
Umsetzung von Furfurylalkohol im Batch- und Rieselbettreaktor: Eine nachhaltige Route zu Pentandiolen

Conversion of furfuryl alcohol in batch and trickle bed reactors:
A sustainable route towards pentanediols

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation

von

Dominik Götz, M.Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Claus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer

Darmstadt 2018

Tag der Einreichung: 07. Juni 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2018

Götz, Dominik: Umsetzung von Furfurylalkohol im Batch- und Rieselbettreaktor:
Eine nachhaltige Route zu Pentandiolen
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-77082

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 1. Januar 2014 bis 30. Juni 2017 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
C–O bond hydrogenolysis vs. C=C group hydrogenation of furfuryl alcohol: towards sustainable synthesis of 1,2-pentanediol,
React. Chem. Eng. 2016, 1, 161-164.

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
Aqueous Phase Hydrogenolysis of Bio-Derivable Furfuryl Alcohol to Pentanediols Using Copper Catalysts,
Catalysts 2017, 7, 50.

Vorträge

D. Götz M. Lucas, P. Claus,
Conversion of bio-derived compounds: aqueous phase hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol,
48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13. März 2015, Weimar.

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
Conversion of Bio-Derived Compounds: Aqueous Phase Hydrogenolysis of Furfuryl Alcohol to 1,2-Pentanediol,
24th North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society, 14.-19. Juni 2015, Pittsburgh, USA.

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
From batch to continuous conversion of bio-derived platform chemicals: Aqueous phase hydrogenolysis of furfuryl alcohol into 1,2-pentanediol using a trickle bed reactor.
2nd International Conference on Past and Present Research Systems of Green Chemistry, 14. - 16. September 2015, Orlando, USA.

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
Batch-wise and continuous conversion of bio-derived platform chemicals: aqueous phase hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol.
3rd International Congress on Catalysis for Biorefineries, 28. - 30 September 2015, Rio de Janeiro, Brasilien.

D. Götz, T. Reinheimer, M. Lucas, P. Claus,
Highly selective pentanediol production via hydrogenolysis of bio-derivable furfuryl alcohol over copper catalysts.
North American Catalysis Society Meeting 2017, 4. - 9 Juni 2017, Denver, USA.

Poster

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
Continuous aqueous phase hydrogenolysis of bio-derivable furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol using a trickle bed reactor,
European Symposium on Chemical Reaction Engineering (ESCRE) 2015, 27. - 30. Oktober 2015, Fürstenfeldbruck.

D. Götz, M. Lucas, P. Claus,
Influence of polymeric side products on the aqueous phase hydrogenolysis of furfuryl alcohol.
49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2016, Weimar.

D. Götz, T. Reinheimer, M. Lucas, P. Claus,
Highly selective pentanediol production via hydrogenolysis of bio derivable furfuryl alcohol over copper catalysts,
50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2017, Weimar.

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, *Prof. Dr. Peter Claus*, für die Überlassung des interessanten Themas und seine Unterstützung.

Für die Übernahme des Korreferats und die Unterstützung während meiner Promotion danke ich sehr herzlich *Prof. Dr. Rolf Schäfer*.

Für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft sowie die Unterstützung in allen Belangen danke ich ganz besonders *Dipl.-Ing. Martin Lucas*. Für die angenehme Atmosphäre und stete Diskussionsbereitschaft danke ich allen Mitgliedern des Arbeitskreises Claus.

Mein Dank gilt außerdem allen Studenten, die mich im Rahmen von Praktika, Bachelor- oder Master-Arbeiten unterstützt haben. In alphabetischer Reihenfolge sind dies: *Marco Buchmann, Thomas Fuchs, Sebastian Hock, Sarah Moschner, Sara Lena Nophut, Timothy Nowak, Patrick Ober, Paul Peikert, Phillip Reif, Timo Reinheimer und Nadine Schommartz*. An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass die Ergebnisse dieser Arbeiten stets unter meiner Betreuung und Anleitung erzielt wurden. Die verfassten Schriften beleuchten Teilaspekte dieser Dissertation und erfolgten unter meiner Korrektur.

Für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Katalysatoren möchte ich mich bei *Dipl.-Ing. (FH) Anja Simmla* (ICP-OES, LIKAT) und *Dr. Kathrin Hofmann* (XRD, TU Darmstadt) bedanken. Für die Unterstützung bei technischen Belangen danke ich den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronik-Werkstatt sowie der Glasbläserei des Fachbereiches Chemie.

Mein besonderer Dank gilt außerdem meiner Familie und Freunden, die mich während meines Studiums und Promotion stets unterstützt haben.

Vielen Dank!

Inhalt

1	Einleitung und Motivation	1
2	Stand von Wissenschaft und Technik	3
2.1	<i>Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe</i>	3
2.1.1	Furfural und Furfurylalkohol.....	4
2.2	<i>Hydrogenolyse von Furfurylalkohol</i>	6
2.2.1	Reaktionsnetzwerk	6
2.2.2	Pentandiole als Zielprodukte	6
2.2.3	Katalysatorsysteme	7
2.2.4	Nebenreaktionen	11
2.2.5	Mechanismen der ringöffnenden Hydrogenolyse	14
2.3	<i>Grundlagen des Rieselbettreaktors</i>	18
2.3.1	Hydrodynamik	19
2.3.2	Stoff- und Wärmetransport	21
2.4	<i>Modellierung chemischer Reaktoren</i>	23
2.4.1	Response-Surface-Modelle.....	23
2.4.2	Modellierung eines Rührkesselreaktors	25
2.4.3	Modellierung eines Rieselbettreaktors	27
3	Aufgabenstellung	35
4	Experimenteller Teil	36
4.1	<i>Katalysatorpräparation</i>	36
4.2	<i>Katalysatorcharakterisierung</i>	39
4.2.1	Temperaturprogrammierte Methoden	39
4.2.2	Sorptionsmethoden	40
4.2.3	DRIFT-Spektroskopie	41
4.2.4	Weitere Charakterisierungsmethoden	42
4.3	<i>Apparaturen und Versuchsdurchführung</i>	43
4.3.1	Multibatch-Reaktor	43
4.3.2	Batch-Reaktor	44
4.3.3	Rieselbettreaktor	45
4.4	<i>Analytik</i>	47
4.4.1	GC/GC-MS.....	47
4.4.2	ATR-IR-Spektroskopie	48
4.4.3	Gasphasen-IR-Spektroskopie	50
4.5	<i>Reaktionstechnische Charakterisierung des Rieselbettreaktors</i>	50
4.5.1	Bestimmung der Verweilzeitverteilung und des Holdups	50
5	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1	<i>Umsetzung von Furfurylalkohol an Kupfer-Katalysatoren</i>	53

5.1.1	Einfluss des Lösungsmittels	53
5.1.2	Einfluss der Katalysator-Zusammensetzung	55
5.1.3	Einfluss von Zusatzstoffen	60
5.1.4	Wiederverwendbarkeit der Kupfer-Katalysatoren	64
5.2	<i>Umsetzung von Furfurylalkohol an Ruthenium-Katalysatoren</i>	67
5.2.1	Reaktionsnetzwerk	68
5.2.2	Sauerkatalysierte Nebenreaktionen	69
5.2.3	Einfluss der Reaktionsbedingungen	72
5.2.4	Wiederverwendbarkeit und Desaktivierung	75
5.2.5	Modellierung der intrinsischen Kinetik	78
5.3	<i>Kontinuierliche Umsetzung von Furfurylalkohol im Rieselbettreaktor</i>	87
5.3.1	Auswahl und Charakterisierung der Katalysatoren	88
5.3.2	Einfluss von Flüssigkeitsfehlverteilungen	90
5.3.3	Einfluss der Prozessparameter und Katalysatorgeometrie	91
5.3.4	Desaktivierung	97
5.4	<i>Modellierung des Rieselbettreaktors</i>	99
5.4.1	Response-Surface-Modelle	99
5.4.2	Modelle auf Basis von Bilanzgleichungen	104
6	Zusammenfassung	117
7	Anhang	120
7.1	<i>Verzeichnisse</i>	120
7.1.1	Literaturverzeichnis	120
7.1.2	Abkürzungsverzeichnis	126
7.1.3	Abbildungverzeichnis	128
7.1.4	Tabellenverzeichnis	132
7.2	<i>Daten zu Versuchen, Charakterisierung und Modellierung</i>	135
7.2.1	Verwendete Chemikalien und Gase	135
7.2.2	Analytik	135
7.2.3	Versuche mit Kupfer-Katalysatoren	137
7.2.4	Versuche mit Ruthenium-Katalysatoren	140
7.2.5	Versuche im Rieselbett-Reaktor	148
7.2.6	Modellierung des Rieselbettreaktors	152
	Erklärung zu Hilfsmitteln	155
	Erklärung zu Promotionsversuchen	156
	Erklärung der Übereinstimmung	157
	Lebenslauf	158

1 Einleitung und Motivation

Begrenzte Verfügbarkeit und stark schwankende Preise petrochemischer Rohstoffe wie Erdöl und Erdgas führen zu einem großen Interesse an der Erschließung von nachwachsenden Rohstoffen für die Produktion von Chemikalien, Kunststoffen und Treibstoffen.^[1-2] Die chemische Industrie begann bereits Anfang des 20. Jahrhunderts sich für die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen zu interessieren.^[3] Allerdings verringerte die breite Verfügbarkeit von Erdöl in der Mitte des letzten Jahrhunderts den wirtschaftlichen Druck. Nachdem, ausgelöst durch die Ölkrise, aber bereits Mitte der 70er Jahre wieder ein deutlich gestiegenes Interesse an nachwachsenden Rohstoffen bestand,^[3] sind nachwachsende Rohstoffe insbesondere in den letzten Jahren wieder in den Fokus der Forschung gelangt.^[4] In diesem Zusammenhang wird Biomasse eine wichtige Rolle spielen, da jährlich schätzungsweise über 180 Milliarden Tonnen weltweit gebildet, allerdings nur wenige Prozent durch den Menschen bislang genutzt werden.^[5-6] Der Wechsel von fossilen zu regenerativen Quellen wurde in den 90er Jahren unter anderem durch den Begriff der „grünen Chemie“ geprägt.^[7] Die 12 Leitprinzipien, die in diesem Zusammenhang aufgestellt wurden, umfassen allerdings ebenfalls Empfehlungen wie den Einsatz von Katalysatoren, die Vermeidung von umwelt- oder gesundheitsschädlichen Stoffen sowie die Steigerung der Effizienz der Prozesse sowohl im stofflichen als auch energetischen Sinne.^[7]

Die stoffliche Nutzung von Biomasse stellt neue Herausforderungen an die Prozesse der chemischen Industrie. Während sich die direkte Umsetzung von Biomasse zu den Zielprodukten noch schwierig gestaltet und weiterer intensiver Forschung bedarf, können bereits heute neue Wertschöpfungsketten etabliert werden, die analog zur Petrochemie großvolumige Plattformchemikalien als Ausgangspunkte nutzen.^[8] So können effiziente, bereits verfügbare Verfahren zur Produktion dieser Plattformchemikalien genutzt werden. Ein Beispiel hierfür ist das Aldehyd Furfural, für das bereits Produktionskapazitäten von über 200 000 Jahrestonnen zur Verfügung stehen. Der größte Teil wird zu Furfurylalkohol weiterverarbeitet, da dieser beispielsweise in Harzen oder der Holzveredlung zum Einsatz kommt.^[9] Ausgehend von Furfurylalkohol sind eine Reihe wertvoller Alkohole herstellbar wie beispielsweise Tetrahydrofurfurylalkohol oder die Diole 1,5- bzw. 1,2-Pentandiol, die vor allem wegen ihres Einsatzes in Polymeren oder Kosmetika von Interesse sind.^[10]

Die Umsetzung zu diesen Diolen erforderte bislang Katalysatoren, die Nachteile hinsichtlich einer nachhaltigen Chemie aufweisen. So sind diese oft toxisch oder krebserzeugend wie im Fall vom Kupferchromat-Katalysatoren oder aber erfordern spezielle Lösungsmittel oder Additive bei der Reaktion, die bei Katalysatoren wie dem bekannten Adams-Katalysator nötig

werden. Das Handling dieser Katalysatorsysteme ist besonders im industriellen Maßstab daher schwierig. Nachhaltige Chemie erfordert somit die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme. Dabei ist ebenfalls die industrielle Verfügbarkeit und Einsetzbarkeit der Katalysatoren wichtig. In diesem Zusammenhang spielen ebenfalls leistungsfähige und robuste Reaktorsysteme und -technologien eine wichtige Rolle, in denen diese Katalysatoren eingesetzt werden können. Speziell kontinuierlich betriebene Reaktoren wie der Rieselbettreaktor zeichnen sich hier durch eine gleichbleibend hohe Produktqualität aus. Dieser Reaktortyp wird bereits seit Jahrzehnten bei petrochemischen Umsetzungen eingesetzt und zeichnet sich einerseits durch sein robustes und einfaches Bauprinzip aus, andererseits ist dieser ebenfalls von einer komplexen Hydrodynamik geprägt. Die komplexen Wechselwirkungen zwischen Hydrodynamik, Wärmebilanzen und Kinetik erschweren die Auslegung dieses Reaktortyps. Bislang finden dabei meist empirisch entwickelte Modelle Anwendung. Moderne, computergestützte Fluiddynamikberechnungen (CFD) können die Simulation der komplexen Wechselwirkungen der einzelnen Phasen deutlich besser abbilden und so zu einem besseren Verständnis der Zustände in einem Rieselbettreaktor beitragen.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe

Unter dem Begriff Biomasse werden in erster Linie meist pflanzliche Produkte oder Abfälle verstanden, allerdings gehören hierzu im weiteren Sinne auch tierische Produkte oder Abfälle.^[3] Analog zu den fossilen Rohstoffketten baut sich so ein auf biomassebasierter Wertschöpfungsstammbaum auf, über den Abbildung 2.1 eine vereinfachte Übersicht gibt.^[1]

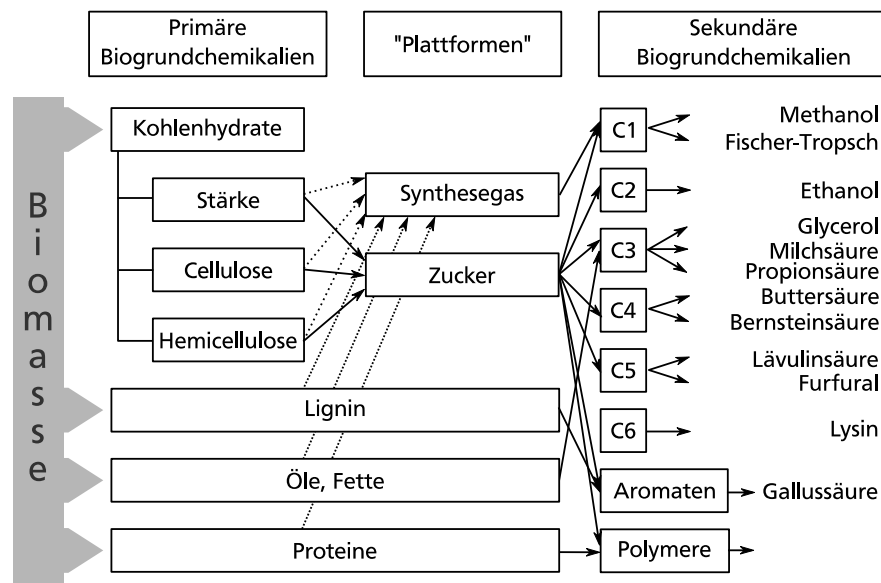


Abbildung 2.1 Übersicht über die Hauptbestandteile von Biomasse und deren stofflichen Nutzung. (nach ^[11])

Biorohstoffe sind meist komplexe Gemische, deren Hauptbestandteile die sogenannten primären Biogrundchemikalien bilden.^[1] Besonders Kohlenhydrate besitzen ein enormes Potenzial, da jährlich über 135 Milliarden Tonnen gebildet werden, was etwa drei Viertel des Gesamtvolumens an Biomasse entspricht.^[12-13] Die ökonomisch und ökologisch effiziente Umsetzung ist allerdings aufgrund der großen chemischen Vielfalt eine Herausforderung.^[3] Ausgehend von den Biogrundchemikalien kann die weitere Verarbeitung über verschiedene Plattformen erfolgen. Neben der Gewinnung von Synthesegas, beispielsweise für Fischer-Tropsch-Verfahren, lassen sich die Molekülgerüste und Funktionalisierungen allerdings auch weitestgehend erhalten und die Umsetzung zu sekundären Biogrundchemikalien realisieren. In Analogie zur Petrochemie bilden eine Reihe biomassebasierter Grundchemikalien wie Ethanol, Glycerin aber auch größere Moleküle wie Furfural die Ausgangspunkte der weiteren Umsetzung zu wichtigen Zwischenprodukten bis hin zur späteren Anwendung. Furfural und dessen Derivate wie Furfurylalkohol sind von Interesse, da diese Heteroaromaten über mehrere, zum Teil bereits industriell realisierten Verfahren aus unterschiedlichen Kohlenhydraten hergestellt werden können. Diese verfügen daher über eine sehr flexible Rohstoffbasis, die sie weniger sensitiv auf Verfügbarkeits- und Preisschwankungen machen, die für einen zukunftssicheren

chemischen Prozess von großer Bedeutung sein können. Furfurylalkohol enthält, wie die meisten biomassebasierten Grundchemikalien, einen im Vergleich zu petrochemischen Analoga hohen Anteil an Sauerstoff. Die Produktion von Chemikalien auf Basis nachwachsender Rohstoffe erfordert aus diesem Grund häufig den Einsatz von polaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Wasser. Da die aus der Petrochemie bekannten Prozesse meist auf unpolaren, organischen Lösungsmitteln basieren, müssen neue Prozesse entwickelt und optimiert werden, um auf die geänderten Herausforderungen zu reagieren.

2.1.1 Furfural und Furfurylalkohol

Furfurylalkohol ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt, über zwei verschiedene biomassebasierte Produktionsrouten verfügbar.^[14] Ausgangsstoffe können dabei sowohl Pentosen als auch Hexosen sein, wobei dann entweder Furfural oder 5-Hydroxymethylfurfural als Zwischenstufe dient. Die Zuckermoleküle lassen sich aus den Kohlenhydratpolymeren Cellulose oder Hemicellulose gewinnen, die vom Menschen nicht verdaut werden können und daher nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen.

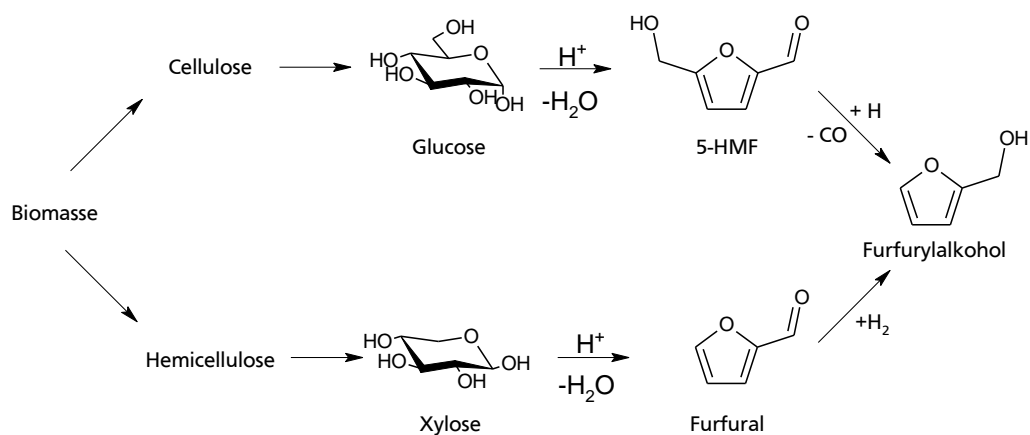


Abbildung 2.2 Übersicht über die biomassebasierten Produktionsrouten zu Furfurylalkohol.^[5, 15-16]

Die Produktion von Furfurylalkohol ist industriell etabliert, da es unter anderem bei der Herstellung von Furanharzen als Bindemittel und in der Holzbehandlung eingesetzt wird.^[3, 9] Industriell werden derzeit ausschließlich Routen über das Aldehyd Furfural genutzt, das beispielsweise mittels Kupferchromit-Katalysatoren selektiv zum Alkohol hydriert wird.^[3, 9, 17] Als Ausgangspunkt für die Produktion von Furfural bieten sich Fünfringzucker an, die in Hemicellulose zu finden sind.^[18] Hemicellulose ist wiederum der Hauptbestandteil von Lignocellulose. Die Gewinnung von Furfural erfolgt durch säurekatalysierten Aufschluss mit anschließender Dehydrierung. Derzeit werden meist Maiskolben, Rohrzuckerbagasse, Weizen- und Haferhüllen eingesetzt, prinzipiell bieten sich aber alle pentosereichen Biomassen als Ausgangsstoff an. Bereits in den frühen 1980er Jahren wurde Furfural daher als

vielversprechendes Wertprodukt für Entwicklungsländer angesehen, die über weitreichende Biomassevorkommen verfügen.^[3] Die Furfural-Produktionskapazitäten betragen im Jahr 2003 etwa 200 000 Jahrestonnen und steigen seit den 80er Jahren vor allem durch wachsende Produktionskapazitäten in China an.^[9] Der größte Teil (60-70%) der Furfural-Produktion wird zu Furfurylalkohol umgesetzt, wobei der Rest unter anderem als Lösungsmittel oder Extraktionsmittel Anwendung findet und als Ausgangsstoff für verschiedene andere Furanderivate dient.^[9, 19]

Tabelle 2.1 Industrielle Prozesse zur Produktion von Furfural.^[14]

Prozess	Typ	Bedingungen
Quaker Oats	Batch	Verdünnte Schwefelsäure, 153 °C
Quaker Oats	Kontinuierlich	Verdünnte Schwefelsäure, 184°C
China	Batch	Verdünnte Schwefelsäure, 160 °C
Agrifurane	Kaskadenreaktor	1 % Schwefelsäure, 177-160°C
Rosenlew	Kontinuierlich	Katalytische Hydrolyse mit Essig- bzw. Ameisensäure
Escher Wyss	Kontinuierlich	Katalytische Hydrolyse mit Essig- bzw. Ameisensäure
Natta	Batch	Salzsäure bei Normaldruck
Mod. Westpro Huaxia Tech.	Kontinuierlich	Schwefelsäure
Supra Yield	Kontinuierlich	Schwefelsäure 240 °C

Alternativ zu dem oben beschriebenen Weg lässt sich Furfurylalkohol auch aus 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) herstellen.^[20] 5-HMF ist ein viel diskutiertes, aromatisches Zwischenprodukt in der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen. Die Herstellung erfolgt aus Kethexosen, wie z. B. D-Fruktose und Polymeren, hiervon durch säurekatalysierte intramolekulare Dehydratisierung.^[1, 21-23] Diese Produktionsroute hat sich jedoch noch nicht industriell etabliert.

2.2 Hydrogenolyse von Furfurylalkohol

2.2.1 Reaktionsnetzwerk

Aus Furfurylalkohol sind eine Reihe verschiedener wertvoller Chemikalien zugänglich.^[24] ^[16] Über die aus heterogenkatalysierten Hydrier- und Hydrogenolyse-Reaktionen zugänglichen Zwischenprodukte gibt Abbildung 2.3 einen Überblick. Gleichzeitig kann es besonders in protischen Lösungsmitteln zu sauerkatalysierten Nebenreaktionen kommen, die ebenfalls in Abbildung 2.3 gezeigt sind.

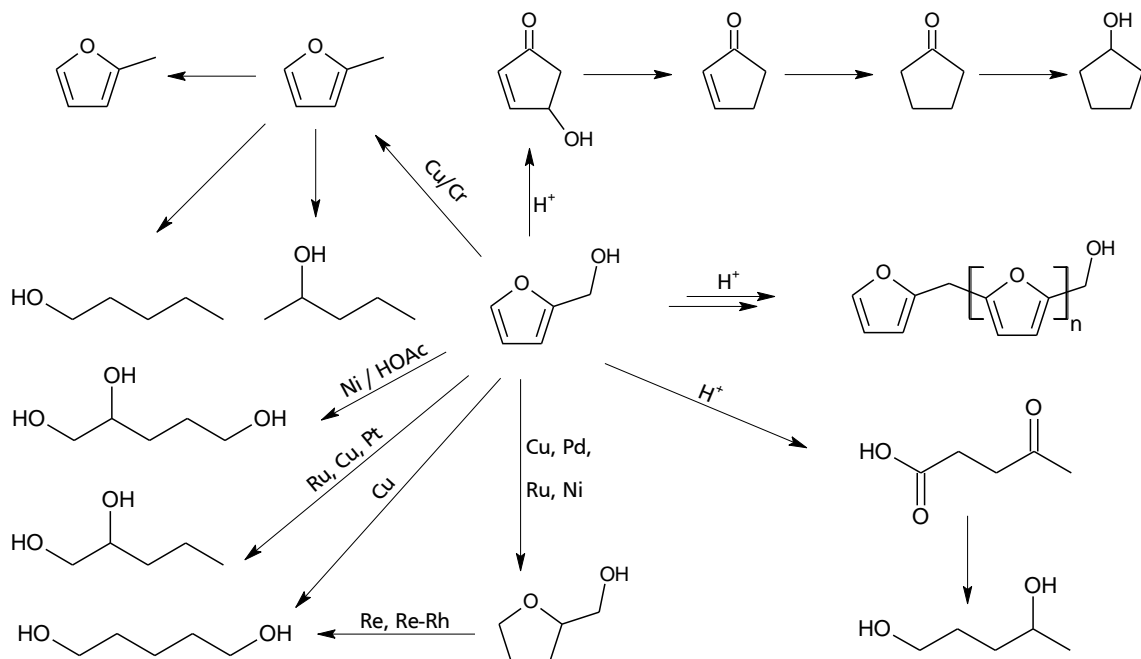


Abbildung 2.3 Übersicht über die auf Furfurylalkohol basierten chemischen Umsetzungen und dabei häufig verwendeten Katalysatoren. (nach ^[9])

2.2.2 Pentandiole als Zielprodukte

Im Folgenden wird vor allem der Schwerpunkt auf die Umsetzung zu den Produkten Tetrahydrofurfurylalkohol und den beiden, durch hydrierende Ringöffnung (Hydrogenolyse) zugänglichen, Diolen 1,2- beziehungsweise 1,5-Pentandiol gelegt, die das Hauptthema dieser Arbeit darstellen. Vor allem die Diole sind aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten für die Industrie von Interesse. 1,2-Pentandiol findet aufgrund seiner feuchtigkeitsspendenden und antibakteriellen Wirkung^[25] Einsatz in Kosmetika und Pharmazeutika sowie als Zwischenstufe für Pestizide und Pflanzenschutzmittel.^[25-28] Bisherige Produktionsrouten basieren meist auf der Umsetzung von fossilem 1-Penten, weshalb die biomassebasierte Umsetzung hier von besonderem Interesse ist.^[29-33] 1,5-Pentandiol kann aus der Hydrierung von Glutarsäure oder deren Estern erfolgen,^[34-35] aber auch die Umsetzung von Alkoxydihydropyran ist möglich.^[36]

Die bisherige Produktionskapazität liegt bei etwa 1 000 Jahrestonnen, wobei es vor allem für Polyester, thermoplastische Polyurethane und als Weichmacher eingesetzt wird.^[10] Werden beide Kohlenstoffdoppelbindungen des Furfurylalkohols ohne Ringöffnung hydriert, resultiert daraus Tetrahydrofurfurylalkohol. Dieser Alkohol ist ein mit Wasser mischbarer, biologisch abbaubarer Stoff, der aufgrund seines hohen Siedepunktes als Lösungsmittel für Farben und Lacke aber auch Pestizide, Herbizide und viele weitere Anwendungen genutzt werden kann.^[9] Die selektive Hydrierung von Furfurylalkohol zu Tetrahydrofurfurylalkohol wird meist unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei sich in flüssiger Phase beispielsweise Nickelkatalysatoren eignen.^[37] Im Rahmen dieser Arbeit liegt das Interesse vor allem bei den Produkten der Hydrogenolyse, weshalb nachfolgend die bislang bekannten Katalysatorsysteme vorgestellt werden.

2.2.3 Katalysatorsysteme

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die in der Literatur veröffentlichten Katalysatorsysteme sowie deren Vor- und Nachteile gegeben. Tabelle 2.2 zeigt die jeweils höchsten erreichten Selektivitäten bezüglich der Hauptprodukte.

Tabelle 2.2 Auswahl der in der Literatur bekannten Katalysatorsysteme mit den jeweils höchsten erreichten Selektivitäten bezüglich der Zielprodukte dieser Arbeit.

Katalysator	Reaktionsbedingungen	Edukt	Umsatz	Selektivität/Ausbeute				Quelle
				1,2-PeD	1,5-PeD	THFA	FA	
Pt/MnO _x	40g FA (10 Ma.-%) in Wasser, 30 bar H ₂ , 120°C, 0.2 g Kat., 4 h	FA	1	25		50	0	Zhang ^[15]
Pd/MnO _x	40g FA (10 Ma.-%) in Wasser, 30 bar H ₂ , 120°C, 0.2 g Kat., 4 h	FA	46	0		100	0	Zhang ^[15]
Rh/MnO _x	40g FA (10 Ma.-%) in Wasser, 30 bar H ₂ , 120°C, 0.2 g Kat., 4 h	FA	32	2		96	0	Zhang ^[15]
Pt/TiO ₂ /SiO ₂	H ₂ /FF = 2 mol/mol, 1bar H ₂ , 150 °C, SV = 2 g/g _{cat} ·h	FF	69		0	6	94	Kijenski ^[38]
Pt/TiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ /FF = 2 mol/mol, 1bar H ₂ , 150 °C, SV = 2 g/g _{cat} ·h	FF	3		0	0	67	Kijenski ^[38]
Pt/TiO ₂ /MgO	H ₂ /FF = 2 mol/mol, 1bar H ₂ , 150 °C, SV = 2 g/g _{cat} ·h	FF	23		0	0	98	Kijenski ^[38]
PtSn/SiO ₂	50g FA (4 Ma.-%) in 2-Propanol, 10 bar H ₂ , 100 °C, 0.25 g Kat., 8h	FF				0	98	Merlo ^[39]
Pt/SiO ₂	50g FA (4 Ma.-%) in 2-Propanol, 10 bar H ₂ , 100 °C, 0.25 g Kat., 8h	FF				0	98	Merlo ^[39]
Cu/Fe 2 O 3	1.5g FF in 40 mL 2-Propanol, 15 bar N ₂ (Transferhydrierung), 180°C, 0.5 g Katalysator, 7.5 h	FF	37			0	75	Scholz ^[40]
Ni/Fe ₂ O ₃	1.5g FF in 40 mL 2-Propanol, 15 bar N ₂ (Transferhydrierung), 180°C, 0.5 g Katalysator, 7.5 h	FF	46			0	72	Scholz ^[40]
Pd/Fe ₂ O ₃	1.5g FF in 40 mL 2-Propanol, 15 bar N ₂ (Transferhydrierung), 180°C, 0.5 g Katalysator, 7.5 h	FF	87			0	65	Scholz ^[40]
Ni/Fe-B	10 mL FF in 30 mL Ethanol, 10 bar H ₂ , 100°C, 1 g Kat, 4 h	FF	55-100			0	65-100	Li ^[41]
Cu/SiO ₂	H ₂ /FF = 25, 1 atm H ₂ , 230°C, w/F = 69 g _{cat} /(mol/h), TOS = 5 min	FF	69			0	98	Sitthisa ^[42]
Ni/SiO ₂	H ₂ /FF = 25, 1 atm H ₂ , 230°C, w/F = 4.8 g _{cat} /(mol/h), TOS = 5 min	FF	72			4	25	Sitthisa ^[42]
Pd/SiO ₂	H ₂ /FF = 25, 1 atm H ₂ , 230°C, w/F = 9.6 g _{cat} /(mol/h), TOS = 5 min	FF	69			5	14	Sitthisa ^[42]
Cu/Cr ₂ O ₇	150 bar H ₂ , 175°C, 11.5 h	FA		40 ^Y	30 ^Y			Adkins ^[43]
Cu/CrBaO _x	175 bar H ₂ , 250°C, 4h	FA		14 ^Y	15 ^Y	13 ^Y		Connor ^[44-45]
Ni/Träger	40 bar H ₂ , 170°C, 2.5h	FA	100			98		Chen ^[37]
Ru/TiO ₂	0.25 mol/L FA in 2-Propanol, 40bar H ₂ , 60°C, 2h	FA	90			97		Tikel ^[46]
Ru/MnO _x	4 g FA in 36g Wasser, 30 bar H ₂ , 60°C, 0.2 g Kat., 12 h	FA	91	0	0	99		Zhang ^[15]
Ru/MnO _x	4 g FA in 36g Wasser, 15 bar H ₂ , 150°C, 0.2 g Kat., 4 h	FA	100	42	3	42		Zhang ^[15]
Pt/Hydrotalcit	1 mmol FF in 3 mL 2-Propanol, 30 bar H ₂ , 150°C, 1 Mol-% Pt, 4h	FF	100	73	8	14		Mizughaki ^[47]
Li-modified Pt/Co ₂ AlO ₄	0.4g FF in 10mL Ethanol, 15bar H ₂ , 140°C, 0.2 g Kat., 24 h	FA		16 ^Y	34 ^Y	31 ^Y		Lu ^[48]
Co/TiO ₂	FA (2 Ma.-%) in Wasser, 24bar H ₂ , 140°C, 0.5g Kat. WHSV = 5.8	FA	99	2	30	20		Lee ^[49]
Pd/TiO ₂	1g FA in 15mL DCE, 3 bar H ₂ , 25°C 1.5h (Zielprodukt 2-MF)	FA	100					King ^[50]
Cu/Mg ₃ AlO _{4,5}	40 g FA (10 Ma.-%) in Ethanol, 60 bar H ₂ , m _{FA} /m _{Cu} = 20, 140°C, 8 h	FA	99	51	29	2		Liu ^[51]
Cu/Al ₂ O ₃	40 g FA (10 Ma.-%) in Ethanol, 60 bar H ₂ , 140°C, 0.20 g Cu, 8h	FA	60	48	4	23		Liu ^[52]
Rh-ReO _x /SiO ₂	20 mL THFA (5 Ma.-%) in Wasser, 80 bar H ₂ , 120°C, 0.05g Kat., 4h	THFA	56	0	94			Tomishige ^[53]
Rh-ReO _x /SiO ₂	10 mL THFA (60 Ma.-%) in Wasser, 80 bar H ₂ , 120°C, 50 mg Kat., 2 h	THFA	13	0	97			Tomishige ^[54]
Rh-MoO _x /SiO ₂	20 mL THFA (60 Ma.-%) in Wasser, 80 bar H ₂ , 120°C, 5 mg Kat., 12 h	THFA	60	0	95			Tomishige ^[55]
Ir-ReO _x /SiO ₂	5mL THFA (20 Ma.-%) in Wasser, 80 bar H ₂ , 100°C, 150 mg Kat., 2 h	THFA	33	0	97			Tomishige ^[56]
Pd-Ir/SiO ₂	5 mmol FF in 9 g Wasser, 80 bar H ₂ , 2°C, 150 mg Kat., 6h	FF	100	0		94	<1	Tomishige ^[57]
Pd-Ir-ReO _x /SiO ₂	1 g FF in 9 g Wasser, 60 bar H ₂ , 40°C auf 100°C, 100mg Kat., 32 h	FF	100	1	78	6	0	Tomishige ^[58]
PtO ₂ /Al ₂ O ₃	100 g FA in 200 g Ethanol, 1 bar H ₂ , 0-5°C, 10g Kat., 5 h	FA	100	80 ^Y	1 ^Y	15 ^Y		Koch ^[60]

Abkürzungen: FF: Furfural, FA: Furfurylalkohol, THFA: Tetrahydrofurfurylalkohol PeD: Pentandiol; ^Y Ausbeute

Kupferchromit-Katalysatoren

Kupferchromit-Katalysatoren wurden bereits Anfang der 30er Jahre durch Adkins et al. zur Hydrierung verschiedener biomassebasierter Stoffe in flüssiger Phase verwendet.^[45] Bei einer Reaktionstemperatur von 175 °C und einem Wasserstoffdruck von 10-15 MPa konnte bei der Umsetzung von Furfurylalkohol eine Ausbeute von 40 % an 1,2-Pentandiol sowie 30% 1,5-Pentandiol erreicht werden.^[43-44] Zwar ist ebenfalls die Hydrogenolyse von Tetrahydrofurfurylalkohol zu 1,5-Pentandiol mit diesem Katalysatorsystem möglich, jedoch sind hierzu relativ harsche Reaktionsbedingungen nötig. Bei gleichzeitig geringen 1,5-Pentandiol-Ausbeuten von 35% wird dieser Prozess als derzeit wirtschaftlich nicht rentabel eingestuft.^[9, 61-62] Neben den Diolen wurde an diesem Katalysatorsystem ebenfalls die Umsetzung von Furfurylalkohol zu 2-Methylfuran näher untersucht.^[63] Aus Sicht der nachhaltigen Chemie sind bei diesem Katalysatorsystem die umweltbelastenden Eigenschaften von Chrom-Verbindungen nachteilig, weshalb alternative Katalysatorsysteme benötigt werden.

Platin/Platinoxid

Ein sehr bekannter Katalysator für Hydrogenolyse-Reaktionen ist der Adams-Katalysator. Platin(IV)-Oxid dient hier als Katalysatorvorläufer, das durch Reduktion zu feinem Platinpulver überführt wird.^[64] Mit dem so entstandenen Platinmohr führten Adams und Kaufmann schon Anfang der 20er Jahre die Umsetzung von Furfural zu Furfurylalkohol durch. Die katalytische Aktivität hängt von Eisenchlorid als Zusatzkomponente ab. Neben einigen anderen Produkten konnte 1,2-Pentandiol mit einer Selektivität von etwa 20 % gewonnen werden.^[65] Die Hydrogenolyse von Furfurylalkohol kann ebenfalls in salzsaurer Ethanollösung und bei Raumtemperatur sowie Atmosphärendruck durchgeführt werden, wobei ein ähnliches Produktspektrum erreicht wird. Auch hier ist die Katalysatoraktivität ohne Salzsäure-Zusatz stark reduziert.^[66] Die quantitative Umsetzung von Furfurylalkohol zu 1,2-Pentandiol gelingt mit Platin(IV)-Oxiden in Essigsäure, wobei sich aber die Abtrennung des Diols aus Carbonsäuren als problematisch darstellt.^[67]

Neben den auf Platinoxid basierenden Katalysatoren werden auch geträgerte Platinkatalysatoren verwendet. Furfural kann an einem Pt/Co₂AlO₄-Katalysator über das entstehende Intermediat Furfurylalkohol zu Tetrahydrofurfurylalkohol und den Diolen 1,5- sowie 1,2-Pentandiol (16%) umgesetzt werden.^[48] Hohe Ausbeuten (73% 1,2-Pentandiol) wurden mit auf Hydrotalcit geträgertem Platin direkt ausgehend von Furfural erzielt.^[47]

Rhodium-Rhenium

Wie bereits erwähnt, kann neben Furfurylalkohol auch Tetrahydrofurfurylalkohol durch Hydrogenolyse zu Diolen umgesetzt werden.^[68-69] Die Gruppe um Tomishige zeigte, dass sich mit Rhodium-Rhenium-Trägerkatalysatoren hohe Selektivitäten zu 1,5-Pentandiol bei im Vergleich zu den Kupferchromit-Katalysatoren milderen Reaktionsbedingungen erzielen lassen.^[54, 69] An einem geträgerten Rhodium-Rhenium-Katalysator kann 1,2-Pentandiol mit einer Selektivität von fast 60 % als Hauptprodukt gewonnen werden. Für Molybdän wird zudem ein synergetischer Effekt mit Rhenium beobachtet,^[55] wobei ebenfalls die Modifikation von Rheniumkatalysatoren mit Iridium Vorteile bezüglich der Diol-Selektivität bringt.^[56] Jedoch ist die Aktivität dieser Katalysatoren relativ gering, sodass in den Experimenten nur geringe Umsätze erreicht wurden.^[54]

Nickel

Nickelkatalysatoren finden vor allem bei der Hydrierung zu Tetrahydrofurfurylalkohol Anwendung, wobei Selektivitäten von annähernd 100% erreichbar sind.^[70] Die Umsetzung von Furfurylalkohol kann ebenfalls mit einer Selektivität von etwa 40% an Raney-Nickelkatalysatoren zu einem Gemisch aus Polyolen durchgeführt werden. Neben den Diolen 1,4-Pentandiol und 1,5-Pentandiol entsteht hier auch das Triol 1,2,5-Pentantriol.^[71] Nickel-Katalysatoren können zwar zur Produktion von Tetrahydrofurfurylalkohol verwendet werden, allerdings verursacht das Leaching von Nickel Probleme, da Nickel die Katalysatoren für die weitere Umsetzung zu den Diolen vergiftet.^[69]

Rutheniumkatalysatoren

Ruthenium kommt als Aktivmetall sowohl für Hydrier- als auch Hydrogenolyse-Reaktionen in Frage. Mit Hilfe von Ruthenium-Nanopartikeln lässt sich beispielsweise Furfurylalkohol schon bei Raumtemperatur selektiv zu Tetrahydrofurfurylalkohol hydrieren.^[72] Auch für die Umsetzung ausgehend von Furfural lassen sich Rutheniumkatalysatoren einsetzen, jedoch entstehen hier auch höhermolekulare Produkte, die die Ausbeute schmälern.^[70] Höhere Reaktionstemperaturen führen zur Begünstigung der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol,^[15, 73] während bei Temperaturen unter 100 °C Tetrahydrofurfurylalkohol-Selektivitäten von über 97 % erreicht werden können.^[46] Rutheniumkatalysatoren weisen dabei viele Vorteile hinsichtlich ihrer Stabilität und Aktivität insbesondere in wässrigen Medien auf. Für die Umsetzung von biomassebasierten Stoffen ist Wasser als kostengünstiges und sicheres Reaktionsmedium von großem Interesse. Rutheniumkatalysatoren zeigen in Wasser häufig eine außergewöhnlich hohe Aktivität bezüglich sauerstoffhaltigen Molekülen auf.^[74]

Kupferkatalysatoren

Kupfer, welches im Vergleich zu Ruthenium deutlich besser verfügbar und preisgünstiger ist, ist als Aktivkomponente für die Hydrogenolyse bereits von Kupferchromitkatalysatoren her bekannt. Jedoch sind die umweltgefährdenden Eigenschaften von Chrom-Verbindungen problematisch. Oxidisch geträgerte Kupferkatalysatoren stellen eine vielversprechende und umweltfreundliche Alternative dar und rücken in letzter Zeit stärker in den Fokus der Forschung.^[51-52] Liu et al. konnten zeigen, dass sich mit Kupferkatalysatoren sowohl auf basischen als auch sauren Trägermaterialien hohe Selektivitäten bezüglich 1,2- und 1,5-Pentandiol erreichen lassen, während die Hydrierung zu Tetrahydrofurfurylalkohol nur noch eine untergeordnete Rolle spielt.^[51-52]

2.2.4 Nebenreaktionen

Furfurylalkohol kann unter sauren Bedingungen unter Abspaltung von Wasser ein kationisches Intermediat bilden, das den Ausgangspunkt für Nebenprodukte darstellt.^[75-76] Dieser Auftaktschritt ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Als Katalysator können entweder feste oder gelöste Säuren dienen, aber auch die Autoprotolyse des Wassers kann die nötigen Protonen bereitstellen, weshalb gerade bei höheren Temperaturen der Anteil der Nebenreaktionen stark zunimmt.^[75]

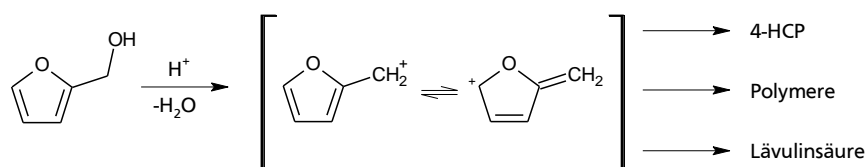


Abbildung 2.4 Auftaktschritt im Mechanismus der sauerkatalysierten Nebenreaktionen von Furfurylalkohol.

Isomerisierung zu Lävulinsäure und Hydrierung zu 1,4-Pentandiol

Ausgehend vom Furfurylalkohol-Kation kann in wässrigen Medien die Addition von Wasser zu einer Ringöffnung führen, wobei über verschiedene Reaktionspfade Lävulinsäure gebildet wird.^[75-77] Abbildung 2.5 zeigt das von Hronec et al.^[75] angenommene Intermediat, wobei Maldonado et al.^[76] sowohl experimentell als auch mittels Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen Hinweise auf mehrere konkurrierende Reaktionswege gefunden haben.

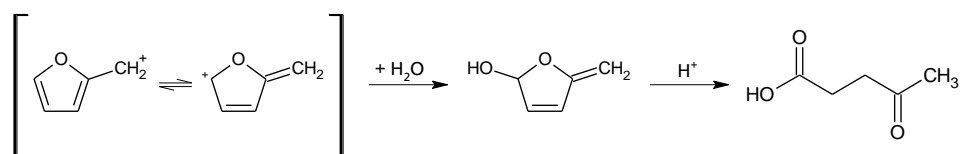


Abbildung 2.5 Reaktionsweg zu Lävulinsäure ausgehend vom Furfurylalkohol-Kation. (nach ^[75])

Durch Hydrierung von Lävulinsäure kann das Diol 1,4-Pentandiol entstehen, das ebenfalls in Hinblick auf eine biomassebasierte Rohstoffkette von Interesse ist.^[78] Zhang et al. führen die Bildung von 1,4-Pentandiol, das sie als Nebenprodukt ihrer Umsetzung von Furfurylalkohol an Ruthenium-Katalysatoren finden, hingegen auf eine Umlagerung ausgehend von 1,2-Pentandiol zurück.^[15]

Isomerisierung zu 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on

Das Furfurylalkohol-Kation kann allerdings auch eine Ringumlagerung zu 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on eingehen,^[75, 79] das in Anwesenheit von Edelmetallkatalysatoren wie beispielsweise Pd, Pt, Ru oder Ni schrittweise in einer Folgereaktion über Cyclopentenon, Cyclopentanon und Cyclopentanol hydriert wird (Abbildung 2.6).^[79-81]

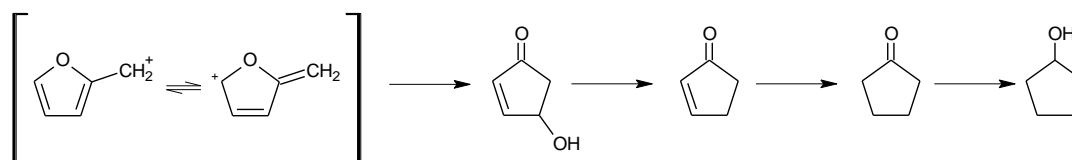


Abbildung 2.6 Folgereaktion zu Cyclopentanol ausgehend von einer Ringumlagerung des Furfurylalkohols.

Hronec et al. untersuchten diese Reaktion und beobachteten, dass die Reaktion von Cyclopentanon zu Cyclopentanol in Anwesenheit von Furfurylalkohol nur langsam verläuft und daher Cyclopentanon als Hauptprodukt gewonnen werden kann.^[75, 82] Cyclopentanon kann beispielsweise über eine Aldolkondensation mit Furfural oder 5-Hydroxymethylfurfural als biomassebasierter Rohstoff in der Produktion von langkettigen Treibstoffen (C₁₅ und C₁₇) dienen.^[83]

Polymerisation

Eine ebenfalls sauerkatalysierte Nebenreaktion von Furfurylalkohol ist die Polymerisation mit sich selbst. Bei der Polymerisation entsteht ein breites Spektrum verschiedener oligomerer und polymerer Strukturen. Die Polymerisation wurde in der Vergangenheit vielfach untersucht, da die entstehenden Furanharze industrielle Anwendung finden können.^[9] Gandini et al.^[84] untersuchten beispielsweise die Polymerisation verschiedener Furane. Wewerka untersuchte sowohl die niedermolekularen Anteile der Furfurylalkoholpolymere^[85] als auch die Polymerisation an γ -Aluminiumoxid^[86], das häufig als Träger bei Edelmetallkatalysatoren Anwendung findet.

Der Start der Polymerisation ist eine Kondensationsreaktion zweier Furfurylalkohol-Moleküle entweder über die Verknüpfung mittels einer Etherbrücke (Difurfurylether) oder über die Seitenkette am Furanring (Furfurylalkohol-Dimer). Diese Dimere können weitere

Kondensationsreaktionen mit Furfurylalkohol eingehen oder aber Formaldehyd abspalten. Im Furfurylalkohol-Polymer kann durch Abspaltung von Wasserstoff ein konjugiertes System gebildet werden, welches als Chromophor für die tiefgelbe bis rote Farbe verantwortlich ist. Über Diels-Alder Reaktionen der Furan-Bausteine kann innerhalb der Polymerketten eine Querververnetzung eingegangen werden.^[9]

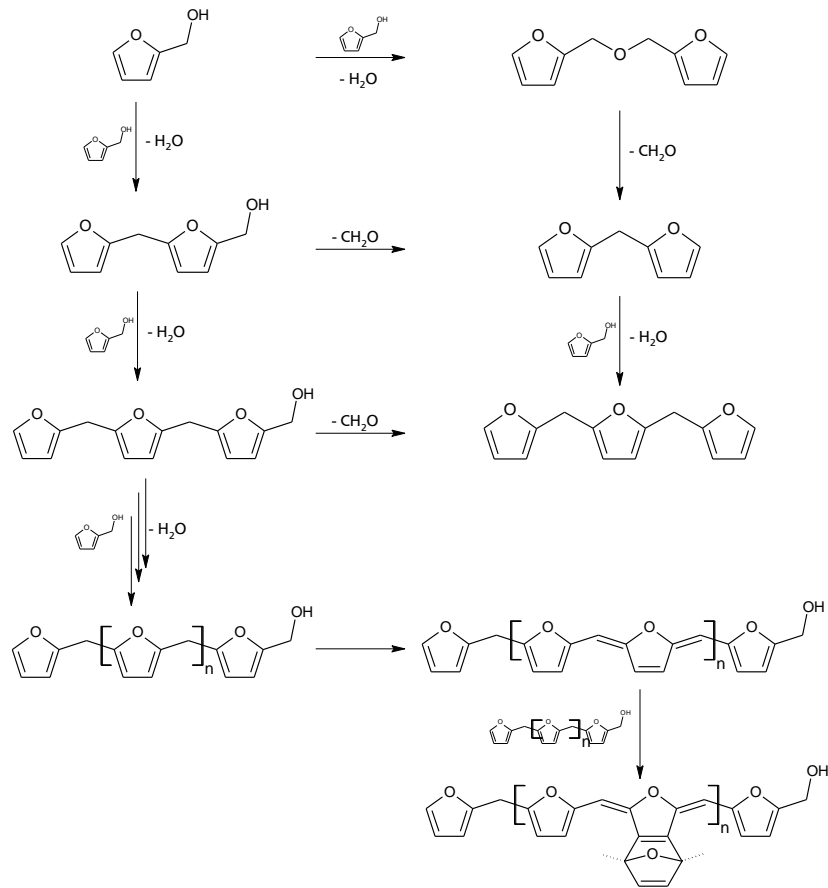


Abbildung 2.7 Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Polymerisation von Furfurylalkohol.(nach ^[84-87])

2.2.5 Mechanismen der ringöffnenden Hydrogenolyse

Die Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden wurde bereits intensiv an verschiedenen Modellsubstraten wie Acrolein, Crotonaldehyd oder Citral^[88] in experimentellen wie auch theoretischen Studien untersucht. Diese Studien deuten darauf hin, dass die katalytische Leistung sowie im Besonderen die Selektivität der Katalysatoren stark von der Adsorption der Edukte an der Oberfläche abhängen.^[89] Auch Furfural und Furfurylalkohol können in unterschiedlichen Konfigurationen auf der Aktivmetall-Oberfläche adsorbieren. Meist wird zwischen parallel zur Oberfläche oder gewinkelt ausgerichteten Adsorbaten unterschieden, die verschiedene Reaktionspfade begünstigen. Für die Hydrogenolyse von Furfural und Furfurylalkohol wurden in der Literatur sowohl für Ruthenium- als auch Kupferkatalysatoren bereits Mechanismen vorgeschlagen, die im Folgenden zusammen mit experimentellen sowie theoretischen Studien zu den auf der Oberfläche ablaufenden Prozessen vorgestellt werden.

Rutheniumkatalysatoren

Die Untersuchung des Mechanismus ist bei Rutheniumkatalysatoren insbesondere zur Klärung der signifikant höheren Selektivität von 1,2-Pentandiol gegenüber 1,5-Pentandiol von Interesse. Alle bislang publizierten Mechanismen bewerten die Ringöffnung von adsorbiertem Furfurylalkohol als entscheidenden Schritt bei der Bildung der Dirole. Die Mechanismen unterscheiden sich allerdings in den Spezies von denen die Ringöffnung ausgeht. Zhang et al.^[15] gehen auf Basis ihrer Experimente davon aus, dass sich 1,2-Pentandiol nicht aus den Dihydro- oder Tetrahydrofuranen bilden, sondern aus einer partiell hydrierten Spezies (siehe Abbildung 2.8). Die Hydrierung zu Tetrahydrofurfurylalkohol bildet in diesem Fall eine Parallelreaktion zur Hydrogenolyse. Als Ausgangspunkt für die Hydrogenolyse an Ruthenium wird hingegen eine gewinkelte Adsorbatspezies angenommen, da die Wechselwirkung der Ruthenium-Oberfläche nicht nur über die π -Elektronen des aromatischen Systems erfolgt, sondern ebenfalls über die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms. Nach partieller Hydrierung am C⁵-Kohlenstoff kann eine ringöffnende Hydrogenolyse eingegangen werden, wobei eine Vorläuferverbindung gebildet wird, die unter Hydrierung zu 1,2-Pentandiol umgesetzt wird. Dies wird begünstigt, da die C⁵-O¹-Bindung im Intermediat A1 geschwächt ist, da das π -Orbital der C²-C³-Doppelbindung mit dem p-Orbital des O¹-Atoms wechselwirkt.^[15] Im Gegensatz dazu wird bei Palladium eine parallel zur Oberfläche ausgerichtete Adsorbatspezies als stabilste Form angenommen, was im Einklang mit den hohen Selektivitäten zu Tetrahydrofurfurylalkohol steht, die mit Palladium-Katalysatoren erreicht werden.^[15, 90]

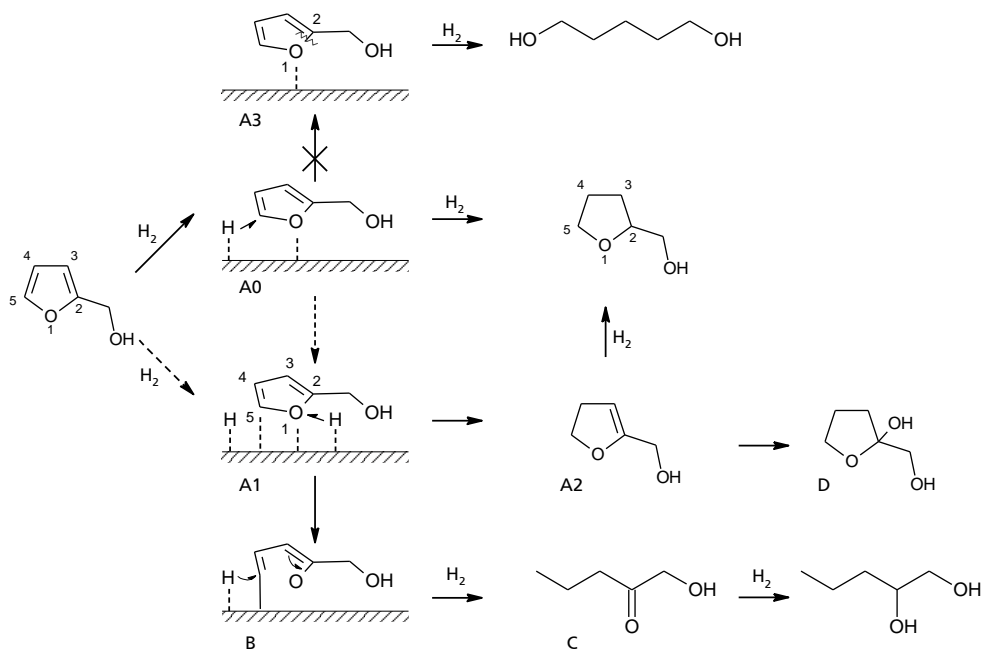


Abbildung 2.8 Postulierter Mechanismus zur Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. (nach Zhang et al.^[15])

Die Ringöffnung von Furan und seinen Derivaten an Ruthenium wurde von Mironenko et al.^[91] experimentell in Deuterium-Austauschreaktionen (Transfer aus deuteriertem Isopropanol in Toluol) und theoretisch mittels DFT-Rechnungen an einer Ru(0001)-Oberfläche näher untersucht. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen bestätigen die zentrale Bedeutung der Ringaktivierung an der Rutheniumoberfläche als Auftaktschritt für weitere Hydrier- und Hydrogenolyse-Reaktionen. Abbildung 2.9 zeigt in diesem Zusammenhang Bilder des berechneten Anfangs-, Übergangs- und Endzustandes der Ringöffnung von Furfurylalkohol an einer Ru(0001)-Oberfläche, die zur Bildung von 1,2-Pentandiol führt. Im Gegensatz zu dem Mechanismus von Zhang et al.^[15] wird angenommen, dass die Ringöffnung von der ungesättigten Ausgangsverbindung ausgeht.

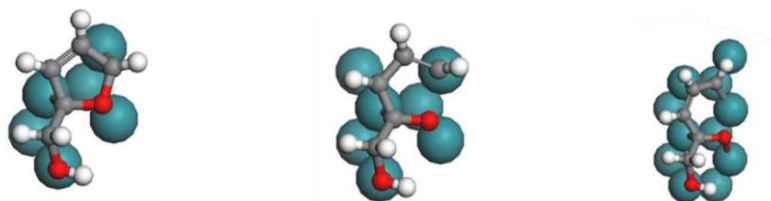


Abbildung 2.9 Berechneter Anfangs-, Übergangs- und Endzustand (v.l.n.r.) der Ringöffnung des Furanrings in Furfurylalkohol an einer Ru(0001)-Oberfläche.^[91]

Besonders die Adsorptionsstärken der Ausgangsprodukte, Intermediate sowie Lösungsmittel scheinen eine wichtige Rolle zu spielen. Furfurylalkohol wie auch das offenkettige Intermediat zeigen dabei vergleichsweise hohe Adsorptionsstärken, die wohl auf die zusätzliche Wechselwirkung des Sauerstoffatoms der Seitenkette mit der Rutheniumoberfläche zurückzuführen sind (siehe Abbildung 2.10).^[91] Zusätzlich kann auch das Lösungsmittel in der Reaktion beteiligt sein, was im Fall von Wasser und Platinkatalysatoren durch Gong et al.^[92] nachgewiesen werden konnte.

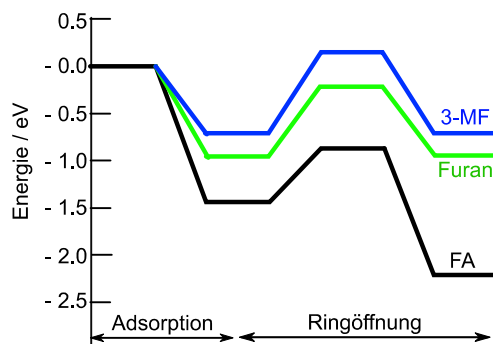


Abbildung 2.10 Energiediagramm der Adsorption und Ringöffnung auf einer Ru(0001)-Oberfläche von 3-Methylfuran (3-MF), Furan und Furfurylalkohol (FA). (nach Mironenko et al.^[91])

DFT-Studien zur Adsorption von Furfural an einer Ru(001)-Oberfläche zeigen ebenfalls, dass die Ringöffnung bei Spaltung der C₅-O-Bindung energetisch gegenüber der Spaltung von C₂-O begünstigt sein sollte.^[93] Neben der C-O-Bindungsspaltung ist hier außerdem die Hydrierung der Aldehyd-Gruppe zum Furfurylalkohol energetisch günstig. Diese Reaktionspfade sind im Falle von Furfural deutlich gegenüber der Hydrierung des Furanrings begünstigt, was im Einklang mit den experimentell beobachteten Selektivitäten steht.^[93] In diesen Studien wurde allerdings nur die Hydrierung von Furfurylalkohol und nicht dessen Hydrogenolyse berücksichtigt, sodass diese Reaktionspfade nicht abgebildet wurden.

Beim Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren wird oft eine deutlich gesteigerte Aktivität in wässrigen Lösungen beobachtet. Der Grund konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Zum einen führen Wechselwirkungen von an der Ruthenium-Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen und den funktionellen Gruppen der Edukte zu einer Verringerung der Energiebarrieren. Zum anderen wird auch die Dissoziation von Wasser an der Ruthenium-Oberfläche und der Einfluss von Rutheniumoxid als Gründe diskutiert. Michel und Gallezot fassten die Diskussionsansätze in einem Artikel zusammen, zu dem an dieser Stelle verwiesen sei.^[74]

Kupferkatalysatoren

Bei Kupferkatalysatoren wird im Gegensatz zu Rutheniumkatalysatoren auch eine Wechselwirkung mit dem Trägermaterial an der Grenzfläche zwischen Kupfer und Träger angenommen. Der von Liu et al.^[51-52] für Kupfer-Oberflächen vorgeschlagene Mechanismus nimmt beispielsweise an, dass die alkoholische Seitenkette mit einem sauren oder basischen Zentrum am Träger wechselwirkt. Auf der Metalloberfläche chemisorbierter Wasserstoff kann entweder am C⁵- oder dem C²-Atom den Furanring partiell hydrieren, wobei anschließend die Ringöffnung erfolgt.

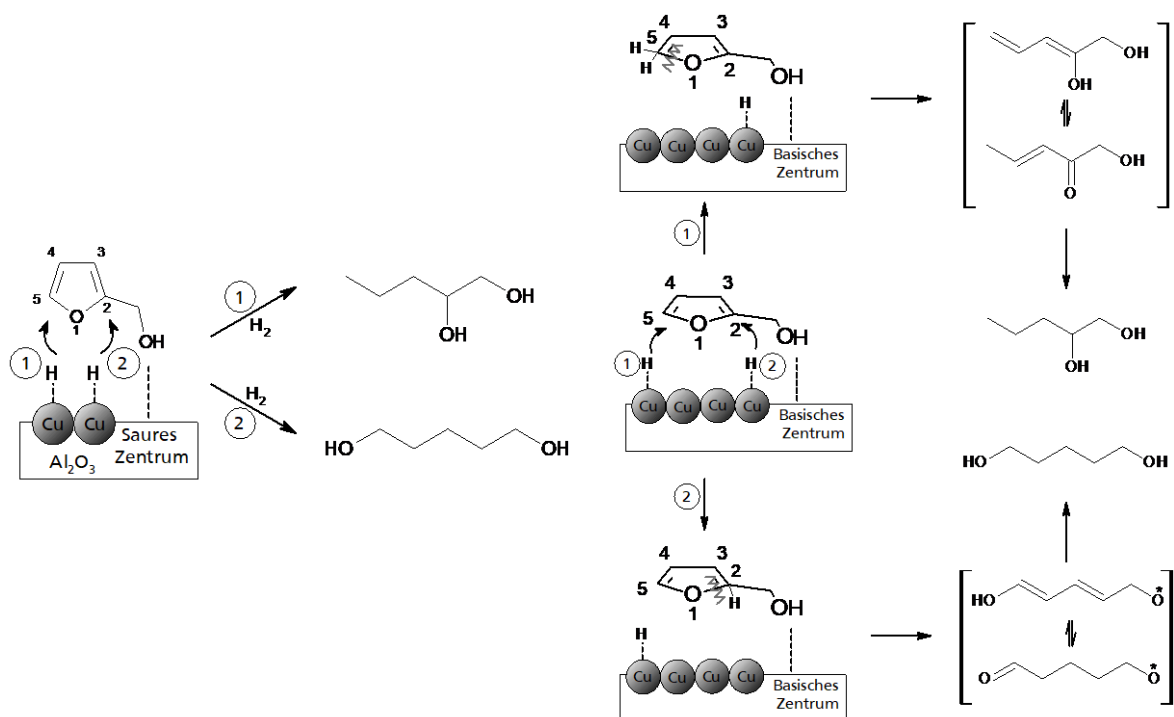


Abbildung 2.11 Postulierte Mechanismen von Liu et al. zur Hydrogenolyse von Furfurylalkohol an Kupferkatalysatoren auf sauren (links) und basischen (rechts) Trägern. (nach ^[51-52])

Die Adsorption von Furanderivaten an Kupfer ist vergleichsweise schwach im Gegensatz zu Übergangsmetallen.^[89] Zudem konnte gezeigt werden, dass die Adsorption vor allem bei Furfural bevorzugt über die Seitenkette erfolgt und der Furanring kaum mit der Oberfläche wechselwirkt, was zu einer gewinkelten Adsorptionspezies führt.^[42, 94] Dies wird als Grund für die hohe Selektivität bezüglich Furfurylalkohol bei der Hydrierung von Furfural angesehen, da fast ausschließlich die Aldehydgruppe zugänglich ist.

2.3 Grundlagen des Rieselbettreaktors

Der Rieselbettreaktor (englisch *trickle bed reactor*, TBR) ist ein Mehrphasenreaktor für Gas-/Flüssig-/Fest-Reaktionen und findet in der chemischen Industrie für viele Reaktionen Anwendung. Beispiele sind die Hydrierung von petrochemischen Fraktionen, organischen Zwischenprodukten wie Aldehyden, Estern, Carbonsäuren, Zuckern oder aber natürlichen Fetten zu Fettsäuren.^[95-97] Der Reaktor besitzt eine Reihe von Vorteilen:^[96]

- Propfenströmung
- Unterdrückung ungewünschter, nicht katalysierter Reaktionen durch ein hohes Katalysator-/Eduktverhältnis
- Vergleichsweise geringe Energiekosten
- Einfache Betriebsweise unter Druck (im Vergleich zu mechanisch gerührten Systemen)
- Keine Probleme bei der Katalysatorabtrennung

Die häufigste Konfiguration von Rieselbett-Reaktoren ist im Allgemeinen die Zuführung der Flüssigkeit am Kopf des Reaktors, wobei die Gasphase den Reaktor entweder ebenfalls von oben nach unten (*cocurrent downflow*) oder aber im Gegenstrom geführt wird (*countercurrent flow*). Das Durchströmen des Reaktors mit Gas- und Flüssigphase von unten nach oben (*cocurrent upflow*) entspricht strenggenommen nicht mehr dem typischen Rieselbettreaktor-Betrieb, sondern wird meist eher als Festbett-, Fließbett- oder als Suspensionsreaktor bezeichnet.^[98] Der Betrieb im *cocurrent downflow* wird häufig bevorzugt, da hier, anders als bei den anderen Betriebsarten, die Kapazität des Reaktors nicht durch ein Fluten des Reaktors begrenzt wird.^[99] Daneben sind die Druckverluste beim *cocurrent downflow* am geringsten.^[99] Umsatz, Ausbeute und Selektivität des Zielprodukts hängen in einem Rieselbettreaktor nicht nur von der Reaktionskinetik ab, sondern ebenfalls von der in diesem Reaktor sehr komplexen Hydrodynamik. Da diese auf mikroskopischer Ebene nur schwer beschrieben werden kann, werden meist makroskopische Parameter gewählt. Von großer Bedeutung ist hierbei der vorherrschende Strömungszustand, der auf Parameter wie den Flüssigkeitsholdup, Druckverlust, die Verteilung von Gas und Flüssigkeit, die Katalysatorbenetzung sowie den Stoff- und Wärmetransport Auswirkungen hat. Die folgenden Kapitel geben zu den wichtigsten Parametern eine kurze Übersicht.

2.3.1 Hydrodynamik

Strömungszustände

In einem Rieselbett-Reaktor lassen sich vier verschiedene Strömungszustände unterscheiden, die in Abbildung 2.12 schematisch gezeigt sind. Der Name dieses Reaktordesigns leitet sich von einem dieser möglichen Zustände – dem Rieselfluss – ab, bei dem der Katalysator von einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist, der wiederum von der Gasphase umgeben ist.

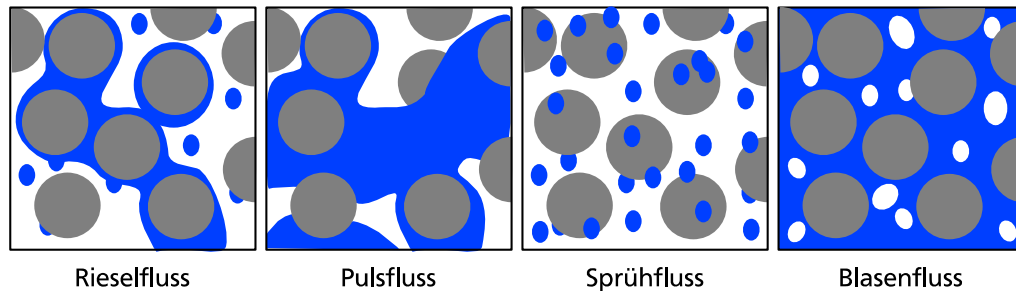


Abbildung 2.12 Übersicht über die Strömungszustände in einem Rieselbettreaktor. nach ^[100].

Der Strömungszustand des Reaktors wird unter anderem von den Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeiten bestimmt. Wird ausgehend vom Rieselfluss die Gasgeschwindigkeit deutlich erhöht, so reißt der Flüssigkeitsfilm von der Feststoffoberfläche ab und die Flüssigkeit wird als Aerosol im Gasstrom verteilt. In diesem Fall wird vom sogenannten *mist flow* oder *spray flow* gesprochen. Dem gegenüber steht bei hohen Flüssigkeits- und geringen Gasgeschwindigkeiten der sogenannte *bubble flow*, der durch eine Flutung des Reaktors mit Flüssigkeit und darin aufsteigenden Gasbläschen geprägt ist. Bei gleichzeitig hohen Flüssigkeits- als auch Gasgeschwindigkeiten tritt eine Pulsation der Strömung auf.

Die Grenzen und Übergänge zwischen den verschiedenen Flussregimes sind von großer Bedeutung für die Auslegung und den Betrieb dieses Reaktors, da, wie bereits erwähnt, viele Parameter wie Stoffübergang und Wärmetransport stark vom Strömungszustand abhängen.^[99] Da die Vorgänge, die zum Wechsel des Strömungszustands führen, sehr komplex und bislang noch nicht tiefergehend verstanden sind, ist eine Vorhersage nur sehr schwer möglich und wird daher meist experimentell bestimmt.^[99] Neben optischer Kontrolle der Strömungszustände finden auch Methoden wie die elektrische Widerstandstomographie^[101] oder Kapazitätstomographie Anwendung.

Für den industriellen Betrieb von Rieselbettreaktoren ist neben dem Rieselfluss vor allem der instationäre Pulsfluss von Interesse, da sich hier flüssigkeitsreiche und gasreiche Bereiche abwechseln, was sich vorteilhaft auf die Reaktorleistung auswirken kann.

Flüssigkeits-Holdup

Der Flüssigkeits-Holdup ist eine wichtige Größe im Betrieb des Rieselbettreaktors und gibt den Anteil der im Katalysatorbett enthaltenen Flüssigkeit an.

$$\epsilon_{gesamt} = \frac{V_{Flüssigkeit}}{V_{Reaktor}} \quad (2.1)$$

$$\beta_{gesamt} = \frac{V_{Flüssigkeit}}{V_{Zwischenraum}} \quad (2.2)$$

In manchen Fällen wird statt dem Verhältnis zum leeren Reaktor das Zwischenraumvolumen der porösen Schüttung verwendet, wobei in diesem Fall von einer Flüssigkeitssättigung β gesprochen werden kann.

Sowohl auf mikroskopischer als auch makroskopischer Ebene lassen sich verschiedene Anteile an diesem Holdup unterscheiden. Bei porösen Materialien, wie den meisten Katalysatoren, muss zwischen internem und externem Holdup unterschieden werden. Der interne Holdup gibt den Anteil der Flüssigkeit an, der sich innerhalb des Porensystems des Katalysators befindet. Beim externen Holdup muss wiederum zwischen einem dynamischen und einem statischen Anteil unterschieden werden. Während der dynamische Holdup den bewegten Teil der Flüssigkeit angibt, befindet sich aufgrund von Kapillarkräften in den Hohlräumen zwischen den Formkörpern unbewegte Flüssigkeit. Dieser statische Anteil bleibt auch bei einem Auslaufen des Katalysatorbettes bestehen, wenn die Flüssigkeitszufuhr abgeschaltet wurde.

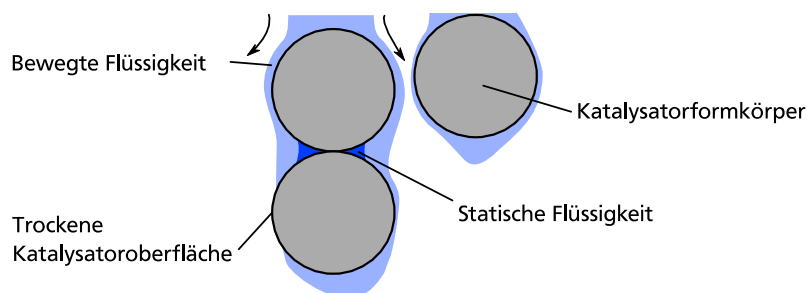


Abbildung 2.13 Schematische mikroskopische Darstellung der verschiedenen Anteile zum gesamten Holdup. (nach [99])

Der dynamische Holdup hat beispielsweise direkten Einfluss auf die hydrodynamische Verweilzeit des Reaktors und ist daher von großer Bedeutung.

$$\tau = \frac{\epsilon_{dynamisch} \cdot V_{Reaktor}}{\dot{V}_{Flüssigkeit}} \quad (2.3)$$

Die experimentelle Bestimmung des Holdup kann sowohl direkt gravimetrisch^[102] als auch indirekt aus Tracer-Verweilzeitexperimenten^[103] erfolgen.^[96] Die gravimetrische Bestimmung hat den Vorteil, dass sowohl der dynamische als auch der statische Holdup zugänglich ist.

Druckverlust

Neben den Strömungszuständen und dem Flüssigkeitsholdup ist ebenfalls der Druckverlust des Katalysatorbettes eine zentrale Größe der Hydrodynamik.

2.3.2 Stoff- und Wärmetransport

Neben der Hydrodynamik hat ebenfalls der Stofftransport großen Einfluss auf die Leistung des Rieselbettreaktors. In dem komplexen Mehrphasensystem können dabei verschiedene Schritte eine Rolle spielen.

- Stofftransport innerhalb der Gasphase bei gasförmigen Edukten
- Stoffübergang von Gas- zu Flüssigphase
- Stofftransport innerhalb der Flüssigphase zur äußeren Katalysatoroberfläche
- Stofftransport innerhalb des Porensystems des Katalysators

Der Rieselbettreaktor zeichnet sich trotz des einfachen Aufbaus in der Regel durch einen guten Stoffübergang des Gases in die Flüssigkeit aus, da der dünne Flüssigkeitsfilm den Übergangswiderstand verkleinert. Wichtig ist aber aus diesem Grund vor allem die möglichst vollständige Benetzung des Katalysators mit Flüssigkeit, da in diesem Fall die Austauschfläche zwischen Gas und Flüssigkeit maximal ist.

Neben der Verwendung von Flüssigkeitssammlern und -verteilern sind zum Erreichen einer gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung über den Reaktorquerschnitt und der optimalen Benetzung der Katalysatorpartikel geometrische Faktoren zu beachten. Da das Katalysatorbett im Bereich der Reaktorwand anders angeordnet ist und einen höheren Leerraum (höhere Porosität) besitzt als im Kern des Reaktors, kann es zur Bildung von Kurzschlussströmen an der Wand (Randgängigkeit) und damit zu vermindertem Umsatz kommen. Randgängigkeit kann jedoch im Allgemeinen vernachlässigt werden, wenn die nachfolgende Bedingung gilt.^[99, 104-105]

$$\frac{d_{Reaktor}}{d_{partikel}} > 15 \quad (2.4)$$

Industrielle Reaktoren liegen mit Durchmessern von mehreren Metern bei einem Verhältnis Reaktordurchmesser zu Katalysatorgröße zwischen 100 und 1000, weshalb in der Regel Wandeffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen.^[104] Im Gegensatz dazu stellt bei solchen

Dimensionen die gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit am Reaktoreingang eine umso größere Herausforderung dar, weshalb der Durchmesser des Reaktors meist auf Basis des Flüssigkeitsvolumenstroms festgelegt wird.^[99]

Da chemische Reaktionen und damit auch Größen wie Umsatz oder Selektivität stark von der Temperatur abhängen, ist auch der Wärmetransport innerhalb des Reaktors von großer Bedeutung.^[99] Auch beim Wärmetransport gibt es verschiedene Schritte, die eine Rolle spielen können.

- Wärmetransport innerhalb der Katalysatorformkörper
- Wärmeübergang von Katalysatorformkörper zur Flüssigphase
- Wärmetransport innerhalb der Flüssigkeit
- Wärmetransport im Katalysatorbett
- Wärmeübergang zur Reaktorwand

Im industriellen Maßstab betriebene Rieselbettreaktoren arbeiten meist adiabatisch, da die Reaktordurchmesser in der Regel groß sind und daher der Wärmeübergang an der Reaktorwand vergleichsweise wenig Einfluss hat.^[96] Bei großen Reaktionswärmern kann die Temperatur innerhalb des Reaktors deshalb stark ansteigen.^[96] Im Labormaßstab ist das Verhältnis von Reaktorwandfläche zum Reaktorvolumen allerdings größer, sodass hier meist ein isothermer Betrieb realisiert werden kann.^[96]

2.4 Modellierung chemischer Reaktoren

Die Optimierung von Prozessparametern spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle, beispielsweise bei der Optimierung der Selektivität eines der Zielprodukte. Bei chemischen Reaktoren kann eine große Anzahl von Parametern Einfluss auf solche Zielgrößen nehmen. Deren getrennte Variation führt zu einem hochdimensionalen Parameterraum und ergibt schnell eine große Anzahl an benötigten Experimenten für die Optimierung. Um den experimentellen Aufwand zu verringern, können statistische Methoden zur Unterstützung verwendet werden. Häufig findet in solchen Fällen die Response-Surface-Methode Anwendung, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen wird. Solche Modelle sind jedoch an das untersuchte System gebunden und lassen sich nur bedingt übertragen. Reaktionstechnische Modelle leiten sich entweder aus physikalischen Gesetzen ab oder beruhen teilweise oder vollständig auf empirisch gefundenen Zusammenhängen. Die auf physikalischen Gesetzen beruhenden Modelle sind unabhängig von der Systemgröße und bieten somit Vorteile hinsichtlich des Scale-ups von Anlagen. Jedoch sind gerade in mehrphasigen Systemen die Wechselwirkungen oft so komplex, dass einfachere empirische Modelle verwendet werden müssen. Zentrale Bedeutung hat in diesen Modellen zudem meist die Kinetik der Reaktion, die im Rahmen dieser Arbeit in Batchreaktor-Experimenten bestimmt wird, was im Anschluss an das folgende Kapitel behandelt wird. Während Batch-Reaktoren noch mit relativ einfachen Modellen beschrieben werden können, sind Rieselbettreaktoren durch komplexe Wechselwirkungen zwischen den Einflussfaktoren geprägt, sodass ebenfalls deutlich komplexere Modelle erforderlich sind, deren Grundlagen im darauffolgenden Kapitel beschrieben werden.

2.4.1 Response-Surface-Modelle

Wie bereits erwähnt führt eine steigende Zahl an Einflussfaktoren bei einer Optimierung schnell zu einem erheblichen Zeit- und Ressourcenaufwand. Unter Zuhilfenahme statistischer Methoden kann dieser Aufwand drastisch verringert werden, da mehrere Parameter zeitgleich verändert werden und die Auswirkungen der Einflussfaktoren auf die Zielgröße in einem Modell voneinander getrennt erfasst werden.^[106] Die Response-Surface-Methode wurde von Box und Wilson^[107] zu diesem Zweck entwickelt und nutzt dabei statistische Versuchspläne.

In dem Modell wird die gesuchte Größe η (engl. response) als Funktion der Einflussfaktoren x_i (engl. factor) beschrieben. Die Einflussfaktoren werden bei der Berechnung in der Regel auf einen Wertebereich von -1 bis 1 normiert. Im Fall von mehreren Einflussfaktoren ergibt sich damit eine „Response Surface“ in einem mehrdimensionalen Raum.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(\mathbf{x}) \quad (2.5)$$

Um das Modell an experimentelle Daten anpassen zu können, müssen empirische Parameter β_i in das Modell eingeführt werden.

$$\begin{aligned} f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\beta}) = & \beta_0 + (\beta_1 x_1 + \beta_2 x_2) + (\beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2) \\ & + (\beta_{111} x_1^3 + \beta_{222} x_2^3 + \beta_{112} x_1^2 x_2 + \beta_{122} x_1 x_2^2) \\ & + \dots \end{aligned} \quad (2.6)$$

Es lassen sich lineare, quadratische, kubische oder Ansätze höherer Ordnung wählen, wobei die Summanden bis zur jeweils höchsten Potenz berücksichtigt werden. Mit der Potenz der Modelle steigt ebenso der Rechenaufwand. Bei einem einzelnen Extremum der Zielgröße im Parameterraum bieten quadratische Modelle einen guten Kompromiss in dieser Hinsicht und werden auch von Box und Wilson vorgeschlagen.^[107] Bei k Faktoren ergibt sich die Parameteranzahl eines solchen Modells aus Gleichung (2.7).

$$n_\beta = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad (2.7)$$

Hieraus ergibt sich gleichzeitig die minimale Anzahl an Experimenten, die für die Anpassung der empirischen Parameter nötig sind. Die Auswahl der Versuchsbedingungen erfolgt so, dass die Versuche einen maximalen Informationsgewinn bringen. Hierzu wird meist ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan verwendet, der aus einem teilfaktoriellen Versuchsplan, dem Zentrumspunkt und sogenannten Sternpunkten besteht. Sternpunkte sind Zwischenpunkte und erlauben eine Abschätzung der Oberflächenkrümmung. Daneben sind aus statistischer Sicht weitere Versuche sinnvoll, wie beispielsweise mehrfache Experimente am sogenannten Zentrumspunkt des Modells, um mögliche systematische Abweichungen zu erkennen und das Modell auf seine Ungenauigkeit hin bewerten zu können. Durch zusätzliche Punkte kann das Modell im Hinblick auf seine Interpolationsgenauigkeit weiter verbessert werden.

Bei der Verwendung eines quadratischen Modells hat die Zielgröße idealerweise eine quadratische Abhängigkeit von den Einflussfaktoren. Sollte dies nicht der Fall sein, können verschiedene Artefakte auftreten, wie in Abbildung 2.14 in zwei Beispielen dargestellt ist.

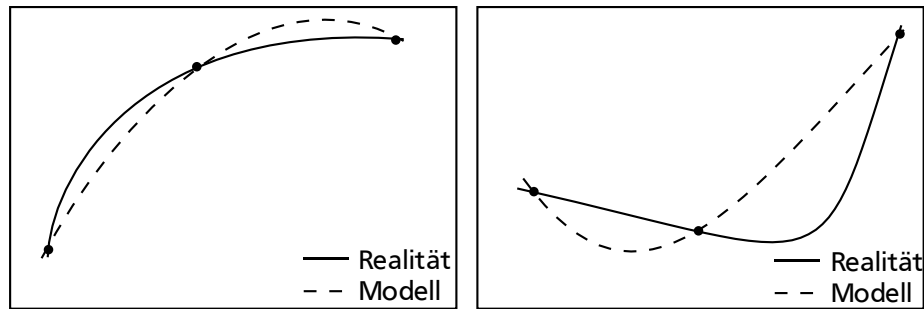


Abbildung 2.14 Artefakte quadratischer Modelle bei nicht-quadratischen Ansprechverhalten.

Statt einer Erhöhung der Ordnung, was die Anzahl der minimal nötigen Versuche erhöhen würde, kann ebenfalls eine Transformation der Zielgröße erfolgen, um ein quadratisches Ansprechverhalten zu erreichen. Diese Transformation kann auch nachträglich angewendet werden, um ein quadratisches Ansprechverhalten des Modells zu erzeugen.

2.4.2 Modellierung eines Rührkesselreaktors

Die Stoffmengenbilanz eines Batch-Reaktors lässt sich über ein einfaches instationäres Modell beschreiben und eignet sich daher gut für die Anpassung der Kinetik chemischer Reaktionen.

$$\frac{dc_i}{dt} = R_i \quad (2.8)$$

$$R_i = \sum v_{j,i} \cdot r_j \quad (2.9)$$

Voraussetzung für die Gültigkeit des Modells und damit die Erfassung von Daten zur intrinsischen Kinetik ist die Abwesenheit von Stofftransportlimitierungen. In Experimenten mit heterogenkatalysierten Reaktionen lässt sich der Einfluss von Stofftransport naturgemäß nur minimieren und nie vollständig eliminieren, da die Edukte immer zum Aktivzentrum transportiert werden müssen. Wichtig ist daher, dass die Geschwindigkeit der Stofftransportprozesse schnell gegenüber der Reaktion ist. Der Einfluss des intrapartikulären Stofftransports auf die Reaktion lässt sich so beispielsweise über Weisz-Prater-Kriterium abschätzen, das in Gleichung (2.10) angegeben ist. Nimmt das Kriterium Werte deutlich kleiner 1 an, kann davon ausgegangen werden, dass der Stofftransport keine limitierende Rolle spielt.

$$\Phi^2 \cdot \eta = \frac{l^2 \cdot r_{eff}}{D_{eff} \cdot c_A} \quad (2.10)$$

Korrelationsgleichungen können allerdings nur bei einer ersten Abschätzung helfen, da eine Reihe von Vereinfachungen getroffen wurden. Experimentell wird der Einfluss von

Stofftransport auf die Reaktionskinetik über verschiedene Variationen untersucht, die den Einfluss verschiedener Stofftransportprozesse überprüfen. Über die Variation der Rührerdrehzahl lässt sich Einfluss auf den Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase, sowie von der Flüssigphase in den porösen Katalysator nehmen und damit deren Einfluss getestet werden. Zusätzlich kann auch die Katalysatormenge variiert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle der Abwesenheit von Stofftransporteffekten sollte sich proportional mit der Katalysatormasse ändern. Über die Variation der Katalysatorkorngrößen kann der intrapartikuläre Stofftransport untersucht werden, wobei vorausgesetzt wird, dass die Aktivkomponente homogen über das Katalysatorkorn verteilt ist, was experimentell teilweise sehr schwer zu realisieren ist. Zusätzlich führt die Verkleinerung der Korngröße zu einer größeren Austauschfläche zwischen Katalysator und Flüssigphase, sodass auch diese Effekte erfasst werden.

Wasserstofflöslichkeit

Die in der Literatur verfügbaren Daten und Modelle zur Wasserstofflöslichkeit in Wasser unterscheiden sich in den Trends der Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 2.15). Für das NIST-Modell liegen keine Gültigkeitsgrenzen vor, wobei anhand der Trends davon ausgegangen werden kann, dass dieses nur für geringe Temperaturen unter 50°C parametrisiert wurde. Zu den Löslichkeiten von Wasserstoff stehen allerdings gerade bei höheren Temperaturen über 100 °C nur wenige experimentelle Daten in der Literatur zur Verfügung. Hinzu kommt, dass die Wasserstofflöslichkeit stark von gelösten Stoffen abhängen kann.

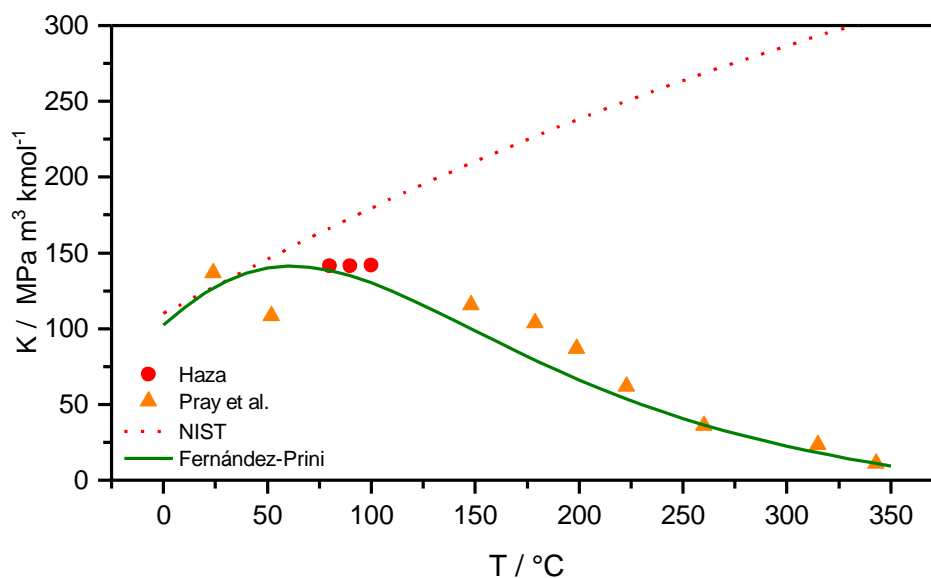


Abbildung 2.15 Vergleich der publizierten Datenpunkte und Modelle zur Wasserstofflöslichkeit in Wasser. Daten von Haza^[108], Pray^[109], NIST^[110], Fernández-Prini^[111].

Da die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit in einem begrenzten Temperaturbereich mathematisch analog zum Arrhenius-Ansatz beschrieben werden kann, besteht die Möglichkeit, die Wasserstofflöslichkeit mit der Geschwindigkeitskonstanten zu kombinieren und im kinetischen Model mitanzupassen.

2.4.3 Modellierung eines Rieselbettreaktors

Reaktionstechnische Modelle

Die Modellierung eines Rieselbettreaktors ist seit einigen Jahrzehnten Thema intensiver Forschung, wobei eine Reihe unterschiedlicher Modelle Anwendung fanden. Da der Rieselbettreaktor oft so ausgelegt wird, dass dieser einem idealen Rohrreaktor ähnelt, werden häufig Modelle gewählt, die von einer Propfenströmung ausgehen. Abweichungen vom idealen Verhalten können über die Einführung von Dispersion, einer zur Diffusion analogen Größe, berücksichtigt werden. Ranade et al.^[112] geben eine detaillierte Übersicht über die in der Literatur bekannten Ansätze, worauf an dieser Stelle verwiesen wird. Neben diesen klassischen Modellen wurden auch eine Reihe anderer Modellansätze publiziert, wie beispielsweise neuronale Netze oder Verschaltungen aus mehreren idealen Reaktormodellen, um das reale Verhalten des Reaktors möglichst treffend zu beschreiben.^[112] Der Vorteil dieser einfachen Modelle ist der vergleichsweise geringe Rechenaufwand, jedoch sind die Wechselwirkungen zwischen Hydrodynamik, Stoff- und Wärmetransport sowie der chemischen Reaktion in Rieselbettreaktoren auf mikroskopischer Ebene sehr komplex, werden aber nur gemittelt erfasst. Durch die in den letzten Jahren stark gestiegene Rechenleistung moderner Computersysteme kommen immer häufiger Modelle zur Anwendung, die computergestützte Fluidodynamik (CFD) nutzen. Solche Modelle ermöglichen eine deutlich genauere Beschreibung der Hydrodynamik und können beispielsweise zur Erfassung einer Fehlverteilung der Flüssigkeit im Reaktor verwendet werden. Im Folgenden wird auf die Modellierung mittels CFD-Methoden näher eingegangen.

Hydrodynamik

Die Hydrodynamik eines Rieselbettreaktors ist auf partikulärer Ebene sehr komplex, da drei Phasen miteinander in Wechselwirkung stehen. Um diese komplexen Zusammenhänge zu vereinfachen, wird oft der *Holdup* als zentrale Größe verwendet. Viele hydrodynamische Größen beziehen sich in den Korrelationen auf diesen Wert, weshalb dessen korrekte Beschreibung für die Modellierung von großer Bedeutung ist. Im Laufe der Zeit wurden viele

verschiedene Ansätze vorgeschlagen, um den dynamischen Holdup mit dessen Einflussgrößen zu korrelieren. Allgemein lassen sich diese in drei verschiedene Kategorien einteilen.

Eine Kategorie sind Modelle, die ausschließlich auf den Eigenschaften von Packung und Flüssigkeit basieren. Diese haben den Vorteil, dass sie relativ einfach zu berechnen sind. Allerdings sind die Gültigkeitsgrenzen oft sehr eingeschränkt und die Modelle daher wenig flexibel.

Bei der zweiten Kategorie wird als physikalischer Ausgangspunkt genutzt, dass im stationären Betrieb die der Fließrichtung entgegengesetzten gerichteten Reibungskräfte der Fluide mit den treibenden Kräften des Druckgradienten und der Gewichtskraft im Gleichgewicht stehen.^[99] Da der Holdup Einfluss auf die Reibungskräfte hat, ist dieser direkt mit dem Kräftegleichgewicht verknüpft.^[99] Dies wird über implizite Kennzahlen in die Modelle eingebunden, sodass daher grundlegende physikalische Grundprinzipien berücksichtigt werden. Allerdings ist die Berechnung der Modelle komplizierter, da die Kennzahlen ihrerseits von den Strömungszuständen abhängen. Mit der Verwendung von expliziten Kennzahlen als dritte Kategorie kann ein Kompromiss eingegangen werden, da diese nicht vom Holdup selbst abhängen und die Berechnung erheblich vereinfachen.

CFD-Methoden lösen die Impuls- und Massenbilanz orts aufgelöst, sodass über das oben beschriebene Kräftegleichgewicht eine sehr direkte Möglichkeit zur Holdup-Berechnung zur Verfügung steht, die somit auch zeit- sowie ortsabhängige Schwankungen berücksichtigen kann. Um die Berechnung zu vereinfachen, werden über die Bilanzvolumina gemittelte Größen betrachtet, die im Folgenden mit $\langle \rangle^\alpha$ markiert werden. Somit ergibt sich für die fluiden Phasen folgende Bilanzgleichung

$$\epsilon_\alpha \rho_\alpha \langle u_\alpha \rangle^\alpha \cdot \nabla \langle u_\alpha \rangle^\alpha = -\epsilon_\alpha \nabla \langle P_\alpha \rangle^\alpha - F_\alpha + \mu_\alpha \nabla^2 \langle u_\alpha \rangle^\alpha \quad (2.11)$$

Werden die Trägheits- sowie makroskopischen Reibungsanteile in der Gleichung vernachlässigt, ergibt sich der Druckverlust zu

$$\nabla \langle P_\alpha \rangle^\alpha = -\frac{F_\alpha}{\epsilon_\alpha} \quad (2.12)$$

Basis der Berechnungen ist in diesem Fall die Beschreibung des Druckverlustes aufgrund von Reibungsverlusten des Fluids. Häufig werden hierfür Modelle auf Basis der Ergun-Gleichungen verwendet. Für den einphasigen Fall ergibt sich dies zu

$$\frac{F_\alpha}{\epsilon_\alpha} = \left(A \cdot \frac{Re_\alpha}{Ga_\alpha} + B \cdot \frac{Re_\alpha^2}{Ga_\alpha} \right) \rho_\alpha g \hat{u}_\alpha \quad (2.13)$$

\hat{u}_α : Einheitsvektor in Flussrichtung

Bei Anwesenheit einer zweiten fluiden Phase kann die Gleichung mit Hilfe des Modells der relativen Permeabilität angepasst werden, indem die Korrekturfaktoren k_α und $k_{\alpha i}$ eingeführt werden.

$$\frac{F_\alpha}{\epsilon_\alpha} = \left(\frac{A}{k_\alpha} \cdot \frac{Re_\alpha}{Ga_\alpha} + \frac{B}{k_{\alpha i}} \cdot \frac{Re_\alpha^2}{Ga_\alpha} \right) \rho_\alpha g \hat{u}_\alpha \quad (2.14)$$

Für diese Korrekturfaktoren haben Saez et al.^[113] die folgenden empirischen Gleichungen angepasst.

$$k_{liq} = k_{liq,i} = \delta_{liq}^{2.43} \quad (2.15)$$

$$k_{gas} = k_{gas,i} = S_{gas}^{4.8} \quad (2.16)$$

$$\text{mit } S_{gas} = 1 - \frac{\epsilon_{liq}}{\epsilon} \text{ und } \delta_{liq} = \frac{\epsilon_{liq} - \epsilon_{liq}^{stat}}{\epsilon - \epsilon_{liq}^{stat}}$$

Dieser Modellansatz wurde später von Nemeč und Levec^[114-115] weiter angepasst, aber auch in anderen Veröffentlichungen^[116-118] wurde dieses Modell aufgegriffen. Analog hierzu lassen sich auch aus einfachen geometrischen Modellen Kräftegleichgewichte formulieren und für die Berechnung des Holdups nutzen, wie beispielsweise Holub et al.^[119-120] Iliuta et al.^[121] Attou et al.^[122-123] zeigen.

Neben dem dynamischen Holdup besteht der gesamte Holdup ebenfalls aus einem statischen Anteil, wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Wammes et al.^[124] geben an, dass der statische Holdup nicht vom Reaktordruck, sondern in erster Linie durch die Benetzungseigenschaften beeinflusst wird. Als unterer Grenzwert hat sich in vielen Experimenten ein Wert von 0.05 gezeigt. Zur Korrelation wird meist mit der Etvöszahl $E\ddot{o}$ gearbeitet, die auch in den Modellen von Saez und Carbonell^[113] verwendet wird.^[124]

$$\epsilon_{liq}^{stat} = \frac{1}{20 + 0.9E\ddot{o}_{liq}^*} \quad (2.17)$$

$$\text{mit } E\ddot{o}_{liq}^* = \frac{\rho_{liq} g d_e^2 \epsilon^2}{\sigma_{liq} (1 - \epsilon)^2} \text{ und } d_e = \frac{6V_p}{S_p}$$

CFD-Methoden bieten allerdings ebenfalls die Möglichkeit, die zwei fluiden Phasen und deren Wechselwirkungen untereinander direkt zu beschreiben. So lassen sich Berechnungen direkt an dreidimensionalen Modellen der Packungen durchführen und mit geeigneten Modellen sogar Grenzflächen orts aufgelöst erfassen. Ergebnisse hierzu wurden in den letzten Jahren vor allem von der Arbeitsgruppe um Quinta-Ferreira veröffentlicht.^[125-128] Zwar lässt sich mit solchen Ansätzen der Anteil an rein empirischen Korrelationen in den Modellen verringern und

prädiktive Vorhersagen besser treffen, allerdings ist weiterhin die benötigte Rechenleistung selbst für heutige Computersysteme noch sehr hoch. So werden meist nur kleine Ausschnitte der Packungen simuliert, jedoch werden in Zukunft mit der stetig steigenden Rechenleistung die Berechnung immer aufwendigerer Modelle möglich.

Modellierung des Stofftransports und chemischer Reaktionen

Der Transport von chemischen Stoffen innerhalb des Reaktors lässt sich analog zur Wärmeleitung über Bilanzgleichungen beschreiben.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_{\text{dyn}} c_i) + u_{Fi} \nabla c_i = \nabla \cdot [\epsilon_{\text{dyn}} \cdot (D_{\text{eff},i} + D_{ax}) \nabla c_i] + S_i \quad (2.18)$$

Auch hier wird ein pseudohomogener Bereich zur Modellierung der porösen Schüttung angenommen. Der Stofftransport kann dann per Konvektion, Diffusion bzw. Dispersion erfolgen. Für Diffusionskoeffizienten existieren eine Reihe verschiedener Korrelationsgleichungen, unter denen die Gleichung von Wilke und Chang häufig verwendet wird.^[129]

$$D_{m,AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}} \cdot T}{\eta_B \cdot V_A^{0.6}} \quad (2.19)$$

$$\text{Einheiten: } [M_B] = \frac{\text{g}}{\text{mol}}; [T] = \text{K}; [\eta_B] = \text{cP}; [V_A] = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

A: Gelöster Stoff; B: Lösungsmittel

In Gleichung (2.19) wird das molare Volumen des gelösten Stoffes am Siedepunkt benötigt, welches über die Korrelation von Tyn und Calus^[129-130] ermittelt wird, wobei die kritischen Daten der Stoffe aus den NIST-Datenbanken in AspenPlus^[131] übernommen werden und in Tabelle 7.40 im Anhang zu finden sind.

$$V_A = 0.285 \cdot (V_{c,A})^{1.048} \quad (2.20)$$

$$\text{Einheiten: } [V_A] = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}; [V_{c,A}] = \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Im Falle von in Wasser gelöstem Wasserstoff konnten Himmelblau und Ferrell^[132] zeigen, dass diese Gleichung den Diffusionskoeffizienten unterschätzt, da im Falle von Wasserstoff Quanteneffekte^[133] miteinbezogen werden sollten, die die Unbestimmtheit von Ort und Impuls berücksichtigen. Sie schlagen daher folgende Gleichung (2.21) vor.

$$D_m = \frac{(4.8 \cdot 10^{-7} \cdot T)}{\eta^{\alpha_{H_2}}} \cdot \left(\frac{1 + \Lambda^{*2}}{\frac{V_m}{h}} \right)^{0.6} \quad (2.21)$$

mit $\alpha_{H_2} = \frac{\sigma}{\left(\frac{V_m}{N}\right)^{\frac{1}{3}}}$ und $\Lambda^* = \frac{h}{\sigma(m \cdot \epsilon)^{\frac{1}{2}}} = 1.729$

Bei der Strömung eines Fluids durch eine Schüttung tritt, mikroskopisch betrachtet, eine Ungleichverteilung durch die unregelmäßige Struktur der Schüttung auf. Bei der makroskopischen Betrachtung als pseudohomogenes Bilanzvolumen wird mit der Dispersion ein zusätzlicher Stofftransportprozess eingeführt, der mathematisch analog zur Diffusion behandelt wird, allerdings häufig mindestens eine Größenordnung höher ist. Während die Diffusion isotrop ist, wird bei Dispersion zwischen axialer und radialer Dispersion unterschieden. Da Modelle in der Vergangenheit häufig nur die axiale Dimension abbildeten, sind in der Literatur viele Daten und Modelle zur axialen Dispersion vorhanden, während die radiale Dispersion nur selten untersucht worden ist.

Tabelle 2.3 Modelle zur Beschreibung der axialen Dispersionskoeffizienten.

Korrelation	Quelle
$D_{ax} = 1.25 \cdot d_p^{0.73} u^{0.98}$	Liles ^[134]
$Pe_{liq} = 0.042 (Re'_{liq})^{0.5}$	Hochman und Effron ^[135]

Der radiale Dispersionskoeffizient wird in Simulationen teilweise grob abgeschätzt,^[136] da dieser einen vergleichsweise geringen Einfluss hat. Delgado et al.^[137] haben auf Basis weniger Schüttungsparameter ein Modell für den radialen Dispersionskoeffizienten vorgeschlagen. Je nach Bereich unterscheiden sich die angepassten Parameter leicht, wobei in Gleichung (2.22) und (2.23) die Modelle für geringe Flussgeschwindigkeiten gezeigt sind.

$$D_{rad} = \frac{D_L}{\tau_{Schüttung}} + \frac{1}{2.7 \cdot 10^{-5} Sc \frac{\tau_{Schüttung}}{D_{m,AB}} + \frac{12h_L(1 - \epsilon_{Schüttung})}{u_{liq} d_{Pellet}}} \quad (2.22)$$

$$D_{rad} = \frac{D_L}{\tau_{Schüttung}} + \frac{1}{0.017 \frac{\tau_{Schüttung}}{D_{m,AB}} + \frac{12h_L(1 - \epsilon_{Schüttung})}{u_{liq} d_{Pellet}}} \quad (2.23)$$

Die mit Flüssigkeit gefüllte, feste Katalysatorphase steht in Kontakt mit der Flüssigphase, sodass die Stoffe die Phase wechseln können, was über Quell- bzw. Senkterme in den Bilanzen erfasst werden kann. Die Geschwindigkeit des Stoffaustauschs zwischen den verschiedenen Phasen wird mittels Stoffübergangskoeffizienten beschrieben.

Für den *Stoffübergang zwischen Flüssigkeit und Katalysator* werden bei Rieselbettreaktoren häufig Korrelationen mit Hilfe der dimensionslosen Sherwood-Zahl verwendet, die bei unvollständiger Benetzung um den Anteil der benetzten Fläche der Katalysatoroberfläche korrigiert wird. Gleichung (2.25) zeigt die typische Form dieser Korrelation mit den beiden Parametern a und b. Tabelle 2.4 gibt eine Übersicht über in der Literatur bekannte Parametrisierungen.

$$Sh = \frac{k_{LS} \cdot d_p}{D_m} \quad (2.24)$$

$$\eta_{benetzt} \cdot Sh = a(Re_{liq})^b Sc^{\frac{1}{3}} \quad (2.25)$$

Tabelle 2.4 Übersicht über die Parameter in der Korrelationsgleichung zum Stoffaustauschkoeffizienten zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche.

a	b	Kommentar	Quelle
0.43	0.22		Chou et al. 79 ^[138]
0.72	0.54		
0.8	0.5	ReL < 200	Hirose et al. 76 ^[139]
0.53	0.58	ReL > 200	
0.815	0.822		Satterfield et al. 78 ^[140]
0.6875	0.33		Kawase und Ulbrecht 81 ^[141]
1.84	0.48		Delaunay, Storck, Laurent und Charpentier 1982 ^[142]
4.25	0.48		Tan und Smith 1982 ^[143]
0.24	0.75		Rao und Drinkenburg 1985 ^[144]
1.2	0.533		Latifi et al. 1988 ^[145]
0.847	0.495		Lakota und Levec 1990 ^[146]
1.637	0.669		Dharwadkar ^[147]

Der Stoffaustauschkoeffizient reagiert sehr sensitiv auf die Schüttungseigenschaften wie Partikeldurchmesser und Form. Die oben genannten Korrelationen unterscheiden sich teilweise in mehreren Größenordnungen voneinander, sodass hier in der Simulation große Unterschiede auftreten können, wenn dieser Stofftransportmechanismus geschwindigkeitslimitierend wird. Gleichzeitig ist damit die Auswahl des geeignetsten Modells sehr schwer.

Für den Stoffübergang zwischen Gas und Flüssigkeit sind verschiedene Korrelationsgleichungen bekannt, die unterschiedlich viele Einflüsse berücksichtigen. Da die Austauschfläche beim Stoffübergang von der Gas- in die Flüssigphase nur schwer ermittelt werden kann, wird meist direkt das Produkt aus Stoffübergangskoeffizient und Austauschfläche mit den Einflussgrößen korreliert. Tabelle 2.5 gibt hierzu eine Übersicht.

Tabelle 2.5 Übersicht über die Korrelationsgleichung zum Stoffaustauschkoeffizienten Gas-Flüssigkeit im Low-Interaction-Regime

Korrelation	Quelle
$k_{GL}a_{GL} = 0.0036 \left(\frac{U_{liq}}{\epsilon_{liq,dyn}} \left(\frac{\Delta P}{Z} \right) \right)^{0.35}$	Iliuta und Thyron 1997 ^[148]
$k_{GL}a_{GL} = 0.33 D_m \left(\frac{d_{Reaktor}}{d_p} \right)^{0.46} \left(\frac{\rho_{liq} u_{liq}}{\mu} \right)^{0.14} Sc^{0.5}$	Lange 1978 ^[149]
$k_{GL}a_{GL} = 2.8 \cdot 10^{-4} \left(X_{gas}^{0.5} Re_{liq}^{0.8} We_{liq}^{0.2} Sc_{liq}^{0.5} \left(\frac{a_v d_k}{1 - \epsilon} \right)^{0.25} \right)^{3.4} \cdot \frac{D}{d_k^2}$	Wild et al. ^[150]

Die Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten von der Gas- in die Flüssigphase kann jedoch stark von Reaktionen beeinflusst werden, da der statische Flüssigkeits-Holdup sich in diesem Fall nicht sättigen kann und der Stoffübergang daher schneller ist. Viele der Experimente sind an unreaktiven Systemen vermessen, weshalb bei der Abschätzung des Gas-Flüssig-Stoffübergangskoeffizienten mit einem größeren Fehler zu rechnen ist.^[136] So haben Metaxas et al.^[151-152] insbesondere bei niedrigen Volumenströmen deutlich höhere Stoffübergangskoeffizienten gefunden, als durch die Modelle vorhergesagt wurde.

Im Falle einer unvollständigen Benetzung der Katalysatorformkörper ist ebenfalls der Stoffübergang von der Gasphase direkt in die poröse Katalysatorphase möglich. Dieser Übergang ist aus Experimenten an einphasigen Systemen bekannt. Ranade et al.^[112] schlagen hierbei zwei verschiedene Korrelationsgleichungen vor.

$$k_{GS} = 0.18 \cdot \left(\frac{D_m}{d_p} \right) \cdot \epsilon_s^{-0.33} \cdot (\epsilon_s - 1) \cdot Re_G \cdot Sc_G^{\frac{2}{3}} \quad (2.26)$$

$$k_{GS} = 0.4548 \cdot \left(\frac{H_A u_G}{\epsilon_B} \right) Re_G^{-0.4069} Sc_G^{-0.667} \quad (2.27)$$

Der Stofftransport innerhalb der Katalysatorformkörper lässt sich unter Annahme eines kugelsymmetrischen Katalysatorformkörpers mit Hilfe einer Bilanzgleichung auf Basis des Partikelradius für den Formkörper beschreiben. Diese Bilanzgleichung wird über die Konzentration der Katalysatoroberfläche (unter Berücksichtigung des Stoffübergangswiderstandes) an das pseudohomogene Modell angekoppelt und stellt somit eine weitere Dimension innerhalb des Modells dar.

$$4\pi N \left\{ r^2 r_{Pellet}^2 \epsilon_{Pellet} \frac{\partial}{\partial t} (c_{Pellet,i}) + \nabla \cdot (-r^2 D_{eff,Pellet} \nabla c_{Pellet,i}) \right. \\ \left. = r^2 r_{Pellet}^2 R_{Pellet,i} \right\} \quad (2.28)$$

N: Anzahl Pellets pro Volumeneinheit; r: normierter Pelletradius; r_{Pellet}: Pelletradius

Die chemischen Reaktionen können über die Quellterme in den Bilanzen berücksichtigt werden, deren intrinsische Kinetik beispielsweise in Batchreaktor-Experimenten ermittelt werden kann (siehe Kapitel 2.4.2). Im Falle von Schalenkatalysatoren wird eine gleichmäßige Verteilung der Aktivkomponente in der Schale angenommen und entsprechend dem Volumenanteil gewichtet.

$$\rho_{Katschale,mod} = \frac{m_{Kat}}{V_{Katschale}} \quad (2.29)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient innerhalb des Katalysatorpartikels lässt sich aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase, der Porosität und eines Tortuositätsfaktors berechnen.

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_{Bett}}{\tau} \cdot D_m \quad (2.30)$$

Während die Porosität relativ einfach experimentell ermittelt werden kann, ist der Tortuositätsfaktor schwerer zu ermitteln. Dieser Parameter berücksichtigt die Verwindungen in einem realen Porensystem, die zu einem langsameren Stofftransport führen. Experimentell lässt sich dieser mittels Magnetresonanz-Experimenten an porösen Katalysatorpellets ermitteln. In den Simulationen kann dieser daher meist nur abgeschätzt werden.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Herstellung von Pentandiolen aus Furfurylalkohol oder Furfural über die ringöffnende Hydrogenolyse an heterogenen Katalysatoren untersucht werden. Furfurylalkohol oder das korrespondierende Aldehyd Furfural sind bereits heute großtechnisch aus nachwachsenden Quellen verfügbar, lassen sich zu einer Vielzahl verschiedener Verbindungen umsetzen und stellen so vielversprechende Kandidaten für eine neue Generation an nachhaltigen Plattformchemikalien dar. Für die ringöffnende Hydrogenolyse kommen bisher meist chromhaltige Kupferkatalysatoren zum Einsatz, was aus Sicht einer nachhaltigen Produktion unerwünscht ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einsatz chromfreier Kupferkatalysatoren als edelmetallfreie und umweltverträgliche Variante eines Katalysatorsystems für die Umsetzung zu Pentandiolen untersucht werden. Hierbei sollen mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden mögliche Einflussfaktoren auf die Katalysatorleistung identifiziert und näher untersucht werden.

Neben Kupferkatalysatoren stellen auch Rutheniumkatalysatoren eine vielversprechende Alternative dar, da diese ungiftig sind und besonders in wässrigen Systemen eine hohe katalytische Aktivität aufweisen. Die Polymerisation von Furfurylalkohol speziell in protischen Medien stellt für dieses Reaktionssystem allerdings eine Herausforderung dar. Auf den Einsatz löslicher Basen soll an dieser Stelle verzichtet werden, da diese bei der nachfolgenden Aufreinigung des Produkts stören. Insbesondere im Hinblick auf die protonenkatalysierte Polymerisation von Furfurylalkohol ist eine starke Abhängigkeit von den gewählten Betriebsparametern zu erwarten. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher insbesondere der Einfluss wichtiger Prozessparameter besonders im Hinblick auf die Unterdrückung der Polymerisation von Furfurylalkohol experimentell in Batch-Autoklaven untersucht werden. Darauf aufbauend sollen die Ergebnisse für die Übertragung auf eine kontinuierliche Reaktionsführung im Rieselbettreaktor und die Untersuchung der wichtigsten Einflussfaktoren genutzt werden. Die experimentellen Untersuchungen, insbesondere am Rieselbettreaktor, sollen mittels reaktionstechnischer Modellierung unterstützt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Katalysatorpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit kamen eine Reihe verschiedener selbstpräparierter und kommerzieller Katalysatoren mit Kupfer oder Ruthenium als Aktivkomponenten zum Einsatz. Im Folgenden werden die zur Präparation der Katalysatoren verwendeten Methoden vorgestellt.

Präparation der Rutheniumkatalysatoren

Incipient wetness

Zur Herstellung von pulverförmigen Katalysatoren wird die Methode der beginnenden Feuchtigkeit (engl. *incipient wetness*) verwendet. Hierzu werden Formkörper zuvor zerkleinert und mittels Analysensieben die gewünschten Korngrößenbereiche ausgesiebt. Rutheniumnitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$, 0.14 g, 0.45 mmol) wird in einem 10 mL Becherglas vorgelegt und in 3.8 mL Wasser gelöst. In einer Glasschale werden 4.5 g Träger dünn ausgebreitet und die Precursorlösung auf das Pulver getropft, wobei mehrmals gut durchmischt wird. Der Katalysator wird 4 h bei 100 °C getrocknet.

Sprühimprägnierung

Zur Herstellung von schalenförmig angereicherten Katalysatorkugeln wird eine Sprühimprägnierung verwendet. Rutheniumnitrosylnitrat ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$, 0.47 g, 1.48 mmol) wird in einem 10 mL Becherglas vorgelegt und in 8.5 mL Wasser gelöst. 15 g Trägermaterial (Al_2O_3 -Kugeln, bereitgestellt von Sasol Germany GmbH) werden in einem 50 mL Rundkolben vorgelegt, der während der folgenden Präparation permanent gedreht wird. Die Precursorlösung wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe (0.5 mL/min) in einen auf den Träger gerichteten Luftstrom dosiert und darin fein verteilt. Der Katalysatorvorläufer wird bei Raumtemperatur getrocknet.

Tränkung

Zur Herstellung von gradientenfrei angereicherten Katalysatorkugeln wird eine an Schichtel angelehnte Präparationsmethode verwendet. Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 0.59 g, 1.48 mmol) wird in einem 250 mL Becherglas vorgelegt und in 38 mL wasserfreiem Toluol gelöst. 15 g Träger (Al_2O_3 -Kugeln, bereitgestellt von Sasol Germany GmbH) werden in 26.8 mL wasserfreiem Toluol suspendiert, bis keine Luftblasen mehr aufsteigen. Die Precursorlösung wird anschließend unter Rühren zum suspendierten Träger gegeben und 10 min weiter gerührt. Das Lösungsmittel wird durch Eindampfen bei Raumtemperatur langsam entfernt, wobei die Suspension von Zeit zu Zeit umgerührt wird.

Präparation der Kupferkatalysatoren

Oxalat-Gel-Methode

Die Oxalat-Gel-Methode orientiert sich an der Präparationsmethode von Wang et al.^[153] Aus den Metallnitratlösungen wird eine Lösung in Ethanol angesetzt, wobei die Kupferionenkonzentration 0.1 mol/L beträgt. Diese Lösung wird unter starkem Rühren zu einer ethanolischen Oxalsäurelösung (1.8 M) gegeben, wobei Oxalsäure im 20%igen Überschuss zu den Metallionen vorliegt. Das Lösemittel wird durch Abdampfen entfernt.

Co-Fällung

Die Vorschrift zur Co-Fällung lehnt sich an die Präparationsmethode von Liu et al. an. Aus den Metallnitratlösungen wird eine wässrige Lösung angesetzt, wobei die Kupferionenkonzentration 0.1 mol/L beträgt. Die Metallnitratlösung wird mittels einer Spritzenpumpe gleichmäßig in 100 mL einer Natriumcarbonat-Lösung gegeben, wobei der pH-Wert mittels eines Titrierautomaten mit Natronlauge (8 M) auf einen pH-Wert von 10 eingestellt wurde. Die entstehende Suspension wird bei 80 °C für 20 h gerührt, über eine Nutsche abfiltriert und mit VE-Wasser so lange gewaschen, bis der pH-Wert der Waschlösung einen Wert von 7 erreicht. Der Filterkuchen wird ü. N. bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und der getrocknete Katalysator auf eine Größe von < 63 µm gesiebt.

Vorbehandlung und Aktivierung der Katalysatoren

Die Katalysatorvorläufer werden vor ihrem Einsatz in einem Quarzrohrreaktor vorbehandelt. Die Anlage verfügt über eine computergesteuerte Gasversorgung mittels Massendurchflussreglern (MFCs, *Bronkhorst High-Tech*), mit denen dem Reaktor entweder Luft, Argon oder Wasserstoff entweder rein oder als Mischung zugeführt werden können, während das Quarzrohr in einem Rohrofen auf Temperaturen bis 1000°C temperiert werden kann. Abbildung 4.1 zeigt das Fließbild dieser Apparatur.

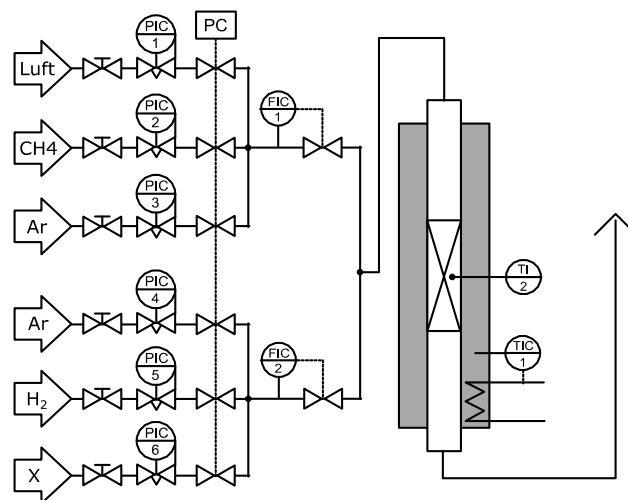


Abbildung 4.1 Fließbild der Apparatur zur Vorbehandlung der Katalysatoren.

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Vorbehandlungsmethoden.

Tabelle 4.1 Übersicht über die verwendeten Vorbehandlungsmethoden.

Nr.	Bezeichnung (Vorläuferverbindung)	Methode
1	Kalzinierung (Rutheniumnitrosylnitrat)	5 K min ⁻¹ auf 300 °C, 1 h halten; 100 mL/min Ar
2	Reduktion (Rutheniumnitrosylnitrat)	5 K min ⁻¹ auf 300 °C, 1 h halten; 100 mL/min H ₂
3	Kalzinierung (Rutheniumacetylacetonat)	1 K min ⁻¹ auf 300 °C, 1 h halten; 100 mL/min Ar
4	Reduktion (Rutheniumacetylacetonat)	1 K min ⁻¹ auf 300 °C, 1 h halten; 100 mL/min H ₂
5	Kalzinierung (Kupfer Oxalat-Methode)	2 K min ⁻¹ auf 250°C, 0,5 K min ⁻¹ auf 300°C, 30 min halten 2K min ⁻¹ 500 °C, 3 h halten Luftstrom
6	Kalzinierung (Kupfer Fällungs-Methode)	500°C 3h Luftstrom
7	Reduktion (Beide Kupfer-Methoden)	350 °C, 20 Vol-% H ₂ in Ar für 3 h

4.2 Katalysatorcharakterisierung

4.2.1 Temperaturprogrammierte Methoden

Temperaturprogrammierte Reduktion/Oxidation

Das *Reduktions- bzw. Oxidationsverhalten der Katalysatoren* wird mit Hilfe einer Durchflussapparatur (TPDRO 1100, *ThermoFisher Scientific*) untersucht. Die Katalysatorprobe wird hierbei in einem Quarzreaktor zwischen zwei Glaswollschichten fixiert und mit Prüfgas (4.9 Vol-% O₂ in He, 5 Vol-% H₂ in Ar) durchströmt. Der Quarzreaktor befindet sich in einem bis 1100 °C temperierbaren Ofen, der während der Messung typischerweise mit einer Rampe (5 – 10 K min⁻¹) bis zur gewünschten Temperatur aufgeheizt wird. Am Ausgang des Reaktors wird über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor der Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Stoffmengenanteil bestimmt und aufgezeichnet.

Die *Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Kupferkatalysatoren* erfolgt ebenfalls über temperaturprogrammierte Oxidation und Reduktion. Um den Katalysator vollständig zu reduzieren, werden 200 mg der Katalysatorprobe eingewogen und unter 5% H₂ in Argon (30 mL min⁻¹) mit 5 K min⁻¹ auf 350 °C aufgeheizt und dort für 60 min gehalten. Die Probe wird anschließend im Heliumstrom (20 mL min⁻¹) auf Raumtemperatur abgekühlt und der Glasreaktor anschließend in ein Kältebad aus 1-Propanol und flüssigem Stickstoff gestellt (T = -126 °C). Die Oxidation der Kupferoberfläche erfolgt dort mit 5 % Sauerstoff in Helium (30 mL min⁻¹) für 30 min. Die Probe wird nun in Argon (20 mL min⁻¹) wieder auf Raumtemperatur erwärmt und erneut im Ofen platziert. Die Reduktion der im vorigen Schritt oxidierten Oberfläche erfolgt erneut in 5% H₂ in Argon (30 mL min⁻¹), wobei die verbrauchte Wasserstoffmenge quantitativ erfasst wird. Bei der Berechnung der Kupferoberfläche wird die quantitative Bildung von Cu₂O und eine Kupferatomdichte von $A_{Cu} = 1.47 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ angenommen.

$$A_{Cu} = \frac{2 \cdot n_{H_2} \cdot N_A}{A_{Cu} \cdot m_{Probe}} \quad (4.1)$$

Temperaturprogrammierte Ammoniak/Kohlendioxid-Desorption

Die *quantitative Bestimmung der sauren bzw. basischen Zentren* des Katalysators erfolgt über die temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (saure Zentren) bzw. Kohlenstoffdioxid (basische Zentren). Hierzu stand ein Rohrreaktor aus Quarzglas zur Verfügung, der über Heizpatronen auf Temperaturen von bis zu 700°C aufgeheizt werden kann. Um eine möglichst gleichmäßige und reproduzierbare Durchströmung des Reaktors und der Proben zu

gewährleisten, werden die zu untersuchenden Proben mit Quarzsand verdünnt. Nach Einbau der Probe wird diese bei 300°C im Stickstoffstrom (50 mLn min⁻¹) ausgeheizt, um eventuell vorhandene Wasserreste zu entfernen. Nach dem Abkühlen der Probe auf die gewünschte Beladungstemperatur (siehe Tabelle 4.2) wird das entsprechende Sondenmolekül für 1h über die Probe geleitet.

Tabelle 4.2 Vorbehandlung und Messmethoden für NH₃- und CO₂-Desorptionsexperimente.

Katalysator/Träger	Ausheizen	Beladen	Desorbieren
Rutheniumkatalysatoren	5 K min ⁻¹ auf 650°C	90°C, 1h (NH ₃)	90°C 3h, 5K min ⁻¹ auf 650°C
Kupferkatalysatoren	3 K min ⁻¹ auf 200°C, 2h halten	90°C, 1h (NH ₃) 40°C, 1h (CO ₂)	90°C 3h, 5K min ⁻¹ auf 700°C

Nachdem die Probe mit dem Sondenmolekül beladen wurde, wird die Probe für mehrere Stunden mit Stickstoff gespült, um physisorbierte Moleküle zu desorbieren. Nach diesem Schritt wird die Temperatur unter einem konstanten Stickstoffstrom von 50 mLn min⁻¹ rampenförmig auf 650 °C aufgeheizt, um die an den sauren bzw. basischen Zentren chemisorbierten Moleküle zu desorbieren. Die Konzentration der Moleküle in der Gasphase wird währenddessen mittels eines Gasphasen-IR-Spektrometers (Thermo Fisher Scientific, Nicolet Antaris IGS Analyzer) aufgezeichnet. Die Gesamtzahl der sauren oder basischen Zentren wird durch die Integration des Messsignals ermittelt.

$$n_{NH_3,CO_2} = \frac{p \cdot \dot{V}_{Träger}}{R \cdot T} \cdot \int x_{NH_3,CO_2} dt \quad (4.2)$$

4.2.2 Sorptionsmethoden

Stickstoff-Physisorption

Die *Bestimmung der spezifischen Oberfläche* der Katalysatoren und Träger erfolgt mittels Stickstoff-Physisorption (Quantachrome, Quadrasorb). Des Weiteren wird aus den Adsorptions- bzw. Desorptionskurven ebenfalls die Verteilung und Mittelwerte der Porenradien bestimmt. Vor der Messung werden die Proben für 12 h bei 250°C unter Vakuum ausgeheizt, um Wasserreste aus der Probe zu entfernen. Anschließend werden die Proben in der Apparatur evakuiert und nach dem Abkühlen in flüssigem Stickstoff die Adsorptions- sowie Desorptionsisothermen bestimmt.

CO-Chemisorption

Die *Dispersität der Ruthenium-Katalysatoren* wurde mittels Puls-CO-Chemisorption in einer Durchflussapparatur (TPD/R/O 1100, ThermoFisher Scientific) bestimmt. Hierzu wurde die Probe analog zu den oben beschriebenen temperaturprogrammierten Methoden in den Quarzreaktor eingebaut. Um eventuell vorhandene Oxide zu reduzieren, wird die Probe in reinem Wasserstoff (30 mL min^{-1}) auf 200°C aufgeheizt und für 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen des Reaktors auf 0°C wird am Eingang des Reaktors pulsweise Kohlenmonoxid ($V_{\text{Probenschleife}} = 472.9 \mu\text{L}$) in den Wasserstoffstrom dosiert. Der CO-Stoffmengenanteil am Reaktorausgang wird mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors aufgezeichnet. Die Pulse werden einzeln integriert und die von der Probe aufgenommene Menge CO aus der Bilanz gegenüber den Pulsen am Ende der Messung ermittelt, bei denen keine CO-Aufnahme mehr zu beobachten ist.

$$n_{\text{CO,Puls}} = \frac{p \cdot V_{\text{Schleife}}}{R \cdot T} \quad (4.3)$$

4.2.3 DRIFT-Spektroskopie

Zur *Aufnahme von IR-Spektren der Träger und Katalysatoren* fand die Diffuse-Reflektions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) Anwendung. Hierbei wird das IR-Spektrum, anders als bei herkömmlichen Verfahren, nicht in Transmission, sondern in diffuser Reflektion aufgenommen. Für die Messung kam ein IR-Spektrometer (Bruker Equinox 55) zum Einsatz, das mit einer DRIFTS-Messzelle (Harrick DRP XXX, Praying Mantis System) ausgerüstet war. Um Messungen unter inerten oder reaktiven Atmosphären durchführen zu können, befindet sich sowohl die Probe als auch die Referenz (meist KBr) in einer speziellen Probenkammer, die mit IR-durchlässigen ZnSe-Fenstern ausgestattet ist. Mit Hilfe eines Schrittmotors lässt sich ohne Ausbau des Probenhalters die Messung entweder auf der Probe oder der Referenz durchführen. Um die Wechselwirkung der Probe mit Sondenmolekülen wie Pyridin zu untersuchen, sind an die Apparatur zusätzlich Sättiger angeschlossen, mit denen der Probenkammer die Sondenmoleküle dampfförmig in Stickstoff zugeführt werden können. Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[154-155]

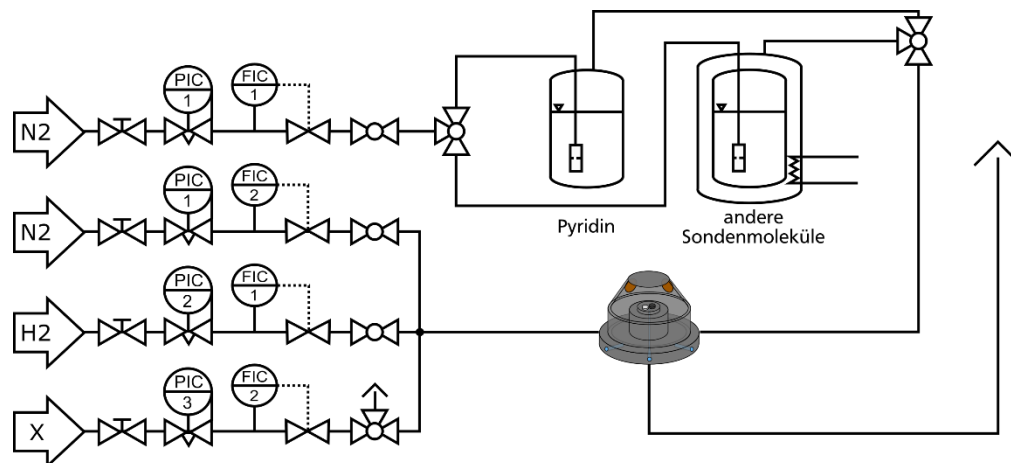


Abbildung 4.2 Fließbild der DRIFTS-Apparatur.

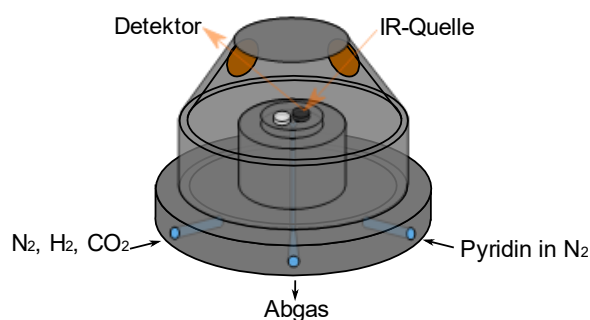


Abbildung 4.3 Aufbau der DRIFTS-Messzelle.

4.2.4 Weitere Charakterisierungsmethoden

Pulverdiffraktometrie

Röntgenpulverdiffraktometrie wurde mit einem Pulverdiffraktometer Stadi-P der Firma, Stoe & Cie GmbH Darmstadt (Mythen 1K-Detektor, Firma Dectris) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albert an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

Thermogravimetrie

Ausgewählte Katalysatorvorläufer wurden mittels einer Thermo-Mikrowaage (Netzsch STA 449 C Jupiter) im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Vogel vermessen. Die Probe wurde hierbei in einen Korundtiegel eingewogen und unter einer künstlichen Luftatmosphäre (20 Vol-% O_2 , 80 Vol-% N_2) mit einer Temperaturrampe von 10 K/min auf 900 °C aufgeheizt, während die relative Gewichtsabnahme aufgezeichnet wird. Von dieser Messung wird eine zuvor aufgenommene Referenzmessung abgezogen, um temperaturbezogene Effekte aus der Messung zu entfernen.

4.3 Apparaturen und Versuchsdurchführung

Für die Durchführung der Katalyse-Experimente wurden drei verschiedene Reaktorsysteme eingesetzt. Für ein schnelles Screening von Katalysatoren oder Reaktionsbedingungen wurde ein 5-fach parallelisiertes Multibatchreaktorsystem (Eigenbau, Arbeitskreis Prof. Claus) eingesetzt. Das größere Batch-Reaktorsystem (Parr Instruments) weist einen deutlich stärkeren Rührantrieb auf und verfügt zudem über die Möglichkeit, das Edukt über einen Tank nachträglich zuzugeben. Mit Hilfe eines Rieselbettreaktors (VINCI Technologies) wird der kontinuierliche Reaktionsbetrieb im Labormaßstab näher untersucht.

4.3.1 Multibatch-Reaktor

Das Multibatch-Reaktorsystem besteht aus 5 parallel betriebenen Reaktoren aus Edelstahl mit einem Volumen von jeweils 30mL. Die Reaktoren können wahlweise mit Argon oder Wasserstoff beaufschlagt werden, wobei der Druck jedes einzelnen Reaktors getrennt überwacht werden kann. Die Reaktionslösung wird mittels Magnetrührern gerührt. Die Reaktoren stehen in Aluminiumblöcken, die unabhängig voneinander temperiert werden. Abbildung 4.4 zeigt das Fließbild der Multibatch-Apparatur.

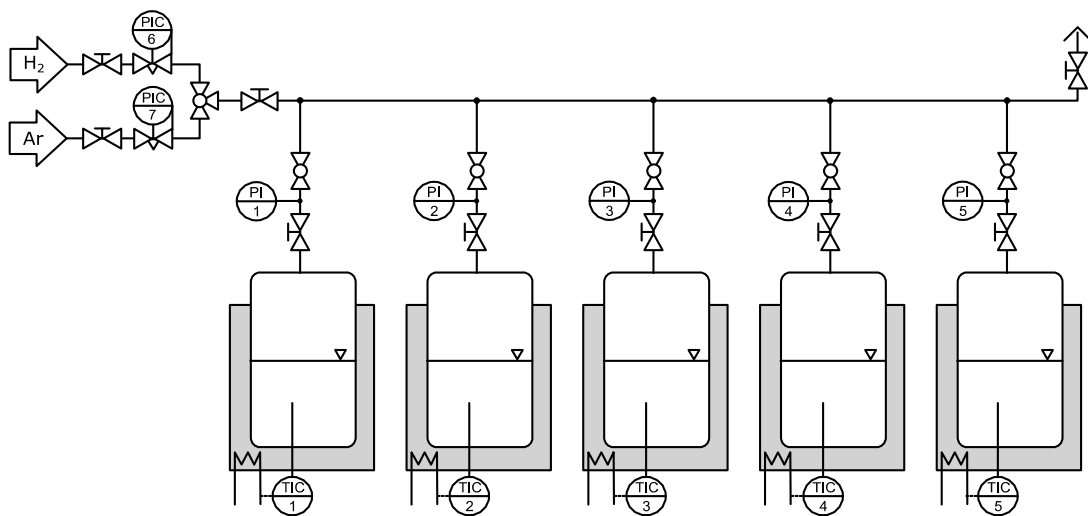


Abbildung 4.4 Fließbild der Multibatch-Apparatur.

Allgemeiner Versuchsablauf

Zu Beginn des Versuchs wird der Katalysator zusammen mit dem Edukt, internen Standard sowie dem Lösungsmittel in den Reaktor gegeben und dieser anschließend verschlossen. Die Gasphase des Reaktors wird durch einmaliges Spülen mit Argon zuerst inertisiert, bevor der

Reaktor drei Mal mit ca. 30 bar Wasserstoff gespült wird. Der Druck des Reaktors wird auf 5 bis 10 bar gesenkt und verschlossen, bevor dieser auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt wird. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird der Druck auf den gewünschten Wert erhöht und der Reaktor wieder verschlossen. Nach dem Ende der Reaktionszeit wird der Reaktor durch Abkühlen in einem Wasserbad möglichst schnell abgekühlt, um eine weitere Reaktion zu verhindern. Nach dem Ablassen der Gasphase aus dem Reaktor wird eine Probe der Flüssigphase entnommen.

4.3.2 Batch-Reaktor

Das Batchreaktorsystem ist mit 300mL deutlich größer als das Multibatch-Reaktorsystem und verfügt durch einen magnetisch gekoppelten Rührer über eine deutlich höhere Rührleistung. Über einen Tank lässt sich bei Erreichen der Reaktionstemperatur das Edukt mit Druck in den Reaktor geben und die Reaktion so zu einem definierten Zeitpunkt starten. Über eine Steigleitung mit Filter lassen sich während der Reaktion Proben zu beliebigen Zeitpunkten wählen ohne den Katalysator aus dem System zu entfernen. Der Druck wird während der Reaktion mit Hilfe eines Druckminderers konstant gehalten, wobei der Wasserstoffverbrauch über den Druckabfall in einer Vorratsbürette verfolgt werden kann. Abbildung 4.5 zeigt das Fließbild der Batch-Apparatur.

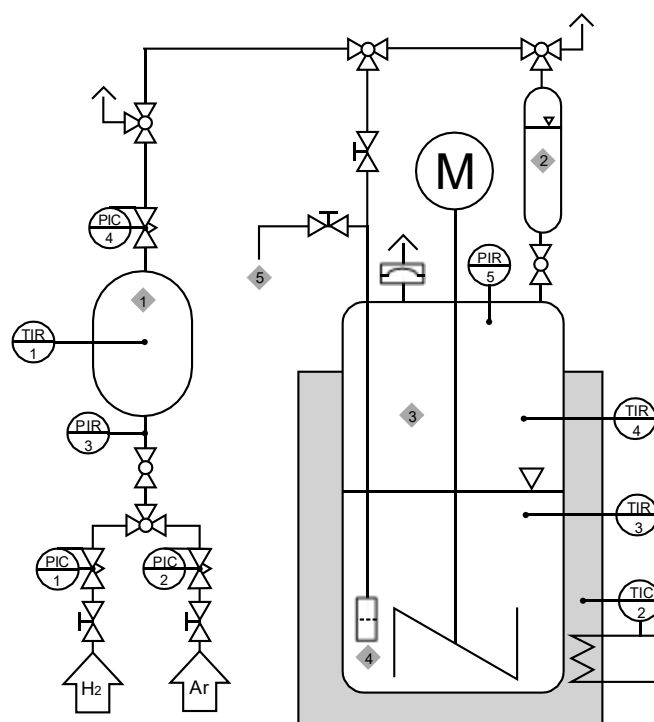


Abbildung 4.5 Fließbild der Batch-Apparatur. Rauten: (1) Wasserstoff-Gastank, (2) Flüssigkeitstank zur Dosierung des Edukts, (3) Batch-Reaktor, (4) Filterkerze am Steigrohr zur Probennahme, (5) Probennahme.

Allgemeiner Versuchsablauf

Zu Beginn des Versuchs wird der Katalysator zusammen mit dem Lösungsmittel in dem Reaktor vorgelegt. Das mit Standard (1,2-Propandiol) vermischte Edukt wird entweder ebenfalls direkt mit in den Reaktor gegeben oder in dem angeschlossenen Tank für das spätere Eindosieren vorgelegt. Nachdem der Reaktor verschlossen wurde, wird dieser 3 Mal mit jeweils 30 bar Wasserstoff gespült, um die Luft aus dem System zu verdrängen. Nach dem letzten Spülgang wird der Reaktor mit etwa 5-10 bar Wasserstoff beaufschlagt und zum Aufheizen verschlossen. Zum Reaktionsstart wird der Druck des Reaktors entweder über die Probennahmeleitung oder über den Dosiertank auf den Sollwert erhöht, wobei im letzteren Fall das Edukt schlagartig zudosiert wird. Um das Absinken der Temperatur durch das Eindosieren auszugleichen, wird die Reaktortemperatur vor dem Eindosieren etwas erhöht. Während dem Versuch werden in regelmäßigen Abständen Proben über die Probennahmeleitung genommen.

4.3.3 Rieselbettreaktor

Der Rieselbettreaktor ist ein Laborsystem der Firma VINCI Technologies. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 16 mm und eine Länge von 38cm mit einem Gesamtvolumen von ca. 70 mL. Über zwei MFCs (Brooks) kann wahlweise Argon oder Wasserstoff dem Reaktor zugeführt werden. Die Flüssigkeitsversorgung erfolgt über eine HPLC-Pumpe (Knauer 1100), die über einen 10L Edeltank mit Eduktlösung versorgt wird. Der Edukttank kann mit Argon gespült und beaufschlagt werden, um die Atmosphäre im Tank zu inertisieren. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Kühlers am Reaktorausgang abgekühlt, bevor das Gas-/Flüssigkeitsgemisch in den Phasenseparator geleitet wird. Über einen Differenzdrucksensor wird der Füllstand des Separators erfasst und über ein Flussregelventil auf einem konstanten Niveau gehalten. Die Druckregelung erfolgt ebenfalls über ein Flussregelventil im Gasphasenbereich des Phasenseparators. Über ein online-Probennahmesystem (HPLIS, SRA Instruments), das an einen Gaschromatographen (Agilent 6890N) angeschlossen ist, können automatisch Proben aus dem Flüssigkeitsbereich des Systems genommen und analysiert werden. Die Produktlösung wird nach dem Entspannen auf Umgebungsdruck einem 10L Edeltank zugeführt. Sowohl Edukt- als auch Produkttank werden während des Versuchs über eine Waage überwacht. Abbildung 4.6 zeigt das Fließbild des Rieselbettreaktors.

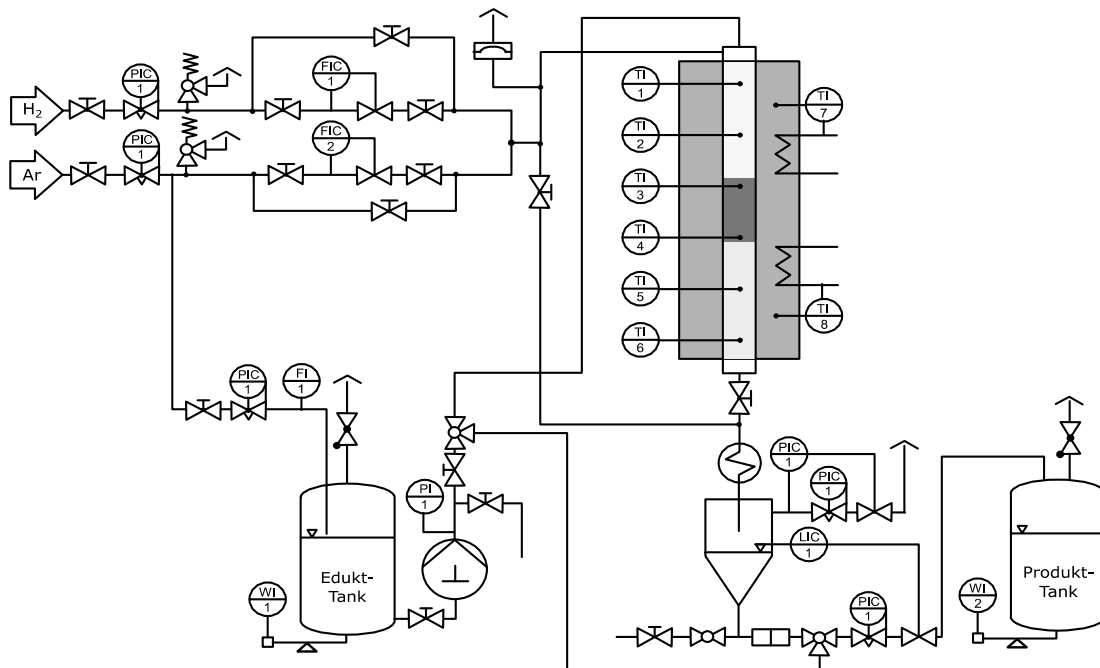


Abbildung 4.6 Fließbild der Rieselbett-Apparatur.

Allgemeiner Versuchsablauf

Zu Beginn des Versuchs wird der Reaktor mit Katalysator befüllt, der mit Hilfe von Stahlkugeln (Durchmesser: 2mm) als Inertmaterial in der Mitte des Reaktors fixiert wird. Die Stahlkugeln sollen zum einen eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit gewährleisten, zum anderen weisen diese gleichzeitig einen geringen Hold-Up und somit kurze Verweilzeit auf, was Nebenreaktionen verringert. Vor der Reaktion wird der Katalysator entweder insitu unter Wasserstoff (300 °C, 1 h, 10 ln/h) aufgeheizt, um möglicherweise gebildetes Rutheniumoxid zu reduzieren. Nachdem der Reaktor abgekühlt ist, wird dieser mit vollentsalztem Wasser für einige Stunden gespült, um Katalysatorabrieb aus dem Reaktorsystem zu entfernen und den Katalysator zu benetzen. Anschließend wird das vollentsalzte Wasser durch Eduktlösung ersetzt und der Reaktor für mindestens 12 Stunden stationär einlaufen gelassen, um eine möglichst gleichmäßige Benetzung des Katalysators zu gewährleisten. Alternativ zur insitu Reduktion des Katalysators wird dieser in einigen Experimenten nach dem Einbau in den Reaktor mit Eduktlösung für 1 h befüllt, um den Katalysator vollständig damit zu benetzen. Auch hieran schließt sich eine 12-stündige Einlaufphase an, um einen stationären Betrieb zu gewährleisten. Nach dieser Einlaufphase wird mit der Variation der Reaktionsbedingungen begonnen. Bei einem Wechsel der Reaktionsbedingungen wird nach Erreichen stationärer Bedingungen eine weitere halbe Stunde vor der Probennahme gewartet. Um die Einstellung stationärer

Bedingungen zu kontrollieren, wird im Abstand von mindestens einer Viertelstunde eine weitere Probe entnommen. Während des gesamten Versuchs wird mehrere Male ein Referenzpunkt angefahren, um mögliche Änderungen der Benetzung oder eine Desaktivierung des Katalysators erkennen zu können.

4.4 Analytik

4.4.1 GC/GC-MS

Die quantitative Analyse der offline-Proben der Reaktionslösungen erfolgt per Gaschromatograph, der mit einem FI-Detektor (GC-FID, Shimadzu GC-2010 Plus) ausgerüstet ist. Für die online-Analyse am Rieselbettreaktor stand ebenfalls ein Gaschromatograph (Agilent 6890N) mit einem Stempeldosiersystem (HPLIS, SRA Instruments) zur Verfügung. Die Zuordnung der Substanzen erfolgt über eine GC-MS-Kopplung (GC-MS, Shimadzu GCMS-QP2010SE), wobei eine angeschlossene NIST-Datenbank für die Identifikation genutzt wurde. Die quantitative Analyse der Reaktionslösung erfolgt in der Regel in Bezug auf einen internen Standard (1,2-Propandiol), der der Eduktlösung vor dem Versuch in bekannter Konzentration zugesetzt wurde. Die Einstellungen, die für die Analysen in der GC-FID bzw. GC-MS genutzt wurden, sind im Anhang angegeben.

Die Flächen sowie Retentionszeiten der GC-Signale im Chromatogramm wurden automatisch mit der Software GCSolution erfasst und integriert. Die zur Berechnung von Konzentration, Umsatz sowie Selektivität genutzten Formeln sind im Folgenden angegeben, wobei das Subskript i stellvertretend für die analysierten Substanzen steht.

$$c_i = \frac{A_i}{A_{Std}} \cdot \frac{KF_i}{KF_{Std}} \cdot c_{Std} \quad (4.4)$$

$$c_{Std} = \frac{m_i}{M_i \cdot V_{ges}} \quad (4.5)$$

$$X = 1 - \frac{c_{Edukt}}{c_{0,Edukt}} \quad (4.6)$$

$$S_i = \frac{c_i}{c_{0,Edukt} - c_{Edukt}} \quad (4.7)$$

A: Fläche des GC-Signals, KF: Kalibrierfaktor, c: Konzentration, V: Volumen, m: Masse, M: molare Masse

Kalibrierfaktoren von Nebenprodukten, die nur in geringen Mengen auftreten oder nicht in der nötigen Reinheit zur Verfügung standen, wurden mit dem Konzept der effektiven Kohlenstoffzahl (engl.: effective carbon number, kurz: ECN) abgeschätzt.^[156-157] Die ECN ergibt sich aus der Summe von Einzelbeiträgen (siehe Tabelle 4.3) der Kohlenstoff- und

Sauerstoffatome in den Verbindungen, wobei deren chemische Umgebung miteinbezogen wird. ^[157] Gleichung (4.8) ergibt einen relativen Kalibrierfaktor der Substanz i in Bezug auf eine Substanz j, die der abzuschätzenden Substanz strukturell ähnlich sein sollte, um die Abweichungen (typischerweise bis zu 25% ^[156]) möglichst gering zu halten.

Tabelle 4.3 Gewichtungsfaktoren der ECN-Methode zur Abschätzung der Kalibrierfaktoren.

Atom	Umgebung	Faktor
C	Aliphat	1
C	Aromat	1
C	Olefin	0.95
C	Carbonyl	0
O	Ether	-1
O	Primärer Alkohol	-0.5
O	Sekundärer Alkohol	-0.75

$$ECN_i = \sum_x (\text{Anzahl Atom X in Molekül i}) \cdot (\text{Gewichtungsfaktor Atom X}) \quad (4.8)$$

$$KF_i = \frac{ECN_j}{ECN_i} \cdot KF_j \quad (4.9)$$

4.4.2 ATR-IR-Spektroskopie

Die Abgeschwächte-Totalreflektions-Infrarot-Spektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie) eignet sich zur schnellen Analyse der Reaktionslösung direkt im Reaktor, insbesondere bei wässrigen Lösungen. IR-Signale, die in Transmission gemessen werden, haben wegen der starken Absorption von Wasser selbst bei sehr dünnen Flüssigkeitsschichten eine zu geringe Intensität. Bei der ATR-Spektroskopie wird die Abschwächung der evaneszenten Wellen der IR-Strahlung an der Grenzfläche zwischen einem ATR-Kristall und dem Medium genutzt (siehe Abbildung 4.7). Da die Eindringtiefe der evaneszenten Wellen nur sehr gering ist (ca. 5 μm), ist das Signal in diesem Fall noch ausreichend intensiv, um Spektren aufzeichnen zu können. Das verwendete Spektrometer (icIR 40m, Mettler Toledo) verfügt über eine druck- und temperaturbeständige Messsonde (60 bar, 170 °C), an deren Spitze ein fasergekoppelter Diamant sitzt. Die Sonde ließ sich, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, an einen Batchreaktor anschließen.

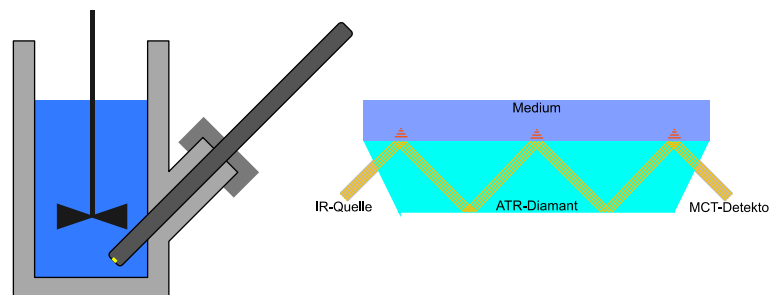


Abbildung 4.7 Schematischer Aufbau der ATR-Sonde im Batchreaktor (links) und schematische Funktionsweise des ATR-Diamanten (rechts).

Vor Beginn der Messung werden jeweils Referenzmessungen an Luft und in reinem Wasser durchgeführt, um diese als Hintergrund von den späteren Messungen abziehen zu können. Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgt in der mitgelieferten Software. Abbildung 4.8 zeigt die ATR-IR-Spektren der in Wasser gelösten Hauptkomponenten.

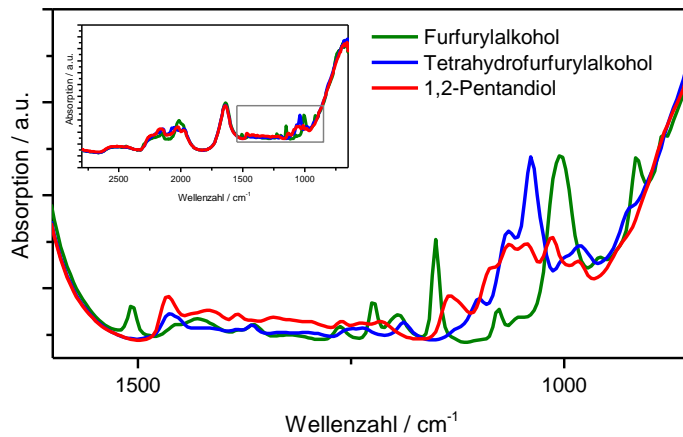


Abbildung 4.8 IR-Spektren von Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol und 1,2-Pentandiol in Wasser (je 20g in 100 mL).

Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Rohspektren während einer Reaktion sowie nach Abzug des Spektrums von reinem Wasser. Nach Abzug des Spektrums von reinem Wasser sind die Schwindungsbanden der Kohlenwasserstoffe deutlich zu erkennen. Die Reaktion lässt sich optisch gut anhand der Abnahme der Furfurylalkoholbande bei 1000 cm^{-1} und der Zunahme der Tetrahydrofurfurylalkohol-Bande bei 1040 cm^{-1} erkennen.

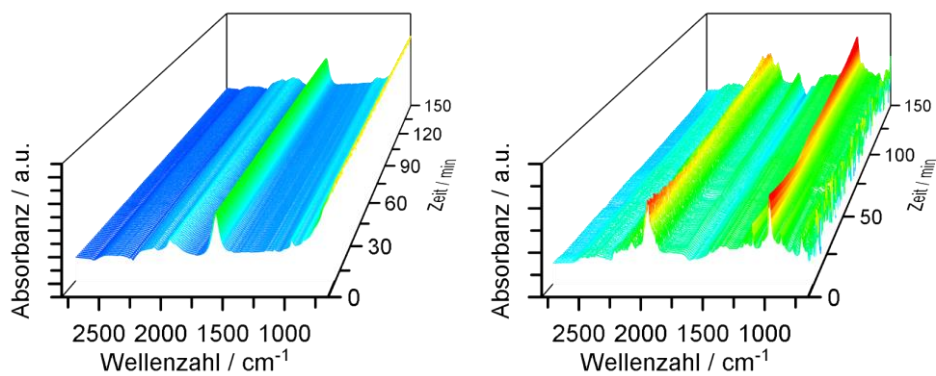


Abbildung 4.9 Zeitlicher Verlauf der ATR-Spektren in einem Versuch. Links dargestellt sind die Rohspektren, rechts gezeigt sind die Differenzspektren nach Abzug des IR-Spektrums von Wasser.

4.4.3 Gasphasen-IR-Spektroskopie

Zur Analyse von Produkten in der Gasphase des Batch-Reaktors wurden diese in einem gasdichten Ballon aufgefangen und anschließend in einem IR-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Nicolet Antaris IGS Analyzer) analysiert. Vor Beginn der Messungen wird ein aktuelles Hintergrundspektrum mit Stickstoff aufgenommen. Die Messkammer wird permanent auf 140 °C temperiert, um Ablagerungen zu verhindern. Die quantitative Analyse erfolgt mit Hilfe der Spektrometer-Software, wobei für die jeweilige Komponente einzelne charakteristische Banden so aus der Rotationsfeinstruktur ausgewählt werden, dass diese nicht mit anderen Komponenten überlagern. Im Fall von Methan und höheren Kohlenwasserstoffverbindungen überlagern jedoch die C-H-Schwingungen zu stark, so dass hier nicht eindeutig zwischen den höheren Kohlenwasserstoffen unterschieden werden kann.

4.5 Reaktionstechnische Charakterisierung des Rieselbettreaktors

4.5.1 Bestimmung der Verweilzeitverteilung und des Holdups

Die Verweilzeitverteilung wurde experimentell mittels einer Tracer-Puls-Markierung bestimmt. Sowohl dynamischer als auch statischer Holdup werden ebenfalls mit dieser Apparatur bestimmt, deren experimenteller Aufbau in Abbildung 4.10 gezeigt ist.

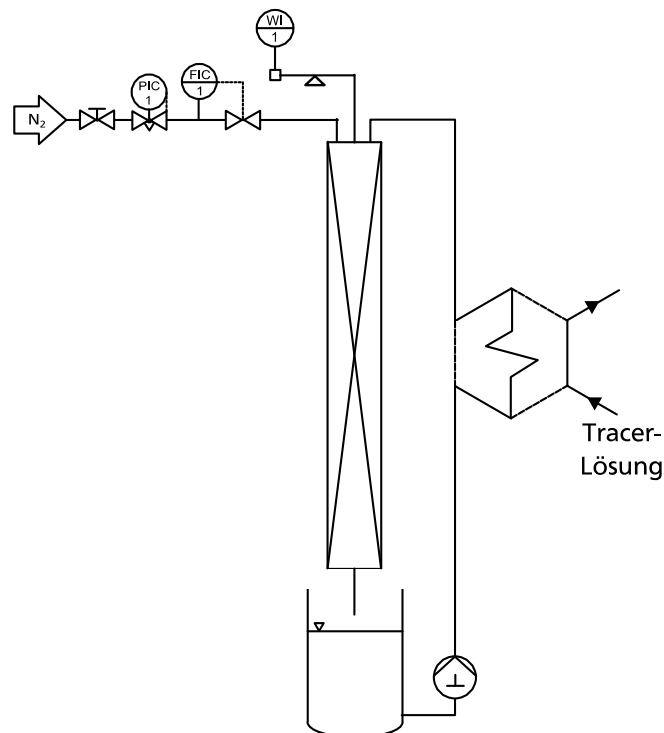


Abbildung 4.10 Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung mittels Tracer-Pulsen sowie der gravimetrischen Bestimmung des Holdups.

Verweilzeitverteilung

Als Tracer kam hierbei Tetrahydrofurfurylalkohol zum Einsatz, da dieser strukturell Furfurylalkohol sehr ähnlich ist, allerdings im Gegensatz zu diesem keine Toxizität aufweist. Die Probenschleife eines Sechs-Wege-Ventils wurde hierzu mit der Tracerlösung (5 Gew.-% THFA in Wasser) gefüllt, wobei darauf geachtet wurde, dass sich vor und nach der Tracerlösung eine kleine Luftblase befindet, die im Folgenden eine Rückvermischung in den Zuleitungen des Reaktors verhindert und so eine rechteckförmige Pulsform gewährleistet wird. Am Reaktorausgang wird die Flüssigkeit in regelmäßigen Abständen (typischerweise 15-60 Sekunden) gesammelt und die Tracer-Konzentration per GC-Analyse bestimmt. Als interner Standard war sowohl der Tracer-Lösung als auch Wasser 1 Gew.-% 1,2-Propandiol als interner Standard beigemischt.

Gravimetrische Holdup-Bestimmung

Vor dem Versuch wurden die zu testenden Füllkörper in den Reaktor gefüllt und das Gewicht bestimmt, woraus sich aus mit dem Volumen des Reaktors die Schüttdichte des Füllkörpers im Reaktor errechnet.

$$\rho_{Schüttung} = \frac{m_{Schüttung}}{V_{Schüttung}} \quad (4.10)$$

Im Falle von porösen Formkörpern wurden diese in Wasser getränkt bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Anschließend wurden diese in Wasser in den Reaktor überführt, um eine regelmäßige Packung zu gewährleisten. Nach dem erneuten vollständigen Fluten wird der Gasstrom eingeschaltet und das Schüttbett leerlaufen gelassen. Aus der Differenz zur Einwaage der trockenen Formkörper ergibt sich der statische Holdup.

$$\beta_{statisch} = \frac{V_{statisch}}{V_{Schüttung}} \quad (4.11)$$

$$V_{statisch} = (m_{Schüttung,nass} - m_{Schüttung,trocken}) \cdot \rho_{Wasser} \quad (4.12)$$

Im Falle von porösen Formkörpern wird das per Quecksilber- porosimetrie bestimmte Porenvolumen von dem gravimetrisch bestimmten Flüssigkeitsvolumen abgezogen. Dabei wird angenommen, dass das gesamte Porenvolumen mit Wasser gefüllt ist.

$$\beta_{\text{statisch}} = \frac{V_{\text{Statisch}} - V_{\text{Poren}}}{V_{\text{Schüttung}}} \quad (4.13)$$

Der Volumenstrom der Flüssigkeit wird schrittweise von 0 bis 10 mL min⁻¹ erhöht und jeweils eine halbe Stunde auf diesem Wert belassen. Nachdem 10 mL min⁻¹ erreicht wurden, wird der Volumenstrom wieder schrittweise verkleinert, um eine mögliche Hysterese des Holdups zu untersuchen. Zwischen den Volumenstromvariationen wird der Reaktor zwei Stunden lang nur mit einem Gasstrom versorgt, um eine Referenz bei vollständig entleerter Schüttung zu erhalten und so eventuelle Drifts der Waage zu kompensieren. Der dynamische Holdup wird aus der Differenz unter Flüssigkeitsfluss zu der Referenz bei vollständig entleerter Schüttung bestimmt.

$$\beta_{\text{dynamisch}} = \frac{V_{\text{dynamisch}}}{V_{\text{Schüttung}}} \quad (4.14)$$

$$V_{\text{dynamisch}} = (m_{\text{nass}} - m_{\text{nass},v=0}) \cdot \rho_{\text{Wasser}} \quad (4.15)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Umsetzung von Furfurylalkohol an Kupfer-Katalysatoren

Kupferkatalysatoren stellen vielversprechende Katalysatoren für die Umsetzung von Furfurylalkohol dar, um hohe Diol-Selektivitäten erreichen zu können. Wie in Kapitel 2.2.3 bereits gezeigt, enthalten die bislang eingesetzten Kupferkatalysatoren problematische Promotoren oder Modifikatoren wie beispielsweise Chrom. In ersten Arbeiten von Chen et al.^[51-52] zeigte sich jedoch, dass sich mit reinem Kupfer auf bestimmten Metalloxiden gute Selektivitäten zu 1,2- und 1,5-Pentandiol erreichen lassen. Die Autoren führen die hohen Selektivitäten unter anderem auf die Wechselwirkung des Furfurylalkohols mit sauren oder basischen Funktionalitäten des oxidischen Trägers zurück. Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionsbedingungen und im Besonderen der Eigenschaften des Trägers in Hinblick auf die Steigerung der 1,2- und 1,5-Pentandiol-Selektivität näher untersucht.

5.1.1 Einfluss des Lösungsmittels

Die Umsetzung von Furfurylalkohol in wässriger Lösung ist bei der Verwendung von Kupfer-Katalysatoren problematisch. So stellt zum einen die Stabilität der Katalysatoren in Wasser ein Problem dar, was eine spezielle Stabilisierung der Katalysatoren beispielsweise durch den Einsatz von Gallium erfordern würde.^[158] Zum anderen führt die vergleichsweise geringe Aktivität der Katalysatoren dazu, dass Nebenreaktionen begünstigt werden. Diese Nebenreaktionen sind meist sauer katalysiert und treten daher durch die Autoprotolyse des Wassers besonders bei höheren Temperaturen auf. Zwar lassen sich durch Zugabe von Basen wie Natriumcarbonat diese Reaktionen stark unterdrücken, die Salze müssen allerdings in der späteren Aufarbeitung abgetrennt werden.

In der Literatur findet derzeit meist Ethanol als Lösungsmittel Anwendung.^[51-52] Ethanol wird als Lösungsmittel zwar prinzipiell positiv im Hinblick auf einen nachhaltigen Prozess bewertet,^[159-160] jedoch erfordert dieser Alkohol aufgrund von Steuern den Einsatz von Vergällungsmitteln.^[159] Bei der Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels, im Besonderen im Hinblick auf nachhaltige Prozesse, spielen eine Reihe von Aspekten wie Sicherheit (Zündpunkt, Dissoziationsenergie sowie Risiko der Peroxid-Bildung), Toxizität, Umweltverträglichkeit, verfügbarer Qualität, industrielle oder prozesstechnische Rahmenbedingungen (Siedepunkt, Gefrierpunkt, Dichte, Wiederverwendbarkeit) sowie Kosten eine Rolle. Abbildung 5.1 zeigt die Umsätze und Selektivitäten eines auf einem Magnesium-Aluminium-Mischoxid geträgerten Kupfer-Katalysators in verschiedenen Lösungsmitteln.

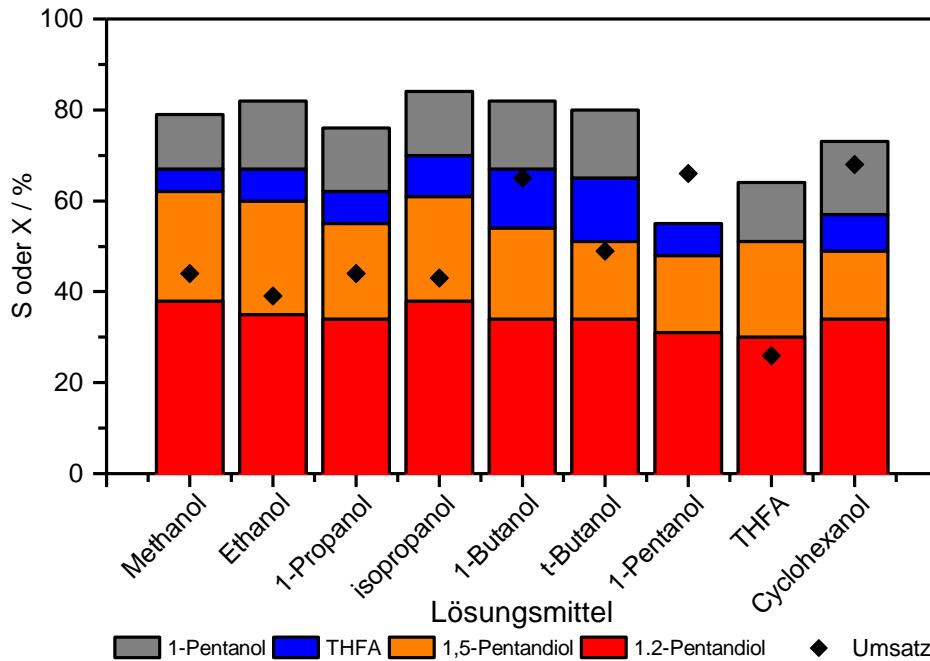


Abbildung 5.1 Vergleich verschiedener Lösungsmittel (0.51 mol L^{-1} FA) in Bezug auf Umsatz und Selektivität. Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 80 bar H_2 , 200 mg $10\text{Cu}/\text{Mg}_3\text{AlO}_4$, 170°C .

In der Reihe der unverzweigten Alkohole steigt der Umsatz mit steigender Kettenlänge, was unter anderem auf eine höhere Wasserstofflöslichkeit zurückgeführt werden kann.^[161] Die Selektivität zu 1,2-Pentandiol ist in den getesteten Lösungsmitteln sehr ähnlich, sinkt jedoch tendenziell mit steigender Kettenlänge. Für 1,5-Pentandiol werden mit steigender Kettenlänge des Lösungsmittels ebenfalls sinkende Selektivitäten beobachtet, sodass der Einsatz langkettiger Alkohole in dieser Hinsicht negativ ist. Bei Verwendung von Tetrahydrofurfurylalkohol zeigt sich ein deutlich geringerer Umsatz im Vergleich zu den hier getesteten Alkoholen, was bei der geringen Aktivität der Kupferkatalysatoren zu niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten führen würde. 2-Propanol zeigt unter den getesteten Alkoholen eine hohe Selektivität zu den gewünschten Pentandiolen, die, wie im S-X-Diagramm, das in Abbildung 5.2 gezeigt ist, auch über einen weiten Umsatzbereich konstant sind. Zu Beginn sinkt die 1,2-Pentandiol-Selektivität zwar leicht bei steigendem Umsatz, was jedoch bei Umsätzen größer 50% nur noch gering auftritt.

2-Propanol wird auch im Hinblick auf eine nachhaltige Chemie positiv^[159] bewertet, weshalb dieses als Lösungsmittel für die weiteren Experimente ausgewählt wurde.

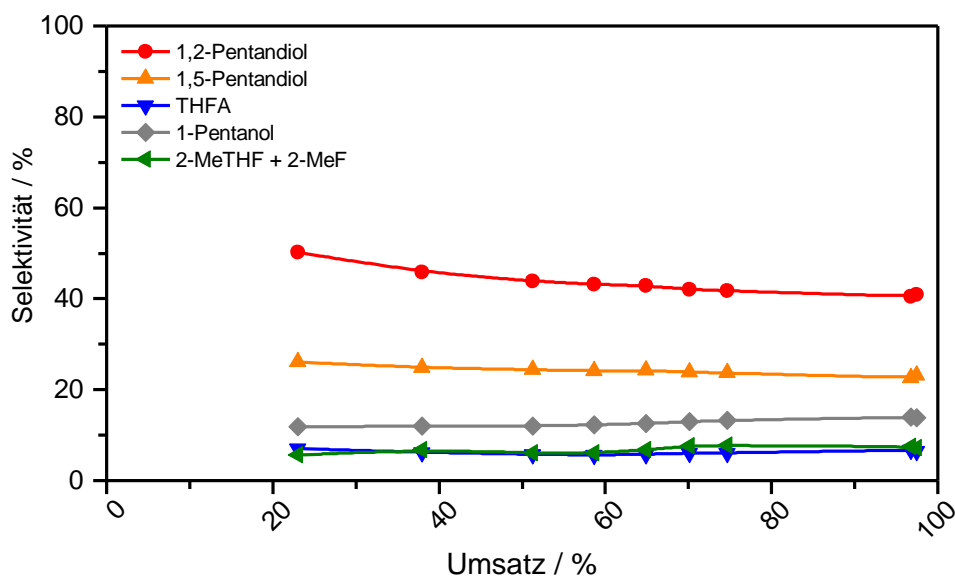


Abbildung 5.2 Auftragung der Selektivitäten gegen den Umsatz bei Einsatz von Isopropanol als Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Batch, 0.51 mol L⁻¹ FA in 2-Propanol, 80bar H₂, 170°C, 1,3 g 10Cu/Mg₃AlO_{4.5}.

5.1.2 Einfluss der Katalysator-Zusammensetzung

Neben der Aktivkomponente kann auch das Trägermaterial eines Katalysators einen großen Einfluss auf dessen Leistung haben. In ersten Arbeiten von Chen et al.^[51-52] wird, wie bereits eingangs beschrieben, beim Einsatz von Kupferkatalysatoren für die Hydrogenolyse von Furfurylalkohol eine Wechselwirkung der Hydroxygruppe mit dem Trägermaterial vermutet. Die Wechselwirkung erfolgt gemäß dem postulierten Mechanismus mit sauren oder basischen Zentren an der Grenze zwischen Kupfer und dem oxidischen Träger, weshalb folglich vor allem die basischen oder sauren Zentren des Trägers großen Einfluss auf die Reaktion nehmen sollten. Um diesen Effekt näher zu untersuchen, wurden Kupferkatalysatoren auf verschiedenen Metalloxiden präpariert und mittels NH₃- und CO₂-TPD bezüglich ihrer sauren und basischen Eigenschaften charakterisiert. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die präparierten Katalysatoren und deren Charakterisierungsergebnisse. In Abbildung 5.3 bzw. Abbildung 5.4 ist die temperaturabhängige CO₂- bzw. NH₃-Desorption der Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 5.1 Ergebnisse der CO₂/NH₃-TPD sowie N₂-Physisorptions Untersuchungen der Kupferkatalysatoren unter Variation der Katalysatorzusammensetzung.

Katalysator	nCO ₂ / μmol g ⁻¹	nNH ₃ / μmol g ⁻¹	A _{BET} / m ² g ⁻¹	V _{Poren} / cm ³ g ⁻¹
10Cu/LiAlO ₂	751.5	36.3	197	0.43
10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	450.9	31.5	177	0.41
10Cu/MgO	427.0	19.5	100	0.26
10Cu/ZnAl ₂ O ₄	215.3	122.1	171	0.20
10Cu/Al ₂ O ₃	109.0	192.2	314	0.67

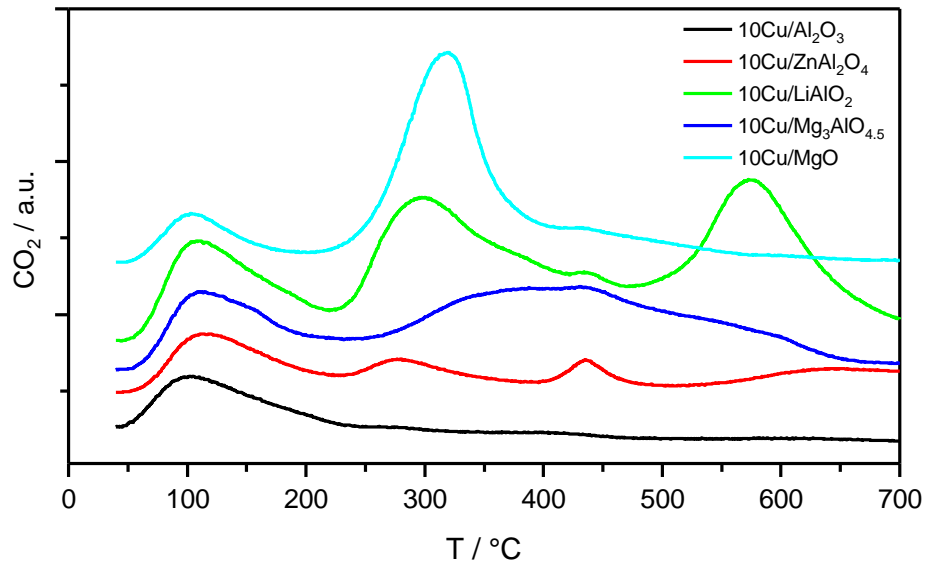


Abbildung 5.3 Temperaturabhängige Desorption von CO₂ an Kupferkatalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

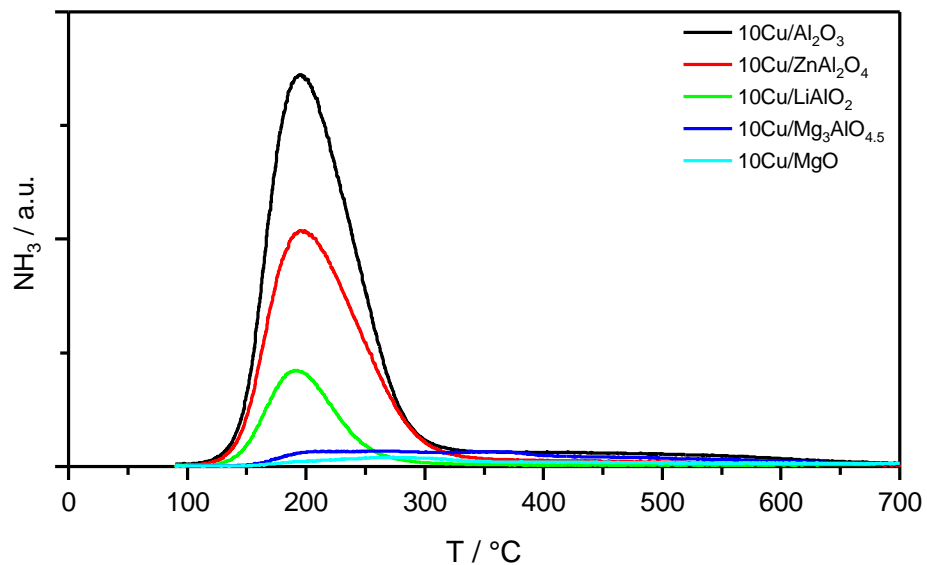
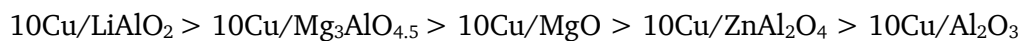


Abbildung 5.4 Temperaturabhängige Desorption von NH₃ an Kupferkatalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

An den präparierten Katalysatoren adsorbieren deutlich unterschiedliche Mengen an CO₂ und NH₃. Die als Referenz für saure bzw. basische Träger auf reinem Magnesiumoxid bzw. Aluminiumoxid präparierten Katalysatoren zeigen ebenfalls entsprechende Trends in den adsorbierten Mengen der Sondenmoleküle. Anhand der Desorptionstemperatur von CO₂ und NH₃ lassen sich zudem unterschiedlich starke saure bzw. basische Zentren unterscheiden. Für adsorbiertes CO₂ lassen sich nach Cosimo et al.^[162] hierbei prinzipiell drei unterschiedlich stark gebundene Adsorbate differenzieren, die im Fall von 10Cu/LiAlO₂ am deutlichsten zu erkennen sind. Dieser Katalysator hat erwartungsgemäß auch die höchste Basizität sowohl bezüglich der Menge der adsorbierten Moleküle als auch der Stärke der basischen Zentren. 10Cu/ZnAl₂O₄ zeigt ebenfalls drei Signale, allerdings setzt die Desorption der am stärksten gebundenen CO₂-Moleküle schon bei Temperaturen um 450°C also 100K niedriger ein, sodass von einer geringeren Basenstärke ausgegangen werden kann. 10Cu/Mg₃AlO_{4.5} zeigt Signale zwischen diesen beiden Mischoxiden, wobei die Desorption im oberen Temperaturbereich über einen weiten Bereich verteilt ist. Die Desorption von schwachgebundenem CO₂ ist bei allen Katalysatoren gleichermaßen zu finden. Der auf reinem Aluminiumoxid getragene Kupferkatalysator weist außer der Desorption dieser schwachgebundenen CO₂-Moleküle keine weiteren Signale auf, sodass hier von einer sehr schwachen Basizität ausgegangen werden kann. Die Basizität der Katalysatoren lässt sich auf Basis dieser Messungen folgendermaßen ordnen:



Die Untersuchung der sauren Zentren mittels NH₃-Desorption zeigt einen gegenläufigen Trend, sodass hier reines Aluminiumoxid die höchste Azidität aufweist. Die adsorbierte Menge an NH₃ ist für die Katalysatoren 10Cu/LiAlO₂ und 10Cu/Mg₃AlO_{4.5} zwar annähernd gleich, jedoch zeigt sich in Abbildung 5.4, dass die Desorption bei 10Cu/Mg₃AlO_{4.5}, ähnlich der CO₂-TPD, sich über einen weiten Temperaturbereich erstreckt. Wie zu erwarten, zeigt der Magnesiumoxid-Katalysator die geringste Menge an adsorbiertem Ammoniak und ist als rein basischer Träger einzustufen.

Bei den Katalysatoren zeigt sich, dass im Vergleich zu den sauren die basischen Eigenschaften der Träger deutlich ausgeprägter sind, was im Hinblick auf die Vermeidung sauerkatalysierter Nebenreaktionen vorteilhaft ist. Abbildung 5.5 zeigt die Umsätze sowie Selektivitäten bei Einsatz dieser Katalysatoren in der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol.

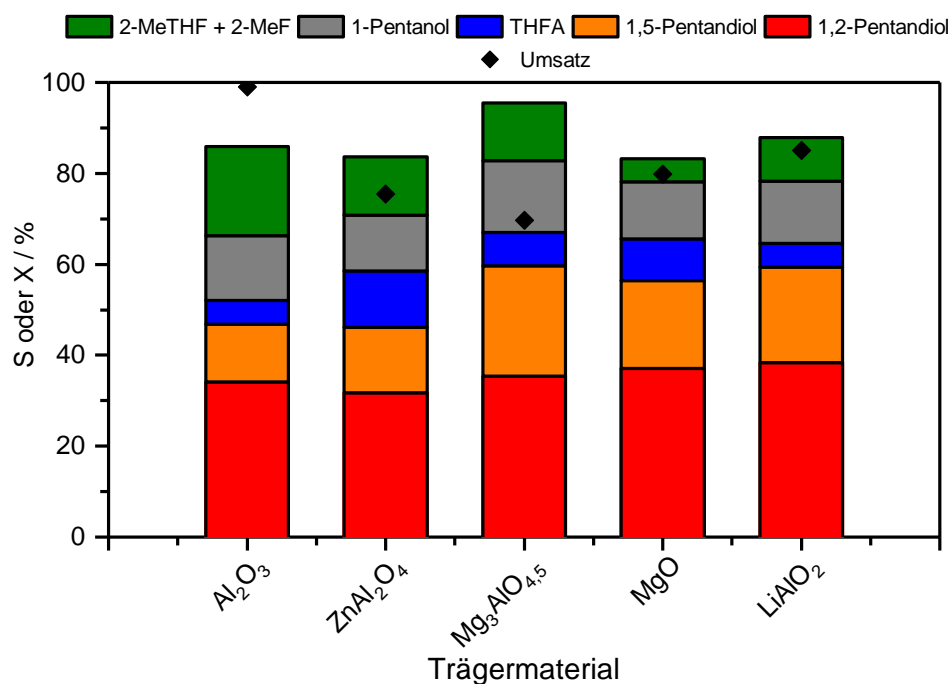


Abbildung 5.5 Einfluss unterschiedlicher Trägermaterialien mit einer Beladung von 10 Ma.-% Kupfer auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Der höchste Umsatz wird in diesem Vergleich mit Kupfer auf reinem Aluminiumoxid erzielt, jedoch zeigt dieser Katalysator gleichzeitig die niedrigste Selektivität zu den Zielprodukten. Im direkten Vergleich mit Magnesiumoxid als basischem Träger fällt vor allem die höhere 1,5-Pentandiol-Selektivität auf. Die Kupfer-Mischoxid-Katalysatoren zeigen ebenfalls den Trend von höheren Pentandiol-Selektivitäten für steigende Basizität des Trägermaterials. Die höchsten Selektivitäten werden hierbei von Mg₃AlO_{4,5} und LiAlO₂ erreicht, weshalb für diese beiden Trägermaterialien zusätzlich der Einfluss der Kupferbeladung näher untersucht wurde. Um die Aktivitätsunterschiede dieser Katalysatoren auch bezüglich des Kupfergehalts und der freien Kupferoberfläche beurteilen zu können, wurden diese mittels ICP-OES sowie Tieftemperatur-TPO charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2 Ergebnisse der Bestimmung des Kupfergehalts und -oberfläche der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.

Katalysator	w _{Cu} SOLL ¹ / Ma.-%	w _{Cu} IST ¹ / Ma.-%	A _{Cu} / m ² g _{Kat} ⁻¹	A _{Cu} / m ² g _{Kat} ⁻¹	Dispersität / %
10Cu/LiAlO ₂	9.1	7.5	5.7	78.1	12.1
20Cu/LiAlO ₂	16.7	13.9	17.9	133.5	20.7
10Cu/Mg ₃ AlO _{4,5}	9.1	7.1	6.9	98.4	14.6
20Cu/Mg ₃ AlO _{4,5}	16.7	13.4	12.0	92.8	14.4

Anmerkungen: ¹ICP-OES, Massenanteil bezogen auf den Katalysator ²Oberfläche aus Tieftemperatur-TPO mit anschließender TPR

Die Messungen zeigen, dass ein geringerer Kupferanteil als theoretisch erwartet gefunden wird, was möglicherweise durch eine unvollständige Fällung der Kupfersalze oder einen erhöhten Wassergehalt des hygroskopischen Kupfernitrat bei der Einwaage verursacht werden könnte. Die Dispersität der Katalysatoren ist mit Ausnahme des höher beladenen Kupfer-Aluminium-Lithiumoxid-Katalysators sehr ähnlich. Zudem wurden auch bei diesen Katalysatoren die Oberflächen sowie die Anzahl basischer Zentren mittels CO₂-TPD bestimmt. Die Oberflächen der Katalysatoren sind in einer vergleichbaren Größe. Jedoch unterscheidet sich vor allem die adsorbierte Menge von CO₂. Bei einer höheren Beladung sinkt diese im Falle der Magnesium-Aluminiumoxid-Träger deutlich stärker im Vergleich zu den Lithium-Aluminiumoxid geträgerten Varianten.

Tabelle 5.3 Ergebnisse der CO₂/NH₃-TPD sowie N₂-Physisorptions Untersuchungen der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.

Katalysator	n _{ads} (CO ₂) / μmol g ⁻¹	A _{BET} / m ² g ⁻¹	V _{Poren} (BJH) / cm ³ g ⁻¹
10Cu/LiAlO ₂	751.5	197.1	0.43
20Cu/LiAlO ₂	648.8	179.9	0.35
5Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	-	109.6	0.22
10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	450.9	176.7	0.41
20Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	183.9	180.5	0.28

Tabelle 5.4 Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.

Katalysator	m _{Cu} / g	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF + S_{2-MeF}} / %	S _{1-Pentanol} / %
5Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.05	66	7	38	21	15	14
10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.1	70	7	35	24	13	16
20Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.2	98	6	38	19	16	17
10Cu/LiAlO ₂	0.1	85	5	38	21	10	14
20Cu/LiAlO ₂	0.2	90	11	41	20	9	13
5Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.1	80	6	38	21	13	14
10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.1	70	7	35	24	13	16
20Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	0.1	67	7	33	19	11	14

Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂, 0.51 mol L⁻¹FA in Isopropanol, 170°C, 20 h.

Die in Tabelle 5.4 angegebenen Selektivitäten zeigen, dass nur eine schwache Abhängigkeit der Selektivität von der Kupferbeladung gefunden wird. Den deutlichsten Effekt mit 5 Prozentpunkten zeigt die Selektivität zu 1,5-Pentandiol bei Einsatz des auf dem Magnesium-Aluminium-Mischoxid geträgerten Kupferkatalysators, was auch hier wieder mit der geringeren Anzahl basischer Zentren korreliert. So scheint die Anzahl basischer Zentren sich vor allem auf die Bildung von 1,5-Pentandiol auszuwirken, während die Bildung von 1,2-Pentandiol nur wenig beeinflusst wird.

5.1.3 Einfluss von Zusatzstoffen

Wie bereits in den Kapiteln zuvor erwähnt, hängt die erreichbare Selektivität bei der Umsetzung von Furfurylalkohol ebenfalls maßgeblich von den auftretenden Nebenreaktionen ab. Bei sauerkatalysierten Nebenreaktionen kann vor allem Wasser durch seine Fähigkeit zur Autoprotolyse eine große Rolle spielen. Da Isopropanol Wasser enthalten kann und Wasser während der Reaktion entsteht, wird im Folgenden der Einsatz verschiedener Trockenmittel untersucht, um den Wassergehalt der Reaktionslösung zu verringern.

Einsatz von Trockenmitteln

Der Einsatz von Trockenmitteln wurde mit technisch erprobten Trockenmitteln getestet, deren Ergebnisse in Abbildung 5.6 dargestellt sind.

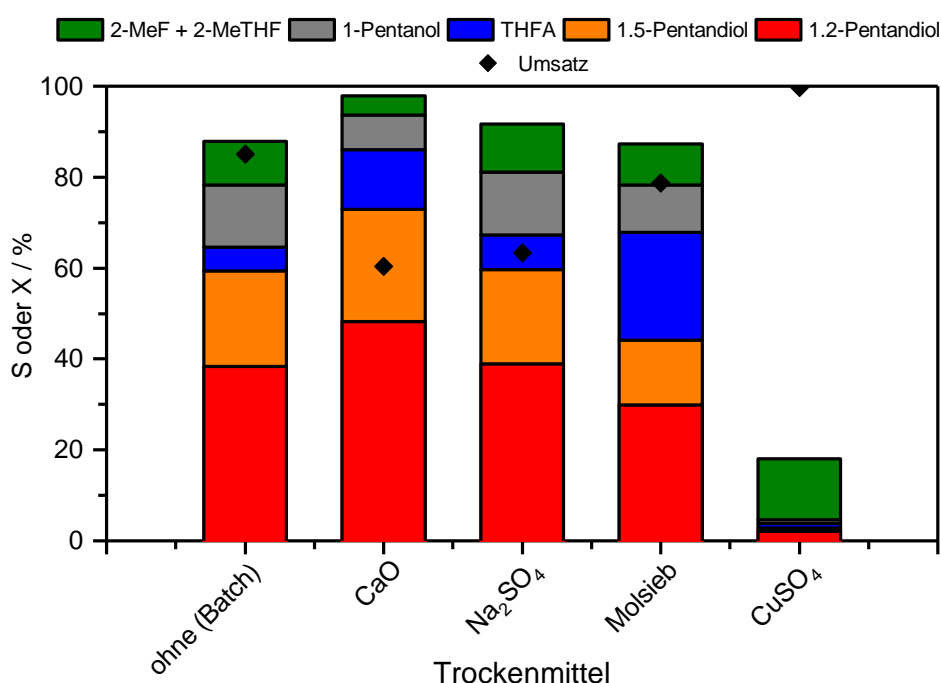


Abbildung 5.6 Einfluss unterschiedlicher Trockenmittel auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 10Cu/Li AlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Im Vergleich der Trockenmittel zeigt sich, dass einzig Calciumoxid einen positiven Effekt auf die Selektivität der Zielprodukte hat. Natriumsulfat zeigt nur geringe Unterschiede im Selektivitätsmuster. Beim Einsatz eines Molekularsiebs sinkt die Selektivität der Zielprodukte, da eine deutlich gesteigerte Bildung von Tetrahydrofurfurylalkohol beobachtet wird, was möglicherweise auf Verunreinigungen im Molekularsieb zurückgeführt werden könnte. Beim Einsatz des sauren Kupfersulfats kann zwar Vollumsatz erreicht werden, jedoch führt der Zusatz dieses Salzes zur Bildung von verschiedenen Lävulinsäureestern sowie oligomeren und

polymeren Verbindungen. In Abbildung 5.6 nicht gezeigt, ist das Trockenmittel Calciumchlorid, da der Katalysator in diesem Fall keine Aktivität mehr zeigte. Dies ist möglicherweise auf eine desaktivierende Wirkung von Chlorid-Ionen zurückzuführen. Der Selektivitätszuwachs bei Einsatz von Calciumoxid kann im Hinblick auf diese Experimente allerdings nicht zweifelsfrei auf den Trocknungseffekt zurückgeführt werden, wobei sich ein solcher Effekt nicht ausschließen lässt, da Calciumoxid als chemisches Trocknungsmittel eine im Vergleich zu Natriumsulfat höhere Trocknungsstärke aufweist, das die Trocknung durch Einlagerung des Wassers als Kristallwasser physikalisch durchführt.

Einsatz basischer Zusatzstoffe

Der positive Effekt von Calciumoxid kann jedoch auch durch seine basischen Eigenschaften hervorgerufen werden, weshalb ebenfalls verschiedene basische Metalloxide als Zusatz getestet wurden, deren Ergebnisse in Abbildung 5.7 gezeigt sind.

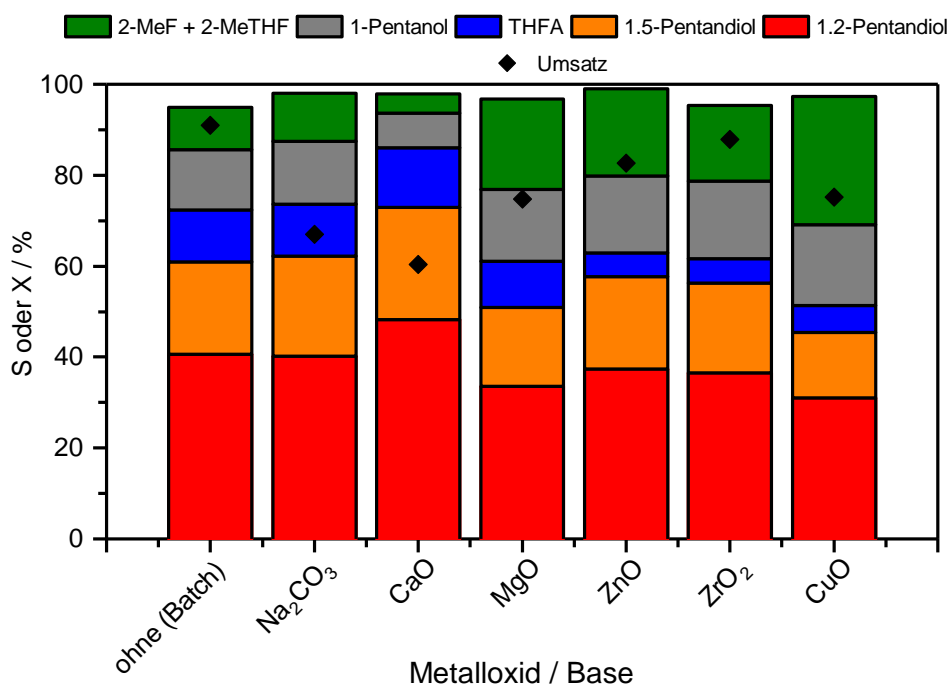


Abbildung 5.7 Einfluss unterschiedlicher basischer Metalloxid-Zusätze auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 20Cu/LiAlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Auch hier zeigt sich einzig bei Calciumoxid eine deutliche Steigerung der Selektivität zu den Zielprodukten. Der Zusatz von Natriumcarbonat hat kaum Auswirkungen auf das Selektivitätsmuster. Der Rest der getesteten basischen Metalloxide zeigt vor allem eine Zunahme bei der Bildung von 2-Methylfuran und 2-Methyltetrahydrofuran, welche bei

Calciumoxid sogar geringer ausfällt. Der Grund für die Selektivitätssteigerung lässt sich folglich nicht auf die basische Eigenschaft des Metalloxids zurückführen.

Einflüsse beim Einsatz von Calciumoxid

Um den Einfluss von Calciumoxid weiter zu untersuchen, wurde in einer Versuchsreihe die eingesetzte Calciumoxid-Menge variiert, deren Ergebnisse in Abbildung 5.8 gezeigt sind.

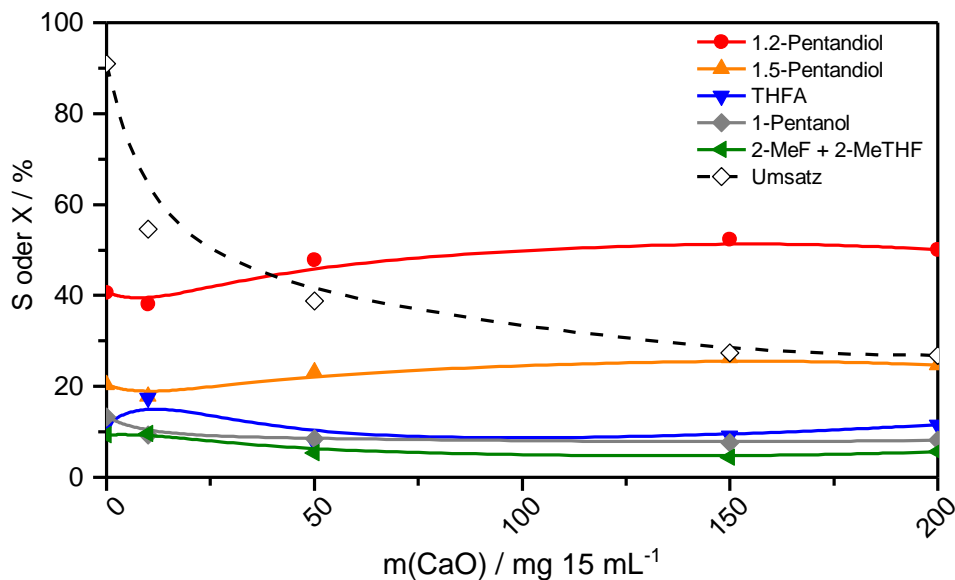


Abbildung 5.8 Einfluss der Variation der Calciumoxid-Menge auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 20Cu LiAlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 200 mg 10Cu/LiAlO₂, 20 h.

Mit steigender Calciumoxid-Zugabe steigen ebenfalls die Selektivitäten der gewünschten Pentandiole, bis sich diese ab ca. 150 mg nicht mehr deutlich ändern. Gleichzeitig nimmt aber auch der erreichte Umsatz und damit die Aktivität des Katalysators ab. Der Sättigungseffekt bei der Zugabe von Calciumoxid deutet wieder auf eine Trocknung des Reaktionsgemisches hin, jedoch lassen sich andere Gründe, wie ein promotierender Einfluss des Calciums auf das Kupfer oder den Träger, weiterhin nicht ausschließen. Calciumoxid zeigt nicht nur in Verbindung mit dem hier getesteten Lithium-Aluminium-Mischoxidträger einen positiven Effekt, sondern ebenfalls bei den anderen zuvor getesteten Trägermaterialien, worüber Tabelle 5.5 eine Übersicht gibt.

Tabelle 5.5 Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren mit und ohne Zugabe von Calciumoxid.

Katalysator	Zusatz	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF} + S _{2MeF} / %	S _{1-Pentanol} / %	C-Bilanz / %
10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5} (Oxalat-Methode)	-	87	6	36	20	14	14	90
	CaO 1:1	87	24	41	23	3	7	98
20Cu/Mg ₃ AlO _{4.5}	-	98	6	38	19	16	17	96
	CaO 1:1	57	12	45	25	6	8	96
10Cu/Al ₂ O ₃	-	99	5	34	13	20	14	86
	CaO 1:1	92	13	40	17	8	11	89
10Cu/MgO	-	80	9	37	19	5	13	83
	CaO 1:1	58	9	54	28	2	7	100
10Cu/LiAlO ₂	-	85	5	38	21	10	14	88
	CaO 1:1	68	10	55	26	3	6	100
20Cu/LiAlO ₂	-	91	12	41	20	11	13	97
	CaO 1:1	67	11	53	27	2	6	99

Reaktionsbedingungen: 80 bar Hz, 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 170°C, 20 h.

In diesem Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass in erster Linie die Selektivität zu 2-Methylfuran, 2-Methyltetrahydrofuran sowie 1-Pentanol verringert wird. Die per GC wiedergefundene Stoffmenge steigt zwar in den meisten Fällen bei der Zugabe von Calciumoxid, womit im Gegenzug die Bildung von oligomeren und polymeren Verbindungen geringer ist, jedoch tritt die höhere Selektivität ebenfalls bei einer annähernd gleichbleibenden Kohlenstoffbilanz auf. In den Versuchen mit Calciumoxid ist der Umsatz aufgrund der bereits zuvor beobachteten geringeren Aktivität des Katalysators deutlich niedriger. Langzeitversuche (Tabelle 5.6), in denen höhere Umsätze mit Calciumoxid erreicht wurden, zeigen jedoch, dass sich die Selektivitäten über die Reaktionszeit hinweg kaum ändern.

Tabelle 5.6 Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren mit und ohne Zugabe von Calciumoxid.

mKat / g	mCaO / g	t / h	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF} + S _{2MeF} / %	S _{1-Pentanol} / %
1	1	20	76	8	56	28	1	7
1	1	48	87	9	56	27	1	6
2	2	20	94	8	56	27	1	8

5.1.4 Wiederverwendbarkeit der Kupfer-Katalysatoren

Neben der Selektivität und Aktivität von Katalysatoren ist ebenfalls die Standzeit von Katalysatoren von großer Bedeutung im Hinblick auf eine technische Realisierung solcher Prozesse. Da aufgrund der niedrigen Aktivität der Kupferkatalysatoren kontinuierliche Prozesse hohe Verweilzeiten benötigen würden, wird in diesem Fall stattdessen die Abtrennung und Wiederverwendung von Kupferkatalysatoren in aufeinanderfolgenden Batch-Experimenten untersucht.

Oxidationsempfindlichkeit

Die Abtrennung der Katalysatoren bedingt in den durchgeführten Laborexperimenten den Kontakt der Katalysatoren mit Luft. Kupfer kann in Gegenwart von Sauerstoff leicht oxidieren. Selbst die Lagerung in einem verschlossenen Gefäß unter Argon oder im Argon-Fluss führt durch geringe Mengen an Sauerstoff zu einer Oxidation des Kupfers und zur Desaktivierung des Katalysators, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist.

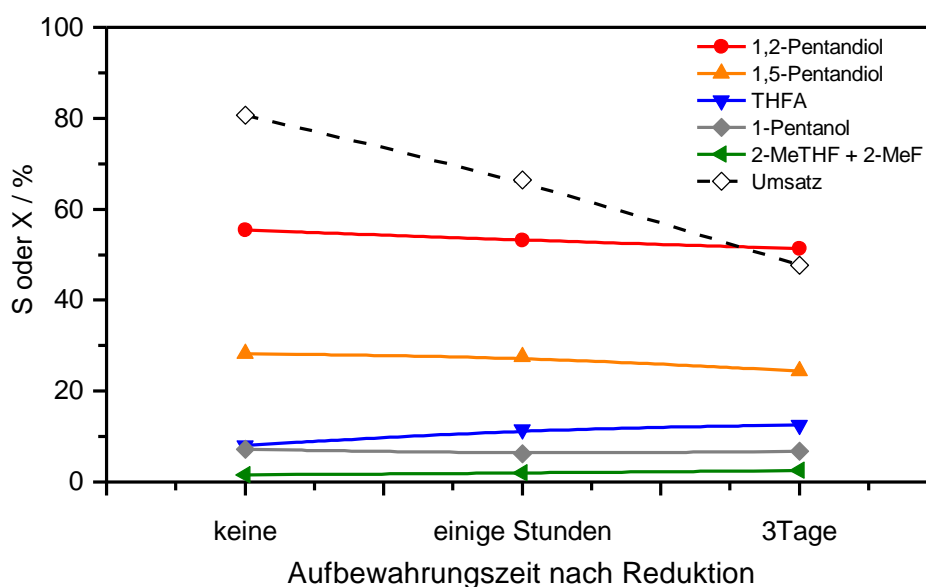


Abbildung 5.9 Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten zu den Hauptprodukten von der Aufbewahrungszeit des Katalysators nach der Reduktion. Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂, 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO₂, 200 mg CaO, 170°C.

Die Oxidation der Katalysatoroberfläche hat allerdings nur geringe Nachteile bei den Selektivitäten der Pentandiole. Der Oxidationsgrad ist abhängig von der Dauer des Luftkontakts. Der Anteil des oxidierten Kupfers in Abhängigkeit der Lagerungsdauer lässt sich mittels TPR-Messungen verfolgen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.10 dargestellt sind.

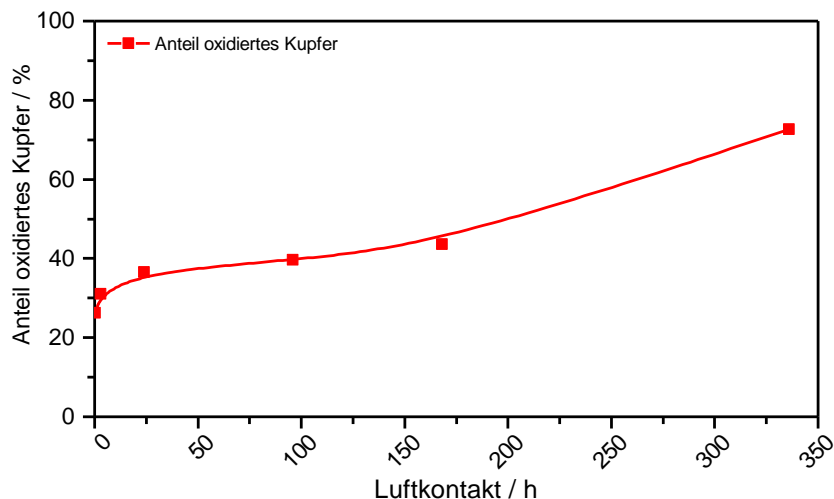


Abbildung 5.10 Mittels TPR-Messungen ermittelter zeitlicher Verlauf des Anteils an oxidiertem Kupfer bei Luftkontakt des Katalysators.

Demnach führt selbst ein kurzer Kontakt mit Luft zu einer deutlichen Oxidation des Katalysators. Um eine möglichst hohe Aktivität der Katalysatoren zu gewährleisten, sollte folglich unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet werden, was bei den verwendeten Versuchsanordnungen aber nicht möglich war. Um den Effekt durch Oxidation zu minimieren, wurde bei den Versuchen darauf geachtet, dass der Katalysator erst unmittelbar vor dessen Verwendung im Wasserstoffstrom reduziert wurde und der Luftkontakt so kurz wie möglich blieb.

Wiederverwendung und erneute Aktivierung der Katalysatoren

Die Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren wird im Gemisch mit Calciumoxid getestet, da sich mit diesem System die höchsten Selektivitäten in den Experimenten erreichen ließen. Calciumoxid und möglicherweise während der Reaktion gebildetes Calciumhydroxid, haben nur eine geringe Löslichkeit in Isopropanol, weshalb sie sich als Feststoffe zusammen mit dem Katalysator abtrennen lassen. Wird der Katalysator und Calciumoxid ohne weitere Nachbehandlung durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung getrennt und wieder eingesetzt, so ist eine starke Desaktivierung zu erkennen, wie in Tabelle 5.7 gezeigt ist.

Tabelle 5.7 Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei Wiederverwendung ohne gesonderte Nachbehandlung.

Versuch	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF} + S _{2MeF} / %	S _{1-Pentanol} / %
neu	48	13	51	24	3	7
1	21	24	51	20	2	3
2	17	28	46	18	4	3

Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO₂, 200 mg CaO, 170°C.

Die Selektivitäten zu 1,2-Pentandiol sind beim ersten Einsatz noch konstant, sinken jedoch schon beim zweiten Einsatz des Katalysators, wobei die Selektivität bezüglich 1,5-Pentandiol kontinuierlich absinkt. Der geringe Umsatz kann, wie im vorigen Kapitel beschrieben, durch den Luftkontakt des Katalysators beim Abtrennen von der Reaktionslösung hervorgerufen werden. Jedoch lassen sich oligomere und polymere Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche nicht ausschließen. Wie Tabelle 5.8 zeigt, kann auch eine erneute Reduktion im Wasserstoffstrom die Desaktivierung der Katalysatoren nicht verhindern, sondern führt sogar zu einer deutlicheren Abnahme der Selektivitäten zu den Zielprodukten.

Tabelle 5.8 Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei erneuter Reduktion des Katalysators vor der Wiederverwendung.

Versuch	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF} + S _{2MeF} / %	S _{1-Pentanol} / %
neu	81	8	55	28	2	7
1	49	14	48	22	3	9
2	39	17	42	19	4	10

Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO₂, 200 mg CaO, 170°C.

Um mögliche kohlenstoffhaltige Ablagerungen zu entfernen, wird der Katalysator testweise einer oxidativen Nachbehandlung bei zwei verschiedenen Temperaturen und einer anschließenden Reduktion bei 350°C im Wasserstoffstrom unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 5.9 gezeigt sind.

Tabelle 5.9 Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei vorheriger Kalzinierung und Reduktion des Katalysators vor der Wiederverwendung.

Versuch	TKalzinierung / °C	X / %	S _{THFA} / %	S _{12-PeD} / %	S _{15-PeD} / %	S _{2-MeTHF} + S _{2MeF} / %	S _{1-Pentanol} / %
neu	500	76	8	56	28	1	7
recycl.	500	70	5	40	24	2	13
neu	500	81	8	54	26	3	8
recycl.	600	87	7	50	27	4	11

Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO₂, 200 mg CaO, 170°C.

Mit Hilfe der oxidativen Nachbehandlung lässt sich eine deutliche Desaktivierung, wie in den vorherigen Versuchen beobachtet, verhindern. Liegt die Temperatur jedoch bei nur 500°C, sinken die beobachteten Selektivitäten vor allem bezüglich 1,2-Pentandiol. Erfolgt die Nachbehandlung jedoch bei 600°C in Luft, so bleiben die Selektivitäten auf einem hohen Wert. Ausgehend von einer thermogravimetrischen Messung der Katalystor-Zusatzstoff-Mischung nach der Reaktion lässt sich der Unterschied dieser beiden Temperaturen nicht auf das Verbrennen von Kohlenstoffresten oder die Umwandlung von Calciumhydroxid zu Calciumoxid erklären, da keine Gewichtsabnahme in diesem Bereich beobachtet wird. Die Umwandlung von Calciumhydroxid in Calciumoxid erfolgt bei ca. 400°C^[163] und ist in der Messkurve in Abbildung 7.3 im Anhang zu erkennen.

5.2 Umsetzung von Furfurylalkohol an Ruthenium-Katalysatoren

Die selektive Hydrierung und Hydrogenolyse von Furfurylalkohol zu Wertprodukten wie 1,2-, 1,5-Pentandiol oder Tetrahydrofurfurylalkohol ist besonders in wässriger Umgebung eine Herausforderung. Im Gegensatz zu petrochemischen Prozessen, bei denen meist unpolare Lösungsmittel zum Einsatz kommen, benötigen Prozesse auf Basis nachwachsender Rohstoffe durch den meist hohen Sauerstoffanteil der Moleküle häufig polare Lösungsmittel. Bei der Auswahl von Lösemittel müssen neben der Selektivität der Reaktion in diesem Medium verschiedene andere Aspekte wie Sicherheit, Toxizität für Menschen und Umwelt, Reinheit sowie technische Einschränkungen berücksichtigt werden.^[159] Der Einsatz von Wasser als Lösungsmittel erscheint unter diesen Aspekten sehr vorteilhaft und ist daher von großem Interesse. Ruthenium-Katalysatoren zeigen in Bezug auf sauerstoffhaltige Verbindungen eine hohe Aktivität besonders in wässrigen Medien, was sie für Umsetzungen von nachwachsenden Rohstoffen besonders interessant macht.^[74] Auch das Trägermaterial sollte in diesem Zusammenhang industriell erprobt und unter diesen Bedingungen stabil sein. Bei kommerziellen Ruthenium-Katalysatoren finden daher als Träger häufig Aluminiumoxid oder Kohlenstoff Anwendung, wobei wie Abbildung 5.11 zeigt, die Selektivitäten von kommerziellen Katalysatoren bei den beiden Trägermaterialien sich kaum unterscheiden. Zum Vergleich sind in dieser Abbildung ebenfalls die Ergebnisse von Adams et al.^[65] gezeigt, die zwar eine deutlich höhere 1,2-Pentandiol-Selektivität erreichen, aber gleichzeitig signifikant mehr Nebenprodukte gebildet werden, da die Selektivität zu Tetrahydrofurfurylalkohol deutlich geringer ist.

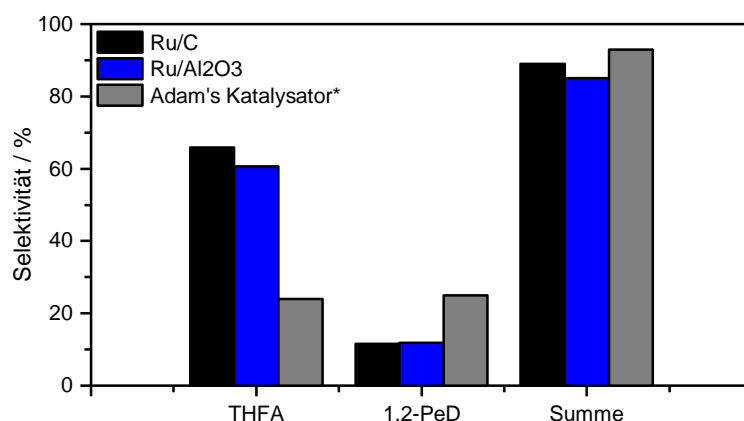


Abbildung 5.11 Vergleich der Selektivitäten zu den Hauptprodukten beim Einsatz von Kohlenstoff oder Aluminiumoxid als Träger in kommerziellen Rutheniumkatalysatoren (5 Ma.-% Ru). Reaktionsbedingungen: 130°C, 30 bar H₂, 0.51 mol L⁻¹ FA in H₂O, m_{Kat} = 125mg *Adams-Katalysator:^[65]

Im Hinblick auf die spätere Verwendung von Formkörpern liegt der Fokus dieses Kapitels auf Aluminiumoxid als Träger, da dieses Material eine deutlich höhere mechanische Stabilität aufweist und die Herstellung von Formkörpern wie Kugeln oder Zylindern technisch erprobt ist.

5.2.2 Sauerkatalysierte Nebenreaktionen

Bei der Reaktion in Wasser sind im Besonderen die sauerkatalysierten Nebenreaktionen zu 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on und Polyfurfurylalkohol präsent. Die nötigen Protonen können sowohl aus der Autoprotolyse des Wassers geliefert werden als auch durch saure Oberflächengruppen auf der Oberfläche des Trägers. Dies stellt einen der Nachteile der Verwendung von Aluminiumoxid dar, jedoch kann durch Umwandlung von γ - in die θ - oder α -Modifikation die Anzahl der sauren Zentren deutlich reduziert werden. Da die Autoprotolyse von Wasser durch hohe Temperaturen begünstigt wird, treten vor allem dann die sauerkatalysierten Nebenreaktionen auf. Furfurylalkohol lagert sich zu 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on um und reagiert dann in einer Folgereaktion weiter zu Cyclopentanol. Abbildung 5.13 zeigt den Konzentrations-Zeit-Verlauf, der für diese Folgereaktion gefunden wird. 4-Hydroxycyclopent-2-en-1-on fehlt in dieser Auftragsung, da es in den gaschromatographischen Analysen bislang nicht nachgewiesen werden konnte. Dies ist wahrscheinlich auf eine hohe Reaktivität zurückzuführen, sodass es bei seiner Bildung sehr schnell abreagiert und unter der Detektionsgrenze der GC-Analyse liegt.

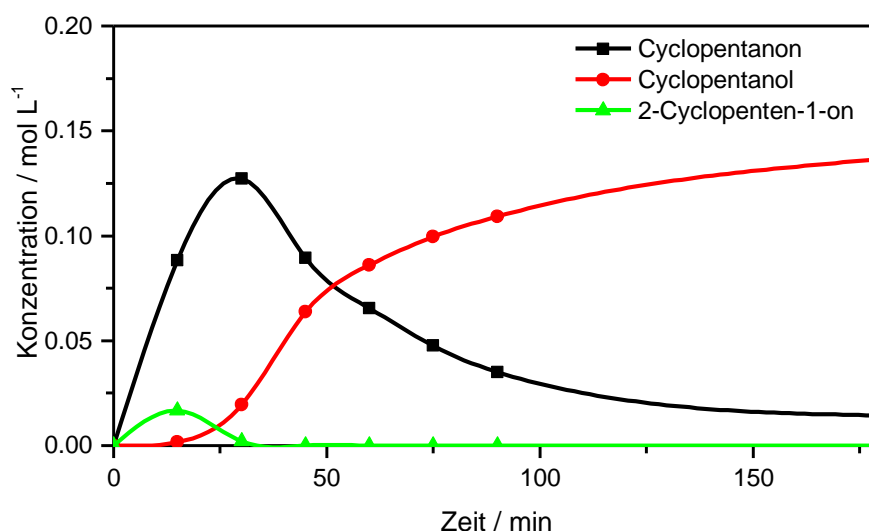


Abbildung 5.13 Auftragung der Konzentrationen der Zwischen- und Endprodukte der Folgereaktion von Furfurylalkohol zu Cyclopentanol gegen die Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 190°C, 125mg 5Ru/C, 0,51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Neben diesen per Gaschromatographie analysierbaren Nebenprodukten fällt auf, dass in vielen Experimenten nicht die gesamte Stoffmenge wiedergefunden wird. IR-Analysen der Gasphase zeigen nur geringe Anteile von Kohlenwasserstoffverbindungen in der Gasphase des Reaktors, sodass leichtflüchtige Komponenten diese Stoffbilanzlücke nicht vollständig schließen können. Furfurylalkohol kann jedoch unter den Reaktionsbedingungen mit sich selbst zu Oligomeren und Polymeren reagieren, die sehr viel höhere Siedepunkte aufweisen und daher in der GC-

Analyse aufgrund der fehlenden Verdampfbarkeit nicht detektiert werden. Polyfurfurylalkohol ist bis zu einem gewissen Anteil in Wasser löslich, kann jedoch bei größeren Mengen auch als Feststoff ausfallen. Nach dem Ausbau ist in einem solchen Fall meist ein gelblich bis rötlicher Belag auf den Wänden und Einbauten des Reaktors zu sehen, wie in Abbildung 5.14 exemplarisch für die ATR-Stahlsonde gezeigt ist. Diese Ablagerungen lassen sich als polymere Verbindungen des Furfurylalkohol identifizieren, da im direkten Vergleich der IR-Spektren der Ablagerungen zu gelöstem Furfurylalkohol, die charakteristischen Ring-Schwingungen des Furfurylalkohols sichtbar sind (siehe Abbildung 5.14). Das Verschwinden der für Wasser charakteristischen Streckschwingung bei 1630 cm^{-1} zeigt, dass es sich um nichtlösliche Ablagerungen direkt auf der Sonde handelt, da die Wechselwirkung der evaneszenten Wellen der IR-Strahlung nur in unmittelbarer Nähe zur Grenzfläche (max. ca. $5\mu\text{m}$) stattfindet.

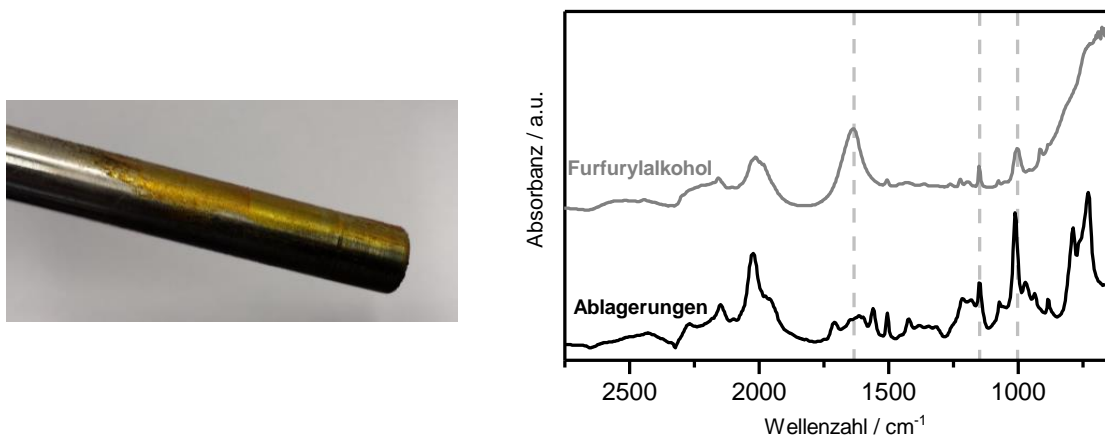


Abbildung 5.14 Links: Aufnahme einer aus dem Reaktor ausgebauten ATR-Stahlsonde mit gelbem bis rötlichem Belag. Rechts: IR-Spektrum der während der Reaktion gebildeten Ablagerungen im Vergleich mit einem Spektrum von in Wasser gelöstem Furfurylalkohol.

Mit Hilfe der ATR-IR-Sonde kann zudem gezeigt werden, dass diese Ablagerungen bereits unter Reaktionsbedingungen gebildet werden und sich an den Oberflächen ablagern. Abbildung 5.15 verdeutlicht diese kontinuierliche Bildung der Ablagerungen anhand der zeitlichen Entwicklung der IR-Spektren während der Reaktion. Zum Vergleich sind die IR-Spektren eines Versuchs gezeigt, der keine Bildung der Ablagerungen während der Reaktion zeigte. Gut erkennbar ist auch hier wieder, neben den anwachsenden Signalen des Furfurylalkohols, das Verschwinden der Streckschwingungsbande des Wassers bei 1630 cm^{-1} . Neben dem reinen Nachweis eignet sich diese Technik somit auch für die frühzeitige Detektion von polymeren Ablagerungen im Reaktor, was für prozess- oder sicherheitstechnische Anwendungen von Interesse ist. Mittels multivarianten Modellen ist zudem die Quantifizierung der gelösten Komponenten möglich. Damit lässt sich der Reaktionsverlauf sehr schnell per online-Analyse nachverfolgen.

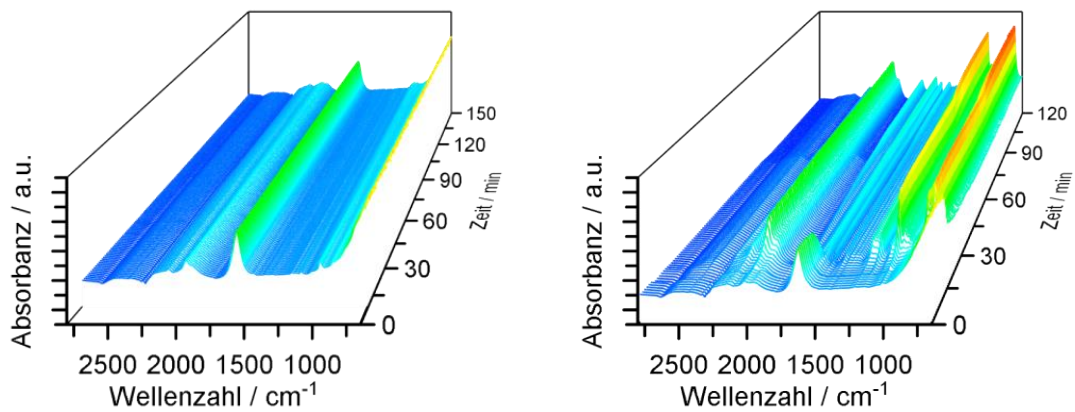


Abbildung 5.15 Links: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektrum während der Reaktion ohne Bildung von Ablagerungen im Reaktor. (Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 130°C, 125 mg 5Ru/C, 1.02 mol L⁻¹ FA in Wasser) Rechts: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektrum während der Reaktion bei Bildung von Ablagerungen im Reaktor. (Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 130°C, 125 mg 5Ru/Al₂O₃, 1.02 mol L⁻¹ FA in Wasser)

Durch Einsatz von Basen wie Natriumcarbonat lässt sich zwar die Protonenkonzentration in der Lösung stark verringern und so die Polymerisation von Furfurylalkohol deutlich verringern.^[73] Basische Zusätze wie Natriumcarbonat haben allerdings bei einer industriellen Realisierung Nachteile, da die Zielprodukte, im Vergleich zu Wasser, deutlich höhere Siedepunkte (Furfurylalkohol: 171 °C, Tetrahydrofurfurylalkohol: 178 °C, 1,2-Pentandiol: 209°C, 1,5-Pentandiol: 239 °C)^[164] aufweisen und somit die Salze bei der Aufarbeitung des Produktgemisches stören würden. Um trotz des Verzichts auf basische Zusätze hohe Selektivitäten der Zielprodukte bei gleichzeitig geringer Polymerbildung zu erreichen, ist eine Optimierung der Reaktionsparameter nötig. Die Protonenkonzentration ist, wie in Abbildung 5.16 gezeigt, in Wasser stark von der Temperatur abhängig, sodass diese einen starken Einfluss auf die Bildung von Nebenprodukten hat.

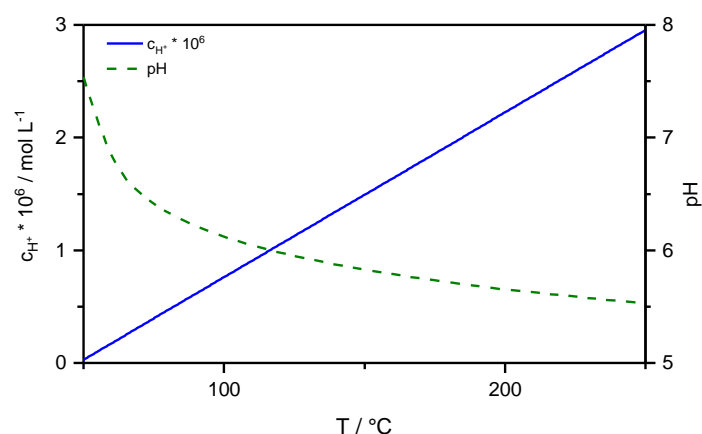


Abbildung 5.16 Temperaturabhängigkeit der Protonenkonzentration von Wasser und der zugehörige pH-Wert. Nach ^[75, 165]

Eine höhere Temperatur begünstigt die Hydrogenolyse und führt zu höheren 1,2-Pentandiol Selektivitäten, während die Selektivität von Tetrahydrofurfurylalkohol stetig absinkt (siehe Abbildung 5.17). Ab Temperaturen von über 160 °C sinkt ebenfalls die 1,2-Pentandiol-

Selektivität, da vor allem Polymerisations- und Isomerisierungs-Reaktionen zu Cyclopentanon-Derivaten in Konkurrenz treten.

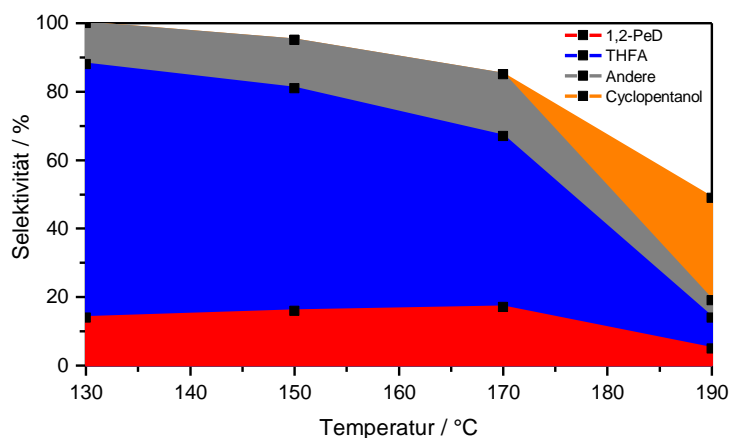


Abbildung 5.17 Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten zu den Hauptprodukten bei Vollumsatz. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 125 mg 5Ru/C, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Einen schwächeren Einfluss auf die Selektivität hat der Wasserstoffdruck gezeigt (siehe Tabellen im Anhang), der bei steigendem Druck die Hydrierung zu Tetrahydrofurfurylalkohol fördert und somit die Selektivitäten zu Gunsten hierzu verschiebt. Die Furfurylalkohol-Konzentration hat im Bereich bis etwa 10 Ma.-% (1.02 mol L⁻¹) kaum Einfluss auf die Selektivität bezüglich der Hauptprodukte. Höhere Konzentrationen begünstigen allerdings die Polymerisation von Furfurylalkohol, was zu einem höheren Risiko zur Bildung von Polymerablagerungen führt, welche sich wiederum negativ auf die restlichen Produktselektivitäten auswirken. Auf die Auswirkung der Reaktionsbedingungen wird im folgenden Kapitel nun näher eingegangen.

5.2.3 Einfluss der Reaktionsbedingungen

Wie das vorherige Kapitel zeigt, ist die Optimierung der Reaktion bezüglich der 1,2-Pentandiol-Selektivität ein Kompromiss zwischen den Prozessparametern Temperatur, Druck, Edukt- sowie Katalysator-Konzentration. Die getrennte Variation und Optimierung einzelner Faktoren in hochdimensionalen Parameterräumen nimmt viel Zeit in Anspruch und würde in diesem Fall eine große Zahl an Experimenten erfordern. Mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung (Design Expert, Stat-Ease) kann die Anzahl an nötigen Versuchen reduziert werden, da mehrere Einflussfaktoren gemeinsam variiert werden. Der Einfluss dieser Faktoren auf Zielgrößen wie Selektivität oder Aktivität kann mit Hilfe eines an den optimierten Versuchsplan angepassten Modells ermittelt werden. Abbildung 5.18 zeigt die Abhängigkeit der Selektivität zu 1,2-Pentandiol von Druck und Temperatur sowie den zugehörigen Paritätsplot auf Basis eines solchen Modells für einen kommerziellen Ruthenium-/Aluminiumoxid-Katalysator mit 5 Ma.-% Ruthenium.

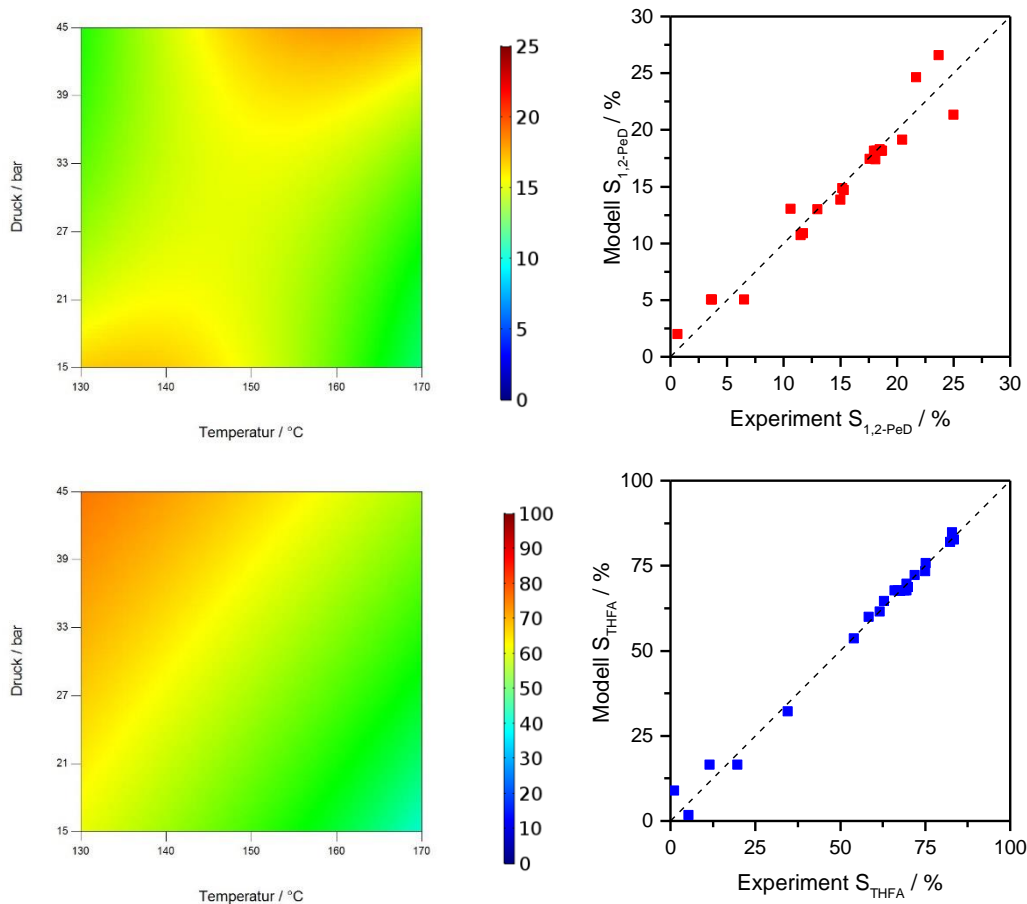


Abbildung 5.18 Selektivität zu 1,2-Pentandiol (oben) und in den GC-Analysen wiedergefundene Stoffmengen in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffdrucks (links) sowie zugehöriger Paritätsplots des Modells (rechts) bei 400 mg 5Ru/Al₂O₃_AA und 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Das Modell zeigt zwei Bereiche hoher Selektivität, die jeweils bei einer Kombination von niedrigem Druck und niedriger Temperatur bzw. hohem Druck und hoher Temperatur ergeben. Während bei niedrigen Wasserstoffdrücken und Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeiten gering sind, können hohe Temperaturen zu einer starken Polymerbildung führen, was sich in den GC-Analysen in Form von geringeren wiedergefundenen Stoffmengen widerspiegelt. Dies lässt sich allerdings ebenso über die Katalysator- und Edukt-Konzentration beeinflussen, wie Abbildung 5.19 zeigt, wobei sich dies auch auf die Selektivität zu 1,2-Pentandiol auswirkt.

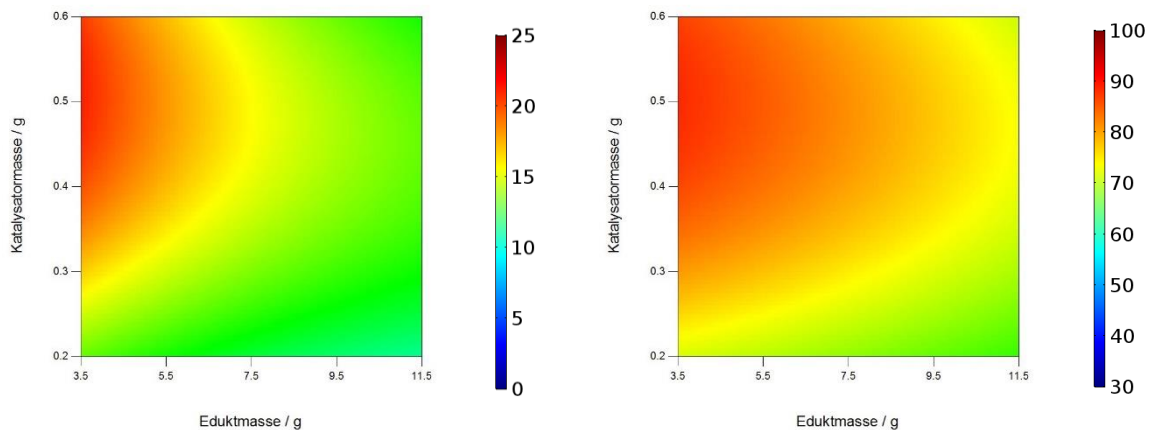


Abbildung 5.19 Selektivität zu 1,2-Pentandiol (links) und wiedergefundene Stoffmenge (rechts) in Abhängigkeit der Edukt- und Katalysatormasse bezogen auf 150mL Reaktionsvolumen bei 150°C und 30 bar H₂.

Die Auswahl der Reaktionsbedingungen stellt daher einen Kompromiss zwischen hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und damit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und dem Risiko der Bildung von Polymerablagerungen im Reaktor dar. Diese Polymerablagerungen führen nicht nur zu geringeren Zielprodukt-Selektivitäten, sondern erfordern auch eine aufwändige Reinigung des Reaktors und können zu einer starken Desaktivierung des Katalysators führen, die im folgenden Kapitel näher untersucht wird. Das Modell auf Basis des statistischen Versuchsplans kann die qualitativen Zusammenhänge gut wiedergeben, jedoch sind quantitative Aussagen mit Abweichungen behaftet, wie an weiteren Testexperimenten (siehe Abbildung 5.20) zu erkennen ist, die nicht in der Anpassung enthalten sind. In dieser Versuchsreihe fällt vor allem Versuch Nr.4 auf, der deutlich abweichende Ergebnisse liefert. Grund hierfür ist erneut die Bildung von Polymeren, die in diesem Fall durch hohe Temperaturen und niedrige Wasserstoffdrücke begünstigt wurden. Die Bildung von Polymeren und deren Ausfällen aus der Lösung ist bei höheren Temperaturen sehr sensitiv auf Temperaturänderungen, was durch die quadratische Grundform des zugrundeliegenden Modells nicht mit ausreichender Genauigkeit beschrieben werden kann. Um die Anpassung in diesem Bereich zu verbessern, wäre eine deutlich gesteigerte Dichte an experimentellen Daten und möglicherweise eine Erhöhung der Ordnung oder Transformation der Zielgrößen nötig. Werden moderatere Bedingungen gewählt, so zeigen die Paritätsplots zwar immer noch Abweichungen, jedoch wird der qualitative Trend der Zielgrößen wiedergegeben.

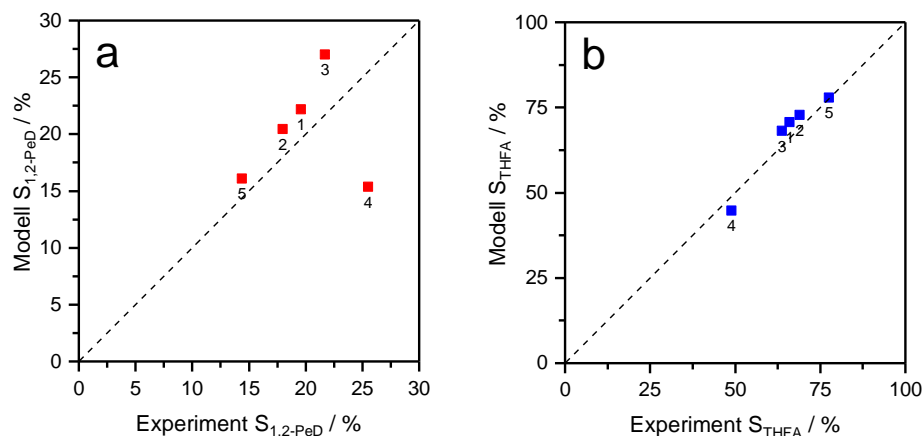
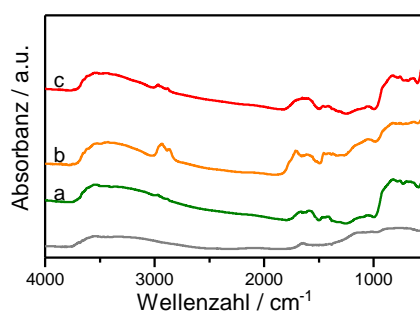


Abbildung 5.20 Vergleich der experimentell ermittelten Selektivitäten zu 1,2-Pentandiol (a) bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol (b) mit den vom Modell vorhergesagten Selektivitäten. Die Reaktionsbedingungen zu den Versuchen sind im Anhang angegeben.

5.2.4 Wiederverwendbarkeit und Desaktivierung

Ruthenium-Katalysatoren weisen eine hohe Stabilität in wässrigen Medien, selbst unter höheren Temperaturen, auf. In den vorangegangenen Experimenten hat sich allerdings vor allem die Bildung von Ablagerungen aus polymerem Furfurylalkohol als problematisch erwiesen. Wie bereits zuvor gezeigt, können Polymere unter ungünstigen Bedingungen in hohem Maße entstehen und bei Erreichen der Löslichkeit auch als Feststoff ausfallen. Hronec et al.^[82] beobachteten bei der Hydrierung von Cyclopentanon zu Cyclopentanol eine Beeinflussung des Katalysators durch Furfurylalkoholpolymere.^[82] Auch bei dem hier angewendeten Reaktionssystem lassen sich mittels DRIFT-Spektroskopie auf den Katalysatoroberflächen nach der Reaktion Kohlenwasserstoffverbindungen nachweisen. Die in Abbildung 5.21 gezeigten DRIFT-Spektren weisen abhängig von den Reaktionsbedingungen unterschiedlich starke Banden in den für C-H-Schwingungen charakteristischen Wellenzahlbereichen (ca. 2900 cm^{-1}) auf.



#	T / °C	p _{H₂} / bar	C _{FA} / mol L ⁻¹	m _{cat} / g L ⁻¹	ΣC _{GC}	r _{12PeD} / μmol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹
a	150	30	0.50	2.66	87%	12.9
b	160	30	0.78	1.33	58%	10.9
c	170	37.5	0.24	4.00	89%	18.9

Abbildung 5.21 DRIFT-Spektren von Ausbauproben des Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysators, der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen betrieben wurde. In grau gezeigt ist der frische Katalysator als Referenz.

Nach der Reaktion kann mittels CO-Chemisorption auch eine Abnahme der zugänglichen Ruthenium-Oberfläche beobachtet werden, wie in Tabelle 5.10 gezeigt ist. Dies kann ein Indiz für mögliche Polymerablagerungen, allerdings ebenfalls auf ein mögliches Sintern der Rutheniumpartikel zurückzuführen sein, das hier nicht näher untersucht wurde.

Tabelle 5.10 Ergebnisse von CO-Chemisorptionsmessungen von Ausbauproben eines Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysators, der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet wurde.

#	T / °C	p _{H₂} / bar	c _{FA} / mol L ⁻¹	m _{cat} / g L ⁻¹	D / %	A _{Ru} / m ² g ⁻¹
1	-	-	-	-	24.7	95.8
2	165	20	0.51	0.5	19.3	74.9
3	170	37.5	0.24	0.6	14.6	56.7

Werden die Katalysatoren nach der Abtrennung durch Zentrifugation und Trocknung wieder eingesetzt, so werden bei höheren Temperaturen fast ausschließlich sauer katalysierte Produkte gebildet (siehe Abbildung 5.22), was auf eine starke Desaktivierung der Katalysatoren hindeutet. Bei geringeren Temperaturen tritt dieser Effekt in schwächerer Form ebenfalls auf, sodass die Bildung von polymeren Ablagerungen mit hoher Wahrscheinlichkeit der Grund für die Desaktivierung ist. Furfurylalkohol bildet schwerlösliche Huminstoffe,^[16] die wahrscheinlich ebenso wie Furfurylalkohol empfindlich gegenüber Luft sind.

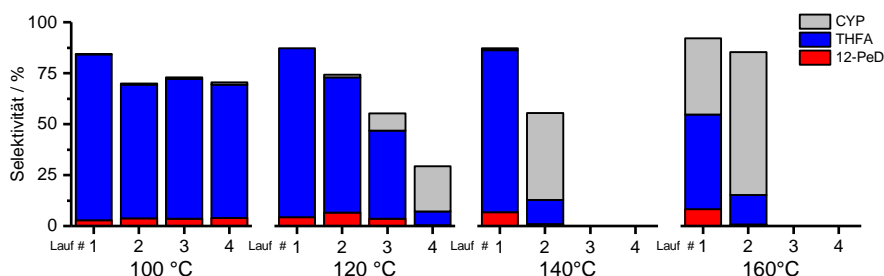


Abbildung 5.22 Selektivität zu den Haupt- und Nebenprodukten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für frische Katalysatoren sowie beim wiedereingesetzten Katalysator nach Abzentrifugieren und Trocknung. Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 40bar H₂, 40mg 5Ru/Al₂O₃_AA, 15 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 4.5 h.

Wird das Edukt unter Reaktionsbedingungen satzweise in die Lösung dosiert, so zeigt sich eine nahezu unveränderte Aktivität des Katalysators. Auch die Selektivitäten (siehe Abbildung 5.23) bleiben nahezu konstant, wobei erst nach dem vierten Dosieren eine deutliche Verringerung der Selektivität zu Tetrahydrofurfurylalkohol zu beobachten ist, während die Selektivität zu 1,2-Pentandiol leicht ansteigt. Die Desaktivierung des Katalysators kann somit durch die Vermeidung des Luftkontaktes deutlich verringert werden, jedoch lässt sich nicht die Bildung von polymeren Ablagerungen verhindern, die eine langsame Desaktivierung bewirken. Diese Ablagerungen müssen daher beispielsweise durch Abbrennen vom Katalysator entfernt werden.

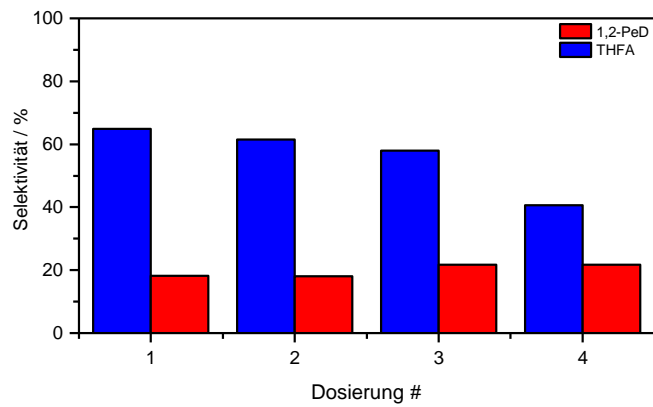


Abbildung 5.23 Selektivität zu den Hauptprodukten während dem satzweisen Nachdosieren von Furfurylalkohol bei Erreichen von Vollumsatz. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 400 mg 5Ru/Al₂O₃_AA, 150°C, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

5.2.5 Modellierung der intrinsischen Kinetik

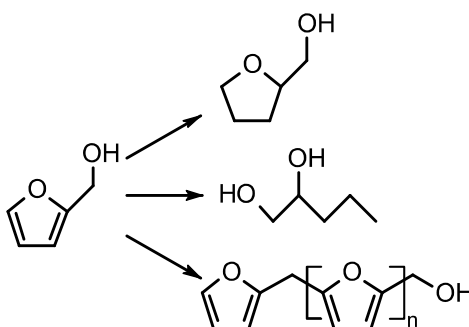
Für die Modellierung chemischer Reaktoren wie dem Rieselbettreaktor wird die intrinsische Kinetik benötigt, die an dieser Stelle im Batch-Reaktor bestimmt wird. Zur Vermeidung von Stofftransporteffekten ist hier die Verwendung von pulverförmigen Katalysatoren zweckmäßig. Um die Übertragbarkeit zu gewährleisten, wurde das Formkörper-Trägermaterial, welches auch in den später folgenden Rieselbettreaktor-Experimenten als Basis dient, zerkleinert, die gewünschte Korngrößenfraktion ausgesiebt und mittels der Incipient-Wetness-Methode mit Ruthenium beladen (Details siehe Experimententeil). Tabelle 5.11 gibt eine Übersicht über die charakterisierten Katalysatoreigenschaften.

Tabelle 5.11 Charakterisierungsergebnisse des für die kinetischen Experimente verwendeten pulverförmigen Ruthenium-Katalysators.

Eigenschaft	Wert	Bestimmungsmethode
Ruthenium-Beladung	1.2 Gew.-% Ruthenium	ICP-OES
Dispersität	115% ^a	CO-Chemisorption
Kristalline Phasen	θ -Al ₂ O ₃ Mischung	Röntgenpulverdiffraktometrie
Oberfläche	83 m ² g ⁻¹	N ₂ -Physisorption (BET)
Porenvolumen	0.26 cm ³ g ⁻¹	N ₂ -Physisorption (BJH)
Acide Zentren	0.015 mmol g ⁻¹	NH ₃ -Desorption

^a Die Bestimmung der Dispersität nimmt ein Verhältnis CO zu Ru von 1:1 an, bei kleinen Partikeln kann dies abweichen und zu scheinbaren Dispersitäten von über 100% führen.

Für die kinetische Modellierung wird im Folgenden ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk angenommen, das als Produkte nur die Hauptkomponenten Tetrahydrofurfurylalkohol, 1,2-Pentandiol und Furfurylalkohol-Polymer beinhaltet. Das vereinfachte Netzwerk ist in Schema 5.1 gezeigt.



Schema 5.1 Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die Modellierung der Kinetik der Umsetzung von Furfurylalkohol an Rutheniumkatalysatoren. Bei der Bildung von Polyfurfurylalkohol werden die darin gebundenen Furfurylalkoholeinheiten gezählt um eine geschlossene Kohlenstoffbilanz zu gewährleisten.

Einfluss von Stofftransporteffekten

Eine heterogen katalysierte Mehrphasenreaktion, wie die Hydrierung bzw. Hydrogenolyse von Furfurylalkohol, kann in verschiedenen Schritten durch Stofftransportprozesse beeinflusst werden. Um sicherzustellen, dass die intrinsische, nicht stofftransportkontrollierte Kinetik in den Experimenten bestimmt wird, wird an dieser Stelle die Reaktion unter typischen Reaktionsbedingungen auf Stofftransportlimitierung hin untersucht.

Zur Überprüfung, ob der Stoffübergang von Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Flüssigphase limitierend für die Kinetik wirkt, wird die Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Katalysatorkonzentration als auch der Rührerdrehzahl untersucht. Durch Erhöhung der Rührerdrehzahl vergrößert sich die Stoffübergangsfläche, weshalb der Stoffübergang schneller wird. Bei der in Abbildung 5.24 gezeigten Variation der Rührerdrehzahl ist ab einer Rührerdrehzahl von 1000 Umdrehungen pro Minute keine signifikante Beeinflussung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit mehr zu erkennen. Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint leicht abzunehmen, was durch die Ausbildung einer Rührtrombe verursacht werden könnte, die zu einer schlechteren Durchmischung führt. Dieser Effekt ist allerdings im Bereich der Standardabweichung der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten, weshalb auf den Einsatz von weiteren Strömungsbrechern verzichtet wurde, die das Risiko von Toträumen vergrößert hätten. Für die weiteren Experimente wird eine Rührerdrehzahl von 1300 Umdrehungen pro Minute gewählt.

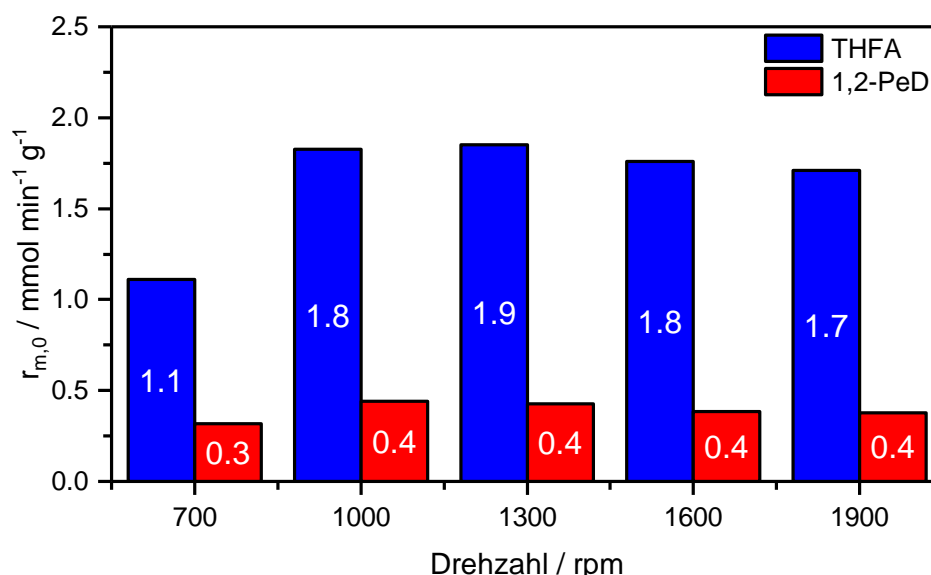


Abbildung 5.24 Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Rührerdrehzahl. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C.

Ein weiterer Test auf einen Einfluss des Stoffübergangs zwischen Gas und Flüssigphase stellt die Variation der Katalysatormenge dar. Wie in Abbildung 5.25 gezeigt, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, was auf die Abwesenheit von Stoffübergangseffekten hindeutet, die bei steigenden Katalysatorkonzentrationen sonst eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben würde.

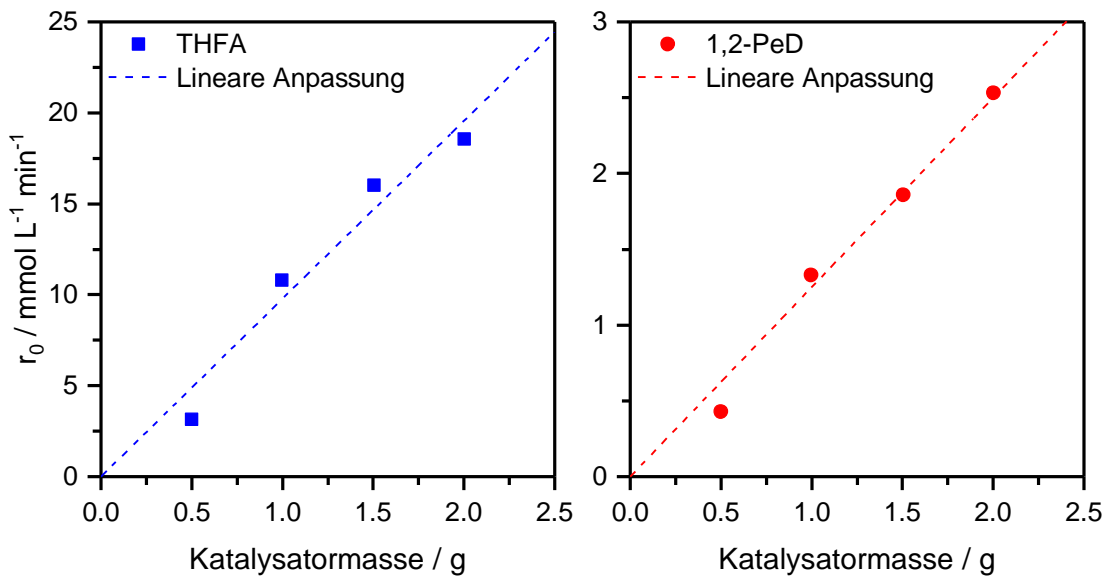


Abbildung 5.25 Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 130 °C 1300rpm.

Neben der Limitierung durch den Stoffübergang kann auch die Diffusion der Edukte in der flüssigen Phase hin zur Außenfläche des Katalysatorkorns die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen (äußerer Stofftransport). Die Variation der Rührerdrehzahl hat in diesem Fall nur einen geringen Einfluss, da bei pulverförmigen Katalysatoren die Partikel in der Strömung mitgerissen werden und die Relativgeschwindigkeit der Partikel zur Flüssigphase nur gering beeinflusst wird. Die Dicke der durch Filmdiffusion bestimmten Schicht kann so nur unzureichend variiert werden. Eine Limitierung kann aber durch die Variation der Partikelgröße untersucht werden, was neben dem Einfluss der Filmdiffusion ebenfalls den Einfluss der Porendiffusion erfasst. Wie in Abbildung 5.26 zu erkennen ist, hat auch der Durchmesser der Partikel innerhalb des untersuchten Bereichs keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass auch hier kein Hinweis auf Stofftransportlimitierung gefunden wird. Die Versuche werden im Folgenden mit einer Korngrößenfraktion von 50 bis 90 μm durchgeführt.

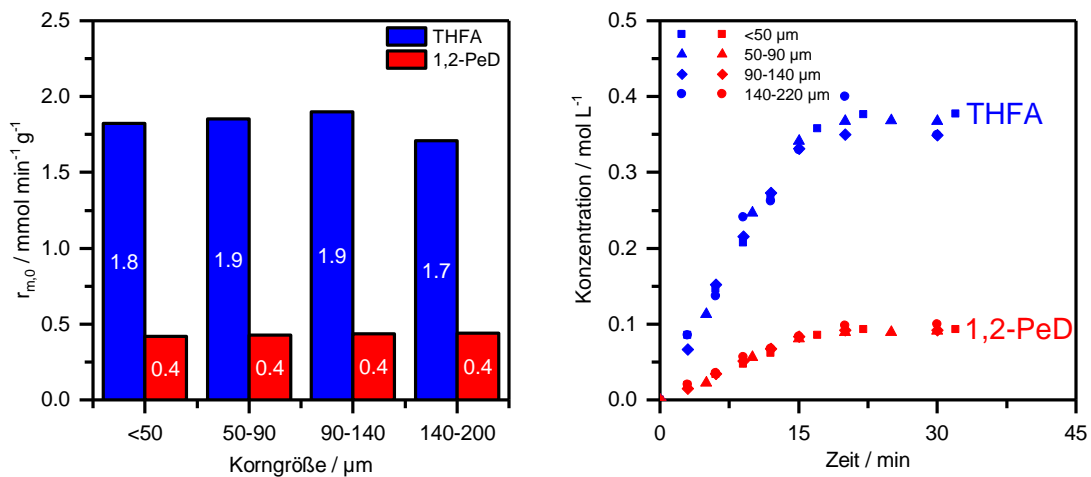


Abbildung 5.26 Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Partikelgröße des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen keine Hinweise darauf, dass die Reaktion unter den gewählten Bedingungen von Stofftransportprozessen beeinflusst wird.

Potenzansatz

Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik der Hydrogenolyse und Hydrierung von Furfurylalkohol stellt der in (5.1) und (5.2) gezeigte Potenzansatz dar.

$$r_{HYD} = k_{HYD} \cdot c_{FA}^{n_{FA,HYD}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,HYD}} \quad (5.1)$$

$$r_{HYG} = k_{HYG} \cdot c_{FA}^{n_{FA,HYG}} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,HYG}} \quad (5.2)$$

Die Exponenten des Wasserstoffdrucks sowie Arrhenius-Parameter der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich durch getrennte Variation von Druck und Temperatur bestimmen. Wie die Variation der Furfurylalkohol-Konzentration in Abbildung 5.27 zeigt, hat diese in einem mittleren Konzentrationsbereich ab etwa 0.25 bis 0.75 mol L⁻¹ kaum Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was einer Reaktionsordnung von 0 entsprechen würde. Erst bei kleineren Konzentrationen weicht die Reaktionsgeschwindigkeit ab, sodass sich hier die Reaktionsordnung ändert. Die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen ist wahrscheinlich auf die Desaktivierung des Katalysators durch abgelagerte Polymere zurückzuführen, weshalb diese hohen Konzentrationsbereiche nicht in die kinetische Anpassung miteinbezogen werden.

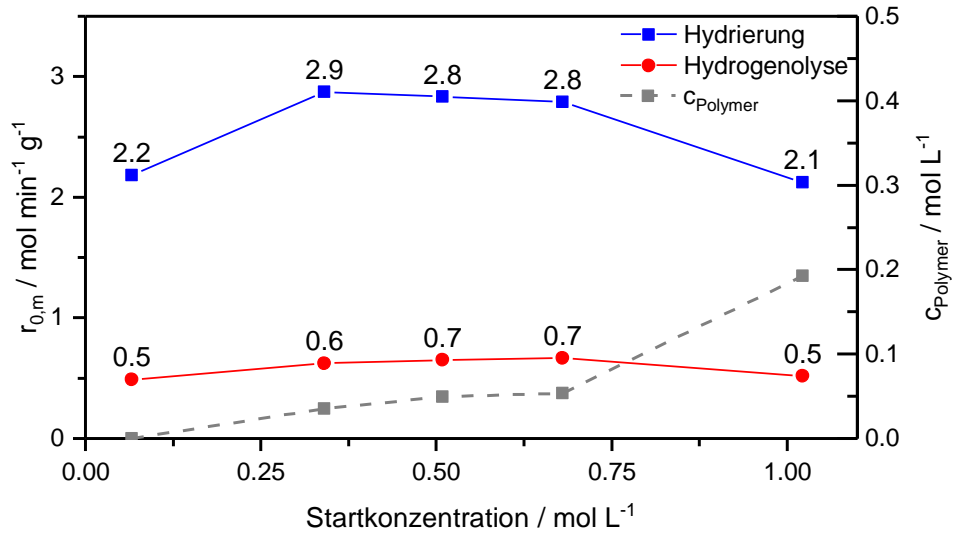


Abbildung 5.27 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Startkonzentration an Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 °C, 1300 rpm. Zum Vergleich ist zusätzlich die Polymerkonzentration (Bilanzlücke) nach Erreichen des Vollumsatzes gezeigt.

Für die Ermittlung von Startwerten für die weitere Anpassung werden die Konzentrations-Zeit-Verläufe getrennt an ein vereinfachtes Potenzmodell angepasst, mit dem die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten berechnet werden. Das Modell enthält nur die Abhängigkeit der Furfurylalkohol-Konzentration, deren Exponenten innerhalb der Temperatur- bzw. Druckvariation gekoppelt angepasst werden.

$$r_i = k_i \cdot c_{FA}^{n_{FA,j}} \quad (5.3)$$

Im kinetischen Ansatz der Polymerisation wird an dieser Stelle vereinfachend eine 2. Ordnung bezüglich der Furfurylalkohol-Konzentration angenommen, diese wird bei der Anpassung des Modells in Presto Kinetics später jedoch ebenfalls angepasst.

$$r_{POLY} = k_{POLY} \cdot c_{FA}^2 \quad (5.4)$$

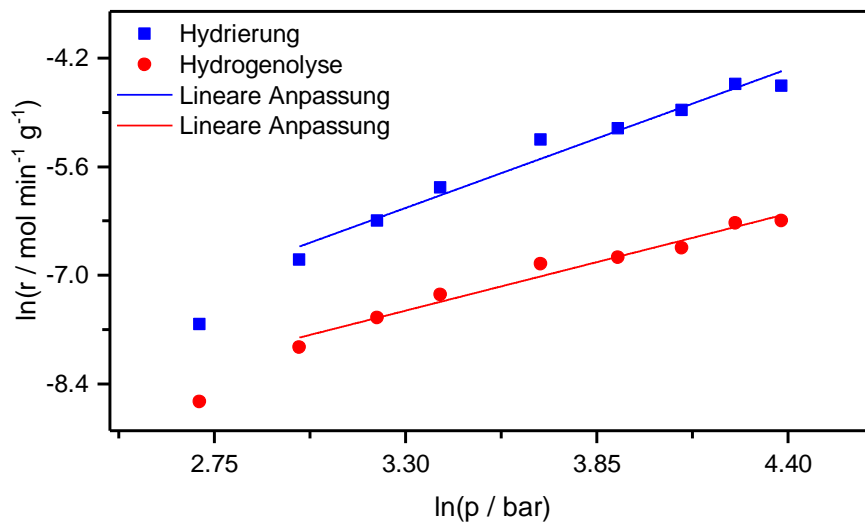
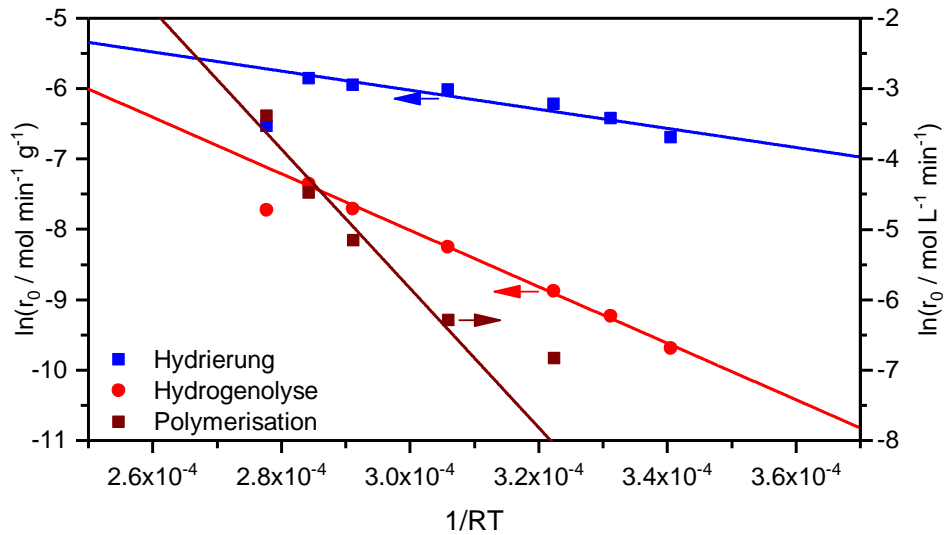


Abbildung 5.28 Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen Temperatur bzw. Wasserstoffdruck.

Wie in Abbildung 5.28 zu erkennen ist, ergeben sich bei der logarithmischen Auftragung der Temperatur und des Wasserstoffdrucks lineare Abhängigkeiten. Aus der linearen Anpassung ergeben sich die in Tabelle 5.12 gezeigten Startwerte für die weiteren Anpassungen.

Tabelle 5.12 Mittels linearer Anpassung ermittelte Startwerte des Potensatzes.

Parameter	Wert	Fehler	Einheit
$E_{A,HYD}$	13576	1919	$J mol^{-1}$
$E_{A,HYG}$	40142	922	$J mol^{-1}$
$E_{A,POLY}$	98927	13261	$J mol^{-1}$
$n_{H_2,HYD}$	1.63	0.11	—
$n_{H_2,HYG}$	1.14	0.08	—

Das Potenzansatz-Modell wird ebenfalls in Presto Kinetics implementiert, um eine globale Anpassung aller Parameter an die experimentellen Daten durchzuführen. Bei der Auswahl der Experimente für die Anpassung wurde auf eine geringe Polymerbildung geachtet, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch Polymerablagerungen zu vermeiden. Als Ausgangspunkt dienen die zuvor bestimmten Parameterwerte. Der Potenzansatz zur Beschreibung der Polymerisationsreaktion wird in diesem Fall um eine variable Reaktionsordnung bezüglich der Furfurylalkohol-Konzentration erweitert. Um die Anpassung des Modells hinsichtlich der Hauptkomponenten anzugleichen, wird 1,2-Pentandiol mit einem Gewichtungsfaktor von 10 versehen, um dessen geringere Konzentration zu berücksichtigen.

$$r_{POLY} = k_{POLY} \cdot c_{FA}^{n_{FA,Poly}} \quad (5.5)$$

Der Paritätsplot des in Presto Kinetics angepassten Modells ist in Abbildung 5.29 dargestellt.

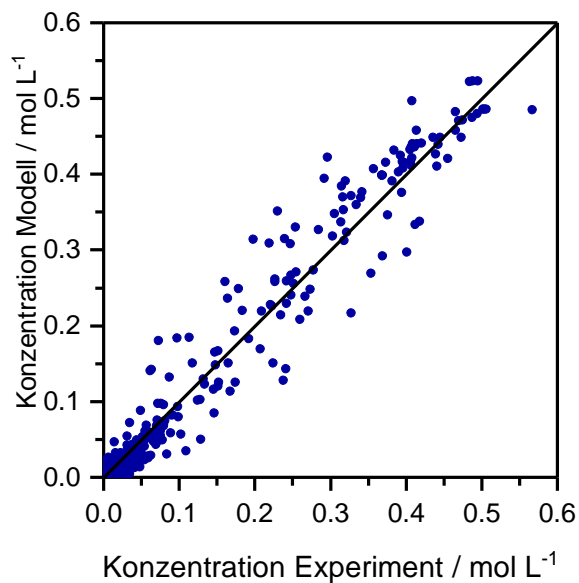


Abbildung 5.29 Paritätsplot der Anpassung des Potenzansatzes an die experimentellen Daten.

Die folgende Tabelle 5.13 gibt eine Übersicht über die Werte sowie Konfidenzintervalle der angepassten Parameter.

Tabelle 5.13 Mittels Presto Kinetics angepasste Parameter des Potenzansatzes an die experimentellen Daten.

Parameter	Wert	Konfidenzintervall	Einheit
$k_{Polymer}$	4.06E+08	2.17E+07	$mol^{1-n_{FA,Poly}} L^{n_{FA,Poly}-1} s^{-1}$
$E_{A,Polymer}$	9.42E+04	1.37E+03	$J mol^{-1}$
k_{Hyd}	1.45E-05	1.28E-06	$mol^{1-n_{FA,Hyd}} s^{-1} g^{-1} L^{n_{FA,Hyd}} bar^{-n_{H_2,Hyd}}$
$E_{A,Hyd}$	1.38E+04	5.54E+02	$J mol^{-1}$
k_{Hyg}	2.31E-02	1.73E-03	$mol^{1-n_{FA,Hyg}} s^{-1} g^{-1} L^{n_{FA,Hyg}} bar^{-n_{H_2,Hyg}}$
$E_{A,Hyg}$	3.88E+04	5.41E+02	$J mol^{-1}$
$n_{FA,Poly}$	2.55	0.22	–
$n_{FA,Hyd}$	0.53	0.03	–
$n_{FA,Hyg}$	0.33	0.02	–
$n_{H_2,Hyd}$	1.64	0.04	–
$n_{H_2,Hyg}$	0.98	0.05	–

In einem kinetischen Modell haben idealerweise die in der Parameterschätzung ermittelten kinetischen Konstanten eine geringe Standardabweichung und eine geringe Korrelation untereinander.^[166] Die Standardabweichung im vorliegenden Modell ist bei allen Parametern mindestens eine Größenordnung kleiner im Vergleich zu seinem Wert, sodass hier ein robustes Modell zu erwarten ist. Die Korrelation der kinetischen Parameter lässt sich über die Korrelationsmatrix beurteilen, die im Anhang für die kinetischen Modelle angegeben ist. Die darin enthaltenen binären Korrelationskoeffizienten sind ein Maß für den linearen Zusammenhang dieser Größen und können Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Ein Wert nahe 0 zeigt eine schwache Korrelation der Parameter an, während Werte um 1 starke Korrelationen zeigen. Modellbedingt besteht eine starke Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und dem präexponentiellen Faktor, da diese im Arrhenius-Ansatz miteinander verknüpft sind. Insgesamt korrelieren in diesem Modell die Parameter aber nur relativ gering miteinander, was auch an dieser Stelle auf ein robustes Modell hinweist.

Mit dem Potenzansatz steht aus mathematischer Sicht somit ein einfaches Modell zur Verfügung, welches den Konzentrations-Zeit-Verlauf in ausreichender Qualität beschreiben kann. Aus physikalisch/chemischer Sicht fällt in den Werten der vergleichsweise geringe Wert der Aktivierungsenergie der Hydrierungsreaktion auf. Die Ursache hierfür können temperaturabhängige Effekte wie die Wasserstofflöslichkeit in Wasser sein, die in den hier verwendeten Kinetik-Modellen im Arrheniusansatz gemeinsam erfasst werden und daher nur eine scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Allerdings fällt bei genauerer Betrachtung der Konzentrations-Zeit-Verläufe ebenfalls auf, dass mit dem einfachen Potenzansatz nicht die zu geringen Furfurylalkohol-Konzentrationen hin abweichende Reaktionsordnung beschrieben werden kann und so systematische Abweichungen

in den Verläufen beobachtet werden. Um die Anpassung weiter zu verbessern, wird im Folgenden die Erweiterung der Kinetik auf einen Hougen-Watson-Ansatz vorgenommen.

Hougen-Watson-Modelle

Da im Potenzansatz eine über den Konzentrationsbereich unveränderliche Reaktionsordnung bezüglich Furfurylalkohol angenommen wird, die Variation der Furfurylalkohol-Konzentration sowie der zeitliche Konzentrationsverlauf aber auf eine, bei geringen Konzentrationen, wechselnde Reaktionsordnung hindeuten, wurde das Modell hin zu Hougen-Watson-Ansätzen erweitert. In diesem Modell wird statt der Furfurylalkohol-Konzentration der Belegungsgrad der aktiven Zentren mit Furfurylalkohol verwendet. Neben der Adsorption von Furfurylalkohol lässt sich ebenfalls die Adsorption der Produkte, insbesondere des Furfurylalkohol-Polymers berücksichtigen. Neben dem in (5.6) und (5.7) gezeigten Modell, das die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigte, wurden ebenfalls eine Reihe anderer Hougen-Watson-Ansätze getestet.^[167]

$$r_{HYD} = \frac{k_{Hyd} \cdot K_{FA} \cdot c_{FA} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,Hyd}}}{1 + K_{FA} \cdot c_{FA} + K_{Poly} \cdot c_{Poly}} \quad (5.6)$$

$$r_{HYG} = \frac{k_{Hyg} \cdot K_{FA} \cdot c_{FA} \cdot p_{H_2}^{n_{H_2,Hyg}}}{1 + K_{FA} \cdot c_{FA} + K_{Poly} \cdot c_{Poly}} \quad (5.7)$$

$$r_{POLY} = k_{POLY} \cdot c_{FA}^{n_{FA,Poly}} \quad (5.8)$$

Wie in Abbildung 5.30 am Paritätsplot zu erkennen ist, lässt sich mit dem gewählten Hougen-Watson-Modell eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation finden. Tabelle 5.14 zeigt die bei der Anpassung ermittelten Modellparameter sowie die zugehörigen Konfidenzintervalle. Auch hier liegen die Standardabweichungen wieder mindestens eine bis zwei Größenordnungen unter dem ermittelten Wert, sodass die Anpassung an dieses Modell verlässliche Werte liefert. Die gefundenen Korrelationen zwischen präexponentiellen Faktoren und Adsorptionskonstanten bzw. Reaktionsordnungen (siehe Korrelationsmatrix im Anhang) ergeben sich hier modellbedingt aus der Korrelation innerhalb der mathematischen Ansätze. Die meisten der ermittelten Werte liegen in der physikochemisch richtigen Größenordnung, sodass hier von einem physikalisch konsistenten Modell ausgegangen werden kann. Einzig die vergleichsweise geringe scheinbare Aktivierungsenergie taucht auch hier wieder auf, was auf die zuvor genannten Effekte zurückzuführen sein könnte.

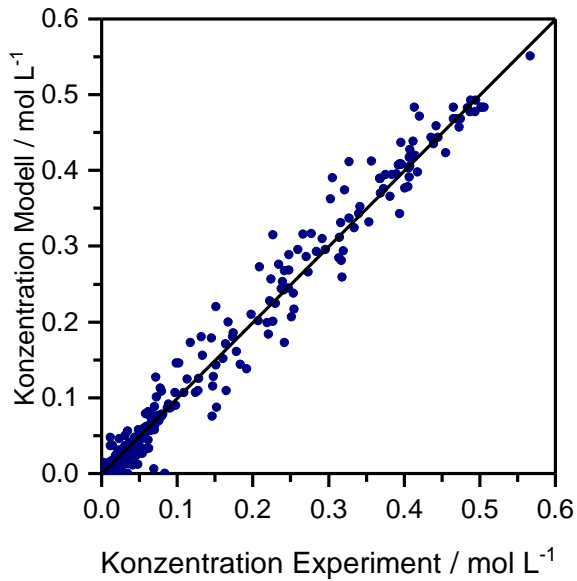


Abbildung 5.30 Paritätsplot der Anpassung des Hougen-Watson-Ansatzes an die experimentellen Daten.

Tabelle 5.14 Mittels Presto Kinetics angepasste Parameter des Hougen-Watson-Ansatzes an die experimentellen Daten.

Parameter	Wert	Konfidenzintervall	Einheit
$k_{Polymer}$	3.93E+08	9.44E+06	$mol^{1-n_{FA,Poly}} L^{n_{FA,Poly}-1} s^{-1}$
$E_{A,Polymer}$	9.55E+04	8.33E+02	$J mol^{-1}$
$K_{Polymer}$	5.91E-02	9.93E-04	$L mol^{-1}$
$\Delta H_{Polymer}$	-1.96E+04	3.67E+02	$J mol^{-1}$
K_{FA}	1.43E-01	2.56E-03	$L mol^{-1}$
ΔH_{FA}	-2.16E+04	3.88E+02	$J mol^{-1}$
k_{Hyd}	8.90E-06	1.80E-07	$mol s^{-1} g^{-1} bar^{-n_{H_2,Hyd}}$
$E_{A,Hyd}$	1.33E+04	2.67E+02	$J mol^{-1}$
k_{Hyg}	1.16E-02	2.05E-04	$mol s^{-1} g^{-1} bar^{-n_{H_2,Hyg}}$
$E_{A,Hyg}$	3.82E+04	2.86E+02	$J mol^{-1}$
$n_{FA,Poly}$	2.36	0.05	–
$n_{H_2,Hyd}$	1.49	0.02	–
$n_{H_2,Hyg}$	1.02	0.02	–

5.3 Kontinuierliche Umsetzung von Furfurylalkohol im Rieselbettreaktor

Die kontinuierliche Umsetzung von Furfurylalkohol zu Tetrahydrofurfurylalkohol sowie 1,2-Pentandiol wurde im Rahmen dieser Arbeit an einem Rieselbettreaktor im Labormaßstab getestet. Der Rieselbettreaktor bietet vielversprechende Vorteile im Hinblick auf die reaktionstechnischen Anforderungen, die sich aus den Rührkesselexperimenten ergeben haben. Das hohe Verhältnis aus Katalysator zu Edukt führt beispielsweise zur Vermeidung der katalysatorunabhängigen Nebenreaktionen, sodass prinzipiell höhere Selektivitäten erreicht

werden können. Die kontinuierliche Reaktionsführung hat außerdem den Vorteil, dass sich eine gleichmäßige Produktqualität erreichen lässt. Da die maximale Verweilzeit eines Rieselbettreaktors bauartbedingt begrenzt ist, lassen sich in diesem Reaktor nur Katalysatoren mit einer ausreichend hohen Aktivität einsetzen.

5.3.1 Auswahl und Charakterisierung der Katalysatoren

Die Rührkesselexperimente haben gezeigt, dass Ruthenium-Katalysatoren eine sehr hohe katalytische Aktivität für die Umsetzung von Furfurylalkohol in wässrigen Medien aufweisen. Kupfer-Katalysatoren zeigen zwar höhere Selektivitäten, jedoch nur eine vergleichsweise geringe Aktivität, weshalb sich diese für diesen Reaktortyp nicht eignen. Zwar ist eine Rückführung des Produktstroms in den Reaktor möglich, führt aber zu einem hohen Kreislaufstrom, was besonders für eine spätere großtechnische Anwendung nachteilig wäre. Vorangegangene Arbeiten weisen zudem darauf hin, dass die mechanische Stabilität der Kupfer-Katalysatoren speziell in wässrigen Medien gering ist und Katalysatorpulver im Extremfall den Reaktor verstopfen können.^[168] Ebenfalls aufgrund der mechanischen und chemischen Stabilität liegt im Folgenden der Fokus im Besonderen auf Aluminiumoxid-Trägern, die unter den Reaktionsbedingungen sowohl mechanisch als auch chemisch eine gute Stabilität zeigen und so einen sicheren Betrieb des Reaktors gewährleisten können.

Tabelle 5.15 Übersicht über die Katalysatoren für die Testung im Rieselbettreaktor.

Bezeichnung	Beladung	Träger	Präparation/Quelle
KAT_TBR_01	1 Ma.-%	Al ₂ O ₃ -Granulat (0.8 – 1.25 mm)	Laborpräparation
KAT_TBR_02	2 Ma.-%	Al ₂ O ₃ -Zylinder (3.18 mm)	kommerziell, Alfa Aesar
KAT_TBR_03	1 Ma.-% (Schalenförmig)	Al ₂ O ₃ -Kugeln 1mm	Laborpräparation
KAT_TBR_04	1 Ma.-% (Durchgetränkt)	Al ₂ O ₃ -Kugeln 1mm	Laborpräparation
KAT_TBR_05	1 Ma.-% (Schalenförmig)	Al ₂ O ₃ -Kugeln 2mm	Laborpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Reihe sowohl kommerzieller als auch selbstpräparierter Katalysatoren getestet, über die die folgende Tabelle 5.15 einen Überblick gibt. Große Bedeutung für die Auswahl geeigneter Katalysatoren hat die Benetzbarkeit mit Wasser, da diese Eigenschaft für das Eindringen von Wasser in das Porensystem des Katalysators wichtig ist. So zeigt beispielsweise ein auf Kohlenstoffgranulat geträgerter Ruthenium-Katalysator in Experimenten kaum Aktivität bezüglich der Zielprodukte. Der Träger dieses Katalysators zeigt sehr schlechte Benetzungseigenschaften, sodass anzunehmen ist, dass das interne Porensystem während der Reaktion nicht mit Flüssigkeit gefüllt ist und das Edukt nicht zur Aktivkomponente

transportiert wird. Die Benetzungseigenschaften von Katalysatorträgern können besonders in wässrigen Medien einen großen Einfluss auf die Leistung von Katalysatoren haben, da sie direkt den Stofftransport beeinflussen.^[169] So konnten Schouten et al.^[170] zeigen, dass in einem wässrigen Slurry-System ein Palladium-Katalysator auf einem hydrophoben Kohlenstoffträger andere Umsätze im Vergleich zu einem hydrophilen Siliziumoxid-Träger zeigte.^[170] In organischen Lösungsmitteln tritt dieser Effekt hingegen nicht auf, da die lipophilen Eigenschaften der Träger sehr ähnlich sind.^[171] Die Autoren begründeten diesen Effekt mit der Anreicherung der hydrophoben Katalysatorpartikel an der Gas-Flüssig-Grenzfläche und damit geänderten Stofftransporteigenschaften. Aluminiumoxid zeigt in der Regel gute Benetzungseigenschaften bezüglich Wasser, sodass angenommen werden kann, dass das Porensystem während des Betriebs des Rieselbettreaktors vollständig mit Wasser gefüllt ist. Da die meisten der auftretenden Nebenreaktionen säurekatalysiert ablaufen und so auch saure Zentren des Trägers diese Reaktionen katalysieren würden, kommt bei den hier verwendeten Trägern die θ -Modifikation von Aluminiumoxid zum Einsatz. Zudem ist γ -Aluminiumoxid unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und würde daher die Standzeit des Katalysators verkürzen.^[172] α -Aluminiumoxid ist zwar unter den gewählten Bedingungen stabil, weist allerdings eine sehr geringe spezifische Oberfläche auf, was die Dispersität negativ beeinflussen würde. Die θ -Modifikation von Aluminiumoxid, die aus γ -Aluminiumoxid durch Erhitzen der Trägerkugeln auf über 1000°C hergestellt werden kann, bietet einen Kompromiss, da diese zum einen eine ausreichende spezifische Oberfläche besitzt und zum anderen unter den Reaktionsbedingungen deutlich stabiler ist. Das Vorliegen der θ -Modifikation konnte durch XRD-Messungen bestätigt werden.

Neben den Benetzungseigenschaften hat auch die Form der Katalysatoren einen Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität der Reaktion. Zum einen nehmen unterschiedliche Geometrien Einfluss auf die spezifische Austauschfläche und den Holdup der Katalysatorschüttung. Zum anderen kann auch durch die Präparationsmethode Einfluss auf die Verteilung der Aktivkomponente Ruthenium genommen werden. Beide Faktoren können Einfluss auf den Stofftransport der Reaktion nehmen. Um diese Effekte näher zu untersuchen, wurden die Katalysatoren mittels Sprühimprägnierung mit wässriger Rutheniumnitrosylnitrat-Lösung als Ruthenium-Precursor besprüht, bei der sich eine schalenartige Struktur ausbildet. Vollständig durchgetränkte Katalysatoren werden über eine Tränkung aus überstehender Lösung mit Rutheniumacetylacetonat in Toluol erhalten. Anhand der Lichtmikroskopischen-Aufnahmen konnte die Schalenstruktur der Katalysatoren bestätigt und die Schalendicke abgeschätzt werden. Daneben wurden die Katalysatoren mit einer Reihe von Methoden charakterisiert um, deren Ergebnisse in Tabelle 5.16 zusammengefasst werden.

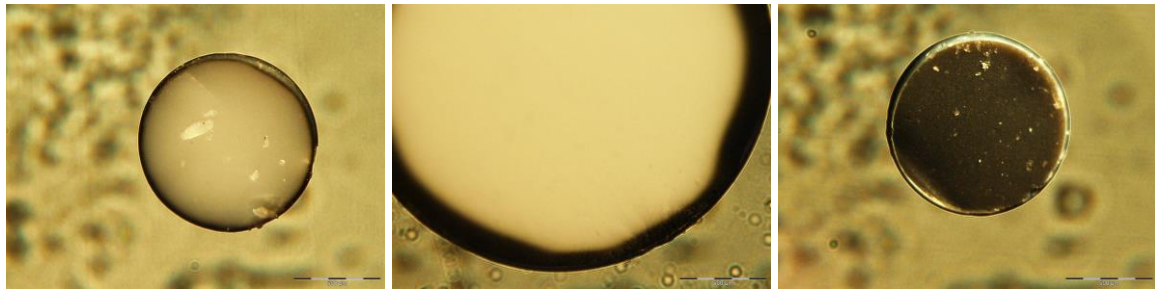


Abbildung 5.31 Mit einem Lichtmikroskop aufgenommene Bilder von Schnitten durch die Katalysatoren. Links: sprühimprägnierte 1mm Kugel. Mitte: sprühimprägnierte 2mm Kugel. Rechts: durchgetränkte 1mm Kugel.

Tabelle 5.16 Charakterisierungsergebnisse der sprühimprägnierten und durchgetränkten Katalysatorkugeln.

Bezeichnung	Schichtdicke / μm	Dispersität / %	Spez. Rutheniumgehalt / Gew.-%	Saure Zentren / mmol g^{-1}
KAT_TBR_03 (1mm besprüht)	ca. 30	82	0.85	0.0064
KAT_TBR_04 (1mm getränkt)	-	102	0.92	0.0054
KAT_TBR_05 (2mm besprüht)	ca. 130	79	-	0.0059

Die Ergebnisse der CO-Chemisorption zeigen eine höhere Dispersität des durch Tränkung als Vollkatalysator präparierten Katalysators, sodass hier von kleineren Ruthenium-Partikeln auf der Trägeroberfläche ausgegangen werden kann. Da die Adsorptionsstöchiometrie von CO bei sehr kleinen Partikeln allerdings stark von einem 1:1 Verhältnis abweichen kann, ist hier mit einer größeren Unsicherheit zu rechnen. Die Bestimmung des spezifischen Rutheniumgehalts der Katalysatoren, die nach den beiden unterschiedlichen Methoden präpariert wurden, zeigt, dass beide Methoden vergleichbare Beladungen erreichen. Auch die sauren Zentren, die mittels NH_3 -TPD-Messungen bestimmt wurden, zeigen nur geringe Unterschiede.

5.3.2 Einfluss von Flüssigkeitsfehlverteilungen

In Experimenten fiel bei einigen Katalysatoren eine teilweise lange Einlaufphase des Reaktors auf, wobei die Aktivität oftmals innerhalb kurzer Zeit stark anstieg. Teilweise wurde dieses Verhalten ebenfalls bei einem schnellen Wechsel des Reaktordrucks ausgelöst.

Dieses Verhalten deutet auf eine ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilung hin, was ein bekanntes Problem bei Rieselbettreaktoren darstellt. Hierbei kann es beispielsweise zu einer Rinnsalbildung kommen, die zu einer unvollständigen Nutzung des Katalysators führt. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wird in der Praxis die Katalysatorschüttung mit der Eduktlösung geflutet, um eine vollständige Benetzung zu erreichen. Abbildung 5.32 zeigt den Einfluss einer

solchen Vorbenetzung auf verschiedene Katalysatoren. Die Umsätze sind bei einer Vorbenetzung in den meisten Fällen deutlich höher und sind bei Variation der Bedingungen deutlich stabiler, was die vorangegangene These der Vorzugströmung unterstützt.

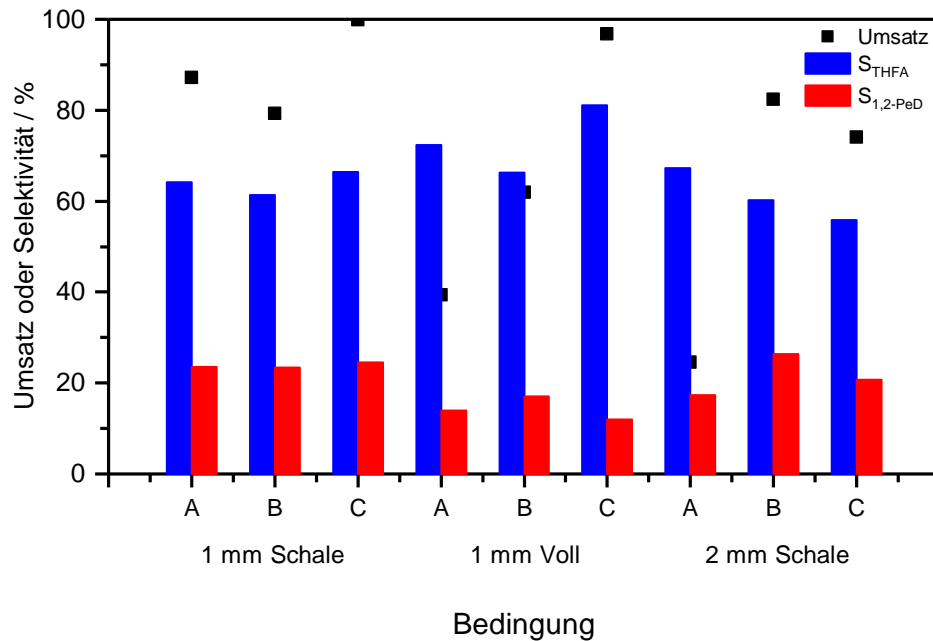


Abbildung 5.32 Umsätze und Selektivitäten bei vorbenetzter und nicht vorbenetzter Katalysatorschüttung. Bedingungen: A: Nicht vorbenetzt, direkt nach Start; B: Nicht vorbenetzt, nach Parameterwechsel; C: Vorbenetzt nach Start; 140°C, 30 bar Hz, 1 mL/min 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Die experimentellen Ergebnisse im folgenden Kapitel sind aus diesem Grund mit vorbenetzten Katalysatoren durchgeführt worden, wobei regelmäßig Referenzbedingungen eingestellt und getestet wurden. Diese Messungen zeigen, dass trotzdem besonders bei den größeren 2mm Kugeln ungleichmäßige Flüssigkeitsverteilungen beispielsweise durch Bildung von Rinnsalen oder Hysterese-Effekte (siehe Kapitel 2.3) auftreten können, die in der Regel aber unterhalb 10 Prozentpunkten im Umsatz liegen und die Selektivitäten nur geringfügig beeinflussen.

5.3.3 Einfluss der Prozessparameter und Katalysatorgeometrie

Um den Einfluss der Katalysatorgeometrie sowie Prozessparameter zu untersuchen, kommen an dieser Stelle kugelförmige Katalysatoren zum Einsatz. Diese bilden im Gegensatz zu Zylindern oder Granulat eine sehr regelmäßige Packungsstruktur aus, sodass die Katalysatorschüttung klarer definiert ist. Bei Einsatz dieser Katalysatoren im Rieselbettreaktor zeigen sich teilweise deutliche Unterschiede in der Selektivität sowie Aktivität. Im Vergleich zu Rührkesselversuchen, in denen mit diesem Katalysator (in Pulverform) Selektivitäten von bis zu 23% erreicht werden konnten, lassen sich mit bis zu 31% deutlich höhere Selektivitäten zu

1,2-Pentandiol erreichen. Tabelle 5.17 gibt hierzu eine Übersicht über die jeweils höchsten Selektivitäten, die mit den Katalysatoren in den durchgeführten Experimenten erreicht werden konnten.

Tabelle 5.17 Höchste erreichte THFA oder 1,2-Pentandiol-Selektivität der getesteten Katalysatoren und die zugehörigen Betriebspunkte.

Bezeichnung	Max. S / %	X / %	Bedingungen
1mm Schale	THFA: 77	53	30bar H ₂ , 100°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹
2 mm Schale	THFA: 74	28	30bar H ₂ , 100°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹
1 mm Voll	THFA: 87	55	30bar H ₂ , 100°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹
1mm Schale	12-PeD: 28	87	20bar H ₂ , 160°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹
2 mm Schale	12-PeD: 31	91	20bar H ₂ , 160°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹
1 mm Voll	12-PeD: 19	92	20bar H ₂ , 160°C, 1 ml min ⁻¹ 10 NL h ⁻¹

Die möglichen Ursachen für die gesteigerte Selektivität zu 1,2-Pentandiol werden in diesem Kapitel angesprochen und insbesondere in Kapitel 5.4.2 simulationsunterstützt eingehender untersucht und diskutiert. Auffällig ist, dass die maximal erreichten Selektivitäten bei Einsatz der schalenförmigen Katalysatoren ähnliche Werte zeigen, wohingegen beim vollständig durchgetränkten Katalysator größere Unterschiede auftreten. Der durchgetränkte Katalysator begünstigt deutlich die Hydrierung von Furfurylalkohol zu Tetrahydrofurfurylalkohol. Unterschiede ergeben sich ebenfalls bei der Aktivität der Katalysatoren, die jedoch stark von den Prozessparametern abhängig ist, deren Einfluss im Folgenden genauer diskutiert wird.

Temperatur

Wie schon die Rührkesselversuche gezeigt haben, hat die Temperatur einen großen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion. In den Experimenten wird die Temperatur des Reaktormantels auf den gewünschten Sollwert geregelt. Innerhalb des Reaktors bilden sich dann sowohl axiale als auch radiale Temperaturgradienten aus, da die Flüssigkeit am Kopf des Reaktors mit Raumtemperatur zugeführt wird und sich erst beim Herabrieseln im Reaktor erwärmt (siehe Abbildung 5.33). Zudem ist die Heizleistung und Isolierung des Reaktors an den Reaktorenden schwächer, sodass dort auch ohne Flüssigkeitsstrom Temperaturgradienten existieren.

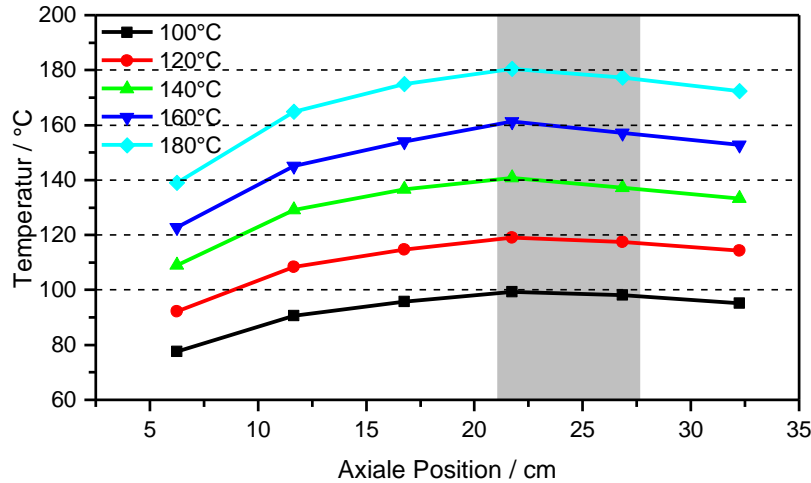


Abbildung 5.33 Temperaturprofil im Rieselbettreaktor für unterschiedliche Manteltemperaturen bei 1 mL min^{-1} Wasser. Der graue Bereich markiert die Position der Katalysatorschüttung innerhalb des Reaktors.

Um den Einfluss der Temperaturgradienten zu verringern, wurde der Katalysator so innerhalb des Reaktors platziert, dass die Katalysatorschüttungstemperatur annähernd der Manteltemperatur entspricht. Abbildung 5.34 zeigt die Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten von der Manteltemperatur. Höhere Temperaturen führen auch hier zu einer höheren Selektivität zu 1,2-Pentandiol, wobei die Selektivität zu THFA stetig abnimmt. Die Selektivität von 1,2-Pentandiol durchläuft wieder ein Maximum, da die katalysatorunabhängigen Nebenreaktionen von den höheren Temperaturen begünstigt werden.

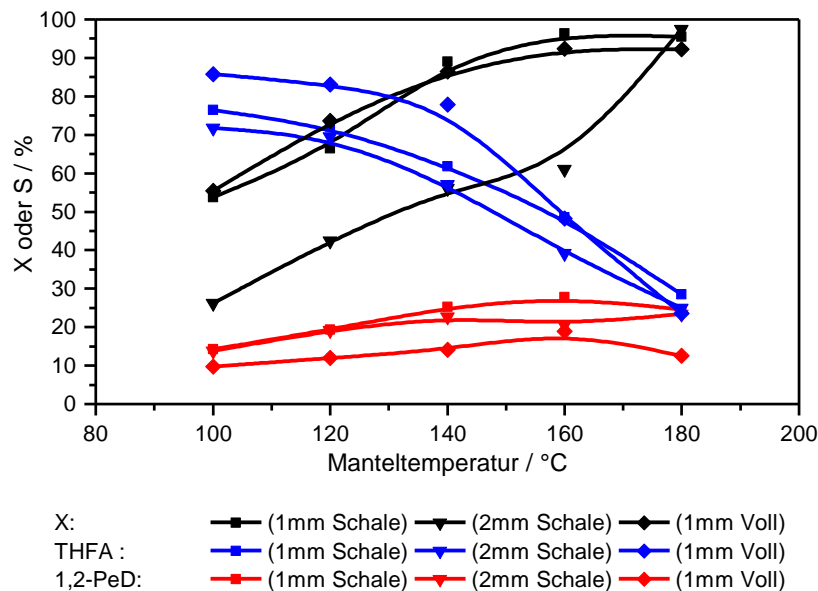


Abbildung 5.34 Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Temperatur des Reaktormantels für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar, 1 mL min^{-1} 0.51 mol L^{-1} FA in Wasser, 10 NL h^{-1} H_2 10g Katalysator.

Auffällig ist auch hier das unterschiedliche Selektivitätsmuster des durchgetränkten Katalysators. Dieser zeigt zu Beginn eine höhere Selektivität bezüglich THFA, die jedoch mit

steigenden Temperaturen deutlich sinkt und sich den Werten der anderen Katalysatoren nähert. Die Aktivität des getränkten Katalysators ist insbesondere bei niedrigeren Temperaturen mit der des Schalenkatalysators bei gleichem Durchmesser vergleichbar. Dies deutet auf eine höhere Sensitivität des getränkten Katalysators auf sauerkatalysierte Nebenreaktionen hin. Dies ist wahrscheinlich auf eine stärkere Polymerbildung im Inneren der getränkten Katalysatorkugel zurückzuführen. Der Umsatz der 2mm großen Kugeln liegt auf einem deutlich geringeren Niveau, was sowohl durch Stofftransportlimitierungen aufgrund der geringeren spezifischen Kugeloberfläche der Schüttung verursacht werden kann, als auch durch eine unterschiedliche Hydrodynamik. Eine zweifelsfreie Unterscheidung der Effekte ist an dieser Stelle nicht möglich, weshalb hier auf die Ergebnisse der Simulationen in Kapitel 5.4.2 verwiesen wird.

Wasserstoffdruck

Auch der Wasserstoffdruck hat, wie in den Batch-Reaktor-Experimenten, einen Einfluss auf die Selektivität und Aktivität der Katalysatoren. Da der Reaktor in einem Regime mit schwacher Wechselwirkung zwischen Flüssig- und Gasphase betrieben wurde, haben die vom Druck beeinflussten Größen wie Gasdichte und Flussgeschwindigkeiten kaum Einfluss auf das Strömungsbild im Reaktor, weshalb vor allem die Reaktionskinetik an dieser Stelle eine entscheidende Rolle spielt. Wie Abbildung 5.35 zeigt, verschiebt sich, analog zu den Rührkesselreaktoren, die Selektivität bei steigendem Druck von 1,2-Pentandiol hin zu Tetrahydrofurfurylalkohol. Die Reaktion lässt sich allerdings durch das hohe Katalysator-/Edukt-Verhältnis im Rieselbettreaktor bei niedrigeren Drücken, im Vergleich zu den Rührkesselversuchen, durchführen, ohne dass die Nebenreaktionen dominieren. Auch hier fällt erneut das bei niedrigeren Drücken unterschiedliche Verhalten des getränkten Katalysators auf, was auf die höhere Sensitivität des Katalysators auf gebildete Nebenprodukte wie Furfurylalkohol-Polymere hinweist. Der Umsatz der 2mm großen Kugeln liegt auch hier deutlich unter dem der 1mm Kugeln und erreicht zudem bei höheren Drücken ein Plateau.

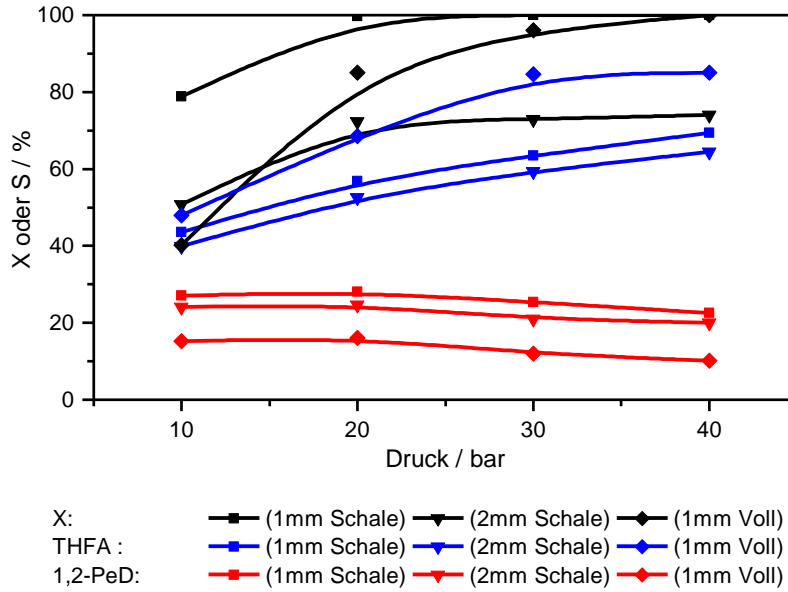


Abbildung 5.35 Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor vom Wasserstoffdruck für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1 mL min⁻¹ 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator, 140°C.

Variation der Flussraten

Wie bereits erwähnt, ist die Hydrodynamik eines Rieselbettreaktors von vielen Faktoren beeinflusst. Da die Wechselwirkung zwischen Gas- und Flüssigphase gering ist und die Gasphase aus reinem Wasserstoff besteht, hat die Variation der Gasphasengeschwindigkeit, wie zu erwarten, nur einen geringen Einfluss auf Umsatz und Selektivitäten (siehe Abbildung 5.36).

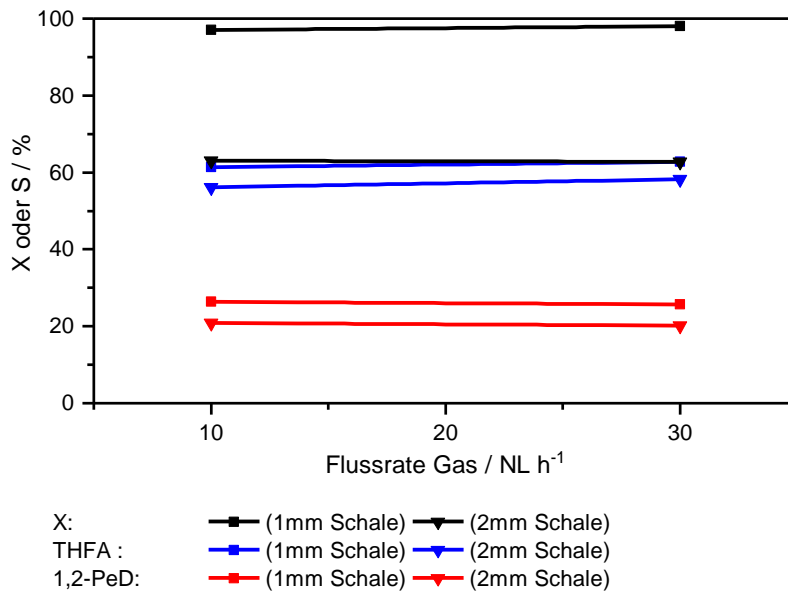


Abbildung 5.36 Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Gasflussrate für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 1 mL min⁻¹ 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10g Katalysator, 140°C.

Die Variation der Flüssigkeitsflussrate hat einen direkten Einfluss auf den Umsatz sowie einen schwachen Einfluss auf die Selektivitäten, wie Abbildung 5.37 zeigt. Die Abhängigkeit des Umsatzes ergibt sich aus der Veränderung der Verweilzeit, auf die im Rahmen der Modellierung des Rieselbettreaktors in Kapitel 5.4.2 noch näher eingegangen wird.

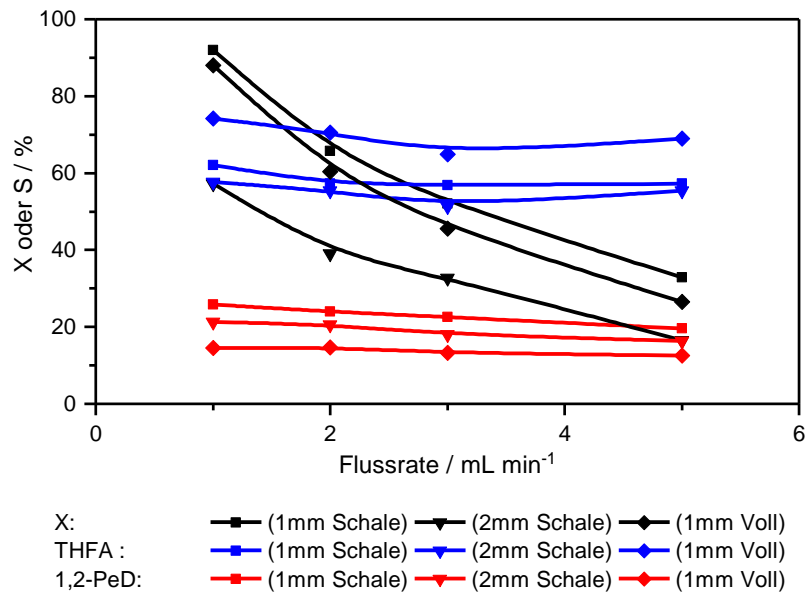


Abbildung 5.37 Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Flüssigkeitsflussrate für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator, 140 °C.

Die Abhängigkeit der Selektivitäten resultiert neben der Veränderung der Stofftransporteigenschaften durch eine geänderte Hydrodynamik im Reaktor zusätzlich auch aus Temperaturunterschieden der Katalysatorschüttung. Da die Flüssigkeit dem Reaktor am Eingang mit Raumtemperatur zugeführt wird und sich über den Reaktor hinweg aufheizt, führen höhere Flüssigkeitsströme zu stärkeren Temperaturgradienten (siehe Abbildung 5.38), die bis in die Katalysatorschüttung reichen können. Die Temperatur-Unterschiede sind allerdings aufgrund der gewählten axialen Position des Katalysators vergleichsweise gering.

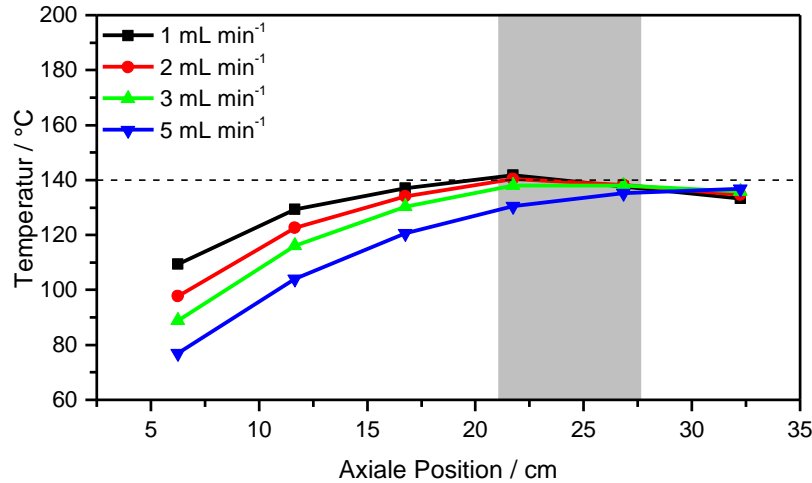


Abbildung 5.38 Temperaturverteilung innerhalb des Rieselbettreaktors für verschiedene Flüssigkeitsströme. Der graue Bereich markiert die Position der Katalysatorschüttung innerhalb des Reaktors. Die gestrichelte Linie markiert die Manteltemperatur von 140°C.

5.3.4 Desaktivierung

Die Katalysatorleistung ist auch im kontinuierlichen Betrieb von Desaktivierung betroffen. Da die Polymerbildung zu einem Großteil die Desaktivierung verursacht, hängt diese stark von den gewählten Betriebsbedingungen ab. Abbildung 5.39 zeigt den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen über die Laufzeit des Rieselbettreaktors hinweg im Falle ungünstig gewählter Betriebsbedingungen, die zur verstärkten Bildung von Furfurylalkoholpolymer führen. Während der Bildung von Polymer wird ein Großteil aus dem Reaktor herausgespült, sodass sich dieses nur langsam ablagert. Allerdings führen die Ablagerungen zu einer vermehrten Polymerisation, was sich in der sinkenden Stoffmengenbilanz zeigt. Die Konzentrationen der Hauptprodukte nimmt hingegen nur in geringem Maße ab.

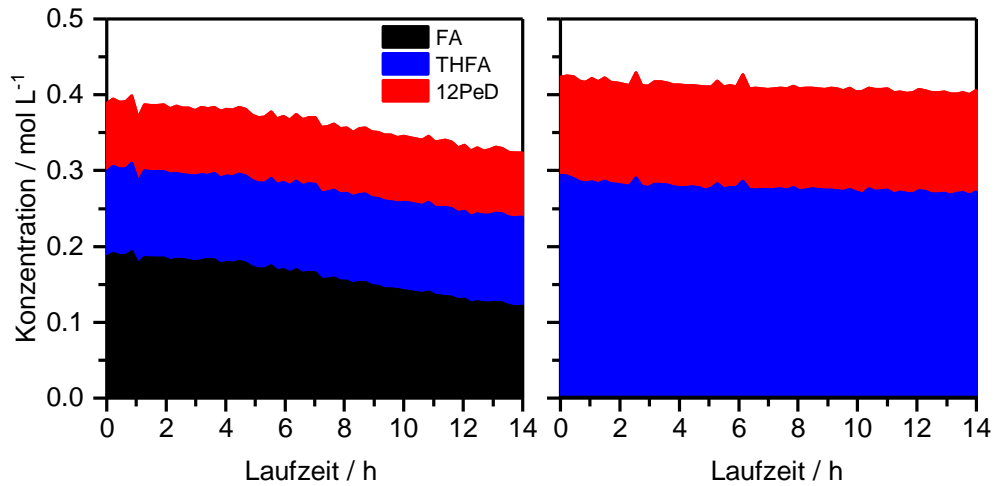


Abbildung 5.39 Konzentrationen der Hauptkomponenten der Reaktionslösungen über die Laufzeit des Reaktors (time on stream) unter ungünstigen (links, Reaktionsbedingungen: 10 bar H₂, 1 mL min⁻¹ 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10g KAT_TBR_01, 150°C) oder günstigen (Reaktionsbedingungen: 20 bar H₂, 1 mL min⁻¹ 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10g KAT_TBR_01, 150°C) Bedingungen.

Werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, dass Vollumsatz erreicht wird und die Polymerisation nur in geringem Maße auftritt, so zeigt sich ein stabiles Verhalten des Reaktors. Das rechte Diagramm in Abbildung 5.39 zeigt die Konzentrationsverläufe für einen solchen Fall. Die Wahl der Reaktionsparameter ist somit von großer Bedeutung für die Stabilität des Betriebs.

5.4 Modellierung des Rieselbettreaktors

Die Modellierung des Rieselbettreaktors wurde sowohl mit Hilfe einfacher Response-Surface-Modelle auf Basis von statistischen Versuchsplänen durchgeführt, als auch mittels komplexer Bilanzgleichungs-Modelle, die mittels der Finite-Element-Methode gelöst werden. Die Response-Surface-Modelle erlauben eine schnelle Übersicht über den Einfluss der variierten Parameter auf Zielgrößen wie Umsatz oder Selektivität, lassen aber nur bedingt reaktionstechnische Einblicke zu. Mit Hilfe der auf den Bilanzgleichungen basierenden Modelle lassen sich nach der Validierung verschiedene weitere Einflussfaktoren variieren und deren Einfluss vorab abschätzen. Allerdings sind diese Modelle deutlich komplexer und benötigen zudem zuvor bestimmte kinetische Modelle zur Beschreibung der Reaktion.

5.4.1 Response-Surface-Modelle

Für den Rieselbettreaktor wurden zwei Versuchspläne in der Software Design Expert (Stat-Ease) erstellt, wobei zwei verschiedene Katalysatoren zum Einsatz kamen. Versuchsplan 1 wurde mit einem kommerziellen Katalysator $2\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt, der eine zylindrische Form ($d_{\text{Pellet}} = 3.18\text{mm}$) aufwies. In Versuchsplan 2 kam ein Katalysator mit 1 Ma-% Ruthenium zum Einsatz, der auf unregelmäßig geformten Aluminiumoxidpartikeln ($d = 1\text{mm}$) präpariert wurde. Für beide Versuchspläne wurden die Faktoren Temperatur, Druck, Volumenstrom der Flüssigkeit berücksichtigt, wobei in Versuchsplan 1 zusätzlich der Volumenstrom der Gasphase variiert wurde.

Versuchsplan 1 (Zylindrische Pellets)

Der erste Versuchsplan enthält 15 Modellpunkte, 4 Zentrumspunkte, 2 Lack-of-Fit-Punkte sowie drei zusätzliche Versuche, um den Versuchsplan gleichmäßig auf 4 Blöcke zu unterteilen. Tabelle 5.18 zeigt die Faktorstufen des ersten Versuchsplans, die getesteten Versuchsbedingungen sind im Anhang zu finden.

Tabelle 5.18 Stufen der in Versuchsplan 1 variierten Faktoren.

Stufen	$T_{\text{Mantel}} / ^\circ\text{C}$	p / bar	$V_{\text{Fl}} / \text{mL min}^{-1}$	$V_{\text{H}_2} / \text{NL h}^{-1}$
Minimal	110	15	0.5	5
	120	22.5	1	8.75
Zentrum	130	30	2	12.5
	140	37.5	3	16.25
Maximal	150	45	5	20

In Abbildung 5.40 sind die Ergebnisse nach der Anpassung der Modelle gezeigt. Die Paritätsplots zeigen, dass die untersuchten Größen im Modell gut wiedergegeben werden. Ein Einbruch der wiedergefundenen Stoffmenge bei höheren Temperaturen wird im Vergleich zu den Batch-Reaktorversuchen nicht in derartigem Ausmaß beobachtet, was zum einen in der aus Sicherheitsgründen maximalen Manteltemperatur von 150°C begründet liegt, zum anderen auch in dem deutlich höheren Katalysator-/Edukt-Verhältnis, was die durch Ruthenium katalysierten Reaktionen gegenüber den sauer katalysierten begünstigt.

Um die Qualität der Response-Surface-Modelle bei der Interpolation im untersuchten Parameterraum zu überprüfen, wurden weitere Versuchsbedingungen getestet, die nicht in der Anpassung enthalten waren. Die Paritätsplots dieser Experimente im Vergleich zum Modell sind in Abbildung 5.41 gezeigt. Hier zeigt sich, dass die qualitativen Trends im Modell meist gut wiedergegeben werden, bei quantitativen Aussagen allerdings größere Fehler hingenommen werden müssen. Eine Extrapolation ist aufgrund der einfachen Modellstruktur wenig zielführend, da keine physikalischen Phänomene erfasst werden, sondern lediglich empirische Modellparameter angepasst werden.

Um eine mögliche Desaktivierung des Katalysators näher zu untersuchen, wurden Langzeitversuche über jeweils einen Tag bei gleichbleibenden Bedingungen hinweg durchgeführt, um den Einfluss dieser Prozesse abschätzen zu können. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 5.42 gezeigt. Hierbei wird bei 150°C keine Abnahme des Umsatzes beobachtet, jedoch zeichnet sich eine schwache Abnahme der 1,2-Pentandiolselektivität in den Messdaten ab. Selbst bei einer erhöhten Manteltemperatur von 170°C, bei der desaktivierende Prozesse wie die Ablagerung von Furfurylalkohol-Polymeren auf dem Katalysator stärker auftreten sollten, ist zu Beginn keine Desaktivierung zu erkennen. Erst nach fast 23h beginnt eine langsame Abnahme des Umsatzes, die wahrscheinlich auf die beginnende Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen ist.

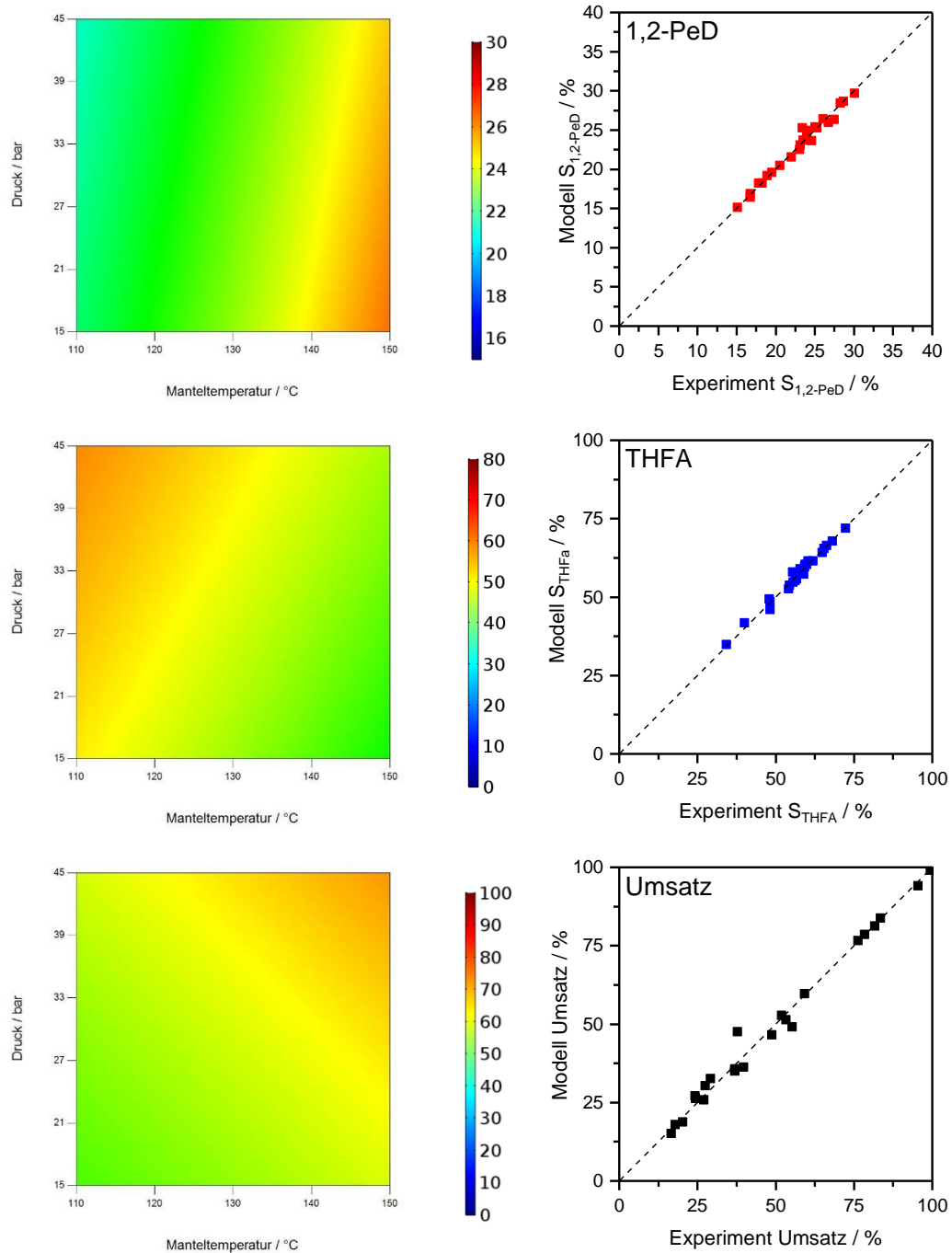


Abbildung 5.40 Links: Farbkodierte Darstellung der Selektivität zu 1,2-Pentandiol, der per GC-wiedergefundenen Produkte sowie des Umsatzes. Rechts: Zugehörige Paritätsplots zu den links gezeigten Daten. Bedingungen: 2.3 mL min^{-1} 0.51 mol L^{-1} FA in Wasser, $12.5 \text{ NL h}^{-1} \text{ Hz}$.

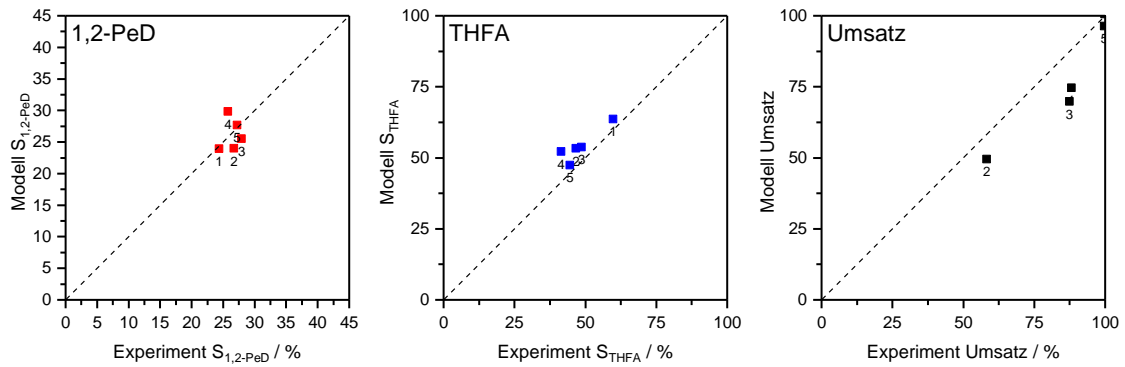


Abbildung 5.41 Paritätsplots der Validierungsexperimente für Versuchsplan 1 des Rieselbettreaktormodells. Bedingungen der Testversuche sind im Anhang zu finden.

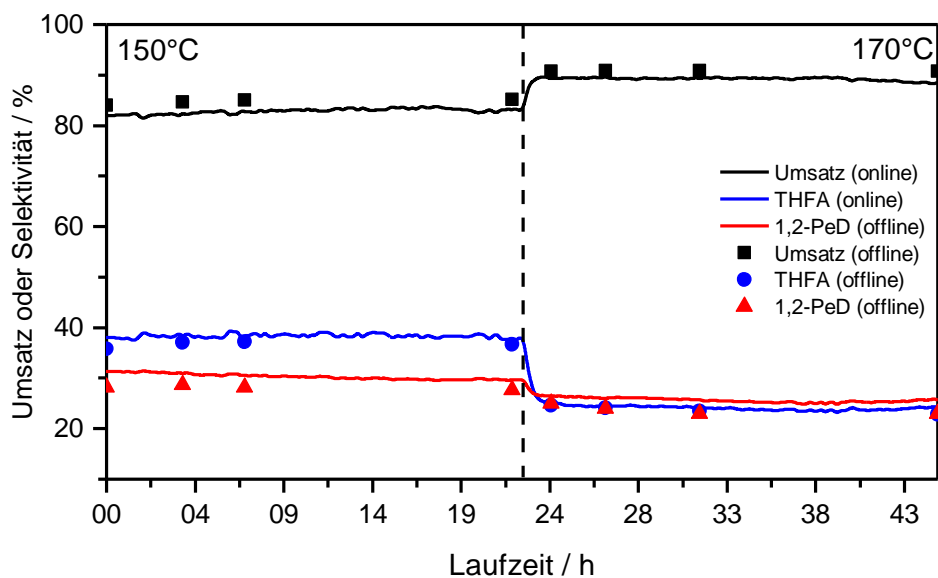


Abbildung 5.42 Umsatz sowie Selektivität der Hauptprodukte im Langzeittest. Bedingungen: 10g KAT_TBR_02, $p_{\text{H}_2} = 20\text{bar}$, $V_{\text{FI}} = 2.3\text{mL min}^{-1}$, $V_{\text{Gas}} = 10\text{NL h}^{-1}$.

Versuchsplan 2 (Granulat)

Da sich im ersten Versuchsplan zeigte, dass der Gasvolumenstrom kaum Einfluss auf die Aktivität oder Selektivität des Katalysators hat, wird dieser bei einem konstanten Wert von 10NL h^{-1} gehalten und nicht variiert. Damit verringert sich die Anzahl der nötigen Versuche noch einmal stark. Tabelle 5.19 gibt die Faktorstufen der drei variablen Parameter des zweiten Versuchsplans an.

Tabelle 5.19 Stufen der in Versuchsplan 1 variierten Faktoren. ($V_{\text{H}_2} = 10\text{NL h}^{-1}$)

Stufen	$T_{\text{Mantel}} / ^\circ\text{C}$	p / bar	$V_{\text{FI}} / \text{mL min}^{-1}$
Minimal	100	10	0.5
	120	20	1
Zentrum	140	30	2
	160	40	3
Maximal	180	50	5

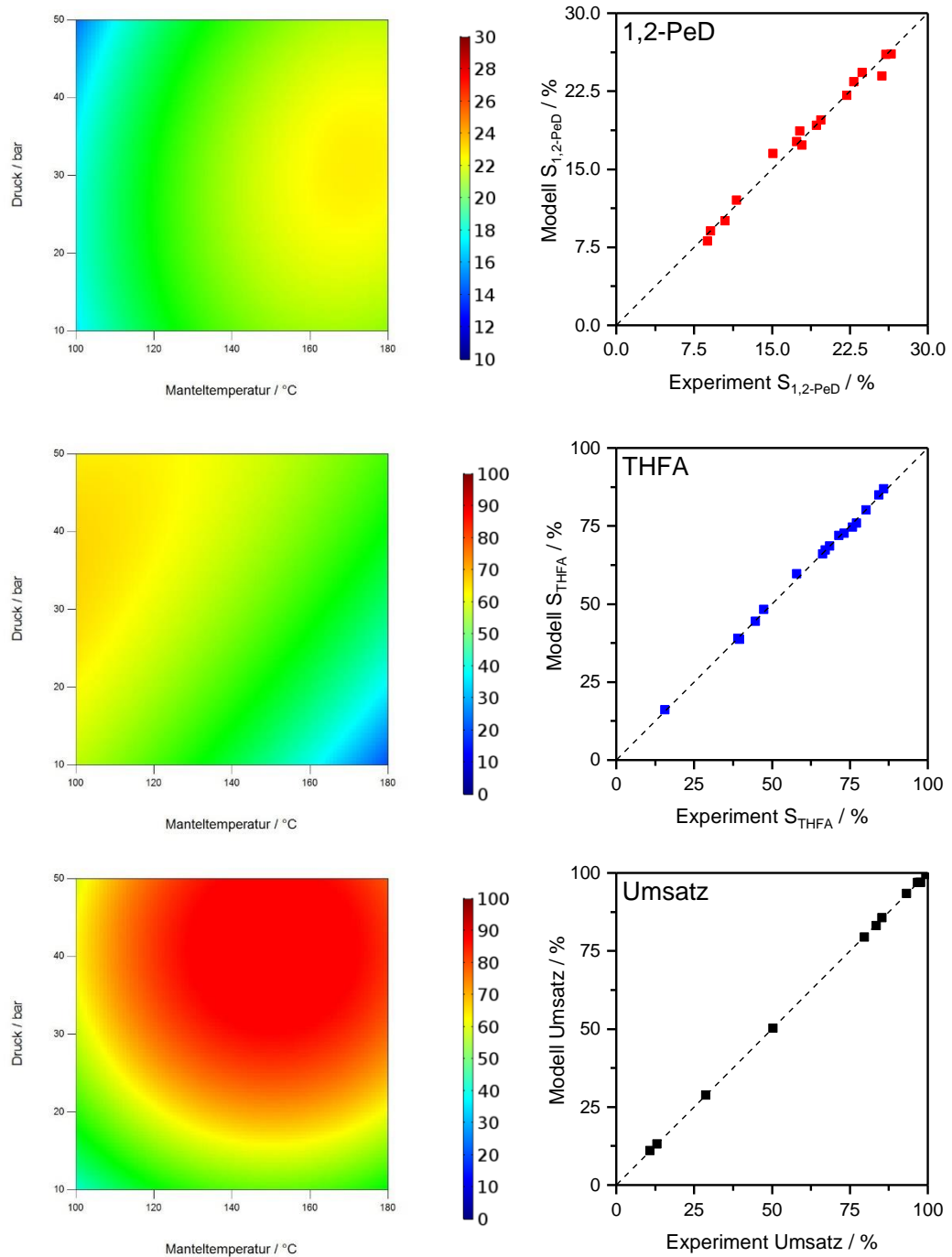


Abbildung 5.43 Links: Farbkodierte Darstellung der Selektivität zu 1,2-Pentandiol, der per GC-wiedergefundenen Produkte sowie es Umsatzes. Rechts: Zugehörige Paritätsplots zu den links gezeigten Daten. Bedingungen: 2.3 mL min^{-1} 0.51 mol L^{-1} FA in Wasser, 10 NL h^{-1} H_2 .

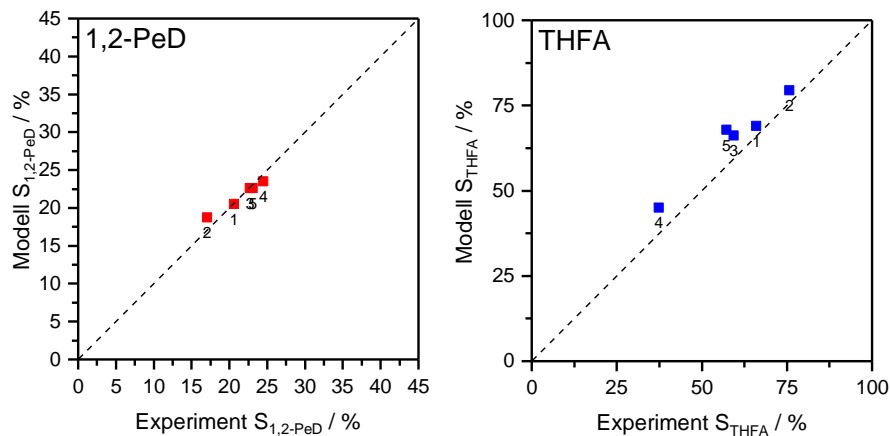


Abbildung 5.44 Paritätsplots der Validierungsexperimente für Versuchsplan 2 des Rieselbettreaktormodells. Die Bedingungen der Testversuche sind im Anhang zu finden.

5.4.2 Modelle auf Basis von Bilanzgleichungen

Die Modellierung eines Rieselbettreaktors auf Basis von Bilanzgleichungen bietet Vorteile gegenüber einfacheren Modellen, da physikalische Zusammenhänge berücksichtigt werden können. Gleichzeitig erfordert dies eine möglichst genaue Kenntnis der im Reaktor ablaufenden Prozesse beim Stoff-, Impuls- und Wärmetransport, was gerade bei einem so komplexen Reaktorsystem wie dem Rieselbettreaktor eine Herausforderung darstellt. Die Modellierung erfolgt in COMSOL Multiphysics 5.2 (COMSOL AB) wobei nur Testsysteme mit kugelförmigen Formkörpern herangezogen werden, da sich dort regelmäßige Kugelpackungen ausbilden und die Anzahl an Fehlordnungen vergleichsweise gering ist. Zudem bietet die Kugelsymmetrie Vorteile bei der Modellierung des intrapartikulären Stofftransports und hilft so den Rechenaufwand zur Lösung der Modelle zu verringern.

Viele der in der Literatur vorhandenen Korrelationsgleichungen sind anhand von Daten für deutlich größere Reaktorsysteme mit meist ebenfalls höheren Flüssigkeits- und Gasströmen parametrisiert worden. Im Folgenden werden daher zunächst die Modelle und Korrelationsgleichungen anhand ausgewählter Experimente an Modellsystemen ohne Reaktion getestet und bewertet. In Anschluss daran wird die Modellierung anhand von Katalyse-Experimenten unter Reaktionsbedingungen getestet.

Verweilzeitverhalten und dynamischer Holdup

Der Stofftransport und damit auch die Hydrodynamik haben Einfluss auf den Betrieb des Reaktors. Besonders in mehrphasigen Reaktoren wie den Rieselbettreaktoren ist der Stofftransport und somit auch die Verweilzeitverteilung sehr komplex. Um den Einfluss des intrapartikulären Stofftransports von den übrigen Transportprozessen zu trennen, werden zunächst nicht-poröse Formkörper aus unterschiedlichen Materialien (Glas, Zirkonoxid, Stahl) und Größen getestet.

Nicht-poröse Formkörper

Anhand von Puls-Experimenten, die in Abbildung 5.45 gezeigt sind, wird dabei der Einfluss auf das Verweilzeitverhalten näher untersucht. Als Tracer wird eine Tetrahydrofurfurylalkohol-Lösung (0.5 mol/L) verwendet, die am Eingang pulsförmig aufgegeben wird (Details siehe Experimententeil). So zeigt sich, dass nicht nur die Größe der Formkörper Einfluss auf das Verweilzeitverhalten hat, sondern ebenfalls das Material, aus dem die Formkörper bestehen. So zeigen beispielsweise Stahlkugeln eine signifikant geringere Verweilzeit im Vergleich zu Glaskugeln. Die Verweilzeitverteilung wird bei der Verwendung von nicht-porösen Formkörpern durch den Flüssigkeitsholdup maßgeblich beeinflusst. Dabei hat der dynamische Holdup in erster Linie Einfluss auf die hydrodynamischen Verweilzeiten, während der statische Holdup den Anteil an längeren Verweilzeiten erhöht, was sich in Form von einem Ausklingen der Verweilzeitkurven zeigt.

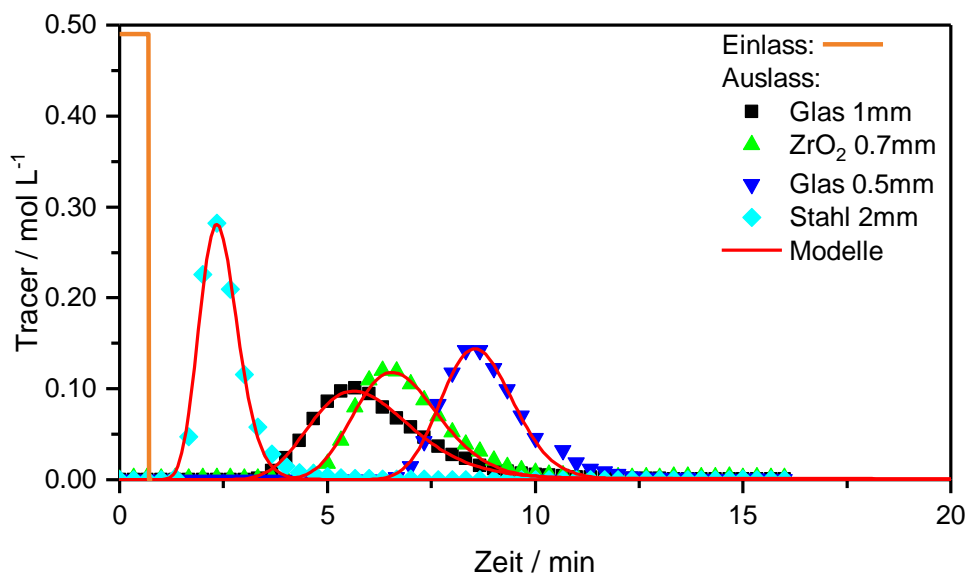


Abbildung 5.45 Konzentrationsverlauf der Tracerexperimente bei Verwendung unterschiedlicher nicht-poröser Formkörper. Bedingungen: Flüssigkeit (Wasser) 1ml/min; Gas (Argon) 10 ml/min, Tracer: THFA 0.5 mol L⁻¹. Die durchgezogenen Linien zeigen die simulierten Tracerexperimente nach der Anpassung.

Zur Beschreibung von Verweilzeitverteilungen finden häufig axiale Dispersionsmodelle Anwendung, da diese einen vergleichsweise geringen Rechenaufwand erfordern und sich daher für den Einsatz von Parameterschätzern eignen. Da aus diesem Modell allerdings als Lösung eine symmetrische Verweilzeitverteilung resultiert, in den Kurven jedoch ein mehr oder weniger starkes Tailing zu beobachten ist, muss das Modell noch um die Bilanzierung der statischen Phase erweitert werden, wobei der Stoffaustausch zwischen beiden Phasen zugelassen wird. Die anzupassenden Parameter sind somit der Anteil der dynamischen Phase (Holdup), der Austauschkoefizient zwischen diesen beiden Anteilen sowie der axiale Dispersionskoefizient.

Der statische Holdup wird mittels der Korrelationsgleichung von Saez und Carbonell^[113] (siehe Kapitel 4) abgeschätzt. In Abbildung 5.45 sind die berechneten Konzentrationsverläufe nach der Anpassung mittels durchgezogenen Linien gezeigt.

Der dynamische und statische Holdup wurde ebenfalls über eine gravimetrische Methode bestimmt, deren Ergebnisse in Abbildung 5.46 zu finden sind.

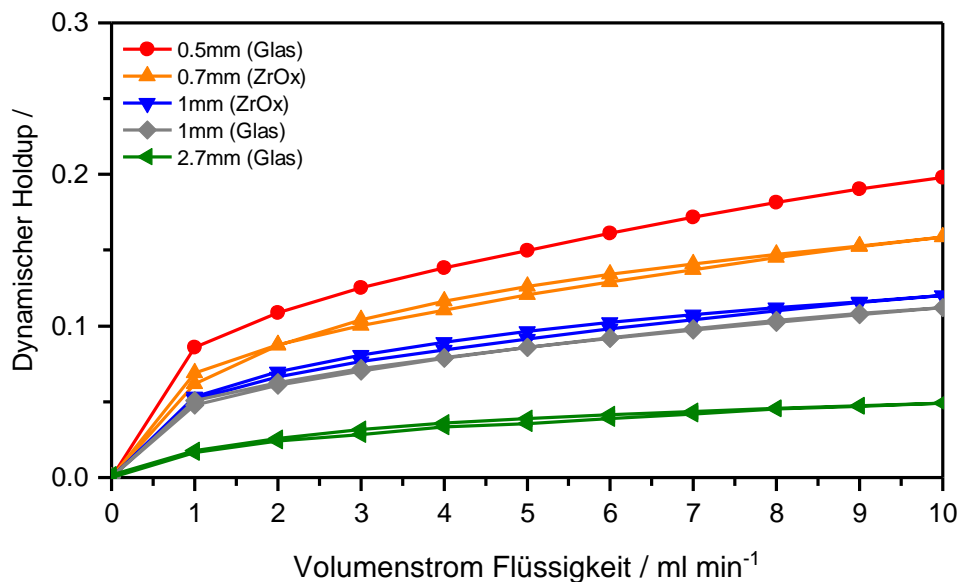


Abbildung 5.46 Gravimetrisch ermittelter dynamischer Holdup bei Variation der Flüssigkeitszufuhr unter konstantem Gasfluss (Stickstoff 10 mL min⁻¹).

Werden die Ergebnisse beider Methoden verglichen (siehe Tabelle 5.20), so zeigt sich, dass der gravimetrisch bestimmte Holdup etwas niedriger ist im Vergleich zu dem Wert der Parameterschätzung auf Basis der Verweilzeitverteilungen. Dies deutet darauf hin, dass unter Flussbedingungen wohl ein Teil des statischen Holdups ebenfalls an dem dynamischen Transport teilnimmt, was sich gravimetrisch nicht erfassen lässt.

Tabelle 5.20 Vergleich der gravimetrisch ermittelten Holdup-Werte mit den angepassten Parametern aus den Tracer-Experimenten.

Schüttung	gravimetrisch	Tracer
Glas 1mm	0.051	0.074
ZrO ₂ 0.7mm	0.062	0.083
Glas 0.5mm	0.086	0.107

In den Messungen fällt deutlich der niedrige Holdup der Stahlkugeln auf, der sich sowohl in der kurzen Verweilzeit als auch den gravimetrischen Messungen zeigt. Dies lässt sich wahrscheinlich auf den signifikant höheren Kontaktwinkel zwischen Wasser und Stahl zurückführen, was zu einer geringeren Benetzung der Formkörper führt. Gleichzeitig erhöht

diese auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Rinnsalen innerhalb der Schüttung. Die Stahlkugeln wurden in den Katalyse-Experimenten zur Fixierung der Katalysatorschüttung innerhalb des Reaktors genutzt und bieten an dieser Stelle den Vorteil, dass aufgrund der kurzen Verweilzeit dort die vom Katalysator unabhängigen Nebenreaktionen nur in geringem Maße auftreten.

In der Literatur findet sich eine große Anzahl empirischer und semi-empirischer Modelle zur Beschreibung des Holdups. Sollen bei der Modellierung dynamische Effekte (z.B. bei der instationären Betriebsführung eines Rieselbettreaktors) oder Fehlverteilungen der Flüssigkeit, wie sie in großen Reaktoren auftreten können, berücksichtigt werden, so werden Modelle auf Basis von Impulsbilanzgleichungen benötigt, wie das Modell von Saez und Carbonell^[113] (siehe Kapitel 2.4.3).

In der Näherung eines eindimensionalen Modells lässt sich diese Bilanz relativ einfach numerisch lösen und wird in Abbildung 5.47 mit den gravimetrischen Messungen anhand der unporösen Formkörper verglichen.

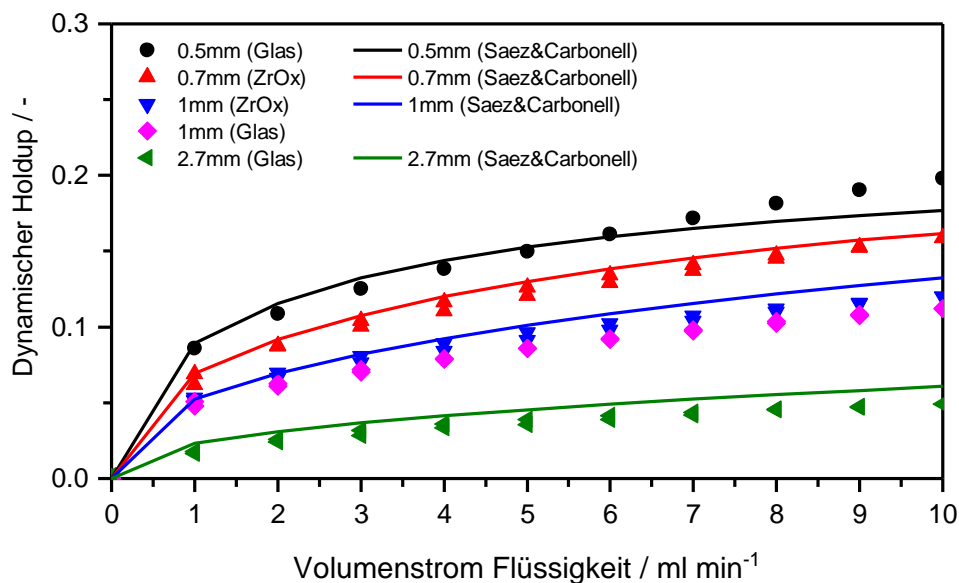


Abbildung 5.47 Vergleich des gravimetrisch bestimmten Holdup mit der Vorhersage des eindimensionalen Modells von Saez und Carbonell^[113].

Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung des Modells von Saez und Carbonell mit den Experimenten für Glas und Zirkonoxid. Stahlkugeln weichen stark ab, da diese aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften ein anderes Benetzungsverhalten zeigen. Materialeigenschaften der Formkörper werden in den meisten bislang veröffentlichten Holdup-Korrelationen nicht

beachtet. Häufig werden Materialien mit guten Benetzungseigenschaften bezüglich Wasser eingesetzt, sodass mit Abweichungen für Stahl zu rechnen ist.

Mit Hilfe dieses Modells lässt sich die variable Porosität der Schüttung zur Wand hin berücksichtigen. Abbildung 5.48 zeigt den Vergleich des mittleren Holdups mit und ohne Porositätsvariation in Wandnähe für 1mm und 2mm Kugeln. Es zeigen sich insgesamt eine geringe Abweichung des mittleren Holdups.

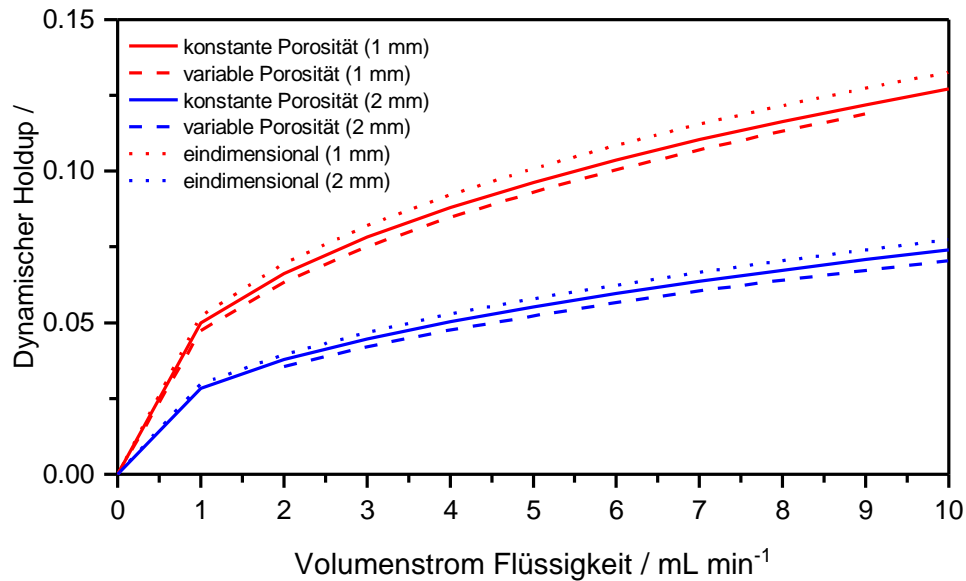


Abbildung 5.48 Vergleich der berechneten Werte für den dynamischen Holdup unter Verwendung eines eindimensionalen Modells oder zweidimensionalen Modellen mit oder ohne variabler Porosität in Wandnähe.

Neben der Porositätsvariation lassen sich mit Hilfe dieses Modells auch instationäre Betriebsweisen der Reaktoren simulieren, wie die Experimente von Giakoumakis et al.^[173]. Mit zunehmender Verweilzeit im Reaktor verändern die Holdup-Profile ihre Form und somit auch die hydrodynamischen Eigenschaften in diesen Regionen. Solchen Betriebsweisen kommt in Zukunft eine zunehmende Bedeutung zu, da durch den Wechsel von hoher und niedriger Flüssigkeitsbelastung unter bestimmten Umständen die Leistung des Reaktors gesteigert werden kann. Bislang war es jedoch nur schwer möglich dies per Simulation nachzuvollziehen.

Poröse Formkörper

Die in der Katalyse eingesetzten Formkörper haben eine poröse Struktur, um die Oberfläche, auf der das Aktivmaterial aufgebracht werden kann, zu vergrößern. An dieser Stelle werden die porösen Aluminiumoxidkugeln getestet, die auch in den Katalyse-Experimenten zum Einsatz

kamen. Zunächst werden in Abbildung 5.49 die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmung mit den Vorhersagen des Modells nach Saez und Carbonell miteinander verglichen.

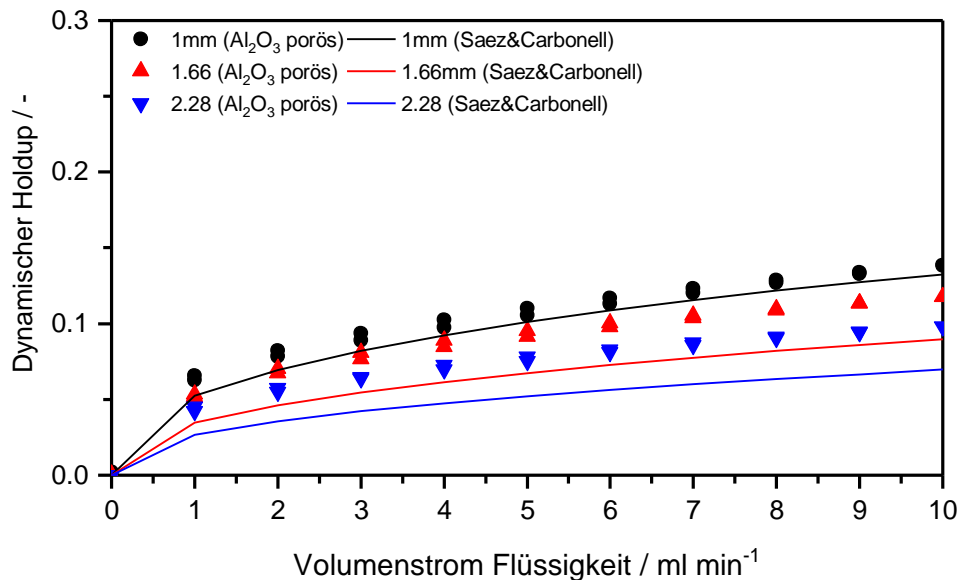


Abbildung 5.49 Vergleich des gravimetrisch bestimmten Holdups mit der Vorhersage des eindimensionalen Modells von Saez und Carbonell^[113] für poröse Formkörper.

Hier zeigen sich für die kleineren Kugeln von 1mm Durchmesser eine gute Übereinstimmung, wohingegen größere Kugeln von den Modellvorhersagen abweichen. Grund hierfür kann möglicherweise eine unvollständige Benetzung der Formkörper und die damit verbundene stärkere Bildung von Rinnsalen sein. Im weiteren Verlauf werden, um die Abweichungen in der Verweilzeit durch den Holdup zu minimieren, die gravimetrisch bestimmten Holdup-Werte in den Modellen verwendet.

Der statische Holdup kann bei porösen Kugeln nicht mehr direkt ermittelt werden, da dieser nicht vom internen Holdup, der sich durch das Porensystem ergibt, unterschieden werden kann. So lässt sich damit aber auch gleichzeitig nicht der interne Holdup über diese Methode bestimmen, sodass auf andere Methoden, wie der Bestimmung des Porenvolumens durch Quecksilber- porosimetrie, zurückgegriffen werden muss.

Die Verweilzeitmessungen wurden mit verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen sowie unterschiedlichen Schütthöhen durchgeführt, da die Verweilzeitverteilungen teilweise sehr breit sind und ein Kompromiss zwischen Messfrequenz und den zu messenden Tracer-Konzentrationen getroffen werden musste. Abbildung 5.50 zeigt die Ergebnisse der Experimente jeweils für 10g und 30g der entsprechenden Schüttung.

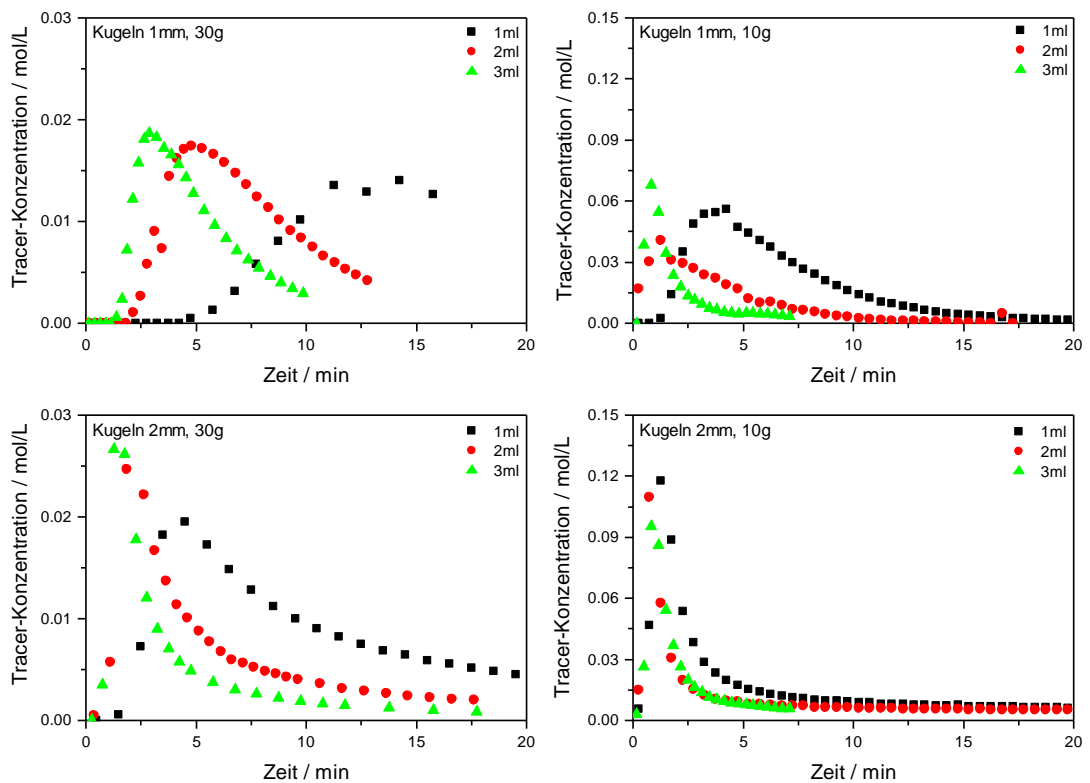


Abbildung 5.50 Vergleich der Tracer-Verteilung am Reaktorausgang für verschiedene poröse Formkörper, Flüssigkeitsraten und Schüttungsmengen.

Auch an dieser Stelle kommt zur Reduktion der Rechenzeit ein eindimensionales Modell zum Einsatz. Um den intrapartikulären Stofftransport zu berücksichtigen, wird das mit Wasser gefüllte Porenvolumen als weiterer Bilanzraum berücksichtigt. Hierzu wird, im Fall von Kugeln, durch deren hohe Symmetrie mit dem Kugelradius nur eine zusätzliche Dimension benötigt, da die winkelabhängigen Größen nicht beachtet werden müssen. An der Kugeloberfläche wird ein Stofftransportwiderstand angenommen, der über einen Stoffübergangskoeffizienten und die spezifische Austauschfläche beschrieben wird (siehe Kapitel 2.4.3). Zusätzlich werden nun intrapartikuläre Diffusionskoeffizienten benötigt, wobei meist die molekularen Diffusionskoeffizienten mittels der Porosität und der Tortuosität korrigiert werden. Die Bestimmung der Porosität ist mittels Physisorptions- oder Quecksilber-Porosimetrie-Methoden zugänglich, jedoch ist die Bestimmung der Tortuosität deutlich schwieriger. Es existieren in der Literatur derzeit keine Modelle, um die Tortuosität a priori mit zufriedenstellender Genauigkeit zu bestimmen. Zudem kann diese über einen weiten Bereich von ca. 1-12 variieren, sodass die Tortuosität meist nur sehr ungenau bestimmt werden kann.^[174] Genaue Bestimmungen mittels NMR-Experimenten sind sehr aufwendig und noch keine standardisierte Methode. Die

Tortuosität wird in den Simulationen mit einem Wert von 3 abgeschätzt, der im Wertebereich technischer Katalysatoren liegt und in den simulierten Verweilzeitkurven eine gute Übereinstimmung zeigte. Simulationen zeigen, dass der Einfluss der Tortuosität vergleichsweise moderat gegenüber dem Stoffaustauschkoeffizienten ist. Daneben haben ebenfalls der axiale Dispersionskoeffizient, der statische und dynamische Holdup auf das Verweilzeitverhalten einen Einfluss. Wie sich bereits an den signifikant breiteren Antwortsignalen, sowie deutlich gegenüber der hydrodynamischen Verweilzeit verzögerten Tracer-Konzentrationsmaxima der porösen Formkörper zeigt, ist die Verweilzeitverteilung vor allem durch den intrapartikulären Stofftransport geprägt, sodass Parameter, wie der statische und dynamische Holdup sowie Stoffübergangskoeffizienten zwischen dynamischer und statischer Phase, daher nur eine deutlich geringere Rolle im Vergleich zu unporösen Kugeln spielen. Um die Anzahl an Parametern zu verringern, wird der dynamische Holdup in dem Modell auf den jeweils experimentell gravimetrisch bestimmten Wert festgesetzt. Der statische Holdup wird mittels der Korrelation von Saez und Carbonell^[113] bestimmt.

Tabelle 5.21 In den Simulationen verwendete Werte oder Korrelationsgleichungen zur Beschreibung des Stofftransportes.

Parameter	Gleichung	Quelle		
Statischer Holdup	$\epsilon_{liq}^{stat} = \frac{1}{20 + 0.9E\ddot{o}_{liq}^*}$	Saez und Carbonell ^[113]		
Dynamischer Holdup	1 mm	2 mm	Experimente (Gravimetrische Bestimmung)	
	1 mL min ⁻¹	0.0656		0.045
	2 mL min ⁻¹	0.0820		0.057
	3 mL min ⁻¹	0.0934		0.065
	4 mL min ⁻¹	0.1024		0.073
5 mL min ⁻¹	0.1102	0.078		
Axiale Dispersion	$D_{ax,Liles} = 1.25 \cdot (d_p)^{0.73} \cdot \left(\frac{u_{liq,sv}}{\epsilon_{dyn}}\right)^{0.93}$	Liles et al. ^[134]		
Stoffaustausch Flüssigkeit-Katalysator	$k_{LS} = 4.25Re_p^{0.48}Sc^{0.33} \cdot \frac{D_i}{d_p}$	Tan et al. ^[143]		
Stoffaustausch Gas-Flüssigkeit	$k_{GL} \cdot a_{GL} = 0.33 \cdot 10^4 \cdot D_{H_2} \cdot \left(\frac{d_R}{d_p}\right)^{0.46} \cdot \left(\frac{\rho_{liq} \cdot u_{liq,sv}}{\eta_{Fl}}\right)^{0.14} \cdot Sc_{H_2}^{0.5}$	Lange et al. ^[175]		
Tortuosität	$\tau = 3$	Abgeschätzt		

Die hiermit berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe sind in Abbildung 5.51 gezeigt und zeigen in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Abweichungen bei hohen Volumenströmen und kurzen Schüttungshöhen treten vor allem durch die limitierte Messfrequenz im Experiment auf. In allen Fällen wird die deutlich erhöhte

Verweilzeit durch die Diffusion des Tracers in die poröse Katalysatorkugel beschrieben, sodass das Modell erfolgreich validiert werden konnte.

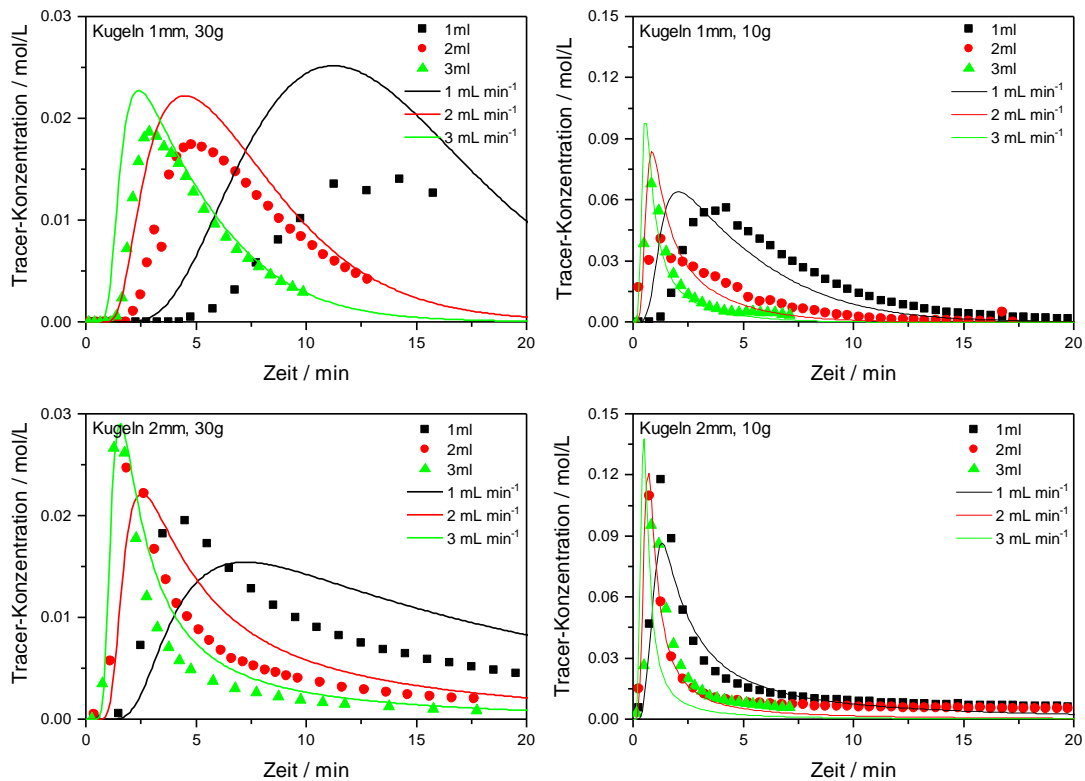


Abbildung 5.51 Vergleich der Tracer-Verteilung am Reaktoraustrag für verschiedene poröse Formkörper, Flüssigkeitsraten und Schüttungsmengen.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass das verwendete Modell die Verweilzeitverteilungen und damit den Stofftransport in einem Rieselbettreaktor im Labormaßstab gut beschreiben kann. Da die Verweilzeit im Falle poröser Formkörper vor allem durch den intrapartikulären Stofftransport geprägt ist, bestimmen vor allem hiermit verbundene Parameter die Verweilzeitverteilung. Die erforderlichen Parameter lassen sich allerdings nur bedingt prädiktiv, anhand von Korrelationsgleichungen, bestimmen, da sich diese teilweise sehr deutlich in den vorhergesagten Werten unterscheiden. Besonders Stoffaustauschkoeffizienten, die eine wichtige Rolle in der Beschreibung der Verweilzeit poröser Systeme spielen, unterliegen großen Unsicherheiten in der Vorhersage und sind daher mit einem größeren Fehler behaftet.

Modellierung der Reaktion

Mit der Implementierung der Reaktionskinetik, die in den Batch-Reaktor-Experimenten ermittelt wurde, wird das Modell um die Beschreibung der wichtigsten Hauptreaktionen erweitert. Für die Hydrodynamik- sowie Stofftransportparameter werden die im vorhergegangenen Kapitel beschriebenen Korrelationsgleichungen verwendet. Der Stoffübergang Gas-Flüssig konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht in Experimenten untersucht und validiert werden, sodass dieser Parameter nicht bestimmt ist. Die Abschätzung dieses Parameters ist nur sehr ungenau möglich,^[136] da viele verschiedene Faktoren Einfluss nehmen, die in den Korrelationsgleichungen nicht einheitlich erfasst sind. Wie Metaxas et al.^[151-152] zeigen, werden die mittels bekannter Korrelationsgleichungen bestimmten Stoffübergangskoeffizienten im Falle von Laborreaktorsystemen signifikant unterschätzt. Die Autoren führen dies darauf zurück, dass für die Anpassung der Korrelationsgleichungen meist unreaktive Systeme verwendet werden und so beispielsweise statische Flüssigkeitsbereiche mit Gas sättigen können, was im Falle von reaktiven Systemen nicht passieren kann. Zudem sind die Stoffübergänge meist für deutlich höhere Volumenströme und größere Reaktoren parametrisiert, sodass hier bei der Extrapolation Abweichungen auftreten können. Russo et al.^[136] führen daher einen variablen Korrekturfaktor für Gas-Flüssig-Stoffübergangskoeffizient-Korrelationen in ihren Modellen ein.^[136] Im Rahmen dieser Arbeit wird eine analoge Verfahrensweise gewählt, da auch hier sonst die Stoffübergangskoeffizienten zu niedrig abgeschätzt werden. Für den Korrekturfaktor wurde ein Wert von 60 verwendet, bei dem die beste Übereinstimmung der Simulation mit den Experimenten gefunden wurde. Für die Modellierung des Stofftransports von Gas in die Flüssigkeit werden Konzentrationen des gelösten Gases verwendet. Im kinetischen Modell wird hingegen direkt der Wasserstoffpartialdruck über der Flüssigphase verwendet. Da über das Henry-Gesetz der Druck mit der Konzentration des gelösten Gases direkt verknüpft ist, lässt sich aus der Wasserstoffkonzentration ein relativer Partialdruck berechnen, der im kinetischen Modell verwendet wird, um die Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Pellet zu erfassen.

$$p_{H_2}^* = \frac{c_{H_2}}{c_{H_2GGW}} * p_{H_2}$$

Die Gleichgewichts-Konzentration an gelöstem Wasserstoff wird über das Henry-Gesetz bestimmt, wobei der Henrykoeffizient mit Hilfe der Gleichung von Ferandez-Prini^[111] ermittelt wird (siehe Kapitel 2.4.2).

Da das in COMSOL verwendete Modell bislang keinen zusätzlichen Stoffübergang aus anderen Phasen an der Partikeloberfläche zulässt, werden in diesen Modellen die statischen

Flüssigkeitsbereiche nicht erfasst. In den Simulationen im vorangegangenen Kapitel zeigte sich nur ein geringer Einfluss dieser statischen Fluidbereiche auf die Verweilzeitverteilung, sodass hier nicht mit großen Fehlern zu rechnen ist. Aus demselben Grund wird in den Simulationen zudem eine vollständige Benetzung der Katalysatoren angenommen, da das Modell keinen direkten Austausch zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche berücksichtigt. Da der Stofftransport an der trockenen Katalysatoroberfläche direkt und nicht über die flüssige Phase erfolgt, ist dieser in der Regel deutlich schneller. Möglicherweise führt diese Annahme zur oben beschriebenen Unterschätzung des Stoffaustauschs, weshalb eine Unterscheidung dieser Transportmechanismen in zukünftigen Modellen sinnvoll ist. Abbildung 5.52 zeigt die Ergebnisse der Simulationen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen, die schon in Kapitel 5.3.3 vorgestellt und diskutiert wurden.

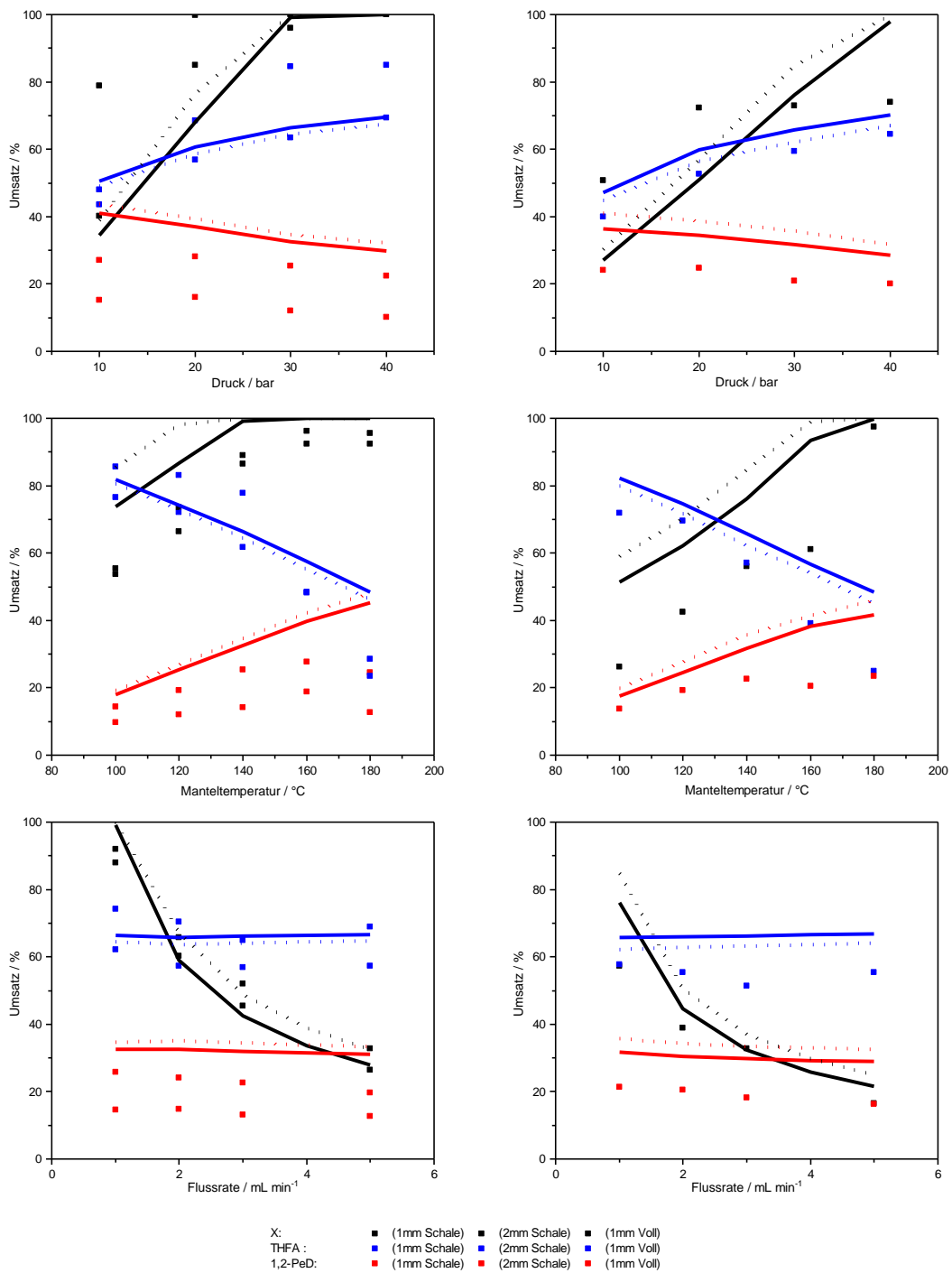


Abbildung 5.52 Vergleich der Druck-, Temperatur- sowie Flüssigkeitsförderaten-Variation in den Experimenten im Rieselbettreaktor und den durchgeführten Simulationen (Vollkatalysator: durchgezogene Linie, Schalenkatalysator: gestrichelte Linie). Linke Spalte: 1mm, Rechte Spalte: 2mm;

Die Simulationen können die gefundenen Trends in den Experimenten in den meisten Fällen mit guter Genauigkeit wiedergeben und erfassen ebenfalls die Trends im Umsatzverhalten beim Vergleich von 1mm und 2mm Kugeln. Größere Abweichungen sind nur beim Vergleich mit der Druckvariation im Falle von 2mm Kugeln zu beobachten, was möglicherweise durch Flüssigkeitsfehlverteilungen im Reaktor und damit beispielsweise eine unvollständige Benetzung der Katalysatorpartikel zur Folge hat. Die Selektivitäten bezüglich Tetrahydrofurfurylalkohol werden für die mit Ruthenium-Nitrosylnitrat als Vorläuferverbindung präparierten Katalysatoren (Schalenkatalysatoren) gut abgeschätzt, wobei die Selektivität zu 1,2-Pentandiol vom Modell etwas höher vorhergesagt wird. Mit dieser Präparationsmethode wurde ebenfalls der in den Kinetikexperimenten verwendete pulverförmige Katalysator hergestellt. Der vollständig getränkte Katalysator wurde hingegen mit Ruthenium-Acetylacetonat als Vorläuferverbindung präpariert, um eine gradientenfreie Belegung mit Ruthenium zu erreichen, was in diesem Fall zu den Abweichungen in der Selektivität führen könnte. Die Simulationen bestätigen insgesamt den Trend höherer 1,2-Pentandiolselektivitäten beim Vergleich der Ergebnisse des Batch-Reaktors mit dem Rieselbettreaktor. In den Simulationen zeigt sich, dass dies vor allem durch eine Limitierung des Wasserstoffstofftransports verursacht wird, was zu lokal niedrigen Wasserstoffkonzentrationen am katalytisch-aktiven Zentrum führt. Niedrige Wasserstoffkonzentrationen begünstigen aufgrund der Kinetik die Hydrogenolyse zu 1,2-Pentandiol. Normalerweise führen niedrige Wasserstoffkonzentrationen in diesem Fall zu insgesamt sehr niedrigen Reaktionsraten, weshalb die Polymerisationsreaktion stärker zum Tragen kommt und in Konkurrenz tritt. Da jedoch eine große Menge Katalysator zur Verfügung steht, bleiben die Reaktionsraten hoch, sodass die Polymerbildung in den meisten Fällen weitestgehend unterdrückt wird. Da jedoch die Polymerbildung im kinetischen Ansatz nur bei geringen Konzentrationen an gebildetem Polymer parametrisiert wurde, kann das vorliegende Modell Bedingungen mit einer hohen Konzentration von Polymer nicht genau erfassen. Aus diesem Grund weicht das Modell vor allem in den Extrembereichen bei hohem Druck und hoher Temperatur von den Experimenten stärker ab, da hier eine erhöhte Bildung von polymeren Verbindungen beobachtet wird.

6 Zusammenfassung

Nachwachsende Rohstoffe spielen in der chemischen Industrie eine zunehmend größere Rolle, weshalb deren effiziente Umsetzung von immer größerem Interesse ist. Die direkte Umsetzung von Biomasse in Wertchemikalien ist aufgrund der komplizierten und stark variierenden Zusammensetzung von Biomasse noch immer eine Herausforderung. Die schrittweise Umsetzung von Biomasse über neue Plattformchemikalien bietet den Vorteil, dass bereits industriell etablierte Prozesse für deren Produktion genutzt werden können. Speziell Furanderivate, wie Furfural oder Furfurylalkhol, sind vielversprechende Kandidaten für solche Plattformchemikalien, da eine große Bandbreite an Wertprodukten aus deren Umsetzung zugänglich sind. So lassen sich aus Furfurylalkohol durch ringöffnende Hydrogenolyse direkt die Diole 1,2- sowie 1,5-Pentandiol erhalten.

Da bislang häufig chromhaltige Kupferkatalysatoren in dieser Reaktion zum Einsatz kommen, diese aber im Hinblick auf eine nachhaltige Gestaltung des Prozesses problematisch sind, sollten alternative Katalysatorsysteme erforscht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten chromfreie Kupferkatalysatoren synthetisiert werden, die hohe Selektivitäten sowohl bezüglich 1,2- als auch 1,5-Pentandiol erreichen und somit eine vielversprechende Alternative darstellen. Mit Isopropanol als Lösungsmittel konnte zudem ein sowohl unter ökologischen als auch ökonomischen Aspekten guter Kompromiss gefunden werden. Besonders Kupferkatalysatoren, die ein basisches Aluminium-Mischoxid als Träger verwenden, zeigen eine gute Leistung. Die Selektivität zu den gewünschten Pentandiolen konnte zudem deutlich durch den Zusatz von Calciumoxid gesteigert werden. Die Ursache hierfür konnte bislang nicht zweifelsfrei geklärt werden, da die Steigerung der Selektivität möglicherweise durch die wasserbindende Wirkung von Calciumoxid oder dessen basische Eigenschaften verursacht wird. Der Katalysator sowie das Calciumoxid können nach der Reaktion erfolgreich wiedereingesetzt werden, wenn diese vor ihrem nächsten Einsatz durch Kalzination und Reduktion regeneriert werden.

Während Kupferkatalysatoren in wässrigen Medien nicht ausreichend stabil sind, stellt unter diesen Bedingungen geträgertes Ruthenium ein vielversprechendes Katalysatorsystem mit hoher Aktivität für die Umsetzung von Furfurylalkhol zu 1,2-Pentandiol dar. Furfurylalkohol kann in Wasser jedoch sauerkatalysierte Polymerisationsreaktionen eingehen, die besonders bei hohen Temperaturen durch die Autoprotolyse gefördert werden. Durch insitu-ATR-IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass unter ungünstigen Bedingungen bereits während der Reaktion diese Polymerisationsprodukte ausfallen und Ablagerungen auf Reaktor und Katalysator bilden können. Der Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen kommt somit bei diesem Reaktionssystem besondere Bedeutung zu. Eine hohe Temperatur und ein niedriger

Wasserstoffpartialdruck begünstigen zwar die Selektivität zu 1,2-Pentandiol gegenüber Tetrahydrofurfurylalkohol, jedoch tritt bei diesen Bedingungen die unerwünschte Polymerisation von Furfurylalkohol in Konkurrenz auf. Mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung (DOE) lassen sich mit vergleichsweise geringem experimentellem Aufwand aussagekräftige Daten für die Parametrisierung einfacher empirischer Modelle generieren. Diese Modelle sind jedoch an das jeweilige Reaktor- und Katalysatorsystem gebunden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein kinetisches Modell angepasst werden, das die auftretenden Hauptreaktionen gut abbilden kann.

Interessanterweise zeigen Rutheniumkatalysatoren nur eine sehr geringe Selektivität zu 1,5-Pentandiol. Dieses Diol ist jedoch aufgrund seiner Konfiguration von großem Interesse für die Herstellung von Polymeren. Zudem ist Ruthenium als aktive Komponente in der Hydrierung des Furanrings gegenüber der Ringöffnung deutlich aktiver, was zu hohen Selektivitäten an Tetrahydrofurfurylalkohol führt. Zwar ist Tetrahydrofurfurylalkohol auch ein Wertprodukt und findet unter anderem als Lösungsmittel Einsatz, jedoch begrenzt dieses die mögliche Ausbeute an 1,2-Pentandiol deutlich.

Neben der Optimierung von Katalysatorsystemen und Reaktionsbedingungen kann auch die geeignete Wahl der Reaktionsführung bzw. des Reaktors die Leistungsfähigkeit eines Prozesses steigern. Aufgrund der hohen Aktivität der Rutheniumkatalysatoren eignen sich diese sehr gut für den Einsatz in einem Rieselbettreaktor. Experimente mit einem Rieselbettreaktor im Labormaßstab zeigen teilweise deutlich gesteigerte Selektivitäten im Vergleich zu Experimenten im Batch-Reaktor. So lassen sich Selektivitäten von über 30% bezüglich 1,2-Pentandiol erreichen. Mit Hilfe der Modellierung des Reaktors konnte gezeigt werden, dass diese Selektivitätssteigerung durch eine Stofftransportlimitierung von Wasserstoff hervorgerufen wird, die zusammen mit dem hohen Katalysator zu Edukt-Verhältnis zu den höheren 1,2-Pentandiol-Selektivitäten bei gleichzeitig niedriger Polymerbildung führt. Mehrstündige Experimente zeigten, dass ein stabiler Betrieb des Rieselbettreaktors möglich ist, da die Bildung von polymeren Verbindungen unterdrückt werden kann.

Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte reaktionstechnische Modell des Laborrieselbettreaktors zeigt trotz der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Jedoch gestaltet sich die Auswahl geeigneter Korrelationsgleichungen für die Modellparameter als schwierig, was ebenfalls Wörz in seiner Thesis als problematisch feststellte.^[176] Besonders für die Modellierung von Reaktoren speziell im Labormaßstab, bei denen in der Regel geringe Gas- und Flüssigkeits-Geschwindigkeiten auftreten, sind vergleichsweise wenig Korrelationen vorhanden. Viele dieser Gleichungen sind größtenteils

empirisch und können daher stark vom System oder Datensatz abhängen, an dem diese parametrisiert wurden. Oft unterscheiden sich die verfügbaren Modelle zudem deutlich in der Vorhersage, was die Auswahl zusätzlich erschwert. Besonders bei stofftransportlimitierten Systemen, wie dies in dieser Arbeit der Fall ist, zeigen sich diese Probleme deutlich und konnten nur durch die Verwendung eines Korrekturfaktors umgangen werden. Für Vorhersagen oder den Scale-Up bedarf es daher weiterer Forschungsarbeiten.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sowohl Ruthenium- als auch chromfreie Kupferkatalysatoren vielversprechende Katalysatorsysteme für die Umsetzung von Furfurylalkohol zu Pentandiolen darstellen. Während Ruthenium vor allem durch seine hohe Aktivität besonders in wässrigen Medien Vorteile aufweist und sich damit für den Einsatz im Rieselbettreaktor empfiehlt, bieten Kupferkatalysatoren vergleichsweise hohe Selektivitäten, wobei jedoch deren geringe Aktivität hohe Verweilzeiten erfordert, sodass sich einfache Batchautoklaven anbieten würden.

7 Anhang

7.1 Verzeichnisse

7.1.1 Literaturverzeichnis

- [1] P. Claus, G. H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 991-1012.
- [2] J. J. Bozell, *Science* **2010**, *329*, 522-523.
- [3] B. A. Tokay, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**.
- [4] M. Lancaster, C. Royal Society of, *Green chemistry : an introductory text*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2010**.
- [5] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [6] H. Röper, *Starch - Stärke* **2002**, *54*, 89-99.
- [7] P. Anastas, J. Warner, New York: Oxford University Press, **1998**.
- [8] B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [9] H. E. Hoydonckx, W. M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**.
- [10] P. Werle, M. Morawietz, S. Lundmark, K. Sörensen, E. Karvinen, J. Lehtonen, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [11] T. Werpy, G. Petersen, (Ed.: U. D. o. Energy), **2004**.
- [12] F. W. Lichtenthaler, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [13] L. Witzke, in *Alternative Kraftstoffe für die dieselmotorische Verbrennung aus kohlenhydrathaltigen Biomassen und basierend auf bio- und chemisch-katalytischen Herstellverfahren*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2017**, pp. 13-20.
- [14] R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1002-1016.
- [15] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, Y. Li, *Green Chem.* **2012**, *14*, 3402.
- [16] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2655-2668.
- [17] L. W. Arthur (E. I. du Pont de Nemours & Company), US2077422, **1937**.
- [18] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *38*, 663-676.
- [19] A. P. Dunlop, F. N. Peters, *The furans*, Reinhold Pub. Corp., New York, **1953**.
- [20] F. M. A. Geilen, T. vom Stein, B. Engendahl, S. Winterle, M. A. Liauw, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6831-6834.
- [21] K. M. Rapp (S. A. Mannheim/Ochsenfurt), EP0230250 B1, **1987**.
- [22] M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*, 91-109.
- [23] B. F. M. Kuster, *Starch - Stärke* **1990**, *42*, 314-321.
- [24] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* **2014**, *16*, 516-547.
- [25] R. Pillai, *SOFW Journal* **2005**, *6*, 13-17, 20-22.
- [26] R. Siegmeier, G. Prescher, H. Maurer, G. Hering (Degussa Aktiengesellschaft), US4605795 A, **1986**.
- [27] K. Aoki, H. Mukai (Seiko Epson Corporation), US20120249705 A1, **2012**.
- [28] I. Agostini, S. Cupferman (L'Oreal SA), US6296858B1, **2001**.
- [29] G. D. Kaebisch, H. Malitius, S. Raupach, R. Truebe, H. Wittmann (Degussa), DE 2937840, **1981**.
- [30] S. Gao et al. (Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences), CN1923777 B, **2011**.
- [31] X. Yu (Liansheng Chemical Industry), CN 1552684, **2004**.

-
- [32] R. Siegmeier, G. Prescher, H. Maurer, G. Hering (Degussa Aktiengesellschaft), EP0183029 A3, **1985**.
- [33] F. Jiansong, W. Jiyuan, S. Chao, Z. Dongmei, W. Zhongping (China Petroleum & Chemical, Sinopec Shanghai Petrochemical), CN103864575 A, **2014**.
- [34] J. Scarlett, P. Willett, M. A. Wood (Kvaerner Process Technology), EP 1048638, **2003**.
- [35] M. Konishi, K. Yokota, E. Ueno (Asahi Kasei), EP 1243573 A4, **2005**.
- [36] J. Pfeffinger, P. Wahl, J. Nouwen, K. Eller, A. Höhn, J. Hunger (BASF), US6403845B1, **2002**.
- [37] X. Chen, W. Sun, N. Xiao, Y. Yan, S. Liu, *Chemical Engineering Journal* **2007**, *126*, 5-11.
- [38] J. Kijeński, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska, *Appl. Catal. A* **2002**, *233*, 171-182.
- [39] A. B. Merlo, V. Vetere, J. F. Ruggera, M. L. Casella, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1665-1669.
- [40] D. Scholz, C. Aellig, I. Hermans, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 268-275.
- [41] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 267-275.
- [42] S. Sitthisa, D. E. Resasco, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 784-791.
- [43] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091-1095.
- [44] R. Connor, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 4678-4690.
- [45] R. Connor, K. Folkers, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1138-1145.
- [46] M. A. Tike, V. V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 3275-3282.
- [47] T. Mizugaki, T. Yamakawa, Y. Nagatsu, Z. Maeno, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2243-2247.
- [48] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 3924-3926.
- [49] J. Lee, S. P. Burt, C. A. Carrero, A. C. Alba-Rubio, I. Ro, B. J. O'Neill, H. J. Kim, D. H. K. Jackson, T. F. Kuech, I. Hermans, J. A. Dumesic, G. W. Huber, *J. Catal.* **2015**, *330*, 19-27.
- [50] G. M. King, S. Iqbal, P. J. Miedziak, G. L. Brett, S. A. Kondrat, B. R. Yeo, X. Liu, J. K. Edwards, D. J. Morgan, D. K. Knight, G. J. Hutchings, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2122-2129.
- [51] H. Liu, Z. Huang, F. Zhao, F. Cui, X. Li, C. Xia, J. Chen, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 668-671.
- [52] H. Liu, Z. Huang, H. Kang, C. Xia, J. Chen, *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 700-710.
- [53] S. Koso, I. Furikado, A. Shimao, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Chem Commun (Camb)* **2009**, 2035-2037.
- [54] S. Koso, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Catal.* **2011**, *280*, 221-229.
- [55] S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige, *J. Catal.* **2009**, *267*, 89-92.
- [56] K. Chen, K. Mori, H. Watanabe, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *J. Catal.* **2012**, *294*, 171-183.
- [57] Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2718-2726.
- [58] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Green Chem.* **2014**, *16*, 617-626.
- [59] S. Liu, Y. Amada, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2535-2549.
- [60] O. Koch, A. Köckritz, M. Kant, A. Martin, A. Schöning, U. Armbruster, M. Bartoszek, S. Evert, B. Lange, R. Bienert (S. Ag), US8921617 B2, **2014**.
- [61] D. Kaufman, W. Reeve, *Org. Synth.* **1946**, *26*, 83.

- [62] J. A. Robertson (Du Pont de Nemours & Co.), US2768978 A, **1956**.
- [63] D. G. Manly, A. P. Dunlop, *The Journal of Organic Chemistry* **1958**, *23*, 1093-1095.
- [64] L. B. Hunt, *Platinum Metals Review* **1962**, *6*, 150.
- [65] W. E. Kaufmann, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 3029-3044.
- [66] S. Nishimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 32-36.
- [67] H. A. Smith, J. F. Fuzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 415-419.
- [68] M. Chia, Y. J. Pagán-Torres, D. Hibbitts, Q. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12675-12689.
- [69] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *Catal. Surv. Asia* **2015**, *19*, 249-256.
- [70] N. Merat, C. Godawa, A. Gaset, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1990**, *48*, 145-159.
- [71] P. Joseph, G. J. Leuck, J. F. N. Peters (Quaker Oats Company), US2097493 A, **1937**.
- [72] F.-A. Khan, A. Vallat, G. Süß-Fink, *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1428-1431.
- [73] O. Marianne, M. Neumann, V. Brehme, T. Christoph, W. Dorit, P. Claus, M. Lucas, R. Eckert (Evonik Industries AG), DE102013203420 A1, **2014**.
- [74] C. Michel, P. Gallezot, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4130-4132.
- [75] M. Hronec, K. Fulajtárová, T. Soták, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 650-655.
- [76] G. M. Gonzalez Maldonado, R. S. Assary, J. Dumesic, L. A. Curtiss, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6981-6989.
- [77] W. D. Van De Graaf, J. P. Lange (Shell Oil Company), US7265239, **2007**.
- [78] M. Li, G. Li, N. Li, A. Wang, W. Dong, X. Wang, Y. Cong, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1414.
- [79] M. Hronec, K. Fulajtárová, T. Soták, *Appl. Catal. B* **2014**, *154-155*, 294-300.
- [80] M. Hronec, K. Fulajtarová, *Catal. Commun.* **2012**, *24*, 100-104.
- [81] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. A* **2012**, *437-438*, 104-111.
- [82] M. Hronec, K. Fulajtárová, M. Mičušik, *Appl. Catal. A* **2013**, *468*, 426-431.
- [83] M. Hronec, K. Fulajtárová, T. Liptaj, M. Štolcová, N. Prónayová, T. Soták, *Biomass and Bioenergy* **2014**, *63*, 291-299.
- [84] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1203-1379.
- [85] E. M. Wewerka, E. D. Loughran, K. L. Walters, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, *15*, 1437-1451.
- [86] E. M. Wewerka, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1971**, *9*, 2703-2715.
- [87] R. T. Conley, I. Metil, *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 37-52.
- [88] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 51-62.
- [89] J. W. Medlin, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1284-1297.
- [90] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. G. Vlachos, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2496-2504.
- [91] A. V. Mironenko, M. J. Gilkey, P. Panagiotopoulou, G. Facas, D. G. Vlachos, B. Xu, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6075-6085.
- [92] R. Ma, X.-P. Wu, T. Tong, Z.-J. Shao, Y. Wang, X. Liu, Q. Xia, X.-Q. Gong, *ACS Catal.* **2016**, 333-337.
- [93] A. Banerjee, S. H. Mushrif, *ChemCatChem* **2017**.
- [94] S. Sitthisa, T. Sooknoi, Y. Ma, P. B. Balbuena, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, *277*, 1-13.
- [95] K.-D. Henkel, **2000**.
- [96] M. P. Dudukovic, Ž. V. Kuzeljevic, D. P. Combest, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2014**, pp. 1-40.
- [97] B. J. Schichtel, Dissertation, TU Darmstadt, **2009**.
- [98] M. Baerns, *Technische Chemie*, 2., erw. Aufl. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [99] K. R. Westerterp, W. J. A. Wammes, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.

- [100] N. Reinecke, D. Mewes, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 2111-2127.
- [101] T. Zhao, T. Eda, S. Achyut, J. Haruta, M. Nishio, M. Takei, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *130*, 8-17.
- [102] D. Nemec, G. Berčič, J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3418-3422.
- [103] A. Bittante, J. García-Serna, P. Biasi, F. Sobrón, T. Salmi, *Chemical Engineering Journal* **2014**, *250*, 99-111.
- [104] E. J. Molga, K. R. Westerterp, **2013**, 1-99.
- [105] S. Fukushima, K. Kusaka, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1977**, *10*, 461-467.
- [106] W. Kleppmann, *Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, **2016**.
- [107] G. E. P. Box, K. B. Wilson, *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* **1951**, *13*, 1-45.
- [108] U. Jáuregui-Haza, E. Pardillo-Fontdevila, A. Wilhelm, H. Delmas, *Latin American applied research* **2004**, *34*, 71-74.
- [109] H. A. Pray, C. E. Schweickert, B. H. Minnich, *Industrial & Engineering Chemistry* **1952**, *44*, 1146-1151.
- [110] webbook.nist.gov/chemistry/
- [111] R. Fernández-Prini, J. L. Alvarez, A. H. Harvey, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2003**, *32*, 903-916.
- [112] V. V. Ranade, R. V. Chaudhari, P. R. Gunjal, *Trickle Bed Reactors*, Elsevier, Oxford, **2011**.
- [113] A. E. Sáez, R. G. Carbonell, *AIChE J.* **1985**, *31*, 52-62.
- [114] D. Nemec, J. Levec, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 6958-6970.
- [115] D. Nemec, J. Levec, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 6947-6957.
- [116] J. Levec, A. E. Sáez, R. G. Carbonell, *AIChE J.* **1986**, *32*, 369-380.
- [117] A. Lakota, J. Levec, R. G. Carbonell, *AIChE J.* **2002**, *48*, 731-738.
- [118] D. Nemec, G. Berčič, J. Levec, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 5955-5962.
- [119] R. A. Holub, M. P. Duduković, P. A. Ramachandran, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 2343-2348.
- [120] R. A. Holub, M. P. Duduković, P. A. Ramachandran, *AIChE J.* **1993**, *39*, 302-321.
- [121] I. Iliuta, F. Larachi, M. H. Al-Dahhan, *AIChE J.* **2000**, *46*, 597-609.
- [122] A. Attou, C. Boyer, G. Ferschneider, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 785-802.
- [123] A. Attou, G. Ferschneider, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 5031-5037.
- [124] W. J. A. Wammes, S. J. Mechielsen, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Sci.* **1991**, *46*, 409-417.
- [125] R. J. G. Lopes, R. M. Quinta-Ferreira, *Chemical Engineering Journal* **2008**, *145*, 112-120.
- [126] R. J. G. Lopes, R. M. Quinta-Ferreira, *Chemical Engineering Journal* **2009**, *147*, 342-355.
- [127] R. J. G. Lopes, R. M. Quinta-Ferreira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 1740-1748.
- [128] R. J. G. Lopes, R. M. Quinta-Ferreira, *AIChE J.* **2009**, *55*, 2920-2933.
- [129] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, **2001**.
- [130] M. Tyn, W. Calus, *Processing* **1975**, *21*, 16-17.
- [131] Aspen Plus V8.6, AspenTech, **2014**.
- [132] R. T. Ferrell, D. M. Himmelblau, *AIChE J.* **1967**, *13*, 702-708.
- [133] K. Nakanishi, E. M. Voigt, J. H. Hildebrand, *The Journal of Chemical Physics* **1965**, *42*, 1860-1863.
- [134] A. W. Liles, C. J. Geankoplis, *AIChE J.* **1960**, *6*, 591-595.
- [135] J. M. Hochman, E. Effron, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1969**, *8*, 63-71.

- [136] V. Russo, T. Kilpiö, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, D. Y. Murzin, T. Salmi, *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *102*, 171-185.
- [137] J. M. P. Q. Delgado, *Chem. Eng. Res. Des.* **2007**, *85*, 1245-1252.
- [138] T. S. Chou, F. L. Worley, D. Luss, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1979**, *18*, 279-283.
- [139] T. Hirose, Y. Mori, Y. Sato, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1976**, *9*, 220-225.
- [140] C. N. Satterfield, M. W. Van Eek, G. S. Bliss, *AIChE J.* **1978**, *24*, 709-717.
- [141] Y. Kawase, J. J. Ulbrecht*, *Chem. Eng. Commun.* **1981**, *8*, 213-231.
- [142] C. B. Delaunay, A. Storck, A. Laurent, J. Charpentier, *Int Chem Eng* **1982**, *22*, 244-250.
- [143] C. S. Tan, J. M. Smith, *AIChE J.* **1982**, *28*, 190-195.
- [144] V. G. Rao, A. A. H. Drinkenburg, *AIChE J.* **1985**, *31*, 1059-1068.
- [145] M. A. Latifi, A. Laurent, A. Storck, *The Chemical Engineering Journal* **1988**, *38*, 47-56.
- [146] A. Lakota, J. Levec, *AIChE J.* **1990**, *36*, 1444-1448.
- [147] A. Dharwadkar, N. D. Sylvester, *AIChE J.* **1977**, *23*, 376-378.
- [148] I. Iliuta, F. ç. Larachi, B. P. A. Grandjean, G. Wild, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 5633-5645.
- [149] R. Lange, Ph.D. Thesis, Technische Universität Merseburg, **1978**.
- [150] O. Nore, C. Briens, A. Margaritis, G. Wild, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 3573-3580.
- [151] K. C. Metaxas, N. G. Papayannakos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7110-7119.
- [152] K. Metaxas, N. Papayannakos, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 1410-1417.
- [153] L.-C. Wang, Q. Liu, M. Chen, Y.-M. Liu, Y. Cao, He, K.-N. Fan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16549-16557.
- [154] A. Drochner, M. Fehlings, K. Krauß, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 319-322.
- [155] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel, *Bunsen Magazin* **2008**, *1/2008*.
- [156] Y. Huang, Q. Ou, W. Yu, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2063-2064.
- [157] J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, *23*, 333-340.
- [158] A. Bienholz, R. Blume, A. Knop-Gericke, F. Girgsdies, M. Behrens, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 999-1005.
- [159] D. Prat, O. Pardigon, H.-W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani, P. Hosek, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1517-1525.
- [160] D. Prat, J. Hayler, A. Wells, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4546-4551.
- [161] J. V. H. d'Angelo, A. Z. Francesconi, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 671-674.
- [162] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **1998**, *178*, 499-510.
- [163] M. Arnold, PhD, Universität Siegen, **2004**.
- [164] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [165] A. V. Bandura, S. N. Lvov, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2006**, *35*, 15-30.
- [166] D. Murzin, T. Salmi, in *Catalytic Kinetics*, Elsevier Science, Amsterdam, **2005**, pp. 419-468.
- [167] M. Buchmann, M.Sc. Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [168] A. M. Bienholz, Dissertation, TU Darmstadt, **2012**.
- [169] E. Nowak, G. Combes, E. H. Stitt, A. W. Pacey, *Powder Technol.* **2013**, *233*, 52-64.
- [170] K. C. Ruthiya, J. van der Schaaf, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5551-5558.
- [171] K. C. Ruthiya, J. van der Schaaf, B. F. M. Kuster, J. C. Schouten, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 6492-6503.
- [172] B. J. Arena (U. Inc.), US4471144 A, **1984**.

-
- [173] D. Giakoumakis, M. Kostoglou, A. J. Karabelas, *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 5183-5197.
- [174] H. Niiyama, J. M. Smith, *AIChE J.* **1976**, *22*, 961-970.
- [175] R. Lange, R. Gutsche, J. Hanika, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 2569-2573.
- [176] N. T. Wörz, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2014**.
- [177] M. Kleiber, R. Joh, in *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, pp. 357-488.
- [178] G. E. Mueller, *Powder Technol.* **2005**, *159*, 105-110.

7.1.2 Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Größen

Formelzeichen	Bezeichnung	Einheit
K_i	Adsorptionskonstante	modellabhängig
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
$k_{GL/LS}$	Austauschkoeffizient	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
θ	Bedeckungsgrad	-
ρ	Dichte	kg m^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
p	Druck	Pa
d	Durchmesser	m
g	Erdbeschleunigung	9.81 m s^{-2}
E_0	Etvös-Zahl	-
G_a	Galileo-Zahl	-
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
K_{H_2}	Henry-Koeffizient Wasserstoff	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$
h	Höhe	m
K_F	Kalibrierfaktor	div.
c	Konzentration	mol L^{-1}
F	Kraft	N
l	Länge	m
m	Masse	kg
w	Massenteil	kg kg^{-1}
M	Molare Masse	g mol^{-1}
A	Peakfläche GC/CO-Chemisorption	a.u.
Pe	Peclet-Zahl	-
k	Präexponentieller Faktor Arrheniusansatz	modellabhängig
r	Radius	m
Re	Reynolds-Zahl	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
Sh	Sherwood-Zahl	-
S	Selektivität	mol mol^{-1}
S	Selektivität	mol mol^{-1}
a	Spezifische Austauschfläche	$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
v	Stöchiometrischer Koeffizient	-
n	Stoffmenge	mol
x	Stoffmengenanteil	mol mol^{-1}
T	Temperatur	K
ϑ	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
τ	Tortuosität	-
X	Umsatz	mol mol^{-1}
R	Universelle Gaskonstante	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
η	Viskosität	Pa s
V	Volumen	m^3
ε	Volumenanteil	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
V	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
We	Weber-Zahl	-
t	Zeit	s

Abkürzungen/Indizes

Abkürzung	Bedeutung
XRD	Röntgen-Diffraktometrie
IR	Infrarot
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
DRIFTS	Diffuse-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
GC	Gaschromatograph
STD	Standard
1,2-PeD	1,2-Pentandiol
THFA	Tetrahydrofurfurylalkohol
FA	Furfurylalkohol
1,5-PeD	1,5-Pentandiol
Cyp	Cyclopentanol und Cyclopentanon (in Summe)
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
CO	Kohlenmonoxid
HYD	Hydrierung
HYG	Hydrogenolyse
1,2-PrD	1,2-Propandiol (GC-Standard)
Exp	Experimentell
Mod	Modifiziert
LR	Leerrohr
sv	Leerrohrgeschwindigkeit
dyn	dynamischer Anteil
stat	statischer Anteil
Gas	Gas
Liq	Flüssigkeit
Fl	Flüssigkeit
ECN	Effective Carbon Numner
Reaktor	Reaktor
p	Partikel/Pellet
alpha	Platzhalter für Phase (Flüssigkeit/Gas/Festkörper)
i	Platzhalter für Stoffe
eff	Effektiv
ax	Axial
rad	Radial
m	Molekular
LS	Flüssig-Fest (Liquid-Solid)
GL	Gas-Flüssig (Gas-Liquid)
GS	Gas-Fest (Gas-Solid)
Bett	Schüttungsbett
0	Start (Zeitpunkt t = 0)

7.1.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Übersicht über die Hauptbestandteile von Biomasse und deren stofflichen Nutzung. (nach ^[111])	3
Abbildung 2.2	Übersicht über die biomassebasierten Produktionsrouten zu Furfurylalkohol. ^[5-15-16]	4
Abbildung 2.3	Übersicht über die auf Furfurylalkohol basierten chemischen Umsetzungen und dabei häufig verwendeten Katalysatoren. (nach ^[9])	6
Abbildung 2.4	Auftaktschritt im Mechanismus der sauerkatalysierten Nebenreaktionen von Furfurylalkohol.	11
Abbildung 2.5	Reaktionsweg zu Lävulinsäure ausgehend vom Furfurylalkohol-Kation. (nach ^[75])	11
Abbildung 2.6	Folgereaktion zu Cyclopentanol ausgehend von einer Ringumlagerung des Furfurylalkohols	12
Abbildung 2.7	Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Polymerisation von Furfurylalkohol. (nach ^[84-87])	13
Abbildung 2.8	Postulierter Mechanismus zur Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. (nach Zhang et al. ^[15])	15
Abbildung 2.9	Berechneter Anfangs-, Übergangs und Endzustand (v.l.n.r.) der Ringöffnung des Furanrings in Furfurylalkohol an einer Ru(0001)-Oberfläche. ^[91]	15
Abbildung 2.10	Energiediagramm der Adsorption und Ringöffnung auf einer Ru(0001)-Oberfläche von 3-Methylfuran (3-MF) Furan und Furfurylalkohol (FA). (nach Mironenko et al. ^[91])	16
Abbildung 2.11	Postulierte Mechanismen von Liu et al. zur Hydrogenolyse von Furfurylalkohol an Kupferkatalysatoren auf sauren (links) und basischen (rechts) Trägern. (nach ^[51-52])	17
Abbildung 2.12	Übersicht über die Strömungszustände in einem Rieselbettreaktor. nach ^[100] .	19
Abbildung 2.13	Schematische mikroskopische Darstellung der verschiedenen Anteile zum gesamten Holdup. (nach ^[99])	20
Abbildung 2.14	Artefakte quadratischer Modelle bei nicht-quadratischen Ansprechverhalten.	25
Abbildung 2.15	Vergleich der publizierten Datenpunkte und Modelle zur Wasserstofflöslichkeit in Wasser. Daten von Haza ^[108] , Pray ^[109] , NIST ^[110] , Fernandez-Prini ^[111] .	26
Abbildung 4.1	Fließbild der Apparatur zur Vorbehandlung der Katalysatoren.	38
Abbildung 4.2	Fließbild der DRIFTS-Apparatur.	42
Abbildung 4.3	Aufbau der DRIFTS-Messzelle.	42
Abbildung 4.4	Fließbild der Multibatch-Apparatur.	43
Abbildung 4.5	Fließbild der Batch-Apparatur. Rauten: (1) Wasserstoff-Gastank, (2) Flüssigkeitstank zur Dosierung des Edukts, (3) Batch-Reaktor, (4) Filterkerze am Steigrohr zur Probennahme, (5) Probennahme.	44
Abbildung 4.6	Fließbild der Rieselbett-Apparatur.	46
Abbildung 4.7	Schematischer Aufbau der ATR-Sonde im Batchreaktor (links) und schematische Funktionsweise des ATR-Diamanten (rechts).	48
Abbildung 4.8	IR-Spektren von Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol und 1,2-Pentandiol in Wasser (je 20g in 100 mL).	49
Abbildung 4.9	Zeitlicher Verlauf der ATR-Spektren in einem Versuch. Links dargestellt sind die Rohspektren, rechts gezeigt sind die Differenzspektren nach Abzug des IR-Spektrums von Wasser.	49
Abbildung 4.10	Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung mittels Tracer-Pulsen sowie der gravimetrischen Bestimmung des Holdups.	50
Abbildung 5.1	Vergleich verschiedener Lösungsmittel (0.51 mol L ⁻¹ FA) in Bezug auf Umsatz und Selektivität. Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 80 bar H ₂ , 200 mg 10Cu/Mg ₃ AlO _{4.5} , 170 °C.	54

Abbildung 5.2	Auftragung der Selektivitäten gegen den Umsatz bei Einsatz von Isopropanol als Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Batch, 0.51 mol L ⁻¹ FA in 2-Propanol, 80bar H ₂ , 170°C, 1,3 g 10Cu/Mg ₃ AlO _{4,5} .	55
Abbildung 5.3	Temperaturabhängige Desorption von CO ₂ an Kupferkatalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung.	56
Abbildung 5.4	Temperaturabhängige Desorption von NH ₃ an Kupferkatalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung.	56
Abbildung 5.5	Einfluss unterschiedlicher Trägermaterialien mit einer Beladung von 10 Ma.-% Kupfer auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 0.51 mol L ⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H ₂ , 170°C, 1g Kat, 20 h.	58
Abbildung 5.6	Einfluss unterschiedlicher Trockenmittel auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 10Cu/Li AlO ₂ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H ₂ , 170°C, 1g Kat, 20 h.	60
Abbildung 5.7	Einfluss unterschiedlicher basischer Metalloxid-Zusätze auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 20Cu/LiAlO ₂ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H ₂ , 170°C, 1g Kat, 20 h.	61
Abbildung 5.8	Einfluss der Variation der Calciumoxid-Menge auf Umsatz und Selektivität bei der Hydrogenolyse von Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 20Cu LiAlO ₂ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H ₂ , 170°C, 200 mg 10Cu/LiAlO ₂ , 20 h.	62
Abbildung 5.9	Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten zu den Hauptprodukten von der Aufbewahrungszeit des Katalysators nach der Reduktion. Reaktionsbedingungen: 80 bar H ₂ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO ₂ , 200 mg CaO, 170°C.	64
Abbildung 5.10	Mittels TPR-Messungen ermittelter zeitlicher Verlauf des Anteils an oxidiertem Kupfer bei Luftkontakt des Katalysators.	65
Abbildung 5.11	Vergleich der Selektivitäten zu den Hauptprodukten beim Einsatz von Kohlenstoff oder Aluminiumoxid als Träger in kommerziellen Rutheniumkatalysatoren (5 Ma.-% Ru). Reaktionsbedingungen: 130°C, 30 bar H ₂ , 0.51 mol L ⁻¹ FA in H ₂ O, m _{Kat} = 125mg * Adams-Katalysator: ^[65]	67
Abbildung 5.12	Reaktionsnetzwerk bei der Umsetzung von Furfurylalkohol an Rutheniumkatalysatoren. In grau markierte Reaktionen und Verbindungen treten nur in geringem Maße auf.	68
Abbildung 5.13	Auftragung der Konzentrationen der Zwischen- und Endprodukte der Folgereaktion von Furfurylalkohol zu Cyclopentanol gegen die Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 190°C, 125mg 5Ru/C, 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser.	69
Abbildung 5.14	Links: Aufnahme einer aus dem Reaktor ausgebauten ATR-Stahlsonde mit gelbem bis rötlichem Belag. Rechts: IR-Spektrum der während der Reaktion gebildeten Ablagerungen im Vergleich mit einem Spektrum von in Wasser gelöstem Furfurylalkohol.	70
Abbildung 5.15	Links: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektrum während der Reaktion ohne Bildung von Ablagerungen im Reaktor. (Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 130°C, 125 mg 5Ru/C, 1.02 mol L ⁻¹ FA in Wasser) Rechts: Zeitlicher Verlauf der IR-Spektrum während der Reaktion bei Bildung von Ablagerungen im Reaktor. (Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 130°C, 125 mg 5Ru/Al ₂ O ₃ , 1.02 mol L ⁻¹ FA in Wasser).	71
Abbildung 5.16	Temperaturabhängigkeit der Protonenkonzentration von Wasser und der zugehörige pH-Wert. Nach ^[75, 165]	71
Abbildung 5.17	Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten zu den Hauptprodukten bei Vollumsatz. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 125 mg 5Ru/C, 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser.	72
Abbildung 5.18	Selektivität zu 1,2-Pentandiol (oben) und in den GC-Analysen wiedergefundene Stoffmengen in Abhängigkeit der Temperatur und des Wasserstoffdrucks (links) sowie zugehöriger Paritätsplots des Modells (rechts) bei 400 mg 5Ru/Al ₂ O ₃ _AA und 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser.	73

Abbildung 5.19	Selektivität zu 1,2-Pentandiol (links) und wiedergefundene Stoffmenge (rechts) in Abhängigkeit der Edukt- und Katalysatormasse bezogen auf 150mL Reaktionsvolumen bei 150°C und 30 bar H ₂	74
Abbildung 5.20	Vergleich der experimentell ermittelten Selektivitäten zu 1,2-Pentandiol (a) bzw. Tetrahydrofurfurylalkohol (b) mit den vom Modell vorhergesagten Selektivitäten. Die Reaktionsbedingungen zu den Versuchen sind im Anhang angegeben.	75
Abbildung 5.21	DRIFTS-Spektren von Ausbauproben des Ruthenium/Aluminiumoxid-Katalysators, der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen betrieben wurde. In grau gezeigt ist der frische Katalysator als Referenz.	75
Abbildung 5.22	Selektivität zu den Haupt- und Nebenprodukten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen für frische Katalysatoren sowie beim wiedereingesetzten Katalysator nach Abzentrifugieren und Trocknung. Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 40bar H ₂ , 40mg 5Ru/Al ₂ O ₃ _AA, 15 mL 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 4.5 h.	76
Abbildung 5.23	Selektivität zu den Hauptprodukten während dem satzweisen Nachdosieren von Furfurylalkohol bei Erreichen von Vollumsatz. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 400 mg 5Ru/Al ₂ O ₃ _AA, 150°C, 150 mL 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser.	77
Abbildung 5.24	Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Rührerdrehzahl. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 2 g 1Ru/Al ₂ O ₃ _KIN, 150 mL 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 150 °C.	79
Abbildung 5.25	Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 1Ru/Al ₂ O ₃ _KIN, 150 mL 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 130 °C 1300rpm.	80
Abbildung 5.26	Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der Partikelgröße des Katalysators. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 2 g 1Ru/Al ₂ O ₃ _KIN, 150 mL 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.	81
Abbildung 5.27	Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Startkonzentration an Furfurylalkohol. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 2 g 1Ru/Al ₂ O ₃ _KIN, 150 °C, 1300 rpm. Zum Vergleich ist zusätzlich die Polymerkonzentration (Bilanzlücke) nach Erreichen des Vollumsatzes gezeigt.	82
Abbildung 5.28	Logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen Temperatur bzw. Wasserstoffdruck.	83
Abbildung 5.29	Paritätsplot der Anpassung des Potenzansatzes an die experimentellen Daten.	84
Abbildung 5.30	Paritätsplot der Anpassung des Hougen-Watson-Ansatzes an die experimentellen Daten.	87
Abbildung 5.31	Mit einem Lichtmikroskop aufgenommene Bilder von Schnitten durch die Katalysatoren. Links: sprühimprägnierte 1mm Kugel. Mitte: sprühimprägnierte 2mm Kugel. Rechts: durchgetränkte 1mm Kugel.	90
Abbildung 5.32	Umsätze und Selektivitäten bei vorbenetzter und nicht vorbenetzter Katalysatorschüttung. Bedingungen: A: Nicht vorbenetzt, direkt nach Start; B: Nicht vorbenetzt, nach Parameterwechsel; C: Vorbenetzt nach Start; 140°C, 30 bar H ₂ , 1 mL/min 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser.	91
Abbildung 5.33	Temperaturprofil im Rieselbettreaktor für unterschiedliche Manteltemperaturen bei 1 mL min ⁻¹ Wasser. Der graue Bereich markiert die Position der Katalysatorschüttung innerhalb des Reaktors.	93
Abbildung 5.34	Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Temperatur des Reaktormantels für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar, 1 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h ⁻¹ H ₂ 10g Katalysator.	93
Abbildung 5.35	Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor vom Wasserstoffdruck für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 1 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h ⁻¹ H ₂ 10g Katalysator, 140°C.	95
Abbildung 5.36	Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Gasflussrate für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar H ₂ , 1 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10g Katalysator, 140°C.	95

Abbildung 5.37	Abhängigkeit der Hauptprodukt-Selektivitäten im Rieselbettreaktor von der Flüssigkeitsflussrate für verschiedene Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 30 bar, 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h ⁻¹ H ₂ 10g Katalysator, 140 °C.	96
Abbildung 5.38	Temperaturverteilung innerhalb des Rieselbettreaktors für verschiedene Flüssigkeitsströme. Der graue Bereich markiert die Position der Katalysatorschüttung innerhalb des Reaktors. Die gestrichelte Linie markiert die Manteltemperatur von 140°C.	97
Abbildung 5.39	Konzentrationen der Hauptkomponenten der Reaktionslösungen über die Laufzeit des Reaktors (time on stream) unter ungünstigen (links, Reaktionsbedingungen: 10 bar H ₂ , 1 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10g KAT_TBR_01, 150°C) oder günstigen(Reaktionsbedingungen: 20 bar H ₂ , 1 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10g KAT_TBR_01, 150°C) Bedingungen.	98
Abbildung 5.40	Links: Farbkodierte Darstellung der Selektivität zu 1,2-Pentandiol, der per GC-wiedergefundenen Produkte sowie des Umsatzes. Rechts: Zugehörige Paritätsplots zu den links gezeigten Daten. Bedingungen: 2.3 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 12.5 NL h ⁻¹ H ₂	101
Abbildung 5.41	Paritätsplots der Validierungsexperimente für Versuchsplan 1 des Rieselbettreaktormodells. Bedingungen der Testversuche sind im Anhang zu finden.	102
Abbildung 5.42	Umsatz sowie Selektivität der Hauptprodukte im Langzeittest. Bedingungen: 10g KAT_TBR_02, p _{H2} = 20bar, V _{Fl} = 2.3mL min ⁻¹ , V _{Gas} = 10 NL h ⁻¹	102
Abbildung 5.43	Links: Farbkodierte Darstellung der Selektivität zu 1,2-Pentandiol, der per GC-wiedergefundenen Produkte sowie es Umsatzes. Rechts: Zugehörige Paritätsplots zu den links gezeigten Daten. Bedingungen: 2.3 mL min ⁻¹ 0.51 mol L ⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h ⁻¹ H ₂	103
Abbildung 5.44	Paritätsplots der Validierungsexperimente für Versuchsplan 2 des Rieselbettreaktormodells. Die Bedingungen der Testversuche sind im Anhang zu finden.	104
Abbildung 5.45	Konzentrationsverlauf der Tracerexperimente bei Verwendung unterschiedlicher nicht-poröser Formkörper. Bedingungen: Flüssigkeit (Wasser) 1ml/min; Gas (Argon) 10 ml/min, Tracer: THFA 0.5 mol L ⁻¹ . Die durchgezogenen Linien zeigen die simulierten Tracerexperimente nach der Anpassung.	105
Abbildung 5.46	Gravimetrisch ermittelter dynamischer Holdup bei Variation der Flüssigkeitszufuhr unter konstantem Gasfluss (Stickstoff 10 mL min ⁻¹).....	106
Abbildung 5.47	Vergleich des gravimetrisch bestimmten Holdup mit der Vorhersage des eindimensionalen Modells von Saez und Carbonell ^[113]	107
Abbildung 5.48	Vergleich der berechneten Werte für den dynamischen Holdup unter Verwendung eines eindimensionalen Modells oder zweidimensionalen Modellen mit oder ohne variabler Porosität in Wandnähe.	108
Abbildung 5.49	Vergleich des gravimetrisch Bestimmten Holdups mit der Vorhersage des eindimensionalen Modells von Saez und Carbonell ^[113] für poröse Formkörper.	109
Abbildung 5.50	Vergleich der Tracer-Verteilung am Reaktorausgang für verschiedene poröse Formkörper, Flüssigkeitsraten und Schüttungsmengen.	110
Abbildung 5.51	Vergleich der Tracer-Verteilung am Reaktorausgang für verschiedene poröse Formkörper, Flüssigkeitsraten und Schüttungsmengen.	112
Abbildung 5.52	Vergleich der Druck-, Temperatur- sowie Flüssigkeitsförderaten-Variation in den Experimenten im Rieselbettreaktor und den durchgeführten Simulationen (Vollkatalysator: durchgezogene Linie, Schalenkatalysator: gestrichelte Linie). Linke Spalte: 1mm, Rechte Spalte: 2mm;	115
Abbildung 7.1	Vergleich des Reduktionsverhaltens der Kupferkatalysatoren mit einer Kupferbeladung von 10 Gew.-%.	137
Abbildung 7.2	Temperaturabhängiger Gewichtsverlust der Oxalat-Vorläuferverbindung an synthetischer Luft.	137

Abbildung 7.3	Temperaturabhängiger Gewichtsverlust der nach der Reaktion von der Lösung abgetrennten Mischung aus Kupferkatalysator (20Cu/LiAl ₂ O ₃) und Calciumoxid.	137
Abbildung 7.4	Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte in den Experimenten im Vergleich zu den Verläufen des Hougen-Watson-Modells. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7.29.	147

7.1.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Industrielle Prozesse zur Produktion von Furfural. ^[14]	5
Tabelle 2.2	Auswahl der in der Literatur bekannten Katalysatorsysteme mit den jeweils höchsten erreichten Selektivitäten bezüglich der Zielprodukte dieser Arbeit... 8	
Tabelle 2.3	Modelle zur Beschreibung der axialen Dispersionskoeffizienten.	31
Tabelle 2.4	Übersicht über die Parameter in der Korrelationsgleichung zum Stoffaustauschkoeffizienten zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche. 32	
Tabelle 2.5	Übersicht über die Korrelationsgleichung zum Stoffaustauschkoeffizienten Gas-Flüssigkeit im Low-Interaction-Regime	33
Tabelle 4.1	Übersicht über die verwendeten Vorbehandlungsmethoden.....	38
Tabelle 4.2	Vorbehandlung und Messmethoden für NH ₃ - und CO ₂ -Desorptionsexperimente.....	40
Tabelle 4.3	Gewichtungsfaktoren der ECN-Methode zur Abschätzung der Kalibrierfaktoren.....	48
Tabelle 5.1	Ergebnisse der CO ₂ /NH ₃ -TPD sowie N ₂ -Physisorptions Untersuchungen der Kupferkatalysatoren unter Variation der Katalysatorzusammensetzung.....	56
Tabelle 5.2	Ergebnisse der Bestimmung des Kupfergehalts und -oberfläche der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.....	58
Tabelle 5.3	Ergebnisse der CO ₂ /NH ₃ -TPD sowie N ₂ -Physisorptions Untersuchungen der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.....	59
Tabelle 5.4	Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren unter Variation der Kupfermenge.	59
Tabelle 5.5	Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren mit und ohne Zugabe von Calciumoxid.	63
Tabelle 5.6	Selektivitäten und Umsatz der Kupferkatalysatoren mit und ohne Zugabe von Calciumoxid.	63
Tabelle 5.7	Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei Wiederverwendung ohne gesonderte Nachbehandlung.....	65
Tabelle 5.8	Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei erneuter Reduktion des Katalysators vor der Wiederverwendung.	66
Tabelle 5.9	Umsatz und Selektivitäten der Hauptprodukte bei vorheriger Kalzinierung und Reduktion des Katalysators vor der Wiederverwendung.	66
Tabelle 5.10	Ergebnisse von CO-Chemisorptionsmessungen von Ausbauproben eines Ruthenium/ Aluminiumoxid-Katalysators, der unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getestet wurde.....	76
Tabelle 5.11	Charakterisierungsergebnisse des für die kinetischen Experimente verwendeten pulverförmigen Ruthenium-Katalysators.	78
Tabelle 5.12	Mittels linearer Anpassung ermittelte Startwerte des Potenzansatzes.	83
Tabelle 5.13	Mittels Presto Kinetics angepasste Parameter des Potenzansatzes an die experimentellen Daten.....	85
Tabelle 5.14	Mittels Presto Kinetics angepasste Parameter des Hougen-Watson-Ansatzes an die experimentellen Daten.....	87
Tabelle 5.15	Übersicht über die Katalysatoren für die Testung im Rieselbettreaktor.	88
Tabelle 5.16	Charakterisierungsergebnisse der sprühimprägnierten und durchgetränkten Katalysatorkugeln.	90
Tabelle 5.17	Höchste erreichte THFA oder 1,2-Pentandiol-Selektivität der getesteten Katalysatoren und die zugehörigen Betriebspunkte.	92

Tabelle 5.18	Stufen der in Versuchsplan 1 variierten Faktoren.	99
Tabelle 5.19	Stufen der in Versuchsplan 1 variierten Faktoren. ($V_{H_2} = 10 \text{ NL h}^{-1}$).....	102
Tabelle 5.20	Vergleich der gravimetrisch ermittelten Holdup-Werte mit den angepassten Parametern aus den Tracer-Experimenten.....	106
Tabelle 5.21	In den Simulationen verwendete Werte oder Korrelationsgleichungen zur Beschreibung des Stofftransportes.	111
Tabelle 7.1	Übersicht über die verwendeten Chemikalien.	135
Tabelle 7.2	Übersicht über die verwendeten GC-Methoden.	135
Tabelle 7.3	Übersicht über die Retentionszeiten der identifizierten Produkte in den Gaschromatographen.	136
Tabelle 7.4	Übersicht über Kalibrierfaktoren der identifizierten Produkte in den Gaschromatographen.	136
Tabelle 7.5	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $10\text{Cu}/\text{Mg}_3\text{AlO}_{4,5}$ unter Variation des Lösungsmittels.....	138
Tabelle 7.6	Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $10\text{Cu}/\text{Mg}_3\text{AlO}_{4,5}$ bei verschiedenen Umsätzen.	138
Tabelle 7.7	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten verschiedener Kupferkatalysatoren unter Variation des Trägermaterials.....	138
Tabelle 7.8	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $10\text{Cu}/\text{LiAlO}_2$ unter Variation der Trockenmittel	139
Tabelle 7.9	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $20\text{Cu}/\text{LiAlO}_2$ unter Variation der zugegebenen basischen Metalloxide.	139
Tabelle 7.10	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $20\text{Cu}/\text{LiAlO}_2$ unter Variation der zugegebenen Calciumoxid-Menge.	139
Tabelle 7.11	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators $20\text{Cu}/\text{LiAlO}_2$ unter Variation der Lagerungsdauer des Katalysators.....	139
Tabelle 7.12	Anteil des oxidierten Kupfers des Katalysators $20\text{Cu}/\text{LiAlO}_2$ bei unterschiedlicher Lagerungsdauer an Luft.....	140
Tabelle 7.13	Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien im Vergleich zum Adams-Katalysators.....	140
Tabelle 7.14	Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten Nebenprodukte bei Verwendung eines Rutheniumkatalysators.....	140
Tabelle 7.15	Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen.	140
Tabelle 7.16	Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen.	140
Tabelle 7.17	Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Batch-Reaktor (DOE-Versuchsplan).	141
Tabelle 7.18	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei mehrfacher Verwendung eines Rutheniumkatalysators $5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Multibatch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen.	141
Tabelle 7.19	Selektivität zu den Hauptprodukten bei Vollumsatz bei mehrfacher Dosierung der Eduktlösung bei Verwendung des Rutheniumkatalysators $5\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	142
Tabelle 7.20	Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Katalysatormasse.	142
Tabelle 7.21	Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von $< 50 \mu\text{m}$	142
Tabelle 7.22	Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von $50 - 90 \mu\text{m}$	142
Tabelle 7.23	Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von $90-140\mu\text{m}$	142
Tabelle 7.24	Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von $140-200 \mu\text{m}$	143

Tabelle 7.25	Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen (Arrhenius-Auftragung).	143
Tabelle 7.26	Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken.	143
Tabelle 7.27	Korrelationsmatrix des Potenzansatz-Modells.	144
Tabelle 7.28	Korrelationsmatrix des Hougen-Watson-Modells.....	144
Tabelle 7.29	Versuchsbedingungen der Kinetik-Versuche für die Anpassung der Kinetik-Modelle.	147
Tabelle 7.30	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren unter Variation der Vorbehandlung (Benetzung).	148
Tabelle 7.31	Gemessene Reaktor-Innentemperaturen an unterschiedlichen Positionen entlang der Reaktorachse bei unterschiedlichen Manteltemperaturen.....	148
Tabelle 7.32	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Manteltemperaturen für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.	148
Tabelle 7.33	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor. .	149
Tabelle 7.34	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Gasförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.....	149
Tabelle 7.35	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.	149
Tabelle 7.36	Gemessene Reaktor-Innentemperaturen an unterschiedlichen Positionen entlang der Reaktorachse bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten V_{Fl}	149
Tabelle 7.37	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Rieselbettreaktor (DOE-Versuchsplan 1).	150
Tabelle 7.38	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten während den Langzeitversuchen im Rieselbettreaktor.	150
Tabelle 7.39	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Rieselbettreaktor (DOE-Versuchsplan 2).	151
Tabelle 7.40	In den Simulationen verwendete Korrelationen und Werte für die Eigenschaften der Reinstoffe.	152
Tabelle 7.41	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken im Rieselbettreaktor (Modellierung).	153
Tabelle 7.42	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Manteltemperaturen für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.	153
Tabelle 7.43	Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor (Modellierung).	153
Tabelle 7.44	Temperaturabhängige Viskosität und Dichte von Wasser (Daten des NIST ^[110]).	154
Tabelle 7.45	Gravimetrisch bestimmter Holdup verschiedener Trägermaterialien.....	154

7.2 Daten zu Versuchen, Charakterisierung und Modellierung

7.2.1 Verwendete Chemikalien und Gase

Tabelle 7.1 Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Name	Summenformel	Reinheit	Hersteller	Abkürzung
Furfurylalkohol	C ₅ H ₆ O ₂	≥ 98%	Sigma Aldrich	FA
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	99%	Sigma Aldrich	FF
Tetrahydrofurfurylalkohol	C ₅ H ₁₀ O ₂	≥ 98%	Fluka	THFA
1,2-Pentandiol	C ₅ H ₁₂ O ₂	≥ 98%	TCI Chemicals	1,2-PeD
1,5-Pentandiol	C ₅ H ₁₂ O ₂	≥ 97%	Sigma Aldrich	1,5-PeD
1,2-Propandiol	C ₃ H ₈ O ₂	≥ 99.5%	Sigma Aldrich	1,2-PrD
Cyclopentanon	C ₅ H ₈ O	≥ 99%	Sigma Aldrich	CPon
Cyclopentanol	C ₅ H ₁₀ O	99%	Sigma Aldrich	CPol

7.2.2 Analytik

Gaschromatographie

Tabelle 7.2 Übersicht über die verwendeten GC-Methoden.

	GC-FID offline	GC-FID online	GC-MS online
Starttemperatur / °C	50	110	50
Heizrate / K min ⁻¹	10	10	10
Endtemperatur / °C	240	250	240
Haltezeit / min	10	1	15
Injektortemperatur / °C	300	200	300
Injektionsvolumen / µL	0.3	0.12	0.5
Split	25	50	25
Trägerflussgeschwindigkeit / cm s ⁻¹	25,5	33	36,3

Tabelle 7.3 Übersicht über die Retentionszeiten der identifizierten Produkte in den Gaschromatographen.

Substanz	Abkürzung	offline GC-FID	offline-GC-MS	online GC-FID
Tetrahydro-2-methylfuran		3,31	2,79	
2-Pentanol		5,51	4,98	
1-Butanol		5,90	5,26	
Cyclopentanon	CPON	6,61	5,86	
1-Pentanol		7,20	6,50	
Cyclopentanol	CPOL	7,97	7,23	
Cyclopenten-1-on		8,94	8,01	
2-Butanon		10,40	9,34	
Tetrahydrofurfurylalkohol	THFA	10,80	9,77	4,13
1,2-Propandiol	1,2-PrD	11,77	10,74	4,42
Furfurylalkohol	FA	12,64	11,49	4,90
1,2-Butandiol		12,89	11,78	
5Hydroxypentanon		13,35	12,23	
1,2-Pentandiol	1,2-PeD	14,06	12,89	
2,5-Hexandiol		14,65	13,51	5,70
1,4-Pentandiol	1,4-PeD	15,10	13,96	
1,4-Butandiol		15,55	14,33	
1,5-Pentandiol	1,5-PeD	16,82	15,47	
Unbekannt		18,01	16,56	
FA-Dimer		21,63	19,60	
FA-Dimer (hydriert)		23,28	20,84	
FA-Dimer (Ether)		24,41	21,53	

Tabelle 7.4 Übersicht über Kalibrierfaktoren der identifizierten Produkte in den Gaschromatographen.

Substanz	offline GC-FID	online GC-FID	Bezug
Tetrahydro-2-methylfuran	0,503		THFA
2-Pentanol	0,443		1,2-PeD
1-Butanol	0,538		1,2-PeD
Cyclopentanon	0,563		Kalibriert
1-Pentanol	0,418		1,2-PeD
Cyclopentanol	0,55		Kalibriert
Cyclopenten-1-on	0,578		CPON
2-Butanon	0,628		1,2-PeD
Tetrahydrofurfurylalkohol	0,575	0,683	Kalibriert
1,2-Propandiol	1,000	1,000	Kalibriert
Furfurylalkohol	0,599	0,691	Kalibriert
1,2-Butandiol	0,502		1,2-PeD
5Hydroxypentanon	0,685		1,2-PeD
1,2-Pentandiol	0,538	0,659	Kalibriert
2,5-Hexandiol	0,418		1,2-PeD
1,4-Pentandiol	0,502		1,2-PeD
1,4-Butandiol	0,628		1,2-PeD
1,5-Pentandiol	0,471		1,2-PeD
Unbekannt	0,563		CPON
FA-Dimer	0,559		FA
FA-Dimer (hydriert)	0,537		THFA
FA-Dimer (Ether)	0,599		FA

7.2.3 Versuche mit Kupfer-Katalysatoren

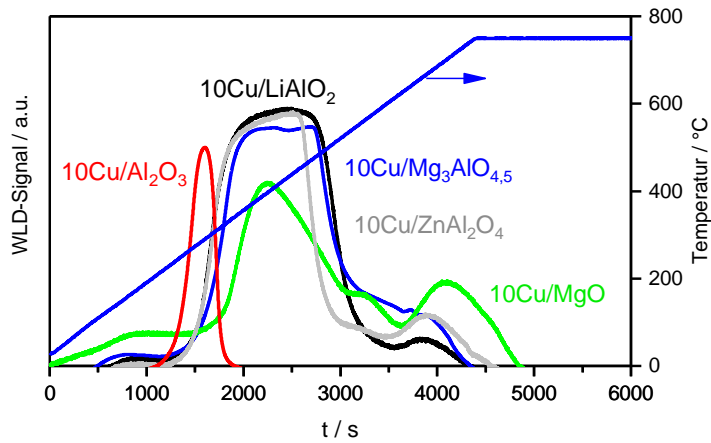


Abbildung 7.1 Vergleich des Reduktionsverhaltens der Kupferkatalysatoren mit einer Kupferbeladung von 10 Gew.-%.

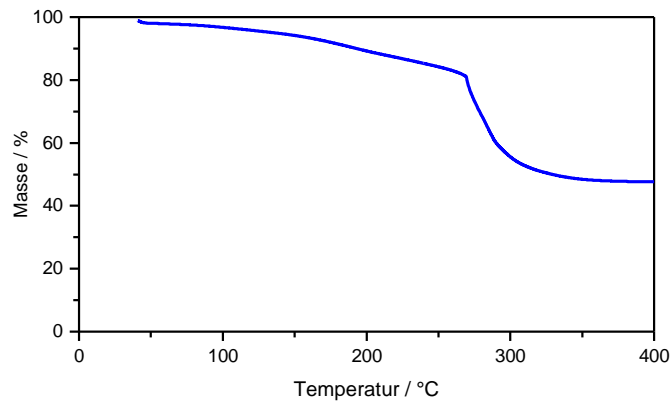


Abbildung 7.2 Temperaturabhängiger Gewichtsverlust der Oxalat-Vorläuferverbindung an synthetischer Luft.

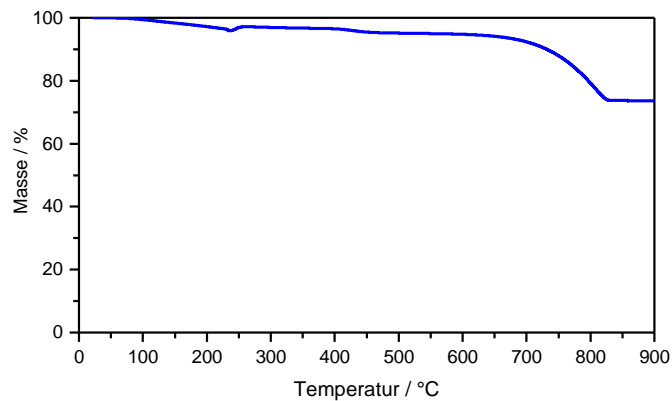


Abbildung 7.3 Temperaturabhängiger Gewichtsverlust der nach der Reaktion von der Lösung abgetrennten Mischung aus Kupferkatalysator (20Cu/LiAl₂O₃) und Calciumoxid.

Tabelle 7.5 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 10Cu/Mg₃AlO_{4,5} unter Variation des Lösungsmittels.

Lösungsmittel	Umsatz /%	S (1,2-PeD) /%	S (1,5-PeD) /%	S (THFA) /%	S (1-Pentanol) /%
Methanol	44	38	24	5	12
Ethanol	39	35	25	7	15
1-Propanol	44	34	21	7	14
isopropanol	43	38	23	9	14
1-Butanol	65	34	20	13	15
t-Butanol	49	34	17	14	15
1-Pentanol	66	31	17	7	–
THFA	26	30	21	–	13
Cyclohexanol	68	34	15	8	16

Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 0.51 mol L⁻¹ FA, 80 bar H₂, 200 mg 10Cu/Mg₃AlO_{4,5}, 170 °C.

Tabelle 7.6 Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 10Cu/Mg₃AlO_{4,5} bei verschiedenen Umsätzen.

Zeit / min	Umsatz / %	S (THFA) /%	S (1,2-PeD) /%	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) /%
60	23	7	50	6	12	26
120	38	6	46	7	12	25
180	51	6	44	6	12	24
240	59	6	43	6	12	24
300	65	6	43	7	13	24
360	70	6	42	8	13	24
450	75	6	42	8	13	24
1320	97	7	40	7	14	23
1440	97	6	41	7	14	23

Reaktionsbedingungen: Batch, 0.51 mol L⁻¹ FA in 2-Propanol, 80bar H₂, 170°C, 1,3 g 10Cu/Mg₃AlO_{4,5}.

Tabelle 7.7 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten verschiedener Kupferkatalysatoren unter Variation des Trägermaterials.

Träger	Umsatz / %	S (THFA) /%	S (1,2-PeD) /%	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) /%
Al ₂ O ₃	99	5	34	20	14	13
ZnAl ₂ O ₄	75	12	32	13	12	14
Mg ₃ AlO _{4,5}	70	7	35	13	16	24
MgO	80	9	37	5	13	19
LiAlO ₂	85	5	38	10	14	21

Reaktionsbedingungen: 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Tabelle 7.8 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 10Cu/LiAlO₂ unter Variation der Trockenmittel

Trockenmittel	Umsatz / %	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) / %
ohne	85	5	38	10	14	21
CaO	60	13	48	4	8	25
Na ₂ SO ₄	63	8	39	11	14	21
Molsieb	79	24	30	9	10	14
CuSO ₄	100	1	2	13	1	1

Reaktionsbedingungen: 10Cu/LiAlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Tabelle 7.9 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 20Cu/LiAlO₂ unter Variation der zugegebenen basischen Metalloxide.

Metalloxid	Umsatz / %	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) / %
ohne	91	11	41	9	13	20
Na ₂ CO ₃	67	11	40	11	14	22
CaO	60	13	48	4	8	25
MgO	75	10	34	20	16	17
ZnO	83	5	37	19	17	20
ZrO ₂	88	5	37	17	17	20
CuO	75	6	31	28	18	14

Reaktionsbedingungen: 20Cu/LiAlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 1g Kat, 20 h.

Tabelle 7.10 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 20Cu/LiAlO₂ unter Variation der zugegebenen Calciumoxid-Menge.

Menge CaO /mg 15mL ⁻¹	Umsatz / %	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) / %
0	91	11	41	9	13	20
10	55	17	38	10	9	18
50	39	8	48	5	8	23
150	27	9	52	4	8	26
200	27	12	50	6	8	25

20Cu LiAlO₂ 0.51 mol L⁻¹ FA Isopropanol, 80 bar H₂, 170°C, 200 mg 10Cu/LiAlO₂, 20 h.

Tabelle 7.11 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung des Katalysators 20Cu/LiAlO₂ unter Variation der Lagerungsdauer des Katalysators.

Lagerung	Umsatz / %	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %	S (2-MeTHF + 2-MeF) / %	S (1-Pentanol) / %	S (1,5-PeD) / %
-	81	8	55	2	7	28
einige Stunden	66	12	53	2	6	27
3 Tage	48	13	51	3	7	24

Reaktionsbedingungen: 80 bar H₂, 0.51 mol L⁻¹ FA in Isopropanol, 200mg 20Cu/LiAlO₂, 200 mg CaO, 170°C.

Tabelle 7.12 Anteil des oxidierten Kupfers des Katalysators 20Cu/LiAlO₂ bei unterschiedlicher Lagerungsdauer an Luft.

Lagerung / h	Anteil oxidiertes Kupfer / Ma.-%
0.25	26.2
3	31
24	36.6
96	39.7
168	43.6
336	72.7

7.2.4 Versuche mit Ruthenium-Katalysatoren

Tabelle 7.13 Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien im Vergleich zum Adams-Katalysators.

Katalysator	S (1,2-PeD) / %	S (THFA) / %	Bilanz / %
5Ru/C	11.6	65.9	89
5Ru/Al ₂ O ₃	11.8	60.7	85
Adams	25	24	93

Reaktionsbedingungen: 130°C, 30 bar H₂, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, m_{Kat} = 125mg

Tabelle 7.14 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der wichtigsten Nebenprodukte bei Verwendung eines Rutheniumkatalysators.

Zeit / min	c (Cyclopentanon) / mol L ⁻¹	c (Cyclopentanol) / mol L ⁻¹	c (2-Cyclopenten-1-on) / mol L ⁻¹
0	0	0	0
15	0.08826	0.00175	0.01662
30	0.12734	0.0196	0.00206
45	0.08956	0.06366	0
60	0.06534	0.08595	0
75	0.04754	0.0996	0
90	0.03495	0.10926	0
180	0.01431	0.13656	0

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 190°C, 125mg 5Ru/C, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Tabelle 7.15 Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen.

T / °C	S (1,2-PeD) / %	S (THFA) / %	S (Andere) / %	S (Cyp) / %
130	14	74	12	0
150	16	65	14	0
170	17	50	18	0
190	5	9	5	30

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 125 mg 5Ru/C, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Tabelle 7.16 Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei Verwendung von Rutheniumkatalysatoren bei unterschiedlichen Temperaturen.

p / bar	S (1,2-PeD) / %	S (THFA) / %
20	25	58
30	24	65
40	21	71

Reaktionsbedingungen: 150 °C, 125 mg 5Ru/C, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Tabelle 7.17 Selektivität zu den Hauptprodukten nach Vollumsatz bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Batch-Reaktor (DOE-Versuchsplan).

#	T / °C	p / bar	m _{FA} / g	m _{Kat} / g	X _{30min} / %	S (1,2-PeD) / %	S (THFA) / %	S (Cyp) / %	Bilanz / %
1	170	15	5.5	0.2	85.3	0.7	1,2	25.0	29.7
2	160	30	11.5	0.2	45.9	3.6	11.6	33.5	53.6
3	150	30	7.5	0.4	61.6	18.0	69.0	0.3	92.0
4	130	22.5	3.5	0.2	34.8	15.0	75.0	0.2	91.5
5	160	45	3.5	0.2	100	18.5	70.0	0.3	90.5
6	130	45	3.5	0.2	96.7	11.7	83.0	0.0	95.2
7	150	30	7.5	0.4	76.6	18.6	69.5	0.2	92.0
8	170	15	11.5	0.6	21.5	3.7	5.4	30.7	44.6
9	130	45	9.5	0.3	54.9	10.6	82.4	0.1	95.0
10	130	45	3.5	0.6	100.0	11.5	83.5	0.0	95.5
11	140	15	3.5	0.4	43.9	21.7	62.9	0.0	86.8
12	170	45	9.5	0.4	100.0	20.5	61.6	0.3	88.3
13	130	15	7.5	0.6	43.9	17.6	69.5	0.1	90.6
14	160	30	11.5	0.2	30.0	6.5	19.7	28.5	58.0
15	150	30	7.5	0.4	77.9	18.2	67.0	0.0	87.5
16	130	15	11.5	0.2	8.3	15.0	54.0	3.5	82.0
17	130	30	11.5	0.5	56.3	13.0	75.2	0.0	89.0
18	150	30	7.5	0.6	98.7	18.1	67.7	0.1	87.7
19	170	37.5	3.5	0.6	100.0	23.7	58.4	0.2	88.5
20	150	45	11.5	0.6	98.8	15.2	72.0	0.1	88.5
21	170	15	3.5	0.5	31.2	25.0	34.5	2.5	74.0
22	150	30	7.5	0.4	76.8	18,7	66.0	0.2	86.5
T1	160	40	5.5	0.4	100	19.6	66.0	-	88.0
T2	135	20	5.5	0.4	51.5	18.0	69.0	-	88.0
T3	165	40	3.5	0.5	100	21.7	63.7	-	89.0
T4	165	20	7.5	0.5	40.7	25.5	49.0	-	82.0
T5	140	40	7.5	0.3	87.6	14.4	77.6	-	93.0

Tabelle 7.18 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei mehrfacher Verwendung eines Rutheniumkatalysators 5Ru/Al₂O₃ im Multibatch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen.

T / °C	Lauf #	X / %	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %	S (Cyp) / %	Bilanz / %
100	1	72	81	3	0.2	89
100	2	38	66	4	0.5	89
100	3	33	69	4	0.6	92
100	4	32	66	4	1.1	92
120	1	100	83	4	0.0	88
120	2	74	66	7	1.2	84
120	3	42	43	3	8.4	86
120	4	75	7	0	22.2	56
140	1	74	68	6	0.8	83
140	2	100	10	1	36.3	55
140	3	0	0	0	0.0	0
140	4	0	0	0	0.0	0
180	1	100	30	5	24.4	68
180	2	100	9	1	45.6	56
180	3	0	0	0	0.0	0
180	4	0	0	0	0.0	0

Reaktionsbedingungen: Multibatch-Reaktor, 40bar H₂, 40mg 5Ru/Al₂O₃_AA, 15 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 4.5 h.

Tabelle 7.19 Selektivität zu den Hauptprodukten bei Vollumsatz bei mehrfacher Dosierung der Eduktlösung bei Verwendung des Rutheniumkatalysators 5Ru/Al₂O₃.

Dosierung #	S (THFA) / %	S (1,2-PeD) / %
1	65	18
2	62	18
3	58	22
4	41	22

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 400 mg 5Ru/Al₂O₃_AA, 150°C, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Tabelle 7.20 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Katalysatormasse.

m _{Kat} / g	r ₀ (THFA) / mmol L ⁻¹ min ⁻¹	r ₀ (1,2-PeD) / mmol L ⁻¹ min ⁻¹
0.5022	3.15	0.43
0.9965	10.78	1.33
1.506	15.99	1.86
2.0011	18.55	2.53

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 130 °C 1300rpm.

Tabelle 7.21 Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von < 50 µm.

t / min	c (FA) / mol L ⁻¹	c (THFA) / mol L ⁻¹	c (1,2-PeD) / mol L ⁻¹
0	0.510	0.000	0.000
3	0.360	0.086	0.019
6	0.289	0.146	0.034
9	0.205	0.207	0.048
12	0.132	0.266	0.061
17	0.018	0.357	0.085
22	0.001	0.377	0.093
32	0.000	0.377	0.093

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.

Tabelle 7.22 Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von 50 – 90 µm.

t / min	c (FA) / mol L ⁻¹	c (THFA) / mol L ⁻¹	c (1,2-PeD) / mol L ⁻¹
0	0.510	0.000	0.000
5	0.353	0.113	0.023
10	0.145	0.247	0.057
15	0.023	0.342	0.081
20	0.001	0.368	0.090
25	0.000	0.369	0.090
30	0.000	0.368	0.092

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.

Tabelle 7.23 Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von 90-140µm.

t / min	cFA / mol L ⁻¹	cTHFA / mol L ⁻¹	c(1,2-PeD) / mol L ⁻¹
0	0.510	0.000	0.000
3	0.383	0.066	0.015
6	0.267	0.152	0.035
9	0.172	0.216	0.052
12	0.095	0.273	0.067
15	0.026	0.332	0.083
20	0.000	0.350	0.092
30	0.000	0.350	0.092

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.

Tabelle 7.24 Zeitabhängige Konzentration der Hauptprodukte bei einer Katalysator-Korngröße von 140-200 μm

t / min	c (FA) / mol L ⁻¹	c (THFA) / mol L ⁻¹	c (1,2-PeD) / mol L ⁻¹
0	0.510	0.000	0.000
3	0.400	0.086	0.020
6	0.256	0.137	0.035
9	0.239	0.241	0.057
12	0.123	0.263	0.068
15	0.057	0.330	0.084
20	0.006	0.401	0.098
30	0.003	0.349	0.100

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 2 g 1Ru/Al₂O₃_KIN, 150 mL 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 150 °C, 1300rpm.

Tabelle 7.25 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen (Arrhenius-Auftragung).

T / °C	1/RT / 10 ⁻⁴ mol J ⁻¹	ln (r _{0HYD} / mol min ⁻¹ g ⁻¹)	ln (r _{0HYG} / mol min ⁻¹ g ⁻¹)	ln (r _{0Poly} / mol L ⁻¹ min ⁻¹)
80	3.41	-6.69	-9.69	–
90	3.31	-6.42	-9.23	–
100	3.22	-6.22	-8.87	-6.83
120	3.06	-6.02	-8.25	-6.29
140	2.91	-5.95	-7.71	-5.16
150	2.84	-5.86	-7.35	-4.48
160	2.78	-6.54	-7.72	-3.39

Tabelle 7.26 Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken.

p / bar	ln (p / bar)	ln (r _{0HYD} / mol min ⁻¹ g ⁻¹)	ln (r _{0HYG} / mol min ⁻¹ g ⁻¹)
15	2.71	-7.63	-8.63
20	3.00	-6.80	-7.93
25	3.22	-6.30	-7.54
30	3.40	-5.87	-7.25
40	3.69	-5.26	-6.85
50	3.91	-5.11	-6.77
60	4.09	-4.87	-6.65
70	4.25	-4.53	-6.32
80	4.38	-4.56	-6.30

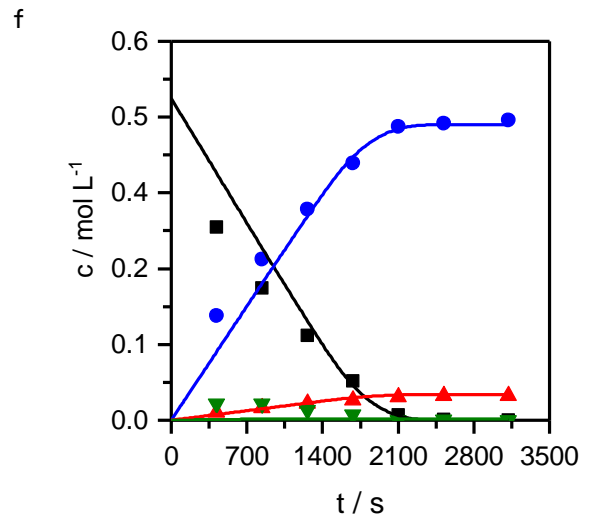
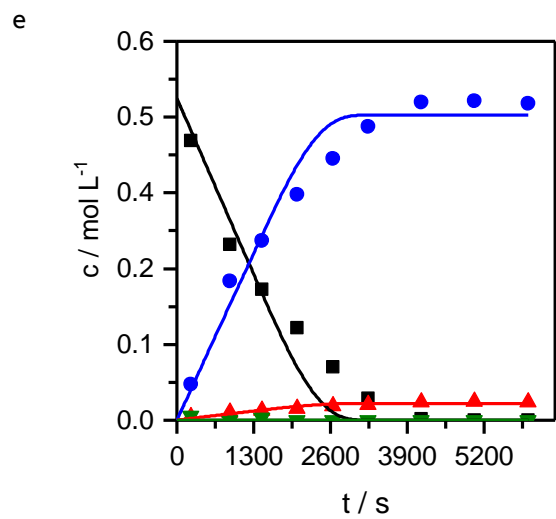
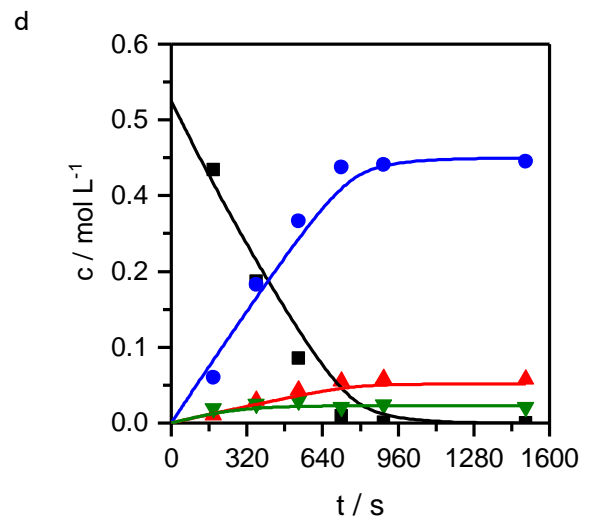
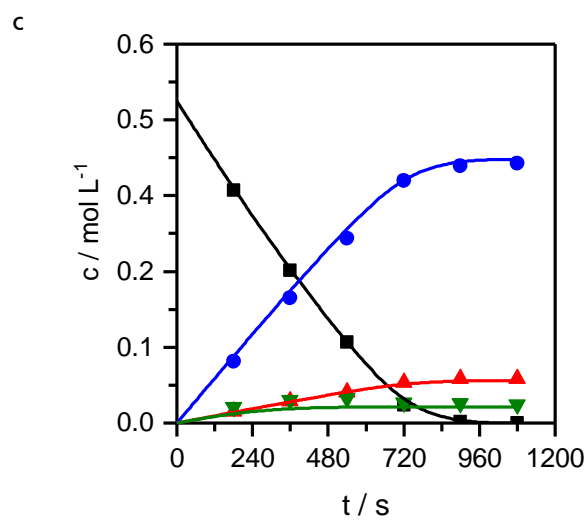
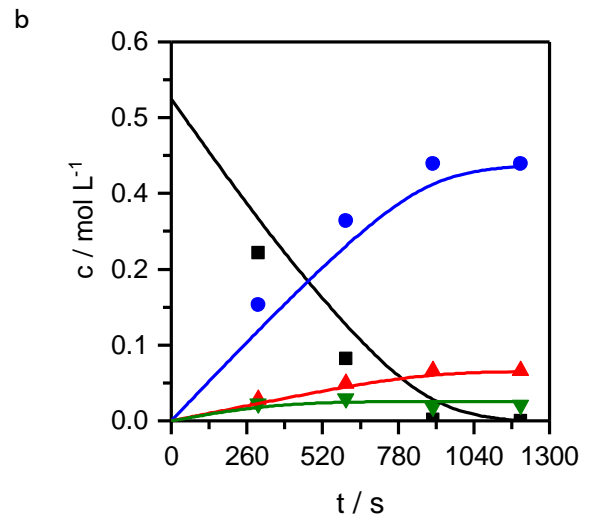
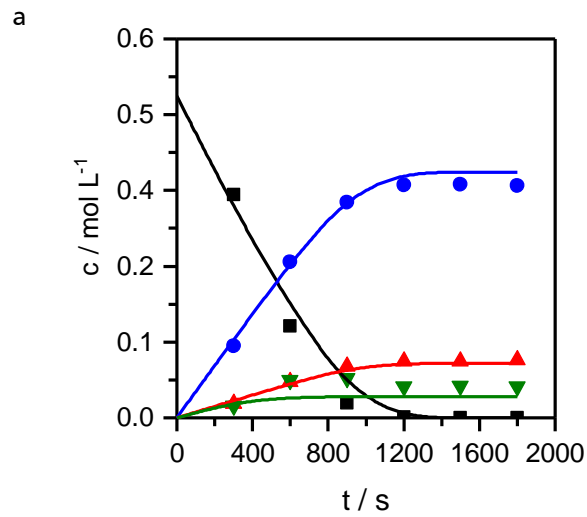
Kinetik

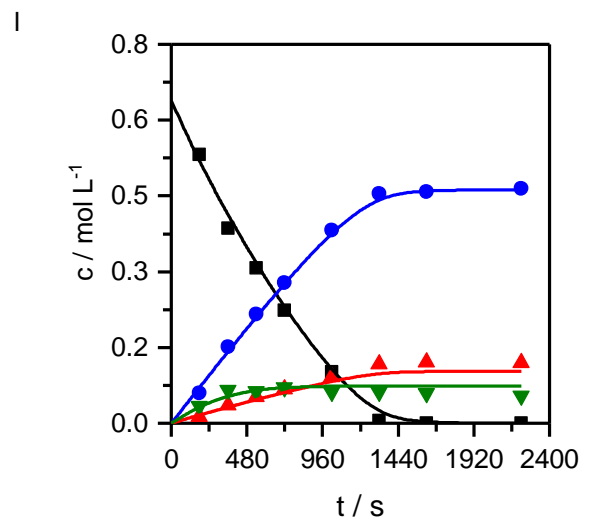
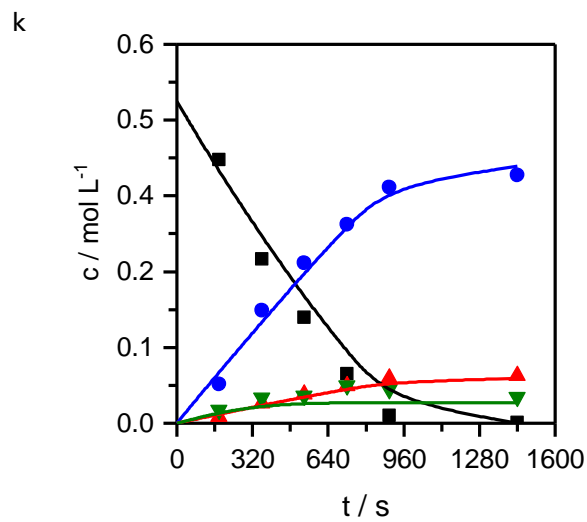
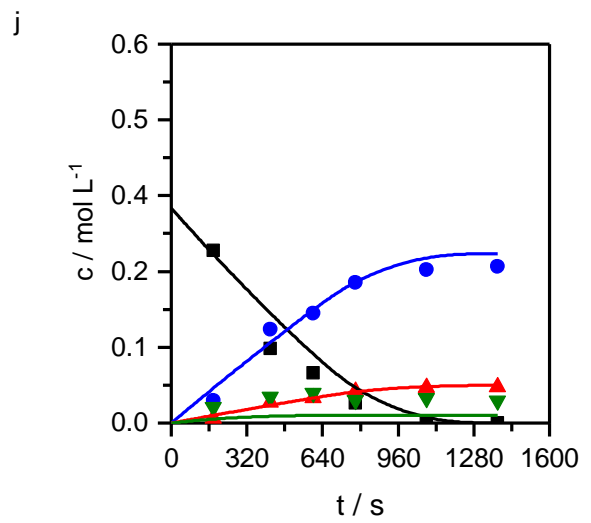
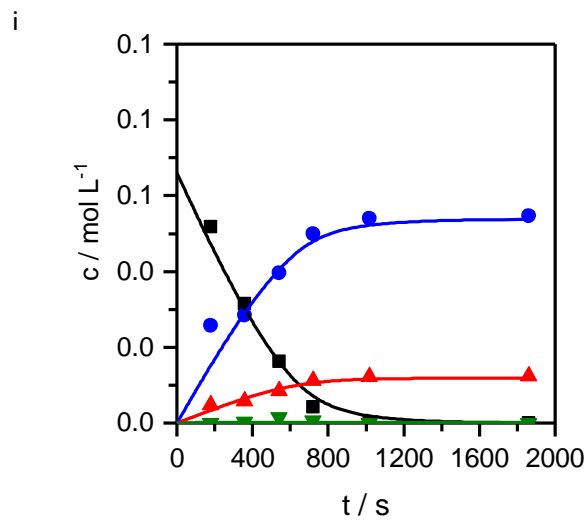
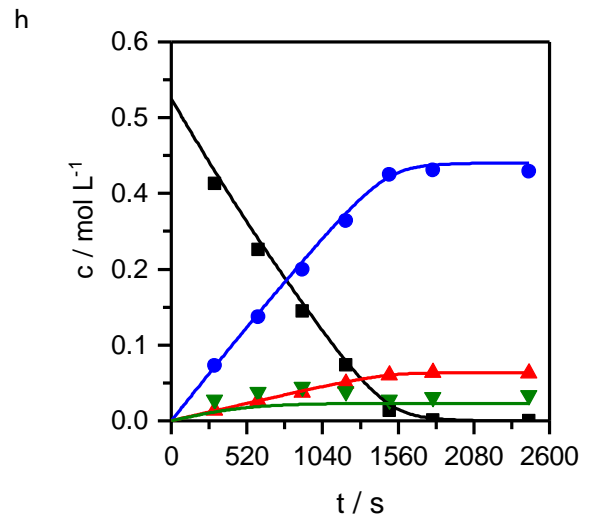
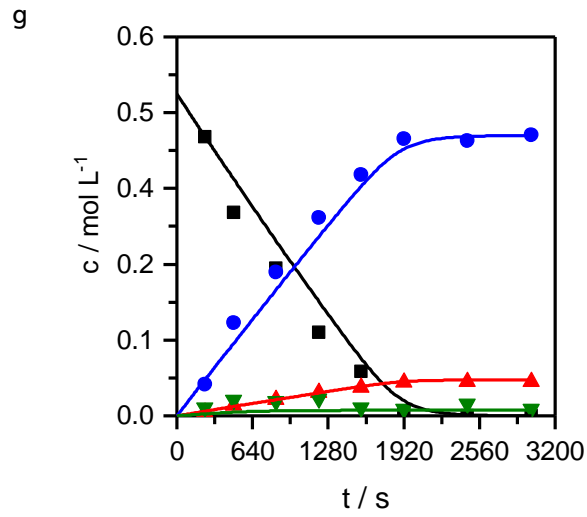
Tabelle 7.27 Korrelationsmatrix des Potenzansatz-Modells.

	n_{FAPoly}	k_{poly}	$E_{\text{A,poly}}$	k_{HYD}	$E_{\text{A,HYD}}$	k_{HYG}	$E_{\text{A,HYG}}$	$n_{\text{FA,HYD}}$	$n_{\text{FA,HYG}}$	$n_{\text{H2,HYD}}$	$n_{\text{H2,HYG}}$
n_{FAPoly}	1.00	0.22	0.51	0.01	0.22	0.11	0.56	0.18	0.59	0.28	0.60
k_{poly}	0.22	1.00	0.20	0.10	0.10	0.09	0.01	0.22	0.04	0.27	0.00
$E_{\text{A,poly}}$	0.51	0.20	1.00	0.04	0.07	0.06	0.26	0.07	0.31	0.15	0.30
k_{HYD}	0.01	0.10	0.04	1.00	0.40	0.40	0.18	0.45	0.26	0.83	0.26
$E_{\text{A,HYD}}$	0.22	0.10	0.07	0.40	1.00	0.19	0.10	0.33	0.28	0.66	0.26
k_{HYG}	0.11	0.09	0.06	0.40	0.19	1.00	0.16	0.21	0.25	0.39	0.16
$E_{\text{A,HYG}}$	0.56	0.01	0.26	0.18	0.10	0.16	1.00	0.10	0.15	0.37	0.92
$n_{\text{FA,HYD}}$	0.18	0.22	0.07	0.45	0.33	0.21	0.10	1.00	0.40	0.30	0.07
$n_{\text{FA,HYG}}$	0.59	0.04	0.31	0.26	0.28	0.25	0.15	0.40	1.00	0.17	0.37
$n_{\text{H2,HYD}}$	0.28	0.27	0.15	0.83	0.66	0.39	0.37	0.30	0.17	1.00	0.51
$n_{\text{H2,HYG}}$	0.60	0.00	0.30	0.26	0.26	0.16	0.92	0.07	0.37	0.51	1.00

Tabelle 7.28 Korrelationsmatrix des Hougen-Watson-Modells.

	n_{FAPoly}	n_{HYD}	n_{HYG}	K_{POLY}	ΔH_{POLY}	K_{FA}	ΔH_{FA}	k_{poly}	$E_{\text{A,poly}}$	k_{HYD}	$E_{\text{A,HYD}}$	k_{HYG}	$E_{\text{A,HYG}}$
n_{FAPoly}	1.00	0.03	0.22	0.45	0.28	0.02	0.18	0.07	0.38	1.00	0.03	0.22	0.45
n_{HYD}	0.03	1.00	0.47	0.07	0.17	0.07	0.01	0.20	0.08	0.03	1.00	0.47	0.07
n_{HYG}	0.22	0.47	1.00	0.14	0.25	0.23	0.26	0.03	0.03	0.22	0.47	1.00	0.14
K_{POLY}	0.45	0.07	0.14	1.00	0.16	0.17	0.15	0.40	0.13	0.45	0.07	0.14	1.00
ΔH_{POLY}	0.28	0.17	0.25	0.16	1.00	0.38	0.12	0.59	0.05	0.28	0.17	0.25	0.16
K_{FA}	0.02	0.07	0.23	0.17	0.38	1.00	0.11	0.44	0.05	0.02	0.07	0.23	0.17
ΔH_{FA}	0.18	0.01	0.26	0.15	0.12	0.11	1.00	0.24	0.10	0.18	0.01	0.26	0.15
k_{poly}	0.07	0.20	0.03	0.40	0.59	0.44	0.24	1.00	0.05	0.07	0.20	0.03	0.40
$E_{\text{A,poly}}$	0.38	0.08	0.03	0.13	0.05	0.05	0.10	0.05	1.00	0.38	0.08	0.03	0.13
k_{HYD}	0.05	0.48	0.05	0.17	0.03	0.17	0.32	0.08	0.25	0.05	0.48	0.05	0.17
$E_{\text{A,HYD}}$	0.17	0.91	0.51	0.10	0.12	0.01	0.08	0.02	0.08	0.17	0.91	0.51	0.10
k_{HYG}	0.06	0.11	0.15	0.13	0.49	0.06	0.01	0.19	0.05	0.06	0.11	0.15	0.13
$E_{\text{A,HYG}}$	0.27	0.45	0.87	0.10	0.04	0.15	0.31	0.13	0.09	0.27	0.45	0.87	0.10





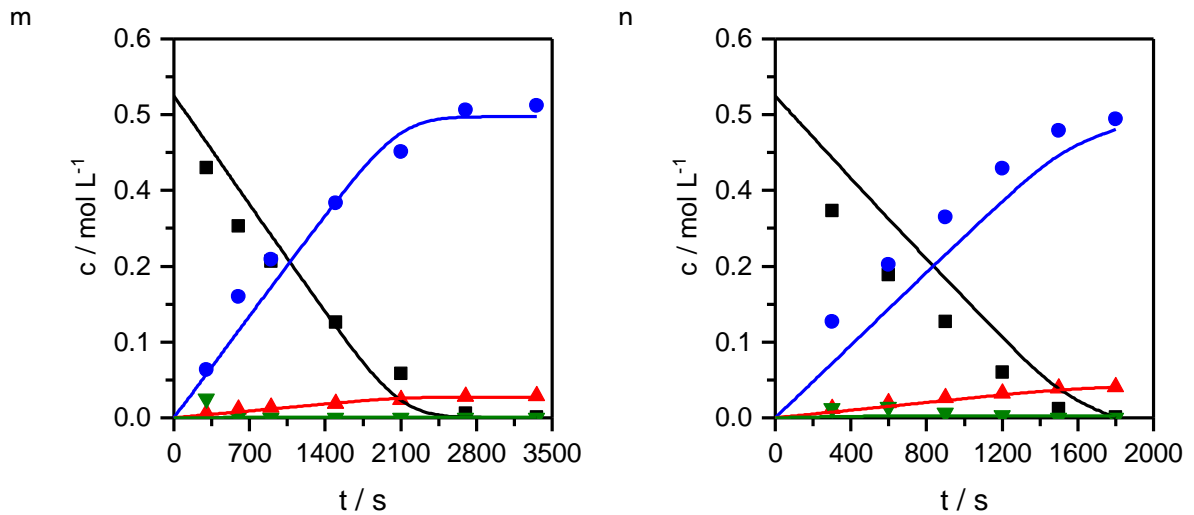


Abbildung 7.4 Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hauptprodukte in den Experimenten im Vergleich zu den Verläufen des Hougen-Watson-Modells. Versuchsbedingungen siehe Tabelle 7.29.

Tabelle 7.29 Versuchsbedingungen der Kinetik-Versuche für die Anpassung der Kinetik-Modelle.

#	m_{Kat} / g	$c_0(\text{FA})$ / mol L ⁻¹	T / °C	p / bar
a	2.001	0.509	150	30
b	1.504	0.509	150	40
c	1.007	0.509	150	60
d	0.756	0.509	150	70
3	2.008	0.509	80	30
f	2.012	0.509	100	30
g	1.506	0.509	120	30
h	1.497	0.509	140	30
i	0.502	0.066	150	30
j	1.502	0.340	150	30
k	1.006	0.509	150	50
l	2.021	0.681	150	30
m	2.005	0.509	90	30
n	2.013	0.509	110	30

7.2.5 Versuche im Rieselbett-Reaktor

Tabelle 7.30 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren unter Variation der Vorbehandlung (Benetzung).

	Bedingung	X	S (THFA)	S (1,2PeD)
		/ %	/ %	/ %
1mm Schale	Nicht vorbenetzt, direkt nach Start	87	64	24
	Nicht vorbenetzt, nach Parameterwechsel	79	61	23
	Vorbenetzt nach Start	100	66	25
1mm Voll	Nicht vorbenetzt, direkt nach Start	39	72	14
	Nicht vorbenetzt, nach Parameterwechsel	62	66	17
	Vorbenetzt nach Start	97	81	12
2mm Schale	Nicht vorbenetzt, direkt nach Start	25	67	17
	Nicht vorbenetzt, nach Parameterwechsel	82	60	26
	Vorbenetzt nach Start	74	56	21

Bedingungen: 140°C, 30 bar H₂, 1 mL min⁻¹ 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser.

Tabelle 7.31 Gemessene Reaktor-Innentemperaturen an unterschiedlichen Positionen entlang der Reaktorachse bei unterschiedlichen Manteltemperaturen.

l _{ax} / cm	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
6.25	77.5	92.2	109.0	122.7	139.1
11.65	90.6	108.3	129.1	145.1	164.8
16.75	95.8	114.7	136.6	154.0	174.9
21.75	99.2	119.0	140.7	161.3	180.4
26.85	98.0	117.5	137.3	157.2	177.4
32.25	95.2	114.3	133.2	152.8	172.4

VinLiq = 1 ml min⁻¹

Tabelle 7.32 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Manteltemperaturen für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.

T / °C	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll
100	53.8	76.5	14.3	26.3	71.8	13.8	55.4	85.7	9.7
120	66.4	72.1	19.3	42.4	69.5	19.2	73.6	83.1	12
140	89	61.8	25.3	56.1	57.1	22.7	86.5	77.8	14.1
160	96.3	48.5	27.8	61.1	39.2	20.6	92.4	48.3	18.9
180	95.5	28.5	24.6	97.5	25	23.4	92.3	23.5	12.6

Reaktionsbedingungen: 30 bar, 1 mL min⁻¹, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator.

Tabelle 7.33 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.

p / bar	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll
10	78.9	43.6	27.1	50.8	39.9	24.1	40.2	47.9	15.2
20	99.7	56.9	28.1	72.4	52.6	24.7	85	68.6	16.1
30	100	63.4	25.4	72.9	59.4	21	96	84.6	12
40	100	69.4	22.5	74	64.5	20	100	85	10.2

Reaktionsbedingungen: 1 mL min⁻¹, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂, 10g Katalysator, 140°C.

Tabelle 7.34 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Gasförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.

V _{Gas} / NL h ⁻¹	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale
10	97.1	61.4	26.4	63.1	56.1	20.9
30	98	62.7	25.7	62.8	58.3	20.2

Reaktionsbedingungen: 30 bar H₂, 1 mL min⁻¹, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10g Katalysator, 140°C.

Tabelle 7.35 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.

V _{Fl} / ml min ⁻¹	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll
1	92	62.1	25.8	57.2	57.7	21.3	88	74.2	14.5
2	65.7	57.3	24	39	55.4	20.6	60.3	70.5	14.7
3	52.1	56.9	22.6	32.7	51.4	18.1	45.5	64.9	13.2
5	32.8	57.3	19.6	16.5	55.4	16.3	26.5	69	12.6

Reaktionsbedingungen: 30 bar, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator, 140 °C.

Tabelle 7.36 Gemessene Reaktor-Innentemperaturen an unterschiedlichen Positionen entlang der Reaktorachse bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten V_{Fl}.

Position / cm	1 mL min ⁻¹	2 mL min ⁻¹	3 mL min ⁻¹	5 mL min ⁻¹
6.25	109.3	97.8	88.9	77.1
11.65	129.3	122.6	116.1	104.1
16.75	136.9	134.1	130.3	120.6
21.75	141.8	140.3	137.9	130.4
26.85	137.7	138.2	138.0	135.3
32.25	133.3	134.7	135.9	136.8

Tabelle 7.37 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Rieselbettreaktor (DOE-Versuchsplan 1).

#	T / °C	p / bar	V _{FL} / mL min ⁻¹	V _{Gas} / NL h ⁻¹	X / %	S (1,2PeD) / %	S (THFA) / %	S (CYP) / %	Bilanz / %
1	110	15	3	5	24.5	17.8	66.3	0.0	96.7
2	120	15	0.5	12.5	78.4	25.3	61.9	0.0	92.0
3	150	45	0.5	12.5	99.6	30.1	58.9	0.1	99.7
4	150	15	5	16.25	24.2	24.0	47.9	0.0	94.3
5	130	30	2.3	12.5	55.4	24.6	60.4	0.0	93.5
6	110	22.5	5	20	17.9	16.8	68.1	0.0	97.7
7	130	45	0.5	5	95.5	28.3	59.4	0.0	93.5
8	150	30	5	8.75	39.8	26.8	54.4	0.0	94.2
9	110	45	5	8.75	27.0	15.1	72.3	0.0	97.0
10	130	15	5	5	20.3	23.2	56.7	0.0	96.7
11	140	15	3	20	36.9	27.5	48.3	0.0	92.8
12	130	30	2.3	12.5	37.9	23.4	55.4	0.0	93.5
13	150	15	0.5	5	83.4	28.7	34.3	0.3	80.1
14	130	37.5	5	5	29.1	19.5	60.0	0.0	94.8
15	140	45	5	20	37.0	20.5	58.1	0.0	93.1
16	110	15	0.5	20	76.3	24.0	59.2	0.0	89.9
17	130	30	2.3	12.5	48.8	23.5	55.6	0.0	91.6
18	110	30	0.5	5	81.7	22.0	64.9	0.0	91.5
19	130	30	5	16.25	27.4	18.9	56.3	0.0	94.0
20	130	30	2.3	12.5	53.3	23.1	54.2	0.0	89.9
21	150	45	3	5	59.2	25.0	48.2	0.0	87.4
22	150	30	0.5	20	99.5	26.0	40.1	0.3	81.1
23	110	45	2	20	52.0	18.3	65.5	0.0	92.7
24	110	15	5	12.5	16.7	16.8	57.8	0.0	96.2
T1	120	40	1	12.5	88.1	24.4	59.4	0.0	88.6
T2	130	20	2	5	58.2	26.7	46.7	0.0	86.5
T3	140	35	1.5	20	87.5	27.9	48.7	0.0	83.5
T4	150	45	0.5	12.5	99.9	25.8	41.5	0.0	80.6
T5	150	30	0.5	20	99.7	27.2	44.5	0.0	80.3

Tabelle 7.38 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten während den Langzeitversuchen im Rieselbettreaktor.

T / °C	t / h	X / %	S (1,2PeD) / %	S (THFA) / %	S (CYP) / %	Bilanz / %
150	0	84.4	28.1	35.8	0.0	75.5
150	4	84.6	28.6	37.0	0.0	77.1
150	7.5	85.0	28.2	37.2	0.1	76.9
150	22	85.1	27.7	36.7	1.0	80.3
170	24	90.7	25.0	24.6	3.6	74.0
170	27	90.8	23.9	24.1	3.9	73.4
170	32	90.8	23.0	23.5	4.6	72.7
170	46	90.7	23.0	22.8	5.0	70.2

Bedingungen: 10g KAT_TBR_02, p_{H2} = 20bar, V_{Fl} = 2.3mL min⁻¹, V_{Gas} = 10 NL h⁻¹

Tabelle 7.39 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen im Rieselbettreaktor (DOE-Versuchsplan 2).

#	T / °C	p / bar	V _{FL} / mL min ⁻¹	V _{Gas} / NL h ⁻¹	X / %	S (1,2PeD) / %	S (THFA) / %	S (CYP) / %	Bilanz / %
1	100	10	3	10	13.1	11.6	73.2	0.0	98.4
2	180	10	0.5	10	83.5	19.3	15.7	9.3	67.6
3	100	50	0.5	10	99.9	10.5	84.4	0.0	95.6
4	100	30	5	10	28.8	8.8	85.9	0.0	98.8
5	140	30	2.3	10	99.5	22.2	67.2	0.1	93.3
6	140	50	5	10	93.3	17.7	75.9	0.0	96.0
7	140	30	2.3	10	99.8	23.7	66.3	0.2	94.4
8	180	50	5	10	100.0	19.7	68.5	3.0	100.0
9	100	10	2.3	10	85.4	17.9	71.5	0.0	93.0
10	100	50	5	10	50.3	9.1	80.2	0.0	95.1
11	180	10	3	10	44.6	4.4	4.9	25.6	77.7
12	180	30	5	10	79.7	26.0	39.1	1.4	81.6
13	140	30	2.3	10	97.7	25.6	58.0	0.1	89.1
14	140	10	5	10	10.9	17.4	44.7	0.0	96.6
15	180	50	5	10	96.8	26.5	47.4	0.6	84.2
16	100	30	1	10	97.3	15.1	77.1	0.0	93.5
17	180	30	1	10	100.0	22.9	39.7	3.1	81.0
T1	120	20	1	10	98.7	20.6	66.0	-	88.4
T2	120	40	1	10	100.0	17.1	75.7	-	93.7
T3	160	40	1	10	100.0	22.7	59.4	-	88.2
T4	160	20	1	10	100.0	24.5	37.4	-	75.1
T5	140	30	1	10	96.3	23.1	57.2	-	83.6

7.2.6 Modellierung des Rieselbettreaktors

Tabelle 7.40 In den Simulationen verwendete Korrelationen und Werte für die Eigenschaften der Reinstoffe.

Substanz	Eigenschaft	Wert/Korrelation	Quelle
FA	Kritisches Volumen	0.2834 m ³ kmol ⁻¹	AspenPlus/NIST ^[131]
	Molare Masse	98.1 g mol ⁻¹	
THFA	Kritisches Volumen	0.3125 m ³ kmol ⁻¹	AspenPlus/NIST ^[131]
	Molare Masse	102.1 g mol ⁻¹	
1,2-PeD	Kritisches Volumen	0.355 m ³ kmol ⁻¹	AspenPlus/NIST ^[131]
	Molare Masse	104.1 g mol ⁻¹	
Wasser	Dichte	Siehe Tabelle 7.44	NIST ^[110]
	Viskosität	Siehe Tabelle 7.44	NIST ^[110]
	Oberflächenspannung	$\sigma = 0.07275 \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot \left(1 - 0.002 \left(\frac{T}{\text{K}} - 291\right)\right)$	Eötvös Regel
H ₂	Dichte	$\rho_{\text{H}_2} = \frac{p \cdot M_{\text{H}_2}}{RT}$	Ideales Gas
	Viskosität	$\frac{\eta}{\text{Pa} \cdot \text{s}} = A + B \frac{T}{\text{K}} + C \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + D \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 + E \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4$ Konstanten A bis E: siehe VDI ^[177]	VDI Wärmeatlas ^[177]
Katalysator	Bettdichte	1mm: $\rho_{\text{Bett}} = 0.96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Gravimetrische Bestimmung
		2mm: $\rho_{\text{Bett}} = 0.67 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	
	Spez. Porenvolumen	1mm: $V_{\text{Poren}} = 0.38 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$	Quecksilber-Porosimetrie
		2mm: $V_{\text{Poren}} = 0.58 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$	
Schüttungsporosität	$\epsilon_{\text{Bett}} = 0.37$	[178]	
Innere Porosität	$\epsilon_{\text{Kugel}} = \frac{\rho_{\text{Bett}}}{1 - \epsilon_{\text{Bett}}} \cdot V_{\text{Poren}}$	-	

Tabelle 7.41 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Wasserstoffdrücken im Rieselbettreaktor (Modellierung).

p / bar	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale
10	39	49	44	30	45	41
20	77	59	39	57	56	39
30	100	64	35	85	62	36
40	100	67	32	100	67	32

p / bar	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll	2mm Voll	2mm Voll	2mm Voll
10	35	50	41	27	47	36
20	68	61	37	51	60	34
30	99	66	32	76	66	32
40	100	70	30	98	70	29

Reaktionsbedingungen: 1 mL min⁻¹, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂, 10g Katalysator, 140°C.

Tabelle 7.42 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Manteltemperaturen für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor.

T / °C	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale
100	86	80	19	59	80	20
120	98	72	27	70	72	28
140	100	64	35	85	62	36
160	100	55	42	99	54	42
180	100	46	48	100	45	46

T / °C	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll	2mm Voll	2mm Voll	2mm Voll
100	74	82	18	51	82	17
120	87	74	25	62	75	24
140	100	66	33	76	66	32
160	100	58	40	93	57	38
180	100	48	45	99	48	42

Reaktionsbedingungen: 30 bar, 1 mL min⁻¹, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator.

Tabelle 7.43 Umsatz und Selektivität zu den Hauptprodukten bei unterschiedlichen Flüssigkeitsförderraten für verschiedene Katalysatoren im Rieselbettreaktor (Modellierung).

V _{FL} / ml min ⁻¹	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Schale	1mm Schale	1mm Schale	2mm Schale	2mm Schale	2mm Schale
1	100	64	35	85	62	36
2	67	64	35	51	63	34
3	49	64	34	37	63	33
4	39	64	34	30	64	33
5	33	65	33	25	64	32

V _{FL} / ml min ⁻¹	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %	X / %	S (THFA) / %	S (1,2PeD) / %
	1mm Voll	1mm Voll	1mm Voll	2mm Voll	2mm Voll	2mm Voll
1	99	66	33	76	66	32
2	59	66	33	45	66	30
3	42	66	32	32	66	30
4	34	66	32	26	67	29
5	28	67	31	21	67	29

Reaktionsbedingungen: 30 bar, 0.51 mol L⁻¹ FA in Wasser, 10 NL h⁻¹ H₂ 10g Katalysator, 140 °C.

Tabelle 7.44 Temperaturabhängige Viskosität und Dichte von Wasser (Daten des NIST^[110]).

T / K	η / Pa s	ρ / kg m ⁻³
273.16	0.0017874	1000.55064
293.16	0.0010008	998.839184
313.16	0.00065297	992.822081
333.16	0.00046664	983.796426
353.16	0.00035467	972.410769
373.16	0.00028209	958.989385
393.16	0.00023237	943.748458
413.16	0.00019682	926.742034
433.16	0.00017045	907.970112
453.16	0.00015025	887.324601
471.44	0.00013554	866.64306

Tabelle 7.45 Gravimetrisch bestimmter Holdup verschiedener Trägermaterialien

V_{FL} / mL min ⁻¹	V_{Gas} / NL h ⁻¹	0.7mm ZrOx	1mm ZrOx	0.5mm Glas	1mm Glas	2.7mm Glas	1mm Al ₂ O ₃ porös	1.66 Al ₂ O ₃ porös	2.28 Al ₂ O ₃ porös	1mm Al ₂ O ₃ porös	1mm Al ₂ O ₃ porös
0	10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	10	0.062	0.053	0.086	0.051	0.017	0.066	0.054	0.045	0.049	0.043
2	10	0.087	0.070	0.109	0.063	0.024	0.082	0.070	0.057	0.066	0.055
3	10	0.104	0.081	0.125	0.072	0.028	0.093	0.081	0.065	0.080	0.061
4	10	0.116	0.089	0.138	0.079	0.033	0.102	0.089	0.073	0.090	0.068
5	10	0.126	0.096	0.150	0.086	0.036	0.110	0.095	0.078	0.100	0.074
6	10	0.134	0.102	0.161	0.092	0.039	0.117	0.100	0.083	0.109	0.081
7	10	0.141	0.107	0.172	0.097	0.042	0.123	0.105	0.088	0.117	0.086
8	10	0.147	0.112	0.181	0.103	0.045	0.128	0.109	0.091	0.125	0.090
9	10	0.153	0.116	0.190	0.107	0.047	0.134	0.114	0.094	0.132	0.093
10	10	0.159	0.120	0.198	0.112	0.049	0.138	0.118	0.098	0.138	0.097
9	10	0.152	0.115	-	0.109	0.047	0.133	0.113	0.095	0.135	0.094
8	10	0.145	0.110	-	0.104	0.046	0.127	0.109	0.090	0.130	0.088
7	10	0.137	0.104	-	0.098	0.044	0.120	0.104	0.086	0.124	0.082
6	10	0.129	0.098	-	0.092	0.042	0.113	0.098	0.081	0.118	0.075
5	10	0.120	0.091	-	0.086	0.039	0.105	0.091	0.076	0.109	0.068
4	10	0.111	0.084	-	0.079	0.036	0.097	0.084	0.070	0.101	0.061
3	10	0.100	0.076	-	0.070	0.032	0.089	0.077	0.064	0.092	0.053
2	10	0.087	0.067	-	0.061	0.026	0.078	0.067	0.055	0.082	0.043
1	10	0.069	0.052	-	0.048	0.018	0.063	0.052	0.042	0.067	0.030
0	10	0.000	0.000	-	0.000	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000

Erklärung zu Hilfsmitteln

Dominik Götz
Bessunger Str. 83
64285 Darmstadt

Darmstadt, 07. Juni 2018

Erklärung Hilfsmittel

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Dominik Götz

Erklärung zu Promotionsversuchen

Dominik Götz
Bessunger Str. 83
64285 Darmstadt

Darmstadt, 07. Juni 2018

Erklärung Promotionsversuche

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Dominik Götz

Erklärung der Übereinstimmung

Dominik Götz
Bessunger Str. 83
64285 Darmstadt

Darmstadt, 07. Juni 2018

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Dominik Götz

Lebenslauf

Personalien

Name	Dominik Götz
Anschrift	Bessunger Str. 83 64285 Darmstadt
Geburtsdatum- und -ort	19. Mai 1988 in Darmstadt
Familienstand	ledig

Akademischer Werdegang

06/2007	Allgemeine Hochschulreife <i>Goethe Gymnasium Bensheim</i>
10/2008 – 9/2011	Studium Bachelor of Science Chemie <i>Technische Universität Darmstadt</i> Thema der Thesis: „Selektivhydrierung von Acetylen“
10/2011 – 11/2013	Studium Master of Science Chemie <i>Technische Universität Darmstadt</i> Thema der Thesis: „Finite-Elemente-Simulation des TEMKIN-Reaktors unter Verwendung der Selektivhydrierung von Acetylen als Beispielreaktion“
01/2014 – 07/2018	Promotion <i>Technische Universität Darmstadt</i> Thema der Thesis: Umsetzung von Furfurylalkohol im Batch- und Rieselbettreaktor: Eine nachhaltige Route zu Pentandiolen

Beruflicher Werdegang

01/2014 – 06/2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter <i>Technische Universität Darmstadt</i> Arbeitskreis Prof. Dr. Peter Claus
Seit 09/2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter <i>Merck KGaA, Darmstadt</i>

Dominik Götz