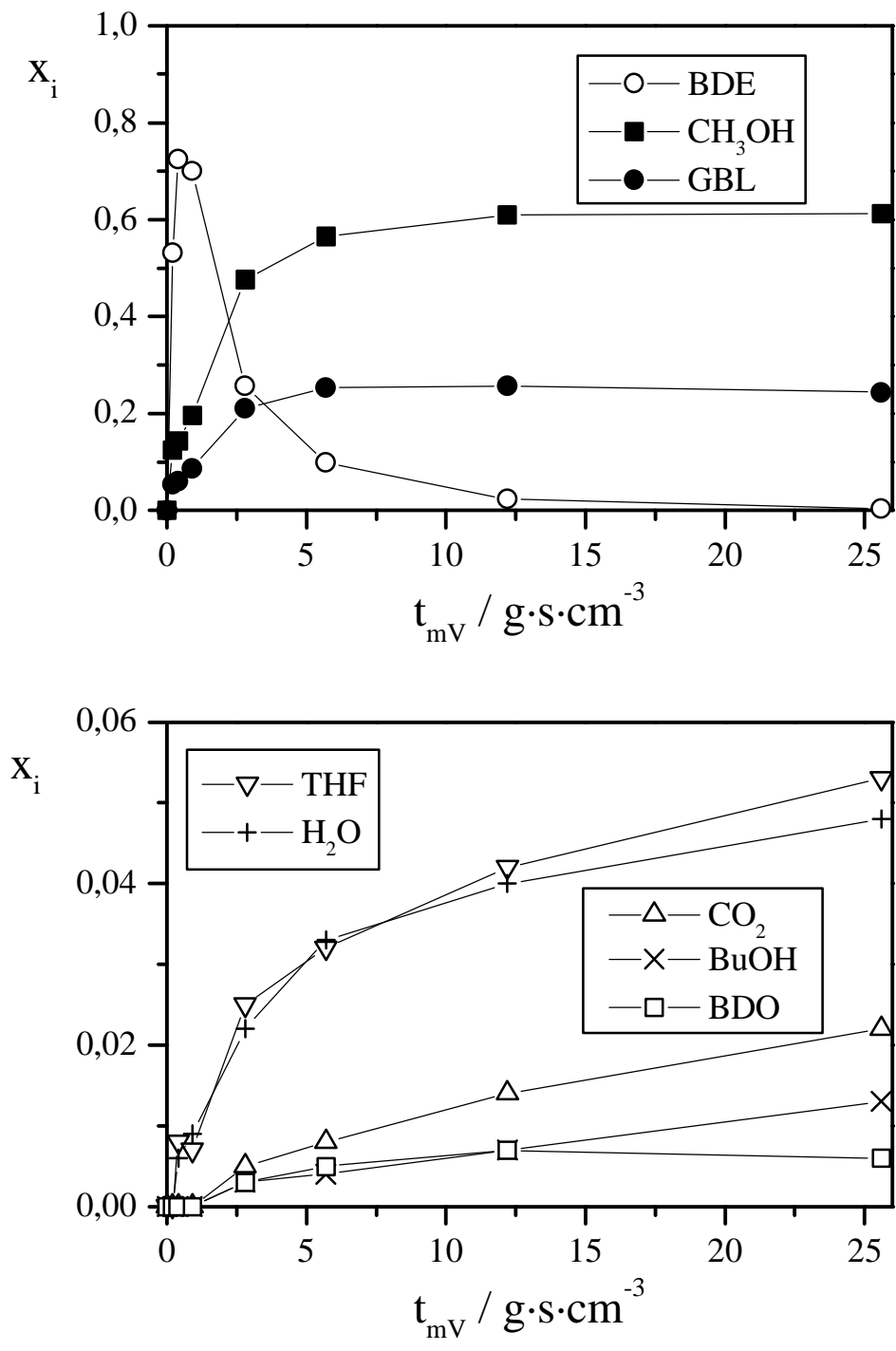


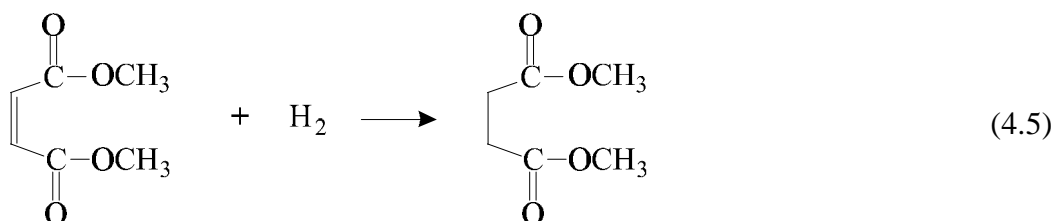
Abb. 4.7: Produktverteilung bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{MDE}} = 60$, $p = 10 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Stoffmengenanteile von Methanol und γ -Butyrolacton laufen asymptotisch gegen einen maximalen Wert. Da weitere Produkte gebildet werden, ist das Verhältnis der Stoffmengenanteile von Methanol und γ -Butyrolacton etwas höher, als es auf Grund der stöchiometrischen Reaktion von Bernsteinsäuredimethylester mit Wasserstoff zu erwarten wäre. Einen vergleichbaren Verlauf zeigt der Stoffmengenanteil von 1,4-Butandiol, wobei 1,4-Butandiol unter diesen Reaktionsbedingungen das Produkt mit dem geringsten Stoffmengenanteil ist.

Die Nebenprodukte Wasser und Tetrahydrofuran werden im Stoffmengen-Verhältnis von etwa 1 zu 1 gebildet und nehmen mit steigender Verweilzeit stetig zu. Einen ähnlichen Verlauf hat das unerwünschte Nebenprodukt Kohlendioxid. Kohlendioxid wird hauptsächlich bei sehr großen Verweilzeiten aus Methanol und Wasser [44, 68] gebildet. Das Nebenprodukt n-Butanol entsteht in sehr geringen Mengen.

4.2.2 Vergleich der Hydrierung von Malein- und Bernsteinsäuredimethylester

Bei der Betrachtung der Produktverteilung hat sich gezeigt, daß die ungesättigten Ester bereits bei sehr kleinen Verweilzeiten vollständig zu Bernsteinsäuredimethylester umgesetzt werden.



Die Reaktion des ungesättigten Esters nach Gleichung 4.5 mit Wasserstoff zu Bernsteinsäuredimethylester ist eine stark exotherme Reaktion. Dies verdeutlicht Abbildung 4.8, in der der Temperaturverlauf als Funktion der Katalysatorschütthöhe 1 bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester dargestellt ist.

Erst die Verdünnung des Katalysators im Volumenverhältnis 1 zu 1 mit Glasbruch der gleichen Partikelgrößenfraktion führt zu dieser nahezu isothermen Reaktionsführung bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester. Ohne Verdünnung erhielt man im Gegensatz zu Abbildung 4.8 eine maximale Temperatur in der Katalysatorschüttung von $T \approx 248 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei der Hydrierung von Bernsteinsäuredimethylester wäre eine Verdünnung nicht notwendig gewesen.

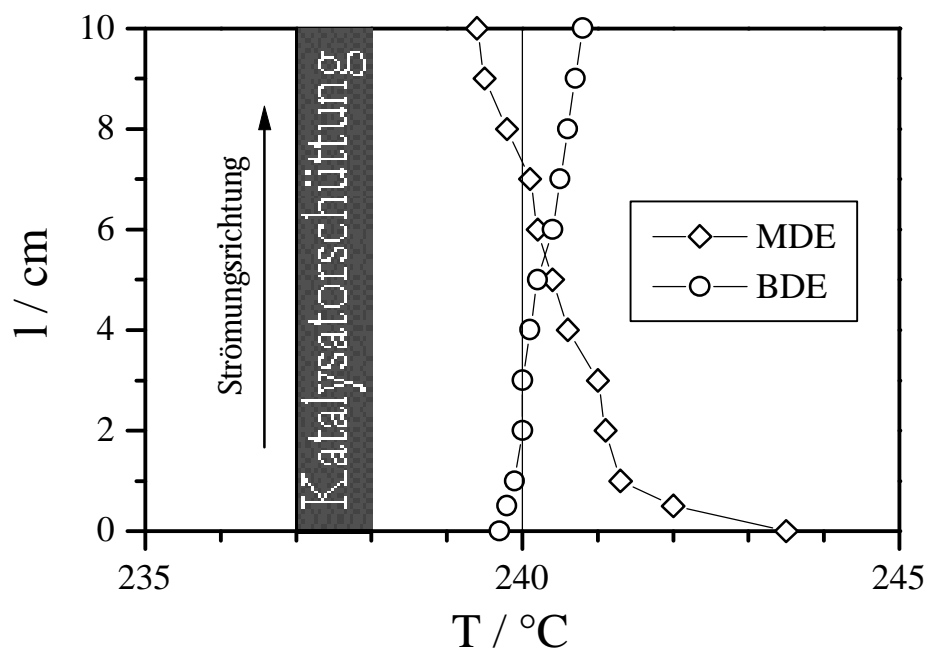


Abb. 4.8: Vergleich des Temperaturverlaufs über der maximalen Katalysatorschütthöhe bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{Ester}} = 60$, $p = 10$ bar, $T = 240$ °C, $t_{\text{mV}} = 12,2$ g \times cm $^{-3}$)

Inwieweit die Sättigung der Doppelbindung Einfluß auf Aktivität und Produktverteilung hat, wird im folgenden gezeigt. Hierzu wurden bei gleichen Reaktionsbedingungen ($T = 240$ °C, $p = 10$ bar, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{Ester}} = 60$) und unter Verwendung des gleichen Katalysators pH2-7 Maleinsäuredimethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff eingesetzt. In Abbildung 4.9 ist für beide Ausgangsstoffe der Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit abgebildet. Mit Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff wird im Vergleich zum Einsatz von Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff zur vollständigen Umsetzung des letztgenannten Esters eine doppelt so große Verweilzeit t_{mV} benötigt.

Die Wahl des Ausgangsstoffes hat starken Einfluß auf den Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz, aber nicht auf die Produktverteilung. Dies zeigt Abbildung 4.10, in der die Selektivitäten bezüglich der Hauptprodukte Methanol, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran eingezeichnet sind. Der Verlauf der Selektivitäten als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes ist für Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff (offene Symbole) deckungsgleich mit dem Verlauf für Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff (geschlossene Symbole).

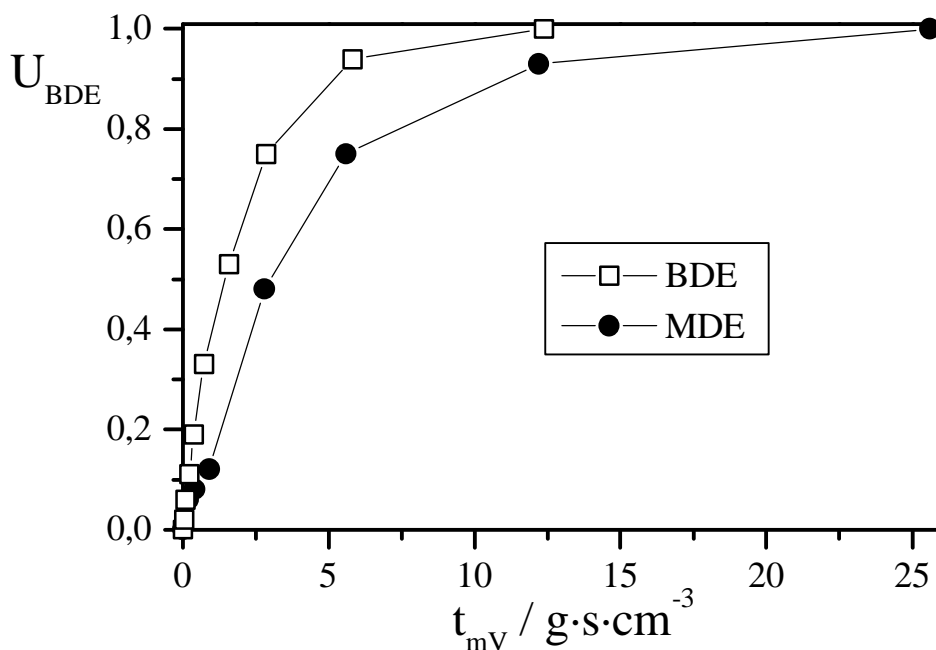


Abb. 4.9: Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz als Funktion der modifizierten Verweilzeit (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{Ester}} = 60$, $p = 10 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$)

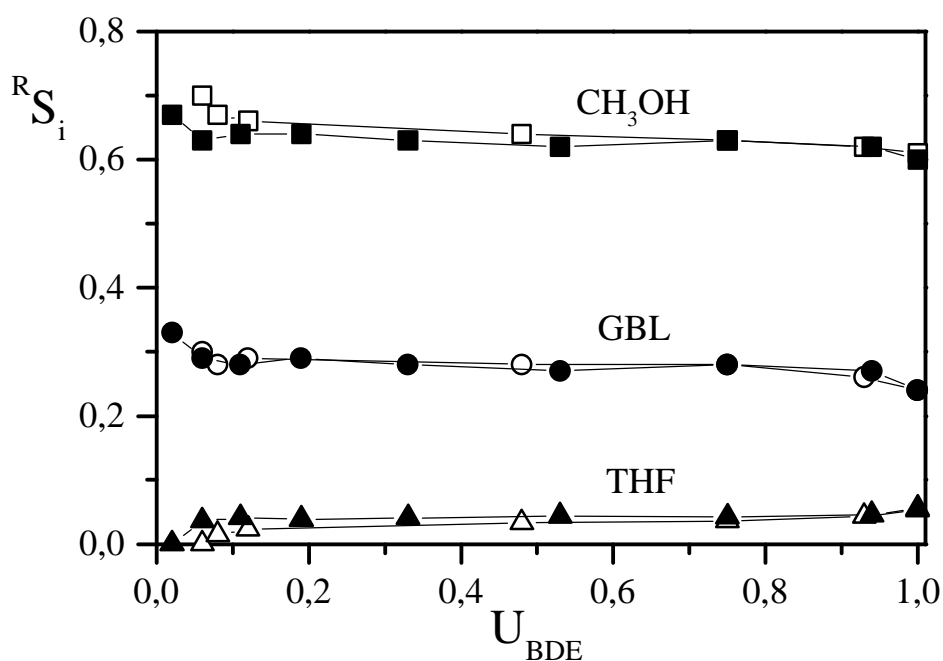


Abb. 4.10: Selektivität als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz beim Einsatz von Maleinsäuredimethylester (geschlossene Symbole) bzw. Bernsteinsäuredimethylester (offene Symbole) (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{Ester}} = 60$, $p = 10 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.2.3 Einfluß von Reaktordruck und -temperatur

Bisher wurden Messungen vorgestellt, die bei einem Reaktordruck von 10 bar durchgeführt wurden. Die Ergebnisse zeigen, daß der Stoffmengenanteil von 1,4-Butandiol im Produktstrom unter diesen Reaktionsbedingungen sehr gering ist.

Aufgrund der Tatsache, daß die Bildung von 1,4-Butandiol bevorzugt bei hohem Druck und tiefer Temperatur abläuft [20, 47, 61], wurde nun die Gasphasenhydrierung des Maleinsäuredimethylesters bei verschiedenen Reaktordrücken (bis zu 35 bar) durchgeführt. Temperatur und Reaktantenstoffmengenverhältnis wurden beibehalten.

Der bei einer modifizierten Verweilzeit von $t_{mV,0} = 0,96 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ und unterschiedlichen Reaktordrücken ermittelte Bernstein säuredimethylester-Umsatz steigt mit dem Reaktordruck an (Abbildung 4.11).

Die Produktverteilung bei fast vollständigem Bernstein säuredimethylester-Umsatz (Tabelle 4.1) zeigt, daß die Bildung von Methanol, Tetrahydrofuran und Wasser nahezu unabhängig vom Reaktordruck erfolgt. Der Stoffmengenanteil der unerwünschten Nebenprodukte n-But-anol und Kohlendioxid steigt mit abnehmendem Reaktordruck geringfügig an.

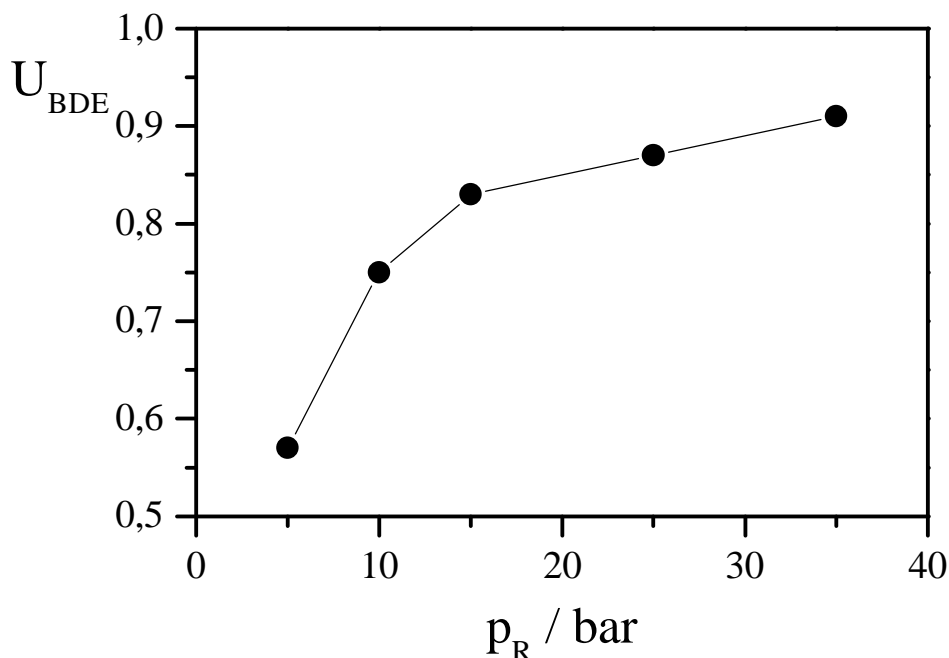


Abb. 4.11: Bernstein säuredimethylester-Umsatz als Funktion des Druckes
($\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 60$, $T = 240^\circ\text{C}$, $t_{mV,0} = 0,96 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Tab. 4.1: Produktverteilung bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester bei verschiedenen Reaktordrücken und Reaktortemperaturen (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 60$)

p / bar	5	10	15	25	35	25	35
T / °C	240	240	240	240	240	220	220
$t_{mV,0} / g \cdot s \cdot cm^{-3}$	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	0,5
U_{BDE}	0,95	0,99	0,99	1,00	1,00	0,92	0,54
x_{BDO}	0,002	0,006	0,017	0,040	0,073	0,030	0,018
x_{GBL}	0,268	0,243	0,235	0,207	0,183	0,192	0,125
x_{THF}	0,036	0,053	0,047	0,049	0,049	0,040	0,018
x_{H_2O}	0,035	0,048	0,043	0,045	0,049	0,041	0,023
x_{MeOH}	0,601	0,612	0,634	0,638	0,617	0,652	0,637
x_{BuOH}	0,014	0,013	0,007	0,008	0,009	0,002	0
x_{CO_2}	0,028	0,022	0,015	0,013	0,020	0,010	0
Y_C	0,98	0,97	0,97	0,96	0,94	0,83	0,72

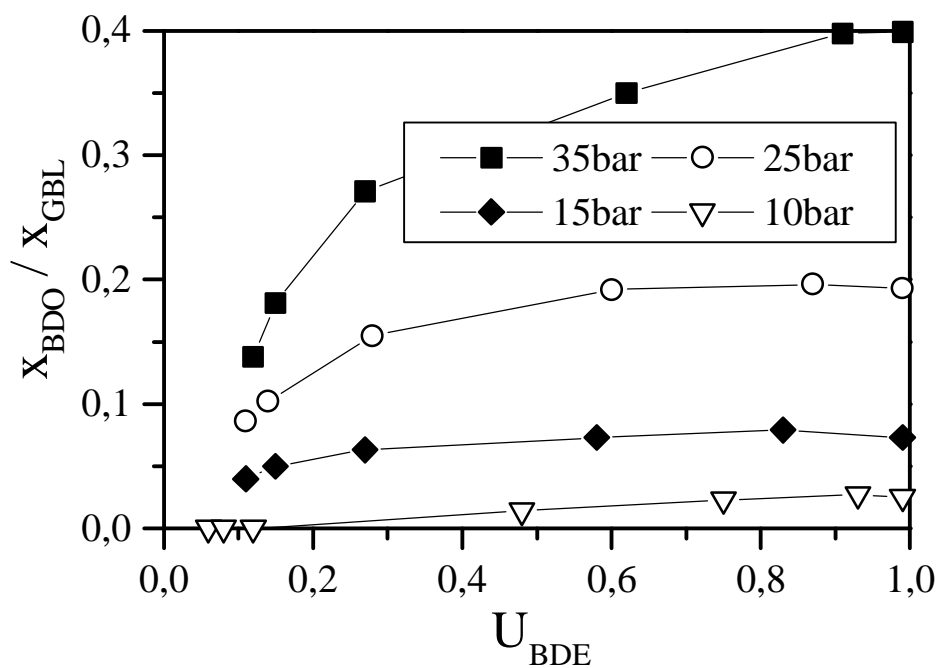


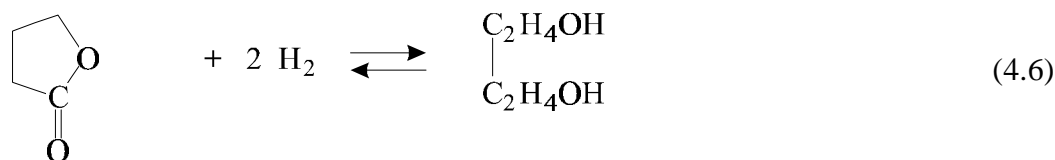
Abb. 4.12: Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes und Reaktordruckes (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 60$, $T = 240^\circ C$)

Einen wesentlich größeren Einfluß hat der Reaktordruck auf das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton. Dabei ist eindeutig zu erkennen, daß sich das Verhältnis mit steigendem Reaktordruck zu Gunsten von 1,4-Butandiol verschiebt. Das Stoffmengenverhältnis dieser beiden Komponenten steigt zunächst mit zunehmendem Umsatz an und läuft dann schließlich in einen konstanten Wert ein (Abbildung 4.12). Dieser Verlauf ist für alle Reaktordrücke ähnlich und wird mit steigendem Reaktordruck immer stärker ausgeprägt.

Die Ergebnisse bestätigen, daß die Bildung von 1,4-Butandiol mit steigendem Reaktordruck begünstigt wird, und man kann vermuten, daß das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton bei hinreichend hoher Verweilzeit im Reaktor allein durch die Lage des partiellen thermodynamischen Gleichgewichtes festgelegt ist.

Nach der Bestimmung des Druckeinflusses sollte auch der Einfluß der Temperatur auf Aktivität und Selektivität untersucht werden. So wurde zunächst bei Reaktordrücken von 25 und 35 bar eine Temperatur von 220 °C bei ansonsten konstant gehaltenen Bedingungen gewählt.

Aufgrund der Vermutung, daß das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton bei hinreichend großer Verweilzeit von der Lage des Gleichgewichtes der exothermen Reaktion (Gleichung 4.6) [61] abhängt, wurde eine Zunahme des Stoffmengenverhältnisses mit abnehmender Reaktortemperatur erwartet.



Jedoch zeigten die Ergebnisse, daß der Stoffmengenanteil von 1,4-Butandiol mit abnehmender Reaktortemperatur kleiner wurde, und zudem die Kohlenstoffbilanz, anders als bei den bei 240 °C durchgeführten Messungen, nicht mehr erfüllt war (Tabelle 4.1). Das Kohlenstoffdefizit war um so größer, je höher der Reaktordruck und je tiefer die Reaktortemperatur gewählt wurde. Dieser kontinuierliche Verlust an Kohlenstoff, der im übrigen die Einstellung eines stationären Zustandes bei den Messungen nicht behinderte, war bedingt durch die Bildung eines Polymers, das sich in der Katalysatorschüttung, im kühleren Bereich des Reaktors und in den abführenden Leitungen in fester Form abscheidete.

Das Polymer konnte bezüglich seiner Zusammensetzung nicht analysiert werden, jedoch sprechen die vorliegende Befunde dafür, daß es sich um das Produkt einer Reaktion zwischen 1,4-Butandiol und Maleinsäuredimethylester, Fumarsäuredimethylester oder Bernsteinsäuredimethylester handelt. Dies würde erklären, daß bei den Messungen bei 220 °C überraschend geringe Stoffmengenanteile an Butandiol beobachtet wurden, und verständlich machen, daß die

Kohlenstoffbilanz um so besser erfüllt ist, je weniger 1,4-Butandiol im Produktgemisch enthalten ist. Ein weiterer Hinweis, daß es sich bei dem Polymer um ein Produkt aus Diester und 1,4-Butandiol handelt, ist in der Literatur zu finden. Kouba und Snyder [40] konnten bei der Hydrierung von Bernsteinsäuredimethylester Polyester im Produktgemisch finden, der durch Umesterung der genannten Komponenten gebildet wurde.

Andere Gründe für das große Kohlenstoffdefizit bei tiefen Temperaturen sind unwahrscheinlich. Polykondensation kann ausgeschlossen werden, da hierfür zu wenig Wasser im Produktgemisch enthalten ist.

Tab. 4.2: *Maximaler Partialdruck der hochsiedenden Komponenten bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester und ihr Dampfdruck bei $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$*

Substanz	$p_{p, \max}$ / mbar	$p_{220^{\circ}\text{C}}$ / mbar
Maleinsäuredimethylester [72]	573	>1013
Bernsteinsäuredimethylester [72]	573	>1013
γ -Butyrolacton [14]	426	1443
1,4-Butandiol [73]	117	700

Ferner zeigt Tabelle 4.2, daß die maximalen Partialdrücke der hochsiedenden Komponenten während der Gasphasenhydrierung stets deutlich unter ihrem Dampfdruck bei der entsprechenden Temperatur lagen, und somit eine Kondensation dieser Komponenten ausgeschlossen werden kann (vergleiche Anhang 9.5).

4.3 Messungen mit γ -Butyrolacton oder 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff

Die Messungen mit γ -Butyrolacton bzw. 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff wurden unter den in Tabelle 4.3 aufgeführten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Im Gegensatz zur Hydrierung von Maleinsäuredimethylester war hier nach Beendigung der Einlaufphase bei jeder Messung, auch bei hohem Druck und tiefer Temperatur, die Kohlenstoffbilanz erfüllt, und es wurde keine Polymerbildung beobachtet. Dies spricht ebenfalls dafür, daß das Polymer aus 1,4-Butandiol und Maleinsäuredimethylester, Fumarsäuredimethylester oder Bernsteinsäuredimethylester gebildet wird.

Tab. 4.3: Bedingungen bei den Messungen mit γ -Butyrolacton bzw. 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff

Reaktortemperatur	T_R	200 - 240 °C
Reaktordruck	p_R	25; 35 bar
Masse der Katalysatorschüttung	m_{Kat}	8 g
H_2 -Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{H_2}	50 - 2000 $cm^3 \cdot min^{-1}$
N_2 -Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{N_2}	0,7 - 26 $cm^3 \cdot min^{-1}$
Stoffmengenverhältnis der Reaktanten	$\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.*}$	90
Kohlenstoffbilanz	Y_C	1 ± 3 %

* Ausg. =Ausgangsstoff

Der maximal dosierbare Massenstrom von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton war geringer als für die Diester. Daher mußte für diese Messungen ein höheres molares Verhältnis von Wasserstoff zu Ausgangsstoff gewählt werden.

Einlaufverhalten

Bei den Messungen wurden ähnlich wie bei der Hydrierung der Ester erst nach mehreren Stunden stationäre Werte für den Stoffmengenanteil der Komponenten erhalten. Dieses Einlaufverhalten variierte abhängig von der Wahl des Ausgangsstoffes und der gewählten modifizierten Verweilzeit. In Abbildung 4.13 ist die Produktverteilung sowie die Kohlenstoffbilanz vom Zeitpunkt $t = 0$, d.h. der Katalysator wurde ca. 1 min vom Reaktantengemisch überströmt, bis zum Erreichen von stationären Werten bei einem Reaktordruck von 35 bar und einer Reaktortemperatur von 220 °C dargestellt.

Betrachtet man zunächst die Messungen, die bei einer modifizierten Verweilzeit von $10,2 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ durchgeführt wurden, so werden zum Zeitpunkt $t = 0$ unabhängig vom Ausgangsstoff ca. 80 % der in den Reaktor eintretenden Kohlenstoffmenge am Reaktorausgang detektiert. Nach ca. 50 min ist nur noch ein geringes Kohlenstoffdefizit festzustellen. Dieser Effekt wird durch Vergrößern der modifizierten Verweilzeit verstärkt. So werden bei einer modifizierten Verweilzeit von $61,5 \text{ g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$ für den Ausgangsstoff γ -Butyrolacton nur 30 % und für den Ausgangsstoff 1,4-Butandiol nur 13 % der am Reaktorausgang zu erwartenden Kohlenstoffmenge nachgewiesen. Erst nach ca. 100 min ist die Kohlenstoffbilanz erfüllt. Bei dieser großen modifizierten Verweilzeit unterscheidet sich die Produktverteilung während den ersten 50 min für 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff und während den ersten 80 min für γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff von der Produktverteilung des stationären Zustandes.

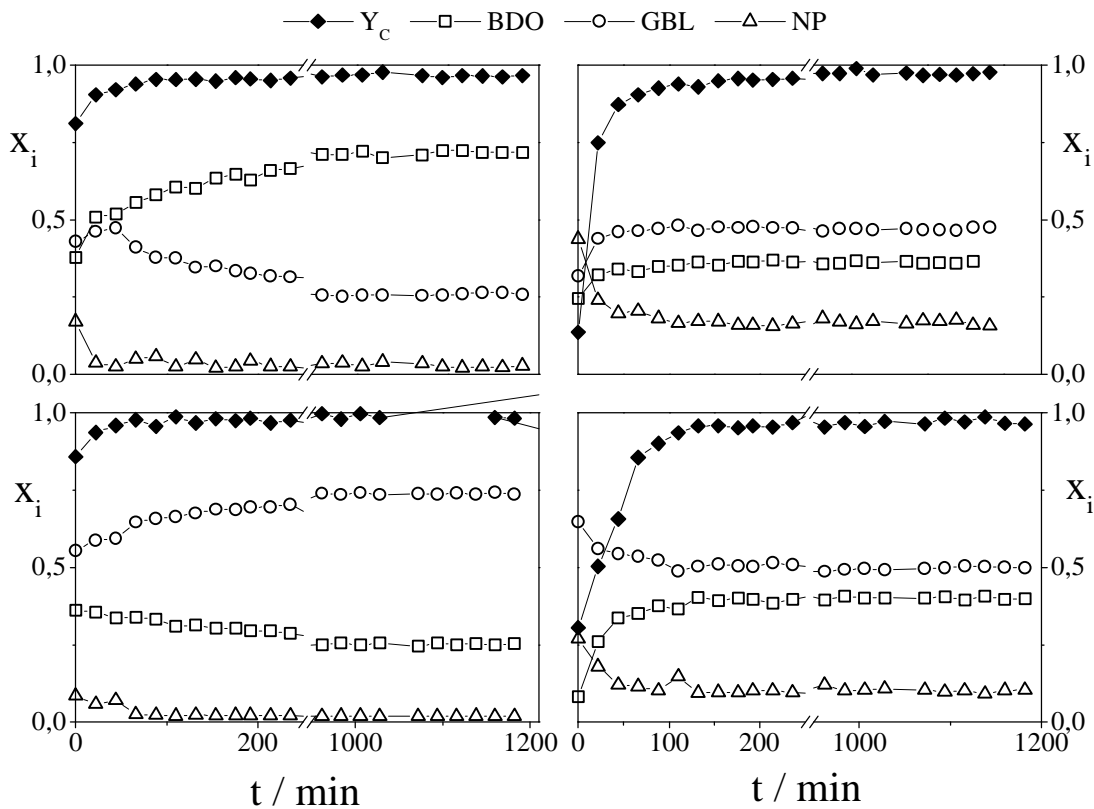


Abb 4.13: Stoffmengenanteile und Kohlenstoffbilanz als Funktion der Zeit für 1,4-Butandiol (oben) und γ -Butyrolacton (unten) als Ausgangsstoff ($\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.} = 90$, $p = 35$ bar, $T = 220$ °C, $t_{mV} = 10,2$ g*s*cm⁻³ (links) und $t_{mV} = 61,5$ g*s*cm⁻³ (rechts), $m_{Kat} = 8$ g)

Betrachtet man den Verlauf der Produktverteilung bei der kleinen Verweilzeit, so vergehen hier mehr als 200 min, bis die Produktverteilung annähernd der stationären Phase entspricht. Das Verhalten ist hier für 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff ausgeprägter als für γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff. Auch bei den Messungen bei kleiner Verweilzeit werden zu Beginn große Stoffmengenanteile der Nebenprodukte Tetrahydrofuran, Wasser und n-Butanol ermittelt. Kohlendioxid wird nicht detektiert. Dieses Ergebnis stützt die Annahme, daß Kohlendioxid aus Methanol und Wasser gebildet wird.

Da bei fast allen Messungen unabhängig vom Ausgangsstoff der Stoffmengenanteil von 1,4-Butandiol zu Beginn sehr gering ist und zu diesem Zeitpunkt die Kohlenstoffbilanz nicht erfüllt ist, liegt die Vermutung nahe, daß sich diese Komponente am Katalysator anreichert. Dies kann auf eine hohe Sorptionsfähigkeit des Katalysators bezüglich 1,4-Butandiol zurückzuführen sein, wobei auch Kapillarkondensation nicht ausgeschlossen werden kann.

4.3.1 Vergleich der Messungen mit γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol als Ausgangsstoffe

Abbildung 4.14 zeigt die Reaktantenkonzentration während des Einsatzes von γ -Butyrolacton (offene Symbole) bzw. 1,4-Butandiol (geschlossene Symbole) als Ausgangsstoffe bei 220°C und 35 bar als Funktion der modifizierten Verweilzeit.

Betrachtet werden zunächst die geschlossenen Symbole, die für die Messung mit 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff stehen. Der Stoffmengenanteil des Ausgangsstoffes 1,4-Butandiol nimmt mit steigender modifizierter Verweilzeit ab, während der des Hauptproduktes γ -Butyrolacton in gleichem Maße zunimmt. Ab einer modifizierten Verweilzeit von ca. 40 $\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist das Stoffmengenverhältnis dieser beiden Komponenten konstant. Beide Komponenten nehmen mit steigender modifizierter Verweilzeit aufgrund der Bildung der nicht dargestellten Nebenprodukte leicht ab.

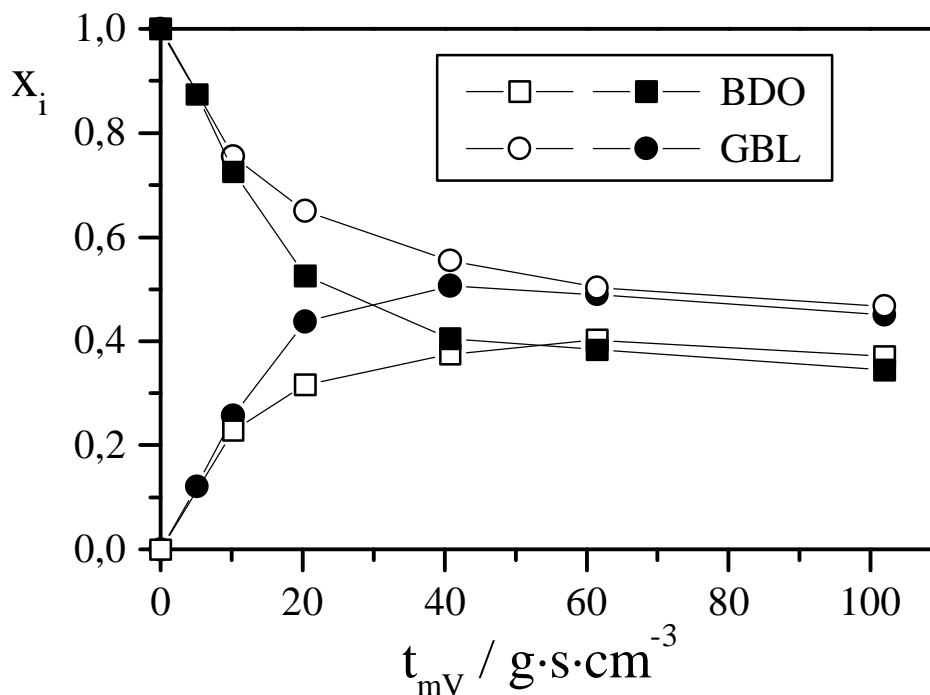


Abb. 4.14: Stoffmengenanteil als Funktion der modifizierten Verweilzeit für Messungen mit γ -Butyrolacton (offene Symbole) bzw. 1,4-Butandiol (geschlossene Symbole) (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.} = 90$, $p = 35 \text{ bar}$, $T = 220 \text{ °C}$)

Betrachtet man nun die Messung mit γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff (offene Symbole), so beobachtet man einen ähnlichen Verlauf des Stoffmengenanteils des Ausgangsstoffes und Pro-

duktes mit dem Unterschied, daß das konstante Stoffmengenverhältnis der beiden Komponenten erst nach einer höheren modifizierten Verweilzeit erreicht wird.

Die Ergebnisse zeigen, daß unabhängig vom Ausgangsstoff ab einer hinreichend hohen modifizierten Verweilzeit die Stoffmengenanteile von 1,4-Butandiol bzw. γ -Butyrolacton nahezu gleiche Werte annehmen und daß das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton sich dann mit steigender modifizierter Verweilzeit nicht mehr ändert. In diesem Bereich ergeben sich die Stoffmengenanteile der beiden Komponenten im Produktstrom offenbar aufgrund der Lage des partiellen thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton.

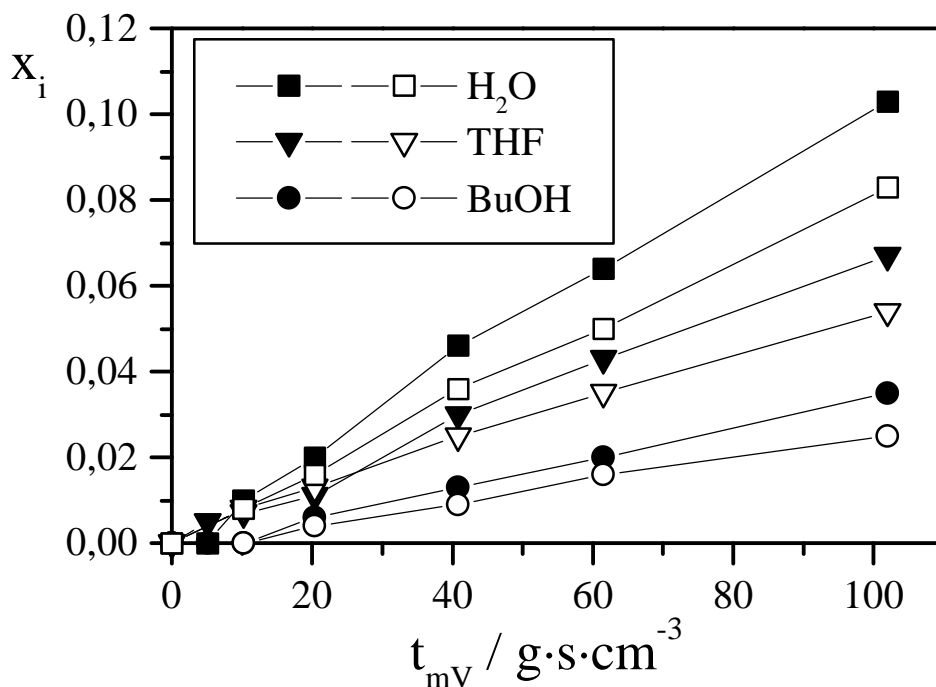


Abb. 4.15: Stoffmengenanteil der Nebenprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit für Messungen mit 1,4-Butandiol (geschlossene Symbole) und γ -Butyrolacton (offene Symbole) (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.} = 90$, $p = 35 \text{ bar}$, $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$)

Unabhängig vom Ausgangsstoff werden als Nebenprodukte Wasser, Tetrahydrofuran und n-Butanol beobachtet. Kohlendioxid konnte bei diesen Messungen nicht im Produktstrom nachgewiesen werden. In Abbildung 4.15 sind die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte als Funktion der modifizierten Verweilzeit dargestellt. Die Konzentration der Nebenprodukte nimmt mit

steigender Verweilzeit zu, und die Summe der Stoffmengenanteile von Tetrahydrofuran und n-Butanol entspricht dem Stoffmengenanteil des Wassers.

Beim Einsatz von 1,4-Butandiol werden höhere Konzentrationen der Nebenprodukte nachgewiesen im Vergleich zu γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff.

4.3.2 Einfluß von Reaktordruck und -temperatur

Es wurde nun eine Serie von Versuchen im Temperaturbereich von 200 - 240°C und einem Reaktordruck von 25 bzw. 35 bar durchgeführt.

In Abbildung 4.16 ist das normierte Stoffmengenverhältnis

$$A_n = \frac{x_{\text{BDO}}/x_{\text{GBL}}}{\left(x_{\text{BDO}}/x_{\text{GBL}}\right)_{\text{max}}} \quad (4.7)$$

von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton als Funktion der modifizierten Verweilzeit $t_{mV,0}$ aufgetragen. Bei dieser Darstellung soll zunächst gezeigt werden, daß ab einer hinreichend hohen Verweilzeit das Stoffmengenverhältnis zwischen den beiden Spezies zeitunabhängig wird.

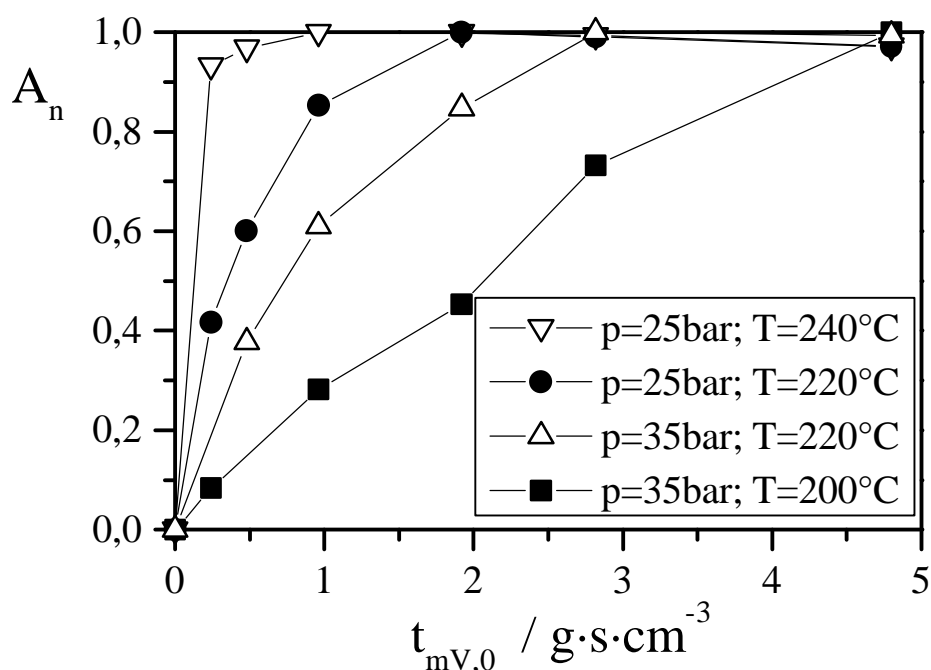


Abb. 4.16: Normiertes Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton als Funktion der modifizierten Verweilzeit (STP) (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{GBL}} = 90$)

Abbildung 4.16 zeigt, daß mit steigender Temperatur und sinkendem Druck der Bereich, in dem das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton sich mit zunehmender modifizierten Verweilzeit nicht mehr ändert, zu kleineren Verweilzeiten verschoben wird. Ab einer modifizierten Verweilzeit von $t_{mV,0} = 4,8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ ist das Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton für die verschiedenen Reaktionsbedingungen konstant.

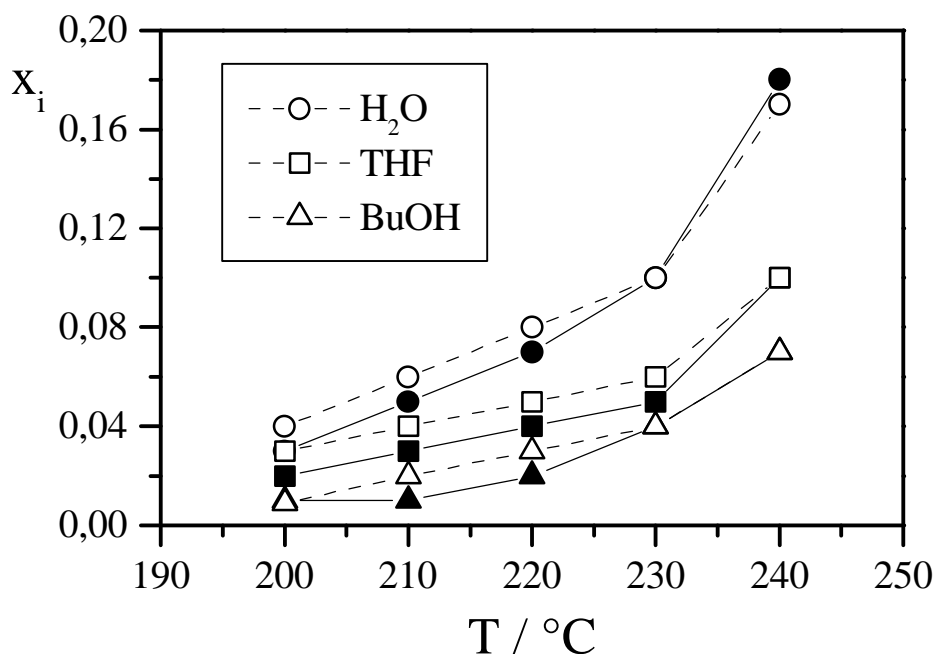


Abb. 4.17: Nebenproduktbildung als Funktion der Temperatur bei $p = 25 \text{ bar}$ (geschlossene Symbole) und 35 bar (offene Symbole)
(Kat.: p_{H_2-7} , $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{GBL} = 90$, $t_{mV,0} = 4,8 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$)

In Abbildung 4.17 sind die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte Tetrahydrofuran, n-Butanol und Wasser bei dieser modifizierten Verweilzeit aufgetragen. Mit ansteigender Temperatur nehmen die Stoffmengenanteile der Nebenprodukte zu, während eine Druckabhängigkeit nicht festgestellt werden kann.

Mit Hilfe der Stoffmengenverhältnisse von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton, die im Verweilzeitbereich liegen, in dem das partielle thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird, kann man die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante für die Reaktion 4.6 formulieren:

$$K_p = \left(\frac{p_{BDO}}{p_0} \right) \cdot \left(\frac{p_0}{p_{GBL}} \right) \cdot \left(\frac{p_0}{p_R} \right)^2 \quad (4.8)$$

Da Wasserstoff immer in großem Überschuß vorliegt, gilt $p_{H_2} \approx p_R$. Zudem können die Partialdrücke der einzelnen Komponenten durch die Stoffmengenanteile ersetzt werden. Man erhält dann für die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante folgende Beziehung:

$$K_p = \left(\frac{x_{BDO}}{x_{GBL}} \right) \cdot \left(\frac{p_0}{p_R} \right)^2 \quad (4.9)$$

In Tabelle 4.4 sind die Gleichgewichtskonstanten, die aus dem Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester ermittelt wurden, eingetragen. Abbildung 4.18 zeigt die bei der Verwendung von 1,4-Butandiol bzw. γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff erhaltenen Gleichgewichtskonstanten.

Tab. 4.4: Gleichgewichtskonstante für Reaktion 4.6 bei verschiedenen Drücken und Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 60$, $T=240$ °C)

p / bar	lnK _p
5	-8,03
10	-8,25
15	-8,01
25	-8,07
35	-8,04

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten, die bei unterschiedlichem Reaktordruck und ansonsten identischen Reaktionsbedingungen erhalten wurden, bestätigen, daß die Druckabhängigkeit des molaren Stoffmengenverhältnisses von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton mit Gleichung 4.9 beschrieben werden kann.

Außerdem kann die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und somit des Stoffmengenverhältnisses von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton mit Hilfe der van't Hoff Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_R H}{R \cdot T^2} \quad (4.10)$$

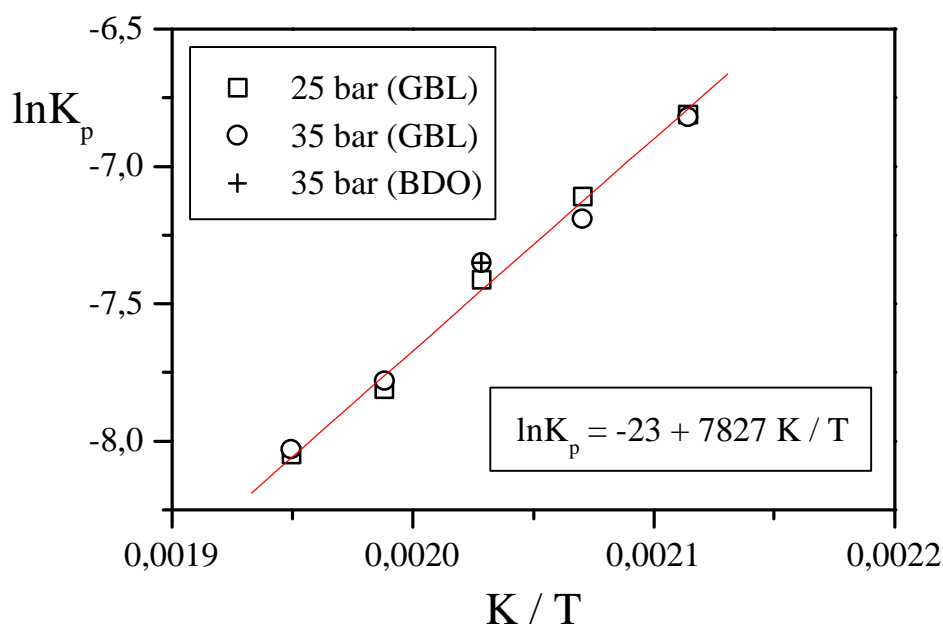


Abb. 4.18: Druckunabhängige Gleichgewichtskonstante als Funktion der reziproken Temperatur aus Messungen mit 1,4-Butandiol bzw. *g*-Butyrolacton (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.} = 90$)

Trägt man entsprechend Abbildung 4.18 $\ln K_p$ als Funktion der reziproken Temperatur auf, so kann mit Hilfe der Geradensteigung die Reaktionsenthalpie für den untersuchten Temperaturbereich $T = 200 - 240 \text{ °C}$ ermittelt werden. Der erhaltene Wert von $\Delta_R H = -65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stimmt gut mit dem Literaturwert von $\Delta_R H = -62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [14] überein. Zhang und Wu erhielten aus ähnlichen Messungen einen Wert von $\Delta_R H = -58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [61].

4.4 Reaktionsverlauf

Die in den Kapitel 4.2 und 4.3 begonnene Beschreibung des Reaktionsablaufs der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester soll nun durch Betrachtung der Reaktorselektivitäten für die Produkte erweitert werden. In Abbildung 4.19 ist zunächst die Reaktorselektivität $^R S_i$ bezüglich der einzelnen Produkte als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes aufgetragen.

Für verschwindenden Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz scheint unzweifelhaft, daß die Reaktorselektivitäten bezüglich Methanol, γ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und Wasser endliche,

von null verschiedene Werte annehmen. Dies weist darauf hin, daß diese Produkte in Parallelreaktionen aus Bernsteinsäuredimethylester gebildet werden. Für 1,4-Butandiol kann diesbezüglich keine eindeutige Aussage getroffen werden. Hingegen ist die gegen Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz gleich Null extrapolierte Reaktorselectivität bezüglich Kohlendioxid und n-Butanol gleich null. Kohlendioxid und n-Butanol werden demnach nicht direkt aus Bernsteinsäuredimethylester gebildet. Der Verlauf der Reaktorselectivitäten bezüglich Methanol, γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol zeigt eine leichte Abnahme bei Bernsteinsäuredimethylester-Umsätzen nahe 1. Es kann deshalb vermutet werden, daß diese Produkte weiterreagieren. Die Reaktorselectivitäten bezüglich Wasser und Tetrahydrofuran für Bernsteinsäuredimethylester-Umsätze nahe 1 steigen hingegen an. Dies ist ein Hinweis darauf, daß diese beiden Produkte nicht nur direkt aus Bernsteinsäuredimethylester gebildet werden, sondern auch Folgeprodukte von γ -Butyrolacton oder 1,4-Butandiol sind. Gleiches läßt sich auch aus dem Verlauf der Reaktorselectivitäten bezüglich Kohlendioxid und n-Butanol folgern.

Aufschluß darüber, aus welchem Zwischenprodukt Wasser, Tetrahydrofuran, n-Butanol und Kohlendioxid gebildet werden, könnten die Messungen mit γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff geben. In Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 sind die Reaktorselectivitäten als Funktion des Umsatzes an γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol dargestellt. Unabhängig vom Ausgangsstoff wird in beiden Meßreihen kein Kohlendioxid gebildet. Dies ist ein Indiz dafür, daß zur Bildung von Kohlendioxid Methanol nötig ist. Die Verläufe der Reaktorselectivitäten der Hauptprodukte 1,4-Butandiol bzw. γ -Butyrolacton und der Nebenprodukte Wasser, Tetrahydrofuran und n-Butanol als Funktion des jeweiligen Ausgangsstoff-Umsatzes sind ähnlich. Die Extrapolation der Reaktorselectivität für Wasser und Tetrahydrofuran gegen Umsatz gleich null ergibt endliche, von null verschiedene Reaktorselectivitäten, während die Reaktorselectivität für n-Butanol bei verschwindendem Umsatz gleich null ist. Es können keine Aussagen darüber getroffen werden, ob Wasser, Tetrahydrofuran und n-Butanol aus 1,4-Butandiol oder γ -Butyrolacton gebildet werden.

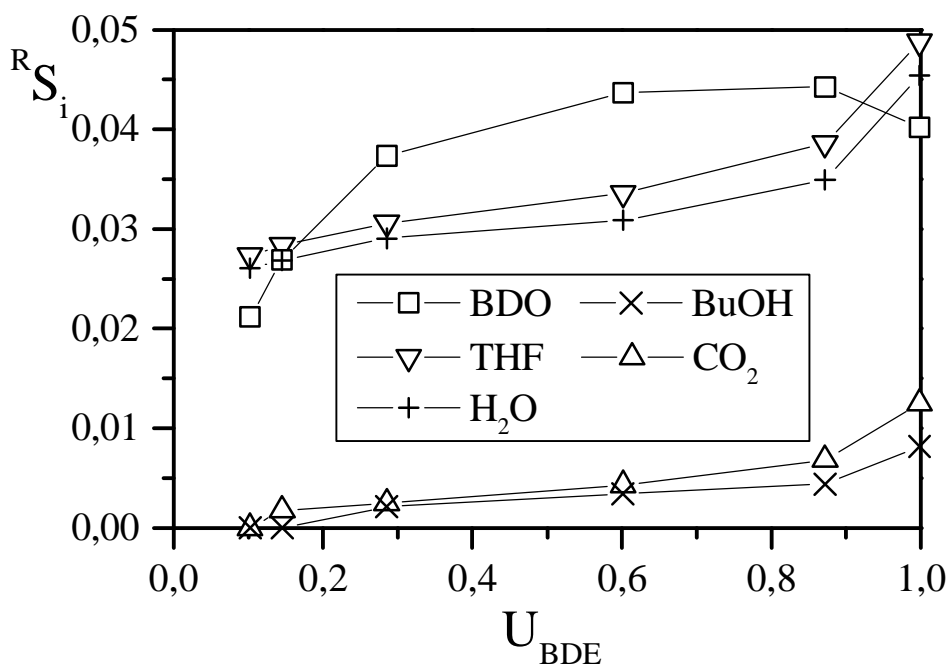
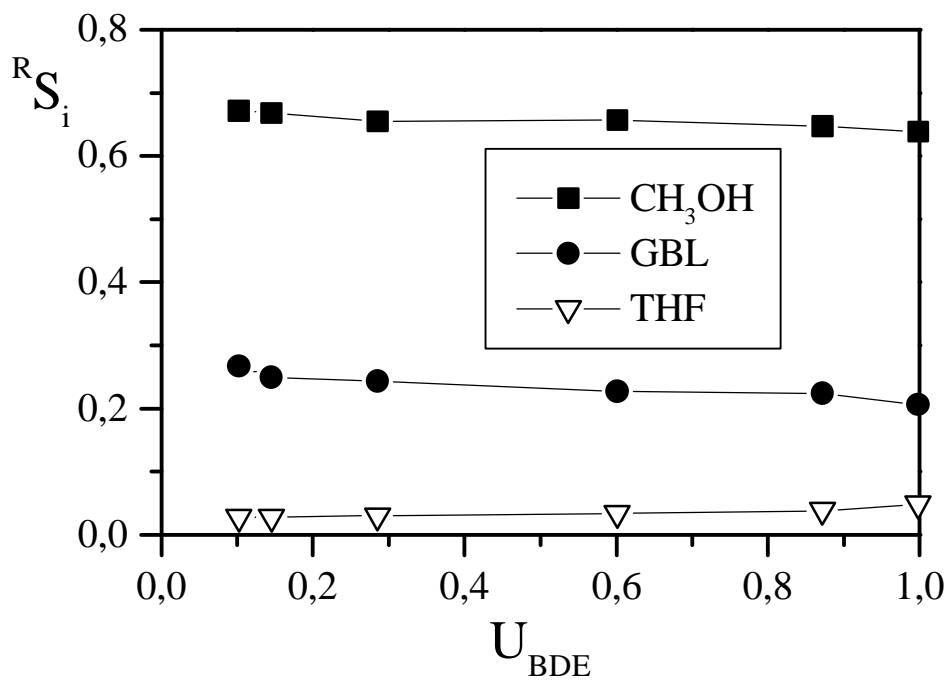


Abb. 4.19: Reaktorselectivität als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes (Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{MDE} = 60$, $p = 25$ bar, $T = 240$ °C)

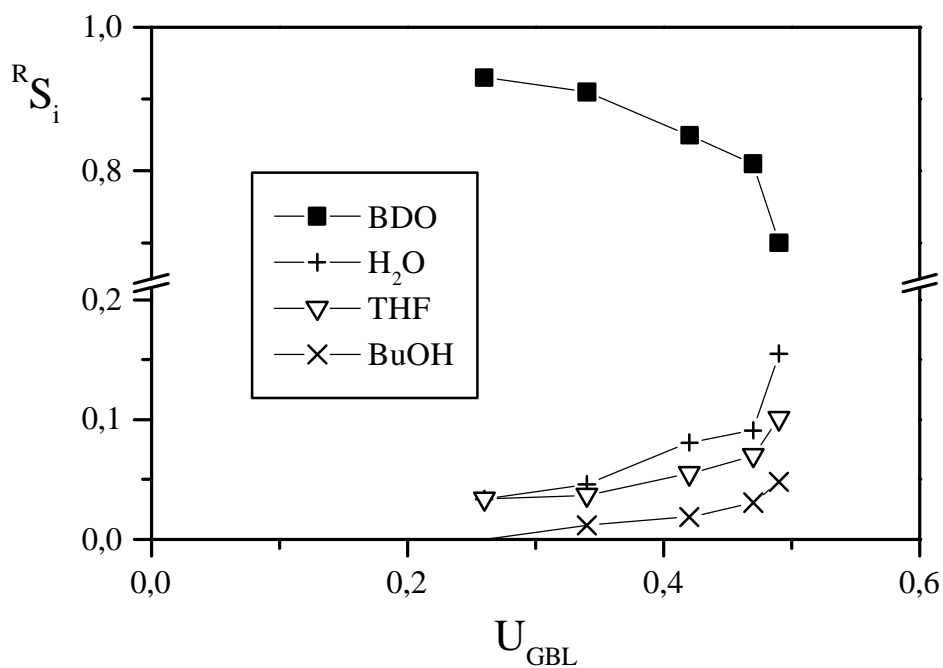


Abb. 4.20: Reaktorselektivität als Funktion des *g*-Butyrolacton-Umsatzes
(Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{GBL} = 90$, $p = 35$ bar, $T = 220$ °C)

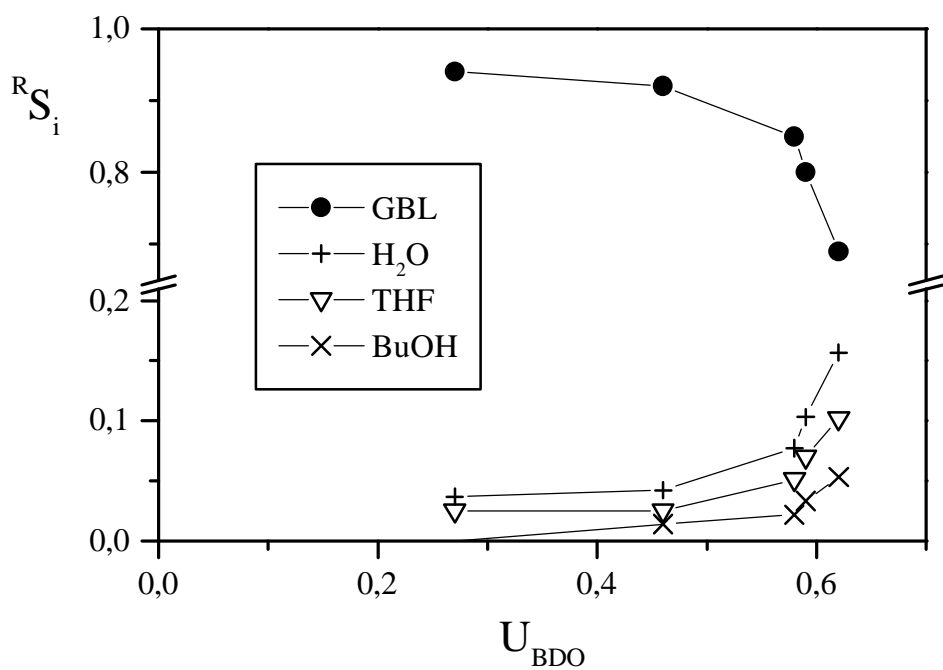


Abb. 4.21: Reaktorselektivität als Funktion des 1,4-Butandiol-Umsatzes
(Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{BDO} = 90$, $p = 35$ bar, $T = 240$ °C)

Auf der Grundlage dieser Überlegungen und unter Berücksichtigung der Stöchiometrie wird nun folgender Reaktionsverlauf (Abbildung 4.22) postuliert.

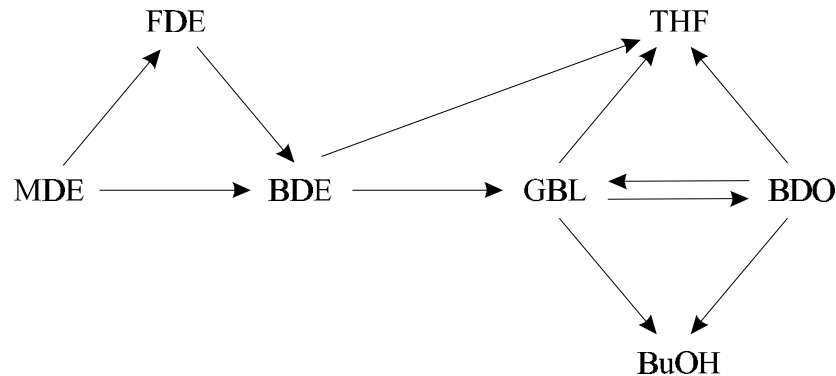
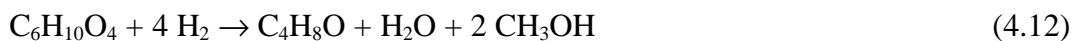


Abb. 4.22: Möglicher Reaktionsverlauf der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester

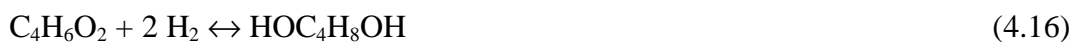
Maleinsäuredimethylester isomerisiert zu Fumarsäuredimethylester (Gleichung 4.4). Beide ungesättigten Diester reagieren weiter zu Bernsteinsäuredimethylester:



Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton werden entsprechend Reaktionsgleichung 4.12 und 4.13 in parallelen Reaktionen aus Bernsteinsäuredimethylester gebildet.



γ -Butyrolacton ist ein Zwischenprodukt und reagiert zu Tetrahydrofuran (Gleichung 4.14), n-Butanol (Gleichung 4.15) und 1,4-Butandiol (Gleichung 4.16) weiter.



Das letztgenannte Produkt kann zu γ -Butyrolacton zurückreagieren, wobei ab einer gewissen Verweilzeit im Reaktor das thermodynamische Gleichgewicht zwischen diesen beiden Komponenten erreicht wird.

Zudem kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran (Gleichung 4.17) und n-Butanol (Gleichung 4.18) reagiert:



Die Koppelprodukte Methanol und Wasser, welche bei der Bildung von γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran entstehen, reagieren zu Kohlendioxid [68].



Dieser Ansatz entspricht weitgehendst dem von Turner et al. [23] vorgeschlagenen Reaktionsverlauf. Sie berücksichtigen zusätzlich die Bildung von 1,4-Butandiol direkt aus Bernsteinsäuredialkylester und berücksichtigen nicht die Bildung von Kohlendioxid aus Methanol und Wasser.

5 Modellierung

5.1 Vorgehensweise

Reaktionsnetz und kinetische Ansätze

Für die Modellierung wird auf der Grundlage des in Kapitel 4.4 dargestellten Reaktionsverlaufes ein möglichst einfaches Reaktionsnetz aufgestellt. Die Isomerisierung des ungesättigten Esters und die Sättigung der Doppelbindung werden nicht berücksichtigt, da diese Reaktionen ab einem Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz von etwa 5 % nahezu abgeschlossen sind und keinen Einfluß auf die Produktverteilung haben. Zur weiteren Vereinfachung des Reaktionsnetzes werden die Reaktionen von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran und Butanol vernachlässigt, da ab einer hinreichend hohen Verweilzeit das partielle thermodynamische Gleichgewicht zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton erreicht wird und sich daher die Bildung der Folgeprodukte unabhängig davon, ob sie aus 1,4-Butandiol oder aus γ -Butyrolacton entstehen, auf die molaren Stoffmengenanteile beider Komponenten auswirken.

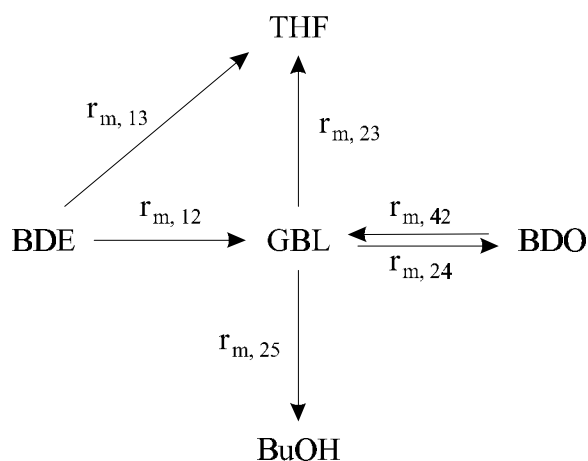


Abb. 5.1: Reaktionsnetz

Somit wird Bernsteinsäuredimethylester für die Modellierung als Ausgangsstoff betrachtet. Tetrahydrofuran und γ -Butyrolacton werden in parallelen Reaktionen aus Bernsteinsäuredi-

methylester gebildet (Pfad 12, Pfad13). γ -Butyrolacton reagiert weiter zu Tetrahydrofuran (Pfad 23) und Butanol (Pfad 25). Zwischen γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol stellt sich ab einer hinreichend großen Verweilzeit im Reaktor das partielle thermodynamische Gleichgewicht ein (Pfad 24 und Pfad 42). Kohlendioxid wird aus den bei der Bildung von γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran entstehenden Koppelprodukten Methanol und Wasser gebildet (Pfad S) [68].



Zur Abbildung der experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe als Funktion der modifizierten Verweilzeit müssen reaktionskinetische Ansätze für die einzelnen Pfade bekannt sein. Die auf die Katalysatormasse bezogenen Geschwindigkeiten der Teilreaktionen

$$r_{m, ij} = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{d\xi_{ij}}{dt} \quad (5.2)$$

mit: $r_{m, ij}$: auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit

in $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

ξ_{ij} : Reaktionslaufzahl bezüglich der Reaktion ij in mol

m_{Kat} : Katalysatormasse in g

ij : Reaktionspfade

werden mit kinetischen Ansätzen 1. Ordnung beschrieben:

$$r_{m, ij} = k_{m, ij} \cdot c_i \quad (5.3)$$

$$r_{m, S} = k_{m, S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.4)$$

mit: $k_{m, ij}$: auf die Katalysatormasse bezogener Geschwindigkeitskoeffizient

in $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

c_i : Konzentration der Komponente i in der das Katalysatorkorn umgebenden Gasphase in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

i : Komponente i

Wasserstoff liegt immer im Überschuß ($c_{\text{H}_2} \gg c_{\text{BDE}}$) vor und wird daher nicht berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{m,42}$ der Reaktion von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton kann mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung ersetzt werden:

$$K_c \equiv K_x = \frac{k_{m,24}}{k_{m,42}} = \frac{X_{\text{BDO}}}{X_{\text{GBL}}} \quad (5.5)$$

Bestimmung der kinetischen Koeffizienten

Für eine Komponente i innerhalb eines differentiellen Volumenelementes dV des isotherm betriebenen Rohrreaktors lautet die Stoffbilanz im allgemeinsten Fall:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -\operatorname{div}(c_i \cdot \bar{u}_{\text{frei}}) + \operatorname{div}(D_{\text{eff}} \cdot \operatorname{grad} c_i) + \sum_{ij} (\nu_{i,ij} \cdot r_{ij}) \quad (5.6)$$

mit: $\bar{u}_{\text{frei}} = \begin{pmatrix} u_{\text{frei,x}} \\ u_{\text{frei,y}} \\ u_{\text{frei,z}} \end{pmatrix}$: Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr in $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gas-
mischung (setzt sich zusammen aus diffusivem und fluktuativem
Anteil) in $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

ν_i : Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion ij ,
Edukte erhalten negative Vorzeichen

r_{ij} : auf das Volumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit in
 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

Wie eine Abschätzung der Bodenstein-Zahl Bo [74] ergab (vergleiche Anhang 9.3), kann das Verweilzeitverhalten des Rohrreaktors unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit Hilfe des Pfropfströmungsmodells beschrieben werden. Es ergibt sich der in Abbildung 5.2 dargestellte Fall.

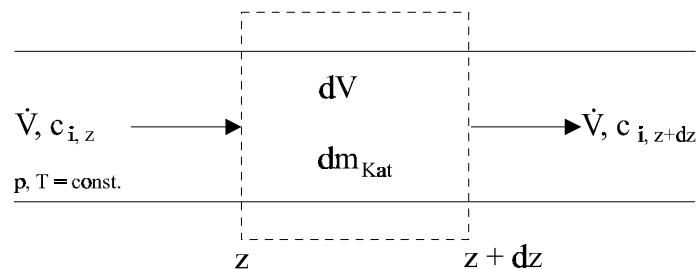


Abb. 5.2: Bilanzraum differentielles Element des Rohrreaktors

Daraus folgt, die Vektoren \bar{u}_{frei} und $\text{grad}(c_i)$ besitzen lediglich in axialer Richtung Beträge größer Null und aus Gleichung (5.6) wird:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = -\frac{\delta(c_i \cdot u_{\text{frei}, z})}{\delta z} + \frac{\delta^2(D_{\text{eff}} \cdot c_i)}{\delta z^2} + \sum_{ij} (v_{i, ij} \cdot r_{ij}) \quad (5.7)$$

Desweiteren erhält man im stationären Zustand unter Vernachlässigung des dispersiven gegenüber dem konvektiven Term:

$$0 = -\frac{d(c_i \cdot u_{\text{frei}, z})}{dz} + \sum_{ij} (v_{i, ij} \cdot r_{ij}) \quad (5.8)$$

Sofern bei den ablaufenden chemischen Reaktionen keine wesentliche Volumenänderung resultiert, wird u_{frei} konstant:

$$0 = -\frac{u_{\text{frei}} \cdot dc_i}{dz} + \sum_{ij} (v_{i, ij} \cdot r_{ij}) \quad (5.9)$$

Unter Verwendung von

$$r_{ij} = r_{m, ij} \cdot \left(\frac{m_{\text{Kat}}}{V} \right) \quad (5.10)$$

erhält man:

$$0 = -\frac{u_{\text{frei}} \cdot dc_i}{dz} + \sum_{ij} (v_{i, ij} \cdot r_{m, ij}) \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{V} \quad (5.11)$$

Mit der neuen Variablen

$$t_v = \frac{z}{u_{\text{frei}}} \quad (5.12)$$

$$dt_v = \frac{dz}{u_{\text{frei}}} \quad (\text{für } u_{\text{frei}} = \text{konst.})$$

wird aus Gleichung 5.11:

$$\frac{V}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dc_i}{d(t_v)} = \sum_{ij} (v_{i, ij} \cdot r_{m, ij}) \quad (5.13)$$

Mit der früher in 3.11 definierten modifizierten Verweilzeit t_{mV} ist t_v wie folgt verknüpft:

$$t_{mV} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{A \cdot u_{\text{frei}}} = t_v \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{A \cdot z} \quad (5.14)$$

Für $z = L$ (Integralreaktor) gilt dann

$$t_{mV} = t_V \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{V} \quad (5.15)$$

$$dt_{mV} = dt_V \cdot \frac{m_{\text{Kat}}}{V}$$

und daraus folgt:

$$\frac{dc_i}{d(t_{mV})} = \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{m,ij}) \quad (5.16)$$

Mit den kinetischen Ansätzen (Gleichung 5.3 und 5.4) für die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen $r_{m,ij}$ des Reaktionsnetzes (Abbildung 5.1) kann nun das folgende Differentialgleichungssystem aufgestellt werden.

$$\frac{dc_{\text{BDE}}}{dt_{mV}} = -r_{m,12} - r_{m,13} = -(k_{m,12} + k_{m,13}) \cdot c_{\text{BDE}} \quad (5.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{GBL}}}{dt_{mV}} &= r_{m,12} - r_{m,23} - r_{m,24} - r_{m,25} + r_{m,42} \\ &= k_{m,12} \cdot c_{\text{BDE}} - (k_{m,23} + k_{m,24} + k_{m,25}) \cdot c_{\text{GBL}} + k_{m,42} \cdot c_{\text{BDO}} \end{aligned} \quad (5.18)$$

$$\frac{dc_{\text{MeOH}}}{dt_{mV}} = r_{m,12} + r_{m,13} - r_{m,S} = 2 \cdot (k_{m,12} + k_{m,13}) \cdot c_{\text{BDE}} + k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.19)$$

$$\frac{dc_{\text{BDO}}}{dt_{mV}} = r_{m,24} - r_{m,42} = k_{m,24} \cdot c_{\text{GBL}} - k_{m,42} \cdot c_{\text{BDO}} \quad (5.20)$$

$$\frac{dc_{\text{THF}}}{dt_{mV}} = r_{m,13} + r_{m,23} = k_{m,12} \cdot c_{\text{BDE}} + k_{m,23} \cdot c_{\text{GBL}} \quad (5.21)$$

$$\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}}}{dt_{mV}} = r_{m,13} + r_{m,23} - r_{m,S} = k_{m,12} \cdot c_{\text{BDE}} + k_{m,23} \cdot c_{\text{GBL}} - k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.22)$$

$$\frac{dc_{\text{CO}_2}}{dt_{mV}} = r_{m,S} = k_{m,S} \cdot c_{\text{MeOH}} \quad (5.23)$$

$$\frac{dc_{\text{BuOH}}}{dt_{mV}} = r_{m,25} = k_{m,25} \cdot c_{\text{GBL}} \quad (5.24)$$

Aufgrund der Vereinfachung, daß die Isomerisierung der ungesättigten Diester und die Sättigung deren Doppelbindungen bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden, sind die Anfangsbedingungen bei der modifizierten Verweilzeit $t_{mV} = 0$ dadurch vorgegeben, daß Bernsteinsäuredimethylester mit einer gewissen Konzentration zugegeben wird, während die Konzentrationen der weiteren Komponenten am Reaktoreingang null sind.

$$\begin{aligned} c_{\text{BDE, ein}} &= c_{\text{MDE, ein}} = c_{\text{ein}} \\ c_{\text{GBL, ein}} &= c_{\text{MeOH, ein}} = c_{\text{BDO, ein}} = c_{\text{THF, ein}} = c_{\text{H}_2\text{O, ein}} = c_{\text{CO}_2, \text{ ein}} = c_{\text{BuOH, ein}} = 0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

Beim Versuch der analytischen Lösung des Differentialgleichungssystems erhält man für die Komponenten γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Zur Lösung einer Differentialgleichung zweiter Ordnung müssen die Anfangs- bzw. die Randbedingungen (Anfangswertproblem bzw. Randwertproblem) bekannt sein, d.h. bei der Lösung mit Hilfe des Anfangswertproblems muß außer der erwähnten Anfangsbedingung zusätzlich die Steigung bei einer modifizierten Verweilzeit von $t_{mV} = 0$ bekannt sein, und bei der Lösung mit Hilfe des Randwertproblems muß die Differentialgleichung durch Randbedingungen ergänzt werden, denen die gesuchte Lösung an beiden Enden des Definitionsintervalls genügen soll [75]. Da jedoch über die Steigung im Nullpunkt bzw. über eine weitere Randbedingung keine begründete Aussage getroffen werden kann, muß das Differentialgleichungssystem mit Hilfe numerischer Methoden gelöst werden. Die massenbezogenen Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{m, ij}$ werden mit Hilfe der Integralmethode bestimmt. Dazu werden zunächst Startwerte für die kinetischen Parameter vorgegeben. Mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens 4. Ordnung [76] werden dann Wertepaare (c_i, t_{mV}) berechnet und mit den aus dem Experiment erhaltenen Werten verglichen. Bei nicht genügender Übereinstimmung werden die kinetischen Parameter variiert, und das Differentialgleichungssystem wird erneut mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens numerisch integriert. Die Variation der kinetischen Parameter wird nach dem Simplex-Algorithmus nach Nelder und Mead [77] durchgeführt. Als Zielfunktion zur Minimierung der Abweichung der berechneten von den gemessenen Konzentrationen wurde die Summe der Beträge der absoluten Differenzen zwischen den berechneten Werten und den Meßwerten verwendet.

5.2 Ergebnisse der Modellierung

5.2.1 Modellierung der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester und Bernsteinsäuredimethylester

Zum Vergleich von Modellierung und Messung sind in Abbildung 5.3 und 5.4 die gemessenen und berechneten molaren Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten als Funktion der modifizierten Verweilzeit sowie die gemessenen und berechneten Reaktorselektivitäten der einzelnen Komponenten als Funktion des Bernsteinsäuredimethylester-Umsatzes für Messungen bei $T = 240\text{ °C}$ und Drücken von 10 und 25 bar aufgetragen. Es ist zu sehen, daß mit Hilfe des aufgestellten Reaktionsnetzes und der verwendeten kinetischen Ansätze der Verlauf der molaren Stoffmengenanteile und Reaktorselektivitäten in guter Näherung beschrieben werden kann. Nur die Meßwerte für die Komponente Kohlendioxid liegen, für die bei einem Druck von 10 bar durchgeführte Messung, deutlich über den berechneten Werten. Dies könnte durch Fehler bei der Gasanalyse bedingt sein. Da der Standard Stickstoff und Kohlendioxid identische Retentionszeiten haben, muß die Zufuhr von Stickstoff zur Bestimmung der Kohlendioxidkonzentration unterbrochen werden. Infolge einer geringen Undichtigkeit des Stickstoff-Absperr-ventils geraten möglicherweise geringe Mengen Stickstoff in den Produktstrom und verfälschen den Wert der Kohlendioxidkonzentration. Bei den Messungen bei einem Druck von 25 bar treten diese Abweichungen nicht auf, dies kann daran liegen, daß diese Messungen vor den Messungen bei 10 bar durchgeführt wurden und die Undichtigkeit des Stickstoff-Absperr-ventils sich erst nach und nach einstellte. Die gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Werten bestätigt die Ergebnisse von Turek et al. [44], die ähnliche formalkinetische Geschwindigkeitsansätze zur Beschreibung der Konzentrationsprofile bei der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester bei hoher Temperatur und niedrigen Drücken, d.h. unter Bedingungen, bei denen keine Bildung von 1,4-Butandiol auftritt, verwendeten. Damit wird gezeigt, daß eine derartige Beschreibung kinetischer Daten in komplexen Reaktionssystemen, welche bereits bei verschiedenen partiellen Oxidationen [78 - 80] erfolgreich angewendet wurde, auch auf Hydrierreaktionen übertragbar ist.

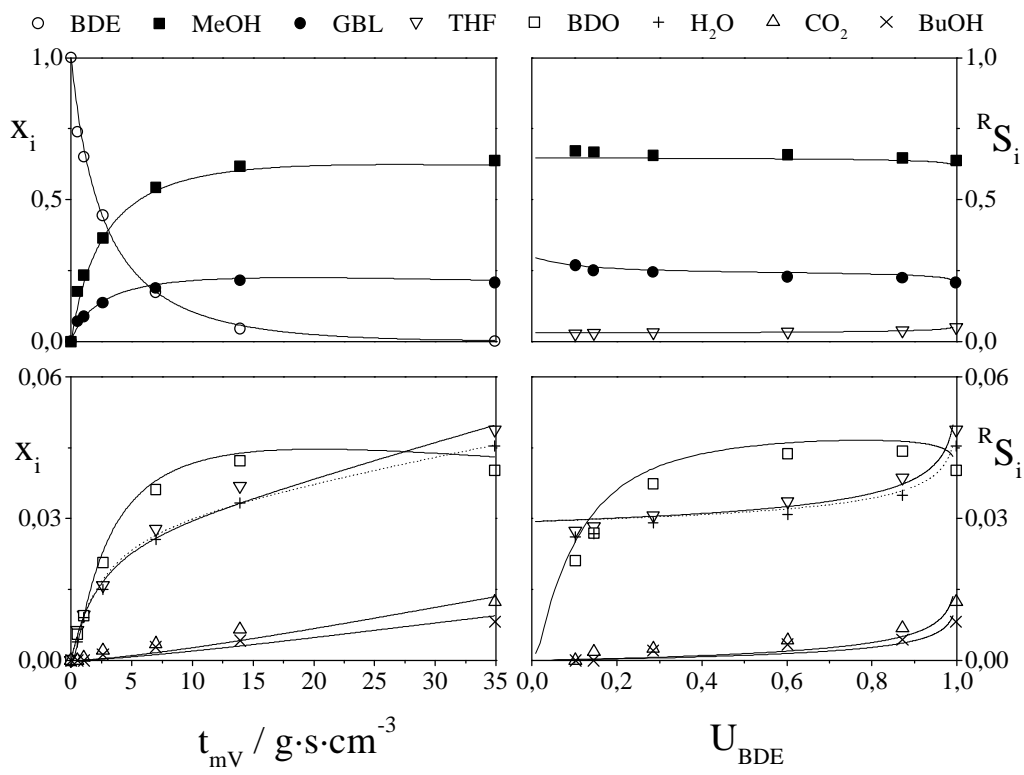
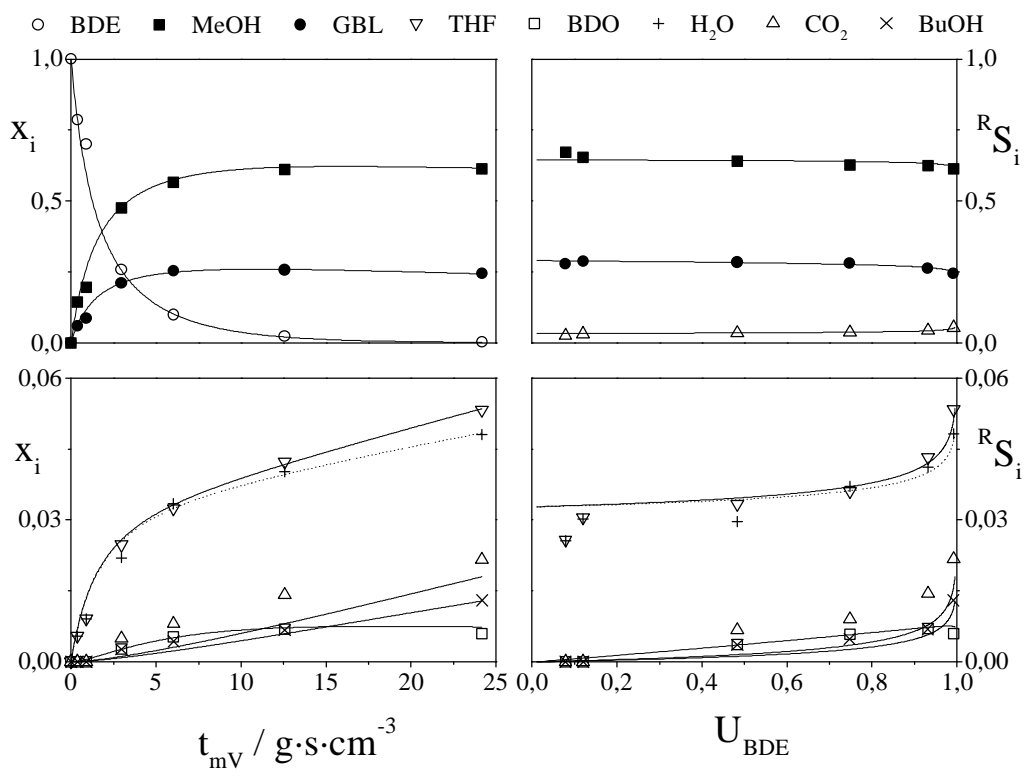


Abb.: 5.4: Vergleich von Modellierung und Experiment (oben: $p = 10$ bar, unten: $p = 25$ bar)

Tabelle 5.1 zeigt die nach Anpassung an die Meßergebnisse erhaltenen kinetischen Parameter. Die Abschätzung des Stofftransporteinflusses (vergleiche Anhang 9.4) ergab, daß die Meßwerte weder durch den äußeren noch durch den inneren Stofftransport verfälscht sind.

Tab. 5.1: *Kinetische Parameter bei der Ester-Hydrierung*
(Kat.: pH2-7, $\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ester} = 60$, $T = 240$ °C)

p / bar	5	10	10	15	25	35
Ausgangsstoff	MDE	MDE	BDE	MDE	MDE	MDE
$k_{m,12} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,250	0,201	0,412	0,182	0,122	0,095
$k_{m,13} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,025	0,023	0,055	0,019	0,012	0,009
$k_{m,23} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003
$k_{m,24} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,007	0,011	0,191	0,187	0,351	0,389
$k_{m,42} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,825	0,367	6,37	2,671	1,755	0,973
$k_{m,25} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,006	0,003	0,004	0,002	0,002	0,001
$k_{m,s} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,003	0,002	0,003	0,001	0,001	0,001

In Kapitel 4.2.2 wurde gezeigt, daß bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester eine doppelt so große Verweilzeit für einen vollständigen Umsatz des Zwischenproduktes Bernsteinsäuredimethylester benötigt wird, wie bei der Verwendung von Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff. Dieses Ergebnis zeigt sich auch in guter Näherung beim Vergleich der kinetischen Koeffizienten $k_{m,12}$, $k_{m,13}$, $k_{m,23}$, $k_{m,25}$ sowie $k_{m,s}$. Bei $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ ist ein größerer Einfluß festzustellen. Die ungesättigten Diester beeinflussen die Kinetik der Folgereaktionen stark. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da, wie zuvor erwähnt, die ungesättigten Ester sehr schnell zu Bernsteinsäuredimethylester umgesetzt werden und daher die weiteren Reaktionen nicht beeinflussen dürften.

Wird bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester der Druck variiert, so nehmen die kinetischen Koeffizienten $k_{m,12}$ und $k_{m,13}$ stetig mit abnehmendem Reaktordruck zu.

In Abbildung 5.5 ist die Summe von $k_{m,12}$ und $k_{m,13}$

$$k_{m,12} + k_{m,13} = k_m \quad (5.26)$$

als Funktion des Druckes aufgetragen.

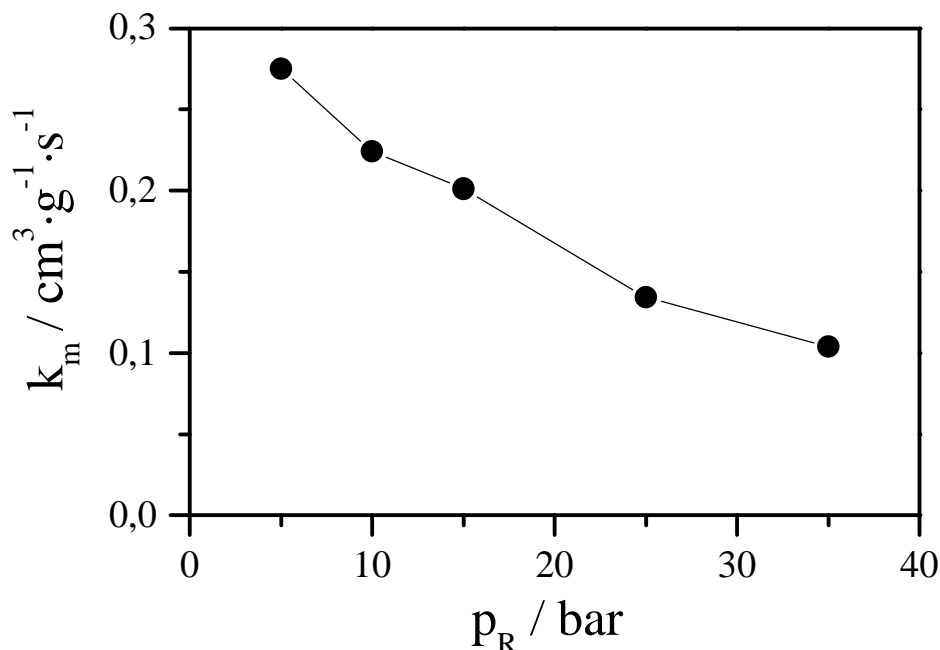


Abb. 5.5: Summe der kinetischen Koeffizienten $k_{m, 12}$ und $k_{m, 13}$ als Funktion des Reaktor-druckes bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester

Bei der Modellierung wird nur die Konzentration des Esters für die beiden genannten Koeffizienten berücksichtigt. Der Verlauf in Abbildung 5.5 läßt aber vermuten, daß auch die Konzentration weiterer Komponenten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. So besteht die Möglichkeit, daß der im Überschuß vorliegende Wasserstoff berücksichtigt werden muß. Dagegen spricht allerdings, daß Zhang und Wu [61] und Thomas et al. [67] bei der Beschreibung der Kinetik der Hydrierung von Bernsteinsäurediethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester an Cu-Katalysatoren eine positive Reaktionsordnung für Wasserstoff annahmen und damit eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten erhielten. Jedoch wird in beiden Arbeiten die Hemmung der Reaktion durch Wasser berücksichtigt. Eine Annahme, die von Thomas et al. [67] anhand von Messungen nachgewiesen wurde und hier zur Druckabhängigkeit von $k_{m, 12}$ und $k_{m, 13}$ beitragen könnte. Desweiteren könnte die entscheidende Komponente für die Hemmung der Reaktion mit steigendem Druck auch 1,4-Butandiol sein. Der Stoffmengenanteil von 1,4-Butandiol nimmt mit steigendem Druck im Produktgemisch zu und in Kapitel 4.3.1 konnte gezeigt werden, daß diese Komponente sehr stark an der Katalysatoroberfläche adsorbiert.

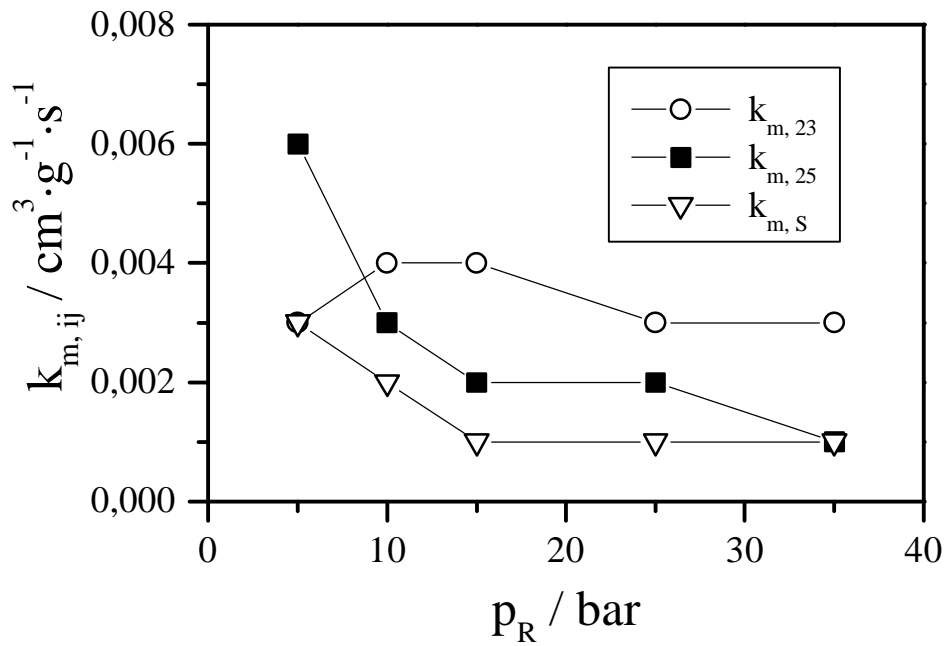


Abb. 5.6: Kinetische Koeffizienten $k_{m,23}$, $k_{m,25}$ und $k_{m,S}$ als Funktion des Reaktordruckes bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester

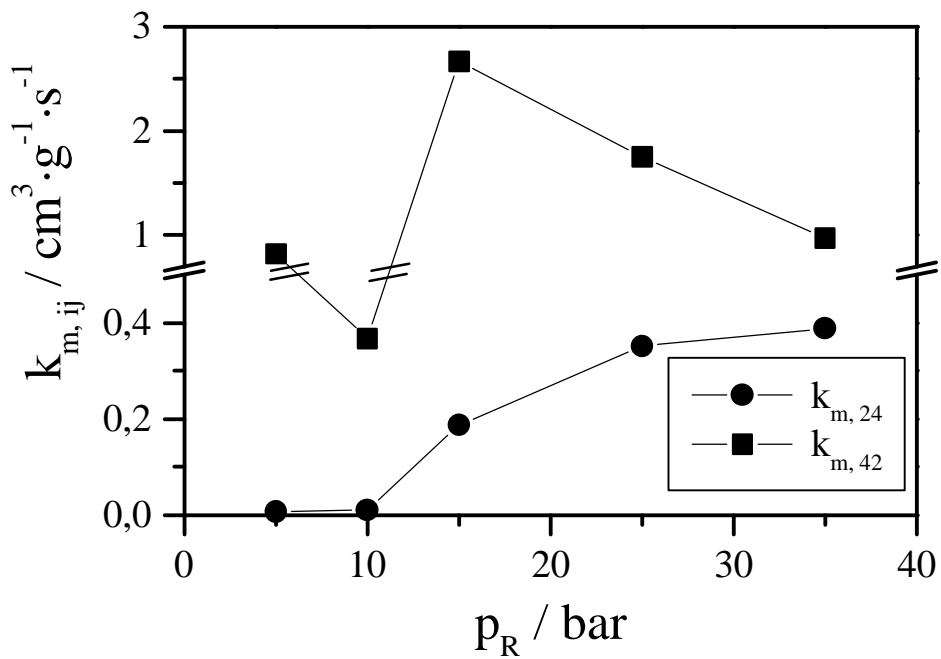


Abb. 5.7: Kinetische Koeffizienten $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ als Funktion des Reaktordruckes bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester

Auch die kinetischen Koeffizienten $k_{m, 25}$ und $k_{m, s}$ nehmen mit abnehmendem Reaktordruck ab, während $k_{m, 23}$ näherungsweise unabhängig vom Reaktordruck ist (Abbildung 5.6).

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{m, 24}$ steigt mit zunehmendem Reaktordruck an, jedoch kann für den über die Gleichgewichtskonstante gekoppelten kinetischen Koeffizienten $k_{m, 42}$ keine klare Tendenz beobachtet werden (Abbildung 5.7).

Bei der Diskussion dieser Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß bei 5 und 10 bar nur minimale Mengen an 1,4-Butandiol gebildet werden und die kinetischen Koeffizienten mit entsprechend hohen Fehlern behaftet sind.

Die ermittelten kinetischen Koeffizienten zeigen demnach eine zum Teil ausgeprägte Abhängigkeit vom Reaktordruck. Dafür ist wahrscheinlich der mit Hilfe der verwendeten kinetischen Ansätze nicht erfaßte Einfluß weiterer Reaktantenkonzentrationen wie z. B. Wasserstoff verantwortlich. In zukünftigen Arbeiten muß deshalb der Einfluß der Wasserstoffkonzentration untersucht werden, indem durch Einsatz eines Inertgases der Wasserstoffpartialdruck konstant gehalten wird, während der Reaktordruck variiert wird. Weiterhin sollte der Einfluß der Konzentrationen von Produkten oder Zwischenprodukten untersucht werden, indem diese dem Reaktantengemisch zugegeben werden.

5.2.2 Modellierung der Messungen mit **g**-Butyrolacton und 1,4-Butandiol als Ausgangsstoffe

Für diese Modellierung vereinfachte sich das Reaktionsnetz auf die Pfade 23, 24 und 25 (Abbildung 5.8). Die gewählten kinetischen Ansätze entsprechen denen bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester.

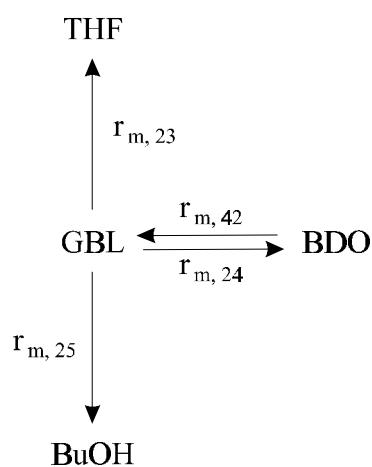


Abb. 5.8 : Reaktionsnetz für die Hydrierung von **g**-Butyrolacton

Abbildung 5.9 zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten. Mit den kinetischen Koeffizienten, die man aus der Modellierung der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester bei $T = 240\text{ °C}$ und $p = 25\text{ bar}$ erhält, ist es möglich, die Produktverteilung bei der Hydrierung von γ -Butyrolacton unter gleichen Reaktionsbedingungen zu beschreiben. Man muß jedoch berücksichtigen, daß bei der Messung mit γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff selbst bei der kleinsten modifizierten Verweilzeit das Konzentrationsverhältnis der Substanzen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton dem Gleichgewicht entspricht.

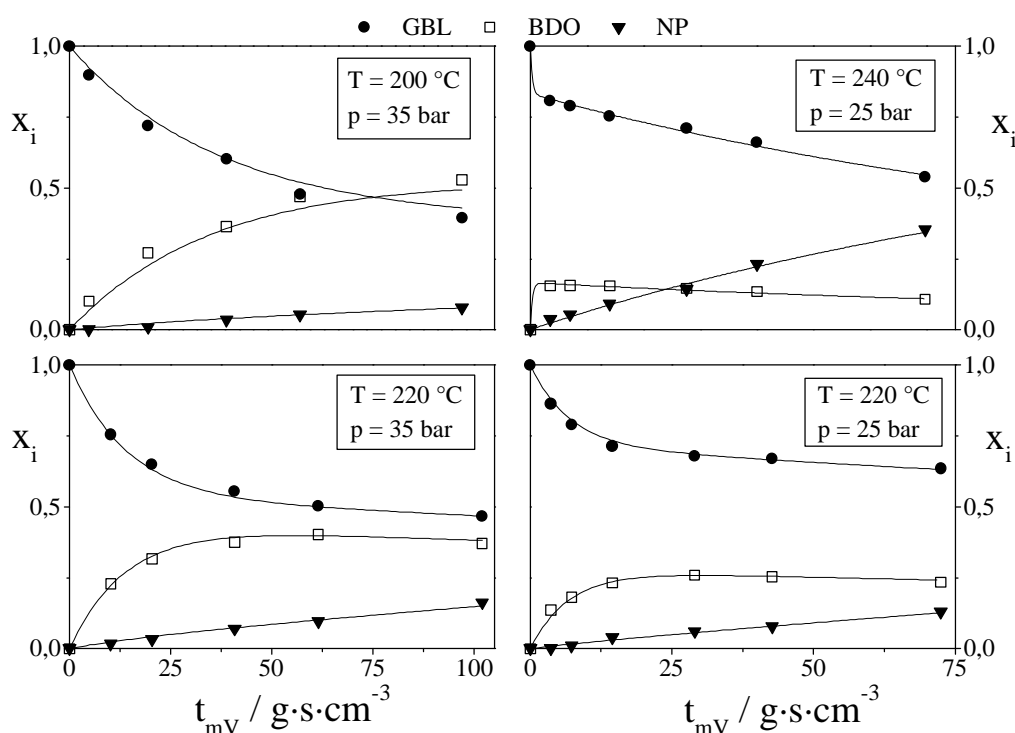


Abb: 5.9: Vergleich von Modellierung und Experiment für die Messungen mit γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff (NP = Wasser, Tetrahydrofuran und n-Butanol)

Da für den kinetischen Bereich dieser Reaktion demnach keine Meßergebnisse vorliegen, kann bezüglich der Übertragbarkeit der kinetischen Koeffizienten $k_{m,24}$ und $k_{m,42}$ bisher keine Aussage gemacht werden. Die Versuche müssen im Bereich kleiner Verweilzeiten zur Beurteilung dieser Frage ergänzt werden. Allerdings kann eindeutig gezeigt werden, daß die Bildung der Nebenprodukte Tetrahydrofuran, Wasser und n-Butanol mit exakt den gleichen Koeffizienten beschrieben werden kann.

Vergleicht man hingegen die bei der Gasphasenhydrierung von γ -Butyrolacton ermittelten kinetischen Koeffizienten mit den bei der Hydrierung von 1,4-Butandiol erhaltenen, so kann festge-

stellt werden, daß bei gleichen Reaktionsbedingungen die Koeffizienten im gleichen Größenordnungsbereich liegen.

Tab. 5.2: *Kinetische Parameter beim Einsatz von Maleinsäuredimethylester, 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton als Ausgangsstoff*

p / bar	25	25	25	35	35	35
T / °C	240	240	220	220	220	200
Ausgangsstoff	MDE	GBL	GBL	GBL	BDO	GBL
$k_{m,23} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,003	0,003	0,001	0,001	0,002	0,001
$k_{m,24} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,351	0,351	0,038	0,025	0,032	0,015
$k_{m,42} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,755	1,755	0,100	0,031	0,040	0,011
$k_{m,25} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0,002	0,002	0,001	0	0,001	0

Bei den kinetischen Koeffizienten, die für die Hydrierung von γ -Butyrolacton bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Temperatur ermittelt wurden, ist eine Zunahme aller Koeffizienten mit steigender Temperatur festzustellen. Die Variation des Druckes hat bei einer Temperatur von 220 °C keinen Einfluß auf die kinetischen Koeffizienten $k_{m,23}$ und $k_{m,25}$, während die kinetischen Koeffizienten $k_{m,24}$ bzw. $k_{m,42}$ druckabhängig sind.

Auch die Modellierung der Experimente zur Hydrierung von γ -Butyrolacton bzw. zur Dehydrierung von 1,4-Butandiol zeigt, daß sich die gewählte Vorgehensweise zur mathematischen Beschreibung der Versuchsergebnisse prinzipiell eignet. Die Frage der Übertragbarkeit der kinetischen Koeffizienten auf die Hydrierung von Maleinsäuredimethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester sowie die Bestimmung des Einflusses der Reaktantenkonzentrationen auf die Geschwindigkeit der Teilreaktionen erfordert umfangreiche weitere kinetische Messungen.

6 Prozeßgestaltung

Die bisher durchgeführten Messungen zeigen, daß die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester abhängig vom gewünschten Endprodukt in zwei bzw. drei Stufen durchgeführt werden sollte.

Stufe I

Messungen mit Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff zeigen, daß der Diester im Bereich sehr kleiner Verweilzeiten zu Fumarsäuredimethylester isomerisiert und die ungesättigten Ester sehr schnell zu Bernsteinsäuredimethylester reagieren.

In Kapitel 4.2.2 wird gezeigt, daß bei Einsatz des Zwischenproduktes Bernsteinsäuredimethylester ein vollständiger Umsatz dieser Spezies schon bei der halben Verweilzeit erreicht wird, die bei Einsatz von Maleinsäuredimethylester als Ausgangsstoff notwendig ist. Ein Einfluß auf die Produktverteilung ist dabei jedoch nicht festzustellen. Hier liegt die Überlegung nahe, Maleinsäuredimethylester in einer ersten Stufe vollständig zu Bernsteinsäuredimethylester umzusetzen. Die Reaktionsbedingungen und das Katalysatorsystem sollten so gewählt werden, daß Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester vollständig umgesetzt werden und der Anteil an unerwünschten Nebenprodukten so gering wie möglich ist. Könnte dies realisiert werden, so wäre es möglich, das Produktgasgemisch ohne eine Produktaufbereitung zur zweiten Stufe zu leiten.

Die Hydrierung der ungesättigten Diester kann bei milden Reaktionsbedingungen ($T = 120 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$) und geringen Verweilzeiten durchgeführt werden [20]. Dies ermöglicht eine bessere Abführung der bei der stark exothermen Reaktion freigesetzten Energie. Dadurch wird die Gefahr der „hot-spot-Bildung“, die insbesondere bei hohen Hydriertemperaturen und hohen Katalysatorbelastungen besteht, vermindert und die Selektivität und Standzeit des Katalysators erhöht [53]. Als Katalysatoren kommen gängige Hydrierkatalysatoren auf Basis von Ni und Edelmetallen in Frage [20, 31].

Stufe II

In der zweiten Stufe wird Bernsteinsäuredimethylester möglichst ohne gleichzeitige Bildung von 1,4-Butandiol vollständig zu γ -Butyrolacton, Methanol und geringen Mengen an Tetrahydrofuran umgesetzt. Da 1,4-Butandiol und Dialkylester bei dieser Fahrweise nicht zusammen im Reaktor vorliegen, können eine Polymerisation und ein damit verbundener Kohlenstoffverlust ver-

mieden werden. Die bisher vorliegenden Messungen zeigen, daß eine Temperatur von 240 °C und ein Reaktordruck von maximal 10 bar geeignete Reaktionsbedingungen sind. Die Verweilzeit wird so gewählt, daß die Diester vollständig umgesetzt werden. Anschließend kann das Produktgemisch ohne Aufbereitung Stufe III zugeführt werden.

Stufe III

In Stufe III wird dann γ -Butyrolacton in ein Produktgemisch aus γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran überführt.

Wünscht man ein Produktgemisch, welches sich hauptsächlich aus γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol zusammensetzt, so ist der Einsatz eines Cu-Katalysators wie z.B. Cu/ZnO sinnvoll. Abhängig von den Reaktionsbedingungen ist es dann möglich, die Anteile an γ -Butyrolacton bzw. 1,4-Butandiol zu variieren. Anhand der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Lage des partiellen thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen γ -Butyrolacton und 1,4-Butandiol lassen sich Voraussagen über die Zusammensetzung des Produktgemisches treffen. Abbildung 6.1 zeigt das molare Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton als Funktion von Druck und Temperatur.

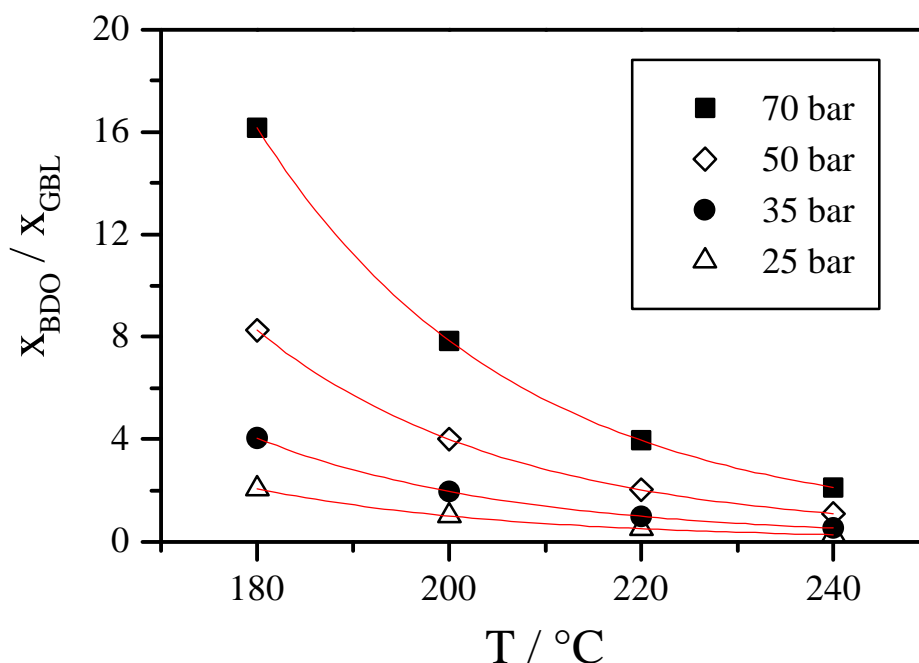


Abb. 6.1: Molares Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton als Funktion der Temperatur und des Druckes ($\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.} = 90$)

Bei 50 bar benötigt man eine Temperatur von ca. 453 K, bei 70 bar eine Temperatur von ca. 473 K zur Umsetzung von 90 % des γ -Butyrolacton zu 1,4-Butandiol. Aufgrund des hohen Siedepunktes von 1,4-Butandiol muß allerdings bei diesen Bedingungen ein molares Stoffmengenverhältnis von Wasserstoff zu 1,4-Butandiol größer als 250 bzw. 175 garantiert werden, so daß Kondensation ausgeschlossen werden kann. Es ist wahrscheinlich wirtschaftlich interessanter, bei milderer Bedingungen zu arbeiten, eine geringere 1,4-Butandiol-Ausbeute in Kauf zu nehmen und dafür den nicht umgesetzten Anteil an γ -Butyrolacton nach der Produktaufbereitung wieder der dritten Stufe zuzuführen.

Wird ein Produktgemisch gewünscht, welches sich hauptsächlich aus γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran zusammensetzt, so kann dies durch Verwendung eines Katalysatorsystems mit sauren Eigenschaften [48] erhalten werden. Miya et al. [47] verwendete die Kombination eines Kupferkatalysators mit einem bei 1000 °C kalzinierten Al-Si-Katalysator und konnten hiermit Maleinsäureanhydrid bei einem Reaktordruck von 25 bar und einer Reaktortemperatur von 270 °C nahezu vollständig in Tetrahydrofuran überführen. Die Variation der Katalysatoranteile ermöglicht eine Variation des molaren Stoffmengenverhältnisses von γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran.

Turek et al. [44] konnten zeigen, daß bei der Gasphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester an einem Cu/Cr₂O₃-Katalysator bei nahezu vollständigem Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz, γ -Butyrolacton und Tetrahydrofuran in einem molaren Stoffmengenverhältnis von etwa 1 gebildet werden. Aufgrund der gewählten Reaktionsbedingungen (niedriger Druck und hohe Temperatur) wurde kein 1,4-Butandiol gebildet. Kouba und Snyder [40] verwendeten einen Cu/Cr₂O₃-Katalysator bei der Flüssigphasenhydrierung von Bernsteinsäuredimethylester. Sie konnten bei einem Reaktordruck von 140 bar durch Variation der Temperatur zwischen 170 und 248 °C das molare Stoffmengenverhältnis von Tetrahydrofuran zu 1,4-Butandiol von 0,02 bis 2,2 variieren. γ -Butyrolacton wurde unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Es ist denkbar, daß an diesem Katalysator bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen alle drei Wertprodukte im Produktgemisch zu finden sind.

7 Katalysatorentwicklung

Für die Verbesserung des Katalysators der zweiten und dritten Stufe zu Gunsten des Zielproduktes 1,4-Butandiol wurde eine zusätzliche Meßreihe durchgeführt. Hierbei wurde der pH-Wert während der Co-Fällung variiert, da dieser Einfluß auf das Fällungsprodukt und somit auf die katalytischen Eigenschaften des späteren Katalysators hat [81].

Desweiteren wurden in dieser Testreihe Katalysatoren aufgenommen, die außer den Komponenten Cu und Zn auch Al enthalten. Die Anwesenheit von Al_2O_3 soll das Sintern der Cu-Kristallite während der Kalzinierung und Aktivierung vermindern und zudem die Dispersion des Kupfers und des Zinkoxides erhöhen [82]. Diese Eigenschaften versprechen eine Steigerung der spezifischen Cu- und ZnO-Oberfläche für das Cu/ZnO-System bei Zugabe von Al_2O_3 . Dies läßt eine Vergrößerung der Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester erwarten.

Variation des pH-Wertes während der Fällung bei der Herstellung von Cu/ZnO und Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren

Es wurden Cu/ZnO- und Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren bei einem während der Fällung konstant gehaltenen pH-Wert von 7 und 9 (Bez.: pH7, pH9, pH7Al und pH9Al) hergestellt. Das Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis dieser Katalysatoren entsprach dem des Katalysator pH2-7 mit einem Cu-Stoffmengenanteil von 15 %. Der Massenanteil von Al_2O_3 wurde mit 36 Gew.-% entsprechend einem kommerziellen Katalysator gewählt. Dieser kommerzielle Katalysator (Bez.: R3-12) mit einem Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis von 1 zu 1 [35] und der bereits ausführlich charakterisierte Katalysator pH2-7 werden zum Vergleich herangezogen.

Tab. 7.1: Reaktionsbedingungen bei der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester

Reaktortemperatur	T_R	240 °C
Reaktordruck	p_R	10 bar
Masse der Katalysatorschüttung	m_{Kat}	8 g
H_2 -Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{H_2}	$500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Stoffmengenverhältnis der Reaktanten	$\dot{n}_{\text{H}_2} / \dot{n}_{\text{Ausg.}}$	60

* Ausg. = Ausgangsstoff

Tab. 7.2: Reaktionsbedingungen bei der Gasphasenhydrierung von *g*-Butyrolacton

Reaktortemperatur	T_R	200 °C
Reaktordruck	p_R	35 bar
Masse der Katalysatorschüttung	m_{Kat}	8 g
H ₂ -Volumenstrom (STP)	\dot{V}_{H_2}	500 cm ³ ·min ⁻¹
Stoffmengenverhältnis der Reaktanten	$\dot{n}_{H_2} / \dot{n}_{Ausg.}$	90

* Ausg. = Ausgangsstoff

Zur Beurteilung der Katalysatoren wurden die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester und die Gasphasenhydrierung von γ -Butyrolacton bei den in Tabelle 7.1 bzw. 7.2 zusammengefaßten Reaktionsbedingungen herangezogen.

Neben der spezifischen Gesamtoberfläche (S_{Ges}) der CuO/ZnO-Katalysatorvorläufer und der spezifischen Cu-Oberfläche des frisch hergestellten Cu/ZnO-Katalysators (S_{Cu}) wurde auch die spezifische Cu-Oberfläche der Cu/ZnO-Katalysatoren nach der Reaktion bestimmt ($S_{Cu, n}$). Diese Ergebnisse, die Dispersion des Kupfers und der Umsatz an Bernsteinsäuredimethylester sind in Tabelle 7.3 zusammengefaßt.

Tab. 7.3: BDE-Umsatz ($\dot{n}_{H_2}/\dot{n}_{Ausg.} = 60$, $p = 10$ bar, $T=240^\circ C$, $t_{mV,0} = 0,96$ g·s·cm⁻³), spezifische Cu-Oberfläche vor und nach der Bestimmung des BDE-Umsatzes, Dispersion des Kupfers und spezifische Gesamtoberfläche für verschiedene Katalysatoren

Bez.	$\frac{S_{Ges}}{m^2 \cdot g^{-1}}$	$\frac{S_{Cu}}{m^2 \cdot g^{-1}}$	D	U_{BDE}	$\frac{S_{Cu, n}}{m^2 \cdot g^{-1}}$	$\frac{k'_m}{10^{-5} \cdot cm \cdot s^{-1}}$	$\frac{k_m}{cm^3 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1}}$
pH2-7	31	4,2	0,06	0,76	1,8	1,2	0,22
pH7	31	4,5	0,06	0,75	2,4	1,0	0,24
pH9	55	11,3	0,15	0,91	5,2	0,8	0,42
pH7Al	192	9,8	0,20	0,74	3,1	0,8	0,25
pH9Al	78	6	0,12	0,57	2,2	0,7	0,15
R3-12	118	28	0,14	0,99	9	0,9	0,81

Zur Abschätzung, der zusätzlich in die Tabelle eingetragenen, effektiven Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester wurde ein kinetischer Ansatz 1. Ordnung (vergleiche Kapitel 5) mit

$$r_{BDE} = -k_m \cdot c_{BDE} \quad (7.1)$$

gewählt. Mit gegebenem Umsatz und der dazugehörigen modifizierten Verweilzeit läßt sich nach folgender Gleichung die effektive Geschwindigkeitskonstante berechnen.

$$k_m = \frac{-\ln(1 - U_{\text{BDE}})}{t_{\text{mV}}} \quad (7.2)$$

mit k_m : effektive Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 U_{BDE} : Bernsteinsäuredimethylester-Umsatz
 t_{mV} : modifizierte Verweilzeit in $\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3}$

Da ein direkter Zusammenhang zwischen spezifischer Cu-Oberfläche und Aktivität der Katalysatoren vermutet wird, wurden die k_m -Werte auf die nach der Reaktion bestimmten spezifischen Cu-Oberflächen bezogen und bei der Beurteilung der Katalysatoren mitberücksichtigt:

$$k'_m = \frac{k_m}{S_{\text{Cu, n}}} \quad (7.3)$$

mit k'_m : auf die nach der Reaktion bestimmte spezifische Cu-Oberfläche bezogene effektive Geschwindigkeitskonstante in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 $S_{\text{Cu, n}}$: spezifische Cu-Oberfläche nach der Reaktion in $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Die Ergebnisse zeigen, daß sich die Katalysatoren pH2-7 und pH7, welche bei unterschiedlichem pH-Wert-Verlauf gefällt wurden, eine gleichgroße Gesamtoberfläche und im Rahmen der Meßgenauigkeit gleichgroße Cu-Oberfläche haben. Wird die Fällung im basischen Bereich durchgeführt, kann die Gesamtoberfläche und Cu-Oberfläche deutlich vergrößert werden. Die Dispersion des Kupfers kann um den Faktor 3 gesteigert werden.

Bei der Verwendung von Al als weiterer Komponente zeigt der Katalysator, der bei einem pH-Wert von 7 gefällt wurde, eine größere Gesamtoberfläche und Cu-Oberfläche bzw. Dispersion als der Katalysator, der bei einem pH-Wert von 9 gefällt wurde.

Im direkten Vergleich mit den Katalysatoren ohne Al_2O_3 konnte die Gesamtoberfläche deutlich erhöht, die Dispersion des Kupfers hingegen nur geringfügig verbessert werden. Die Cu-Oberflächen beider Al_2O_3 -haltigen Katalysatoren sind kleiner als die von Katalysator pH9. Der kommerzielle Katalysator R3-12 hat im Vergleich zu den selbst hergestellten Al_2O_3 -haltigen Katalysatoren nicht die größte spezifische Gesamtoberfläche, aber eine vergleichbare Dispersion des Kupfers und somit aufgrund des größeren Cu-Stoffmengenanteils pro Masse Katalysator mit $28 \text{ m}^2/\text{g}$ die größte spezifische Cu-Oberfläche.

Die Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zeigt bei der getrennten Betrachtung der Ergebnisse der Katalysatoren ohne und mit Al_2O_3 eine Abhängigkeit

von der angebotenen Cu-Oberfläche. Je größer die Cu-Oberfläche, um so aktiver ist der Katalysator. Jedoch benötigen die Katalysatoren mit Al_2O_3 eine größere Cu-Oberfläche, um bei gleichen Reaktionsbedingungen eine ähnliche Aktivität aufzuweisen wie Katalysatoren ohne Al_2O_3 . Ein Hinweis auf die Ursache dieser Beobachtung liefert die nach der Bestimmung der Aktivität ermittelte Cu-Oberfläche.

Bei allen verwendeten Katalysatoren nimmt die Cu-Oberfläche während der Reaktion deutlich ab. Hierbei zeigen die Al_2O_3 -haltigen Katalysatoren mit einer Abnahme der Cu-Oberfläche um den Faktor 3 eine geringere Stabilität als die Al_2O_3 -freien Cu/ZnO-Katalysatoren.

Interessant wäre nun ein Vergleich der Abnahme der Aktivität während des erstmaligen „Einlaufens“ eines Katalysators (vergleiche Kapitel 4.1.1) mit der Abnahme der Cu-Oberfläche während der Reaktion. Dies ist jedoch nicht möglich, da die stärkste Abnahme während der ersten Minuten erfolgt, in denen der Katalysator vom Reaktantengemisch überströmt wird. Hierbei zeigt sich, daß in dieser Zeitspanne nur ca. 75 % der in den Reaktor eintretenden Kohlenstoffmenge am Reaktorausgang detektiert werden (vergleiche Kapitel 4.1.1). Dies wiederum ist ein Hinweis darauf, daß Kohlenstoffablagerungen für die Desaktivierung und Abnahme der Cu-Oberfläche verantwortlich sind. Diese Kohlenstoffablagerungen wurden nachgewiesen. Hierzu wurden bei der Gasphasenhydrierung eingesetzte Katalysatoren von einem N_2/O_2 -Gasgemisch bei Temperaturen bis zu 450 °C überströmt und das entstandene Abgas auf CO und CO_2 untersucht. Beide Komponenten konnten im Abgasstrom nachgewiesen jedoch nicht quantifiziert werden. Es ist nicht bekannt, in welcher Form sich der Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche abscheidet. In Frage kommen Polymere, die sich auf der Katalysatoroberfläche bilden und abscheiden. Hierfür spricht die beobachtete Polymerisation (vergleiche Kapitel 4.3.2) und das „Verkleben“ der nach der Reaktion aus dem Reaktor entnommenen Katalysatorkörner.

Betrachtet man die auf die nach der Reaktion bestimmte Cu-Oberfläche bezogene flächenspezifische Geschwindigkeitskonstante, so zeigen sich unabhängig von der Katalysatorzusammensetzung und den Herstellungsbedingungen vergleichbare Werte. Der vermutete Zusammenhang zwischen Aktivität bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester und Cu-Oberfläche der Katalysatoren kann also dahingehend präzisiert werden, daß der Wert der sich unter Reaktionsbedingungen einstellenden Cu-Oberfläche ausschlaggebend ist.

Den Tabellen 7.4 und 7.5 ist zu entnehmen, daß an Al_2O_3 -haltigen Katalysatoren sowohl bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid als auch von γ -Butyrolacton die Produktströme einen höheren Stoffmengenanteil an Tetrahydrofuran und Wasser aufweisen als an Katalysatoren ohne Al_2O_3 . Dies ist auf den sauren Charakter des Al_2O_3 zurückzuführen und wird mit den

Arbeiten von Miya et al. [47] und Zimmermann et al. [48] bestätigt, die zur Synthese von Tetrahydrofuran aus Maleinsäureanhydrid dehydratisierte, saure Oxide von Al und Si verwenden.

Tab. 7.4: Vergleich der Stoffmengenanteile von Tetrahydrofuran und Wasser bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester an verschiedenen Katalysatoren ($\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{Ausg.}} = 60$, $p = 10$ bar, $T = 240$ °C, $t_{mV,0} = 0,96$ g·s·cm⁻³)

Bez.	U _{BDE}	x _{THF}	x _{H₂O}
pH2-7	0,76	0,03	0,04
pH7	0,75	0,02	0,03
pH7Al	0,74	0,08	0,07

Tabelle 7.5 zeigt, daß bei der Hydrierung von γ -Butyrolacton an Cu/ZnO-Katalysatoren die Aktivität mit steigender Cu-Oberfläche zunimmt. Auch für diese Reaktion gilt offenbar der bei der Hydrierung von Maleinsäuredimethylester gefundene Zusammenhang.

Erstaunlich ist jedoch die hohe Aktivität von Katalysator pH9Al trotz der geringen Cu-Oberfläche. Bezüglich des Katalysators R3-12 kann keine Aussage getroffen werden, da mit diesem Katalysator das unter diesen Reaktionsbedingungen zu erwartende maximale Stoffmengenverhältnis von 1,4-Butandiol zu γ -Butyrolacton erreicht wird.

Tab. 7.5: Produktverteilung bei der Gasphasenhydrierung von γ -Butyrolacton an verschiedenen Katalysatoren ($\dot{n}_{\text{H}_2}/\dot{n}_{\text{Ausg.}} = 90$, $p = 35$ bar, $T = 200$ °C, $t_{mV,0} = 0,96$ g·s·cm⁻³)

Bez.	x _{GBL}	x _{BDO}	x _{H₂O}	x _{THF}	x _{BDO} /x _{GBL}	$\frac{S_{\text{Cu,n}}}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$
pH2-7	0,71	0,27	0,01	0,01	0,38	1,8
pH7	0,62	0,35	0,01	0,01	0,56	2,4
pH9	0,47	0,53	0	0	1,13	5,2
pH9Al	0,38	0,52	0,05	0,05	1,38	2,2
R3-12	0,36	0,53	0,05	0,05	1,47	9,0

Für die Cu/ZnO-Katalysatoren hat sich der vermutete Zusammenhang zwischen Cu-Oberfläche und Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester bzw.

γ -Butyrolacton bestätigt. Für die Katalysatoren mit Al_2O_3 kann diese Aussage nur für die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester getroffen werden.

Die Ergebnisse am kommerziellen Katalysator R3-12 zeigen, daß es möglich ist, Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren mit großer Cu-Oberfläche und Aktivität herzustellen. Sie weisen darauf hin, daß sich Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren auch für die Hydrierung von γ -Butyrolacton eignen. Bei beiden Reaktionen ist an den eingesetzten Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysatoren eine erhöhte Bildung von Tetrahydrofuran und Wasser zu berücksichtigen. Dies ist jedoch eher als Nachteil zu betrachten. Obwohl Tetrahydrofuran ein Wertprodukt ist, stellt sich bei den geringen Ausbeuten an Tetrahydrofuran die Frage, ob eine kostenintensive Aufbereitung wirtschaftlich ist.

Möglicherweise ist Katalysator pH9 für die Hydrierung von γ -Butyrolacton am besten geeignet. Hier wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen gleich große 1,4-Butandiol-Stoffmengenanteile wie an Al_2O_3 -haltigen Katalysatoren erreicht, ohne daß Tetrahydrofuran und Wasser im Produktstrom nachgewiesen werden konnten.

Es zeigt sich somit, daß die Katalysatorentwicklung noch lange nicht abgeschlossen ist. Für die Prozeßstufe II ist eine weitere Erhöhung der Cu-Oberfläche notwendig, die auch eine gute Stabilität unter Reaktionsbedingungen aufweisen muß.

Hinsichtlich der Katalysatorentwicklung für Stufe III gibt es bisher wenig Anhaltspunkte. Die vorliegenden Ergebnisse weisen in zwei Richtungen. Zum einen kann versucht werden, den Cu/ZnO-Katalysator dahingehend weiter zu entwickeln, daß seine Aktivität bezüglich der Hydrierung gesteigert wird, ohne daß die Tetrahydrofuran-Selektivität ansteigt. Dies bietet sich an, wenn 1,4-Butandiol das Zielprodukt ist.

Andererseits kann versucht werden, den Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator dahingehend zu optimieren, daß nicht nur 1,4-Butandiol sondern auch Tetrahydrofuran mit großer Selektivität gebildet wird, sofern eine kombinierte Herstellung von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran angestrebt wird.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester zu γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran an kupferhaltigen Katalysatoren untersucht.

Es wurden zunächst Cu/ZnO-Katalysatoren mit unterschiedlichen Cu/Zn-Stoffmengenverhältnissen präpariert. Dazu wurde mit Hilfe einer geeigneten Apparatur die chargenweise Fällung von Kupfernitrat und Zinknitrat mit Natriumkarbonat bei abnehmendem pH-Wert durchgeführt. Das Fällungsprodukt wurde gewaschen, getrocknet und kalziniert. Aus dem feinen Katalysatorvorläuferpulver wurde eine Partikelfraktion mit einem Korngrößenbereich zwischen 315 und 500 μm hergestellt. Bei den CuO/ZnO-Katalysatorvorläufern wurde die spezifische Gesamtoberfläche gemessen, und von den mit Wasserstoff reduzierten Cu/ZnO-Katalysatoren wurde die spezifische Cu-Oberfläche mit Hilfe der N_2O -Zersetzung bestimmt.

Die weitere Charakterisierung wurde mit Hilfe isothermer, kinetischer Messungen unter stationären Bedingungen durchgeführt. Hierfür wurden eine Versuchsanlage mit einem Rohrreaktor und on-line Analytik aufgebaut und die Messungen bei den in Tabelle 8.1 eingetragenen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tab. 8.1: Betriebsparameter

Reaktortemperatur	$200 < T_R / ^\circ\text{C} < 240$
Reaktordruck	$2 < p_R / \text{bar} < 35$
Stoffmengenverhältnis	$25 < n_{\text{H}_2} / n_{\text{Ausg.}} < 90$

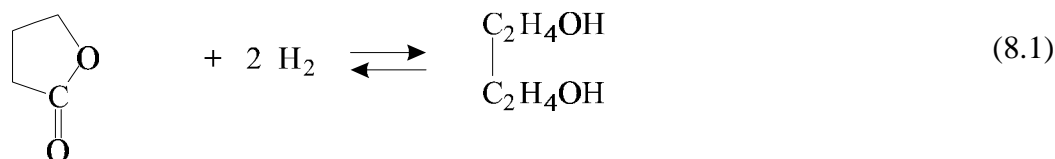
* Ausg. = Ausgangsstoff

Die Ergebnisse der Katalysator-Testreihe, die bei einer Reaktortemperatur von 240 $^\circ\text{C}$ und in einem Druckbereich zwischen 2 und 15 bar durchgeführt wurde, zeigten, daß außer reinem ZnO alle untersuchten Katalysatoren bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester katalytisch aktiv sind. Weiterhin wurde festgestellt, daß mit ansteigendem ZnO-Anteil die Aktivität und bis zu einem bestimmten Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis auch die Cu-Oberfläche gesteigert werden können. Die aktivsten Katalysatoren waren im Zusammensetzungsbereich zwischen 5 und 20 mol.-% Cu zu finden. Für die weiteren kinetischen Messungen wurde der Katalysator mit einem Cu-Stoffmengenanteil von 15 % ausgewählt.

Bei der Umsetzung von Maleinsäuredimethylester bei Reaktordrücken im Bereich zwischen 5 und 35 bar und einer Reaktortemperatur von 240 °C entstehen neben den Wertprodukten γ -Butyrolacton, 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran lediglich in sehr geringen Mengen die unerwünschten Nebenprodukte n-Butanol und Kohlendioxid sowie die unvermeidbaren Koppelprodukte Methanol und Wasser. Weiter ist im Bereich kleiner Verweilzeiten die Isomerisierung von Maleinsäuredimethylester zu Fumarsäuredimethylester zu beobachten.

Die Variation des Reaktordruckes hat bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen insbesondere Einfluß auf das molare Stoffmengenverhältnis zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton. Die Stoffmengenanteile der weiteren Produkte blieben dabei weitgehend unbeeinflußt.

An Hand von Messungen mit γ -Butyrolacton bzw. 1,4-Butandiol als Ausgangsstoff in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 240 °C und bei Drücken von 25 und 35 bar wurden die Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton bestimmt. Mit Hilfe der durchgeführten Messungen wurden die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante und die Reaktionsenthalpie für die Reaktion 8.1 ermittelt.



Diese Ergebnisse ermöglichen eine Vorhersage des zu erwartenden Stoffmengenverhältnisses zwischen 1,4-Butandiol und γ -Butyrolacton bei Kenntnis von Temperatur und Druck und hinreichender Verweilzeit im Reaktor.

Bei Messungen mit Maleinsäuredimethylester bzw. Bernsteinsäuredimethylester als Ausgangsstoff, die bei $T = 220$ °C und $p = 25$ bzw. 35 bar durchgeführt wurden und bei denen ein hoher Anteil an 1,4-Butandiol im Produktstrom erwartet werden konnte, war im Gegensatz zu den Messungen bei 240 °C die Kohlenstoffbilanz nicht mehr erfüllt. Der beobachtete kontinuierliche Verlust an Kohlenstoff ist auf die Bildung eines Polymers zurückzuführen, das vermutlich aus 1,4-Butandiol und Diester entsteht.

Das Reaktionsgeschehen bei der Gasphasenhydrierung des Zwischenproduktes Bernsteinsäuredimethylester konnte mit einem Reaktionsnetz (Abbildung 8.1) beschrieben werden, welches mit der Reaktion der Koppelprodukte Methanol und Wasser (Geichung. 8.2) vervollständigt wurde.

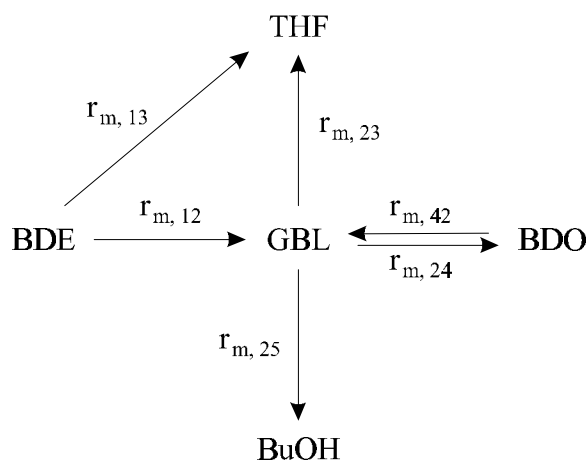


Abb. 8.1 : Reaktionsnetz



Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen ließen sich mit Zeitgesetzen 1. Ordnung bezüglich der Konzentrationen der jeweils umzusetzenden organischen Spezies beschreiben. Die berechneten Konzentrationen und Selektivitäten stimmen mit den gemessenen Werten gut überein.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Synthese von 1,4-Butandiol ausgehend von Maleinsäuredimethylester möglich ist, daß dazu jedoch mindestens zwei Stufen nötig sind. In einer ersten Stufe wird Maleinsäuredimethylester mit Wasserstoff bei niedrigem Druck ($p = 10$ bar) und hoher Temperatur ($T = 240$ °C) zu γ -Butyrolacton umgesetzt. Anschließend wird in einer zweiten Stufe die Gasphasenhydrierung von γ -Butyrolacton zu 1,4 Butandiol bei hohem Druck und niedriger Temperatur durchgeführt. Unter Umständen ist es von Vorteil, auch die Hydrierung der Doppelbindung von Maleinsäuredimethylester separat durchzuführen.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß die Wertprodukte γ -Butyrolacton und 1,4 Butandiol durch Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester hergestellt werden können, wurde im Hinblick auf den zweistufigen Prozeß eine weitere Katalysatorrestreihe durchgeführt. Variiert wurden die Katalysatorherstellungsbedingungen, d.h. es wurden Cu/ZnO-Katalysatoren mit einem Cu-Stoffmengenanteil von 15 % durch chargenweise Fällung bei unterschiedlichen Bedingungen präpariert. Außerdem wurden bei den gleichen Bedingungen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren mit gleichem Cu/Zn-Stoffmengenverhältnis hergestellt. Zum Vergleich wurde der Katalysator aus der ersten Katalysator-Testreihe und ein kommerzieller Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator herangezogen.

Die Ergebnisse zeigten, daß zwischen der Cu-Oberfläche und der Aktivität bezüglich der Gasphasenhydrierung von Maleinsäureanhydrid und γ -Butyrolacton für Cu/ZnO-Katalysator ein eindeutiger Zusammenhang festzustellen ist, der für Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren nur für die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bestätigt werden kann. Weiterhin wurde nachgewiesen, daß im Vergleich zu den Cu/ZnO-Katalysatoren an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren bei beiden Reaktionen mehr Tetrahydrofuran gebildet wird. Messungen der spezifischen Cu-Oberfläche nach der Reaktion zeigten, daß die Cu-Oberfläche bei allen untersuchten Katalysatoren während der Reaktion abnimmt. Bei der Katalysatorentwicklung muß deshalb nicht nur auf eine möglichst große Cu-Oberfläche, sondern auch auf eine ausreichende Stabilität unter Reaktionsbedingungen geachtet werden.

9 Anhang

9.1 Bestimmung der Kupfer-Oberfläche

Die Kupfer-Oberfläche wird nach einem von Chinchin et al. [83] ausgearbeiteten Verfahren bestimmt. Hierfür wird zunächst das Kupfer-(II)-oxid des Katalysatorvorläufers entsprechend Gleichung 9.1 zu Kupfer reduziert.



Anschließend wird das elementare Kupfer nach Gleichung 9.2 mit N_2O zu Kupfer(I)-oxid oxidiert.



Bei hinreichend niedriger Temperatur (60°C) wird nur die Oberfläche der Kupferkristallite oxidiert. Mit Hilfe der umgesetzten N_2O -Stoffmenge kann somit die Cu-Oberfläche berechnet werden.

9.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Abbildung 9.1 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsanlage für die Bestimmung der Kupferoberfläche.

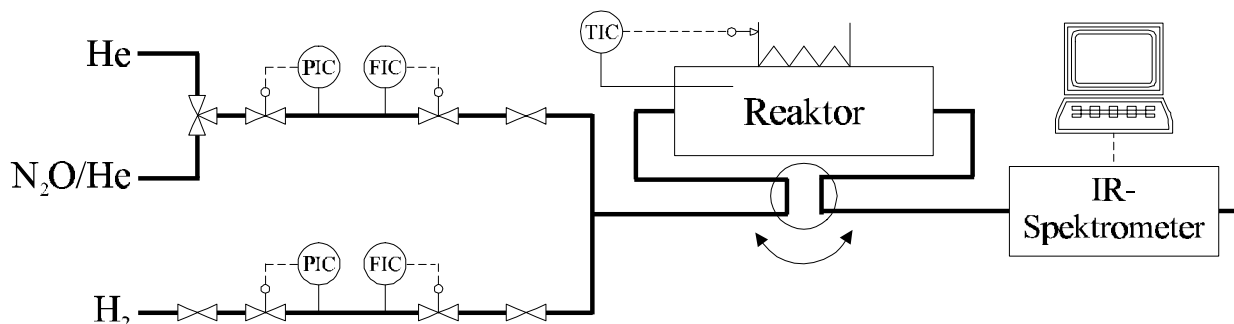


Abb. 9.1: Fließbild der Versuchsanlage zur Bestimmung der Cu-Oberfläche

Für die Dosierung der benötigten Gase Helium, Wasserstoff und eines $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ -Gasgemisches stehen thermische Massendurchflußregler (Bronkhorst, HI-TEC, F-201C) zur Verfügung. Mit Hilfe eines 3-2-Wege-Ventils kann zwischen Helium und dem $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ -Gasgemisch unterbrechungsfrei, d.h. ohne Druckstöße oder Volumenstromschwankungen, umgeschaltet werden. Das anschließende 4-2-Wege-Ventil leitet das Gasgemisch in den Integralreaktor und von dort in die Analytik oder wahlweise direkt in die Analytik. Zur Analyse von N_2O steht ein kontinuierlich arbeitender IR-Analysator zur Verfügung. Der zeitliche Verlauf des N_2O -Signals kann mittels eines Kleinrechners aufgezeichnet werden.

Der Integralreaktor wird mit Hilfe einer elektrischen Widerstandsheizung beheizt. Ein Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelement, welches sich in der Mitte der Katalysatorschüttung befindet, dient als Meßglied für die Temperaturregelung (Gossen, Pantatherm D4).

9.1.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Zunächst wird ca. 1 g Katalysatorvorläufer (Partikelfraktion 315-500 μm) in den Reaktor eingefüllt. Die sich anschließende Reduktion wird wie die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Katalysatoraktivierung durchgeführt. Nach Beendigung des Reduktionsprogramms wird der Katalysator von reinem Helium ($\dot{V}_{\text{He}}=50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) überströmt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Bestimmung der Cu-Oberfläche wird der Volumenstrom des Heliums auf $\dot{V}_{\text{He}}=100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ erhöht und die Katalysatorschüttung auf eine Temperatur von 60 °C aufgeheizt. Sind Temperatur und Volumenstrom konstant, kann mit den Messungen begonnen werden. Zur weiteren Beschreibung der Versuchsdurchführung wird nun der Verlauf der N_2O -Konzentration des Gasstromes am Reaktorausgang hinzugezogen (Abbildung 9.2).

Mit Hilfe des 3-2-Wege-Ventils wird zum Zeitpunkt $t = 0$ von reinem Helium auf das $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ -Gasgemisch ($c_{\text{N}_2\text{O}}=0,1 \text{ Vol.-%}$) gewechselt. Die N_2O -Konzentration (gestrichelte Linie) beginnt nach der Zeit t_{red} anzusteigen. Nachdem das N_2O -Signal stationär ist, wird wieder auf reines Helium gewechselt und abgewartet bis das N_2O -Signal auf null abgesunken ist. Dann wird der Vorgang mit dem Katalysator, dessen Cu-Oberfläche nun oxidiert ist, wiederholt (durchgezogene Linie). Die Zeit t_{ox} bis zum Anstieg des N_2O -Signals entspricht der Verweilzeit bei diesen Bedingungen, wenn keine Reaktion stattfindet.

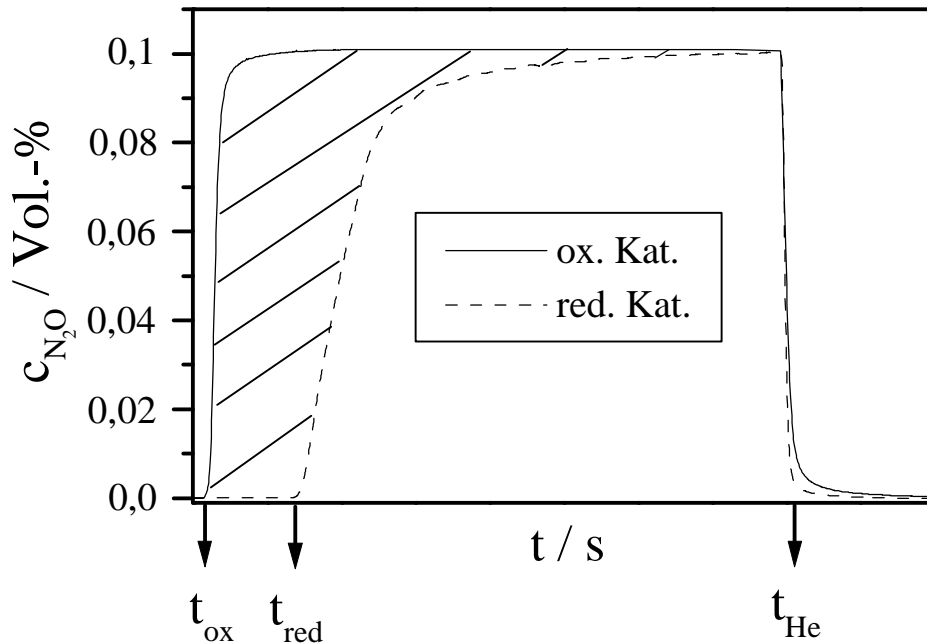


Abb. 9.2: N_2O -Konzentration als Funktion der Zeit für einen reduzierten und durch N_2O oxidierten Katalysatorvorläufer

Legt man nun den nacheinander aufgezeichneten N_2O -Konzentrationsverlauf in den gleichen zeitlichen Ursprung, wie in Abbildung 9.2 geschehen, so ist die schraffierte Fläche proportional der umgesetzten N_2O -Stoffmenge, die wie folgt berechnet werden kann:

$$n_{N_2O, \text{um}} = \frac{\dot{V}_{\text{ges}} \cdot p_0}{R \cdot T_0} \cdot \frac{\left(\int_{t_{\text{ox}}}^{t_{\text{He}}} c_{N_2O} dt - \int_{t_{\text{red}}}^{t_{\text{He}}} c_{N_2O} dt \right)}{100} \quad (9.3)$$

- mit \dot{V}_{ges} : Gesamtvolumenstrom in $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
 c_{N_2O} : N_2O -Konzentration in Vol.-%
 p_0 : Standarddruck in bar
 T_0 : Standardtemperatur in K
 R : Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Mit der bekannten Sauerstoffaufnahme je Flächeneinheit Kupfer ist es möglich, die auf die Katalysatormasse bezogene Cu-Oberfläche zu berechnen:

$$S_{\text{Cu}} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O, um}} \cdot N_{\text{A}}}{N_{\text{O, Cu}} \cdot m_{\text{Kat}}} \quad (9.4)$$

mit $N_{\text{O, Cu}}$: Sauerstoffaufnahme je Flächeneinheit Kupfer ($5 \cdot 10^{14}$ Atome \cdot cm 2 [84])
 m_{Kat} : Katalysator in g
 N_{A} : Avogadro-Konstante ($6,02 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$)

9.2 Technische Daten zur Versuchsanlage

9.2.1 Druckregelung

Die verwendeten Ventilsitzgrößen für das Druckregelventil wurden mit Hilfe der folgenden Formel abgeschätzt (Formelblatt der Firma Herion-Werke KG Regel- und Steuerelektronik).

$$K_{\text{V}} = \frac{2 \cdot \dot{V}_{\text{N}}}{514 \cdot p} \sqrt{\rho_{\text{N}} \cdot T} \quad (9.5)$$

mit K_{V} : dimensionslose Kenngröße zur Bestimmung des maximalen Durchflusses und Spezifizierung des Ventilsitzes
 \dot{V}_{N} : Volumenstrom (STP) in m 3 ·h $^{-1}$
 p_{R} : Reaktordruck in bar
 ρ_{N} : Dichte (STP) in kg·m $^{-3}$

In Abbildung 9.3 ist der Druck- und Volumenstrombereich der verwendeten Ventilsitzgrößen ($K_{\text{V}} = 0,0016$ (geschlossene Symbole) und $0,00016$ (offene Symbole)) dargestellt. Für jede Ventilsitzgröße erhält man zwei Geraden. Eine Gerade schränkt den Arbeitsbereich nach unten aufgrund des Druckabfalles bei vollständig geöffnetem Ventil ein. Die andere Gerade begrenzt nach oben aufgrund des Druckabfalls, der bei fast geschlossenem Ventil und eingestellten Volumenstrom anliegt, ein. Da es sich um eine näherungsweise Berechnung handelt, können zwischen berechnetem und tatsächlich einstellbarem Druck- und Volumenstrombereich Abweichungen auftreten. Versuche zeigten, daß mit der Ventilsitzkenngröße $K_{\text{V}} = 0,00016$ auch bei einem Volumenstrom von $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ Wasserstoff ein konstanter Druck von 35 bar realisiert werden kann.

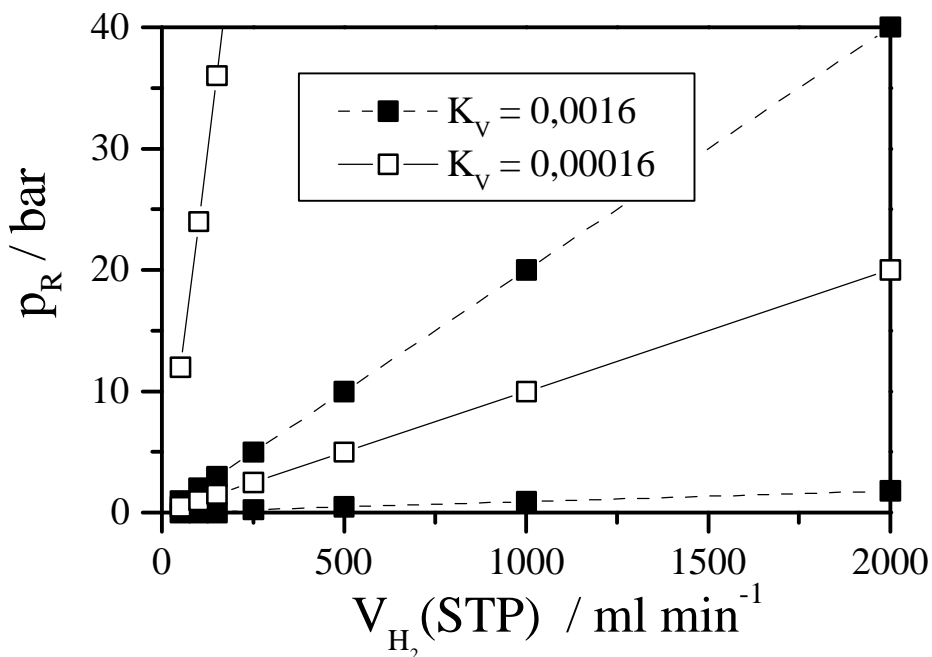


Abb. 9.3: Berechneter Druck-/Volumenstrombereich der verwendeten Ventilsitzgrößen ($T = 200^\circ\text{C}$)

9.2.2 Gasanalyse

Zur Analyse der Gasphasenzusammensetzung stand ein Gaschromatograph, dessen Betriebsdaten in Tabelle 9.1 aufgeführt sind, zur Verfügung.

Tab. 9.1: Betriebsbedingungen des Gaschromatographen HP 5890 Serie II

Splitinjektor	Temperatur: 240°C	
Kapillarsäule WCOT Fused Silica CP-Wax 52 CB	Länge:	25 m
	Innen-Ø:	$320 \mu\text{m}$
	Filmdicke:	$1,2 \mu\text{m}$
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	Temperatur:	240°C
Trärgas	H_2	
Säulenvordruck:	5 kPa	
Splitverhältnis:	100:1	
Volumenstrom		
Referenzseite:	$15 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$	
Meßseite:	$5 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$	

Mit Hilfe des in Abbildung 9.4 gezeigten Temperaturprogramms konnte die in Abbildung 9.5 dargestellte Stofftrennung erreicht werden. Die Substanzen wurden den entsprechenden Retentionszeiten durch Vergleich mit den Retentionszeiten der authentischen Substanzen zugeordnet.

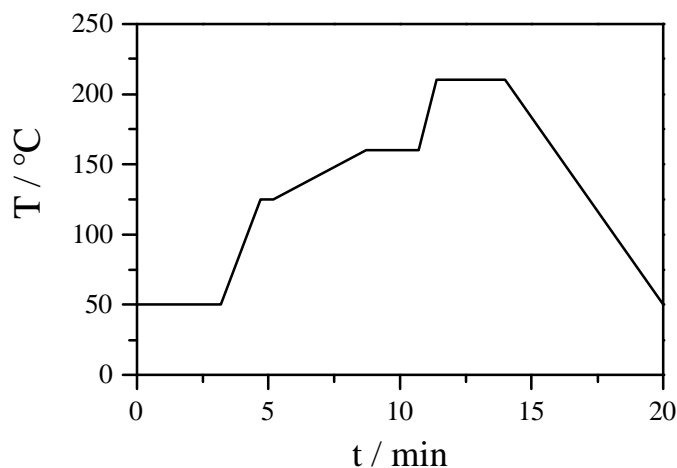


Abb. 9.4: Temperaturprogramm für die Beheizung der Kapillarsäule des Gaschromatographen

In Tabelle 9.2 sind die Retentionszeiten t_{Ret} der reinen Substanzen aufgeführt.

Tab.: 9.2: Retentionszeiten und Korrekturfaktoren der Substanzen

Substanz	$t_{\text{Ret}} / \text{min}$	q_i
Stickstoff	0,83	1
Kohlendioxid	0,83	1,49
Tetrahydrofuran	2,07	2,11
Methanol	2,35	1,20
Wasser	4,27	0,70
n-Butanol	5,08	2,64
Fumarsäuredimethylester	8,85	3,74
Bernsteinsäuredimethylester	9,32	4,14
γ -Butyrolacton	10,24	2,39
Maleinsäuredimethylester	10,56	3,72
1,4-Butandiol	12,65	2,46

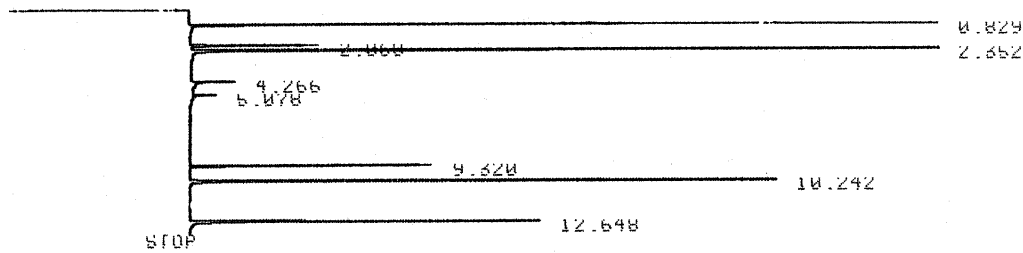


Abb. 9.5: Original Chromatogramm

Mit Hilfe eines Integrators wird der zeitliche Verlauf des vom Wärmeleitfähigkeitsdetektor erzeugten Spannungssignals integriert. Die zu einer Retentionszeit bestimmte Peakfläche ist der injizierten Konzentration c_j proportional.

$$F_i \sim c_i \quad (9.6)$$

Um die Empfindlichkeit des Detektors bzgl. der zu analysierenden Spezies i zu berücksichtigen, muß ein Korrekturfaktor q_i eingeführt werden. Zur Bestimmung der Korrekturfaktoren wurden Mischungen der bei Raumtemperatur flüssigen Substanzen mit unterschiedlichen Zusammensetzung hergestellt und manuell in den Injektor eingespritzt. Mit Methanol als Bezugsgröße ergibt sich für die Verhältnisse der Peakflächen:

$$\frac{F_i}{F_{\text{MeOH}}} = \frac{q_i}{q_{\text{MeOH}}} \cdot \frac{c_i}{c_{\text{MeOH}}} \quad (9.7)$$

Mit den bekannten Konzentrationen c_i in den injizierten Proben und den erhaltenen Peakflächen war es möglich, die Korrekturfaktoren zu berechnen, da für den Korrekturfaktor der Bezugsgröße Methanol gilt:

$$q_{\text{MeOH}} = 1 \quad (9.8)$$

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors der bei Raumtemperatur gasförmig vorliegenden Substanzen Kohlendioxid wurde die Versuchsanlage verwendet. Hierfür wurden Kohlendioxid und Methanol, das verdünnt in Wasserstoff ebenfalls gasförmig vorlag, Vorratsflaschen entnommen und mit Hilfe der vorhandenen thermischen Massendurchflußregler in den gewünschten Konzentrationen zudosiert.

Methanol ist ein Produkt der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester und liegt somit in unterschiedlichen Konzentrationen im Produktgasstrom vor. Um nun auf eine in immer konstanten Konzentrationen vorliegende Substanz zurückgreifen zu können, wurde Stickstoff als Standardgas gewählt, obwohl dessen Retentionszeit mit dem von Kohlendioxid zusammen-

fällt. Um die Korrekturfaktoren auf das Standardgas Stickstoff beziehen zu können, wurde das Verhältnis

$$\frac{q_{N_2}}{q_{MeOH}} \quad (9.9)$$

bestimmt. In Tabelle 9.2 sind die auf das Standardgas Stickstoff bezogenen Korrekturfaktoren für die einzelnen Spezies i zusammengestellt.

9.2.3 Überprüfung der Flüssigkeitsdosierung

Die Funktionsfähigkeit des Dosiersystems für die flüssigen Ausgangsstoffe wurde von Seiten des Herstellers nur mit Wasser durchgeführt und garantiert. Es war daher notwendig, die kontinuierliche Dosierung, Zerstäubung und Verdampfung des Esters im Gasstrom zu überprüfen.

Hierzu wurde die Flüssigkeit in einem Stickstoff/Sauerstoff Gasgemisch verdampft und durch den Reaktor geleitet. Der Reaktor war auf 400°C beheizt und mit einem Kupfer-Manganat-Katalysator befüllt, der sich zur Oxidation der Ester zu Kohlendioxid eignet. Die Oxidation wurde bei Atmosphärendruck durchgeführt, und der flüssige Ausgangsstoff war mit $p > 2$ bar mit Helium druckbeaufschlagt.

Um die Konzentration an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid des aus dem Reaktor austretenden Gasstromes kontinuierlich bestimmen zu können, muß das während der Oxidation entstehende Wasser entfernt werden. Hierzu durchströmte das Gasgemisch eine mit Methanol und Trocken-eis gefüllte Kühlfalle ($T \approx -70^\circ\text{C}$). Mit Hilfe von kontinuierlich arbeitenden IR-Analysatoren (Rosemount, Binos I) wurden schließlich die Konzentrationen von Kohlendioxid und Kohlenmonoxid gemessen und mittels eines Schreibers aufgezeichnet.

Die Reaktionstemperatur, die Katalysatormasse und die Sauerstoffkonzentration waren so gewählt, daß unabhängig von der Verweilzeit des Esters im Reaktor dieser vollständig zu Kohlendioxid umgesetzt wurde. So konnte, außer der Überprüfung der kontinuierlichen Dosierung, zusätzlich die zudosierte Stoffmenge an Ester ermittelt und das Dosier-Zerstäuber-Verdampfer-System mit dieser Methode kalibriert werden.

Die Vorversuche ergaben, daß eine Verdampfertemperatur von $T = 185^\circ\text{C}$ und ein Differenzdruck zwischen druckbeaufschlagter Flüssigkeit und Anlage von $\Delta p = 3$ bar zur kontinuierlichen Dosierung des Esters am besten geeignet sind.

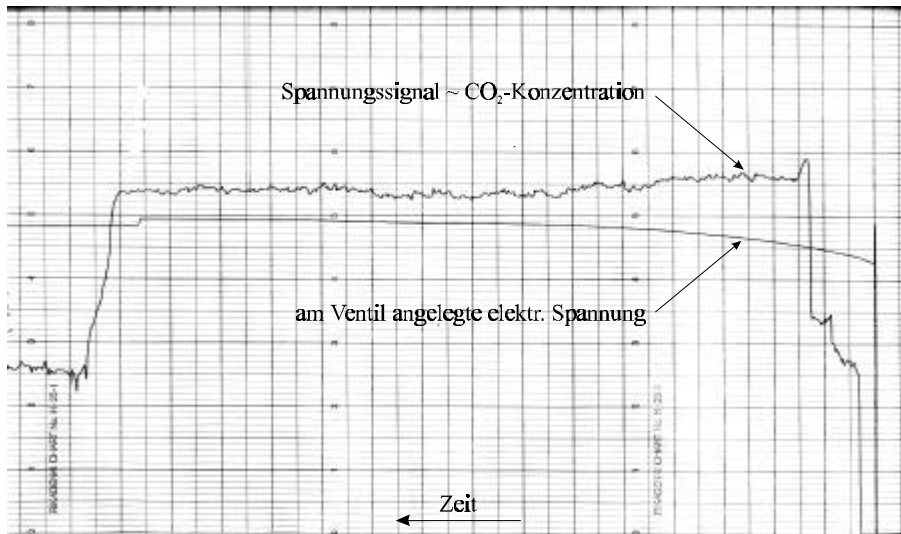


Abb. 9.6: Kohlendioxid-Konzentration und das am Flüssigkeitsdosierventil angelegte Spannungssignal als Funktion der Zeit

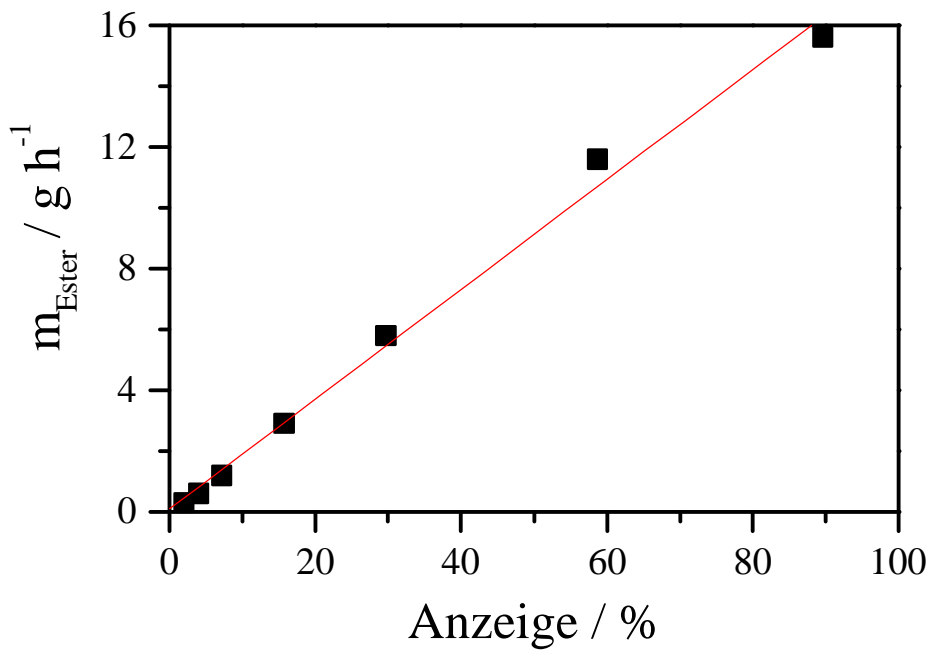


Abb. 9.7: Kalibrierkurve der Flüssigkeitsdosierung für eine Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit und Anlagendruck von $D_p = 3 \text{ bar}$

In Abbildung 9.6 ist als Beispiel der Verlauf der Kohlendioxid-Konzentration und das am Flüssigkeitsdosierventil angelegte Spannungssignal als Funktion der Zeit dargestellt. Bei diesem

Versuch betragen der Gasvolumenstrom $450 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ($c_{\text{O}_2} = 12 \text{ Vol.-%}$) und der Flüssigkeitsmassenstrom $2,4 \text{ g/h}$. Die Schwankung des Kohlendioxid-Signals betrug $\pm 5\%$.

Die durch Totaloxidation des Esters und mittels weiterer gaschromatographischer Analysen erhaltene Kalibrierkurve der Flüssigkeitsdosier-Einheit ist in Abbildung 9.7 dargestellt.

Bereits geringe Abweichungen des Druckes zwischen Vorratsbehälter und Anlagen ergaben Abweichungen in der zudosierten Eduktstoffmenge. Deshalb ist es nötig, die eingestellte Eduktkonzentration stets sorgfältig zu kontrollieren.

9.3 Abschätzung der Bodenstein-Zahl

Die Verweilzeitverteilung kann in einem realen Strömungsrohrreaktor durch die Bodensteinzahl Bo charakterisiert werden [74]. Mit steigenden Bo -Zahlen wird die Verweilzeitverteilung enger und nähert sich schließlich dem Verhalten eines idealen Strömungsrohres an. Für Bo -Zahlen größer 100 kann zur Reaktorauslegung das Pfropfströmungsmodell angenommen werden. Im folgenden soll abgeschätzt werden, ob in dem isotherm betriebenen Integralreaktor Pfropfströmung vorliegt. Es gilt:

$$Bo = \frac{l \cdot \bar{u}_{\text{frei}}}{D_{\text{ax}}} \quad (9.10)$$

mit: l : Länge des Festbettes in cm

\bar{u}_{frei} : mittlere Strömungsgeschwindigkeit im freien Rohrquerschnitt in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Für die Vorausberechnung des axialen Dispersionskoeffizienten in Zufallsschüttungen wird im VDI-Wärmeatlas, Mh 4 [85] folgende Formel empfohlen:

$$\frac{D_{\text{ax}}}{D} = \frac{D_{\text{Schütt}}}{D} + \frac{Pe_0}{K_{\text{ax}}} \quad (9.11)$$

mit: D : Diffusionskoeffizient im Leerraum in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$D_{\text{Schütt}}$: Diffusionskoeffizient in der Schüttung in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Pe_0 : molekulare Peclet-Zahl

K_{ax} : Konstante

Hierbei wird für die Schüttung aus gleich großen Kugeln der Wert der Konstanten K_{ax} mit 2 angegeben. Mit Hilfe der Schüttporosität ε kann das Verhältnis von Diffusionskoeffizient in der Schüttung zu Diffusionskoeffizient im Leerraum berechnet werden [85]:

$$\frac{D_{\text{Schütt}}}{D} = 1 - \sqrt{1 - \varepsilon} \quad (9.12)$$

Nach dem VDI-Wärmeatlas [85] haben regellose Schüttungen aus gleich großen Kugeln eine Porosität von $\varepsilon = 0,36$ bis $0,42$. Die molekulare Peclet-Zahl kann mit Hilfe des Kugeldurchmessers gebildet werden:

$$Pe_0 = \frac{u_0 \cdot d_K}{D} \quad (9.13)$$

Der Diffusionskoeffizient im Leerraum D entspricht im vorliegenden Fall dem binären Diffusionskoeffizienten, der bei niedrigen Drücken (0,1 - 10 bar) mit einer von Fuller, Schettler und Giddings angegebenen Gleichung bestimmt werden kann [85]:

$$D_{12}^0 = \frac{10^{-3} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_1 + \tilde{M}_2}{\tilde{M}_1 \cdot \tilde{M}_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{p^0}{\text{bar}}\right) \cdot \left(\left(\sum v_1\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_2\right)^{\frac{1}{3}}\right)^2} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (9.14)$$

mit: D_{12}^0 = binärer Diffusionkoeffizient bei niedrigem Druck in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

\tilde{M}_i = Molekulargewicht der Komponente i in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

v_i = Diffusionsvolumen der Komponente i

p^0 = Druck in bar

T = Temperatur in K

Die Diffusionsvolumina sind einer Tabelle im VDI-Wärmeatlas zu entnehmen. Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten bei hohen Drücken wird folgende Gleichung empfohlen:

$$D_{12} = D_{12}^0 \cdot \frac{p^0}{\tilde{\rho}_m} \cdot \frac{\tilde{R} \cdot T}{\tilde{\rho}_m} \cdot (1 + 0,05343 \cdot \tilde{\rho}_m - 0,030182 \cdot \tilde{\rho}_m^2 - 0,029725 \cdot \tilde{\rho}_m^3) \quad (9.15)$$

mit: D_{12} = binärer Diffusionkoeffizient bei hohem Druck in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

\tilde{R} = universelle Gaskonstante in $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\tilde{\rho}_m$ = mittlere molare Dichte in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$\tilde{\rho}_{\text{rm}} = \text{Konstante}$$

Hierbei gilt:

$$\tilde{\rho}_{\text{rm}} = \tilde{\rho}_{\text{m}} \cdot \tilde{v}_{\text{cm}} \quad (9.16)$$

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

Der VDI-Wärmeatlas enthält Sammlungen von Meßwerten charakteristischer Stoffkonstanten reiner Stoffe, wie z.B. für Wasserstoff. Für Stoffwerte, wie z.B. von Maleinsäuredimethylester, die nicht aufgeführt sind, bieten sich die Abschätzungen von Lydersen an [85]:

$$\tilde{v}_{\text{c}} / (\text{m}^3 / \text{kmol}) = 0,04 + \sum \Delta_{\text{v}} \quad (9.17)$$

mit: \tilde{v}_{c} = kritisches Volumen in $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}$

Δ_{v} = Strukturbeiträge

Tab. 9.3: Abschätzung der Bodensteinzahl

T / K	513	513
p / bar	5	35
\dot{V} / ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	0,57	0,08
d_{K} / cm	0,04	0,04
ε	0,42	0,42
u_0 / ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,44	0,06
l / cm	12	12
v_{H_2}	7,07	7,07
v_{MDE}	136,76	136,76
\tilde{v}_{cm} / ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	70,6	70,6
$\tilde{\rho}_{\text{cm}}$ / ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,2E-4	8,2E-4
$\tilde{\rho}_{\text{rm}}$	0,009	0,058
D_{12}^0 / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0,16	0,79
D_{12} / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0,16	0,023
K_{ax}	2	2
$D_{\text{Schütt}} / D$	0,24	0,24
Pe_0	0,11	0,1
D_{ax} / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0,047	0,007
Bo	112	110

Das mittlere kritische Volumen von Gasgemischen kann mit Hilfe der Molenbrüche bestimmt werden:

$$\tilde{v}_{cm} = \sum x_i \cdot \tilde{v}_{ci} \quad (9.18)$$

mit: x_i = Molenbruch der Komponente i

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

$$\tilde{\rho}_m = \frac{P}{\tilde{R} \cdot T} \quad (9.19)$$

Der Gang der Berechnung ist in Tabelle 9.3 dargestellt.

Mit $Bo > 100$ ist in dem integral betriebenen Rohrreaktor im untersuchten Druckbereich Pfropfströmung gewährleistet.

9.4 Abschätzung der Stofftransporteinflüsse

9.4.1 Äußerer Stofftransport

Bei heterogen katalysierten Reaktionen an porösen Festkörpern können neben der chemischen Reaktion auch Transportvorgänge den Reaktionsablauf beeinflussen. Im folgenden wird der Einfluß des äußeren Stofftransports auf die beobachtete Kinetik der Gasphasenhydrierung von Maleinsäuredimethylester und γ -Butyrolacton an porösen Cu/ZnO-Katalysatoren abgeschätzt. Dazu wird die Geschwindigkeit des Transports von Bernsteinsäuredimethylester aus dem Kern des Gasraumes an die Kornoberfläche mit der beobachteten, effektiven Reaktionsgeschwindigkeit verglichen. Für die Abschätzung wird das Filmmodell zugrunde gelegt, das von einem Konzentrationsgradienten innerhalb einer hypothetischen Grenzschicht um das Katalysatorkorn ausgeht. Außerhalb dieser Schicht sind alle Konzentrationsprofile ausgeglichen. Der lineare Ansatz für den äußeren Stofftransport lautet:

$$\dot{n}'_{BDE} = \beta \cdot (c_{BDE} - \tilde{c}_{BDE}) \quad (9.20)$$

mit: \dot{n}'_{BDE} : auf die äußere Kornoberfläche bezogener Stoffmengenstrom an
Bernsteinsäuredimethylester in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

\tilde{c}_{BDE} : Konzentration von Bernsteinsäuredimethylester an der Kornoberfläche
in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

- c_{BDE} : Konzentration von Bernsteinsäuredimethylester im Kern der Gasphase
mol·cm⁻³
- β : Stoffübergangskoeffizient in cm·s⁻¹

Die pro Zeiteinheit infolge der chemischen Reaktion umgesetzte Stoffmenge an Bernsteinsäuredimethylester bezogen auf die äußere Kornoberfläche ergibt sich zu:

$$r'_{\text{BDE}} = -\frac{1}{F_{\text{geo}}} \cdot \frac{dn_{\text{BDE}}}{dt} = \frac{m_{\text{K}}}{F_{\text{geo}}} \cdot (k_{\text{m},12} + k_{\text{m},13}) \cdot c_{\text{BDE}} \quad (9.21)$$

- mit: r'_{BDE} : auf die äußere Kornoberfläche bezogener Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester in mol·cm⁻²·s⁻¹
- F_{geo} : äußere geometrische Kornoberfläche in cm²
- m_{K} : Masse eines Katalysatorkorns in g
- $k_{\text{m},ij}$: massenbezogene Geschwindigkeitskonstante in cm³·g⁻¹·s⁻¹

Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung von Bernsteinsäuredimethylester gleich der Geschwindigkeit des Transportes von Bernsteinsäuredimethylester aus der Gasphase durch die Grenzschicht an die Katalysatoroberfläche.

$$r'_{\text{BDE}} = n'_{\text{BDE}} \quad (9.22)$$

$$\frac{m_{\text{K}}}{F_{\text{geo}}} \cdot (k_{\text{m},12} + k_{\text{m},13}) \cdot c_{\text{BDE}} = \beta \cdot (c_{\text{BDE}} - \tilde{c}_{\text{BDE}}) \quad (9.23)$$

Durch Umformung ergibt sich folgende Gleichung

$$\frac{c_{\text{BDE}} - \tilde{c}_{\text{BDE}}}{c_{\text{BDE}}} = \frac{\Delta c_{\text{BDE}}}{c_{\text{BDE}}} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_{\text{K}}}{F_{\text{geo}}} \cdot (k_{\text{m},12} + k_{\text{m},13}) = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{m_{\text{K}}}{F_{\text{geo}}} \cdot k'_{\text{m}} \quad (9.24)$$

Das Verhältnis von treibendem Konzentrationsgefälle Δc_{BDE} zur Gasphasenkonzentration von Bernsteinsäuredimethylester ist ein Maß für den Einfluß des äußeren Stofftransports auf die Kinetik. Dieser Einfluß kann dann vernachlässigt werden, wenn der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht klein ist. Der benötigte Stoffübergangskoeffizient β kann aus der Sherwood-Zahl Sh berechnet werden.

$$\beta = Sh \cdot \frac{D_{12}}{d_{\text{K}}} \quad (9.25)$$

- mit: D_{12} : binärer Diffusionskoeffizient von Bernsteinsäuredimethylester in Wasserstoff in cm²·s⁻¹

d_K : Durchmesser eines Katalysatorkorns in cm

Die Sherwood-Zahl für durchströmte Haufwerke $Sh_{Schütt}$ kann nach Schlünder [86] mit Hilfe des relativen Lückenvolumens ε (vergleiche Kapitel 9.3) und der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper Sh_K bestimmt werden.

$$Sh_{Schütt} = 1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot Sh_K \quad (9.26)$$

Für die Ermittlung der Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper wird folgende Berechnungsformel verwendet.

$$Sh_K = \min Sh_K + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2} \quad (9.27)$$

Die einzelnen Anteile der Sherwood-Zahl ergeben sich aus:

$$\min Sh_K = 2 \quad (9.28)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \cdot Re^{\frac{1}{2}} \quad (9.29)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Sc \cdot Re^{\frac{4}{5}}}{1 + 2,44 \cdot \left(Sc^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \cdot Re^{-\frac{1}{10}}} \quad (9.30)$$

Die dimensionslosen Kennzahlen Reynolds-Zahl Re und Schmidt-Zahl Sc sind dabei wie folgt definiert:

$$Re = \frac{\bar{u} \cdot d_K}{\nu} \quad (9.31)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (9.32)$$

mit: \bar{u} : mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Innern eines Haufwerks
in $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

ν : kinematische Viskosität des Fluids in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Innern eines Haufwerks berechnet sich wie folgt:

$$\bar{u} = \frac{\dot{V}}{A \cdot \varepsilon} \quad (9.33)$$

mit: A : Querschnittsfläche des Reaktors in cm^2

Aufgrund der geringen Konzentration von Bernsteinsäuredimethylester und Produkten wird für die kinematische Viskosität des Fluids der Wert für Wasserstoff eingesetzt. Im VDI-Wärmeatlas [85] wird für verschiedene Temperaturen die dynamische Viskosität von Wasserstoff angegeben, die nach einer Berechnungsmethode zur Bestimmung der Viskosität von Gasen unter Druck zumindest bis 35 bar druckunabhängig ist. Die kinematische Viskosität ergibt sich aus dem Quotienten von dynamischer Viskosität und Dichte.

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (9.34)$$

Tab. 9.4: Ergebnisse zur Abschätzung des äußeren Stofftransportes

p / bar	5	35
T / K	513	513
\dot{V} / cm ³ ·s ⁻¹	0,57	0,08
d _K / cm	0,04	0,04
\bar{u} / cm·s ⁻¹	1,04	0,15
A / cm ²	1,1	1,1
ε	0,42	0,42
D ₁₂ / cm ² ·s ⁻¹	0,16	0,023
v _{H₂} / cm ² ·s ⁻¹	1,2	0,17
η _{H₂} / N·s·m ⁻²	2,8	2,8
ρ _{H₂} / kg·m ⁻³	0,24	1,64
Sc	7,5	9,4
Re	0,035	0,035
Sh _{lam}	0,24	0,26
minSh _K	2	2
Sh _K	2,24	2,27
Sh _{Schütt}	2,95	2,98
β / cm·s ⁻¹	11,8	1,34
m _K / g	8·10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁵
F _{geo} / cm ²	0,02	0,02
k _m [*] / cm ³ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹	0,275	0,104
$\frac{\Delta c_i}{c_i}$	0,0001	0,0003

Der äußere Stofftransport kann vernachlässigt werden da der Konzentrationsgradient in der Grenzschicht sehr klein ist.

9.4.2 Innerer Stofftransport

Bei porösen Katalysatoren schließt sich dem äußeren Stoffübergang noch die Diffusion in den Poren des Katalysators an. Ist der Einfluß der Porendiffusion nicht zu vernachlässigen, so stellen sich Konzentrationsgradienten im Katalysatorkorn ein. Mit dem Porennutzungsgrad η kann der Einfluß des inneren Stofftransports auf die beobachtbare Kinetik beschrieben werden. Da diese Größe nicht aus Meßgrößen zu erhalten ist, ist es zweckmäßig η , in Abhängigkeit der aus meßbaren Größen bestimmbaren Weisz-Zahl (Wz) darzustellen.

$$Wz = \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{c_{\text{BDE}}} \cdot \left(-\frac{1}{m_K} \cdot \frac{dn_{\text{BDE}}}{dt} \right) \cdot \rho_K = \varphi \cdot \tanh \varphi = \varphi^2 \cdot \eta \quad (9.35)$$

- mit: Wz : Weisz-Zahl
 D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 L : charakteristische Länge in cm
 ρ_K : Dichte des Katalysatorkorns in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 φ : Thiele-Zahl
 η : Porennutzungsgrad

Hierbei ist der Klammerausdruck gleich der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit.

$$-\frac{1}{m_K} \cdot \frac{dn_{\text{BDE}}}{dt} = r_{m,12} + r_{m,13} = (k_{m,12} + k_{m,13}) \cdot c_{\text{BDE}} = k_m^* \cdot c_{\text{BDE}} \quad (9.36)$$

- mit: $r_{m,ij}$: auf die Katalysatormasse bezogener Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktion ij (vergleiche Kapitel 5.1.1) in $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 m_K : Masse eines Katalysatorkorns in g
 $k_{m,ij}$: massenbezogene Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktion ij (vergleiche Kapitel 5.1.1) in $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Die charakteristische Länge L ist definiert als das Verhältnis des Volumens eines Katalysatorkorns V_K zur äußeren, geometrischen Kornoberfläche F_{geo} .

$$L = \frac{V_K}{F_{\text{geo}}} = \frac{d_K}{6} \quad (9.37)$$

Für die Weisz-Zahl ergibt sich somit:

$$Wz = \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \rho_K \cdot k_m^* \quad (9.38)$$

Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff}

Der Poren-Diffusionskoeffizient wird aus dem binären Diffusionskoeffizient und Knudsen-Diffusionskoeffizient berechnet.

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_{12}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (9.39)$$

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

Der binäre Diffusionskoeffizient berücksichtigt, daß durch Stöße der diffundierenden Moleküle untereinander die Diffusion in der Pore gehemmt ist. Bei kleinen Gasdrücken oder kleinen Porenradien stoßen die diffundierenden Moleküle weit häufiger gegen die Porenwand, als daß sie mit anderen Molekülen zusammentreffen. Diese Diffusionshemmung wird durch den Knudsen-Diffusionskoeffizienten berücksichtigt.

$$D_{Kn} = 9700 \cdot \frac{r_p}{\text{cm}} \cdot \left(\frac{T / \text{K}}{M_{\text{BDE}} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (9.40)$$

Bei der Bestimmung von D_{Kn} muß beachtet werden, daß im realen Fall anstelle einer zylindrischen Einzelpore ein Katalysatorkorn mit einer Porenradienverteilung vorliegt. Deshalb wird in Gleichung 9.40 der mit Hilfe der Hg-Porosimetrie bestimmte mittlere Porenradius eingesetzt. Unter Berücksichtigung der Porosität des Katalysatorkorns und der komplexen Porenstruktur ergibt sich für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D_{\text{eff}} = D_p \cdot \frac{\varepsilon_K}{\tau} \quad (9.41)$$

mit: τ : Tortuosität
 ε_K : Porosität des Katalysatorkorns

Aufgrund der Porenvernetzung ist es nicht möglich, τ a priori zu berechnen. Üblicherweise wird ein Wert von 3 oder 4 angenommen [74].

Mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten können die entsprechenden Weisz-Zahlen gemäß Gleichung 9.35 bestimmt werden. Durch numerische Iteration kann die Thiele-Zahl ϕ berechnet werden. Durch Umformen der Gleichung 9.35 kann aus der Weisz- und Thiele-Zahl der Porennutzungsgrad η ermittelt werden.

$$\eta = \frac{Wz}{\phi^2} \quad (9.42)$$

Tab. 9.5: Ergebnisse zur Abschätzung des inneren Stofftransportes

P / bar	5	35
T / K	513	513
D_{12} / (cm ² / s)	0,16	0,018
r_p / cm	$20 \cdot 10^{-7}$	$20 \cdot 10^{-7}$
D_{Kn} / (cm ² / s)	0,07	0,07
D_p / (cm ² / s)	0,05	0,014
ϵ_K	0,26	0,26
τ	3	3
D_{eff} / (cm ² / s)	0,004	0,0012
L / cm	0,007	0,007
ρ_K / (g / cm ³)	1,2	1,2
k_m^* / (cm ³ /g s)	0,275	0,104
Wz	0,004	0,005
ϕ	0,063	0,071
η	1	1

Der Porennutzungsgrad ist größer 0,7, so muß der Einfluß des inneren Stofftransportes auf die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt werden.

9.5 Stoffdaten

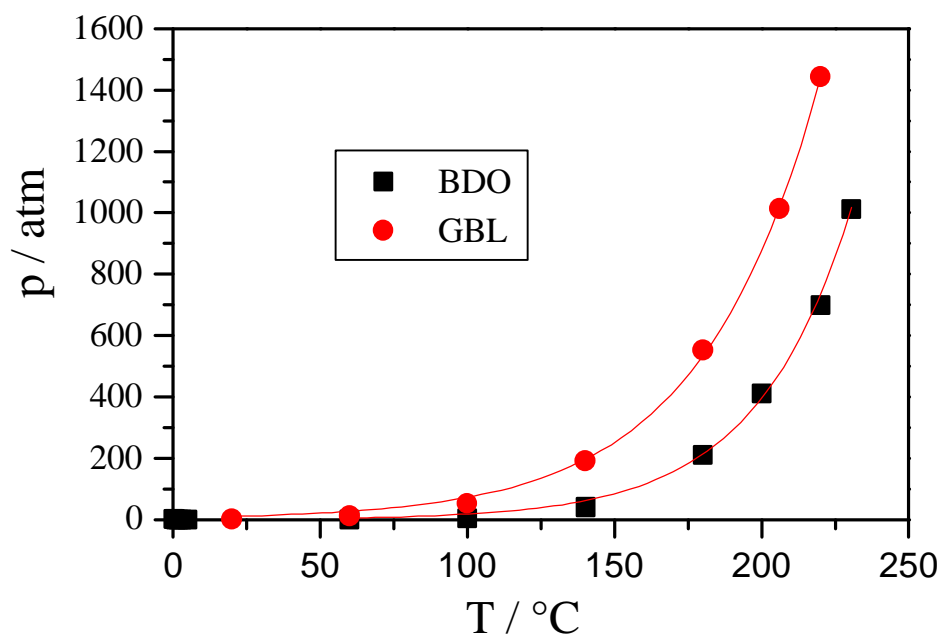


Abb. 9.8: Dampfdruckkurve von 1,4-Butandiol und g-Butyrolacton [14, 73]

9.6 Verzeichnis der Symbole

A	Querschnittsfläche des Reaktors	cm ²
A _n	normiertes Stoffmengenverhältnis	
Bo	Bodenstein-Zahl	
c _i	Konzentration der Komponente i	mol·cm ⁻³
d _a	Außendurchmesser des Reaktors	cm
d _i	Innendurchmesser des Reaktors	cm
d _K	Durchmesser eines Katalysatorkorns	cm
D ₁₂ ⁰	binärer Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck	cm ² ·s ⁻¹
D ₁₂	binärer Diffusionskoeffizient bei hohem Druck	cm ² ·s ⁻¹
D _{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	cm ² ·s ⁻¹
D _{Cu}	Dispersion des Kupfers	
D _{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient	cm ² ·s ⁻¹
D _{Kn}	Knudsen-Diffusionskoeffizient	cm ² ·s ⁻¹
D _P	Poren-Diffusionskoeffizient	cm ² ·s ⁻¹
D _{Schütt}	Diffusionskoeffizient in der Schüttung	cm ² ·s ⁻¹
F _{geo}	äußere geometrische Kornoberfläche	cm ²
F _i	Peakfläche der Komponente i	
Δ _R H	Reaktionsenthalpie	kJ·mol ⁻¹
k' _m	flächenbezogene Geschwindigkeitskonstante	cm·s ⁻¹
k _m	massenbezogenen Geschwindigkeitskonstante	cm ³ ·g ⁻¹ ·s ⁻¹
K _{ax}	Konstante	
K _p	druckunabhängige Gleichgewichtskonstante	
K _V	Kenngroße eines Ventilsitzes	
K _x	Gleichgewichtskonstante	
l	Länge des Katalysatorbettes	cm
L	charakteristische Länge	cm
L _R	Länge des Reaktors	cm
m _i	Masse der Komponente i	g
m _K	Masse eines Katalysatorkorns	g
m _{Kat}	Katalysatormasse	g

M_i	Molmasse der Komponente i	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
\dot{n}_i	Stoffmengenstrom der Komponente i	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
\dot{n}'_i	auf die äußere Kornoberfläche bezogener Stoffmengenstrom der Komponente i	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
n_s	Oberflächendichte der Cu-Atome ($1,46\cdot 10^{15}$ Atome $\cdot\text{cm}^{-2}$)	Atome $\cdot\text{cm}^{-2}$
$N_{\text{O,Cu}}$	Sauerstoffaufnahme je Flächeneinheit Cu ($N_{\text{O,Cu}} = 5 \cdot 10^{14}$ Atome $\cdot\text{cm}^{-2}$)	Atome $\cdot\text{cm}^{-2}$
N_A	Avogadro-Konstante ($N_A = 6,02\cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$)	mol $^{-1}$
N_S	Anzahl der Cu-Atome auf der Cu-Oberfläche	
N_T	Gesamtanzahl der Cu-Atome	
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p	Druck	bar
Pe_o	molekulare Peclet-Zahl	
q_i	Korrekturfaktor der Komponente i	
r_m	auf die Masse bezogen Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
r'	auf die äußere Kornoberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
R	Gaskonstante ($R = 8,314$ J $\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	J $\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	
S_{ges}	spezifische Gesamtoberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
S_{Cu}	spezifische Cu-Oberfläche	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
$S_{\text{Cu,n}}$	spezifische Cu-Oberfläche nach der Reaktion	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
${}^R S_i$	Reaktorselektivität der Komponente i	
Sc	Schmidt-Zahl	
Sh_K	Sherwood-Zahl für überströmte Einzelkörper	
Sh_{lamin}	Sherwood-Zahl für laminare Strömung	
$Sh_{\text{Schütt}}$	Sherwood-Zahl eines durchströmten Haufwerk	
Sh_{turb}	Sherwood-Zahl für turbulente Strömung	
t	Zeit	h
t_{mV}	modifizierte Verweilzeit	$\text{g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$
t_{Ret}	Retentionszeit	min
ΔT	Temperaturdifferenz	K
T	Temperatur	K
\bar{u}	mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Innern eines Haufwerk	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
u_{frei}	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
U_i	Umsatz der Komponente i	

V	Volumen	cm^3
V_K	Volumen eines Katalysatorkorns	cm^3
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Wz	Weisz-Zahl	
x_i	molarer Stoffmengenanteil der Komponente i	
Y_C	Kohlenstoffbilanz	
β	Stoffübergangskoeffizient	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Δ_v	Strukturbeiträge	
ε	Porosität der Katalysatorschüttung	
ε_i	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Komponente i	
ε_K	Porosität des Katalysatorkorns	
φ	Thiele-Zahl	
ν	kinematische Viskosität	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ν_i	stöchiometrischer Faktor der Komponente i für die Reaktion ij	
ρ	Dichte	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_K	Dichte des Katalysatorkorns	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\tilde{\rho}_m$	mittlere molare Dichte	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\tilde{\rho}_{rm}$	Konsante	
η	dynamische Viskosität	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
η	Porennutzungsgrad	
τ	Tortuosität	
\tilde{v}_{cm}	mittleres kritisches Volumen	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
v_i	Diffusionsvolumen der Komponente i	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
ξ_{ij}	Reaktionslaufzahl bzgl. der Reaktion ij	mol

10 Literaturverzeichnis

- [1] Morgan, M. L.
The rapidly changing world of 1,4-butanediol
Chem. Ind., 1997, **3**, 166
- [2] Minoda, S.; Miyajima, M.
Make GBL and THF from maleic
Hydrocarbon Process., 1970, **11**, 176
- [3] Brownstein, A. M.
1,4-Butanediol and tetrahydrofuran: Exemplary small-volume commodities
Chem. Tech., 1991, **8**, 506
- [4] Harris, N.; Tuck, M.W.
Butanediol via maleic anhydride
Hydrocarbon Process., 1990, **5**, 79
- [5] Turek, T.; Trimm, D. L.; Cant N. W.
The catalytic hydrogenolysis of esters to alcohols
Catal. Rev.-Sci. Eng., 1994, **36**, 645
- [6] Contractor, R. M.
Du Pont's new process for n-butane to tetrahydrofuran
Appl. Catal. B; 1995, **6**, N 3
- [7] Contractor, R. M.; Sleight, A. W.
Selective reaction in riser reactor
Catal. Today; 1988, **3**, 175
- [8] *Du Pont Unveils new technology for tetrahydrofuran output*
Chem. Mark. Rep.; 1990, **10**
- [9] Rohe, D.
Ein Langweiler macht Karriere
Chem Ind., 1989, **8**, 32

- [10] Weissermel, K., Arpe H. J.
Industrial Organic Chemistry
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994
- [11] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1975, Band 9, S.21
- [12] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1975, Band 12, S. 20
- [13] Ushio, S.
Options increase for THF
Chem. Eng., 1971, **12**, 24
- [14] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1975, Band 9, S. 48
- [15] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1975, Band 7 , 43
- [16] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim 1975, Band 11, S. 687
- [17] BASF AG
BASF und Kvaerner treffen Vereinbarung bei Butandiol Technologie
Chem. Tech., 1998, **50**,
- [18] Lurgi AG
1,4-Butandiol preiswerter herstellen
Chem. Ing. Tech., 1999, **71**, 125
- [19] Ochs, A.
Geminox-A new direct butan to 1,4-butanediol process
Chem. Eng. World, 1997, **32**, 87
- [20] Turner, K.; Sharif M.; Rathmell C.; Kippax, J. W.; Carter, A. B.; Scarlett, J.
Process for the co-production of butane-1,4-diol and gamma-butyrolactone
WO-Patent 88/00937, 1988

- [21] Kippax, J. W.; Rathmell, C.
Process for the production of dialkyl maleates
US-Patent 4,795,824, 1989
- [22] Harrison G.E.; Scarlett J.; Wood M. A.; McKinley D. H.
Process and apparatus
WO-Patent 90/08127, 1990
- [23] Turner, K.; Sharif M.; Rathmell C.
Process for the production of butane-1,4-diol
WO-Patent 86/03189, 1986
- [24] Fischer, R.; Gosch H. J.; Harder W.; Malsch K. D.
Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol
DE-Patent 37 26 509 A1, 1987
- [25] Darsow G.
Process for preparing 1,4-butanediol from maleic anhydride
US-Patent 5,705,715, 1998
- [26] Fischer, R.; Gosch H. J.; Harder W.; Malsch K. D.; Eggersdorfer M.; Franz, L.;
Zimmermann, H.; Brenner, K.; Halbritter, K.; Sauer, W.; Scheiper, H. J.
Preparation of 1,4-butanediol or tetrahydrofuran or both
US-Patent 4,940,805, 1990
- [27] Yamaguchi, M.; Kageyama Y.
Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran
DE-Patent 1 939 882, 1970
- [28] Drake, C. A.
Catalytic hydrogenation of succinic anhydride to γ -butyrolactone
US-Patent 4,620,017, 1986
- [29] Bröcker, F. J.; Schwarzmann, M.
*Verfahren zur Herstellung von Butandiol und/oder Tetrahydrofuran über die
Zwischenstufe des γ -Butyrolactons*
DE-Patent 2,455,617, 1977

- [30] Björnson, G.; Stark, J. J.
Gamma-butyrolactone production catalyst
US-Patent 5,086,030, 1992
- [31] Darsow, G.
Process for preparation of succinic acid dialkyl esters
US-Patent 5,606,099, 1997
- [32] Uihlein, S.;
Reaktionstechnische Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1992
- [33] Castiglioni, G. L.; Fumagalli, C.; Lancia, R.; Messori, M.; Vaccari, A.
*Improved copper chromit catalysts for the hydrogenation of maleic anhydride to *g*-butyrolactone*
1. Role of reaction parameters
Erdöl & Kohle - Erdgas - Petrochemie, 1994, **47**, 337
- [34] Castiglioni, G. L.; Fumagalli, C.; Guercio, A.; Lancia, R.; Messori, M.; Vaccari, A.
*Improved copper chromite catalysts for the hydrogenation of maleic anhydride to *g*-butyrolacton*
Chem. Ind., 1993, **7**, 510
- [35] Herrmann, U.
Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu 1,4-Butandiol in der flüssigen Phase
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- [36] Taylor, P. D.; De Thomas W.; Buchanan W.
*Activated catalyst for the vapour phase hydrogenation of maleic anhydride to *g*-butyrolactone in high conversion and high selectivity*
US-Patent 5,122,495, 1992
- [37] Lancia, R.; Vaccari A.; Fumagalli C.; Armbruster E.
*Process for the production of *g*-butyrolactone*
WO-Patent 95/22539, 1995

- [38] Suzuki, S.; Tatsumi I.; Hiroshi U.
Process for producing 1,4-butanediol and tetrahydrofuran
US-Patent 5,326,889, 1994
- [39] Darsow, G.
Process for preparing 1,4-butanediol from maleic anhydride
US-Patent 5,705,715, 1998
- [40] Kouba, J. K.; Snyder R. B.
Coproduction of butanediol and tetrahydrofuran and their subsequent separation from the reaction product mixture
US-Patent 4,656,297, 1987
- [41] Tuck, M. W.; Wood, M. A.;
Process for the production of 1,4-butanediol, gamma-butyrolactone and tetrahydrofuran
WO-Patent 97/43242, 1997
- [42] Turner, K.; Sharif M.; Rathmell C.; Kippax, J. W.; Carter, A. B.; Scarlett, J.; Reason A. J.; Harris N.
Process for the production of butane-1,4-diol
US-Patent 4,751,334, 1988
- [43] Castiglioni, G. L.; Gazzano, M.; Stefani, G.; Vaccari, A.
Selective hydrogenation of maleic anhydride by modified copper chromite catalysts
in: Heterogeneous catalysis and fine chemicals III
Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 275
- [44] Turek, T.; Trimm, D. L.; Black D. StC.; Cant, N. W.
Hydrogenolysis of dimethyl succinate on copper-based catalysts
Appl. Catal., 1994, **116**, 137
- [45] De Thomas W.; Taylor, P. D.; Thomfohrde H. F. III
Process for the production of γ -butyrolactone THF in predetermined amounts
US-Patent 5,149,836, 1992

- [46] Castiglioni, G. L.; Ferrari, M.; Guercio, A.; Vaccari, A.; Fierro, G.; Lancia, R.; Fumagalli, C.
Chromium-free catalysts for selective vapor phase hydrogenation of maleic anhydride to g-butyrolactone
Catal. Today, 1996, **27**, 181
- [47] Miya, B.; Hoshino, F.; Ono, T.
Synthesis of tetrahydrofuran from maleic anhydride in the vapor phase with a bifunctional catalyst
Prepr. Div. Pet. Chem, Am. Chem. Soc., 1973, **18**, 187
- [48] Zimmermann, H.; Brenner K.; Scheiper H.J.; Sauer W.; Hartmann H.
Preparation of tetrahydrofuran and g-butyrolactone
US-Patent 5,319,111, 1994
- [49] Zhang, Q.; Wu, Z.; Xu. L.
High-pressure hydrogenolysis of diethyl maleate on Cu-Zn-Al-O-catalysts
Ind. Eng. Chem. Res., 1998, **37**, 3525
- [50] Bröcker, J. M.; Schwarzmann M.
Manufacture of butanediol and/or tetrahydrofuran from maleic anhydride via g-butyrolactone
US-Patent 4,048,196, 1977
- [51] Uihlein, S.; Emig, G.
Ein neuer Weg zu 1,4-Butandiol
Chem. Ind., 1993, **1**, 44
- [52] Kanetaka, J.; Mori S.; Inashiki I.; Kobayashi I.
Verfahren zur Herstellung von g-Butyrolacton
DE-Patent 2 245 337, 1973
- [53] Stabel, U.; Gosch H. J.; Fischer R.; Harder W.; Hechler C.
Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol
EP-Patent 0 447 963 B1, 1991
- [54] Bergfeld, M.; Wiesgickel G.
Process for producing g-butyrolactone
US-Patent 5,536,849, 1996

- [55] Tuck, M. W.; Wood, M. A.; Hiles A. G.
Process for preparing γ -butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran
WO-Patent 97/43234, 1997
- [56] Hiles, A. G.; Tuck, M.W.
Hydrogenation process
US-Patent 5,254,758, 1993
- [57] Kanetaka, J.; Asano, T. ; Masamune, S.
New process for production of tetrahydrofuran
Ind. Eng. Chem., 1970, **62**, 24
- [58] Voeste, T.; Eisenlohr K. H.; Herbert W.
Verfahren zur Herstellung von aliphatischen oder cycloaliphatischen Glykolen durch katalytische Hydrierung von Dicarbonsäuren
DE-Patent 1 240 061, 1967
- [59] Mitsubishi Petrochemical
Joining the petrochemical parade
Chem. Week, 1969, **3**, 63
- [60] Scarlett J.; Tuck M. W.; Wood M. A.
Process for the preparation of alcohols and diols
US-Patent 5,387,753, 1995
- [61] Zhang, Q.; Wu, Z.
Kinetics of gas phase hydrogenation of diethyl succinate
CUIHUA XUEBAO, 1991, **12**, 346
- [62] Taylor, P. D.; De Thomas W.; Buchanan W.
Process for the vapour phase catalytic hydrogenation of maleic anhydride to γ -butyrolactone in high conversion and high selectivity using an activated catalyst
US-Patent 5,347,021, 1994
- [63] Budge, J. R.; Attig T. G.; Graham A. M.
Two-stage maleic anhydride hydrogenation process for 1,4-butanediol synthesis
US-Patent 5,106,602, 1993

- [64] Thomas, D. J.; Stammbach M. R.; Cant, N. W.; Wainwright, M. S.; Trimm, D. L.
Hydrogenolysis of dimethyl succinate over raney copper catalysts: A correction
Ind. Eng. Chem. Res., 1990, **29**, 204
- [65] Bange, K.; Grider, D. R.; Madey, T. E.; Sass, J. K.
The surface chemistry of H₂O on clean and oxygen-covered Cu(110)
Surf. Sci., 1984, **137**, 38
- [66] Ying, D. H. S.; Madix, R. J.
Thermal-desorption study of formic acid decomposition on a clean Cu(110) surface
J. Catal., 1980, **48**, 61
- [67] Thomas, D. J.; Trimm, D. L.; Wainwright, M. S.; Cant, N. W.
Modelling of the kinetics of the hydrogenolysis of dimethyl succinate over raney copper
Chem. Eng. Process., 1992, **31**, 241
- [68] Jiang, C. J.; Trimm, D. L.; Wainwright, M. S.; Cant, N. W.
Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts
Appl. Catal., 1992, **93**, 245
- [69] Herman, R. G.; Klier, K.; Simmons, G. W.; Finn, B. P.; Bulko, J. B.
Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂
J. Catal., 1979, **57**, 407
- [70] Riekert, L.
Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts
Appl. Catal., 1985, **15**, 89
- [71] Evans, J. W.; Wainwright M. S.; Bridgewater A. J.; Young D. J.
On the determination of copper surface area by reaction with nitrous oxide
Appl. Catal., 1983, **7**, 75
- [72] Beilsteins Handbuch der organischen Chemie
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 4. Auflage, 1961, Band II
- [73] Ullman's encyclopedia of industrial chemistry
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, Volume A 4, S. 458

- [74] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.
Chemische Reaktionstechnik
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992
- [75] Martensen, E.
Analysis III
B. I. -Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1986
- [76] Scraton, R. E.
Basical numerical methods
Edward Arnold Ltd, London, 1984
- [77] Bunday, B. D.
Basical optimisation methods
Edward Arnold Ltd, London, 1984
- [78] Breiter, S.
Katalysatorkomponenten bei der partiellen Oxidation von Isobuten zu Methacrolein
Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1995
- [79] Quast, A.; Lintz, H. G.
Partielle Oxidation im Integralreaktor: Möglichkeiten der mathematischen Beschreibung
Chem. Ing. Tech., 1999, **71**, 126
- [80] Estenfelder, M.; Lintz, H. G.; Stein, B.; Gaube, J.
Comparison of kinetic data obtained from integral fixed bed and differential recycle reactor
Chem. Eng. Process., 1998, **39**, 109
- [81] Ertl, G.; Knözinger H.; Weitkamp, J.
Handbook of heterogeneous catalysis
Wiley-VCH, Weinheim, 1997, Band 1, S. 72
- [82] Twigg, M. W.
Catalyst handbook
Wolfe Publishing Ltd., London, 1989

- [83] Chinchin, G. C.; Hay, C. M.; Vandervell, H. D.; Waugh, K. C.
The measurement of copper surface areas by reactive frontal chromatography
J. Catal., 1987, **103**, 79
- [84] Scholten, J. J. F.; Konvalinka, J. A.
Reaction of nitrous oxide with copper surfaces
Trans. Faraday Soc., 1969, **65**, 2465
- [85] VDI-Wärmeatlas
Berechnungsblätter für die Wärmeübertragung
VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991
- [86] Schlünder, E. U.
Einführung in die Wärmeübertragung
Vieweg, Karlsruhe, 1989