Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Herstellung von Butanol aus Bioethanol mittels heterogenen Katalysatoren (Guerbet-Butanol)

Zuwendungsempfänger:

Johann Heinrich von Thünen-Institut Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei

Förderkennzeichen:

22014614

Laufzeit:

01.02.2015 bis **31.07.2018**

Veröffentlicht am:

08.04.2019

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Schlussbericht

I. Ziele

Aufgrund der Endlichkeit fossiler Ressourcen, gewinnen alternative Kohlenstoffquellen aus nachwachsenden Rohstoffen immer mehr an Bedeutung. Mit Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen können negative Auswirkungen auf das Klima reduziert bzw. vermieden werden, zudem ist man unabhängig vom Rohöl- und Gaspreis. Biomasse stellt hierbei eine sehr wichtige Kohlenstoffquelle zur Weiterverarbeitung zu Grundchemikalien und somit eine Basis für eine Einklink-Strategie dar (Abb. 1).

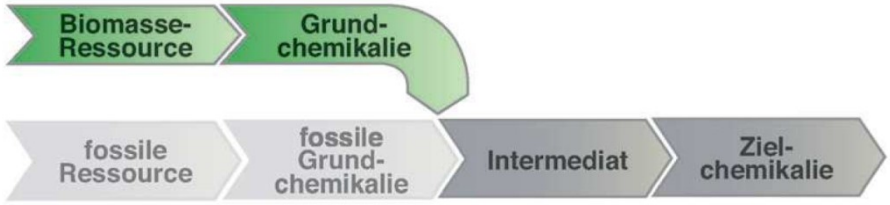

Abbildung 1: Einklink-Strategie

Eine mögliche Grund- und Plattformchemikalie stellt Ethanol dar. Im fermentativen Prozess wird z.B. Stärke oder Zucker in großen Mengen zu Ethanol umgesetzt. 2015 wurden bereits 5,78 Mio. t Ethanol in Europa produziert, dieser Wert sank 2016 auf 5,49 Mio. t und stieg 2017 wieder auf 5,78 Mio. t. 2018 wird eine Produktion von 6.03 Mio. t erwartet. Grund für diesen Anstieg ist die Verwendung von Bioethanol als Kraftstoffzusatz [1]. Die effiziente Fermentation von Bioethanol sorgt für einen kostengünstigen Zugang, welcher stofflich in der chemischen Industrie eingesetzt werden kann. So wird aus Bioethanol beispielsweise Ethylen oder Ethylacetat synthetisiert. Butanol kann mittels der Guerbet-Reaktion aus Ethanol gewonnen werden. Dabei reagiert das Ethanol an heterogenen Katalysatoren bei höheren Drücken (bis zu > 100 bar) und Temperaturen (bis zu 450 °C) in der Flüssig-, Gas- oder überkritischen Phase zu Butanol.
Mit einer Produktion von mehr als 3,6 Mio. t/a ist Butanol eine wichtige Commodity der chemischen Industrie. Produziert wird Butanol momentan mittels der Oxosynthese aus Propylen und wird als Ether oder Ester in Lösungsmitteln verwendet. Aufgrund der Endlichkeit fossiler Ressourcen wird eine alternative Herstellungsmethode für Chemikalien, in diesem Fall Butanol, immer wichtiger.
Der Fokus des Projekts liegt deshalb auf der Entwicklung eines aktiven, selektiven und langzeitstabilen Katalysators sowie der Etablierung eines kontinuierlichen Prozesses zur Herstellung von Butanol. Mittels eines Katalysatorscreenings bei definierten Standardbedingungen sollen die selektivsten der hergestellten Katalysatoren selektiert werden. Ein anschließender Einsatz im Festbettreaktor soll Rückschlüsse liefern, ob ein möglicher industrieller Prozess realisiert werden kann und Möglichkeiten zur Optimierung aufzeigen. Neben dem Einsatz im Batch- und Festbettreaktor sollen die Katalysatoren charakterisiert werden, um mögliche Struktur-Wirkungsbeziehungen abzuleiten. Ausgehend von den Ergebnissen der Batch- und Festbettreaktionen sowie den Ergebnissen der Charakterisierung sollen die Katalysatoren weiter optimiert werden. Zudem sollen mechanistische Untersuchungen und Versuche zur Langzeitstabilität gemacht werden.

In Abbildung 2 ist der Reaktionsmechanismus von Ethanol zu Butanol mit einigen Neben- und Folgeprodukten dargestellt. Zu sehen ist, dass eine Vielzahl von Nebenprodukten wie beispielsweise Diethylether (DE), Acetaldehyddiethylacetal (Acetal) oder Ethylacetat (EA) entstehen kann. Als Folgeprodukte sind neben n-ständigen höheren Guerbet-Alkoholen wie beispielsweise n-Hexanol oder n-Octanol auch verzweigte Produkte wie beispielsweise 2-Ethyl-1-Butanol oder 2-Ethyl-1-Hexanol möglich.

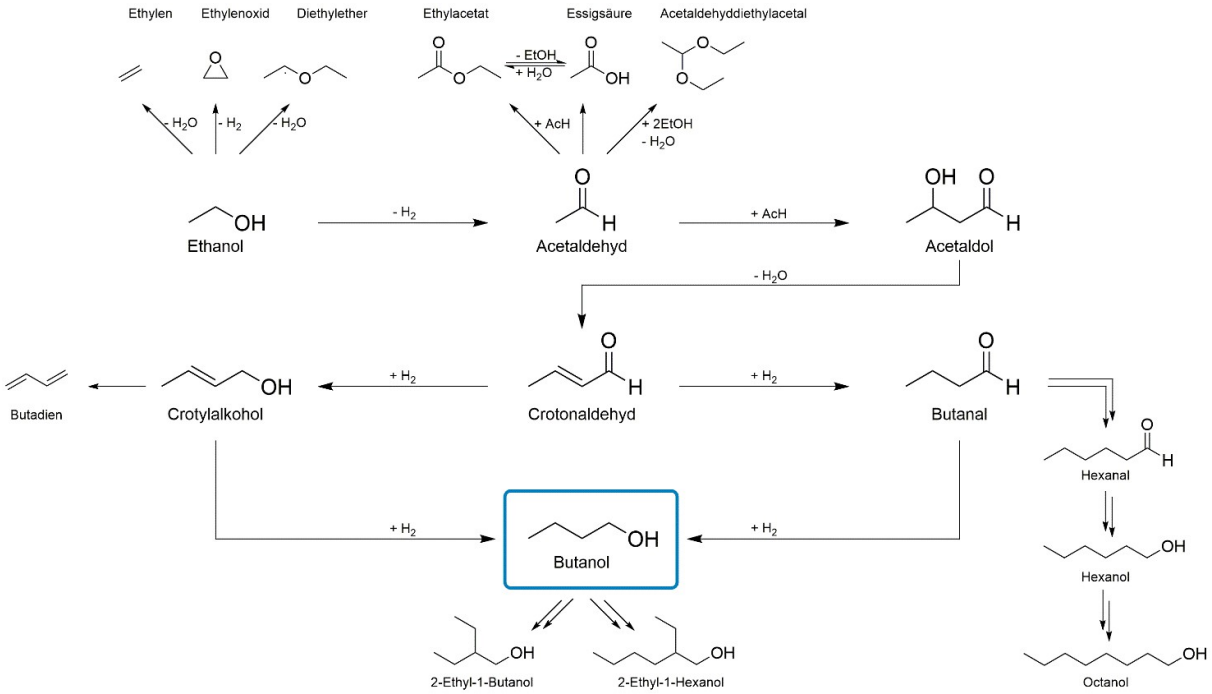

Abbildung 2: Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol

Eine Übersicht über in den Reaktionen gefundene Zwischen-, Neben- und Folgeprodukte ist in Tabelle 1 aufgelistet. Eine Vielzahl weiterer Stoffe entsteht während der Reaktion. Es ist zurzeit nicht möglich, alle diese Stoffe zu analysieren und zu quantifizieren. Da fast alle dieser Stoffe jedoch nur in sehr geringen Mengen entstehen, können diese vernachlässigt werden. Die Beschränkung auf die in Tabelle 1 aufgelisteten Substanzen erlaubt eine hinreichend gute Bilanzierung des Reaktionsgeschehens (Kohlenstoffbilanz typischerweise > 90 %).

Tabelle 1: Auflistung nachgewiesener Reaktionskomponenten der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol [2,3]

Name	Formel / Abkürzung	Siedepunkt [°C]	Analytik	Bemerkung
Wasserstoff	H_2	-252	GC-WLD	Intermediat
Kohlenmonoxid	CO	-191	GC-WLD	Nebenprodukt
Methan	CH_4	-162	GC-WLD	Nebenprodukt
Ethylen	C_2H_4	-103	GC-WLD	Nebenprodukt
Kohlendioxid	CO_2	-78	GC-WLD	Nebenprodukt
Acetaldehyd	AcH	20	GC-FID/HPLC	Intermediat
Diethylether	DE	35	GC-FID	Nebenprodukt
Butanal	BuH	75	GC-FID	Intermediat
Ethylacetat	EA	77	GC-FID	Nebenprodukt
Ethanol	EtOH	78	GC-FID	Edukt
Crotonaldehyd	CrH	102	GC-FID	Intermediat
n-Butanol	BuOH	116-118	GC-FID	Hauptprodukt
Crotylalkohol	CrOH	118	GC-FID	Intermediat
Essigsäure	CH_3COOH	118	GC-FID	Nebenprodukt
2-Ethylbutanol	2-EtBuOH	146	GC-FID	Folgeprodukt
Hexanol	HexOH	157	GC-FID	Folgeprodukt
2-Ethylhexanol	2-EtHexOH	185	GC-FID	Folgeprodukt
Octanol	OctOH	195	GC-FID	Folgeprodukt

1. Aufgabenstellung

In diesem Projekt soll für die Herstellung von Butanol aus Ethanol ein aktiver und langzeitstabiler Katalysator entwickelt werden. Um dies zu gewährleisten sollen verschiedene

Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden angewendet werden, um den Katalysator zu optimieren. Mit verschiedenen Batch- und Festbettreaktoren soll untersucht werden, ob es möglich ist, erste Rückschlüsse auf einen potentiell wirtschaftlichen Prozess zu ziehen. Bestimmte Struktur-Wirkungsbeziehungen sollen identifiziert werden, damit eine Katalysatoroptimierung durchgeführt werden kann. Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitspakete dargestellt und erläutert:

(AP-1) Substrat- und Produktanalytik
- Anpassung vorhandener analytischer Systeme und Etablierung der versuchsbegleitenden Analytik zur Identifizierung und Bestimmung von Ethanol und den flüssigen und gasförmigen Produkten (Butanol, Acetaldehyd, H_2, CH_4 u.a.) der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol für HPLC und GC (MS, Headspace);
- Installation und Etablierung der Online-Analytik für den kontinuierlichen Reaktor
- Versuchsbegleitende Analytik

(AP-2) Reaktorsysteme und Reaktionsführung
- Installation und Inbetriebnahme eines absatzweise betriebenen Hochdruckautoklaven für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol in der Flüssigphase und Anpassung des kontinuierlichen Reaktors für die Gas- bzw. überkritische Phase
- Untersuchungen zur Reaktionsführung (absatzweise bzw. kontinuierliche Reaktionsführung mit oder ohne Rückführung von Reaktanden) und Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute

(AP-3) Reaktionsbedingungen
- Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit Literaturkatalysatoren (z.B. Druck, Temperatur, Eduktkonzentration)
- Identifizierung geeigneter Standardbedingungen für den Hochdruckautoklaven und kontinuierlichen Reaktor zur Durchführung von Katalysatorscreenings

(AP-4) Katalysatorscreening
- Screening von Trägermaterialien, Metall- und Metallträgerkatalysatoren unter den vorher etablierten Standardbedingungen im Batch- und kontinuierlichen Reaktor auf ihre Aktivität und Selektivität in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol und Vergleich mit Literaturkatalysatoren.
- Screening von basischen bzw. Säure-Base Vollkatalysatoren (z.B. MgO, Al_2O_3) als potentielle Trägermaterialien für Metallträgerkatalysatoren
- Screenings von Mono- und Bimetallträgerkatalysatoren von vorher identifizierten katalytische aktiven Trägermaterialien in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol

(AP-5) Katalysatorcharakterisierung
- Methodenentwicklung für die BET, TPD und TPR zur Charakterisierung von Voll- und Metallträgerkatalysatoren
- Charakterisierung der Katalysatortextur (BET-Oberfläche, Porenvolumen, Porenradienverteilung)
- Charakterisierung der Säure-Base Eigenschaften von Katalysatoren (NH_3-TPD, CO_2-TPD)
- Charakterisierung von Metallträgerkatalysatoren mittels TPR

(AP-6) Optimierung der Katalysatorpräparation
- Variation der Katalysatorpräparation der Metallträgerkatalysatoren unter Verwendung von Fällungs- und Imprägniermethoden sowie Untersuchung des Einflusses der Variation auf die katalytische Aktivität und Butanol-Selektivität der Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol
- Systematische Studien zum Einfluss von Promoterzusätzen bei der Katalysatorpräparation
- Untersuchung zum Einfluss der thermischen Nachbehandlung (Trocknung und Kalzinierung) und der Aktivierungsbedingung von Metallträgerkatalysatoren (Temperatur, Heizrate, Atmosphäre)

(AP-7) Kinetische und mechanistische Studien
- Kinetische und mechanistische Untersuchungen zur Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol für die Teilschritte: a) Ethanol zu Acetaldehyd; b) Acetaldehyd zu Crotonaldehyd; c) Crotonaldehyd zu Butanol
- Untersuchungen zu Reaktionsgleichgewichten und der gegenseitigen Beeinflussung von Reaktanden in der Reaktion
- Versuche zum Einfluss von H_2O und H_2 auf die Guerbet-Reaktion

(AP-8) Langzeitstabilität
- Untersuchung der Katalysatordesaktivierung in repeated-batch Einsätzen und unter kontinuierlichen Bedingungen
- Ableitung und Ausprüfung geeigneter Maßnahmen zur Reduzierung der Desaktivierung und zum Katalysatorrecycling

Der Projektfortschritt wird durch das Erreichen der nachfolgend aufgeführten Meilensteine überwacht.

Tabelle 2: Projektmeilensteine

Meilenstein	Monat	Beschreibung
M1	9	Inbetriebnahme und Etablierung aller analytischen und Reaktorsysteme
M2	26	Abschluss der kinetischen und mechanistischen Untersuchungen zur Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol
M3	30	Abschluss der Katalysatorentwicklung
M4	36	Abschluss der Untersuchungen zur Langzeitstabilität

Zeitplan

Für die Bearbeitung des Projektes ist eine Laufzeit von drei Jahren in der Zeit vom 01.02.2015 bis 31.01.2018 vorgesehen. Die Bearbeitung der Arbeitspakete sollte ursprünglich nach folgendem Zeitplan erfolgen:

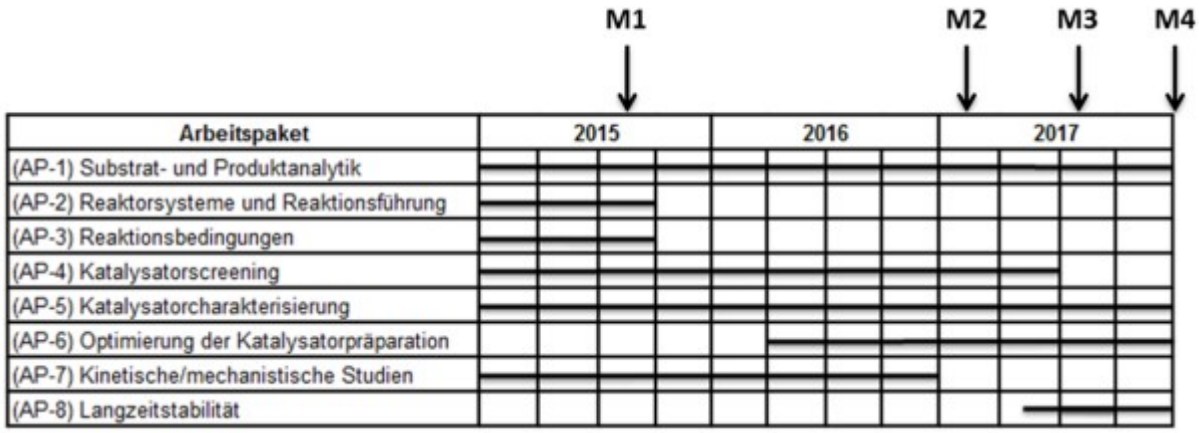

Abbildung 3: Projektzeitplan

Aufgrund der verspäteten Einstellung des Personals (15.05.2015 bzw. 01.08.2015) konnten die Projektarbeiten erst verspätet aufgenommen werden. Zudem wurden Reaktoren und Geräte zur Analytik verspätet geliefert, sodass eine Verzögerung im Zeitplan von 12 Monaten entstand. Bereits frühzeitig wurde der Zeitplan angepasst und eine kostenneutrale Verlängerung beantragt.

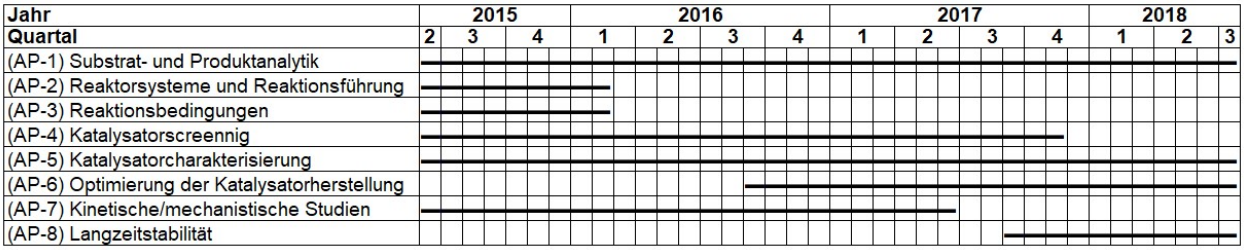

Abbildung 4: Aktualisierter Projektzeitplan

Das vorzeitige Ausscheiden eines wissenschaftlichen Mitarbeiters vor Projektende stellte eine zusätzliche Herausforderung dar. Im Verlauf des Projekts zeigte sich, dass die Analytik im kontinuierlichen Betrieb bei höheren Reaktionsdrücken und -temperaturen nicht trivial ist, sodass die kontinuierlichen Reaktorsysteme bis zum Projektende nur in einem eingeschränkten Bereich betrieben werden konnten. Neben dem Betrieb der komplexen Batch- und Festbettsysteme und der jeweiligen Analytik, sorgten ein hoher Wartungsaufwand, hoher Verschleiß und lange Lieferzeiten von Spezialteilen für lange Stillstandzeiten. Diese Umstände führten zu einer Verzögerung im gesamten Projektzeitplan, sodass nicht alle Arbeitspakete in vollem Umfang bearbeitet werden konnten.

2. Stand der Technik

Zu Beginn des Projekts wurde eine umfassende Recherche zum Stand der Technik der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol durchgeführt. Es zeigte sich, dass es nicht viele Publikationen in der Fachliteratur zu diesem Thema gibt.
Butanol wir zurzeit fast ausschließlich über die Oxo-Synthese hergestellt. Dabei wird Propylen zunächst hydroformyliert und die erhaltenen Aldehyde im Anschluss hydriert (95 % Ausbeute). Aber auch fermentativ ist Butanol zugänglich mit Hilfe des sogenannten ABE- (Aceton-Butanol-Ethanol) Prozesses. Genutzt werden hierfür Bakterien der Gattung *Clostridia*, die Glucose oder Stärke zu Butanol, Aceton und Ethanol umsetzen. Das Verfahren hat aber einen entscheidenden Nachteil: Aufgrund der hohen Toxizität der Lösungsmittel können nur geringe Butanol-Konzentrationen (ca. 14 g/L) und Ausbeuten erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit zur Butanol-Herstellung, die bis 1950 industriell angewendet worden ist, war die Mehrstufensynthese ausgehend von Acetaldehyd. Dieses reagiert in einer Aldolkondensation mit sich selbst unter Wasserabspaltung zu Crotonaldehyd, um dann im Anschluss an einem Cu-Katalysator zu 1-Butanol hydriert zu werden. Die Ausbeute ausgehend von Acetaldehyd beträgt 90%. [4,5]

Eine vielversprechende neue Herstellungsmethode könnte die Guerbet-Reaktion von Ethanol darstellen. Dabei werden zwei Ethanol-Moleküle miteinander zu Butanol und Wasser umgesetzt. Benannt wurde die Reaktion nach Marcel Guerbet, der 1890 die Selbstkupplung von 1-Butanol zu 2-Ethylhexanol untersucht hatte. Die Guerbet-Reaktion kann prinzipiell ohne Katalysator ablaufen, wird aber sehr stark von homogenen oder heterogenen Wasserstoff-Transfer-Katalysatoren katalysiert. Der in der Fachliteratur allgemein anerkannte Mechanismus der Reaktion umfasst drei hintereinander ablaufende Reaktionen (Abbildung 5): Dehydrierung von Ethanol (1), Aldolkondensation von Acetaldehyd (2) und Hydrierung von Crotonaldehyd (3). Des Weiteren geht aus der Literatur hervor, dass bei der Reaktion zwei wichtige Eigenschaften des verwendeten Katalysators eine entscheidende Rolle spielen. Zum einen sind dies die Säure-Base Eigenschaften und zum anderen die Fähigkeit die Abspaltung von Wasserstoff bei der Dehydrierung von Ethanol zu erleichtern, was mit Hilfe von Metallen (z.B. Pt, Ni, Cu) erreicht werden kann. [2]

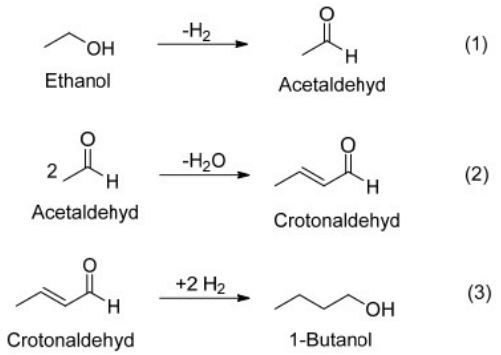

Abbildung 5: Teilschritte der Reaktion von Ethanol zu Butanol [2]

In der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol sind zurzeit sechs aktive Katalysatortypen bekannt. Die Katalysatoren können grob in Vollkatalysatoren (basische Zeolithe [6], basische Oxide [7], Hydrotalcite [8], Hydroxyapatite [9], basische Aktivkohle [10]) und Metallträgerkatalysatoren (M/Hydrotalcite [10], M/Al_2O_3 [11]) unterteilt werden. Die verwendeten Temperaturen variieren dabei zwischen 250° und 450°C und die Reaktion kann sowohl in der Gas- als auch Flüssigphase durchgeführt werden. Die höchsten Butanol-Selektivitäten (40-70%) werden für Metallträgerkatalysatoren in der Flüssigphase erhalten, bei Ethanol-Umsätzen von 5-35%.
Aufgrund der wenigen Publikationen in der Fachliteratur, die sich mit der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol beschäftigen, ist es z.B. noch unklar, welche genaue Rolle die Säure-Base-Eigenschaften des Katalysators und das Metall spielen. Außerdem gibt es zurzeit weder systematische Untersuchungen zu Katalysatoren, den Reaktionsbedingungen, der Langzeitstabilität und dem zugrunde liegenden Mechanismus. All diese Untersuchungen bilden wiederum die Grundlage zur Ableitung von Optimierungsstrategien für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol.

3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde zusammen mit der Südzucker AG realisiert. Regelmäßige Treffen und Fortschrittsberichte stellten die Basis der guten Zusammenarbeit dar. Zudem gab es einen regelmäßigen Austausch von Katalysatoren und Trägermaterialien aufgrund unterschiedlicher Expertisen.

II. Ergebnisse

1. Erzielte Ergebnisse

(AP-1) Substrat- und Produktanalytik

Ziel des (AP-1) ist es, die vorhandene Analytik in Betrieb zu nehmen und geeignete Messmethoden zu etablieren, um Ethanol sowie die gasförmigen und flüssigen Produkte zu analysieren. Hierzu wurden verschiedene chromatographische Systeme verwendet. Für die Identifizierung entstandener Produkte steht ein Gaschromatograph (GC) mit gekoppeltem Massenspektrometer (MS) aus dem Bestand des Instituts zur Verfügung. Für die Offlineanalytik stehen separate Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) und Flammionisationsdetektoren (FID) zur Verfügung. Zudem stehen bei der Online-Analytik Gaschromatographen mit gekoppelten WLD-FID Detektoren zur Verfügung, sodass in einer Messung Gas- und Flüssigprodukte betrachtet werden kann. Für die Analytik von Acetaldehyd wurde, aufgrund dessen hoher Flüchtigkeit, eine Methode mittels Hochleistungsflüssigchromatographie gekoppelt mit einem Dioden Array Detektor (HPLC-DAD) etabliert. Eine Liste der analytischen Systeme ist in Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Liste der verwendeten analytischen Systeme

System	Name	Säule	Detektor
GC	Agilent 7890B	Restek ShinCarbon [2m 2mmID 1/8“OD; Silco HP; Packed] & Restek 10%RTX-StabilWax [2m 2mmID 1/8”OD; CHR-WAW 80/100; Packed]	FID & WLD
GC	Shimadzu GC-14B	ShinCarbon [3m 2mmID; Packed] & CarboWax [3m 2mmID; Packed]	FID & WLD
GC	Shimadzu GC-8A	ShinCarbon [2 m 2mmID; Packed]	WLD
GC	Shimadzu GC-14A	InnoWAX [60m 0,25mmID; Capillary]	FID
GC	Shimadzu GC-17A	ZB-WAX Plus [60m 0,25 mmID; Capillary]	MS
HPLC	Knauer Azura	Nucleoshell [50 x 2,0 mm; 2,7 µm; 90 A]	DAD

Offline-Analytik; Analytik des Reaktionsgemisches aus Batch-Reaktionen

Die qualitative Bestimmung der wichtigsten Produkte der kondensierten Phase aus dem Batchsystem wurde mit Hilfe eines GC-MS der Firma Shimadzu durchgeführt. Dieser verfügt über eine polare Kapillarsäule ZB-WAX Plus (Länge 60 m x ID 0.25 mm x Filmdicke 0.25 µm). Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 6 mit zugeordneten Peaks zu sehen. Es handelt sich um eine unverdünnte Probe, bei der zur Schonung des Detektors Ethanol (*) ausgeschnitten wurde.

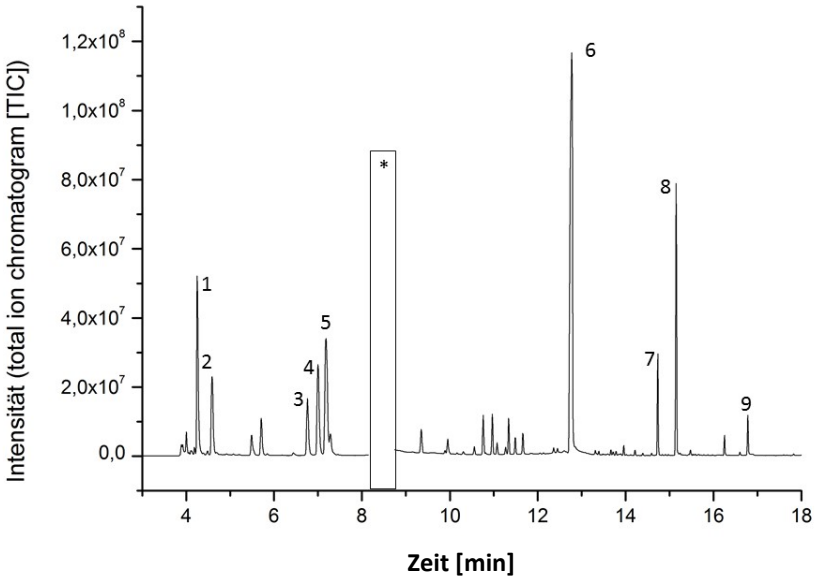

Abbildung 6: GC-MS Chromatogramm aus einem Versuch mit 1,65 g 10 % Ni/Al_2O_3 bei 250 °C, autogenem Druck, 100 mL Ethanol; Die Probe wurde nicht verdünnt und zur Schonung des Detektors wurde Ethanol (*) ausgeschnitten. 1 = Diethylether; 2 = Acetaldehyd, 3 = Butanal, 4 = Ethylacetat, 5 = Acetaldehyddiethylacetal, 6 = Butanol, 7 = 2-Ethylbutanol, 8 = Hexanol, 9 = Octanol.

Das Produktgemisch setzt sich aus einem Spektrum an niedrig- und höhersiedenden Produkten sowie nicht umgesetzten Ethanol zusammen. Die mittels GC-MS durchgeführte quantitative Analyse erwies sich als nicht hinreichend genau, da der GC-MS nur über einen sehr geringen linearen Bereich verfügt. Für die Analyse hoher Konzentrationen ist somit eine hohe Verdünnung notwendig. Nur eine Verdünnung, um alle Substanzen quantitativ auswerten zu können, stellte sich als nicht hinreichend genau heraus. Zudem besteht hierbei die Gefahr, dass sich leichtsiedende Komponenten, wie Acetaldehyd oder Diethylether, während der Verdünnung der Probe verflüchtigen. Keine der getesteten Verdünnungen mit Acetonitril erlaubt eine hinreichend genaue Bestimmung des Ethanolumsatzes. Aus diesem Grund wurde für die Bestimmung des Ethanols ein GC-FID mit einer polaren Kapillarsäule (InnoWAX) bereitgestellt. Der Vorteil des FID gegenüber dem MS-Detektor besteht in einem größeren linearen Bereich und höherer Robustheit, wodurch es möglich ist, in einer höheren Konzentration zu messen. Es zeigte sich, dass Proben ohne vorherige Verdünnung mit hinreichender Genauigkeit analysiert werden können. Zudem bietet der GC-FID die Möglichkeit, alle kohlenstoffhaltigen oxidierbaren Verbindungen, wie z.B. Butanol, Diethylether, Butenol, 2-Ethylbutanol, Ethylacetat, Butylacetat, Hexanol und Octanol, zu bestimmen. In Abbildung 7 ist ein Beispiel für ein GC-FID Chromatogramm der kondensierten Phase und die zugeordneten Peaks zu sehen. Weiterhin ist der Ethanolpeak zu sehen, welcher mit * gekennzeichnet ist.

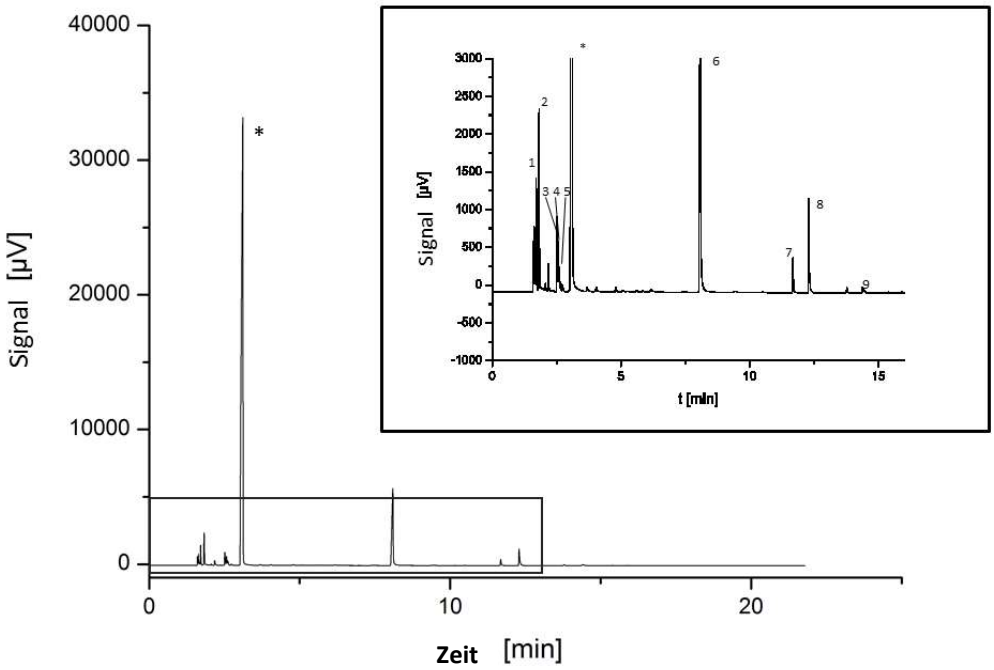

Abbildung 7: GC-FID Chromatogramm aus einem Versuch mit 1,65 g 10%Ni/Al_2O_3, bei 250 °C, autogenem Druck, 100 mL Ethanol; * = Ethanol, 1 = Diethylether; 2 = Acetaldehyd, 3 = Butanal, 4 = Ethylacetat, 5 = Acetaldehyddiethylacetal, 6 = Butanol, 7 = 2-Ethylbutanol, 8 = Hexanol, 9 = Octanol.

Die Analyse der Gasphase mit dem GC-MS ergab, dass Stoffe vorhanden sind, die mit der polaren Säule des GC-MS nicht aufgetrennt werden können. Aus der Literatur ist bekannt, dass H_2, CO, CH_4 und CO_2 gebildet werden. Um diese Stoffe auch im Batch nachweisen zu können, wurde ein GC-WLD mit einer apolaren Säule ausgestattet (ShinCarbon St, 80/100 mesh, 2 m, 2mm, 1/8 in) und eine Methode für die manuelle Injektion entwickelt. In Abbildung 8 ist ein Chromatogramm der Gasphase nach 8 h Versuchszeit aus einem Batchversuch mit 10 % Ni/Al_2O_3 zu sehen (100 mL Ethanol,1.35 g Katalysator bei 250 °C und 80 bar).

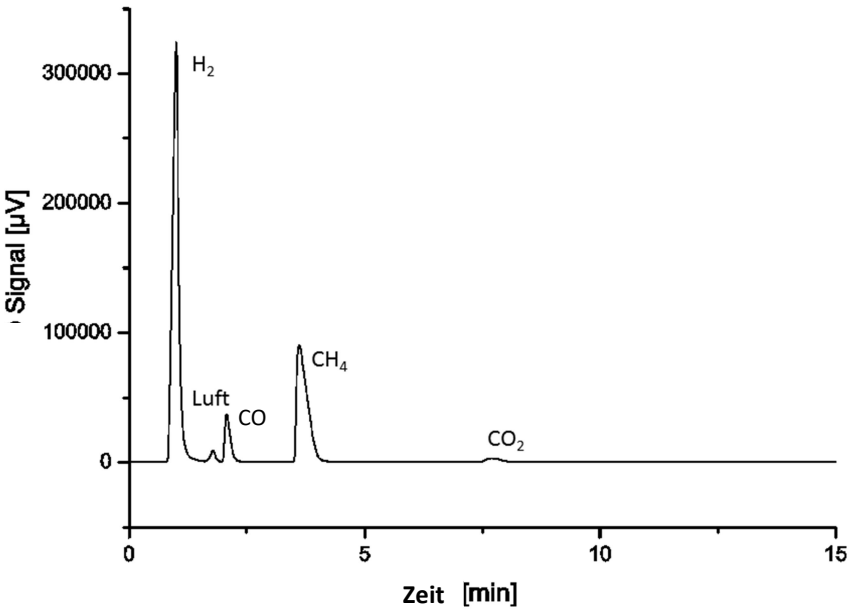

Abbildung 8: Chromatogramm der Gasphase nach 8h Reaktionszeit; 100 mL Ethanol 10 % Ni/Al_2O_3; 250 °C; 80 bar; 8 h.

Acetaldehyd stellt ein Schlüsselintermediat bei der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol dar. Es kann entweder in einer Aldolkondensation weiter zu Acetaldol und anschließend über Crotonaldehyd zu Butanol reagieren oder das Nebenprodukt Ethylacetat bilden und dadurch die Selektivität zu Butanol deutlich verringern. Daher wurde ein besonderes Augenmerk auf die Bestimmung von Acetaldehyd sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase gelegt. Die Analyse der Aldehyde erwies sich jedoch als problematisch. Bei der Kalibrierung zeigte sich, dass Acetaldehyd unter GC-Analysebedingungen instabil ist und Folgeprodukte gebildet werden. Dies erschwert eine Quantifizierung und sollte umgangen werden. Des Weiteren stellt die hohe Flüchtigkeit ein zusätzliches Problem dar. Zur Lösung des Problems wurde das DNPH-Verfahren angewendet, bei dem Aldehyde (in diesem Fall Acetaldehyd) an 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) gebunden und somit stabilisiert werden (siehe Abbildung 9). Das so gebildete Hydrazon kann mittels HPLC analysiert werden.

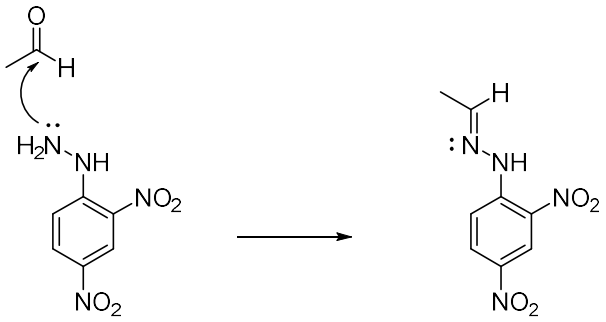

Abbildung 9 : Derivatisierung von Acetaldehyd mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH).

Mit diesen Methoden steht eine umfassende Analytik zur Erfassung aller wichtigen Reaktionskomponenten der absatzweise betriebenen Guerbet-Reaktion zur Verfügung.

Online-Analytik; Analytik des Reaktionsgemisches aus Festbett-Reaktionen

Für die Online-Analytik stehen im Projekt zwei Gaschromatographen zur Verfügung. Zum einen ein GC-14B der Firma Shimadzu (Bestandsgerät) und zum anderen der 7890B der Firma Agilent (aus Projektmitteln finanziert). Voruntersuchungen haben gezeigt, dass der GC der Firma Shimadzu in seinem Urzustand ungeeignet für die Online-Analytik war. Aufgrund unbeheizter Ventile im Gaschromatographen, kondensierte der Produktstrom aus und machte eine Analyse unmöglich. In mehreren Schritten wurde zunächst eine beheizbare Transferline zwischen Reaktor und GC installiert, um so das Abkühlen der Probe auf dem Weg zum GC zu verhindern. Anschließend wurde durch die Firma Shimadzu nachträglich eine beheizbare Ventilbox installiert. Somit konnte das Produktgemisch aus dem Reaktor bis hin zum Abfallbehälter nach dem Gaschromatograph in der Dampfphase gehalten werden, was eine Online-Messung im kontinuierlichen Betrieb möglich macht.

Die Beschaffung des GC-System der Firma Agilent wurde mit Projektbeginn eingeleitet. Dieser wurde mit einem zweiten, aus dem Institutshaushalt finanzierten Festbettreaktor zur Online-Messung gekoppelt. Aufgrund der zeitintensiven Beschaffung der Geräte konnten diese erst 15 Monate nach Projektbeginn in Betrieb genommen werden. Der beschaffte GC der Firma Agilent besitzt bereits eine beheizbare Ventilbox und bietet die gleichen analytischen Voraussetzungen, wie das angepasste GC-System der Firma Shimadzu.
Somit stehen dem Projekt zweitweise zwei Festbettreaktoren mit gekoppelter Online-Analytik zur Verfügung. Bei dem Mitteldruck-Festbettreaktor (vgl. (AP-2) Reaktorsysteme und Reaktionsführung) für die Online-Analytik kam es, aufgrund älterer Software und EDV-Strukturen vermehrt zu Kommunikationsproblemen zwischen Rechner und Reaktor bzw. zwischen Rechner und Gaschromatograph. Trotz intensiver mehrwöchiger Bemühungen von Projektmitarbeitern, der IT-Abteilung des Instituts für Agrartechnologie und des Geräteherstellers, konnten die Probleme nicht behoben werden. Aus diesem Grund wurde die Online-Analytik zurückgebaut und der Gas-Flüssig-Separator vom Mitteldruck-Batchreaktor angebaut. Dieser Aufbau erlaubt es, eine Probe über einen Zeitraum von mehreren Minuten zu nehmen und anschließend die Probe in die Gasphase und die kondensierte Phase für die schon etablierte Offline-Analytik aufzutrennen.

Der Aufbau für die Online-Analytik ist in Abbildung 10 dargestellt und zeigt den Festbettreaktor [3], in dem sich der Reaktor mit dem Katalysator befindet, die beheizbare Transferline [2], und den GC 7890B [1] zur Analyse der Gasphase sowie der leicht- und schwersiedenden Komponenten.

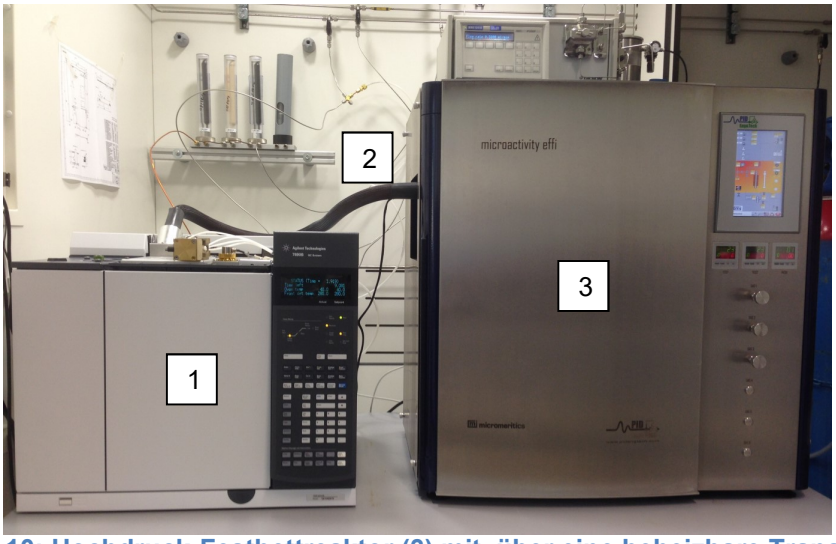

Abbildung 10: Hochdruck-Festbettreaktor (3) mit, über eine beheizbare Transferline (2), gekoppeltem Agilent 7890B (1) für die Online-Analytik

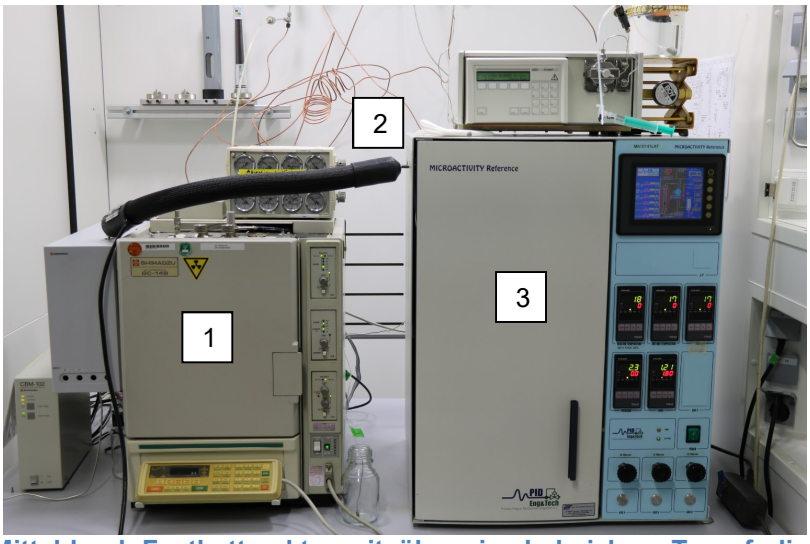

Abbildung 11: Mitteldruck-Festbettreaktor mit, über eine beheizbare Transferline, gekoppeltem Shimadzu GC 14B für die Online-Analytik

Die an die Festbettreaktoren angeschlossene Online-Analytik erlaubt es, direkt den Produktstrom aus dem Reaktor zu untersuchen, sodass keine Zwischen- oder Nebenprodukte verlorengehen, sofern nach dem Verlassen des Reaktors die einzelnen Substanzen im Produktstrom nicht weiterreagieren (wie z.B. AcH). Bei der Analyse der Probe werden auf einer Vorsäule die Permanentgase von den Leicht- und Schwersiedern getrennt, somit können diese separat mit unterschiedlichen Detektoren gemessen werden. Dies ist notwendig, da die Permanentgase nicht mittels Flammenionisationsdetektor analysiert werden können. Zudem werden sowohl eine apolare als auch eine polare Säule benötigt, um alle Produkte auftrennen zu können.

Das in Abbildung 12 gezeigte Fließschema zeigt den Aufbau des Festbettreaktorsystems mit gekoppelter Online-Analytik. Ethanol wird mittels einer HPLC-Pumpe in den Reaktor über den Katalysator gepumpt. Der Produktstrom wird aus dem Reaktor bis zum Druckhalteventil geleitet. Bis zu diesem Punkt herrscht im System der Reaktionsdruck. Anschließend ist das System offen, es liegt also im Idealfall Atmosphärendruck vor. Über die beheizbare Transferline (200 °C) gelangt der Produktstrom zum GC. Im GC wird die Probenschleife (250 µL) permanent von dem Produktstrom durchspült. Bei einer Injektion wird das Volumen der Probenschleife injiziert, aufgetrennt und analysiert. Ein Kriterium für die Methodik der Analyse war das Acetaldehyd (AcH), welches aufgrund der höheren Genauigkeit vollständig mittels FID analysiert werden sollte. AcH stellt als Intermediat eine sehr wichtige Komponente für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol dar. Um das AcH

und den Rest der Leicht- und Schwersieder von den Permanentgasen abtrennen zu können, wird das Gemisch über eine Vorsäule geleitet. Nachdem das Gemisch dort vorgetrennt wurde, können die Permanentgase, sowie die Leicht- und Schwersieder separat auf unterschiedlichen Säulen gegeben werden. Die gewählten Umschaltzeiten gewährleisten, dass das gesamte AcH und alle Leicht und Schwersieder mittels FID und die Permanentgase mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert werden. Für die Bestimmung des Umsatzes, kann der Eduktstrom (Feed) am Reaktor vorbeigeleitet werden und somit in Reinform analysiert werden.

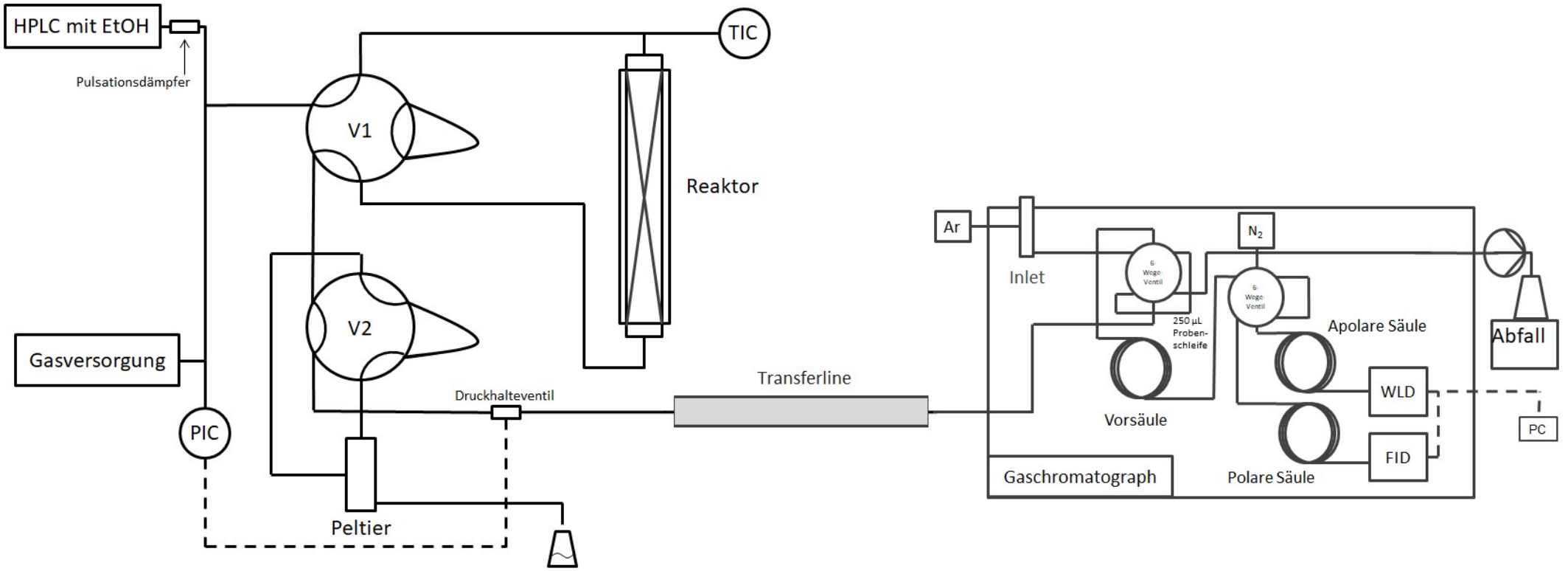

Abbildung 12: Fließschema der Festbettreaktorsysteme mit Online-Analytik

In Abbildung 13 sind die Chromatogramme aus einer Reaktion mit 2,8 g 10 % Ni/Al_2O_3, bei 250 °C, 70 bar und einem EtOH-Feed von 0,25 mL/min dargestellt.
Zu sehen ist, dass in der Gasphase alle literaturbekannten Produkte (H_2, CO, CH_4, CO_2 und C_2H_4) gefunden werden konnten. Bei den Leicht- und Schwersiedern wurden die signifikanten Peaks zugeordnet. Diese Phase beinhaltet neben dem Edukt Ethanol (3), auch die Produkte Acetaldehyd (1), Diethylether (2), Butanol (4), 2-Ethylbutanol (5), Hexanol (6) und Octanol (7). Eine Vielzahl weiterer Signale konnte beobachtet werden. Aufgrund der sehr geringen Signalstärke werden diese jedoch nicht weiter betrachtet.

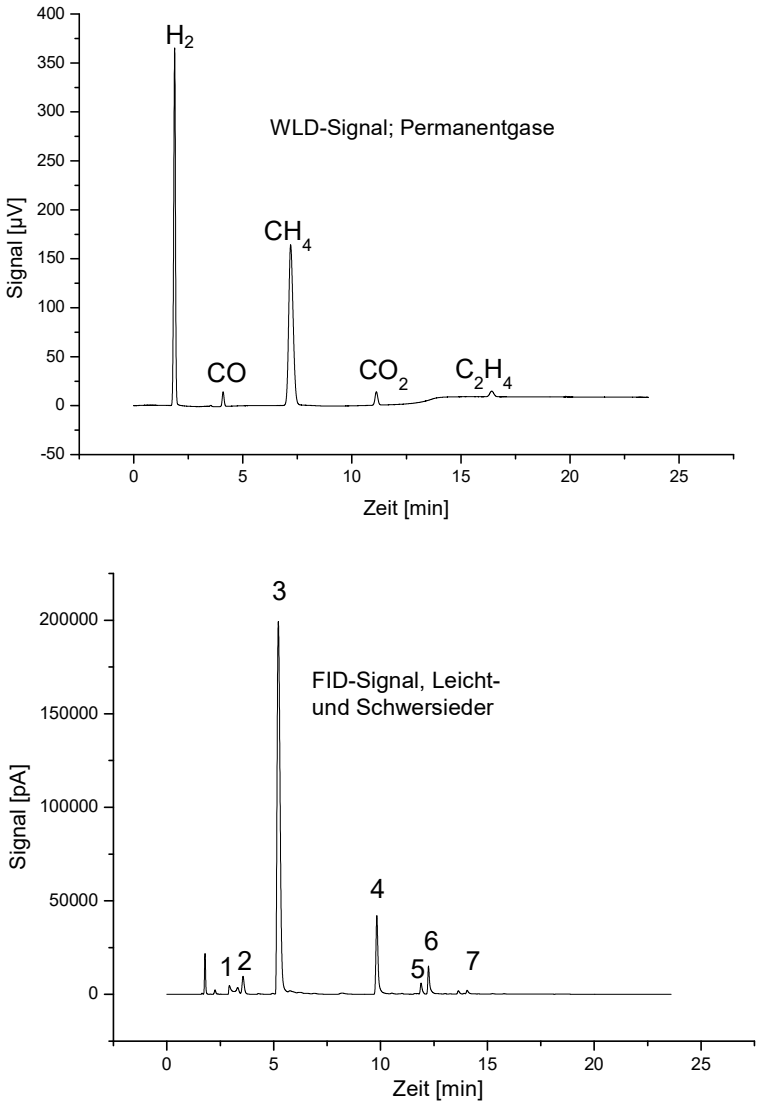

Abbildung 13: WLD und FID Signal des Festbettversuches mit 2,8 g 10 % Ni/Al_2O_3 bei 250 °C, 70 bar und 0,25 mL/min Ethanol. 1 = Acetaldehyd; 2 = Diethylether, 3 = Ethanol, 4 = Butanol, 5 = 2-Ethylbutanol, 6 = Hexanol, 7 = Octanol

Um zu überprüfen, ob über einen längeren Zeitraum reproduzierbare Messungen möglich sind, wurden Langzeitversuche über mehrere Tage bei stationären Bedingungen (Steady-State) durchgeführt. Dies bedeutet, dass alle Reaktionsparameter konstant gehalten wurden (250 °C, 70 bar, 0,25 mL/min EtOH). Solange der Katalysator nicht desaktiviert, sollten so immer dieselben Ergebnisse erzielt werden. Bei der dabei durchgeführten Umsatzbestimmung stellte sich heraus, dass keine zufriedenstellende Konstanz der Umsätze erreicht werden konnte wie in Abbildung 14 zu sehen ist.

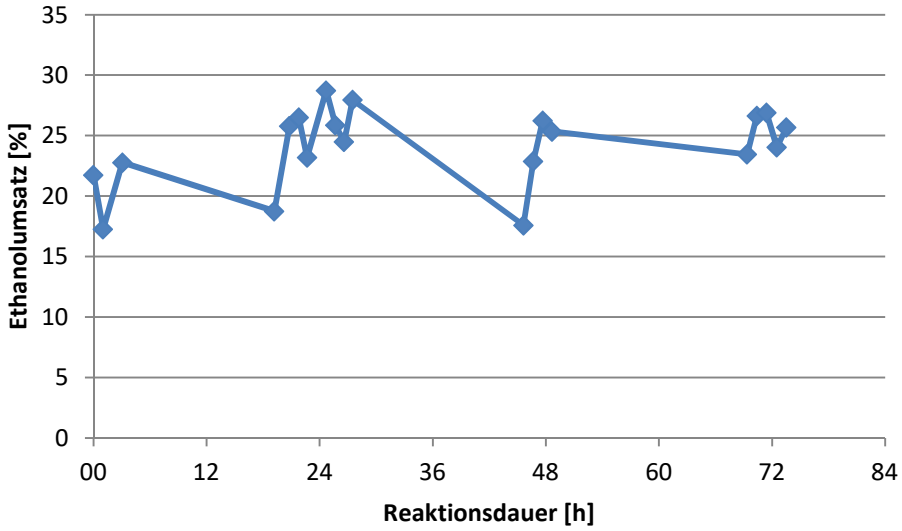

Abbildung 14: Ethanolumsatzverlauf eines Langzeitversuches im Festbettreaktor mit 2,8 g 10 % Ni/Al_2O_3 bei 250 °C, 70 bar, 0,25 mL/min EtOH

Für den Langzeitversuch im Steady-State wurden im Mittel Ethanolumsätze von ca. 22 % erreicht, was den Erwartungen aufgrund von Voruntersuchungen entspricht. Jedoch weichen die Einzelmessungen zu stark voneinander ab. Der Umsatz schwankt zwischen niedrigen und hohen Werten, ohne erkennbaren Trend. Bei einer Desaktivierung des Katalysators würde eine Abnahme des Umsatzes über die Zeit zu beobachten sein. Aufgrund gleicher Umsatzwerte zu Beginn des Versuches und nach 72 Stunden, scheint jedoch keine Desaktivierung des Katalysators vorzuliegen. Aus diesem Grund wird ein Problem mit dem Aufbau des gesamten Reaktorsystems vermutet. Dies wird in AP-2 „Reaktorsysteme und Reaktionsführung“ diskutiert.
In der Online-Analytik wurden weitere Optimierungen durchgeführt. So wurde die Aufheizrate angepasst, damit es bei höheren Konzentrationen langkettiger Alkohole (z.B. 2-Ethylbutanol und höher) nicht zum Fronting/Tailing oder zu Überlagerungen der Signale kommt.

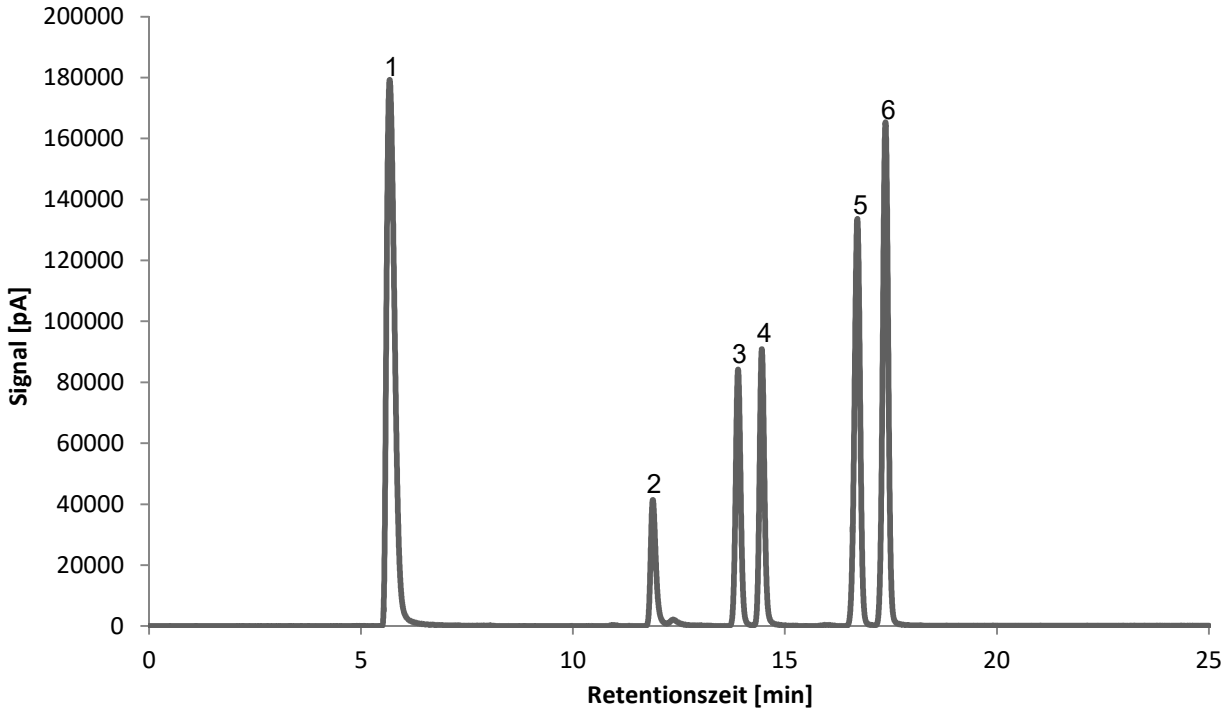

Abbildung 15: Chromatogramm einer Kalibriermessung mit 75 mol% Ethanol (1), 5 mol% Crotylalkohol (2), 5 mol% 2-Ethylbutanol (3), 5 mol% Hexanol (4), 5 mol% 2-Ethylhexanol (5), 5 mol% Octanol (6)

Neben der erneuten Kalibrierung wurden auch Messungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt. Dabei wurden Ethanol und Butanol in unterschiedlicher Zusammensetzung, direkt aus der HPLC-Pumpe in die Transferline injiziert. Es zeigte sich, dass bei der direkten Injektion eine konstante Probenahme möglich ist. Nach 3 Stunden konnte eine Verunreinigung durch Rückvermischung der vorher gemessenen Probe oder

ein nicht gespültes System ausgeschlossen werden. Dies bedeutet, dass es durch Unterbrechungen im Volumenstrom bis zu 3 Stunden dauern kann, bis eine reproduzierbare Messung durchgeführt werden kann. Im Verlauf der Reaktion geht dies schneller, da ein permanenter Volumenstrom vorherrscht.

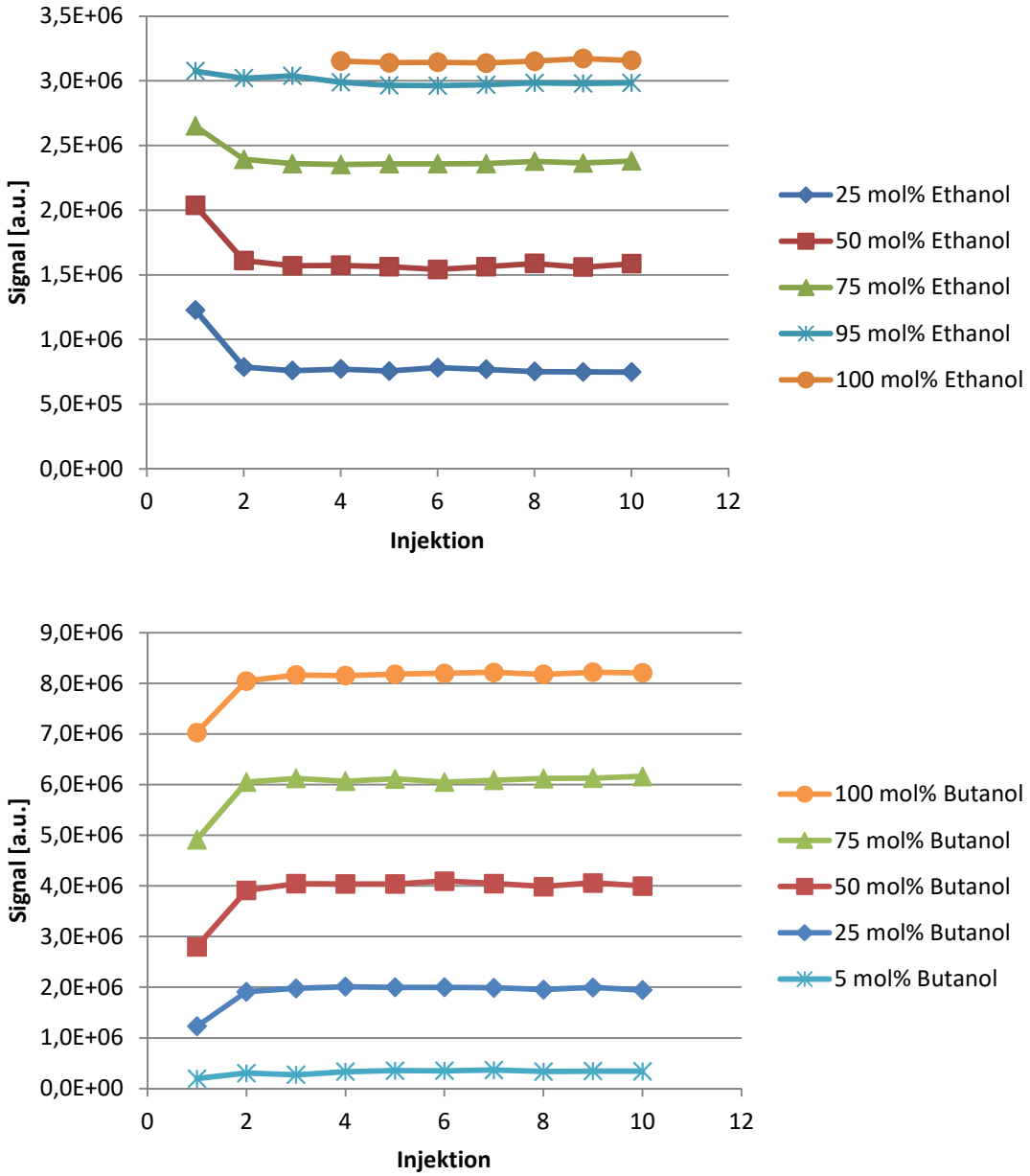

Abbildung 16: Mehrfachinjektion unterschiedlicher Konzentrationen von Ethanol und Butanol; Analytik unter Reaktionsbedingungen, eine Injektion pro Stunde

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Analytik sowohl für die Batch als auch für die Festbettversuche etabliert und angepasst wurde und die entwickelten Methoden eine Analyse der relevanten Substanzen zulässt. Neben der Identifizierung der wichtigsten Substanzen mittels GC-MS wurde die versuchsbegleitende Analytik (GC-FID) angepasst und um einen GC-WLD erweitert, der zur Analyse der Gasphase genutzt werden kann. Mit den etablierten Messmethoden kann somit fast das gesamte Spektrum an Substanzen im Reaktionsgemisch analysiert und die wichtigsten Substanzen auch quantifiziert werden.
Im kontinuierlichen Betrieb erwies sich die Analyse des Produktgemisches jedoch als schwierig und nicht hinreichend reproduzierbar, was auf ein Problem mit dem Reaktionsaufbau zurückgeführt werden konnte und in „(AP-2) Reaktorsysteme und Reaktionsführung“ beschrieben wird.

(AP-2) Reaktorsysteme und Reaktionsführung

In Voruntersuchungen zeigte sich, dass höhere Temperaturen und Drücke zu besseren Umsätzen und Selektivitäten führen. Aus diesem Grund wurde neben dem vorhandenen Autoklav Parr 4561 für mittlere Drücke ein neuer Autoklav für hohe Drücke und neben dem bestehenden Mitteldruck-Festbettreaktor ein zweites Festbettreaktor-System für höhere Drücke beschafft. Die dem Projekt zu Verfügung stehende Reaktoren und deren maximalen Betriebsparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Auflistung der Reaktoren

Modell	Betriebsweise	T_{max} [°C]	p_{max} [bar]	Max. Reaktionsvolumen [mL] bzw. * max. Flussraten [mL/min]
Parr 4561 (Mitteldruck-Batchreaktor)	batch	350	200	300
Parr 4576A (Hochdruck-Batchreaktor)	batch	500	310	250
PID Eng&Tech Microactivity-Reference (Mitteldruck-Festbettreaktor)	kontinuierlich	700	100	5*
PID Eng&Tech Microactivity-Efficient (Hochdruck-Festbettreaktor)	kontinuierlich	800	200	5*

Batch-Reaktoren

Der grundsätzliche Aufbau der Batch-Reaktoren ist identisch und ist in Abbildung 8 dargestellt. Er wird in drei Abschnitte unterteilt: 1 Reaktor, 2 Probenahme und 3 Gas-Flüssig-Separator.

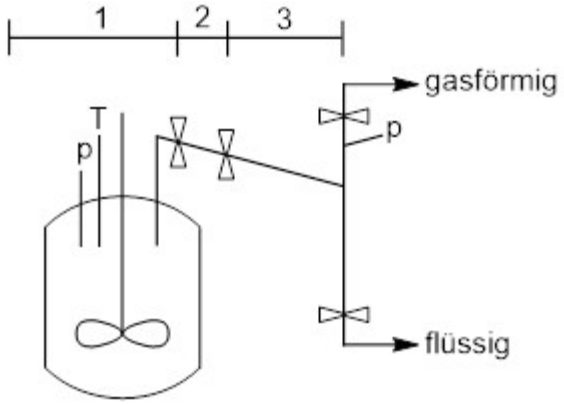

Abbildung 17: Probenahme des Batchreaktors: 1 Reaktor, 2 Probenahme, 3 Gas-Flüssig-Separator.

Zu Beginn der Reaktion wird im Reaktor Ethanol und der Katalysator vorgelegt und auf die entsprechende Reaktionstemperatur aufgeheizt. Ein Thermoelement und ein Drucksensor ermöglichen die permanente Kontrolle dieser Reaktionsparameter. Die Probenahme ermöglicht über zwei Ventile die Entnahme einer kleinen Probenmenge und die anschließende Weiterführung bzw. Expansion der Probe in den Gas-Flüssig-Separator. Hierbei kommt es durch den Joule-Thomson-Effekt zu einer spontanen Abkühlung des Reaktionsgemisches und somit zur Trennung in eine Gas- und in eine Flüssigphase. Zur Bestimmung der bei der Probenahme erhaltenen Gasmenge wurde ein weiterer Drucksensor am Gas-Flüssig-Separator installiert und die genauen Volumina der beschriebenen Reaktorabschnitte bestimmt. Zudem wurde die eingesetzte Menge an Ethanol und Katalysator an das jeweilige Reaktorvolumen angepasst, um in beiden Reaktoren vergleichbare Ergebnisse zu erhalten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Volumina der Reaktorabschnitte 1-3 und eingesetzte Menge an Ethanol und Katalysator.

	1	2	3	Gesamt	V_{EtOH}	m_{Kat}
4561 (Mittlerer Druck)	412 mL	1,58 mL	30,1 mL	444 mL	100 mL	1,65 g
4576A (Hoher Druck)	295 mL	3,77 mL	87,0 mL	386 mL	72 mL	1,18 g

Während der Probenahme wird zunächst mit einer gasdichten Spritze die gasförmige Probe aus dem Gas-Flüssig-Separator entnommen, auf ein definiertes Volumen bei Umgebungsdruck eingestellt und in ein evakuiertes Vial abgefüllt. Daraus wird 1 mL Gasprobe entnommen und durch das Derivatisierungsreagenz mit DNPH geleitet. Die restliche Gasprobe wird zur GC-WLD-Analyse herangezogen. Anschließend wird die gesamte Flüssigprobe entnommen, ausgewogen und zur Analyse mittels GC-FID über einen Spritzenfilter in ein Vial abgefüllt.

Zur Auswertung der Daten kann über den Druck im Gas-Flüssig-Separator und dessen Volumen über die allgemeine Gasgleichung ermittelt werden, wieviel Gas im Verhältnis zur Flüssigprobe gebildet wurde. Die GC-Analyse des Gases gibt zudem Auskunft über die genaue Zusammensetzung. Der vorhandene Reaktoraufbau ermöglicht demnach zusammen mit der zur Verfügung stehenden Analytik eine umfassende Bilanzierung der Probe. Die Grenze dieser Methode wird jedoch bei starker Gasbildung erreicht, wenn nur eine geringe Flüssigkeitsmenge vorliegt. In diesem Fall werden deutliche Überbefunde für die Gase erhalten.

Der Vergleich von Umsätzen, Ausbeuten und Selektivitäten aus den beiden Batchreaktoren zeigt analoge Verläufe. Der Umsatz im Hochdruck-Batchreaktor ist marginal höher als im Mitteldruck-Batchreaktor. Eine mögliche Ursache des Unterschiedes können die unterschiedlichen Rührergeometrien sein. Im Hochdruck-Batchreaktor wird mit Hilfe des Propellerrührers eine axiale Strömung erzeugt, im Mitteldruck-Batchreaktor herrscht aufgrund des Impellerrührers eine radiale Strömung.

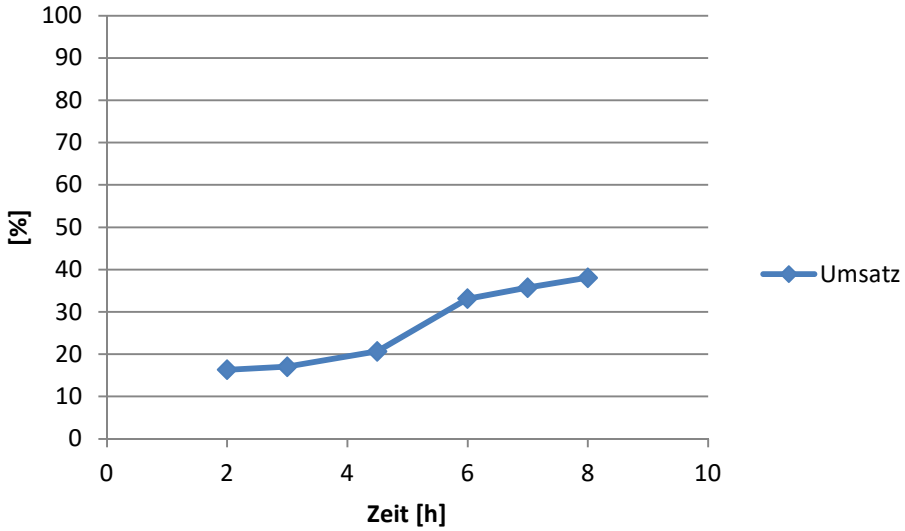

Abbildung 18: Ethanolumsatz im Hochdruck Batchreaktor 100 mL Ethanol, 1,35 g 10 % Ni/Al_2O_3; 250 °C, 88 bar

Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, nimmt der Umsatz mit fortlaufender Reaktion zu. Dies entspricht den Erwartungen, und der Umsatz liegt mit 40 % nach 8 Stunden Reaktionszeit noch in einem Bereich, in dem Ethanol im Überschuss vorhanden ist.
In Abbildung 19 ist das Selektivität-Zeit-Diagramm ausgewählter Substanzen aus dem Versuch im Hochdruck-Batchreaktor mit dem Einsatz eines 10% Ni/Al_2O_3 Katalysators dargestellt.

Die Selektivitäten zu Butanol erreichen Werte bis 48 %, die zu Acetaldehyd sinken mit zunehmender Reaktionszeit auf 10 %. Wie erwartet wird mit längerer Reaktionsdauer mehr Hexanol als Folgeprodukt gebildet. Es wurden zudem andere Nebenprodukte mit geringeren Selektivitäten gebildet. Diethylether wird zum Beispiel mit einer Selektivität von 2,5 % gebildet. Der Anstieg der Butanolselektivitäten geht einher mit dem Absinken der Aldehydselektivität. Das deutet darauf hin, dass bei der Bildung von Butanol Acetaldehyd umgesetzt wird. Dies geht einher mit der Erwartung, dass es sich um das Zwischenprodukt der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol handelt.

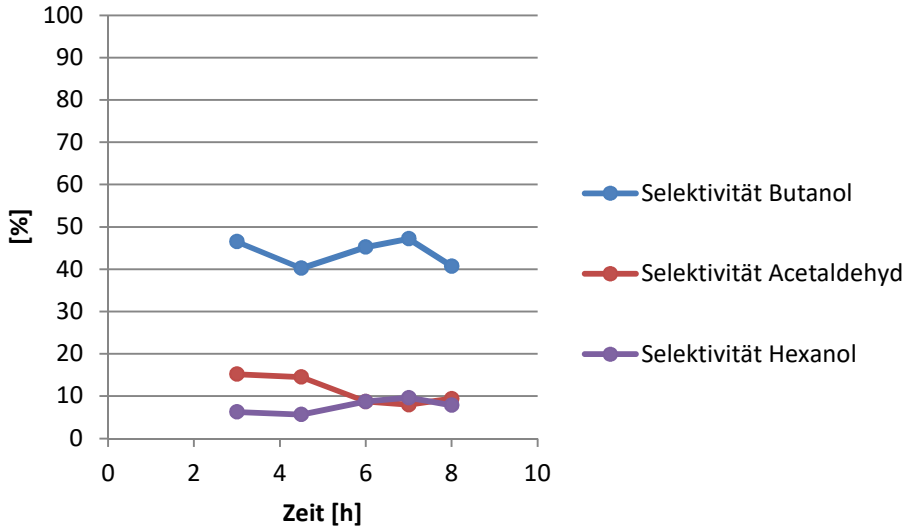

Abbildung 19: Selektivität-Zeit-Diagramm von Butanol, Acetaldehyd und Hexanol; Hochdruck-Batchreaktor; 100 ml Ethanol, 1,35 g 10% Ni/Al2O3, 250 °C, 88 bar.

Festbett-Reaktoren

Für den kontinuierlichen Betrieb stehen, wie in AP-1 „Substrat- und Produktanalytik“ bereits beschrieben, zwei Festbettreaktorsysteme zur Verfügung. Mittels dieser Reaktoren können Katalysatoren bei verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht werden. Bei einer Reaktion wird das Edukt Ethanol mittels einer HPLC-Pumpe in das Festbettreaktorsystem gefördert. Das Ethanol liegt bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen (250 °C, 70 bar) überkritisch vor. Am Ausgang des Reaktors wird der Produktstrom direkt über die Transferline zur Analytik geleitet. Das System, einschließlich der Probennahme, wird beheizt und der Produktstrom wird außerhalb des Reaktors konstant zwischen 190 bis 200 °C gehalten.
Wie bereits in AP-1 „Substrat- und Produktanalytik“ beschrieben wurde, gab es bei Langzeitversuchen schwankende Umsätze. Es wird vermutet, dass das Problem durch den Aufbau des Systems zustande kommt. Aus diesem Grund wurde die Anlage systematisch auf Fehler im Aufbau untersucht.
Um sicherzustellen, dass die Probleme nicht von der HPLC-Pumpe ausgehen, wurde der Volumenstrom untersucht. Es zeigte sich in mehreren Versuchen, dass das exakte Volumen gefördert wird. Anschließend wurde ein Pulsationsdämpfer getestet, um vom Kolben der Pumpe ausgehende Druckstöße zu dämpfen. Die Messungen von reinem Ethanol mit und ohne Pulsationsdämpfer sind in Abbildung 20 dargestellt.

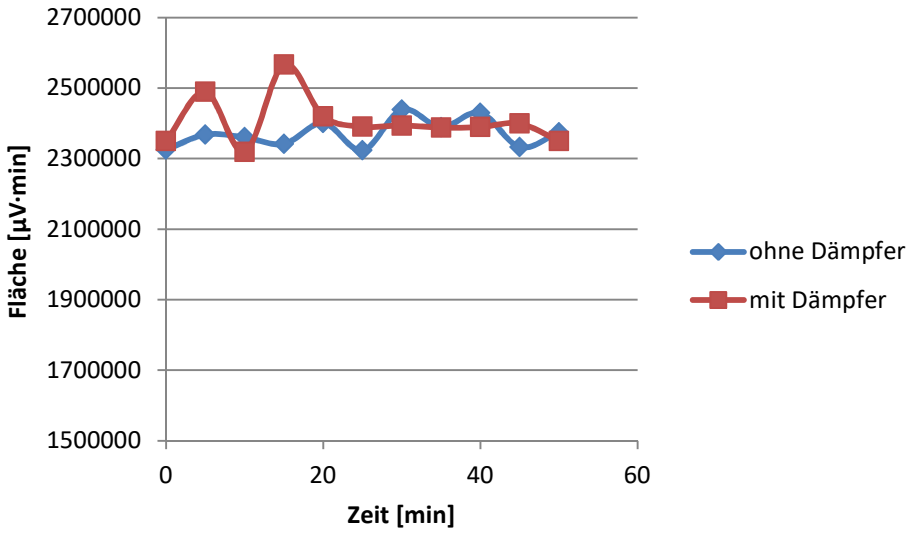

Abbildung 20: Flächen des Ethanol-Signals über die Zeit aus der Online-Messung bie 250 °C, 70 bar und 0,25 mL/min Ethanol. Im Vergleich, Messungen mit Pulsationsdämpfer (rot) und ohne Pulsationsdämpfer (blau).

Es zeigt sich, dass mit dem Pulsationsdämpfer nach ca. 20 Minuten ein konstantes Messsignal erreicht werden konnte. Das System ist in den ersten 20 Minuten noch nicht im Steady-State und es kommt zu größeren Abweichungen. Sobald sich der Wert stabilisiert hat liegt der relative Messfehler mit

Pulsationsdämpfer bei 0,8 %, während der Fehler ohne Pulsationsdämpfer bei 1,6 % liegt. Somit kann durch den Pulsationsdämpfer ein konstanteres Ergebnis erzielt werden. Da in der Gasphase der Gesamtdruck der Summe der Partialdrücke der Produkte entspricht, die den Konzentrationen im Produktstrom direkt proportional sind, führen unterschiedliche Drücke während der Messung zu unterschiedlichen Konzentrationen. Das Druckhalteventil könnte hierbei für Schwankungen sorgen, da im Reaktorsystem 70 bis 100 bar anliegen und hinter dem Ventil, also in der Transferline und der Probennahme mit sehr geringem Volumen, von Atmosphärendruck ausgegangen wird. Bereits eine minimale Änderung der Position des Druckhalteventils hätte somit einen großen Einfluss auf den Druck in der nachgeschalteten Analytik. Zudem können unterschiedliche Rohrquerschnitte dafür sorgen, dass sich zusätzlich ein Druck aufbaut. Um zu vermeiden, dass bei den Ventilen der Probennahme bzw. in der Probenschleife (Abbildung 21, rot markiert) der geringste Rohrquerschnitt besteht und sich so ein Druck aufbauen kann, wurde die Transferline (Abbildung 21, grün markiert) umgebaut. Es wurde eine Kapillare eingesetzt, sodass bis nach der Probennahme derselbe Rohrdurchmesser besteht.

Abbildung 21: Abbildung der Transferline (grün) und der Probenschleife (rot) aus dem Fließschema (vgl. Abbildung 12)

Da das Druckhalteventil kontinuierlich den Reaktionsdruck regelt, um bei der Messung den eingestellten Druck zu halten, entstehen zwischen Reaktor und Analytik Druckschwankungen. Um diese Druckschwankungen in der Transferline bzw. der Probenahme während der Messung zu vermeiden, wurde die Reaktorsteuerung so angepasst, dass 20 Sekunden vor der Messung das Druckhalteventil die aktuelle Regelposition beibehält und erst 40 Sekunden nach der Injektion wird der Druck im System wieder automatisch geregelt. So kann sichergestellt werden, dass zum Zeitpunkt der Messung das Druckhalteventil weder öffnet noch schließt und damit ein konstanter Druck und eine konstante Konzentration vorherrschen. Mit diesen Verbesserungen können reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden, die in Abbildung 22 dargestellt sind.
Der Druck in der Probenahme ist zudem abhängig von den entstehenden Produkten. Entstehen vermehrt langkettige Alkohole und Butanol, so lässt sich das System relativ konstant regeln. Oberhalb von 350 °C entstehen jedoch vermehrt gasförmige Produkte, wobei sich das System nicht mehr konstant regeln lässt. Bei diesen Bedingungen ist es wahrscheinlich, dass das System beim Halten des Drucks zur Messung abweichende Regelpositionen einnimmt, sodass keine reproduzierbaren Messungen gewährleistet werden können.

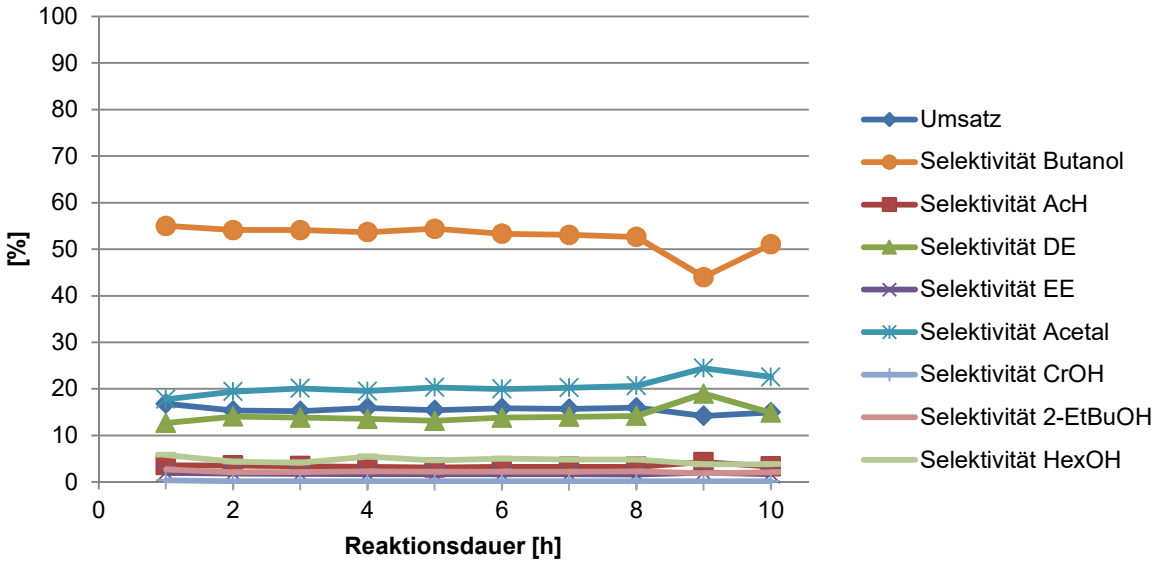

Abbildung 22: Umsatz und Selektivitäten von 2,8 g 10 % Ni/Al_2O_3 im Festbett-Reaktor bei Standardbedingungen (70 bar, 250 °C, 0,25 mL/min Ethanolfluss)

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Reaktoren in Betrieb genommen wurden und die jeweiligen Messmethoden etabliert wurden. Die Probenahme der Batchreaktoren wurde angepasst, sodass sowohl die Gas- als auch die Flüssigphase abgenommen werden können. Die Problematik mit flüchtigem bzw. zu reaktivem Acetaldehyd konnte mit dem DNPH-Verfahren gelöst werden. Die Festbettreaktoren wurden in Betrieb genommen und die Online-Analytik wurde etabliert. Dabei hat sich herausgestellt, dass das System bei Online-Messungen zunächst keine hinreichend konstanten Werte lieferte. Systematische Untersuchungen und Optimierungen haben ergeben, dass in einem Temperaturbereich zwischen 250 °C und 350 °C und Drücken zwischen 70 und 120 bar reproduzierbare Werte erreicht werden können. Unter 250 °C und 70 bar befindet sich das Ethanol nicht mehr in der überkritischen Phase. Oberhalb von 350 °C bzw. 120 bar ist die Reproduzierbarkeit aufgrund vermehrt auftretender gasförmiger Produkte nicht mehr gegeben. Neben den Umbauarbeiten stellen die überkritischen Reaktionsbedingungen ein Problem für das Material dar. Die Ventile altern unter den Reaktionsbedingungen sehr schnell, sodass die Rotoren regelmäßig getauscht werden müssen. Auch nach Rücksprache mit dem Hersteller konnte keine Alternative zum Tausch der Ventile gefunden werden. All diese Faktoren sorgten für lange Wartungs- und Ausfallzeiten der Systeme, was zu einer zusätzlichen Verzögerung des Projektes führte.

(AP-3) Reaktionsbedingungen

Batchbetrieb

Die Festlegung der Standardreaktionsbedingungen wurde anhand des 10 % Ni/Al_2O_3-Katalysators durchgeführt. Dieser zeichnete sich bereits in Vorarbeiten durch hohe Umsätze und Butanolselektivitäten aus. Es wurden zunächst verschiedene Reaktionstemperaturen getestet (Abbildung 23), wobei die Reaktionen stets bei autogenem Druck durchgeführt wurden. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmender Temperatur der Umsatz nur leicht steigt, die Selektivität zu Butanol hingegen abnimmt. Das beste Ergebnis wurde bei 250 °C erzielt mit einer BuOH-Selektivität von 41 %.

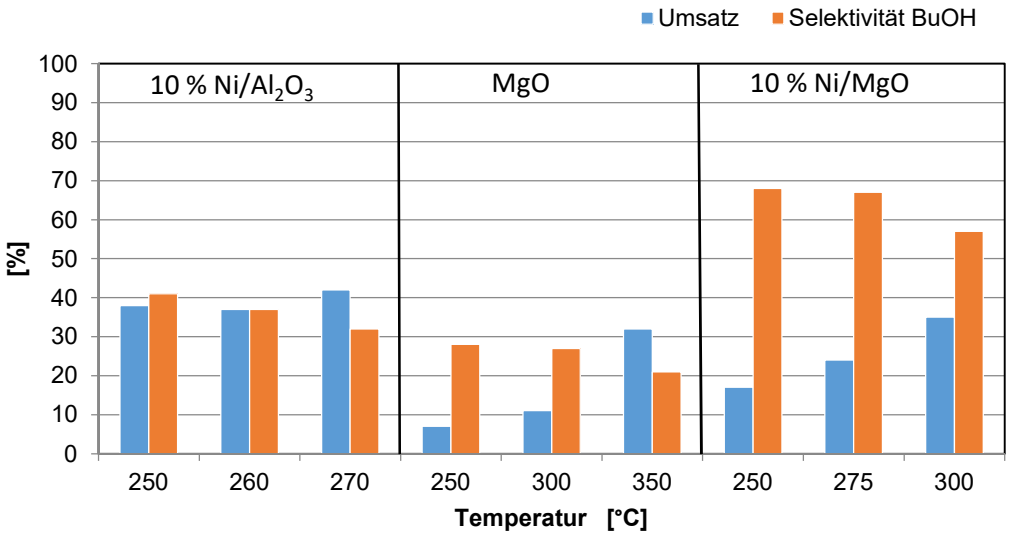

Abbildung 23: Ethanolumsatz und Selektivität zu Butanol in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur mit 10 % Ni/Al_2O_3, MgO und 10 % Ni/MgO

Es zeigte sich auch, dass MgO, aufgrund seiner hohen Anzahl an basischen Zentren, gut als Katalysatorträgermaterial in der Guerbet-Reaktion geeignet ist. Ohne Metallbeladung konnten mit MgO als Katalysator allerdings nur sehr geringe Umsätze bzw. bei 350 °C deutlich geringere BuOH-Selektivitäten erreicht werden. Die Beladung mit 10 % Ni führte hingegen zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes und der Selektivität auf 68 % bei 250 °C.
Aufgrund dieser Ergebnisse wurden in Abhängigkeit vom Katalysatorträgermaterial die folgenden Standardreaktionsbedingungen für das Katalysatorscreening verschiedener Metallträgerkatalysatoren festgelegt:

Festbett-Reaktoren

Für Reaktionen im Festbettreaktor wurden Reaktionsbedingungen von bzw. über 250 °C und 70 bar gewählt, da Ethanol bei diesen Bedingungen im überkritischen Zustand vorliegt. Dabei hat das überkritische Ethanol die Dichte einer Flüssigkeit und die Viskosität eines Gases. Mit diesen Eigenschaften sind bessere Ergebnisse beim Umsatz von Ethanol zu Butanol zu erwarten. Zur Prozessoptimierung wurden verschiedene Drücke und Temperaturen untersucht. Generell lässt sich sagen, dass höhere Temperaturen, höhere Drücke und längere Verweilzeiten für bessere Ergebnisse sorgen. Es wird vermutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dehydrierung von Ethanol zum Acetaldehyd ist. Bei einer längeren Verweilzeit bei höheren Temperaturen kann somit mehr Ethanol zu Acetaldehyd reagieren. Steigt die Konzentration von Acetaldehyd auf dem Katalysator, besteht die Möglichkeit von Neben- und Folgereaktionen. Bei zu hohen Temperaturen werden wiederum schlechtere Ergebnisse erzielt, da es nicht mehr zur Bildung von Butanol, sondern zum Cracken (evtl. auch zur Isomerisierung) kommt. Aufgrund dieser Faktoren wurden Reaktionsbedingungen von 250 °C bis 350 °C, Drücke bis zu 120 bar und Ethanolflussraten von 0,1 bzw. 0,25 mL/min gewählt.

Für Katalysatoren bei unterschiedlichen Bedingungen ergeben sich die in Tabelle 6 gezeigten Ergebnisse. Dabei wird der Umsatz (X_{EtOH}), die Butanolselektivität ($S_{Butanol}$) betrachtet. Die Katalysatorsysteme beinhalten Trägermaterialien aus Aluminiumoxid (KR-90) und Magnesiumoxid (mit einer Herstellungstemperatur von 400 °C). Aufgrund des beschriebenen Crackens kommt es oberhalb von 350 °C zu stark abweichenden Messwerten, sodass die gemessenen Werte keine hinreichend genaue Reproduzierbarkeit ergaben und hier nicht gezeigt werden.

Tabelle 6: Ethanolumsatz und Butanolselektivität für einige Katalysatorsysteme bei einem Feed von 0,25 mL/min; * - entspricht dem Druckverlust durch die Katalysatorschüttung bei der jeweiligen Temperatur

Katalysator	$T_{Reaktion}$ [°C]	$p_{Reaktion}$ [bar]	X_{EtOH} [%]	S_{BuOH} [%]
10 % Ni/Al_2O_3	250	70	16	54
10 % Ni/Al_2O_3	275	70	26	62
10 % Ni/Al_2O_3	325	70	66	48
10 % Ni/MgO(400)	250	1*	1	1
10 % Ni/MgO(400)	300	1*	2	24
10 % Ni/MgO(400)	350	2*	9	40
10 % Ni/MgO(400)	400	12*	18	70
10 % Ni/MgO(400)	250	70	3	25
10 % Ni/MgO(400)	300	70	12	73
10 % Ni/MgO(400)	350	70	40	60

Aufgrund der guten Ergebnisse beim Screening (vgl. AP-4 Katalysatorscreening), wurde der Katalysator 9% Ni/1% Cu/MgO(400) genauer im Festbettreaktor untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt. Aufgrund geringerer Umsätze und Selektivitäten wurde die Flussrate auf 0,1 mL/min reduziert. Wie erwartet, nimmt mit steigender Reaktionstemperatur der Umsatz, bis zu 45 % bei 350 °C und 100 bar, zu. Auch die Butanolselektivität nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht bei 325 °C und 100 bar ein Maximum.
Die erreichte Butanolselektivität von 71 % mit einem Ethanolumsatz von 21 % bei 325 °C und 100 bar wird über die Reaktionsdauer von 10 Stunden gehalten, ohne dass der Katalysator desaktiviert. Eine ausführlichere Diskussion der Langzeitstabilität von 9 % Ni/ 1 % Cu/MgO(400) ist in (AP-8) Langzeitstabilität zu finden.

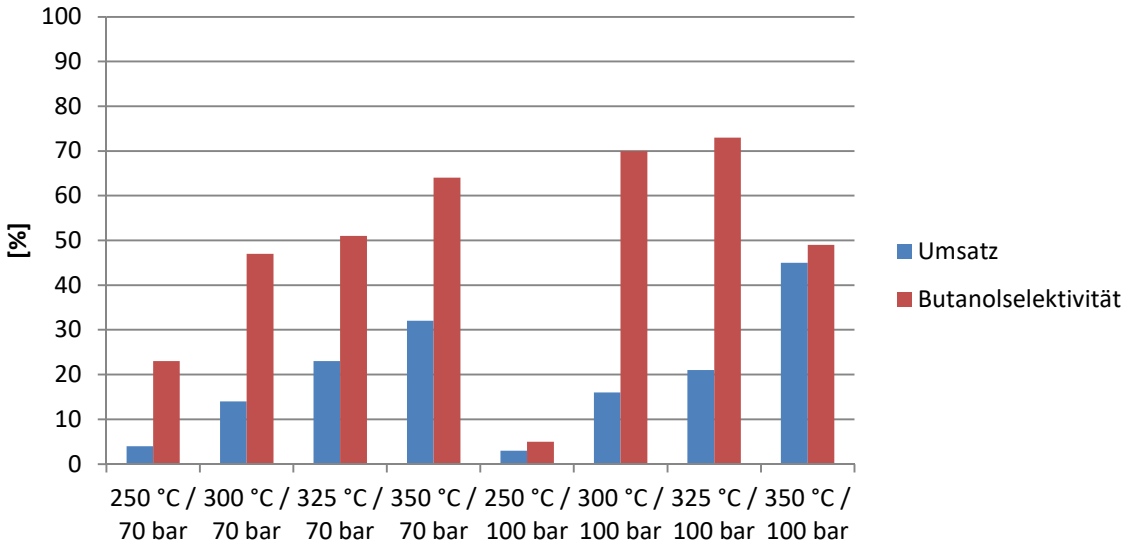

Abbildung 24: Ethanolumsatz und Butanolselektivität von 9 % Ni/ 1% Cu/MgO(400) bei einem Feed von 0,1 mL/min

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Standardreaktionsbedingungen (300 °C, autogener Druck, 1,18 g Katalysator, 72 mL Ethanol) für den Batchreaktor etabliert wurden. Mit der Inbetriebnahme des Hochdruck-Batchreaktors konnten Standardbedingungen von 250 °C auf 300 °C erhöht werden. Es zeigt sich, dass sowohl im Batchreaktor als auch im Festbettreaktor mit höheren Temperaturen und Drücken, höhere Umsätze erzielt werden können. Die Selektivität zu Butanol bzw. Guerbet-Alkoholen bei Temperaturen von über 350 °C nimmt aber wieder ab.
Die Parameter für den kontinuierlichen Betrieb reichen bis 350 °C, sowie Drücke bis 120 bar. Das kontinuierliche System ist sehr komplex und es bedarf weiterer Untersuchungen und Optimierungen, bis konstante Werte in einem weiteren Temperatur- und Druckbereich erzielt werden können.

(AP-4) Katalysatorscreening

Ziel der Katalysatorcharakterisierung ist es, einen möglichst selektiven Katalysator für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol zu finden. Neben verschiedenen Vollkatalysatoren sollen verschiedene Metalle, aufgebracht auf unterschiedliche Trägermaterialien, untersucht werden. Hierzu wurden Strategien entwickelt, die zu untersuchenden Katalysatoren herzustellen.

In Abbildung 25 ist die systematische Herstellung von Katalysatoren beschrieben. Zuerst wird der Vollkatalysator hergestellt. Dies kann durch Fällung eines Prekursors mit anschließender Trocknung bei 80 °C oder durch die thermische Behandlung (Kalzinieren) eines Prekursors geschehen. Dieser Katalysator kann durch Kalzinierung direkt vor dem Einsatz aktiviert werden. Außerdem kann der Vollkatalysator als Trägermaterial bei Metallträgerkatalysatoren eingesetzt werden. Zur Imprägnierung des Trägermaterials mit einem Metallsalz wurde die Trockenimprägnierung (incipient wetness, kurz IW) verwendet. Anschließend wird die Metallkomponente im Wasserstoffstrom bei einer definierten Temperatur reduziert und somit in die aktive Form überführt. Nach allen Einzelschritten kann der hergestellte Katalysator im Anschluss in einem Reaktor eingesetzt werden. Im Folgenden wird auf die einzelnen Schritte weiter eingegangen.

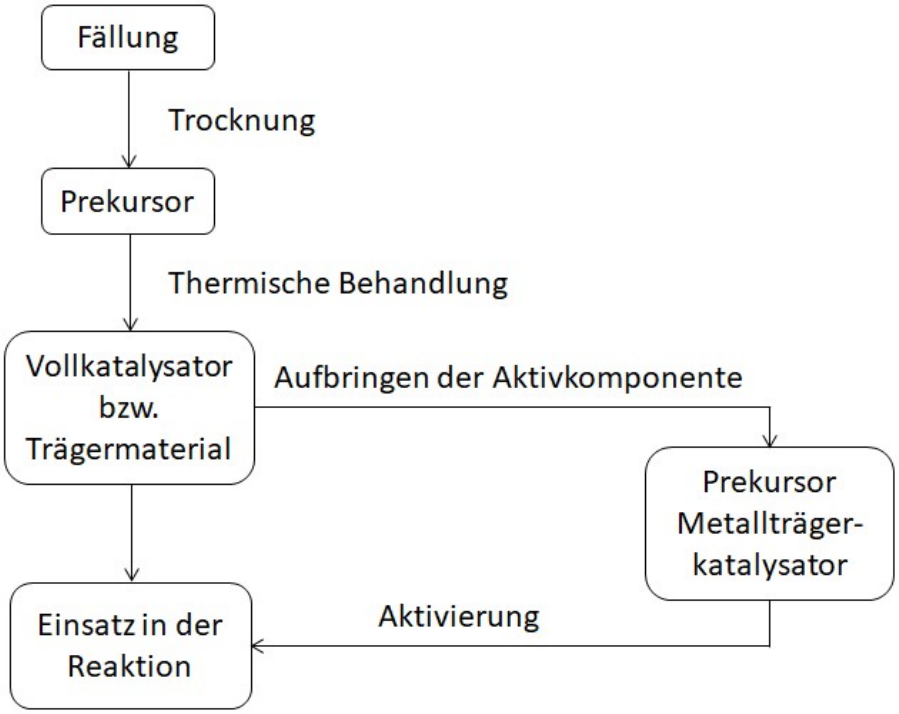

Abbildung 25: Fließschema zur Katalysatorherstellung

Bei der Katalysatorsynthese werden verschiedene Methoden angewendet. Das Al_2O_3 ist als Vollkatalysator vorhanden und muss lediglich kalziniert werden. MgO wird aus dem Precursor Magnesiumcarbonathyroxid ($(Mg(CO_3))_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$) durch Kalzinierung bei der entsprechende Temperatur (350-600°C) hergestellt. Eine andere Methode zur MgO-Herstellung ist beispielsweise die Fällung von MgOH und die anschließende Nachbehandlung bei hohen Temperaturen und Drücken zur Herstellung von MgO-Nanopartikeln.

Die Katalysatoren wurden grundsätzlich mit der Incipient Wetness (IW) Methode hergestellt. Dabei wird das Metallnitratsalz in Wasser gelöst (entsprechend dem Porenvolumen des Trägermaterials, vgl. BET-Daten AP-5 Katalysatorcharakterisierung) und auf das Trägermaterial gegeben. Anschließend wird der immer noch pulverförmige Katalysator bei 80 °C getrocknet, sodass das Metallnitratsalz auf der inneren Oberfläche verbleibt. Anschließend wird das Metall aktiviert und der Katalysator kann eingesetzt werden.
Im Verlauf der Versuchsdurchführung wurde festgestellt, dass Magnesiumoxid aus zu kleinen Partikel besteht, welche in den Gas-Flüssig-Separator oder in die Online-Probennahme gelangen und dabei die Fritten und Leitungen verstopfen. Für die Online-Analytik beutet dies, dass im schlimmsten Fall die Analytik irreversibel beschädigt wird. Um dies zu umgehen und die Versuchsdurchführung zu gewährleisten, ist es notwendig, dass das MgO bzw. das M/MgO gepresst und in eine definierte Partikelgröße gebracht wird.

Abbildung 26: Presswerkzeug (links); Presslinge von MgO (rechts)

Mit dem in Abbildung 26 gezeigten Presswerkzeug (links) können Presslinge (Abbildung 26, rechts) hergestellt werden. Anschließend wird der Pressling zerkleinert. Die definierte Partikelgröße wird mit vorher festgelegten Sieben (Abbildung 27) erreicht, die in einen Rüttler eingespannt werden oder per Hand geschüttelt werden. Mit dieser definierten Partikelgröße (355-450 µm bzw. 250-355 µm) kann sichergestellt werden, dass weder der Reaktor noch die nachgeschaltete Analytik beschädigt oder verstopft wird.

Abbildung 27: Siebe in verschiedenen Größen, um definierte Partikelgrößen zu fraktionieren (links); Rüttler, um die Partikel mit den sieben zu ordnen (rechts)

Die thermische Nachbehandlung wurde stets durchgeführt, da sowohl die Aktivierung der Metallträgerkatalysatoren als auch die Kalzinierung der Vollkatalysatoren vor der Reaktion durchgeführt wurde. Dabei liegt die Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials in allen Fällen oberhalb der Aktivierungstemperatur der Metallkomponente. Bei den Aktivierungsbedingungen der Metallkomponenten im Reduziergasstrom ist der Träger auch aktiviert. Es bedarf keiner zusätzlichen Aktivierung.

Das Katalysatorscreening im Batch-Reaktor fokussierte sich auf metallgeträgerte MgO-Katalysatoren. Diese erbrachten zwar geringere Umsätze als Al_2O_3-Katalysatoren, zeichneten sich aber durch hohe Butanolselektivitäten aus. Im Hinblick auf einen späteren kontinuierlichen Betrieb des Prozesses unter Rückführung der Edukte ist eine hohe Selektivität wichtiger, während der Umsatz nur zweitrangig zu betrachten ist. Das MgO wurde durch Kalzinierung von $MgOH_2$/$MgCO_3$ bei 400 °C für 4 h hergestellt. Daraus ergibt sich auch die Bezeichnung MgO(400). Dieses wurde mit unterschiedlichen Metallsalzen imprägniert. Die Reduktion der Metallspezies auf dem Katalysator erfolgte bei 400 °C im H_2/N_2-Strom über 8 h. Anschließend wurde der Katalysator im Batch-Reaktor bei 300 °C eingesetzt.

Wie bereits erwähnt, führte MgO als Katalysator ohne Metallbeladung nur zu sehr geringen Umsätzen. Durch die Metallbeladung konnten die Umsätze jedoch deutlich gesteigert werden. Die Ergebnisse der Monometallträgerkatalysatoren sind in Abbildung 28 zusammengefasst.

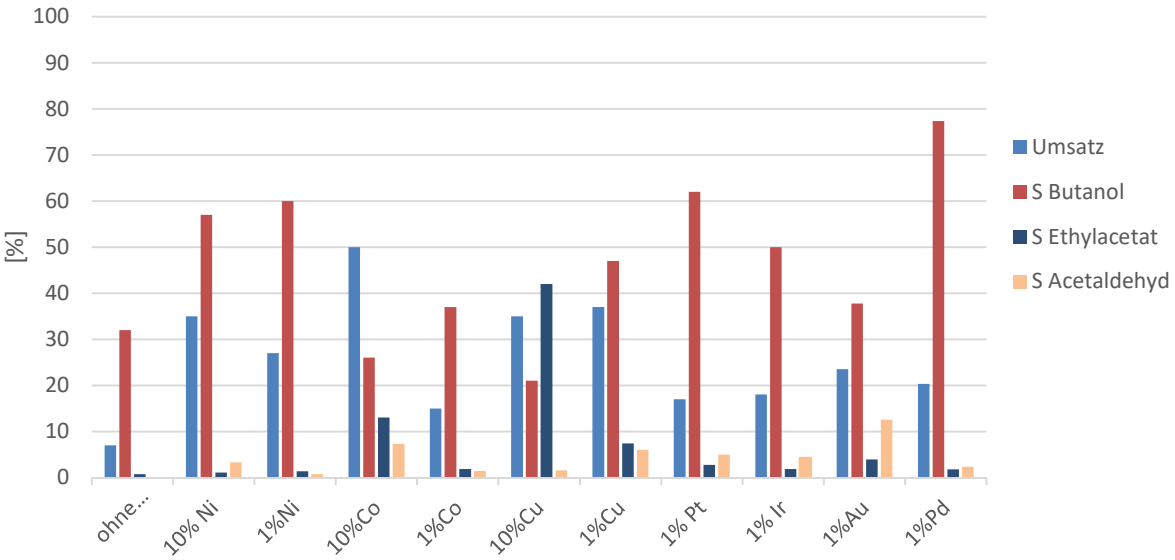

Abbildung 28: Screening der monometallgeträgerten MgO-Katalysatoren mit 1,18 g Katalysator bei 300 °C, autogenem Druck, 8 h Reaktionszeit im Hochdruckbatchreaktor

Durch die Beladung des MgO mit 10 % Ni und 1 % Ni konnten bereits deutliche Steigerungen des Umsatzes und der Selektivität erreicht werden. Hingegen zeigte die Beladung mit 10 % Co zwar einen hohen Umsatz, aber eine geringe Butanolselektivität, stattdessen wurde vermehrt Ethylacetat gebildet. Ein besseres Ergebnis erzielte hier die Beladung mit 1 % Co. Ein ähnliches Verhalten konnte auch für Cu/MgO-Katalysatoren beobachtet werden. Diese führten zwar zu hohen Umsätzen, die Selektivitäten waren

aber stark abhängig von der Metallbeladung (Hauptprodukt mit 10 % Cu ist Ethylacetat). Während mit 1 % Co-, 1 % Cu- sowie auch mit 1 % Ir- und 1 % Au-Beladung nur durchschnittliche Butanolselektivitäten von 50 % und 38 % erhalten wurden, sticht das Ergebnis mit 1 % Pt durch eine hohe Butanolselektivität von 62 % hervor. Das beste Ergebnis mit einer Butanolselektivität von 77 % erzielte jedoch der 1 % Pd/MgO-Katalysator.

M/Al_2O_3: Aktivierung des Katalysators bei 550 °C; Reaktionstemperatur: 250 °C.
M/MgO: Aktivierung des Katalysators bei 400 °C; Reaktionstemperatur: 300 °C.

Cimino et al. haben mit 0,47 % Ni/MgO-Katalysatoren einen Umsatz von 19 % und eine Selektivität von 8 % erreicht. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit 1%Ni/MgO(400) und höherem Reaktionsdruck ein Umsatz von 28 % und eine Selektivität von 60 % erzielt werden. Publizierte Daten von Riittonen mit 19%Ni/Al_2O_3 zeigen einen Umsatz von 25 % und eine Butanolselektivität von 58 % bei 240 °C. Eigene Ergebnisse mit 10 % Ni/Al_2O_3 ergaben einen Umsatz von 37 % und eine Butanolselektivität von 41 % bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C. Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsparameter wie Reaktorgröße, Rührer und Druck kann es zu abweichenden Ergebnissen kommen. Zudem kann die geringere Metallbeladung des Al_2O_3 für abweichende Umsätze und Selektivitäten sorgen. Vergleicht man Pd als aktive Komponente auf CeO_2/C von *Wu et. al* mit Pd/MgO aus dieser Arbeit, zeigt sich, dass mit Pd/MgO(400) wesentlich höhere Umsätze (12 % Pd-CeO_2/C; 20 % Pd/MgO(400)) und höhere Selektivitäten (68 % Pd-CeO_2/C; 77 % Pd/MgO(400))erreicht werden. Auch wenn mit 10%Ni/Al_2O_3 die Ergebnisse der Literatur nicht reproduziert werden konnte, konnte gezeigt werden, dass mit den in dieser Arbeit hergestellten Katalysatoren auf MgO-Basis, höhere Selektivitäten (>70%) bei vergleichbaren Umsätzen (ca. 20-25 %) erreicht werden.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus den Screeningversuchen vielversprechende Katalysatoren hervorgegangen sind. Es wurden neben Monometall- auch Mischmetallkatalysatoren getestet. Einzelversuche haben gezeigt, welche Metalle auf MgO(400) aktiv sind. Reihenversuche haben gezeigt, wie sich in der Reihe von reinem Ni über unterschiedliche Gemische von Ni/Cu biw zu reinem Cu die Selektivität ändert. Gute Ergebnisse mit einer Butanolselektivität von über 70 % bei einem Umsatz von 23 % wurde mit 1 % Pd/MgO(400) erreicht. Der Vergleich mit literaturbekannten Katalysatoren zeigt, dass die in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren höhere Butanolselektivitäten aufweisen.

(AP-5) Katalysatorcharakterisierung

Bestimmung der Reduktionstemperatur und Charakterisierung der aktiven Zentren

Zur Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren wurden die in Tabelle 7 aufgelisteten Methoden verwendet. Dabei werden die TPR und die TPD-Messungen in demselben Gerät durchgeführt.

Tabelle 7: Methoden zur Katalysatorcharakterisierung

Methode	Erhaltene Information
Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren nach BET (BET-Messung)	Spezifische Oberfläche, Porengröße, Porenvolumen
Temperatur-programmierten Desorption (TPD)	Menge und Anzahl an unterschiedlich starken Zentren, relative Acidität /Basizität verschiedener Feststoffe
Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	Reduktionstemperaturen der verschiedenen Metalle

Im Folgenden wird die Methode der TPR genauer beschrieben. 100 mg der unreduzierten Probe (der Metallträgerkatalysator-Percursor) werden in eim U-Rohr mittels Glaswolle fixiert. Anschließend wird die Atmosphäre des Systems durch Argon ersetzt. Bei der Messung wird Wasserstoff in Argon über die Probe geleitet und die Temperatur kontinuierlich mit einer Rampe von 5 °C/min erhöht. Der Wasserstoffverbrauch, der direkt proportional zur Reduzierung der Metallkomponente ist, wird detektiert und zeigt so, wann die Metallkomponente reduziert wird. Die so detektierten Daten sind in Tabelle 8 (auf Al_2O_3-Basis)und Tabelle 9 (auf MgO(400)-Basis) dargestellt.

Tabelle 8: TPR Ergebnisse für Metallträgerkatalysatoren auf Al_2O_3-Basis

Metall	Reduktionstemperatur 1 [°C]	Reduktionstemperatur 2 [°C]
1% Ni	222	-
10 % Ni	201	355

1 % Co	183	-
10 % Co	163	198
1 % Cu	165	191
10 % Cu	156	-
1 % Pt	137	-
1 % Ir	82	284
9 % Ni/ 1 % Cu	-	-
9 % Ni/ 1 % Co	183	344

Tabelle 9: TPR Ergebnisse für Metallträgerkatalysatoren auf MgO(400)-Basis

Metall	Reduktionstemperatur 1 [°C]	Reduktionstemperatur 2 [°C]
1 % Ni	333	-
5 % Ni	254	311
10 % Ni	268	331
1 % Co	291	363
10 % Co	250	333
1 % Pt	259	-
1 % Ir	266	-
1 % Pd	227	337
9 % Ni/ 1 % Co	268	318
9 % Ni/ 1 % Cu	204	264
5 % Ni/ 5 % Cu	240	306
0,5 % Pd/ 0,5 % Ni	245	350
0,5 % Pd/ 0,5 % Cu	236	349
0,5 % Pd/ 0,5 % Co	240	(328)

Zu sehen ist, dass mit unterschiedlicher Metallbeladung unterschiedliche Wechselwirkungen erhalten werden. Zudem werden für Katalysatoren auf MgO(400)-Basis höhere Temperaturen als bei denen auf Al_2O_3-Basis benötigt. Dies deutet auf eine stärkere Wechselwirkungen zwischen Metallsalz und Träger bei MgO(400) hin. Es resultieren unterschiedliche Reduzierungstemperaturen. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass über 355 °C (10%Ni/Al_2O_3) bzw. über 333 °C (1%Ni/MgO(400)) alle getesteten Katalysatoren in die aktive Spezies überführt wurden. Die gewählten Aktivierungstemperaturen für Katalysatoren resultieren daher aus der Kalzinierungstemperatur der Trägermaterialien. Für Al_2O_3 wurde eine Aktivierungstemperatur von 550 °C gewählt und für MgO(400) entsprechend eine Aktivierungstemperatur von 400 °C. Im 5% H_2/He bzw. 5 % H_2/Ar Strom ist somit das Trägermaterial kalziniert und die Metallkomponente aktiviert.

Zur Bestimmung der Art, Anzahl und Stärke der aktiven Zentren (also der Basizität und der Acidität) wird die TPD verwendet. Dabei unterscheidet man zwischen der CO_2-TPD zur Bestimmung der basischen Zentren und der NH_3-TPD zur Bestimmung der sauren Zentren. Es werden 100 mg der Probe (bei Metallträgerkatalysatoren im reduzierten Zustand) in einem Röhrchen mit Glaswolle fixiert und im Anschluss unter Schutzgas (He) kalziniert. Die Beladung der Probe erfolgt über eine Pulsinjektion des Sondenmoleküls (CO_2 bzw. NH_3), was eine exakte Bestimmung der adsorbierten Menge zulässt. Anschließend wird das System mit Inertgas gespült um nicht gebundenes Sondenmolekül auszutragen. Zur Aufnahme des TPD-Profils wird die Temperatur von 30 auf 800 °C mit einer Rampe von 5 °C/min erhöht. Das dabei von den aktiven Zentren desorbierte Sondenmolekül wird detektiert.

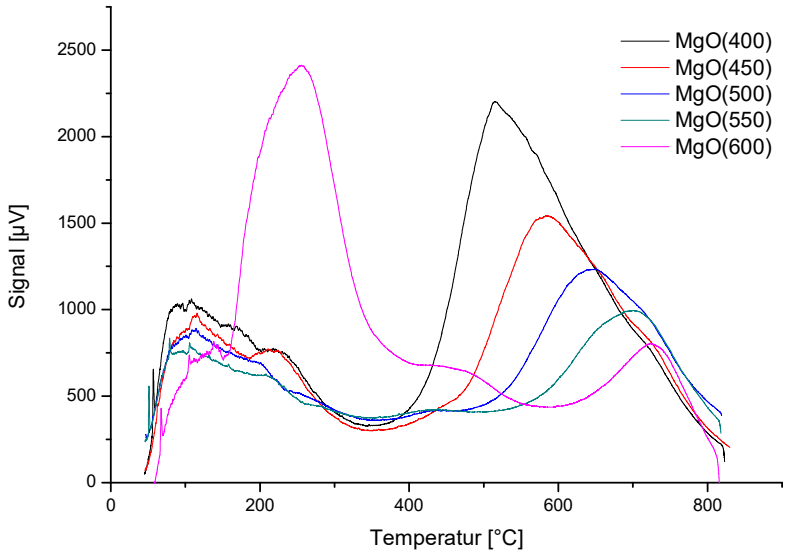

Abbildung 29: CO_2-TPD-Daten von synthetisierten MgO-Vollkatalysatoren

In Abbildung 29 ist zu sehen, dass mit steigender Herstellungstemperatur für MgO-Katalysatoren die Stärke der basischen Zentren zunimmt, da die Desorptionstemperatur in der Reihe von 400 bis 600 °C Herstellungstemperatur steigt. Es zeigt sich auch, dass mit steigender Herstellungstemperatur die Anzahl an aktiven Zentren abnimmt, was durch eine geringere Fläche des Signals oberhalb von 400 °C, also eine geringere adsorbierte Menge an CO_2 beobachtet werden kann. Dies entspricht den aus der Literatur bekannten Erwartungen. MgO(400) wurde als Trägermaterial genommen, da hier aufgrund einer höheren Anzahl an aktiven Zentren ein höherer Umsatz erwartet wurde. In Tabelle 10 sind Screeningversuche für einige MgO-Katalysatoren gezeigt, was die Vermutung aus den TPD-Daten bestätigt.

Tabelle 10: Reaktionsergebnisse verschiedener MgO-Vollkatalysatoren

	X_{EtOH}	S_{BuOH}
MgO(400)	7%	32%
MgO(600)	~ 0%	~ 0%

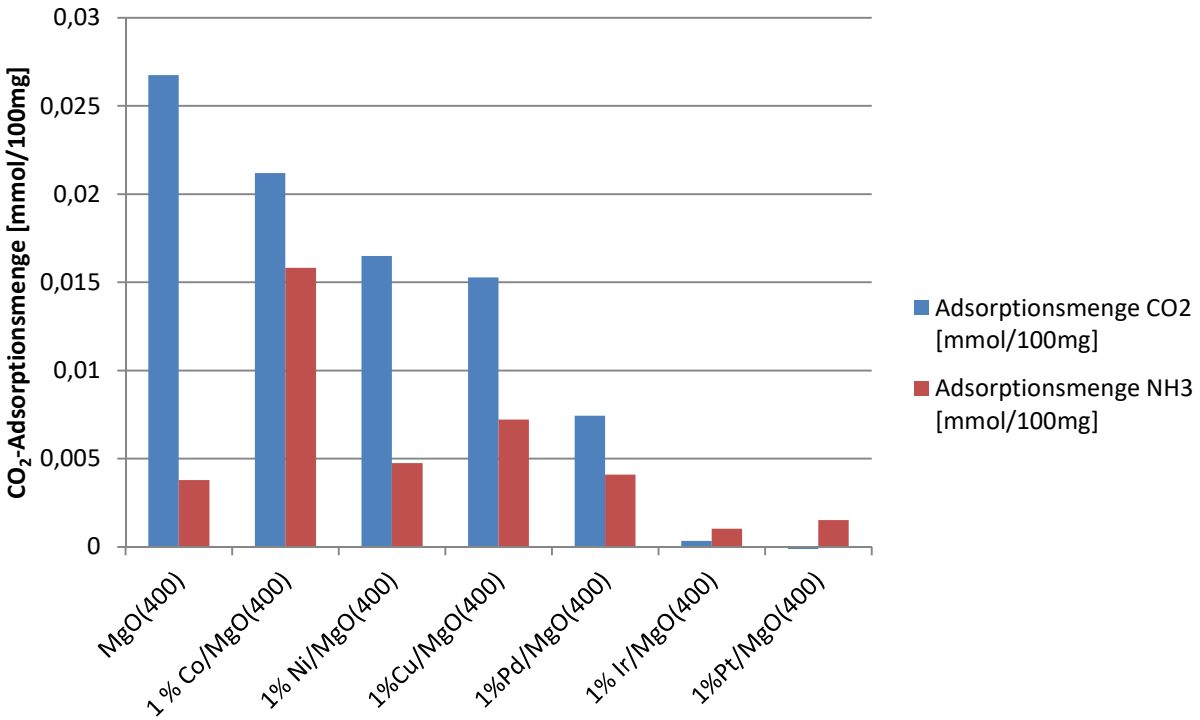

Abbildung 30: TPD-Ergebnisse von MgO(400) bzw. 1%M/MgO(400)

Abbildung 30 zeigt die TPD-Ergebnisse (CO_2 und NH_3) für MgO(400) und 1% Beladungen verschiedener Metalle. Es zeigt sich, dass mit einer Metallbeladung die Adsorptionsmenge im Vergleich zum Trägermaterial abnimmt. Zudem nehmen im sauren hergestellte Katalysatoren ($Pd(NO_3)_2$ und $Ir(NO_3)_2$ in HNO_3, Pt als H_2PtCl_6) wesentlich weniger CO_2 auf. In Screeningversuchen konnte gezeigt werden, dass sowohl 1%Pd/MgO(400) als auch 1%Pt/MgO(400) gute Butanolselektivitäten erreicht haben. Eine direkte Aussage zu der Struktur-Wirkungsbeziehung kann somit nicht mittels der TPD getroffen werden. Aufgrund der sauren Bedingungen bei der Katalysatorherstellung mit Pd, Ir und Pt, werden die aktiven Zentren beeinflusst.

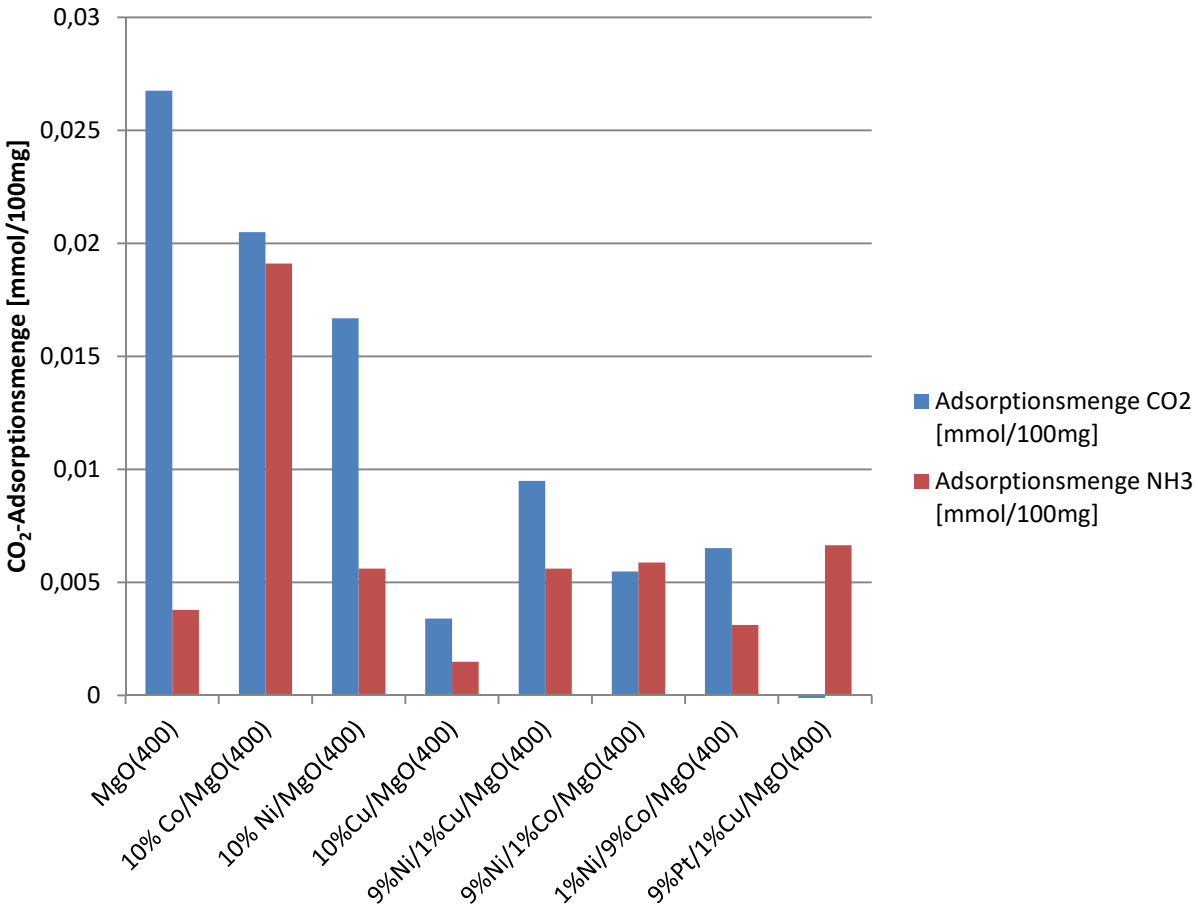

Abbildung 31: TPD-Ergebnisse von MgO(400) bzw. 10%M/MgO(400)

In Abbildung 31 sind MgO(400), sowie 10% Beladungen verschiedener Metalle auf MgO(400) zu sehen. Es zeigt sich, dass die Reihe der CO_2 Adsorption für Co, Ni und Cu analog zu den 1% Beladungen ist. Bei den Ni-Co-Mischmetallkatalysatoren zeigt sich, dass mit größerer Cobaltbeladung mehr CO_2 aufgenommen wird. Diese Beobachtung entspricht den Monometallbeladungen von Co bzw. Ni, da auch hier Co mehr CO_2 aufgenommen hat. Des Weiteren ist zu sehen, dass bei dem Einsatz von viel H_2PtCl_6 zur Herstellung des 9%Pt/1%Cu/MgO(400) die CO_2-Adsorptionsmenge nahe 0 ist. Dies entspricht den Beobachtungen der 1% Metallbeladung (vgl. Abbildung 30). Die NH_3-Adsorption des Trägermaterials scheint die erhöhte Säurekonzentration nicht zu beeinflussen, da diese analog zu dem Maximalwert von 1% Cu/MgO(400) ist.

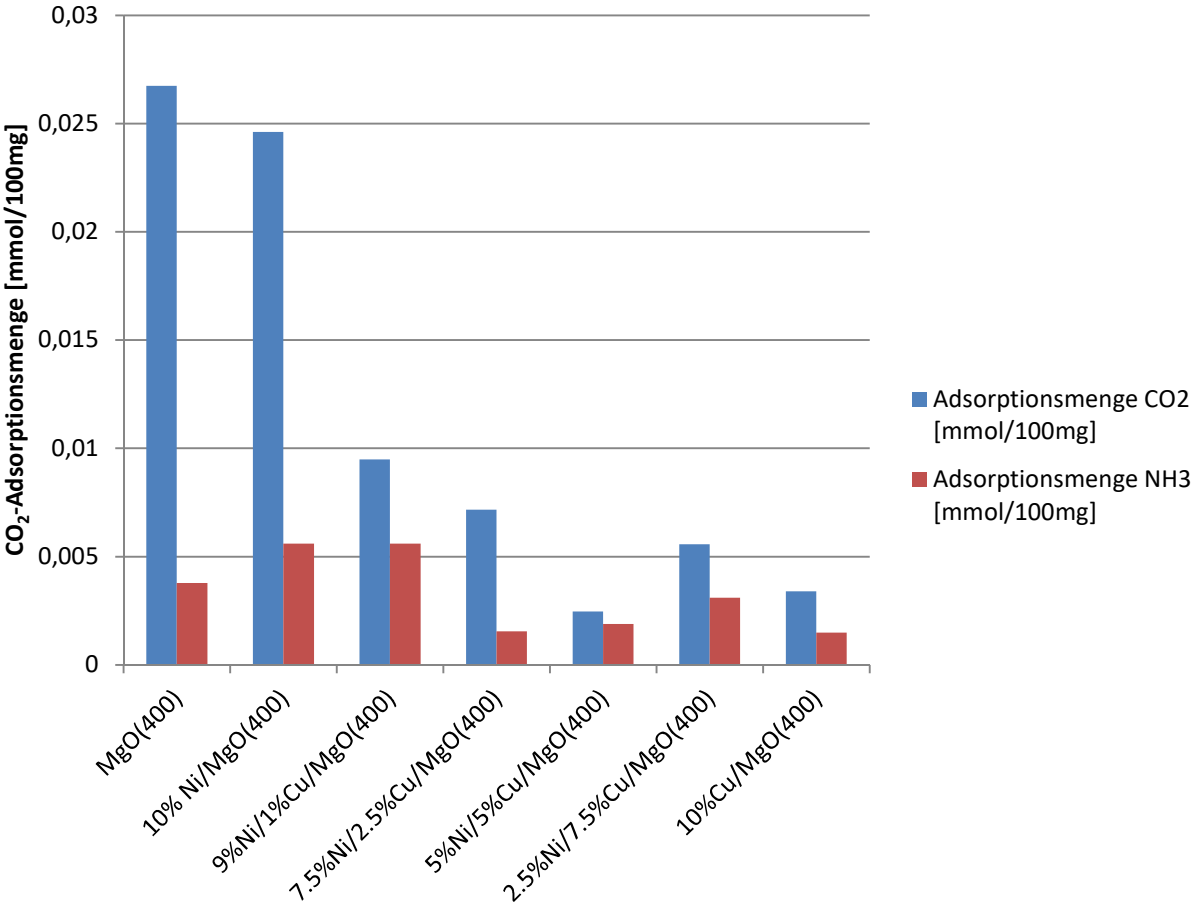

Abbildung 32: TPD-Ergebnisse verschiedener Ni-Cu-Konzentrationen auf MgO(400)

Abbildung 32 zeigt neben dem Trägermaterial MgO(400), den Verlauf der CO_2- und NH_3-Adsorotion verschiedener Ni-Cu-Konzentrationen mit der Reihe von 10%Ni zu 10%Cu. Eine Abnahme der CO_2-Adsorption ist von 10%Ni zu 10%Cu zu erkennen und entspricht weitestgehend den Erwarteungen. Während 10%Ni noch viel CO_2 aufnimmt, ist die Aufnahme mit 10%Cu schon signifikant reduziert.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die CO_2-Adsorption den Erwartungen entspricht. Die Herstellungsmethode, ob im neutralen oder im sauren, hat einen starken Einfluss auf die Adsorptionsmenge. Ein Zusammenhang zwischen den Charakterisierungsdaten der Katalysatoren und dem komplexen Reaktionsgeschehen konnte nicht beobachtet werden und erlaubt somit keine Rückschlüsse auf Struktur-Wirkungsbeziehung. Die hier verwendeten Methoden sind für eine solche Aussage nicht hinreichend genau, sodass weitere Untersuchungen mit anderen Methoden durchgeführt werden müssten. Für die NH_3-Adsorption konnte keine Abhängigkeit festgestellt werden. Hier zeigt sich, dass die Struktur-Wirkungsbeziehungen nicht mit nur TPD- oder BET-Daten erklärt werden können.

Bestimmung von Oberfläche, Porenvolumen und Porendurchmesser

Um die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und den Porendurchmesser der porösen Materialien zu bestimmen, wurde eine Adsorptionsmethode nach Brunauer, Emmett und Teller (kurz BET) verwendet. Die so gewonnen Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: BET-Daten der getesteten Katalysatoren

Probe	Oberfläche [m²/g]	Porenvolumen [mL/g]	Porendurchmesser [nm]
MgO(400)	171	0.58	14
MgO(450)	162	0.58	14
MgO(500)	122	0.60	20
MgO(550)	104	0.54	21
MgO(600)	88	0.53	24
1%Ni/MgO(400)	181	0.65	14
10%Ni/MgO(400)	129	0.52	16
1%Co/MgO(400)	202	0.61	12
10%Co/MgO(400)	117	0.50	17
1%Cu/MgO(400)	21	0.28	53
10%Cu/MgO(400)	4	0.02	41
1%Pt/MgO(400)	45	0.67	60
1%Ir/MgO(400)	75	0.60	32
1%Pd/MgO(400)	26	0.29	44
7,5%Ni/2,5%Cu/MgO(400)	39	0.44	45
5%Ni/5%Cu/MgO(400)	98	0.54	22
2.5%Ni/7.5%Cu/MgO(400)	101	0.52	20
9%Ni/1%Cu/MgO(400)	103	0.53	21
9%Pt/1%Cu/MgO(400)	25	0.38	61
9%Ni/1%Co/MgO(400)	113	0.48	17
9%Co/1%Ni/MgO(400)	70	0.44	25

Bei den Katalysatoren auf MgO-Basis ist zu beobachten, dass die im sauren Milieu hergestellten Katalysatoren eine deutlich reduzierte Oberfläche haben. Dies kann daran liegen, dass das MgO im sauren mit der jeweiligen Chlorsäure zu MgCl reagiert und somit die Struktur ändert, die Struktur von MgO also nicht mehr gegeben ist. Jedoch konnte gezeigt werden, dass trotz einer geringeren Oberfläche auch diese Katalysatoren eine enorme Aktivität in der Guerbet-Reaktion besitzen.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Vielzahl von Katalysatoren getestet und charakterisiert wurde. Erkennbare Struktur-Wirkungsbeziehungen konnten mit den vorhandenen Mitteln nicht hergestellt werden, da dieses Thema sehr komplex ist. Mit den vorhandenen Möglichkeiten wurden alle Katalysatoren charakterisiert und Trends wie zum Beispiel bei der Herstellung von MgO oder dem Verlauf von Ni-Cu-Katalysatoren konnten beobachtet werden.

(AP-6) Optimierung der Katalysatorpräparation

Die hohen Selektivitäten für Ethylacetat mit 10%Co- und 10%Cu-Katalysatoren (vgl. Abbildung 28) lassen vermuten, dass Co und Cu insbesondere den ersten Reaktionsschritt zu Acetaldehyd erfolgreich katalysieren, aber durch eine gehemmte Aldolkondensation zu Acetaldol die Bildung von Nebenprodukten, wie Ethylacetat begünstigt wird. Dass neben Butanol kaum Nebenprodukte, wie Diethylether oder Ethylacetat beobachtet wurden, weist auf eine schnelle Weiterreaktion des gebildeten Acetaldehyds hin. Der Reaktionsschritt zu Acetaldehyd scheint daher bei Beladung mit Ni der limitierende Schritt zu sein.
Da also die verschiedenen Metalle unterschiedliche Teilreaktionen der Guerbet-Reaktion effizient zu katalysieren scheinen, wurden im nächsten Schritt diverse Mischmetallkatalysatoren getestet. Dabei zeigte sich, dass sich der Umsatz dadurch zwar nicht signifikant verändert, aber nochmals signifikante Steigerungen der Butanol-Selektivität erzielt werden können. Die Ergebnisse der Mischmetall-MgO-Katalysatoren sind in Abbildung 33 zusammengefasst

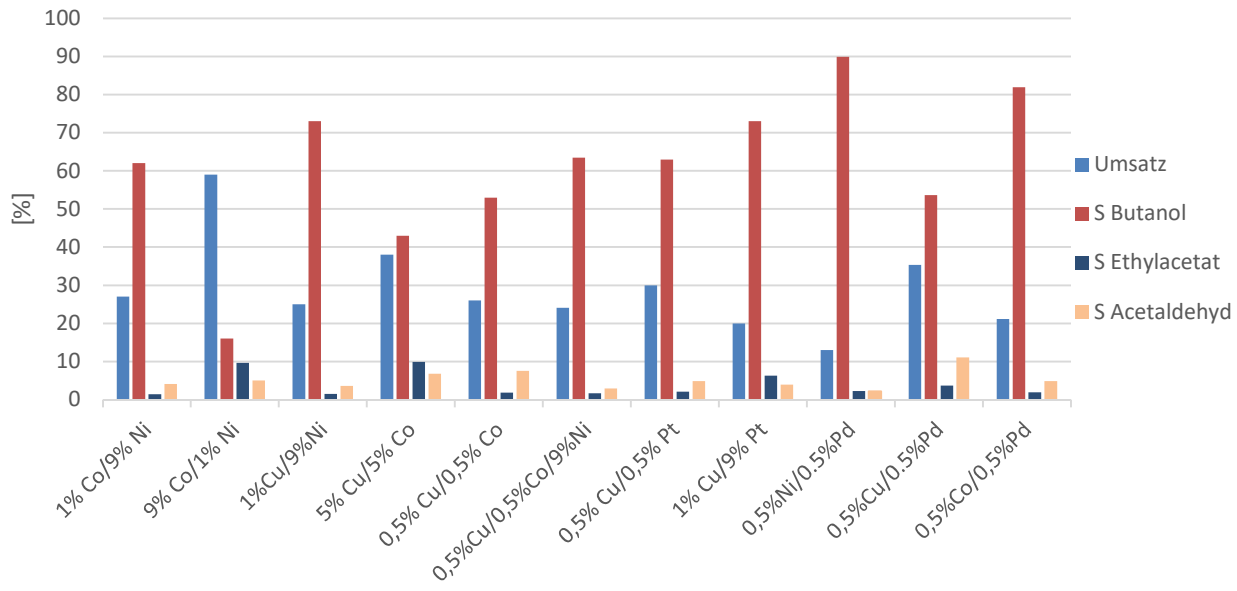

Abbildung 33: Screening der Mischmetall-MgO-Katalysatoren mit 1,18 g Katalysator bei 300 °C, autogenem Druck, 8 h Reaktionszeit im Hochdruckbatchreaktor

Es wurden zunächst verschiedene Kombinationen der Metalle Ni, Co und Cu getestet, mit dem Ergebnis, dass sowohl mit 1%Co/9%Ni/MgO(400) als auch mit 1%Cu/9%Ni/MgO(400) im Vergleich zum reinen 1%Ni/MgO(400)-Katalysator verbesserte Selektivitäten für Butanol erreicht werden konnten. Mit 1%Cu/9%Ni/MgO(400) konnte die Butanolselektivität auf 73 % gesteigert werden. 9%Co/1%Ni/MgO(400) erzielte zwar einen hohen Umsatz an Ethanol von 59 %, es wurde jedoch kaum Butanol gebildet. Stattdessen entstanden große Mengen an Methan, sodass der autogene Druck während der Reaktion auf 200 bar anstieg. Die Beladung mit 0,5%Cu/0,5%Co/9%Ni/MgO(400) erbrachte keine weitere Verbesserung. Vergleichsweise geringe Butanolselektivitäten wurden mit den Co/Cu/MgO(400)-Katalysatoren erhalten.

Wie bereits beschrieben wurde mit 1%Pt/MgO(400) eine hohe Butanolselektivität von 62 % erreicht. Durch Zusatz von Cu und erhöhte Metallbeladung auf 1%Cu/9%Pt/MgO(400) konnte die Selektivität auf 73 % gesteigert werden.

Die besten Ergebnisse wurden allerdings mit Pd-Mischmetallkatalysatoren erzielt. Dabei wurde mit 0,5%Co/0,5%Pd/MgO(400) eine Selektivität für Butanol von 82 % und mit 0,5%Ni/0,5%Pd/MgO(400) eine herausragende Butanolselektivität von 90 % erreicht. Diese herausragende Selektivität konnte im Festbettreaktor allerdings nicht bestätigt werden. Hier erreichte die Butanolselektivität einen Wert von 72 % bei einem Umsatz von 23 %. Diese Ergebnisse wurden erst unmittelbar am Projektende erzielt. Solange diese Werte nicht reproduziert werden, sind sie unter Vorbehalt zu sehen.

Abbildung 34 zeigt Katalysatoren auf MgO(400)-Basis mit einem Verlauf der Beladung von 10 % Ni zu 10 % Cu. Zum Vergleich ist ebenfalls der reine Träger angegeben. Es zeigt sich, dass alle Metallbeladungen einen positiven Einfluss auf den Umsatz haben. Bis auf 10 % Cu haben auch alle Metalle einen positiven Einfluss auf die Butanolselektivität. Die höchste Butanolselektivität konnte mit 9 % Ni/ 1 % Cu/MgO(400) erreicht werden. Ausgehend hiervon führt eine Abnahme der Ni-Beladung und eine Zunahme der Cu-Beladung stetig sinkende Butanolselektivitäten.
Aufgrund der massiven Verzögerung im Projektzeitplan, konnte die selektive Desaktivierung von unerwünschten aktiven Zentren zur Steigerung der Butanolselektivität nicht mehr durchgeführt werden.

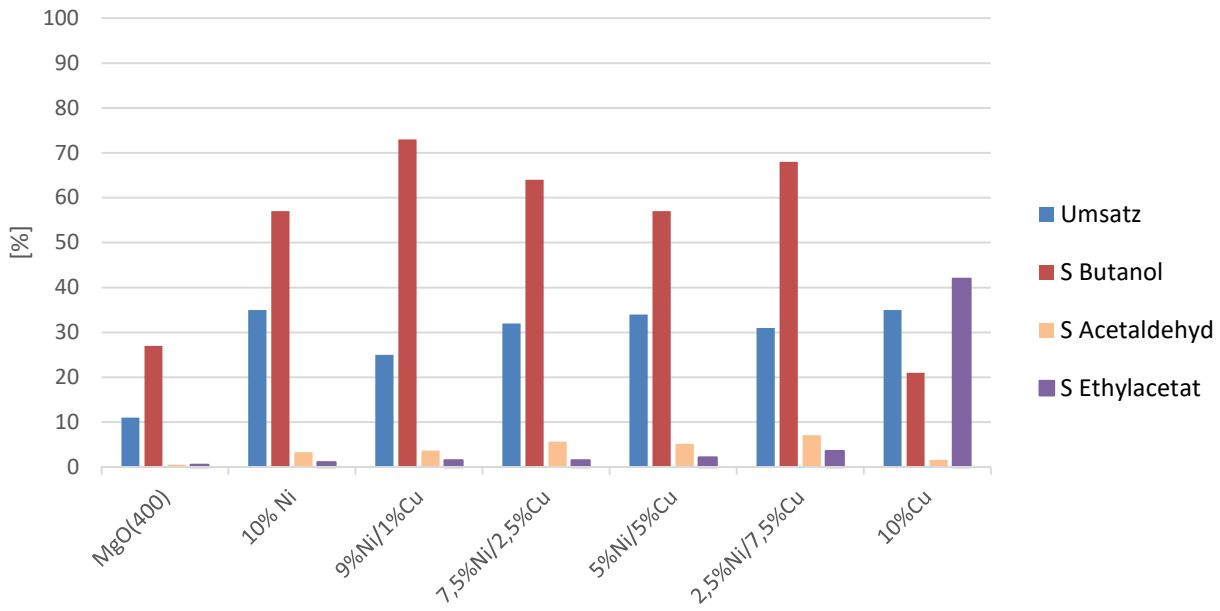

Abbildung 34: Screening der Ni/Cu-MgO-Katalysatoren mit 1,18 g Katalysator bei 300 °C, autogenem Druck, 8 h Reaktionszeit im Hochdruckbatchreaktor

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem Einsatz von Bimetallkatalysatoren die Butanolselektivität gegenüber den Monometallkatalysatoren und den Vollkatalysatoren nochmals verbessert werden konnte. Aufgrund der beschriebenen Verzögerungen wurden die guten Ergebnisse mit 9%Ni/1%Cu/MgO(400), 1%Pd/MgO(400) und 0,5%Pd/0,5%Ni/MgO(400) erst unmittelbar zu Projektende erreicht und konnten daher zeitlich nicht mehr reproduziert werden.

(AP-7) Kinetische und mechanistische Studien

Aufgrund der verspäteten Einstellung des Personals und der langen Lieferzeit von Material konnten keine weitreichenden Untersuchungen zum Mechanismus und zur Kinetik der Reaktion durchgeführt werden. Ergebnisse von Batchversuchen haben gezeigt, dass eine höhere BuOH-Konzentration mit einer Abnahme der AcH-Konzentration einhergeht. Dies deutet darauf hin, dass AcH ein Intermediat der Reaktion ist.
Weiterhin wird Diethylether als ein Nebenprodukt gefunden. A. Morschbacker beschreibt in seiner Arbeit die Umsetzung von Ethanol zu Ethylen[13]. Dabei kommt es in einem Temperaturbereich von 150 bis 300 °C primär zur Bildung von Diethylether, welches dann zu Ethylen dehydriert wird. Diese Reaktion kann aber auch invers auftreten, sodass aus dem Diethylether durch Addition von Wasser wieder Ethanol wird. Somit kann Diethylether in einem Kreislaufprozess als Ethanolspeicher dienen.

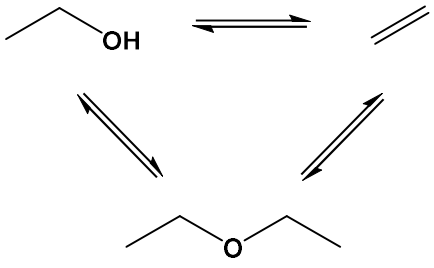

Abbildung 35: Reaktionsweg von Ethanol zu Ethylen über Diethylether[13]

Acetaldehyd und Butanal wurden als Intermediate der Reaktion zu Butanol identifiziert, Diethylether kann als Ethanolspeicher dienen. Damit kann eine mögliche kontinuierliche Prozessführung vorgeschlagen werden, in dem, nach einem Kondensationsschritt um etwa 100 °C, eine Rückführung dieser Leichtsieder zusammen mit nicht umgesetztem Ethanol realisiert wird. Zu den Leichtsiedern zählt ebenfalls Ethylacetat. Dessen Einfluss auf den Reaktionsverlauf gilt es noch zu prüfen. Sollte hier eine negative Reaktionsbeeinflussung vorliegen, müsste eine Abtrennung von Ethylacetat sowie ggf. anderer inhibierender Substanzen erfolgen.

Abbildung 36 zeigt ein entsprechendes Schema zur Rückführung von Ethanol, relevanten Intermediaten und den Leichtsiedern. Nicht umgesetztes Ethanol, Acetaldehyd und Butanal reagieren im nachfolgenden Reaktordurchlauf zu Butanol, wodurch der Umsatz mit jedem Durchlauf erhöht wird.

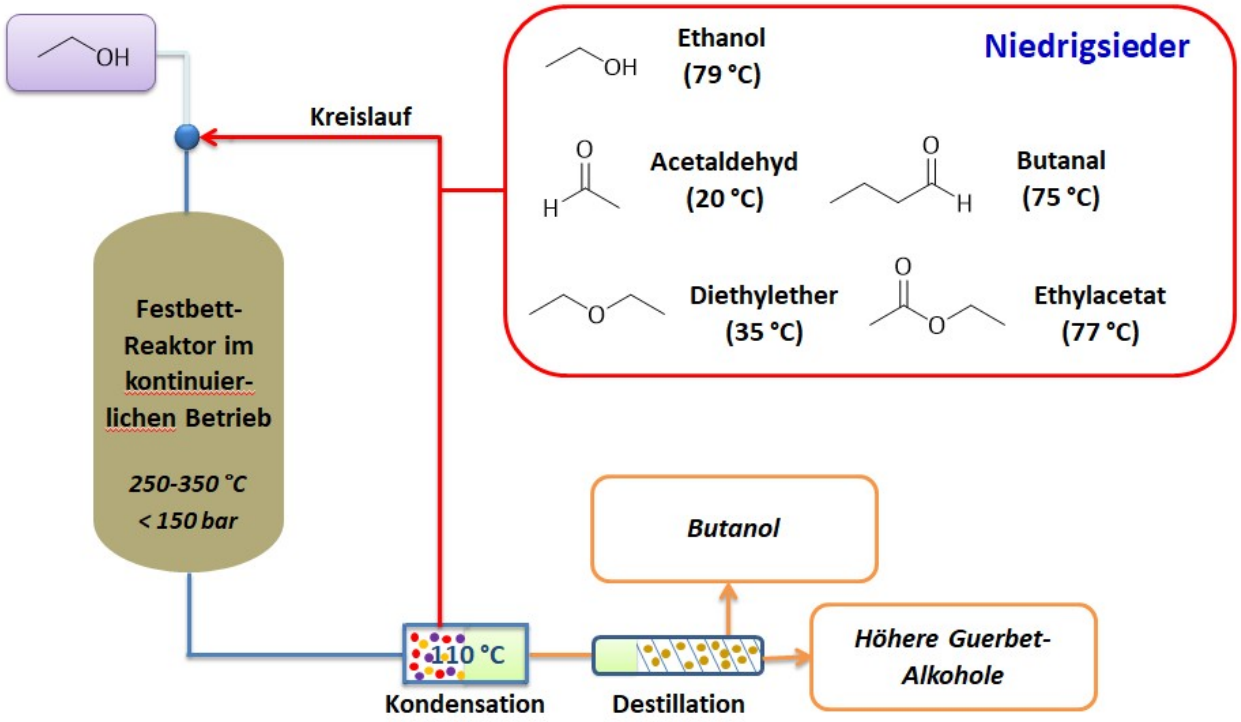

Abbildung 36: Methode zum Recycling von Ethanol, relevanten Intermediaten und Leichtsiedern bei einem kontinuierlichen Betrieb

(AP-8) Langzeitstabilität

Versuche zur Langzeitstabilität wurden sowohl mit 10 % Ni/Al_2O_3 als auch mit 9 % Ni/1 % Cu/MgO(400) durchgeführt. Hierbei sollte geklärt werden, ob die Katalysatoren bei längerer Betriebsdauer desaktivieren. Bei der Untersuchung von 10 % Ni/Al_2O_3 wurden, in einem Zeitraum von zwei Wochen, mehrere Versuche jeweils über einen Tag durchgeführt. Der Katalysator wurde nicht aus dem Reaktorsystem entfernt, verblieb entweder in der Reaktionsatmosphäre oder in Stickstoffatmosphäre. Die Reaktionsbedingungen wurden innerhalb der zwei Wochen variiert, sodass der Katalysator einem erhöhten Stress ausgesetzt war. Der Umsatz und die Selektivität nahmen nicht signifikant ab. Abbildung 37 zeigt einen Umsatz von ca. 20 % und eine Butanolselektivität von ca. 60 % für die Messungen zu Beginn und zum Ende der Untersuchung.

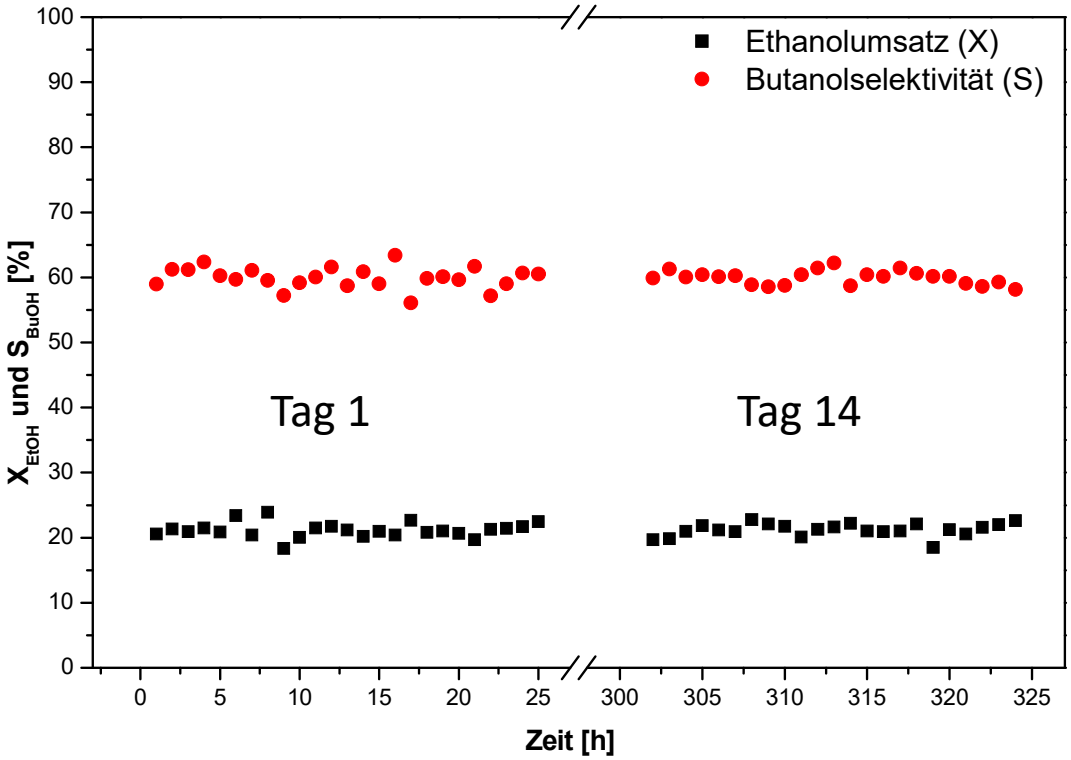

Abbildung 37: Langzeitstabilität im PID MICROACTIVITY-EFFICIENT mit 10%Ni/Al_2O_3, 250 °C, 70 bar, F = 0.25 mL/min Ethanol, bei Versuchsunterbrechungen wurden Druck und Temperatur auf 1 bar und 20 °C reduziert, Katalysator wurde unter Schutzgas im Reaktor gelagert

Bei der Untersuchung von 9%Ni/1%Cu/MgO(400) wurde über einen Zeitraum von 5 Tagen mehrere Versuche bei 350 °C, 70 bar und 0,1 mL/min durchgeführt. Während der Unterbrechungen wurde der Katalysator unter Schutzgas gelagert. Aufgrund der Unterbrechungen, ohne anschließende Reaktivierung des Katalysators, kann von einer erhöhten Belastung des Katalysators ausgegangen werden. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt einen Umsatz von ca. 50 % und eine Butanolselektivität von ca. 40 % über den gesamten Versuchszeitraum. Eine Desaktivierung kann somit ausgeschlossen werden.

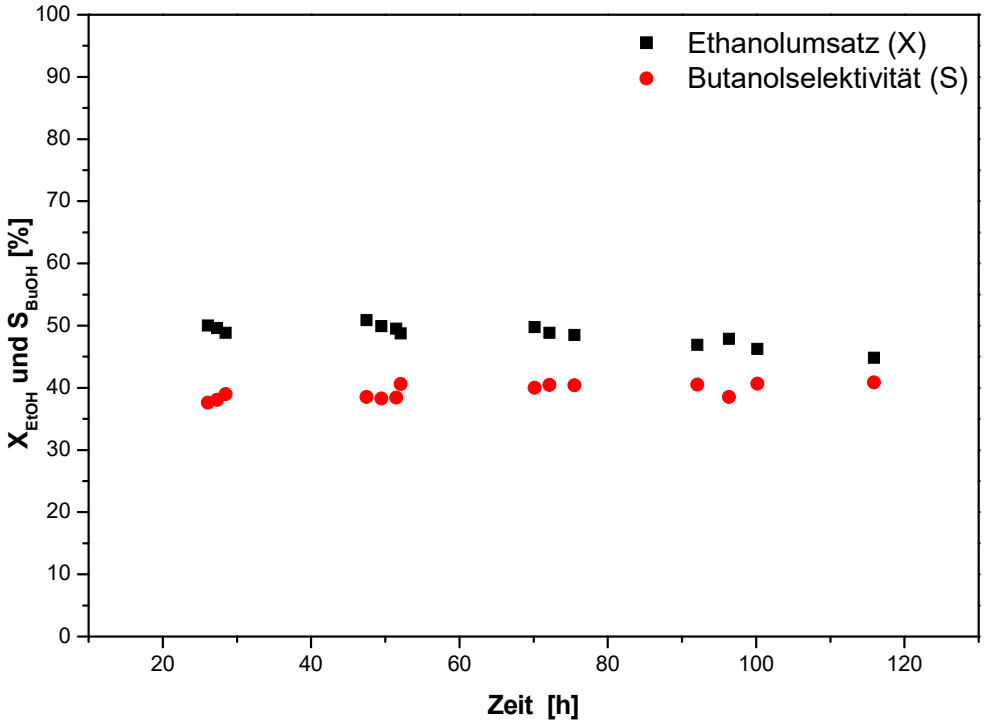

Abbildung 38: Kontinuierlicher Betrieb zur Langzeitstabilität im PID MICROACTIVITY-Reference mit 9%Ni/1%Cu/MgO(400), 350 °C, 70 bar, F = 0.25 mL/min Ethanol, bei Versuchsunterbrechungen wurden Druck und Temperatur auf 1 bar und 20 °C reduziert, Katalysator wurde unter Schutzgas im Reaktor gelagert

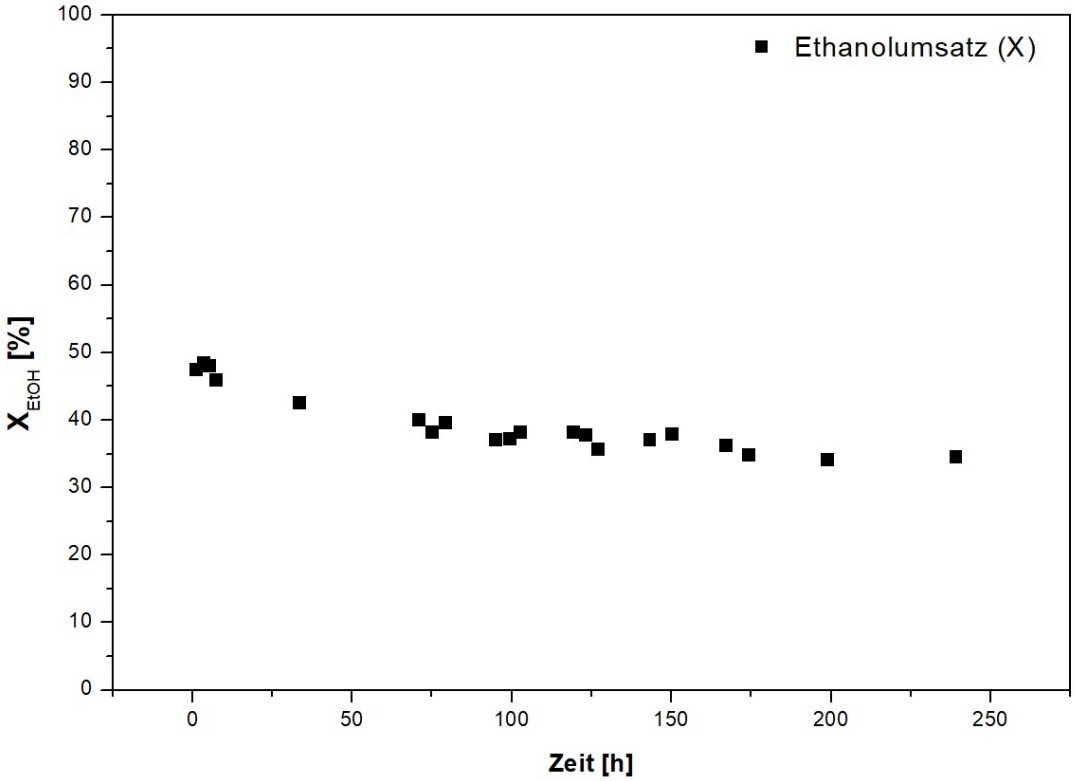

Abbildung 39: Kontinuierlicher Betrieb zur Langzeitstabilität im PID MICROACTIVITY-Reference mit 9%Ni/1%Cu/MgO(400), 300 °C, 70 bar, $\dot{V}$ = 0.1 mL/min Ethanol, Versuchsunterbrechungen: Druck und Temperatur auf Normalbedingungen, Katalysator unter Schutzgas

Abbildung 39 zeigt den Versuch zur Langzeitstabilität von 9%Ni/1%Cu/MgO(400) bei 300 °C, 70 bar und einem Ethanolfluss von 0,1 mL/min. Aufgrund der geringen Flussrate wurden schwankende Werte für den Ethanolumsatz und insbesondere die Butanolselektivität aufgenommen, wobei der Einfluss der Schwankungen aufgrund der geringeren Stoffmenge beim Butanol wesentlich größer ist. Zu sehen ist, dass über die Versuchsdauer von 250 Stunden der Ethanolumsatz von 48 % auf 35 % abnimmt. Die Werte der Butanolselektivität erlauben, aufgrund der Schwankungen, keine hinreichend genaue Auswertung. Jedoch ist zu beobachten, dass über die gesamte Versuchsdauer der Mittelwert der Butanolselektivität in einem Bereich von 75 % liegt. Dies deutet darauf hin, dass eine Desaktivierung unwahrscheinlich ist.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die getesteten Katalysatoren 10%Ni/Al_2O_3 und 9%Ni/1%Cu/MgO(400) eine sehr gute Langzeitstabilität zeigen. Aufgrund der Ergebnisse war es nicht nötig, Strategien oder Maßnahmen zur Reduzierung der Desaktivierung und zum Katalysatorrecycling zu entwickeln.

2. Verwertung

Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des vorgeschriebenen Verwertungsplans

Die Ergebnisse aus diesem Projekt lassen auf eine effiziente Methode zur Herstellung von biobasiertem n-Butanol schließen. Es konnte gezeigt werden, dass mit heterogenen Katalysatoren höhere Selektivitäten als bisherige Fermentationen und effizientere Prozesse, im Hinblick auf Aufarbeitung und Langzeitstabilität, als mit homogenen Katalysatoren erreicht werden konnten. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet sind aber noch notwendig.
Die Ergebnisse dieses Projekts bilden eine solide Grundlage für weitere Forschungen. Soweit dies noch nicht geschehen ist, sollen die Ergebnisse in geeigneter Weise veröffentlich und somit dem Fachpublikum zugänglich gemacht werden.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende Projektende bzw. Aussichten für eine mögliche notwendige nächste Phase bzw. die nächsten innovatorischen Schritte zur erfolgreichen Umsetzung der Ergebnisse

Für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol wurden verschiedene aussichtsreiche Katalysatoren identifiziert. Neben 9%Ni/1%Cu/MgO(400) zeigte 0,5%Pd/0,5%Ni/MgO(400) die besten Ergebnisse. Neben guten Reaktionsergebnissen konnte gezeigt werden, dass die getesteten Katalysatoren eine gute Langzeitstabilität aufweisen.

Mit den entwickelten Katalysatoren sowie den als tauglich identifizierten analytischen Systemen und Reaktorsystemen steht das Gerüst zur Verfügung, weiterführende Untersuchungen durchzuführen. Zunächst müsste der Schwerpunkt einerseits auf vertiefte kinetische und reaktionsmechanistische Untersuchungen gelegt werden, die im Rahmen dieses Projektes leider nicht im vorgesehenen Umfang durchgeführt werden konnten. Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass eine kontinuierliche Reaktionsführung als am aussichtsreichsten erscheint. Da hierbei kein vollständiger Ethanolumsatz anzustreben ist, müsste im Zentrum der Untersuchungen die Reaktionsbeeinflussung durch die Rückführung von nicht umgesetztem Ethanol sowie der niedrigsiedenden Intermediär- und Nebenprodukte stehen. Nach Identifizierung möglicher störender oder positiv wirkender Stoffe müssten diese durch begleitende reaktionstechnische Maßnahmen reduziert bzw. verstärkt werden.

Andererseits sind parallel dazu umfangreiche Arbeiten zum Down Stream Processing nötig. Hierfür würde sich zunächst die Modellierung des angedachten ersten Trennschritts (Abtrennung und Rückführung der Leichtsieder) und Auftrennung des Rohprodukgemisches durch einfache Rektifikation oder spezieller gekoppelter Rektifikationsverfahren (z.B. falls Azeotrope auftreten) auf Basis thermodynamischer und verfahrenstechnischer Daten anbieten. Dazu müssten einschlägige Softwarelösungen, wie Aspen Plus o.ä., angewendet werden. Anschließend wären die Verfahrensschritte experimentell zu überprüfen.

Für ein solches Projekt wäre ein Zeitraum von 3 Jahren anzusetzen.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Einige der untersuchten Katalysatoren zeigten in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol eine höhere Butanolselektivität als die literaturbekannten Katalysatoren sowie eine gute Langzeitstabilität und kommen somit für weitere Untersuchungen infrage. Unter Nutzung dieser Katalysatorsysteme könnten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden, die sich allerdings zunächst auf verfahrens- und reaktionstechnische Aspekte (z.B. vertiefte kinetische Untersuchungen, Umsatzerhöhung durch reaktionstechnische Maßnahmen, Modellierung und Überprüfung des Down-Stream-Processings) konzentrieren sollten. Hierzu wäre ein Zeitraum von weiteren 3 Jahren anzusetzen. Erst danach können fundiertere Einschätzungen zur Anwendbarkeit des Verfahrens getroffen werden.

3. Erkenntnisse von Dritten

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse von dritten gezeigt, die während der Projektarbeit veröffentlicht wurden.

Tabelle 12: Literatur im Rahmen der Projektarbeit

Katalysator	Bedingungen	X_{EtOH} [%]	S_{BuOH} [%]	Quelle
16%Co/Al_2O_3	240 °C	28	5	Riittonen *Renewable Energy* **2015**, 76, 369 -378
19%Ni/Al_2O_3	240 °C	25	58	Riittonen *Renewable Energy* **2015**, 76, 369 -378
1,8%Cu/Al_2O_3	240 °C	14	64	Riittonen (**2015**) Renewable Energy 2015, 76, 369 -378
Pd-CeO_2/C	250 °C, 20 bar	12	68	Wu *et al.*, *Catal.Comm.* **2017**, 100, 15-18
Ni-CeO_2/C	250 °C, 20 bar	32	51	Wu *et al.*, *Catal.Comm.* **2017**, 100, 15-18
Cu-CeO_2/C	250 °C, 20 bar	39	55	Wu *et al.*, *Catal.Comm.* **2017**, 100, 15-18
0,47 % Ni/MgO	400 °C, 1 atm	19	8	Cimino et al. *Catalysis Today* **2018**, 304, 58-63
MgO-Al_2O_3 (1,5:1)	400 °C, 1 atm	22	10	Stosic et al. *CatalComm* **2017**, 89, 14-18
HAP	330 °C, 1 bar	17	63	Ho et al. *ACS Catalysis* **2016**, 6, 939-948

4. Veröffentlichungen

Poster:
F.Maas, H. Kuhz, U. Prüße, Conversion of Ethanol to Butanol by Guerbet Reaction, **2018**, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar.
F.Maas, H. Kuhz, U. Prüße, Conversion of Ethanol to Butanol by Guerbet Reaction, **2018**, 14th RRB Conference, Gent.

Literaturverzeichnis

[1] F.O.Licht's, *World Erhanol and Biofuels Report*, (2018), Vol. 16, No. 10, S-795

[2] J. T. Kozslowski, R. J. Davis, *Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols*, ACS Catalysis (2013), Vol. 3, Issue 7, 1588-1600

[3] T. Riittonen, E. Toukoniitty , D. K. Madnani, A. Leino , K. Kordas, M. Szabo, A. Sapi, K. Arve, J. Wärnå, J.P. Mikkola, *One-Pot Liquid-Phase Catalytic Conversion of Ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide - The Effect of the Active Metal on the Selectivity*, Catalysts (2012), Vol. 2, Issue 1, 68-84

[4] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Butanols, Wiley-VCH (2013), 1-12

[5] M. Uyttebroek, W. van Hecke, K. Vanbroekhoven, *Sustainability metrics of 1-Butanol*, Catalysis Today (2013), Vol. 239, 7-10

[6] C. Yang, Z. Meng, *Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alki Cation Zeolites*, Journal of Catalysis (1993), Vol. 142, 37−44

[7] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, *Dimerisation of ethanol to Butanol over solid-base catalysts*, Applied Catalysis A: General (2003), Vol. 251, 337-345

[8] D. L. Carvalho, R. R. de Avillez, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges, L. G. Appel, *Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-Butanol from ethanol*, Applied Catalysis A: General (2012), Band 415, 96-100

[9] T. Tsuchida, J. Kuboa, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, *Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst*, Journal of Catalysis (2008), Vol. 259, 183-189

[10] Menne, Andreas, *Entwicklung eines heterogen-katalytischen Verfahrens zur Herstellung höherer Alkohole aus Ethanol*, Universität Bochum (2011), Dissertation

[11] I. C. Marcu, N. Tanchoux, F. Fajula, D. Tichit, *Catalytic Conversion of Ethanol into Butanol over M–Mg–Al Mixed Oxide Catalysts (M 5 Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) Obtained from LDH Precursors*, Catalysis Letters (2013), Vol. 143, 23-30

[12] H. S. Ghaziaskar, C. Xu, One-step continuous process for the production of 1-Butanol and 1-hexanol by catalytic conversion of bioethanol at its sub-/supercritical state, RSC Advances (2013), Issue 13, 4095-4456

[13] A. Morschbacker, *Bio-Ethanol Based Ethylen*, Polymer Reviews (2009), Vol. 49, Issue 2, 79-84