

Von gelben Feldern zu Grüner Chemie

Über die Selektive Desaktivierung bei der Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton an
Platin-Bismut-Katalysatoren

Dissertation — Armin Brandner



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



Von gelben Feldern zu Grüner Chemie.

Über die Selektive Desaktivierung bei der Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton an Platin-Bismut-Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Armin Brandner
aus Offenbach am Main

Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus

Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Tag der Einreichung: 27. Mai 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 2010

Darmstadt 2010

D 17

Titelbild: Brassica napus 04, ©2009 Bernd Boscolo / pixelio.de

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-21185

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2118>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/deed.de>

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus:

Production of Biomass-Derived Chemicals and Energy: Chemocatalytic Conversions of Glycerol.

Topics in Catalysis **2009**, 52, 278-287.

online 8. Januar 2009, DOI: [10.1007/s11244-008-9164-2](https://doi.org/10.1007/s11244-008-9164-2)

N. Wörz, A. Brandner, P. Claus:

Pt-Bi/C catalyzed oxidation of glycerol: The origin of selective deactivation.

Journal of Physical Chemistry C **2010**, 114, 1164-1172.

online 9. Dezember 2009, DOI: [10.1021/jp909412h](https://doi.org/10.1021/jp909412h)

Vorträge

A. Brandner, P. Claus:

Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Synthese von Dihydroxyaceton durch aerobe Glyceroloxidation mit mono- und bimetalischen Platin- und Gold-Katalysatoren.

41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 27. – 29. Februar 2008, Weimar, Vortrag, Tagungsband Seite 49–50.

A. Brandner, P. Claus:

Production of high-value chemicals from biomass: Synthesis of DHA by aerobic glycerol oxidation on mono- and bimetallic platinum and gold catalysts.

14th International Congress on Catalysis „Catalysis as the Pivotal Technology for the Future Society“, 13. – 18. Juli 2008, Seoul/Südkorea, Vortrag OD 04, Tagungsband Seite 118.

A. Brandner, P. Claus:

Synthesis of dihydroxyacetone by continuous aerobic glycerol oxidation using bimetallic gold and platinum catalysts.

GOLD 2009 - The 5th international conference on gold science, technology and its applications, 26. – 29. Juli 2009, Heidelberg, Vortrag, Tagungsband Seite 62.

Posterpräsentationen

A. Brandner, S. Demirel, K. Lehnert, P. Claus:

Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone using bimetallic gold and platinum catalysts.

EUROPACAT VIII „From Theory to Industrial Practice“, 26. – 31. August 2007, Turku/Finnland, Poster 12–36.

P. Claus, K. Lehnert, A. Brandner, M. Lucas:

Production of biomass-derived Chemicals and Energy: Conversions of Glycerol, Glucose and Linoleic Acid.

Deutscher Bioraffinerie-Kongress 2007, 12. – 13. September 2007, Berlin.

P. Claus, K. Lehnert, P. Bauer, A. Bienholz, A. Brandner, M. Lucas:

Produktion hochwertiger Chemikalien auf Biomassebasis: Umsetzung von Glycerol und Linolsäure.

Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik, 17. – 19. Februar 2008, Frankfurt, Poster 11, Tagungsband Seite 56.

A. Brandner, S. Demirel, K. Lehnert, P. Claus:

Selective oxidation of glycerol to dihydroxyacetone using bimetallic platinum catalysts.

5th International Conference on Environmental Catalysis, 31. August – 3. September 2008, Belfast/Nordirland, Poster 457, Tagungsband Seite 225.

A. Brandner, P. Claus

Produktion von Dihydroxyaceton durch kontinuierliche Glyceroloxidation an bimetallicen Platinkatalysatoren.

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. – 13. März 2009, Weimar, Poster P 33, Tagungsband Seite 154-155.

N. Wörz, A. Brandner, P. Claus:

Pt-Bi/C katalysierte Oxidation von Glycerol: Reaktionsmechanismus und kinetische Modellierung.

42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. – 13. März 2009, Weimar, Poster P 34, Tagungsband Seite 156-157.

N. Wörz, A. Brandner, P. Claus:

Pt-Bi/C katalysierte Oxidation von Glycerol: Der Ursprung selektiver Desaktivierung.

Jahrestreffen Reaktionstechnik 2009, 08. Juni – 10. Juni 2009, Würzburg, Poster P 26, Tagungsband Seite 112-113.

N. Wörz, A. Brandner, P. Claus:

Pt-Bi/C catalyzed oxidation of glycerol: Reaction mechanism and kinetic modelling.

6th World Congress on Oxidation Catalysis "Towards an integrated approach in innovation and development", 5. – 10. Juli 2009, Lille/Frankreich, Poster 1A-554, Tagungsband Seite 54-55.

A. Brandner, P. Claus:

Production of high-value chemicals from biomass: Synthesis of DHA by continuous aerobic glycerol oxidation.

6th World Congress on Oxidation Catalysis "Towards an integrated approach in innovation and development", 5. – 10. Juli 2009, Lille/Frankreich, Poster 3B-552, Tagungsband Seite 328-329.

A. Brandner, P. Claus:

Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton: Untersuchung der selektiven Desaktivierung.

43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10. – 12. März 2010, Weimar, Poster P 6.02, Tagungsband Seite 281–282.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus in der Zeit vom 15. Juni 2006 bis zum 15. Juni 2009 im Fachbereich Chemie am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt angefertigt.

Dank

Zunächst gilt mein Dank und meine Hochachtung Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus. Sein Zutrauen in die eigenständige wissenschaftliche Arbeit und in die Persönlichkeit der Mitarbeiter im Arbeitskreis trägt zu dem angenehmen Klima bei. Sein immenses Wissens und seine klaren Prinzipien haben mich entscheidend geprägt.

Unerlässlich und systemrelevant für den geordneten Betrieb im Arbeitskreis ist Dipl.-Ing. Martin Lucas. Mit Rat und Tat, Berliner Schnauze und Nehmerqualitäten hat er mich in in vielerlei Hinsicht unterstützt. Danke dafür.

Für ihre Beiträge danke ich den ehemaligen Vertiefungsstudenten Dipl.-Ing. Markus Mazurowski, Dipl.-Ing. Heiko Hofmann, Dipl.-Ing. Frederick Schwab und Hannes Kraft. Meiner Diplomandin Dipl.-Ing. Sumana Chaturvedula und meinem Diplomanden Dipl.-Ing. Rongbing Wang danke ich für Ihre Mitwirkung. Dafür und für die Durchsicht dieser Arbeit danke ich überdies Dipl.-Ing. Nicolai Wörz.

Für Untersuchungen zur Katalysatorcharakterisierung danke ich Dr.-Ing. Seval Demirel, Dr.-Ing. Margarethe Klimczak, Dipl.-Ing. Kerstin Lehnert, Dr.-Ing. Florian Klasovsky, Dr.-Ing. Axel Pachulski, Dr.-Ing. Björn Schichtel und Dipl.-Ing. Torsten Schulz sowie Renate Benz und Dr. Christiane Brockmann (Fachbereich Materialwissenschaften), Dr. Kathrin Hofmann (Fachgebiet Anorganische Chemie) und Dr. Jörg Radnik (Leibniz-Institut für Katalyse e. V.).

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Claus danke ich für die vergangenen vier Jahre.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich immer begleitet, aber nie festgehalten haben.

Meiner Frau Nadine gebührt der größte Teil meiner Dankbarkeit. Ich danke Dir von ganzem Herzen für Deine unendliche Unterstützung und die stoische Hinnahme zahlreicher Entbehrungen. Ich liebe Dich.

*„Die vernünftigen Menschen passen sich der Welt an; die unvernünftigen versuchen, sie zu verändern.
Deshalb hängt aller Fortschritt von den Unvernünftigen ab.“*

George Bernard Shaw (1856-1950)
Irischer Schriftsteller

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik	5
2.1	Die Feinchemikalie Dihydroxyaceton	5
2.1.1	Struktur und Eigenschaften	5
2.1.2	Herstellung und Nutzung	5
2.1.3	Nachweis und Stofftrennung	6
2.2	Glyceroloxidation	7
2.2.1	Reaktionsnetzwerk der Glyceroloxidation	7
2.2.2	Katalysatoren für die Glyceroloxidation	9
2.2.3	Mechanismus der Glyceroloxidation	10
2.3	Grundlagen des Trickle-Bed-Reaktors	12
2.4	Selektive Desaktivierung	14
2.4.1	Definition der Selektivität	14
2.4.2	Zweitmetalle als Promotoren zur Selektivitätssteigerung	15
2.4.3	Mechanismen der Katalysatordesaktivierung	17
2.4.3.1	Sintern	18
2.4.3.2	Überoxidation	19
2.4.3.3	Leaching	20
2.4.3.4	Vergiftung durch Produktadsorption	21
2.5	Grundlagen der Membrantrennverfahren	22
2.6	Kinetische Modellierung chemischer Reaktionen	24
2.6.1	Mikrokinetik und Makrokinetik	24
2.6.2	Stofftransportlimitierung	26
3	Aufgabenstellung	28
4	Experimenteller Teil	30
4.1	Katalysatorpräparation	30
4.2	Katalysatorcharakterisierung	30
4.3	Apparaturen und Versuchsdurchführung	32
4.3.1	Diskontinuierliche Oxidationsversuche	32
4.3.2	Kontinuierliche Oxidationsversuche	33
4.4	HPLC-Analytik	34
4.4.1	Bedingungen	34
4.4.2	Umsatz- und Selektivitätsberechnung	35
4.5	Kinetische Modellierung mit <i>PRESTO-KINETICS</i>	36

5	Ergebnisse und Diskussion	38
5.1	Katalysatorcharakterisierung	38
5.1.1	Optische Emissionsspektroskopie	38
5.1.2	Röntgendiffraktometrie	39
5.1.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	40
5.1.4	N ₂ -Physisorption	42
5.1.5	Transmissionselektronenmikroskopie	43
5.1.6	Chemisorption	44
5.2	Diskontinuierliche Versuche im Glasreaktor	45
5.2.1	Versuche zur Variation der Reaktionsbedingungen	45
5.2.1.1	Variation der Rührgeschwindigkeit	45
5.2.1.2	Variation des pH-Wertes und der Katalysatormasse	47
5.2.1.3	Variation der Temperatur	49
5.2.1.4	Variation der Glycerolkonzentration	51
5.2.1.5	Untersuchung der Folgereaktionen	51
5.2.2	Versuche zur Variation des Katalysators	54
5.2.2.1	Variation des Bismutanteils	54
5.2.2.2	Variation des Trägermaterials	55
5.3	Kontinuierliche Versuche im Trickle-Bed-Reaktor	55
5.4	Versuche zur Selektiven Desaktivierung	59
5.4.1	Recyclingversuche	59
5.4.2	Sintern	59
5.4.3	Überoxidation	60
5.4.4	Leaching	61
5.4.5	Vergiftung durch Produktadsorption	66
5.5	Membrantrennverfahren zur Abtrennung von Nebenprodukten	69
5.5.1	Pervaporation	69
5.5.2	Ultrafiltration mit einem polymeren Scavenger	69
5.6	Kinetische Modellierung	72
5.6.1	Prüfung auf Stofftransportlimitierung	72
5.6.2	Implementierung der Volumenänderung	74
5.6.3	Modell 1: Oxidative Dehydrierung	74
5.6.4	Modell 2: Oxidative Dehydrierung unter Berücksichtigung einer Desaktivierungsfunktion	77
5.6.5	Modell 3: Zwei-Zentren-Modell	80
5.6.5.1	Geltungsbereich des Modells	84
5.6.5.2	Plausibilität der kinetischen Parameter	86
5.6.5.3	Vorhersagen mit dem Zwei-Zentren-Modell	88
6	Zusammenfassung	91
7	Ausblick	95

8 Literaturverzeichnis	97
A Anhang	104
Abbildungsverzeichnis	144
Tabellenverzeichnis	146
Abkürzungsverzeichnis	149

1 Einleitung

„Green Chemistry“ — Grüne Chemie — ist ein Schlagwort, das die chemische Forschung, aber auch die Industrie in den letzten zehn Jahren stark geprägt hat. Dies zeigt ein Suchergebnis aus der CAS-Datenbank SciFinder[®] nach dem Stichwort „green chemistry“ (Abbildung 1.1).

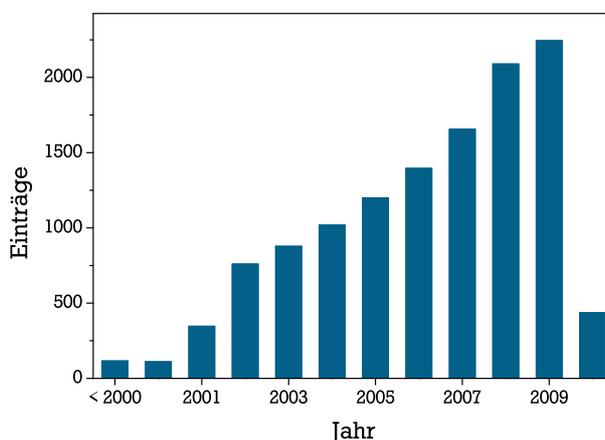


Abbildung 1.1: Histogramm zur Suche nach dem Stichwort „green chemistry“ in der SciFinder[®]-Datenbank (Duplikate entfernt). Stand: 11. Mai 2010.

Ein Beispiel für „Green Chemistry“ ist — unter Beachtung ökologischer Randbedingungen — die Produktion von Biodiesel aus nachwachsenden Rohstoffen wie Ölen und Fetten. Eine Umesterung beispielsweise des Rapsöls mit Methanol ergibt den als Biodiesel geläufigen Rapsölmethylester (RME), im Englischen allgemeiner als Fatty acid methyl ester (FAME) bezeichnet.

Derzeit wird die Nutzung von Biodiesel aufgrund seiner Rohstoffe, die auch in Konkurrenz zum Nahrungsmittelmarkt stehen, sicherlich zurecht kontrovers diskutiert. Lösungsansätze bietet hier die sogenannte „Dritte Generation nachwachsender Treibstoffe“, deren nachwachsende Rohstoffe nicht mit dem Nahrungsmittelmarkt konkurrieren. Genannt seien hier beispielsweise die Öle der Purgiernuss (*Jatropha curcas*) oder aus Algen gewinnbare Öle [1]. Beiden ist gemein, dass ihre Öle nicht dem Nahrungsmittelmarkt entzogen würden und ihr Anbau aufgrund der geringen Ansprüche der Pflanzen auf bisher nicht genutzten Flächen möglich wäre, jedoch sind auch hier Nebenbedingungen zu beachten [2].

Das bei der Biodieselerstellung anfallende Glycerol zählt zu einer von zwölf „Top Value Added Chemicals From Biomass“, die 2004 im Rahmen einer Studie des US-amerikanischen Department of Energy identifiziert wurden [3]. Glycerol als natürlicher Baustein findet sich in allen pflanzlichen und tierischen Fetten in Form seiner Fettsäureester (Glyceride oder Acylglycerine). Dies können Mono-, Di- oder Triacylglycerine sein, wobei Mono- und Diacylglycerine Bausteine in Membranen sind und Triacylglycerine vorwiegend als Energiespeicher dienen [4].

Glycerol hat aufgrund seines süßen Geschmacks seinen Namen nach dem griechischen Wort γλυκεῖός oder γλυκερός (glukeios / glukeros = süß). Weitere Eigenschaften sind seine hohe Viskosität, hygroskopisches Verhalten und vollständige Mischbarkeit mit Wasser. Zudem ist es nichttoxisch und biologisch völlig unbedenklich. Diese und weitere Eigenschaften lassen eine breite Verwendung in Nahrungsmitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Kunststoffen, Tabak und über 2000 weiteren Anwendungen zu [5].

Während Glycerol schon seit 1779 durch Behandeln von Olivenöl mit Bleioxid bekannt ist und 1813 Fette als Acylglycerine identifiziert wurden, wurde es seit 1943 technisch aus Propen hergestellt (Abbildung 1.2 a). Im Verfahren der IG Farben wurde dazu Propen mit Chlor zu Allylchlorid und mit Hypochlorit sowie einer Lauge, meist Calciumhydroxid, weiter zu Epichlorhydrin umgesetzt. Dieses ergibt nach Hydrolyse Glycerol [5].

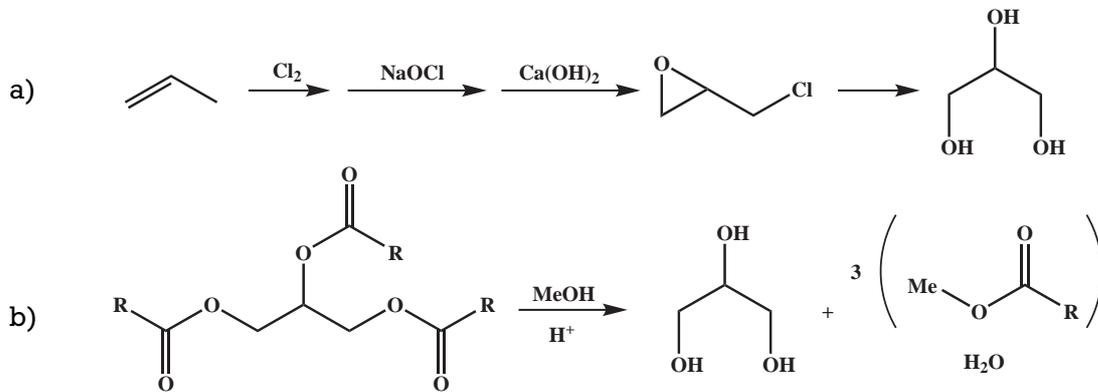


Abbildung 1.2: Verfahren zur Glycerolherstellung. a) Verfahren ausgehend von Propen (IG Farben, ab 1943), b) Biodieselproduktion durch Umesterung von Ölen und Fetten mit Alkoholen (hier Methanol).

Mit Beginn der Biodieselproduktion fällt Glycerol als Koppelprodukt der Umesterung von Fetten mit Alkoholen zu etwa 10 Massen-% bezogen auf die Biodieselmenge an (Abbildung 1.2 b). Da die Umesterung eine vergleichsweise einfache und beherrschbare Reaktion darstellt, konzentrierte sich die Forschung und Entwicklung in den letzten Jahre auf die Prozessintensivierung und Optimierung. So liegen bei modernen Verfahren die Rohstoffkosten bei 75 % der Gesamtkosten [6].

Bei homogen katalysierten Verfahren wies das dabei gewonnene technische Glycerol Reinheiten von etwa 80 bis 85 % auf [7]. Durch neuartige heterogen katalysierte Verfahren kann eine Reinheit von 98 % erreicht werden, so dass eine aufwendige destillative Reinigung des Glycerols entfallen kann [8]. Trotz steigender Mengen an Biodiesel und damit anfallendem „grünen“ Glycerol wurden 2004 in den USA immer noch 25 % des Glycerols aus Propen gewonnen [3].

Der Produktionsmenge an Glycerol von etwa $800.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ [5] stand im Jahr 2006 ein Verbrauch von etwa $200.000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ gegenüber [7]. Bis 2020 wird ein sechsfacher Überschuss der Produktion gegenüber dem Verbrauch erwartet. Daher besteht kein wirtschaftlicher Zusammenhang zwischen Produktionsmenge und Nachfrage.

Neben der klassischen Verwendung von Glycerol wird intensiv am Einsatz von Glycerol als Rohstoff für Kraftstoffadditive und Grundchemikalien geforscht. Hierzu sind in den letzten Jahren einige Übersichtsartikel und Buchbeiträge erschienen [9–13]. Bei den in Abbildung 1.3 gezeigten Beispielen für die stoffliche Nutzung des Glycerols handelt es sich sowohl um Feinchemikalien wie Aminosäuren und die Folgeprodukte der Oxidation, als auch um Bulkchemikalien wie Acrolein, Propandiole, Glycerolether sowie Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe.

Während die gezeigten Reaktionen (Aminierung, Oxidation, Dehydratisierung, Hydrogenolyse) als etabliert gelten, ergeben sich mit dem Substrat Glycerol vielfach Schwierigkeiten:

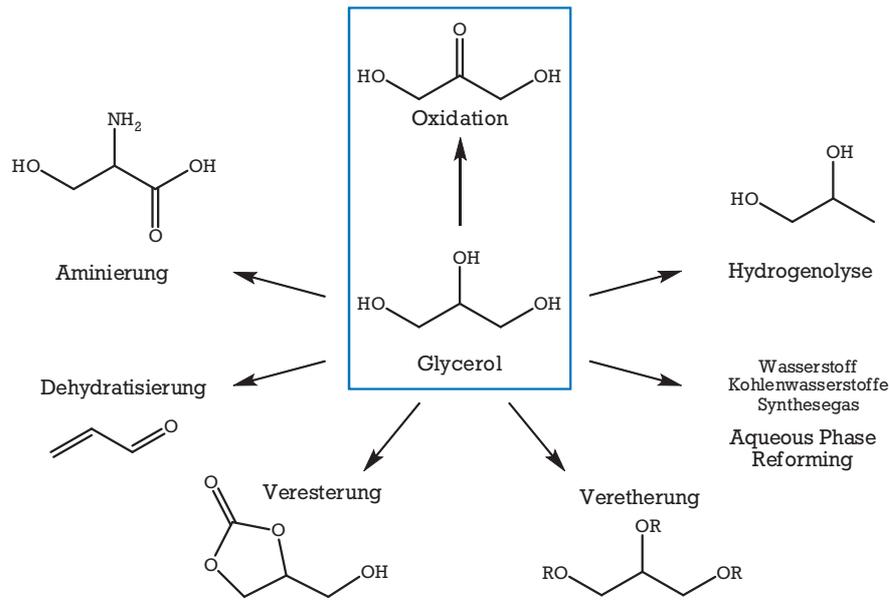


Abbildung 1.3: Stoffliche Nutzung von Glycerol.

- Durch seine hohe Funktionalität muss es teilweise defunktionalisiert werden (Dehydratisierung, Hydrogenolyse, Aqueous Phase Reforming),
- durch die beiden ähnlich reaktiven Alkoholfunktionen treten Selektivitätsprobleme bei deren Funktionalisierung auf,
- die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln lässt nur stark polare Lösungsmittel wie Ethanol oder Wasser zu,
- andererseits verhindert die hohe Viskosität im Vergleich zu Wasser den Einsatz reinen Glycerols und
- sein geringer Dampfdruck erschwert Reaktionen in der Gasphase.

In der vorliegenden Arbeit zur selektiven Glyceroloxidation werden mit Glycerol als nachwachsendem Rohstoff und Sauerstoff als „grünem“ Oxidationsmittel zwei Ansatzpunkte der „green chemistry“ aufgegriffen, die in Form von 12 Grundbedingungen von ANASTAS und WARNER formuliert wurden [14]:

1. **Abfall vermeiden:** Planen Sie chemische Synthesen, um Abfall zu vermeiden. Vermeiden Sie Abfall bei der Aufarbeitung und der Reinigung.
2. **Sichere Chemikalien und Produkte entwickeln:** Entwickeln Sie chemische Produkte, die sehr effektiv sind und nur eine geringe oder keine Giftigkeit aufweisen.
3. **Weniger gefährliche Synthesen entwickeln:** Planen Sie Synthesen so, dass sie nur solche Substanzen nutzen und erzeugen, die nur eine geringe oder keine Giftigkeit für Menschen und die Umwelt aufweisen.
4. **Nachwachsende Rohstoffe nutzen:** Nutzen Sie eher nachwachsende Rohstoffe und Edukte als erschöpfende. Nachwachsende Rohstoffe werden oft aus landwirtschaftlichen Produkten oder Abfallstoffen anderer Prozesse erzeugt; erschöpfende Rohstoffe werden aus fossilen Brennstoffen (Petroleum, Erdgas oder Kohle) gewonnen oder werden abgebaut.

-
5. **Katalysatoren nutzen, keine stöchiometrischen Reagenzien:** Minimieren Sie Abfall durch katalytische Reaktionen. Katalysatoren werden nur in geringen Mengen benötigt und können mehrfach wiederverwendet werden. Sie sind stöchiometrischen Reagenzien vorzuziehen, die im Überschuss verwendet werden und nur einmal eingesetzt werden können.
 6. **Chemische Derivate vermeiden:** Vermeiden Sie Schutzgruppen oder jede andere kurzfristige Veränderung des Moleküls. Derivate benötigen zusätzliche Reagenzien und erzeugen Abfall.
 7. **Atomökonomie maximieren:** Planen Sie Synthesen dergestalt, dass das Ausgangsmaterial bereits den größtmöglichen Teil des Endprodukts enthält. Es sollte wenn überhaupt nur wenige vergeudete Atome geben.
 8. **Sichere Lösungsmittel und Reaktionsbedingungen verwenden:** Vermeiden Sie Lösungsmittel, Chemikalien zur Abtrennung oder andere Hilfsstoffe. Wenn diese Chemikalien nötig sind, benutzen Sie sichere Chemikalien.
 9. **Energieeffizienz erhöhen:** Führen Sie wann immer möglich chemische Reaktionen bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck durch.
 10. **Abbaubare Chemikalien und Produkte entwickeln:** Entwickeln Sie chemische Produkte, die sich nach Gebrauch in ungefährliche Stoffe zersetzen und sich nicht in der Umwelt anreichern.
 11. **In Echtzeit analysieren:** Nutzen Sie Echtzeit-Prozesskontrolle und -steuerung während der Synthese, um die Bildung von Nebenprodukte zu minimieren oder auszuschließen.
 12. **Unfallgefahr minimieren:** Planen Sie Chemikalien und deren Form (fest, flüssig oder gasförmig) so, dass sie die Gefahr für Unfälle minimieren. Dazu gehören Explosionen, Feuer und die Freisetzung in die Umwelt.

Bis auf die Punkte 1 und 11 werden für die heterogen katalysierte Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton alle Bedingungen unter den in dieser Arbeit gewählten (Reaktions)bedingungen *a priori* erfüllt. Die Vermeidung von Abfall und Nebenprodukten (Punkt 1) stellt ein wünschenswertes Ziel dar, ist jedoch die am schwersten erreichbare Anforderung. Voraussetzung ist hierfür eine hohe Selektivität über einen weiten Umsatzbereich.

Online-Analytik (Punkt 11) hingegen wurde in dieser Arbeit nicht angewendet, jedoch ist die technische Umsetzung der *in situ*-Analytik für Flüssigphasenreaktionen mit Methoden wie der *online*-NMR [15] oder der ATR-Spektroskopie [16, 17] möglich.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Die Feinchemikalie Dihydroxyaceton

2.1.1 Struktur und Eigenschaften

Das in dieser Arbeit betrachtete Produkt der Glyceroloxidation, Dihydroxyaceton, ist sowohl aus akademischer wie auch industrieller Sicht interessant: Die heterogen katalysierte, selektive Oxidation eines Polyols ist zum einen eine immer noch nicht zufriedenstellend gelöste Aufgabe [3], zum anderen stellt Dihydroxyaceton eine wichtige Feinchemikalie für die Kosmetikindustrie dar.

Dihydroxyaceton, oder nach IUPAC 1,3-Dihydroxypropan-2-on, ist ein weißer, kristalliner Feststoff mit süßlichem Geschmack und charakteristischem Geruch. Es wird bisweilen als Ketotriose und damit als Kohlenhydrat bezeichnet [18], gilt jedoch aufgrund seiner *meso*-Symmetrie und des daher fehlenden Chiralitätszentrums nicht als Kohlenhydrat [19]. Sein Konstitutionsisomer Glyceraldehyd hingegen besitzt ein Chiralitätszentrum und stellt als Aldotriose das einfachste Kohlenhydrat dar.

Von Dihydroxyaceton sind 4 dimere (α , β , γ und δ) und eine monomere (ϵ) Kristallstruktur bekannt. Die einzelnen dimeren Formen können durch Auflösen in Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 45 und 60 °C und anschließendes schnelles Abkühlen erhalten werden. Monomeres Dihydroxyaceton erhält man durch Gefriertrocknung verdünnter wässriger Lösungen [20]. Stabil bei Raumtemperatur sind die Strukturen α , β und γ , während die δ -Form sich innerhalb von 24 Stunden in die α -Form umlagert. Die ϵ -Form ist hygroskopisch und bildet mit Feuchtigkeit wässrige Lösungen. Unter wasserfreien Bedingungen wandelt es sich in Laufe mehrerer Monate in Dimere um [21].

In wässriger Lösung hydrolysiert dimeres Dihydroxyaceton quantitativ nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $0,034 \text{ min}^{-1}$ und einer Halbwertszeit von 20 min [21]. Säuren und Basen beschleunigen die Hydrolyse [22].

2.1.2 Herstellung und Nutzung

Erste Berichte über die enzymatische Herstellung von Dihydroxyaceton reichen bis ins vorletzte Jahrhundert, genauer bis 1898 zurück. Damals wurde das Bakterium *Acetobacter xylinum* beschrieben [23], das in der Lage war Glycerol umzusetzen. Neuartig daran war, dass in einer Fermentation die Substrate unter aeroben Bedingungen nicht vollständig zu Kohlendioxid und Wasser, sondern zu wertvollen Oxidationsprodukten umgesetzt werden konnten [24].

Für die Herstellung von Dihydroxyaceton haben sich heute die Bakterienstämme *Acetobacter suboxydans* [25–27] und *Gluconobacter suboxydans* [28–38] mit Ausbeuten an Dihydroxyaceton von über 90 % durchgesetzt. Das letztgenannte Bakterium wird heute technisch verwendet und seine Wirkungsweise ist bis auf die molekulare Ebene hinab äußerst gut untersucht [24, 39].

Ein Problem der enzymatischen Herstellung stellt die Inhibition des Bakterienwachstums sowohl durch das Edukt Glycerol als auch durch das Produkt Dihydroxyaceton dar, weshalb die Eduktkonzentration an Glycerol und die maximale Produktkonzentration in der Vergangenheit auf etwa $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ beziehungsweise $75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ begrenzt war [40]. Durch reaktionstechnische Maßnahmen unter Verwendung einer Vorfermentation mit Bakterienwachstum und einer Folgefermentation mit wachstumsgehemmter

Bakterienmasse, deren Enzyme weiterhin aktiv sind, ließ sich die maximale Produktkonzentration auf über $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ und damit auch die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) auf 4 bis $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ erhöhen [29].

Weiterhin nachteilig an diesem enzymatischen Prozess sind die festgelegten Reaktionsbedingungen, die sich für biologische Systeme ergeben. Temperatur und pH-Wert sind ebenso durch die Wachstumsbedingungen des Bakteriums vorgegeben wie der Bedarf an Puffersubstanzen, Salzen und Co-Substraten wie Zuckern oder Zuckeralkoholen [38, 41]. Diese führen zu einer äußerst anspruchsvollen Produktaufarbeitung.

Dihydroxyaceton ist sowohl aufgrund seiner jährlichen Produktionsmenge von etwa $2000 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ [42] als auch bezüglich seiner Nutzung als Feinchemikalie zu bezeichnen. Die bedeutendste Verwendung liegt im Bereich der Kosmetik: Dihydroxyaceton ist Aktivkomponente in Selbstbräunungsmitteln. In diesen Kosmetika liegt es in Konzentrationen bis etwa 5 % vor und reagiert mit Aminosäuren der obersten Hautschichten in einer MAILLARD-Reaktion [18]. Die entstehenden komplexen Verbindungen führen zu einer Braunfärbung der Haut.

Neben der kosmetischen Verwendung wurden antivirale Eigenschaften beschrieben [43] als auch der mögliche Einsatz von Dihydroxyaceton als Antidot bei Cyanidvergiftungen [44]. Weitere technische Anwendung findet Dihydroxyaceton als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Gerbmitteln, Emulgatoren, Weichmachern, Kunststoffen, Fungiziden und Redoxkatalysatoren [18].

2.1.3 Nachweis und Stofftrennung

Für die quantitative Analyse von Dihydroxyaceton bietet sich aufgrund der außerordentlich guten Wasserlöslichkeit [45] die Flüssigchromatographie (HPLC) an. Eine gaschromatographische Analyse ohne vorherige Derivatisierung – beispielsweise mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin [46] – ist aufgrund des hohen Schmelzpunktes ohne Zersetzung schwierig.

In der Literatur finden sich Trennmethode für Dihydroxyaceton und die Nebenprodukte seiner Herstellung (Alkohole, Carbonsäuren) mittels HPLC hauptsächlich in der Lebensmittelanalytik [47], wo starke Kationenaustauschersäulen in der H-Form verwendet werden. Für die Analytik von Dihydroxyaceton ohne störende Carbonsäuren eignen sich auch Kationenaustauschersäulen in der Ca- oder Ag-Form [48].

In der Literatur findet sich nur eine begrenzte Zahl an Veröffentlichungen zur Stofftrennung von Dihydroxyaceton. Im Produktionsverfahren wird Dihydroxyaceton chromatographisch getrennt, wie dies industriell auch bei der Produktion von Zuckerderivaten bekannt ist [49].

Während Kristallisation für die Gewinnung von Zuckern aus wässrigen Lösungen ein gängiges Verfahren darstellt, ist dies für die Kristallisation von Dihydroxyaceton nicht anwendbar. Die bisher einzige Arbeit zur Löslichkeit von Dihydroxyaceton in wässrigen Lösungen stammt von ZHU et al. [45]. Die Löslichkeit in Wasser beträgt $7,1 \text{ Gramm Dihydroxyaceton pro Gramm Wasser}$ bei 40°C und immer noch $1,6 \text{ Gramm Dihydroxyaceton pro Gramm Wasser}$ bei 0°C .

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit lässt sich jedoch nicht zur Kristallisation nutzen, da konzentrierte DHA-Lösungen eine große metastabile Phase aufweisen. Durch die Zugabe von Antisolventien wie Ethanol lässt sich die Löslichkeit und auch die Tendenz zur Bildung stark übersättigter Lösungen reduzieren, jedoch sind hohe Anteile des Antisolvens nötig. Eine Kristallisation wäre demnach als Reinigungsschritt durch Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln denkbar, jedoch nicht zur Abtrennung von Dihydroxyaceton aus einem wässrigen Reaktionsgemisch.

Über die Kristallisation von Dihydroxyaceton wird auch in der Patentliteratur berichtet, allerdings finden auch hier polar protische Lösungsmittel wie Aceton, Isopropanol oder Ethanol Anwendung [50], mit Hilfe derer Dihydroxyaceton aus konzentrierten wässrigen Lösungen kristallisiert werden kann.

Neben der Kristallisation finden sich in der Literatur vereinzelte Veröffentlichungen und Patentschriften zur Rektifikation von Dihydroxyaceton an Dünnschichtverdampfern [51] aus Lösungen von Hochsiedern wie Polyethylenglycol oder Leichtsiedern wie Dimethylformamid, 1,4-Dioxan, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril. Zwar werden maximale Ausbeuten von 85 % bei Reinheiten zwischen 73 und 96 % beschrieben, jedoch sind die Bedingungen für Dihydroxyaceton sehr harsch (Temperatur 105 °C) und die Drücke (0,13 - 0,26 mbar) technisch nicht realisierbar.

2.2 Glyceroloxidation

2.2.1 Reaktionsnetzwerk der Glyceroloxidation

Das Reaktionsnetzwerk der Glyceroloxidation (Abbildung 2.1) zeigt als Folgeprodukte des Glycerols (GLY) die durch Oxidation der sekundären und der primären Alkoholfunktion erhaltenen Stoffe Dihydroxyaceton (DHA) beziehungsweise Glyceraldehyd (GLA). Beide können zu den entsprechenden Säuren, Hydroxybrenztraubensäure (HBTS) und Glycerinsäure (GLS) oxidiert werden.

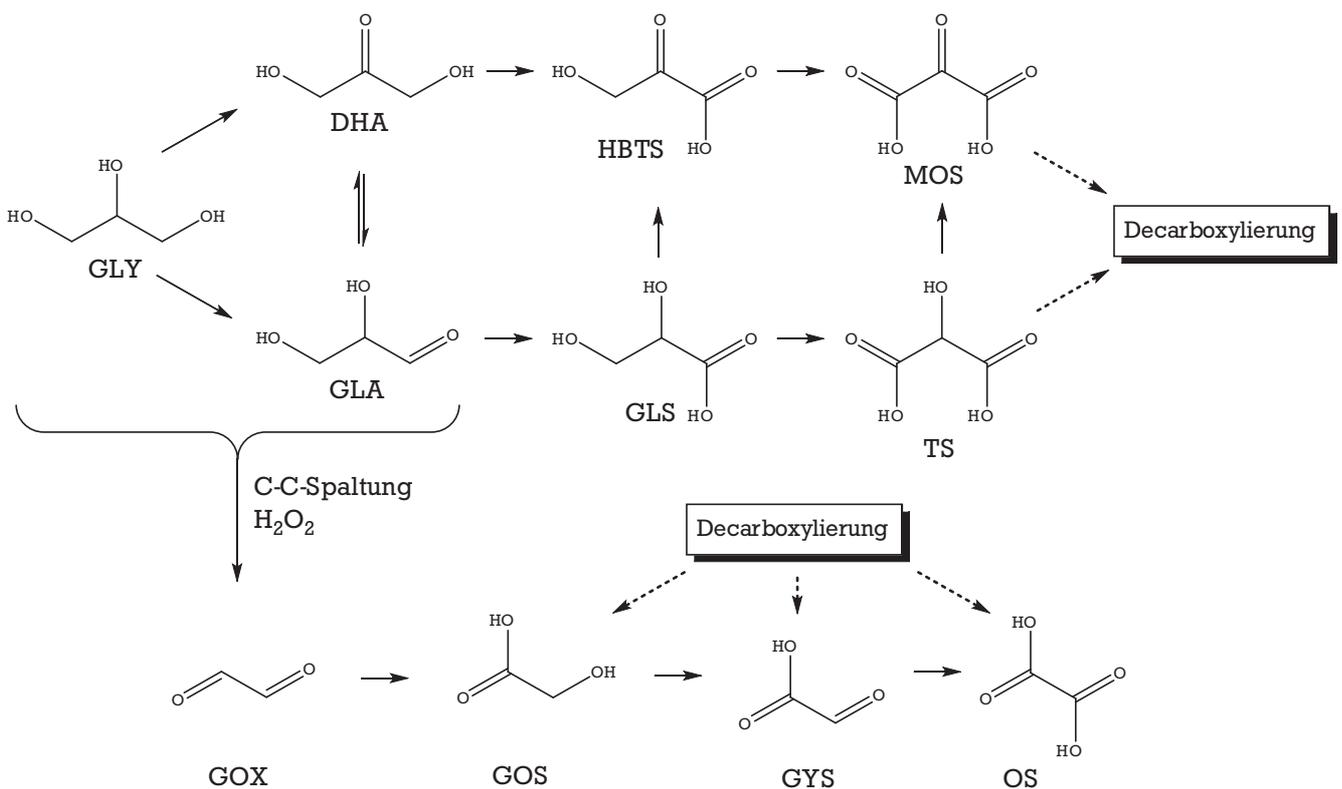


Abbildung 2.1: Reaktionsnetzwerk der Glyceroloxidation.

Die weitere Oxidation führt zu den Dicarbonsäuren Mesoxalsäure (MOS) und Tartronsäure (TS), die beide decarboxylieren und eine Reihe von C_2 -Säuren wie Glycolsäure (GOS), Glyoxylsäure (GYS) und Oxalsäure (OS) bilden können. Weitere mögliche Produkte wie Hydroxybrenztraubenaldehyd, Mesoxaldialdehyd, Tartrondialdehyd oder 2,3-Dihydroxyacrolein sind hier nicht gezeigt. Zwar sind die letzt-

genannten Produkte als Oxidationsprodukte des Dihydroxyacetons oder Glycerinaldehyds bekannt, jedoch können sie nur mit Oxidationsmitteln wie Kupfer(II)acetat und unter sehr milden Reaktionsbedingungen erhalten werden, da sie recht fragil sind [52, 53].

Die Umlagerung zwischen Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd oder einer Ketose und einer Aldose im Allgemeinen ist als LOBRY-DE-BRUYN-ALBERDA-VAN-EKENSTEIN-Umlagerung (LdB-AvE-Umlagerung) bekannt [54]. Sie beinhaltet zum einen die Epimerisierung der Enantiomeren D-(+)- und L-(-)-Glycerinaldehyd als auch die Aldose-Ketose-Isomerisierung (Abbildung 2.2).

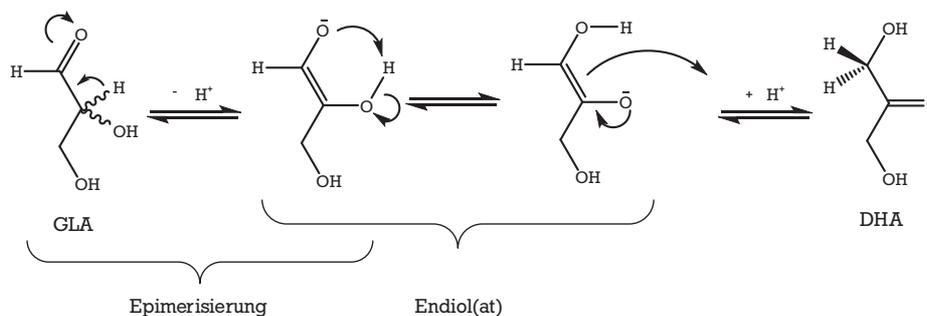


Abbildung 2.2: LOBRY-DE-BRUYN-ALBERDA-VAN-EKENSTEIN-Umlagerung.

Die LdB-AvE-Umlagerung wird zur Präparation nicht natürlicher Zucker genutzt, wobei die Reaktion meist im Alkalischen unter Verwendung von NaOH oder $Ca(OH)_2$, seltener Pyridin, Triethylamin, Ammoniak oder Boraten, durchgeführt wird. Daher wird die Umlagerung als basenkatalysiert bezeichnet, wobei die Reaktion ebenfalls im Säuren stattfindet [55]. Als vorherrschender Mechanismus ist die Umlagerung über die Endiol-Spezies akzeptiert, jedoch wurden auch eine Calcium-katalysierte C-C-Migration und ein säurekatalysierter Hydridtransfer beschrieben [54].

Über die Gleichgewichtslage in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur ist lediglich bekannt, dass sich im leicht Basischen und bei höherer Temperatur die Gleichgewichtslage in Richtung des Glycerinaldehyds verschiebt [56]. Die LdB-AvE-Umlagerung wurde auch bei der Glyceroloxidation an Goldkatalysatoren beschrieben, wo jedoch Glycerinsäure beziehungsweise Natriumglycerat das gewünschte Produkt war [57].

Wasserstoffperoxid machen KETCHIE et al. für die Bildung von Glycolsäure verantwortlich [58, 59]. Sie wiesen Wasserstoffperoxid in der Glyceroloxidation an Goldkatalysatoren im Basischen nach und Versuche mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zeigten eine stark erhöhte Bildung von Glycolsäure. Sie postulierten die Bildung von Hydroperoxidspezies von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd an der Goldoberfläche, die eine C-C-Bindungsspaltung unter Abspaltung von CO_2 oder Ameisensäure eingehen und Glycolaldehyd bilden, der schnell zu Glycolsäure oxidiert wird.

MAKSIMOVIC et al. [60, 61] untersuchten die Oxidation von Dihydroxyaceton mit H_2O_2 . Ihre Ergebnisse stützen die Glycolatbildung aus Dihydroxyaceton durch Wasserstoffperoxid und im speziellen durch das reaktive OH-Radikal, das in Anwesenheit von Fe^{2+} -Ionen gebildet wird (FENTON-Reagenz). Die Bildung des Radikals hängt dabei neben der Fe^{2+} -Konzentration stark von den Reaktionsbedingungen pH-Wert, Temperatur und H_2O_2 -Konzentration ab.

Zersetzungsraten einer DHA-Lösung ($3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) von bis zu $2,6\text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ konnten bei einem pH-Wert von 4 und 40°C in Anwesenheit von H_2O_2 und $FeSO_4$ gemessen werden. Bei einem pH-Wert von

8 wurde neben den Oxidationsprodukten Glycolsäure und Ameisensäure auch Glyceraldehyd gefunden. Hier dürfte es sich jedoch um die parallel verlaufende LdB-AvE-Umlagerung handeln.

Neben der direkten Bildung von Glycolsäure beziehungsweise Glycolat ist auch die Bildung von Glyoxal und eine nachfolgende Reaktion zu Glycolsäure (Glycolat) denkbar. Die Bildung von Glyoxal aus Glycerol, Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Eisensalzen wiesen MANINI et al. nach [62]. Die Reaktion des Glyoxals zu Glycolsäure kann durch eine intramolekulare CANNIZZARRO-Reaktion [63] oder im Basischen durch eine Benzilsäureumlagerung [64] erfolgen. Da beide Reaktionen intramolekular und daher schnell verlaufen, kann der Nachweis von Glycolsäure auch auf der vorherigen Bildung von Glyoxal beruhen.

Auch die direkte Oxidation von Glycerol mit FENTON-Reagenz wurde bereits untersucht. LAURIE et al. identifizierten Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd – neben weiteren unidentifizierten Stoffen – als Hauptprodukte [65].

2.2.2 Katalysatoren für die Glyceroloxidation

In der heutigen Zeit sind Platinkatalysatoren aus der chemischen Industrie nicht wegzudenken. Der Platinbedarf für industrielle Anwendungen betrug im Jahr 2008 etwa 140 Tonnen, davon alleine 90 Tonnen für Autoabgaskatalysatoren [66]. Eingesetzt werden Platinkatalysatoren hauptsächlich in Hydrierungs-, Dehydrierungs- und Oxidationsreaktionen, beispielsweise in Reforming-Prozessen (Dehydrierung von Alkanen) oder bei der Salpetersäureherstellung (Oxidation von Ammoniak).

Die katalytischen Eigenschaften des Platins wurden erstmals 1813 erkannt, als LOUIS JACQUES THÉNARD die Zersetzung von Ammoniak an einem heißen Platindraht beobachtete. Die ersten Oxidationsreaktionen an Platin beschrieben SIR HUMPHRY DAVY 1817 mit der Oxidation von Methan [67] und 1821 JOHANN WOLFGANG DÖBEREINER, der mit Platinmohr Ethanol zu Essigsäure oxidierte [68]. Nur wenig später, 1823, konnte ebenfalls DÖBEREINER den ersten katalytischen Prozess kommerzialisieren — sein nach ihm benanntes DÖBEREINER-Feuerzeug [69].

Die Oxidation von Glycerol zu Glyceraldehyd mit Platinkatalysatoren wurde im Jahr 1887 in einer kurzen Notiz von GRIMAUX beschrieben [70], und HEYNS stellte 1957 die Oxidation von Alkoholen und Zuckern mit Platinkatalysatoren unter dem Titel „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“ dar [71]. Besonders für die Oxidation von Zuckern wurden Platin- und Palladiumkatalysatoren in den folgenden Jahren eingesetzt [72, 73].

Die nächste Erwähnung der Glyceroloxidation findet sich erst in den 1980er-Jahren im Rahmen elektrochemischer Untersuchungen wieder [74–76]. KAHYAOGU et al. berichteten über die erfolgreiche Oxidation an Platin- und Gold-Elektroden [75], ohne jedoch die Produkte näher zu untersuchen. Bereits dort zeigte sich, dass nur Platin in der Lage ist, Glycerol bei niedrigen pH-Werten zu oxidieren.

1993 und 1995 beschrieben die Gruppen um KIMURA [77] und GALLEZOT [78] erstmals die selektive Oxidation von Glycerol zu Dihydroxyaceton an Platin-Bismut-Katalysatoren. Auch VAN BEKKUM und MALLAT nutzten in dieser Zeit Platin-Bismut-Katalysatoren, allerdings für die Oxidation von Zuckern [79–81] beziehungsweise von anderen Alkoholen [82]. Die Arbeiten von KIMURA und GALLEZOT sowie die Dissertation von BORRIS [83] stellen bis heute die einzigen Arbeiten zur Oxidation von Glycerol an Platin-Bismut-Katalysatoren dar. Die eben genannten Arbeiten dienen daher als Ansatzpunkte für diese Arbeit.

In den letzten zehn Jahren wurden auch Goldkatalysatoren in der Glyceroloxidation eingesetzt. Untersucht wurden sie durch die Gruppen um HUTCHINGS [84], PRATI [57] und zuletzt auch KETCHIE [58] sowie in unserer Arbeitsgruppe [85–88]. Sie sind nur unter alkalischen Reaktionsbedingungen aktiv und daher — anders als Platinkatalysatoren — bei niedrigen pH-Werten nicht anwendbar. Sofern Dihydroxyaceton als Produkt nachgewiesen wurde, wurden Ausbeuten von unter 10 % beschrieben.

Höhere Ausbeuten an Dihydroxyaceton weisen Gold-Platin-Katalysatoren auf, die erstmals in unserer Gruppe präpariert und eingesetzt wurden [86]. Sie zeigen eine gegenüber reinen Platinkatalysatoren höhere Aktivität. Bei vollständigem Umsatz können Ausbeuten von 30 % erhalten werden [89].

2006 wurde von der Gruppe um ROSSI und PAGLIARO ein Verfahren zur elektrochemischen Glyceroloxidation vorgestellt [90]. Mit Hilfe des homogenen Katalysators TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) wurde Glycerol selektiv zu Dihydroxyaceton oxidiert. Beschrieben wurden Ausbeuten von 25 % Dihydroxyaceton nach einer Reaktionszeit von 20 h, wobei keine Nebenprodukte erhalten wurden.

Eigene Untersuchungen hierzu, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, zeigten deutlich geringere Ausbeuten an Dihydroxyaceton sowie eine deutlich geringere DHA-Selektivität [91]. Auch konnte eine Zersetzung des Katalysators TEMPO nachgewiesen werden.

2.2.3 Mechanismus der Glyceroloxidation

Mechanismen heterogen-katalysierter Reaktionen zu beweisen, ist eine große Herausforderung. Die Auflösung eines Mechanismus liegt unter anderem in der erfolgreichen Anwendung spektroskopischer Methoden, wobei diese den Katalysator in seinem „working state“ abbilden müssen [92].

Die Beschreibung bisher postulierter Mechanismen für die Oxidation von Alkoholen an Platinkatalysatoren ist mühsam, insbesondere aufgrund der großen Zahl an Publikationen auf diesem Feld. Dabei sind die Reaktionsbedingungen sehr unterschiedlich, so dass bisher noch kein Mechanismus uneingeschränkt akzeptiert ist. Weitgehende Übereinstimmung besteht in der Annahme einer zugrundeliegenden Oxidativen Dehydrierung [71, 93–97].

Es sind verschiedene Beobachtungen, die das Konzept der Oxidativen Dehydrierung stützen: Beispielsweise zeigten ROTTENBERG und BAERTSCHI für die Platin-katalysierte Ethanoloxidation, dass bei Verwendung des Sauerstoffisotops ^{18}O als Oxidationsmittel dieses nur zu etwa 5 % im gebildeten Acetat wiedergefunden wird [98]. Der Sauerstoff in isotopenmarkiertem Wasser H_2^{18}O , das als Lösungsmittel eingesetzt wurde, wurde hingegen zu 70 bis 80 % im Acetat nachgewiesen.

Auch der Nachweis der Wasserstoffbildung bei der Oxidation von Ameisensäure [99] und Ethanol [100] an Platinkatalysatoren durch MÜLLER und SCHWABE deutet auf eine Dehydrierung hin. KLUYTMANS et al. wiesen sogar auf eine latente Explosionsgefahr durch die Bildung von Knallgasgemischen hin [101]. Zudem kann Sauerstoff bei der Oxidation von Alkoholen auch durch andere Wasserstoff-Akzeptoren wie Alkene [102, 103], Chinone oder Methylenblau [104] ersetzt werden. Auch dies spricht für eine Dehydrierung.

In einem Review von 2004 identifizieren MALLAT und BAIKER drei Gruppen von Mechanismen, wie sie in der Literatur vorgeschlagen wurden [105]. Sie unterscheiden sich in der Rolle des Sauerstoffes:

- Nach dem klassischen Mechanismus der Oxidativen Dehydrierung (Abbildung 2.3a) oxidieren adsorbierter Sauerstoff O_{ads} (unter sauren Reaktionsbedingungen) oder Hydroxylgruppen OH_{ads} (im Basischen) den adsorbierten Wasserstoff, der in zwei konsekutiven Dehydrierungsschritten aus dem

Alkohol abgespalten wird und auf dem Katalysator adsorbiert [106–109]. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (rds) ist hierbei die Wasserstoffabspaltung an der Oberfläche.

- Nach einem ähnlichen Mechanismus (Abbildung 2.3b) reagieren die adsorbierten Sauerstoffspezies O_{ads} oder OH_{ads} direkt entweder mit dem adsorbierten Alkohol oder der bereits partiell dehydrierten Alkoxid-Spezies [110, 111].
- Einem dritten Vorschlag zufolge verläuft die Dehydrierung ohne Beteiligung des Sauerstoff ab. Dieser dient der Reinigung der Aktivzentren von CO, das aus der Decarbonylierung des Alkohols entsteht [96].

Ähnliche Mechanismen sind von der elektrochemischen Oxidation von Glycerol an Platinelektroden [75, 112] und der Oxidation von Kohlenhydraten [72, 73] bekannt.

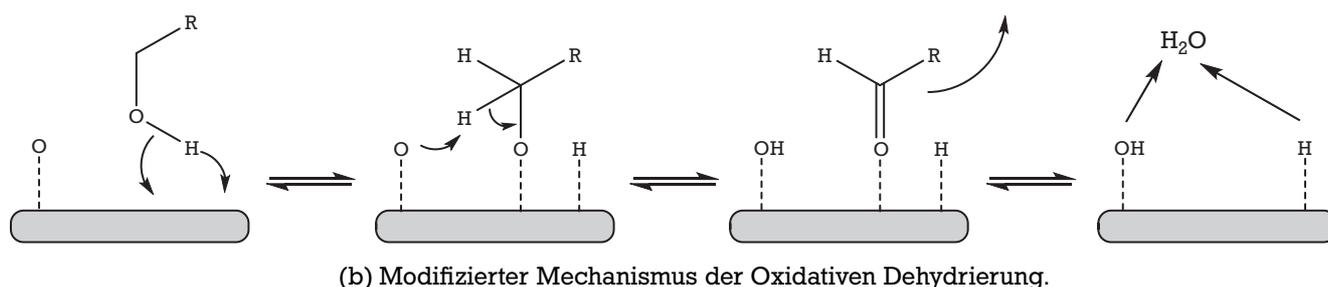
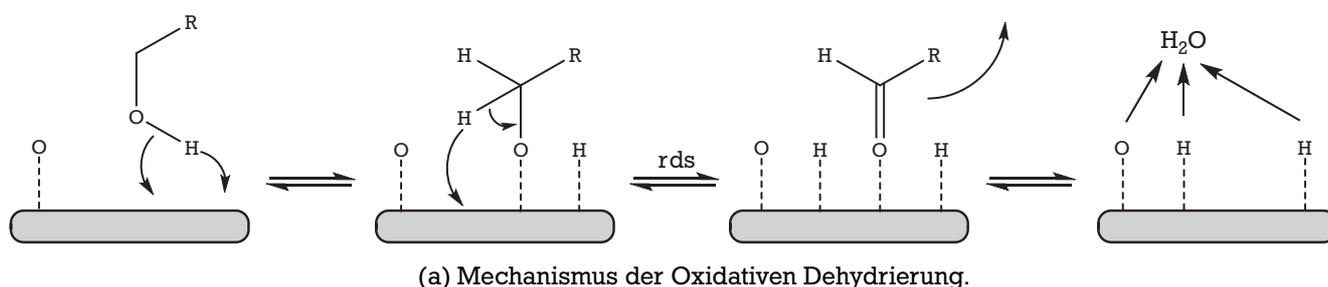


Abbildung 2.3: Mechanismen der Alkoholorxidation an Platinkatalysatoren (nach [105]).

Die gezeigten Reaktionsmechanismen beschreiben zunächst die Bildung der Carbonylverbindungen, aus dem Aldehyd kann jedoch die korrespondierende Carbonsäure gebildet werden (Abbildung 2.4). Dies kann zum einen über eine direkte Oxidation der Carbonylfunktion verlaufen, im wässrigen Medium und hier besonders unter basischen Bedingungen ist jedoch die schnellere Bildung des Aldehydhydrates möglich. Dieses geminale Diol dehydriert ebenfalls schnell unter Bildung der Carbonsäure. Diese schnelle Weiterreaktion eines Aldehydes, hier des Glycerinaldehyds, kann der Grund dafür sein, dass unter basischen Reaktionsbedingungen Glycerinaldehyd selten als Reaktionsprodukt beschrieben wird.

Es ist bekannt, dass die Alkoholorxidation an Platinkatalysatoren im Basischen schneller verläuft. Dies kann durch die Bildung von Alkoholaten erklärt werden, die sich in Lösung bilden und besser am Katalysator adsorbieren als der neutrale Alkohol. Zudem werden die entstehenden Säuren durch Base in ihre Salze überführt und desorbieren schneller von der Katalysatoroberfläche [113].

Im Falle der Glycerolorxidation hat der pH-Wert auch einen deutlichen Einfluss auf die Selektivität zu Dihydroxyaceton [77, 78]. Dies ist in Abbildung 2.5 angedeutet, wo die DHA-Ausbeute in Abhängigkeit des pH-Wertes gegen den Umsatz aufgetragen ist. KIMURA und GALLEZOT beschreiben beide, dass ein pH-Wert von 2 bis 4 für eine hohe DHA-Selektivität essentiell ist, ohne jedoch die Ursachen zu diskutieren.

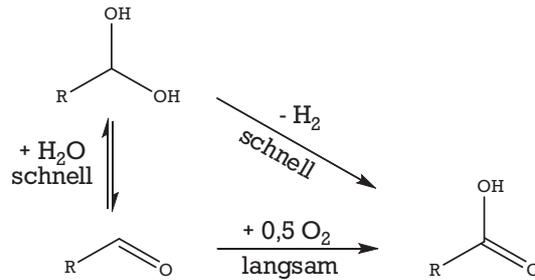


Abbildung 2.4: Mechanismus der Bildung von Carbonsäuren aus Aldehyden (nach [105]).

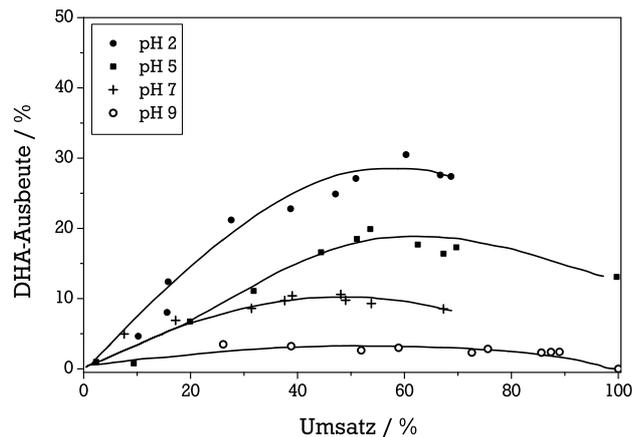


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der DHA-Ausbeute vom pH-Wert und dem Umsatz (nach [78]).

2.3 Grundlagen des Trickle-Bed-Reaktors

Der Trickle-Bed- oder Rieselfilmreaktor ist ein in der chemischen Industrie gebräuchlicher Reaktor für Gas/Flüssig/Fest-Reaktionen. Beispiele sind die Hydrierung von petrochemischen Fraktionen, organischen Zwischenprodukten, Aldehyden, Estern, Carbonsäuren, Zuckern oder natürlichen Fetten zu Fettsäuren [114, 115]. Sein Name basiert auf einem der möglichen Strömungszustände, dem *trickle flow* oder Rieselfluss, der durch einen den Katalysator bedeckenden dünnen Flüssigkeitsfilm, umgeben von der Gasphase, charakterisiert wird (Abbildung 2.6a). Dieser Strömungszustand wird erreicht, wenn Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeiten Größenordnungen kleiner $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ respektive $0,01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ annehmen (Abbildung 2.7).

Erhöht man ausgehend vom *trickle flow* die Gasgeschwindigkeit massiv, so reißt der Flüssigkeitsfilm von der Feststoffoberfläche ab und es wird ein Aerosol der Flüssigkeit im Gasstrom erhalten. Diesen Grenzfall bezeichnet man als *mist flow* oder *spray flow* (Abbildung 2.6b).

Dem entgegen gesetzt erhält man bei hohen Flüssigkeits- und geringen Gasgeschwindigkeiten den so genannten *bubble flow*, der sich durch eine Flutung des Reaktors mit Flüssigkeit und darin aufsteigenden Gasbläschen (*bubbles*) auszeichnet (Abbildung 2.6c). Bei sowohl hohen Flüssigkeits- als auch hohen Gasgeschwindigkeiten kann *pulse flow* eintreten. Dieser entsteht, wenn der Reaktor zu einem großen Teil geflutet ist, jedoch lokale Druckmaxima und Gasblasen entstehen, die durch die Flüssigkeit brechen und zu einem pulsierenden Fluss führen (Abbildung 2.6d).

In Trickle-Bed-Reaktoren wird die Flüssigkeit im Allgemeinen am Kopf des Reaktors aufgegeben (*liquid downflow*), wobei zwei Betriebsweisen abhängig von der Stromführung des Gases realisierbar

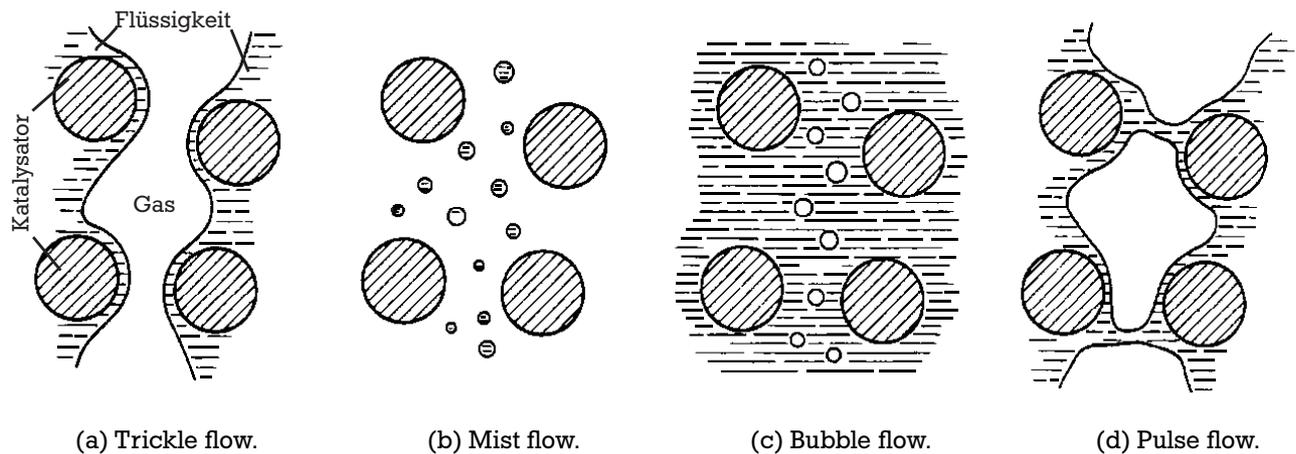


Abbildung 2.6: Strömungszustände im Trickle-Bed-Reaktor (nach [116]).

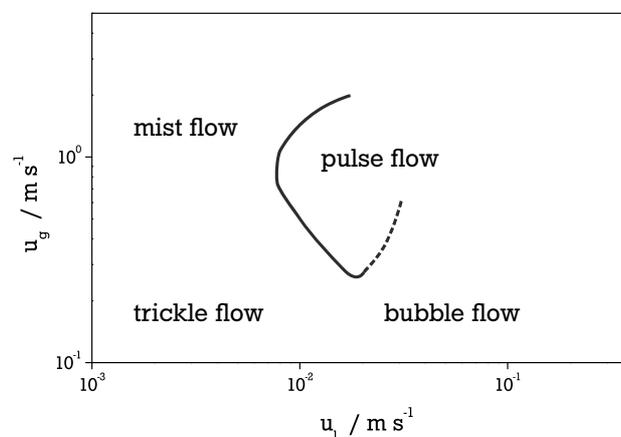


Abbildung 2.7: Strömungszustände in Abhängigkeit von Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeit (nach [117]).

sind: Durchströmt die Gasphase den Reaktor ebenfalls von oben nach unten, wird dies als *cocurrent downflow* bezeichnet. Werden Flüssigkeit und Gasphase jedoch im Gegenstrom geführt, so spricht man von *countercurrent flow*. Die Betriebsweise *cocurrent upflow*, also das Durchströmen des Reaktors mit Gas- und Flüssigphase von unten nach oben war mit dem in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Laborreaktor apparativ ebenfalls möglich, jedoch spricht man hier nicht mehr von einem Trickle-Bed-Reaktor, sondern je nach Packungsdichte des Katalysators von einem Festbett-, Fließbett- oder einem Suspensionsreaktor (z. B. Blasensäule) [118].

Gekennzeichnet ist der Trickle-Bed-Reaktor bei optimaler Betriebsweise durch einen verbesserten Stoffübergang des Gases in die Flüssigkeit, begünstigt durch den nur dünnen Flüssigkeitsfilm sowie auch durch einen hohen Druck, unter dem Trickle-Bed-Reaktoren für gewöhnlich betrieben werden. Wichtig ist dabei die möglichst vollständige Benetzung des Katalysators mit Flüssigkeit, woraus die große Austauschfläche Gas/Flüssig resultiert.

Neben der Verwendung von Sammlern und Verteilern sind zum Erreichen einer gleichmäßigen Flüssigkeitsdistribution über den Reaktorquerschnitt und der optimalen Benetzung der Katalysatorpartikel geometrische Faktoren zu beachten. Da das Katalysatorbett im Bereich der Reaktorwand anders angeordnet ist und einen höheren Leerraum (höhere Porosität) besitzt als im Kern des Reaktors, kann es zur

Ausbildung von Kurzschlussströmen an der Wand (Randgängigkeit) und damit zu vermindertem Umsatz kommen. Randgängigkeit kann jedoch im Allgemeinen vernachlässigt werden, wenn gilt [117, Seite 3]:

$$\frac{d_R}{d_p} > 15 \quad (2.1)$$

Industrielle Reaktoren liegen mit Durchmessern von mehreren Metern bei einem Verhältnis Reaktordurchmesser zu Katalysatorgröße zwischen 100 und 1000 [117].

2.4 Selektive Desaktivierung

2.4.1 Definition der Selektivität

Zu den Eigenschaften eines guten Katalysators zählt neben der Aktivität (in Form des Umsatzes oder der Raum-Zeit-Ausbeute), der Stabilität und dem Preis immer auch die Selektivität. Hohe Selektivitäten können gegenüber einem hohen Umsatz deutlich günstiger sein, wenn beispielsweise die Abtrennung des Eduktes vom Produkt einfacher ist als die Trennung mehrerer Produkte voneinander. Nach der Abtrennung des Eduktes kann dieses in den Prozess zurückgeführt werden. Auch in einem bereits hochselektiven Prozess kann die weitere Erhöhung der Selektivität eine deutliche Gewinnsteigerung erzielen, wie kürzlich von KYRIOPOULOS für die industrielle Synthese von Vinylacetat gezeigt wurde [119].

Gemäß Definition wird die differentielle Selektivität [118, Seite 401] beschrieben als das Verhältnis der aktuellen Bildungsgeschwindigkeit des Produktes zur Verbrauchsgeschwindigkeit des Eduktes (Gleichung 2.2).

$$\begin{aligned} s_{ki}(t) &= \frac{\text{aktuelle Bildungsgeschwindigkeit Produkt } k}{\text{aktuelle Verbrauchsgeschwindigkeit Edukt } i} \\ &= \frac{v_i \sum v_{kj} r_j}{v_k \sum v_{ij} r_j} = \frac{v_i}{v_k} \left(\frac{dn_k}{dn_i} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die integrale Selektivität [118, Seite 6] eines Reaktionsproduktes hingegen ist definiert als die gebildete Menge dieses Produkte bezogen auf die umgesetzte Menge des Eduktes (Gleichung 2.3). Sie umfasst die insgesamt bis zu einem gewissen Reaktionsfortschritt gebildete Produktmenge und ist direkt mit dem Umsatz X und der Ausbeute Y verknüpft (Gleichung 2.4).

$$\begin{aligned} S_i(t) &= \frac{\text{gebildete Menge Produkt } i}{\text{umgesetzte Menge Edukt } k} \\ &= \frac{n_i(t) - n_i(0)}{n_k(0) - n_k(t)} \cdot \frac{|v_k|}{v_i} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$= \frac{Y_i(t)}{X_k(t)} \quad \text{mit } Y_i(t) = X_k(t) \cdot S_i(t) \quad (2.4)$$

Das Ziel maximaler Ausbeute oder maximaler Raum-Zeit-Ausbeute, wenn zusätzlich die Produktivität berücksichtigt wird, kann gemäß Gleichung 2.4 durch einen geringen Umsatz oder eine geringe Selektivität zunichte gemacht werden. Dementsprechend lassen sich als Grenzfälle bezeichnen

- das **Aktivitätsproblem**: Es sind wenige Nebenreaktionen und daher Nebenprodukte zu erwarten, jedoch ist die Aktivierung des Eduktes schwierig.
- das **Selektivitätsproblem**: Das Edukt ist reaktiv und kann auf verschiedenen Wegen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abreagieren. Daher können Nebenprodukte auftreten.

Das Vorliegen beider Grenzfälle ist jedoch keine intrinsische Eigenschaft der Reaktion, sondern stark vom Reaktionssystem und damit auch dem Katalysator abhängig. Als Beispiel hierfür sei die Hydrierung des α,β -ungesättigten Aldehyds Citral (3,7-Dimethylocta-2,6-dienal) genannt, die ein kompliziertes Reaktionsnetzwerk aufweist. Durch die Wahl des Katalysators und der Promotoren können einzelne Reaktionspfade ausgeblendet und die Weiterreaktion bestimmter Produkte verhindert werden, so dass wertvolle Zwischenprodukte in hoher Ausbeute erhalten werden können [120–122].

2.4.2 Zweitmetalle als Promotoren zur Selektivitätssteigerung

In vielen heterogen katalysierten Reaktionen besteht der Katalysator nicht nur aus einer aktiven Komponente. Der Zusatz von Promotoren kann dabei vielfältige Aufgaben erfüllen, wie zum Beispiel die Erhöhung der Selektivität oder die Stabilisierung der aktiven Katalysatorstruktur (Strukturpromotoren).

Die Rolle des Promotors ist oft nicht eindeutig erklärbar, jedoch sind für bimetallische Palladium-Bismut- und Platin-Bismut-Katalysatoren verschiedene Wirkungen des Bismuts bezüglich der Oxidation von Alkoholen vorgeschlagen worden:

- **Komplexbildung**: Ein α -funktionalisierter Alkohol kann Komplexe mit Platinatomen und partiell positiv polarisierten Bismutatomen oder -ionen bilden [123–125].
- **Ensemble-Effekt**: Bismut verhindert die Ausbildung größerer Pt-Adsorptionsplätze, an denen Nebenreaktionen ablaufen können [77, 126].
- **Bifunktionaler Katalysator**: Bismut kann die Adsorption von molekularem Sauerstoff oder OH-Radikalen verbessern und dient als Sauerstoff-Reservoir [82, 127]. Auch die Oxidation von adsorbierten Wasserstoff an Bismutoxid, das *in situ* gebildet wird, wird diskutiert [128] (Abbildung 2.8).
- **Elektronische Effekte**: Aufgrund der höheren Sauerstoff-Affinität schützt Bismut das Platin vor Überoxidation [124].
- **Intermetallische Phasen**: Von Palladium ist bekannt, dass es mit Bismut intermetallische Verbindungen BiPd, Bi₂Pd oder BiPd₃ bildet [129, 130].
- **Homogene Katalyse**: Bismut kann gelöst werden und als Bi³⁺ homogene, aktive Komplexe bilden [131].

FERRI et al. führten den promotierenden Effekt von Bismut in Pd-Bi-Katalysatoren auf die Unterdrückung von Nebenreaktionen zurück [132]. Sie untersuchten die Oxidation von Benzylalkohol, der

zur Decarbonylierung neigt. Das entstehende CO gilt besonders für Palladiumkatalysatoren als Katalysatorgift. Diese Nebenreaktion findet vor allem an Pd(111)-Flächen statt. Bismut belegt eben diese Flächen, so dass die Decarbonylierung und die folgende Katalysatordeaktivierung durch CO-Vergiftung zurückgedrängt wird.

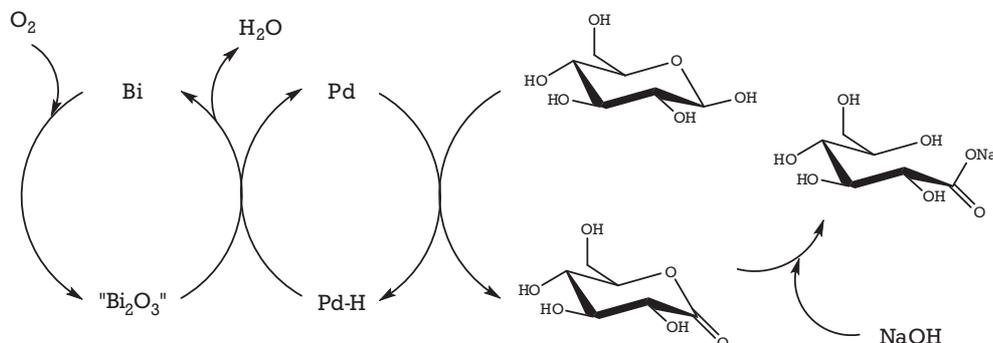


Abbildung 2.8: Oxidation von Wasserstoff an Bismutoxid auf Pd-Bi-Katalysatoren in der Oxidation von Glucose [128].

Die Belegung der (111)-Fläche durch Bismut auf Platinkatalysatoren postulieren auch KIMURA und Mitarbeiter [77]. Sie stützen diese Aussage durch Chemisorptionsmessungen sowie XPS- und XRD-Untersuchungen. Eine starke Abnahme der chemisorbierten CO-Menge auf Pt-Bi-Katalysatoren verglichen mit reinen Platinkatalysatoren lässt demnach auf eine Adsorption des Bismuts auf der Oberfläche der Platinatome schließen.

Durch XPS konnte ein Verhältnis von Platin- zu Bismutatomen auf der Oberfläche von 3,0 bestimmt werden. Das Platin liegt dabei metallisch vor und wird elektronisch nicht durch Bismut beeinflusst, sondern bildet Ensembles einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Geometrie (Abbildung 2.9). Die Annahme, dass sich Bismut auf der Pt(111)-Oberfläche abscheidet, beruht auf einer Verstärkung des Pt(111)-Reflexes gegenüber reinen Platinkatalysatoren.

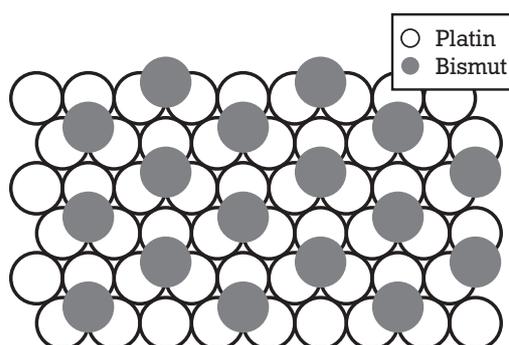


Abbildung 2.9: Modell der Bismut-Adsorption in $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Geometrie auf einer Pt(111)-Oberfläche (nach [77]).

Die Chemisorption von CO, H₂, O₂ und einigen Kohlenwasserstoffen an Bi/Pt(111)-Oberflächen wurde eingehend von CAMPBELL et al. untersucht [133–135]. Mittels TPD-MS konnten sie nachweisen, dass mit steigender Bedeckung an Bismut die Adsorptionskapazität von CO, H₂ und O₂ stetig abnimmt. Bei vollständiger Bedeckung des Platins mit Bismut adsorbieren CO, H₂ und O₂ nicht.

Da Bismuth bei Temperaturen oberhalb von 150 K die beschriebenen Gase selbst nicht zu adsorbieren vermag [133] und es eine ähnliche Elektronegativität wie Platin besitzt, wird die Reduktion der CO- und H₂-Chemisorptionskapazität bei Bismutzugabe als Ensembleeffekt beschrieben. Der Ensembleeffekt beruht auf der Bedeckung von zwei bis vier Platinatomen durch ein Bismutatome. Für die dissoziative H₂- und die molekulare O₂-Adsorption werden jedoch zwei benachbarte Platinatome benötigt. CO kann in unterschiedlichen Geometrien adsorbieren, so dass hier ein bis zwei Platinatome einen Adsorptionsplatz bilden [135].

Zudem konnten CAMPBELL et al. zeigen, dass die Adsorptionswärmen nur in geringem Maße von der Bismutbedeckung beeinflusst werden (Änderung < 3 kJ·mol⁻¹). Dies spricht ebenfalls gegen einen elektronischen Einfluss des Bismuts. Allerdings sinkt die Dissoziationsenergie molekular adsorbierten Sauerstoffs bei Bismutzugabe deutlich [135].

Die Strukturen, die Bismut auf einer Pt(111)-Oberfläche ausbildet, sind laut CAMPBELL geprägt zum einen durch die starken repulsiven Wechselwirkungen der Bismut-Atome untereinander als auch durch eine starke Bindung zwischen Platin und Bismut [134]. Mit Hilfe von Bismut-TPD-MS konnte eine Aktivierungsenergie für die Desorption von Bismut erhalten werden, die mit zunehmender Bismutbeladung von etwa 340 kJ·mol⁻¹ ($\theta_{Bi} \approx 0$) bis auf 235 kJ·mol⁻¹ ($\theta_{Bi} \approx 1$) abnimmt. Damit liegt diese für hohe Bismutbeladungen im Bereich der Sublimationsenthalpie für Bismut (≈ 210 kJ·mol⁻¹) [133].

Einen interessanten Effekt der Zugabe von Bismut zu Platinkatalysatoren beschreibt BORRIS [83]. Er untersuchte industrielle Platin-Bismut-Katalysatoren in der Glyceroloxidation und fand heraus, dass alleine die Vermengung von Bismut- oder Bi₂O₃-Pulver mit einem Platinkatalysator die gleichen katalytischen Ergebnisse wie ein bimetallisch präparierter Pt-Bi-Katalysator zeigt.

Auch HENDRIKS et al. sowie BESSON et al. beobachteten bei Zugabe von Bismut zu reinen Palladiumkatalysatoren eine Aktivitätserhöhung und eine verringerte Neigung zu Nebenreaktionen in der Oxidation von Laktose [136] respektive Glucose [128]. Dabei wurde in beiden Arbeiten Bismutnitratlösung zu einer Suspension des Katalysators in der Reaktionslösung gegeben. Die erhaltenen Katalysatoren zeigten auch bei hohen Umsätzen kaum Nebenreaktionen und keine Desaktivierung auch nach 15 beziehungsweise 5 Batch-Versuchen.

BESSON et al. beschrieben eine quantitative und homogene Verteilung des Bismuts auf den Palladiumpartikeln und formulierten die Abscheidung als Oberflächen-Redoxreaktion [128]. Diese Präparationsmethode soll dabei zu stabilen Katalysatoren führen, die im basischen Milieu keinerlei Leaching zeigen.

2.4.3 Mechanismen der Katalysatordeaktivierung

Neben Aktivität und Selektivität zu einem oder mehreren gewünschten Produkten ist auch die Stabilität eines Katalysators eine wichtige Größe. In der akademischen Forschung wird sie zumeist vernachlässigt, da oftmals abseits technischer Bedingungen gearbeitet wird und so die Stabilität nur unzureichend untersucht werden kann. Die Stabilität eines Katalysators beinhaltet sowohl mechanische als auch thermische Stabilität, da lange Katalysatorstandzeiten in der chemischen Industrie einen Vorteil bedeuten. Am ehesten untersucht wird jedoch die „chemische“ Stabilität eines Katalysators beziehungsweise seine Desaktivierung. Die Hauptursachen der Desaktivierung sind in Abbildung 2.10 gezeigt.

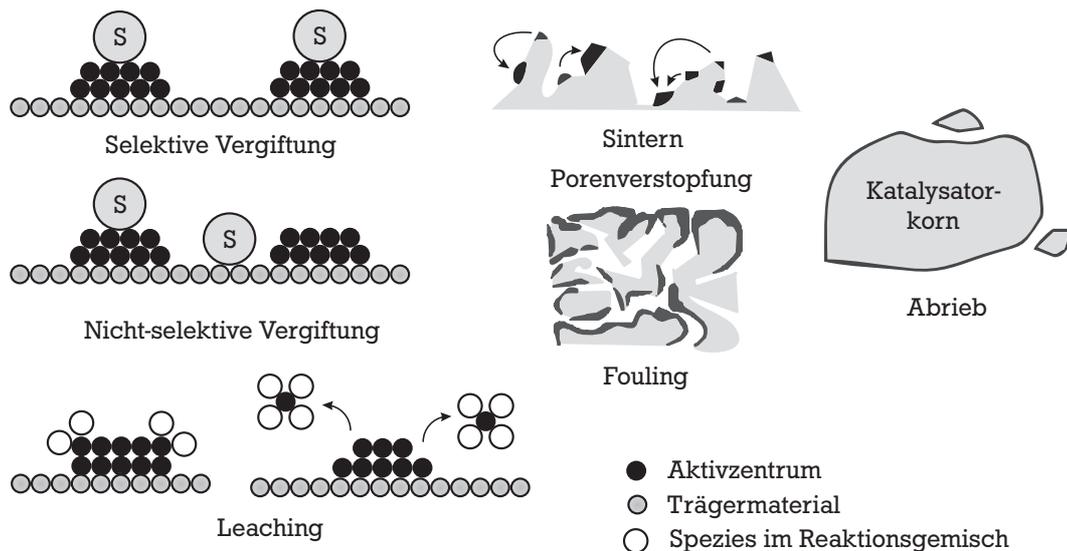


Abbildung 2.10: Mechanismen der Katalysatordeaktivierung (nach [137]).

2.4.3.1 Sintern

Sintern beschreibt die Vergrößerung von Partikeln des Aktivmetalls oder des Katalysatorträgers, meist bei höheren Temperaturen [138]. Damit einher geht eine Abnahme an aktiver Oberfläche. Mechanismen können die Oberflächenmigration von Atomen oder größeren Kristalliten sein, wobei Kristallitmigration bei niedrigen Temperaturen unwahrscheinlich ist, oder Transportreaktionen über die Bildung flüchtiger oder löslicher Verbindungen und deren erneute Abscheidung. Die Neigung zum Sintern ist unter anderem abhängig von Temperatur, Textur, Partikelgröße, Mobilität, Metall-Träger-Wechselwirkungen und der umgebenden Atmosphäre (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Einfluss von Variablen auf die Sintergeschwindigkeit geträgerter Metallkatalysatoren [139].

Variable	Effekt
Temperatur	Die Sintergeschwindigkeit ist exponentiell von der Temperatur abhängig. Die Aktivierungsenergie liegt zwischen 30 und 150 kJ·mol ⁻¹ . Die Aktivierungsenergie nimmt mit höheren Metallgehalten ab.
Atmosphäre	Die Sintergeschwindigkeit für Platinträgerkatalysatoren ist von der Atmosphäre abhängig. Sie nimmt wie folgt ab: NO > O ₂ > H ₂ > N ₂ Wasserdampf verstärkt Sintern.
Metall	Die Stabilität in O ₂ ist abhängig von der Flüchtigkeit des Metalloxids und der Stärke der Metalloxid-Träger-Wechselwirkung.
Träger	Metalloxid-Träger-Wechselwirkung sind meist schwach (5-15 kJ·mol ⁻¹), im Allgemeinen nimmt die Stabilität wie folgt ab: Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > Kohlenstoff
Promotoren	Pb, Bi, Cl, F, S erhöhen die Mobilität der Edelmetallatome, C, O, CaO, BaO, CeO ₂ , GeO ₂ mindern sie.
Porengröße	Die Sintergeschwindigkeit liegt bei porösen Trägern niedriger und nimmt ab, wenn Porengröße und Kristallitgröße sich ähneln.

Physikalische Eigenschaften wie Oberflächendiffusion und Dampfdruck des Aktivmetalls beziehungsweise möglicher Verbindungen, die sich in der umgebenden Atmosphäre bilden können, lassen Abschätzungen über die Mobilität zu. Einfluss haben hier die HÜTTIG-Temperatur ($T_{\text{HÜTTIG}} = 0,3 \cdot T_{\text{Smp}}$) sowie die TAMMAN-Temperatur ($T_{\text{TAMMAN}} = 0,5 \cdot T_{\text{Smp}}$). Diese semi-empirischen Größen beschreiben die Temperatur, bei der die Mobilität von Defekt- beziehungsweise Gitteratomen einsetzt. In Tabelle 2.2 sind HÜTTIG- und TAMMAN-Temperaturen für Platin und Bismut sowie deren Oxide angegeben [137].

Tabelle 2.2: Schmelzpunkte sowie TAMMAN- und HÜTTIG-Temperaturen von Platin und Bismut.

	$T_{\text{Smp}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{TAMMAN}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{HÜTTIG}} / ^\circ\text{C}$
Pt	1755	741	335
PtO	550	139	-26
PtO ₂	450	89	-56
Bi	271	-1	-110
Bi ₂ O ₃	817	272	54

Während die Schmelztemperaturen für Platin, Bismut und deren Oxide so hoch liegen, dass Sintern während der Reaktion bei 60 °C sehr unwahrscheinlich erscheint, so deutet insbesondere die HÜTTIG-Temperatur auf eine hohe Mobilität von Defektatomen hin, die gerade an Oberflächen von Aktivmetallkristalliten in großer Zahl vorliegen. Die Übertragung von Schmelztemperaturen, wie sie für Bulkmetalle gelten, auf nanoskalige Cluster ist jedoch vorsichtig zu betrachten.

Auch die Verkleinerung von Partikeln, die Redispergierung, kann beobachtet werden, jedoch ungleich seltener. Ein Beispiel ist die Regeneration von Platin-Katalysatoren bei hohen Temperaturen (500 bis 650 °C) in Sauerstoff- oder Chlor-haltiger Atmosphäre [137, 138]. Durch die Bildung flüchtiger oder mobiler Verbindungen mit Sauerstoff und/oder Chlor wird die Redispergierung gefördert.

Im Falle des Sintern unter Reaktionsbedingungen und im Rahmen der Reaktionsdauer kann eine Abnahme der massenbezogenen Aktivität mit Abnahme der Metalloberfläche beobachtet werden. Hingegen müssten die oberflächenbezogene Aktivität oder die turnover frequency (TOF) ebenso konstant bleiben wie die Selektivitäten. Dies gilt jedoch nur unter Annahme einer nicht struktursensitiven Reaktion, wenn also Aktivität und Selektivität nur von der Anzahl der Aktivzentren abhängen.

Struktursensitivität ist besonders für Gasphasenoxidationen beispielsweise von CO, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen oder einfachen Alkoholen beschrieben. Für Oxidationsreaktionen in der Flüssigphase sind hingegen nur wenige Arbeiten bekannt, die eine Struktursensitivität beschreiben [132, 140], unter anderem auch für die Glyceroloxidation an Goldkatalysatoren [88].

2.4.3.2 Überoxidation

Im Zuge einer Oxidationsreaktion mit Luft oder Sauerstoff können Sauerstoffmoleküle oder -atome an Aktivzentren heterogener Katalysatoren adsorbieren. Die Adsorptionenthalpie von Sauerstoff am entsprechenden Aktivmetall entscheidet über die Stärke der Adsorption und den Grad der Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit Sauerstoff im Vergleich zu anderen Reaktionsteilnehmern. Bei einem Überangebot von Sauerstoff, wenn also mehr Sauerstoff an die Katalysatoroberfläche gelangt als durch die

Reaktion verbraucht wird, kann dies zu einer Über-Oxidation führen. Dabei adsorbiert Sauerstoff nicht nur auf der Oberfläche, sondern bildet Oxidschichten (Dermisorption), die mit der Zeit in ihrer Dicke anwachsen [141, 142] und die Aktivität deutlich reduzieren [105].

KERESSZEGI et al. konnten für die Oxidation von Zimtalkohol an Palladiumkatalysatoren zeigen, dass es einen optimalen Oxidationszustand für Palladium gibt (Abbildung 2.11). Demnach zeigt metallisches Palladium (Zustand c) eine mäßige Aktivität, da es anfällig für eine Vergiftung mit CO ist. CO entsteht in einer Nebenreaktion durch Decarbonylierung des Zimtalkohols, wenn unter Inertgas gearbeitet wird. Andererseits ist die Aktivität ebenfalls gering, wenn das Palladium bei hoher Sauerstoffkonzentration oxidiert vorliegt (Zustand a). Die maximale Aktivität zeigt Palladium unter Bedingungen, in denen die Sauerstoffzufuhr gerade zu einer optimalen Sauerstoffbedeckung des Katalysators führt, die die Oberfläche von adsorbiertem CO befreit ohne Palladium formal zu oxidieren (Zustand b).

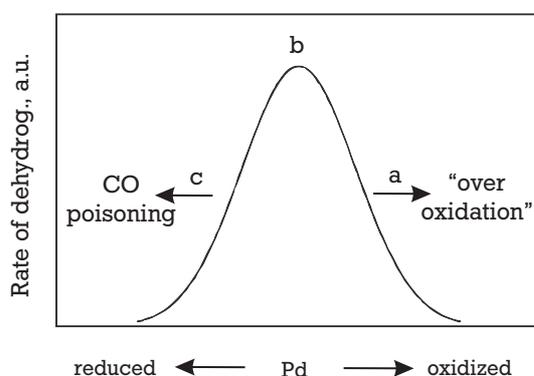


Abbildung 2.11: Oxidationsstufen des Palladiums und deren Einfluss auf die Alkoholorxidation (nach [96]).

Meist kann eine Überoxidation durch Verringerung der Sauerstoffzufuhr vermieden werden, da bei geringerem Sauerstoffangebot die Menge des Alkohols ausreicht, um mit dem adsorbierten Sauerstoff abzureagieren [143–147]. HENDRIKS et al. stellten bei der Oxidation von Lactose an Palladium- und Palladium-Bismut-Katalysatoren keine Desaktivierung fest, wenn sie die Konzentration gelösten Sauerstoff in der Reaktionslösung unter 1 % der Gleichgewichtskonzentration hielten [136]. Allerdings ist in solchen Fällen von einer Stofftransportlimitierung auszugehen, so dass die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit nicht erreicht wird.

Eine Methode, um das Vorliegen von Überoxidation des Aktivmetalls zu untersuchen, ist das kurzzeitige Spülen des Reaktors mit Inertgas, um eine Verarmung des Reaktionsgemisches und der Katalysatoroberfläche an Sauerstoff gezielt herbeizuführen. Die oxidierte Katalysatoroberfläche wird im Falle einer reversiblen Überoxidation unter Oxidation des Eduktes wieder reduziert [148]. Dabei müsste — während die Reduktion der Katalysatoroberfläche stattfindet und der verbliebene Sauerstoff verbraucht wird — die Reaktionsgeschwindigkeit abnehmen und nach dem Umschalten auf Sauerstoff wieder ansteigen.

2.4.3.3 Leaching

Der Verlust von Aktivmetall in das Reaktionsmedium wird als Leaching bezeichnet. Es wirkt sich durch die Verringerung der aktiven Zentren direkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Leaching kann nicht nur in Flüssigphasen-, sondern auch in Gasphasenreaktionen auftreten, wenn das Aktivmetall unter

Reaktionsbedingungen flüchtige Verbindungen bilden kann. Beispiele können flüchtige Oxide oder auch Carbonyle sein.

Ein Beispiel für das Auftreten von Leaching in industriellen Verfahren ist die Zuckerhydrierung, in der Zuckeralkohole als Zuckeraustauschstoffe gewonnen werden [115]. Hier wurden häufig Nickelkatalysatoren mit hohen Metallgehalten von bis zu 70 Gew.-% verwendet, die hohe Aktivitäten und Selektivitäten, jedoch auch ein beträchtliches Maß an Leaching aufweisen. Das gelöste Nickel muss durch Ionenaustausch abgetrennt werden, bevor Zuckeralkohole als Lebensmittelzusätze verwendet werden können. Als stabilere und dabei effektivere Katalysatoren für die Hydrierung von Glucose, Fructose und Isomaltulose haben sich Rutheniumkatalysatoren erwiesen, die mit Metallgehalten von nur einem Prozent ähnlich gute Ausbeuten, aber kein Leaching zeigen [115, 149].

In der Flüssigphase tritt Leaching meist auf, wenn Aktivmetall oxidiert, das heißt nicht-metallisch, vorliegt oder in der Reaktion oxidiert werden kann. Im Rahmen der Glyceroloxidation in der Flüssigphase, in deren Verlauf durch die Bildung von organischen Säuren der pH-Wert deutlich sinken kann, sind daher unedle Metalle nicht stabil und können Leaching zeigen. Jedoch spielt nicht nur der pH-Wert eine Rolle, auch das Auftreten von starken Chelatbildnern verstärkt das Leaching in der Glyceroloxidation [105]. Die Nebenprodukte der Glyceroloxidation sind zum überwiegenden Teil mehrfach funktionalisierte (Di-)carbonsäuren und als Chelatbildner bekannt [150, 151].

Der Nachweis des Verlustes an Aktivmetall kann durch Untersuchung des Katalysators oder der Reaktionslösung erfolgen, beispielsweise durch ICP-OES. Der Ausbau des Katalysators kann jedoch aufwendig sein und die Bestimmung des Metallgehaltes kann durch adsorbierte Nebenprodukte stark verfälscht werden.

Im Falle bimetallischer Katalysatoren kann das Verhältnis der Aktivmetalle einen Hinweis auf verfälschte Ergebnisse geben. Wäre der Metallgehalt eines Katalysators nach der Reaktion geringer als vor der Reaktion, bliebe das Verhältnis zweier Metalle vor und nach der Reaktion jedoch unverändert, so müssten die Gehalte beider Metalle in gleichem Maße abgenommen haben. Bleibt das Verhältnis zweier Metalle gleich, von denen eine deutlich unterschiedliche Stabilität dem Reaktionsmedium gegenüber angenommen werden kann, so erscheint Leaching unwahrscheinlich.

Das „Waschen“ des Katalysators und eine anschließende weitere Gehaltsbestimmung kann die Adsorption von Produkten bestätigen, wenn durch das Waschen der relative Metallgehalt zunimmt. Lässt sich der Metallgehalt durch Waschen nicht erhöhen, kann Leaching vorliegen oder die Nebenprodukte adsorbieren sehr stark auf dem Katalysator. Demgegenüber kann Leaching durch die Bestimmung des Metallgehaltes in der Reaktionslösung direkt nachgewiesen und quantitativ ermittelt werden.

2.4.3.4 Vergiftung durch Produktadsorption

Vergiftung ist eine der Hauptursachen für die Desaktivierung heterogener Katalysatoren. Sie kann beschrieben werden als Adsorption eines Katalysatorgiftes, die stärker ist als die Adsorption weiterer Reaktanden. Es handelt sich also stets um kompetitive Adsorption. Bei den Katalysatorgiften kann es sich um Reaktionsprodukte oder um Verunreinigungen des Eduktes handeln. Im Falle der Glyceroloxidation können die als Nebenprodukte gebildeten Oxygenate den Katalysator vergiften.

Die Adsorptionsstärke des Katalysatorgiftes entscheidet darüber, ob die Vergiftung als temporär oder permanent bezeichnet wird. Temporäre Vergiftung kann auftreten, wenn das Katalysatorgift schwach

und damit reversibel auf dem Katalysator adsorbiert. Verringert sich im Laufe der Reaktion die Konzentration des Katalysatorgiftes in der Lösung, so wird gemäß des Adsorptionsgleichgewichtes ein Teil des adsorbierten Giftes desorbiert und aktive Zentren wieder freigeben. Bei einer permanenten Vergiftung ist die Adsorption so stark, dass das Katalysatorgift kaum mehr desorbiert.

Weiterhin unterschieden werden können die selektive, die antiselektive und die unselektive Vergiftung (Abbildung 2.12). Von unselektiver Vergiftung spricht man, wenn die Aktivität linear mit der Menge adsorbierten Katalysatorgiftes abnimmt. Dagegen nimmt die Aktivität im Falle der selektiven Vergiftung sehr schnell ab, auch wenn nur wenig Gift auf dem Katalysator adsorbiert. Man erklärt dies mit einer bevorzugten (selektiven) Adsorption des Giftes an den hochaktiven Zentren. Das Gegenteil wird als antiselektive Vergiftung bezeichnet: Hier werden bevorzugt gering aktive Zentren vergiftet, so dass ein Großteil der Aktivität durch die hochaktiven Zentren noch zur Verfügung steht, auch wenn viel Katalysatorgift vorliegt.

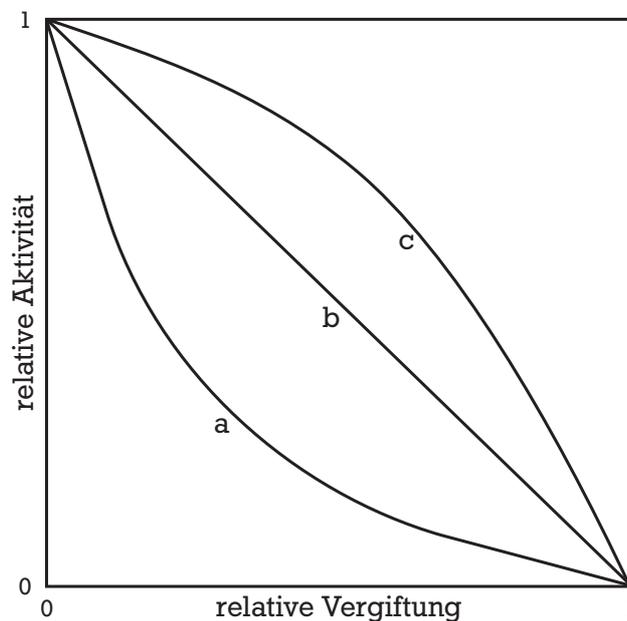


Abbildung 2.12: Selektivität der Vergiftung. a: Selektive Vergiftung, b: unselektive Vergiftung, c: antiselektive Vergiftung (nach [137]).

Sind Katalysatorgifte identifiziert, können erhöhte Reinheitsanforderungen an Edukte die Lebenszeit des Katalysators erhöhen. Eine weitere Strategie kann eine verbesserte Toleranz des Katalysators gegenüber dem Katalysatorgift sein. Werden erfolgreich stabilere Katalysatoren mit erhöhter Vergiftungstoleranz entwickelt, kann sich dies wiederum wirtschaftlich lohnen, indem Edukte mit geringerer Reinheit und damit zu günstigeren Preisen eingesetzt werden können.

2.5 Grundlagen der Membrantrennverfahren

Neben den klassischen Methoden der thermischen Verfahrenstechnik (Rektifikation, Kristallisation, Extraktion) werden zur Stofftrennung vermehrt Membrantrennverfahren technisch eingesetzt. Beispiele sind die Meerwasserentsalzung oder die Rückgewinnung von Beizsäuren in metallverarbeitenden Betrieben [152]. Unter den Begriff Membrantrennverfahren fallen Verfahren unter Verwendung poröser

oder dichter Membranen zur Trennung von Stoffgemischen. Klassifizieren lassen sich die Verfahren nach Triebkraft, Trennmechanismus, Aggregatzustand und der permeierenden Partikelgröße (Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Übersicht über Membrantrennverfahren (nach [153]).

Triebkraft	Trennmechanismus	Aggregatzustand	permeierende Partikelgröße		
Druckdifferenz	Siebmechanismus	flüssig / flüssig	Mikrofiltration Ultrafiltration		
	Sorption + Diffusion		Nanofiltration Umkehrosmose		
Partialdruckdifferenz	Sorption + Diffusion + Flüchtigkeit	flüssig / gas gas / gas	Pervaporation Dampfpermeation		
	Sorption + Diffusion	gas / gas	Gaspermeation		
Konzentrationsdifferenz	Sorption + Diffusion	flüssig / flüssig	Dialyse Diffusionsdialyse		
Elektrische Potentialdifferenz	Elektrophoretische Mobilität	flüssig / flüssig	Elektrodialyse Bipolare Elektrodialyse		
			1 nm	100 nm	10 μ m

Die Vorteile der Membranverfahren liegen dort, wo klassische Verfahren an ihre Grenzen stoßen, beispielsweise bei der Trennung von Azeotropen, Emulsionen, temperaturempfindlichen Stoffen oder dort, wo geringe Anteile einer Substanz aus einem Gemisch entfernt werden sollen. Ein Beispiel ist die Abtrennung geringer Mengen an Wasser aus Glycerol durch Pervaporation, die weniger kostenintensiv ist als thermische Verfahren [154]. Hier wird der höhere Dampfdruck des Wassers mit der verbesserten Diffusion durch spezielle Membranen verbunden.

Für die Abtrennung von Dihydroxyaceton aus dem Reaktionsgemisch kommen die Verfahren der Pervaporation (PV) und der Ultrafiltration (UF) in Frage, die hier erläutert werden sollen. Beide Verfahren haben einen ähnlichen Aufbau der Membraneinheit (Abbildung 2.13): Der Feed wird in die Membranzelle gefördert, wo sich an der Membran entsprechend des Trennmechanismus Gradienten einstellen. Die permeierende Komponente diffundiert durch die Membran und wird als Permeat abgeführt, während das Konzentrat (Retentat) auf der Feedseite verbleibt. Beide Verfahren können absatzweise (*dead-end*) oder kontinuierlich durchgeführt werden.

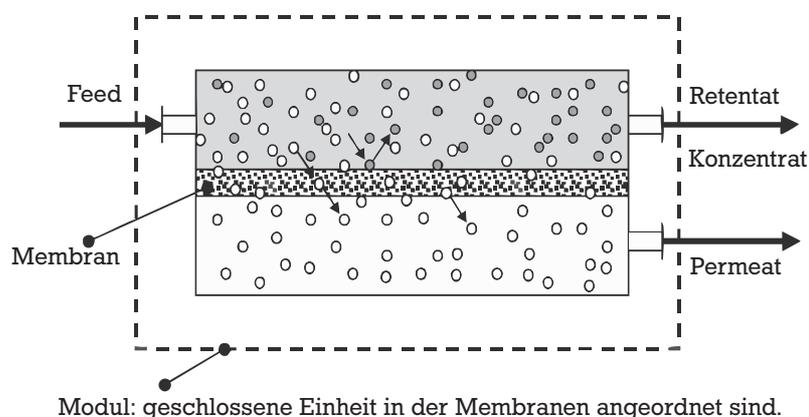


Abbildung 2.13: Schema einer Membrantrenneinheit (nach [153]).

Triebkraft der Pervaporation ist die Partialdruckdifferenz einer Komponente. Hierfür wird zwischen Feed- und Permeatseite eine Druckdifferenz angelegt, meist durch Vakuum auf der Permeatseite. Die

Trennung beruht auf der Sorption und Diffusion einer Komponente in der Membran sowie ihrer Flüchtigkeit, da das Permeat dampfförmig abgeführt wird.

Die Ultrafiltration beruht dem Namen nach auf einer Größentrennung von Komponenten mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,01 μm . Hier wird meist auf der Feedseite ein Druck von wenigen Bar angelegt und so die benötigte Druckdifferenz erzeugt. Da die Trennungsgrenze (Cut-off) im Bereich von Kilodalton liegt und damit kleine Moleküle die Membran einfach durchdringen, werden dem Feed vielfach polymere Additive (Scavenger) zugesetzt, die selektive einzelne Komponenten binden. Das Molekulargewicht der Molekül-Polymere-Addukte liegt dann über dem Cut-off.

2.6 Kinetische Modellierung chemischer Reaktionen

2.6.1 Mikrokinetik und Makrokinetik

Das Bild einer homogenen chemischen Reaktion besteht aus einer Kollision von Atomen oder Molekülen. Je nach Energie und Richtung der Stoßpartner können neue Moleküle aus dieser Reaktion hervorgehen, indem Atome oder Molekülfragmente und Elektronen übertragen werden. Bei einer heterogen katalysierten Reaktion finden chemische Reaktionen an Aktivzentren auf der (inneren und äußeren) Oberfläche von Katalysatoren statt. Hier sind Transportprozesse der eigentlichen chemischen Reaktion (Mikrokinetik) vorgelagert. Das Zusammenwirken von Mikrokinetik und Stofftransport bezeichnet man als Makrokinetik.

Gegenüber einer homogenen Reaktion müssen in einer heterogen katalysierten Reaktion also Edukte erst an das aktive Zentrum des Katalysators transportiert werden (Abbildung 2.14). Im Falle einer Gas/Flüssig/Fest-Reaktion muss zunächst das gasförmige Edukt in die Flüssigphase gelangen. Bei gegebenem Partialdruck des gasförmigen Eduktes und bei gegebener Temperatur lässt sich lediglich über die Austauschfläche eine Erhöhung des Stofftransportes erreichen. Die Austauschfläche lässt sich durch Rührung und Einleiten des Gases in die Flüssigkeit verbessern.

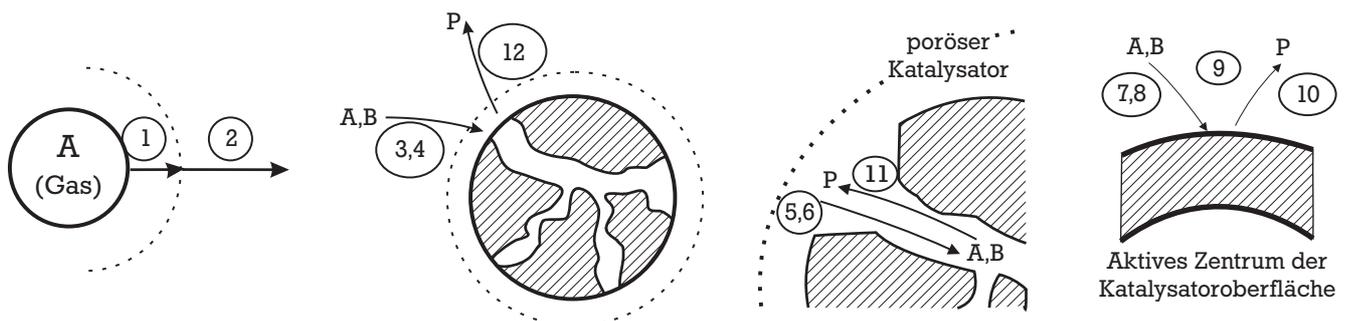


Abbildung 2.14: Modell der Makrokinetik einer Dreiphasenreaktion Gas/Flüssig/Fest. Schritte 1-6: Stofftransport der Edukte. Schritte 7-10: Mikrokinetik. Schritte 11-12: Stofftransport der Produkte [155].

Innerhalb der Reaktionslösung können Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten, die zusätzlich zu berücksichtigen sind. Bei Durchführung der Reaktion in Rührkesselreaktoren können Gradienten jedoch aufgrund der starken Durchmischung meist vernachlässigt werden.

Im nächsten Schritt müssen alle Edukte durch die laminare Grenzschicht diffundieren, die sich um einen Katalysatorpartikel ausbildet (Filmdiffusion, äußerer Stofftransport). Die Schichtdicke der lamina-

ren Grenzschicht ist in Rührkesselreaktoren meist nicht von der Rührgeschwindigkeit abhängig, da die Relativgeschwindigkeit zwischen Reaktionslösung und Katalysatorpartikel gering ist (Kapitel 5.2.1.1). Erhöhen lässt sich der Stofftransport durch die Verkleinerung der Katalysatorpartikel und eine damit erhöhte Austauschfläche [156].

Von der Katalysatoroberfläche müssen die Edukte weiter in das Porensystem des Katalysators zu den Aktivzentren gelangen (Porendiffusion, innerer Stofftransport). Die Porendiffusion lässt sich durch die Katalysatorgeometrie (Katalysatorkorngröße, Porendurchmesser) beeinflussen.

Für das gasförmige Edukt ergibt sich im stationären Zustand ein in Abbildung 2.15 dargestelltes Konzentrationsprofil von der Gasphase bis zum aktiven Zentrum. Für flüssige Edukte gilt dies bis auf den Stoffübergang Gas/Flüssig analog.

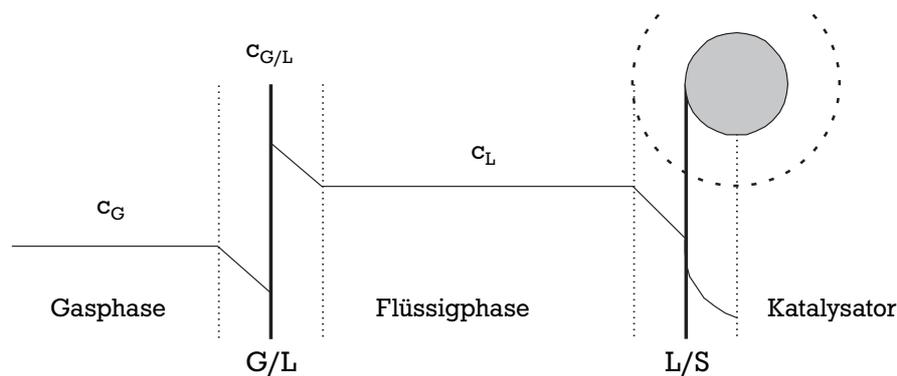


Abbildung 2.15: Konzentrationsverlauf eines gasförmigen Stoffes von der Gasphase bis zum aktiven Zentrum [88].

Die Mikrokinetik beinhaltet die drei wichtigsten Schritte einer heterogen-katalysierten Reaktion, nämlich die Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption (Schritte 7 bis 10 in Abbildung 2.14). In den Geschwindigkeitsgesetzen heterogen-katalysierter Reaktionen werden daher im Vergleich zu homogenen Reaktionen die Konzentrationen der Reaktanden durch Bedeckungsgrade ersetzt. Sie entsprechen den Oberflächenkonzentrationen der Reaktanden und können aus den Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichten der Reaktionskomponenten abgeleitet werden.

Mikrokinetische Modelle können nach dem Ansatz von LANGMUIR, HINSHELWOOD, HOUGEN und WATSON formuliert werden (LHHW-Modelle). Sie kommen ohne vollständige Formulierung der Elementarreaktionen aus und vereinfachen die mathematische Behandlung durch Annahmen (quasi-equilibrium approximation, rate-limiting step, steady-state) [157, 158]. Es ergeben sich Geschwindigkeitsgesetze, die aus einem kinetischen Term, einem Potentialterm, einem Adsorptionsterm und dem Exponenten n bestehen [118]:

$$r = \frac{\text{Kinetischer Term} \cdot \text{Potentialterm}}{\text{Adsorptionsterm}^n} \quad (2.5)$$

Der kinetische Term enthält Geschwindigkeitskonstanten sowie Adsorptionskonstanten, je nachdem welche Reaktionsschritte als geschwindigkeitsbestimmend definiert sind. Der Potentialterm beschreibt die Triebkraft der Reaktion und enthält die Konzentrationen der Stoffe sowie deren Adsorptionskonstanten. Der Adsorptionsterm beschreibt die Hemmung der Reaktion durch kompetitive Adsorption aller

Reaktionskomponenten, während der Exponent n die Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Aktivzentren angibt.

2.6.2 Stofftransportlimitierung

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der mathematischen Behandlung von Stofftransportprozesse werden zweckmäßig solche experimentellen Daten einer kinetischen Modellierung unterworfen, die nachweislich ohne Stofftransportlimitierung erhalten wurden.

Eine Möglichkeit, das vorherrschende Regime (Filmdiffusion, Porendiffusion oder kinetische Kontrolle) zu bestimmen, ist die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Temperatur über einen möglichst weiten Temperaturbereich. Das Vorliegen von Filmdiffusion ist an einer Steigung nahe Null zu erkennen, was einer scheinbaren Aktivierungsenergie von nur wenigen Kilojoule pro Mol entspricht.

Mit abnehmender Temperatur wird ein Übergangsbereich zwischen einer Limitierung durch Film- und Porendiffusion durchlaufen, wobei die Steigung der Kurve abnimmt. Herrscht Porendiffusionslimitierung, beträgt die scheinbare Aktivierungsenergie etwa der halben kinetischen Aktivierungsenergie. Bei noch geringeren Temperaturen herrscht nach einem weiteren Übergangsbereich kinetische Kontrolle, so dass die wahre kinetische Aktivierungsenergie bestimmt werden kann.

Ein eindeutiger Ausschluss von Film- und Porendiffusion ist jedoch nach dieser Methode aus mehreren Gründen nicht gewährleistet: Zunächst kann der Temperaturbereich oft nicht ausreichend weit ausgedehnt werden, so dass eine Abgrenzung der Regimes nicht deutlich ist. Die Temperaturvariation kann zum Beispiel durch experimentelle Beschränkungen limitiert sein. Zudem ist bei der Variation der Reaktionstemperatur über weite Bereiche, soweit möglich, das Auftreten weiterer Reaktionspfade oder unterschiedlicher Reaktionsmechanismen denkbar.

Zuverlässigere Aussagen bieten experimentelle Untersuchungen wie der KOROS-NOVAK-Test [159] und empirische Kriteriengleichungen, die anhand der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit und weiterer Größen wie Diffusionskoeffizienten, Katalysatorkorngröße, -porosität und -tortuosität eine Abschätzung zulassen. Genannt seien hier die Ansätze von WEISZ und PRATER [160] sowie CHAUDHARI [87, 88, 161].

Der KOROS-NOVAK-Test bietet eine experimentell einfache Methode, Stofftransportlimitierung insgesamt auszuschließen. Er basiert auf der Annahme, dass die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit stets proportional zur Zahl der Aktivzentren ist. Benötigt werden dafür Katalysatoren mit unterschiedlichen Konzentrationen an Aktivzentren, die jedoch ähnliche Dispersitäten und Porenstrukturen aufweisen müssen. Erreicht wird dies durch Mischen von Katalysatoren mit inertem Trägermaterial und anschließendes Pressen von Katalysatorpellets.

Die erhaltenen Pellets werden in der Testreaktion eingesetzt und der Logarithmus der resultierenden Anfangsreaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus des effektiven Metallgehaltes als Maß für die Konzentration an Aktivzentren aufgetragen. Ergibt sich eine Steigung (KOROS-NOVAK-Zahl) von eins, so kann eine Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden. Der Vorteil des KOROS-NOVAK-Tests liegt darin, dass

1. nur direkt messbare Größen für die Auswertung nötig sind,
2. keine Parameter wie effektive Diffusionskoeffizienten D^{eff} abgeschätzt werden müssen,

-
3. die Anwendbarkeit auch für komplexe Geschwindigkeitsgesetze gültig ist [162] und
 4. Wärmetransporteinflüsse keine Rolle spielen [163].

Mit Hilfe des WEISZ-PRATER-Kriteriums kann der interne Stofftransport in einer Katalysatorpore in Relation zur Reaktionsgeschwindigkeit bewertet werden. Es kann unter Annahme kinetischer Zeitgesetze und bestimmter Katalysatorgeometrien theoretisch abgeleitet werden. Für einfache Zeitgesetze mit einer Reaktionsordnung kleiner zwei lautet das WEISZ-PRATER-Kriterium für sphärische Katalysatorpartikel wie folgt:

$$\Phi_{WP,i} = \frac{r_i^{\text{eff}} \cdot d_p^2}{4 \cdot c_{i,s} \cdot D_i^{\text{eff}}} \leq 0,3 \quad (2.6)$$

Streng genommen gilt das Kriterium nur für isotherme und stationäre Bedingungen. Es kann jedoch auch für diskontinuierliche Versuche angewendet werden, wenn für r_i^{eff} die effektive Anfangsreaktionsgeschwindigkeit $r_{i,0}^{\text{eff}}$ verwendet wird und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktionsverlauf abnimmt ($r_{i,0}^{\text{eff}} > r_i^{\text{eff}}(t)$). Dann stellt der erhaltene WEISZ-PRATER-Parameter $\Phi_{WP,i}(t_0)$ eine Obergrenze zu Beginn der Reaktion dar. Da sowohl Sauerstoff als auch Glycerol zu den Aktivzentren diffundieren müssen, muss der WEISZ-PRATER-Parameter für beide Komponenten abgeleitet werden.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen heterogene Katalysatoren untersucht werden, mit denen die Herstellung von Dihydroxyaceton durch selektive Oxidation von Glycerol möglich ist. Die Herstellung von Dihydroxyaceton aus Glycerol durch bevorzugte Oxidation der sekundären OH-Gruppe stellt eine technische Herausforderung dar. Zum anderen ist Dihydroxyaceton eine Feinchemikalie, der ein großes Entwicklungspotential zugeschrieben wird, sofern die Herstellung in größerem Maßstab und zu günstigeren Kosten möglich ist.

Ausgehend von den Vorgaben wurden fünf Ziele definiert, die in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt sind.

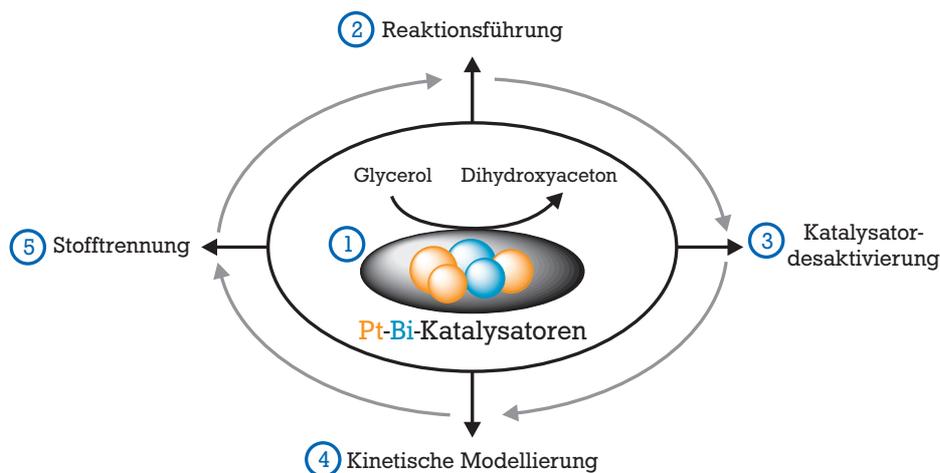


Abbildung 3.1: Zielstellung der Arbeit.

Als Ausgangspunkt werden Platin-Bismut-Katalysatoren ausgewählt, die für diese Reaktion bereits eingesetzt werden. Diese sollen selbst präpariert werden, um Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften vergleichen zu können. Mit den gewählten Präparationsmethoden müssen Katalysatoren zum einen reproduzierbar herstellbar sein, die Methoden sollen zudem auch skalierbar sein, um auch größere Katalysatorchargen herstellen zu können.

Für die Variation der Katalysatoren sollen verschiedene Trägermaterialien eingesetzt werden. Darüber hinaus sollen Katalysatoren hergestellt werden, die unterschiedliche Verhältnisse an Platin und Bismut aufweisen. Notwendig ist die Charakterisierung der präparierten Katalysatoren mit Hilfe sorptiver, spektroskopischer und mikroskopischer Methoden.

Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen und deren Optimierung bei der Glyceroloxidation. Dazu zählt die Variation der Parameter Temperatur, pH-Wert, Glycerolkonzentration, Katalysator/Glycerol-Verhältnis und Rührgeschwindigkeit, aber auch die erstmalige Untersuchung der Reaktionsführung in einem kontinuierlichen Trickle-Bed-Reaktor.

Auf Grundlage geeigneter Katalysatoren und unter optimalen Reaktionsbedingungen sind die Einflussgrößen auf die literaturbekannte Katalysator-desaktivierung zu untersuchen. Die Ursachen wurden speziell für die Glyceroloxidation in der Literatur bisher nur unzureichend beschrieben und nicht quantitativ erfaßt.

Erkenntnisse der Reaktionsführung und der Katalysator-desaktivierung sollen mit der Entwicklung kinetischer Modelle untermauert werden. Zweckmäßigerweise sind die experimentellen Daten frei von

Stofftransportlimitierung, um die kinetischen Modelle einfach zu halten. Die Ergebnisse der Modellierung sollen validiert werden und dazu genutzt werden, um Anregungen zur Maximierung der Dihydroxyacetonausbeute zu geben.

Zuletzt bedarf es der Entwicklung von Strategien für die Stofftrennung des in der Reaktion erhaltenen Gemisches. Diese ist bislang zum einen nur wenig untersucht, aber auf Grundlage der Literatur als schwierig zu bewerten.

4 Experimenteller Teil

4.1 Katalysatorpräparation

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle bimetallischen Platin-Bismut-Katalysatoren durch Co-Imprägnierung nach GALLEZOT [128] oder KIMURA [77] hergestellt. Beide Methoden unterscheiden sich lediglich in den verwendeten Reduktionsmitteln Formaldehyd respektive Natriumborhydrid.

Als Trägermaterialien wurden eine Vielzahl von Aktivkohlen und sowie das Farbruß Black Pearls 2000 der Firma CABOT eingesetzt. Die folgenden Vorschriften sind für die Präparation auf 5 Gramm Trägermaterial berechnet. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien findet sich in Anhang A ebenso wie eine Liste der präparierten Katalysatoren (Tabelle A.4). Die Trägermaterialien sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Wurden Katalysatoren thermisch nachbehandelt, so geschah dies immer zusätzlich zur Reduktion mit Formaldehyd beziehungsweise Natriumborhydrid. Dabei wurde die Probe mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf die gewünschte Temperatur gebracht und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der Gasstrom betrug stets $25 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Koimpägnierung nach GALLEZOT

5 g Träger wurden im Becherglas für 15 Minuten in 133 mL Wasser im Ultraschallbad suspendiert. Die Metallvorläufer wurden in 20 mL HCl ($1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gelöst und innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zu der Trägersuspension getropft. Nach 5 Stunden Rühren wurden 25 mL Formaldehydlösung (20 %) und 11 mL Kaliumhydroxid-Lösung (40 %) zugetropft. Es wurde 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wurde der Katalysator abgesaugt, mit destilliertem Wasser Chloridionen-frei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Koimpägnierung nach KIMURA

5 g Träger wurden im Becherglas zwei Tage in 125 mL destilliertem Wasser eingeweicht und vor der Präparation 15 Minuten im Ultraschallbad suspendiert. Die Metallvorläufer wurden in 15 mL Salzsäure ($1,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gelöst und innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zu der Trägersuspension getropft. Nach 5 Stunden Rühren wurde der pH-Wert mit mindestens 4,5 g Natronlauge (20 %) auf 11 eingestellt und anschließend 1,4 g Natriumborhydrid-Lösung (12 % in 40%iger Natronlauge) zugetropft. Es wurde 30 min nachgerührt. Der Katalysator wurde abgesaugt, mit destilliertem Wasser Chloridionen-frei gewaschen und an der Luft getrocknet.

4.2 Katalysatorcharakterisierung

Zur Bestimmung der Metallgehalte auf den Katalysatoren wurden ICP-OES-Untersuchungen am LEIBNIZ-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock durchgeführt. Die Proben wurden in einem Mikrowellenaufschlusssystem MDS 2000 (CEM) in einem Gemisch aus HNO_3 und HF aufgeschlossen und in einem Spektrometer Optima 3000 XL der Firma PERKIN ELMER untersucht.

ICP-OES-Untersuchungen der flüssigen Reaktionsproben wurden am Fachbereich Materialwissenschaften der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ENSINGER durchgeführt. Hier stand ein *Optima 3000*-Spektrometer (PERKIN ELMER) zur Verfügung.

Mit XRD wurden Katalysatoren in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. ALBERT am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt an einem Diffraktometer *Stadi P* (STOE) untersucht. Dabei wurden Mo-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 154,056$ pm), ein Germanium-(111)-Monochromator und ein positionssensitiver Detektor (PSD) verwendet. Die Diffraktogramme wurden in einem 2θ -Bereich von Null bis 140° in Transmissionsgeometrie bei einer Auflösung von $0,2^\circ$ aufgenommen.

Ebenfalls am LEIBNIZ-Institut für Katalyse e. V. wurden XPS-Untersuchungen durchgeführt. Verwendet wurde ein *ESCALAB 220 iXL*-Spektrometer (VG SCIENTIFIC) mit einer Mg K α -Röntgenquelle (1253,6 eV).

Die spezifische Oberfläche und die Poreneigenschaften der Katalysatorträger wurden mittels N₂-Physisorption an einem Hochleistungs-Sorptionsautomaten QUANTACHROME *Autosorb 3b* untersucht. Dazu wurde die Katalysatorprobe eingewogen, evakuiert und 20 h bei 150°C ausgeheizt. Nach einer erneuten Wägung wurde die Messung durchgeführt. Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode (nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER) bestimmt und Porenradius sowie Porenvolumen nach der BJH-Methode (nach BARRETT, JOYNER und HALENDA).

Für die Bestimmung der Partikelgrößen stand ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop vom Typ *CM20 Ultra Twin* der Firma PHILIPS zur Verfügung. Die Proben wurden fein gemörsert, in wasserfreiem Methanol suspendiert und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Aus der überstehenden Lösung wurden wenige Tropfen auf ein Kupfernetz aufgebracht und auf einem Probenhalter in das Mikroskop eingebaut.

Zur Messung der Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid stand ein Puls-Chemisorptionsgerät *TPDRO 1100* von POROTEC zur Verfügung. Zunächst wurde die Katalysatorprobe im Wasserstoffstrom ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) mit einer Heizrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 350°C aufgeheizt und für drei Stunden bei 350°C reduziert. Anschließend wurde die Probe ebenfalls bei 350°C im Argonstrom ausgeheizt und abgekühlt. Die Messung wurde bei Raumtemperatur mit Pulsvolumina von $250\ \mu\text{L}$ durchgeführt.

Die Dispersität und die mittlere Partikelgröße wurden unter Annahme sphärischer Partikel nach Gleichung 4.1 und 4.2 aus der chemisorbierten Stoffmenge des Sondenmoleküls, n_{ads} , bestimmt. Das Volumen eines Platinatoms im Bulk, v_m , und die Fläche eines Platinatoms auf der Oberfläche, a_m , sind der Literatur entnommen [164, Seite 741]:

$$D = \frac{\tilde{n}_{ads} \cdot M_{Me}}{w_{Me}} \quad (4.1)$$

$$d_{VA} = \frac{6 \cdot v_m}{D \cdot a_m} \quad \text{mit } v_m = 15,1 \text{ \AA}^3 \text{ und } a_m = 8,1 \text{ \AA}^2 \quad (4.2)$$

4.3 Apparaturen und Versuchsdurchführung

4.3.1 Diskontinuierliche Oxidationsversuche

Die diskontinuierlichen Versuche wurden in einem doppelwandigen Glasreaktor (Abbildung 4.1) durchgeführt. Dieser ist mit drei vertikalen Strömungsbrechern und einem kugellagergedichteten Edelstahlblattrührer ausgestattet und bietet die Möglichkeit, weitere Einbauten (Gaseinlaß mit Glasfritte, Probenahmestutzen, Glaskühler, pH-Elektrode und Flüssigkeitszulauf) anzubringen.

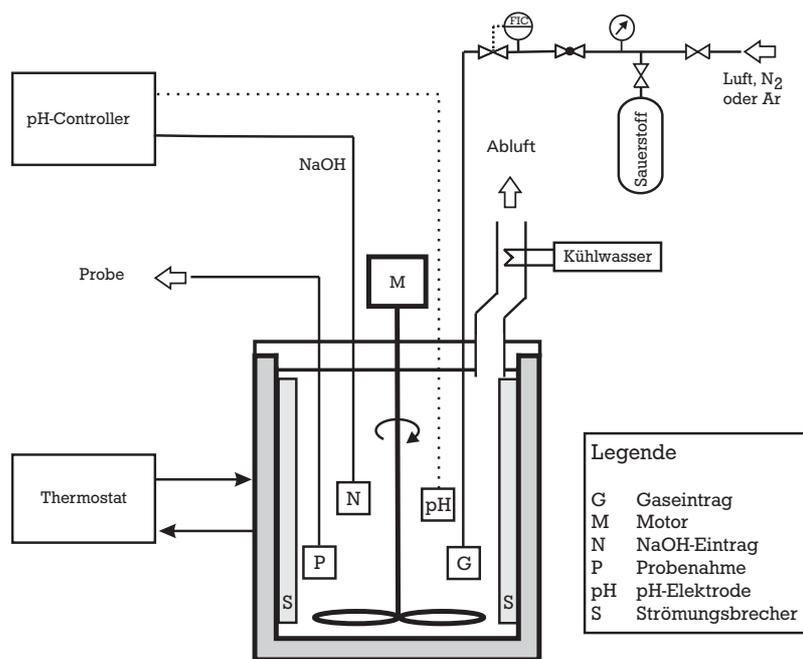


Abbildung 4.1: Glasreaktor.

Die Temperaturregelung des Reaktors geschieht über einen Thermostaten mit Wasser als Wärmeträger, das durch den Mantel des Reaktors zirkuliert. Zur Abkühlung des Reaktors nach Versuche ist der Thermostat mit einem sekundären Kühlwasserkreislauf verbunden, so dass der Wärmeträger bis auf etwa 15 °C abgekühlt werden kann.

Die Gasversorgung mit Sauerstoff, Luft, Stickstoff oder Argon wird durch einen Massendurchflussregler (MFC) geregelt und das Gas durch den Gaseinlaß mit Glasfritte direkt in die Lösung geleitet.

Zur außerordentlich wichtigen Regelung und Messung des pH-Wertes wurden ein Titrator *Titrino* 718 und eine *Unitrode* mit integriertem Pt1000-Widerstandsthermometer der Firma METROHM verwendet. Dieser Titrator bietet eine Methode zur Stabilisierung des pH-Wertes bei gleichzeitiger Aufzeichnung von pH-Wert, dosiertem Volumen und Temperatur. Da im Laufe der Reaktion die als Nebenprodukte entstehenden organischen Säuren den pH-Wert der Reaktionslösung absenkten, wurde dieser durch Zugabe von Natronlauge (zwischen 1 mol·L⁻¹ und 5 mol·L⁻¹) konstant gehalten.

Zu Beginn eines Versuches wurde zunächst die abgemessene Glycerollösung im Reaktor unter leichtem Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wurde der abgewogene Katalysator im Reaktionsgemisch suspendiert und der pH-Wert mit Hilfe von Schwefelsäure (1 mol·L⁻¹) oder Natronlauge (1 mol·L⁻¹) auf den entsprechenden Anfangswert eingestellt. Nach Entnahme der Einbauprobe wurde die

Gasversorgung aktiviert und damit die Reaktion gestartet. Alle Versuche — sofern nicht anders beschrieben — wurden mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben des Reaktionsgemisches ($500\ \mu\text{L}$) entnommen und mit Hilfe der HPLC analysiert.

Nach Ende der Reaktion wurde der Reaktorinhalt zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Volumen des Reaktionsgemisches nach Abfiltrieren des Katalysators abgemessen und der Reaktor gereinigt.

4.3.2 Kontinuierliche Oxidationsversuche

Die kontinuierlichen Versuche wurden in einem kommerziellen Trickle-Bed-Laborreaktor (TBR) der Firma VINCI TECHNOLOGIES SA (Nanterre, Frankreich) durchgeführt (Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Trickle-Bed-Reaktor.

Der computergesteuerte Reaktor ist mit je einem Produkt- und Edukttank ausgestattet, deren Masse durch Waagen an die Prozesssteuerung übermittelt werden. Der flüssige Eduktstrom wird durch eine HPLC-Pumpe (maximaler Förderstrom $10\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) gefördert. Zwei unterschiedliche Gase können über MFCs dosiert werden. Alle Rohrleitungen zum Reaktor sind bis $200\ ^\circ\text{C}$ beheizbar, der Reaktor selbst bis

500 °C. Hinter dem Reaktor befindet sich ein Phasenseparator zur Trennung von Gas- und Flüssigphase. Der Prozeßdruck von maximal 150 bar wird durch zwei Regelventile (für Gas- und Flüssigphase) hinter dem Phasenseparator geregelt.

Der Reaktor selbst besitzt ein Volumen von etwa 85 mL, jedoch wurden nur 40 mL Katalysator in den Reaktor gefüllt und mit Glaswolle (*Alsitra 1200*, RATH GMBH) in der Mitte des Reaktors positioniert. In regelmäßigen Abständen wurden Reaktionsproben (2 mL) entnommen und in der HPLC analysiert. Da eine Regelung des pH-Wertes im TBR apparativ nicht möglich ist, wurden im Rahmen der Probenahme der pH-Wert der Edukt- und der Produktlösung gemessen. Durch Einstellung des pH-Wertes der Eduktlösung mit Natronlauge und Schwefelsäure wurde ein verändertes pH-Niveau erreicht.

Die Gas- und Flüssigkeitströme können im Gleichstrom von oben nach unten (*cocurrent downflow*) oder von unten nach oben (*cocurrent upflow*) geführt werden, ein Gegenstrombetrieb ist apparativ jedoch nicht möglich (vergleiche Kapitel 2.3).

4.4 HPLC-Analytik

4.4.1 Bedingungen

Zur Analytik der Reaktionsproben wurden 50 μL Probelösung mit 1450 μL H_2SO_4 ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) verdünnt. Die so bereiteten Proben wurden in einem HPLC-Gerät *HP 1100* der Firma AGILENT TECHNOLOGIES analysiert, welches mit quaternärer Pumpe, Autosampler, Säulenofen, RI- sowie DAD-Detektor ausgestattet ist.

Zur Trennung des Reaktionsgemisches wurde eine starke Kationenaustauschersäule (*Aminex HPX-87 H*, 300 mm x 7,5 mm) der Firma BIORAD mit entsprechender Vorsäule eingesetzt. Die Analysezeit betrug 27 Minuten, das Injektionsvolumen 10 μL , die Temperatur 60 °C und der Volumenstrom des Eluenten ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , isokratisch) $0,5 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Abbildung 4.3 zeigt ein Beispielchromatogramm des RI- und des UV-Detektors mit einer Zuordnung der Substanzen zu den entsprechenden Retentionszeiten.

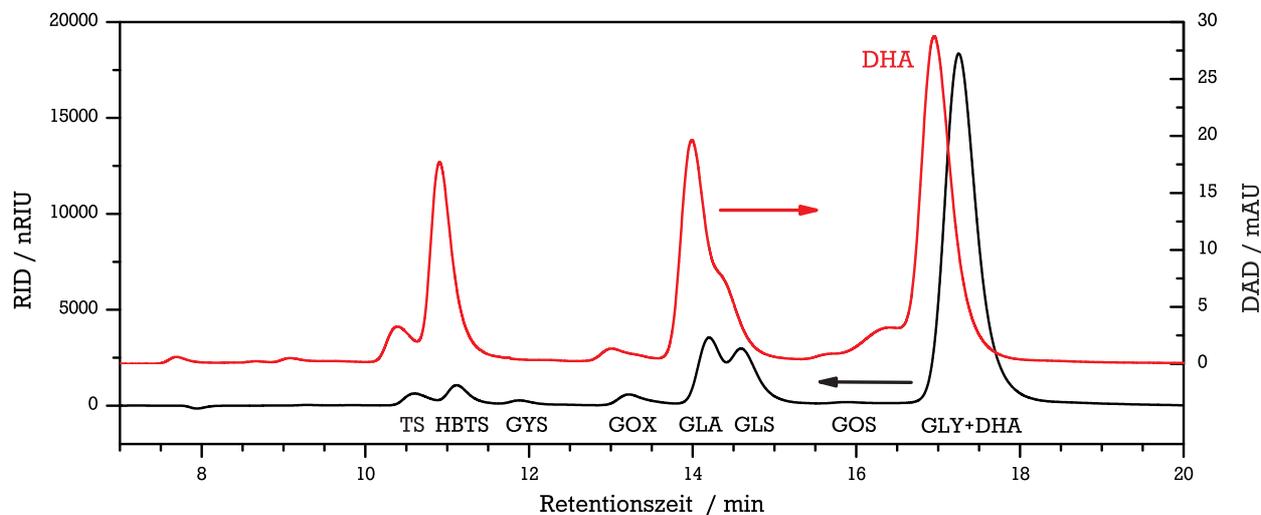


Abbildung 4.3: Beispielchromatogramm einer Reaktionslösung der Glyceroloxidation. Rot: UV-Signale. Schwarz: RI-Signale.

Die Nutzung zweier Detektorsysteme ist nötig, da die chromatographische Trennung von Dihydroxyaceton und Glycerol schwierig ist und die Signale sich überlagern. Da Glycerol im Gegensatz zu Dihydroxyaceton allerdings nicht UV-aktiv ist, kann Dihydroxyaceton im UV-Detektor selektiv nachgewiesen werden. Der Nachteil der Überlagerung von Glycerol und Dihydroxyaceton unter den gewählten Trennbedingungen wurde jedoch bewusst in Kauf genommen, da alle weiteren Reaktionsprodukte gut getrennt wurden und so durch die RI-Detektion bestimmt werden können.

4.4.2 Umsatz- und Selektivitätsberechnung

Mit Ausnahme der Glycerol- und der Dihydroxyacetonkonzentration wurden sämtliche Konzentrationen der Komponenten i über das RI-Chromatogramm gemäß der Gleichung 4.3 bestimmt:

$$c_{i,RI} = \frac{A_{i,RI}}{B_{i,RI} \cdot M_i} \cdot v_i \quad (4.3)$$

Dabei ist $A_{i,RI}$ die Peakfläche des detektierten Signals, $B_{i,RI}$ der Kalibrierfaktor für den RI-Detektor, M_i die Molare Masse und v_i der Verdünnungsfaktor. Die Konzentrationen werden so in der Einheit $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ erhalten. Die verwendeten Kalibrierfaktoren sind in Tabelle A.3 im Anhang aufgelistet.

Aufgrund der Überlagerung von Dihydroxyaceton und Glycerol im RI-Detektor wurde zunächst die DHA-Konzentration über das UV-Signal bei einer Wellenlänge von 210 nm nach Gleichung 4.4 berechnet, wobei $B_{DHA,UV}$ der Kalibrierfaktor von Dihydroxyaceton für den UV-Detektor ist.

$$c_{DHA,UV} = \frac{A_{DHA,UV}}{B_{DHA,UV} \cdot M_{DHA}} \cdot v_i \quad (4.4)$$

Daraus ließ sich die theoretische Fläche des DHA-Signals im RI-Chromatogramm ableiten:

$$A_{DHA,RI} = c_{DHA,UV} \cdot B_{DHA,RI} \cdot \frac{M_{DHA}}{v_i} \quad (4.5)$$

Die Glycerolkonzentration ergibt sich über die Differenz der Gesamtfläche ($A_{GLY+DHA,RI}$) und der DHA-Teilfläche ($A_{DHA,RI}$) im RI-Chromatogramm gemäß Gleichung 4.6:

$$c_{GLY,RI} = \frac{A_{GLY+DHA,RI} - A_{DHA,RI}}{B_{GLY,RI} \cdot M_{GLY}} \cdot v_i \quad (4.6)$$

Bei Kenntnis des aktuellen Volumens können die Konzentrationen in Stoffmengen umgerechnet werden:

$$n_i(t) = c_i(t) \cdot V_{ges}(t) \quad \text{mit } V_{ges}(t) = V_{Rkt}(t) + V_{NaOH}(t) - V_{Probe}(t) - V_{Gas}(t) \quad (4.7)$$

Der Term $V_{Rkt}(t)$ ist nur bei $t = 0$ exakt bekannt. Zu diesem Zeitpunkt entspricht er dem vorgegebenen Anfangsvolumen $V_{ges}(t_0)$. Die zugegebene Menge an Natronlauge $V_{NaOH}(t)$ und die entnommenen Probenvolumina $V_{Probe}(t)$ sind ebenfalls bekannt. Der Verlust an Wasser durch Verdampfen $V_{Gas}(t)$ wur-

de so abgeschätzt, dass das am Ende der Reaktion gemessene Reaktionsvolumen mit dem berechneten Reaktionsvolumen übereinstimmte.

Sind die Stoffmengen bekannt, so können der Umsatz (Gl. 4.8) sowie die Selektivitäten (Gl. 4.9) berechnet werden:

$$X_{GLY}(t) = \frac{n_{GLY}(t_0) - n_{GLY}(t)}{n_{GLY}(t_0)} \cdot 100 \% \quad (4.8)$$

$$S_i(t) = \frac{n_i(t) - n_i(t_0)}{n_{GLY}(t_0) - n_{GLY}(t)} \cdot 100 \% \quad (4.9)$$

Im Regelfall lag die Stoffmengenbilanz der durchgeführten Versuchen bei $\sim(100 \pm 7) \%$. Die Abweichungen beruhen zumeist auf Fehlern bei den Probenvorbereitung, so dass der Verdünnungsfaktor von 30 abweicht. Dieser Verdünnungsfaktor wurde angepasst, um die Stoffmengenbilanz zu schließen, es sei denn, systematische Fehler waren erkennbar. Diese systematischen Fehler äußerten sich in einer kontinuierlich abnehmenden Stoffmengenbilanz. In diesen Fällen wurde die Selektivität nach der *100 %-Methode* berechnet.

Abweichungen in der Stoffmengenbilanz können sich beispielsweise ergeben, wenn

- Edukt oder Produkte am Katalysator ohne weitere Reaktion adsorbieren. Die gemessene Konzentration des Stoffes in der Lösung entspricht nicht der realen Gesamtmenge.
- ein Reaktionsprodukt nicht identifiziert (z. B. unbekanntes Nebenprodukt) oder quantifiziert (z. B. gasförmige Reaktionsprodukte) werden kann.
- Reaktionsprodukte nach einer unbekanntem Stöchiometrie gebildet werden, die nicht 1 zu 1 ist (Bildung von Oligo-/Polymeren oder Zersetzung in nicht quantifizierbare Produkte).

4.5 Kinetische Modellierung mit *PRESTO-KINETICS*

Die kinetische Modellierung wurde mit dem Softwarepaket *PRESTO-KINETICS* (COMPUTING IN TECHNOLOGY) durchgeführt. Es beinhaltet Solveralgorithmen zur Lösung ordentlicher und partieller Differentialgleichungen als auch Algorithmen zur Parameterschätzung. Eine graphische Benutzeroberfläche bindet beide notwendigen Bausteine ein und ermöglicht eine speziell für chemische Reaktionen angepasste Dateneingabe und Modellerstellung. Näheres ist der Literatur zu entnehmen [165, 166].

Zur Anpassung der Modelle wurden Versuche unter stofftransportfreien Bedingungen ausgewählt. Während der Modellentwicklung wurden zur Parameterschätzung nur die Konzentrationsprofile eines einzelnen Versuches (VG-157) angepasst. Für das Modell M3 (Kapitel 5.6.5) wurde eine umfassendere Parameterschätzung unter Einbeziehung mehrerer Versuche (Variation der Temperatur und der Glycerolkonzentration) durchgeführt. Der pH-Wert wurde bei allen Versuchen konstant gehalten und eine mögliche Abhängigkeit nicht in das Modell aufgenommen.

Als Güteparameter für die Qualität der Modellierung wurde die statistische Größe des relativen Gesamtresiduums r_{rel} herangezogen [166]. Das relative Residuum r_{rel} wird berechnet aus der Differenz zwischen gemessener, $m_{i,j}$, und berechneter, $s_{i,j}$, Konzentration, normiert mit einem Wichtungsfaktor $w_{i,j}$

(Gleichung 4.10). Die Indizes i und j stehen hier für Messpunkte („Proben“, $i = 1 \dots k$) beziehungsweise die Komponenten ($j = 1 \dots l$).

$$r_{rel} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l \epsilon_{i,j}^2} \quad (4.10)$$

$$\text{mit } N = \sum_{j=1}^l k, \quad \epsilon_{i,j} = \frac{(m_{i,j} - s_{i,j})}{w_{i,j}}, \quad w_{i,j} = \max(f_s, m_{i,j}) > 0$$

Der Wichtungsfaktor entspricht entweder der gemessenen Konzentration selbst oder einem Skalierungsfaktor (f_s), der größer ist als die Konzentration. Ein Skalierungsfaktor größer der gemessenen Konzentration kann nützlich sein, wenn sehr kleine Konzentrationswerte aufgrund großer relativer Schwankungen (z. B. resultierend aus der Analytik) den normierten residualen Fehler $\epsilon_{i,j}$ sehr stark verfälschen würden. Die Größe N gibt die Summe aller Datenpunkte an.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Katalysatorcharakterisierung

5.1.1 Optische Emissionsspektroskopie

Zunächst wurden die Metallgehalte der nach den Methoden von KIMURA und GALLEZOT präparierten Platin-Bismut-Katalysatoren untersucht, um diese beiden Methoden hinsichtlich der Einstellbarkeit der Metallgehalte zu vergleichen (Tabelle 5.1). Diese ist eine Grundvoraussetzung für die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit von Katalysatorchargen untereinander.

Tabelle 5.1: Metallgehalte bestimmt durch ICP-OES. Angegeben sind die berechneten (theoretischen) und die durch ICP-OES experimentell bestimmten Metallgehalte (in Gew.%), eine relative Abweichung zwischen berechneten und bestimmten Metallgehalten (in %) sowie der Anteil von Bismut am Gesamtmetallgehalt (in Mol-%).

Probe	Berechnet		experimentell		Abweichung		Anteil Bi / Mol-%
	Pt	Bi	Pt	Bi	Pt	Bi	
1 Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	5,00	1,00	2,41	0,45	52 %	55 %	83 %
2 Pt5.0/FK2.FO.033	5,00	—	2,33	—	53 %	—	—
3 Pt5.0Bi0.6/FK2.FO.022	5,00	0,60	5,08	0,58	2 %	3 %	10 %
4 Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023	5,00	1,34	4,98	1,24	0 %	7 %	19 %
5 Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025	5,00	1,78	5,15	1,79	3 %	1 %	25 %
6 Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	5,00	5,36	4,67	5,76	7 %	7 %	54 %
7 Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024	5,00	16,08	5,36	17,20	7 %	7 %	75 %
8 Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.051	5,00	5,36	4,75	5,06	5 %	6 %	50 %
9 Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	5,00	5,36	4,96	5,14	1 %	4 %	49 %
10 Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	5,00	5,36	4,86	5,13	3 %	4 %	50 %
11 Pt5.0Bi5.36/BRFO.052.VG157	5,00	5,36	2,09	2,09	58 %	61 %	48 %
12 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.045	5,00	5,36	4,75	4,75	5 %	11 %	48 %
13 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.045.VT02	5,00	5,36	4,10	2,45	18 %	54 %	36 %
14 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.045.VT03	5,00	5,36	3,45	1,50	31 %	72 %	29 %
15 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048	5,00	5,36	2,56	2,74	49 %	49 %	50 %
16 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048.L1	5,00	5,36	4,51	4,37	10 %	19 %	47 %
17 Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048.R300.L1	5,00	5,36	5,61	6,81	12 %	27 %	53 %

Bei einem nach KIMURA präparierten Katalysator (Eintrag 1) wurden große Abweichungen zwischen dem theoretischen und dem experimentell bestimmten Metallgehalt an Platin und Bismut festgestellt (relative Abweichung von 52 beziehungsweise 55 %). Eine gute Übereinstimmung zeigten eine Reihe nach GALLEZOT präparierter Katalysatoren (Einträge 2 bis 10), deren relative Abweichung unter 7 % lagen. Dies spricht insgesamt für eine reproduzierbare Präparationsmethode, durch die sich Metallgehalte äußerst genau einstellen lassen.

Begründen lässt sich der Vorteil der guten Einstellbarkeit der Metallgehalte mit der Reaktivität der Reduktionsmittel Formaldehyd und Natriumborhydrid. Es wurde bei der Präparation nach KIMURA beobachtet, dass sich das Natriumborhydrid bei Zugabe sehr schnell zersetzte und dementsprechend keine homogene Reduktion erfolgte. Die Zugabe des Natriumborhydrid ist bereits bei der Präparation kleiner Katalysatorchargen kritisch und bedarf einer sehr feinen Einstellung des pH-Wertes um 11 bis 12, um die Zersetzung des Natriumborhydrids kontrollierter ablaufen zu lassen. Demgegenüber zeigt die Reduktion mit Formaldehyd keine derartigen Probleme und ließ sich auch bei der Präparation großer Katalysatorchargen (30 g) anwenden.

5.1.2 Röntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der Kristallstrukturen der Platin- und Bismut-Kristallite sowie zur Bestimmung mittlerer Kristallitgrößen über die SCHERRER-Gleichung wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt. Die Diffraktogramme finden sich im Anhang (Abbildung A.1), eine Zusammenfassung in Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der XRD-Untersuchungen.

Katalysator	Kristallitgröße / nm	Platin	Bismut
Pt5.0/FK2.FO.033	—	ra	—
Pt5.0Bi0.6/FK2.FO.022	10	Pt ⁰	ra
Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023	10	Pt ⁰	ra
Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025	11	Pt ⁰	Bismutit
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	8 — 9	Pt ⁰	Bismutit
Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024	—	Pt ⁰	Bismutit
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350	—	Pt ⁰	β -Bi ₂ O ₃
Pt5.0Bi5.36/BPFO.052	—	Pt ⁰	Bismutit
Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157	—	Pt ⁰	nicht bestimmbar

ra = röntgenamorph.

Allen untersuchten Katalysatoren ist gemein, dass die Reflexe trotz eines Metallgehaltes an Platin von 5 Gew.-% und eines Gehaltes an Bismut von bis zu 16 Gew.-% nur geringe Intensitäten zeigen. Daher ist zu vermuten, dass ein großer Teil beider Metalle röntgenamorph vorliegt. Eine andere Begründung für die geringe Intensität, nämlich Kristallitgrößen unter 2 nm und daraus resultierende Peakverbreiterungen bis hin zum Verschwinden des Peaks, ist unwahrscheinlich, da zusätzliche Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Kapitel 5.1.5) und Chemisorption (Kapitel 5.1.6) Partikelgrößen größer 5 nm ergaben.

In allen Katalysatoren, die Platinreflexe zeigen, liegt Platin im Bulk als metallisches Platin vor. Dies spricht dafür, dass die Reduktion mit Formaldehyd während der Präparation vollständig verläuft. Bismut liegt in unbehandelten Katalysatoren als basisches Oxid-Carbonat Bismutit, Bi₂O₂CO₃, vor, wobei das Carbonat durch Oxidation des Formaldehyds gebildet werden kann.

Reduziert man einen vorher unbehandelten Katalysator im Wasserstoffstrom bei 350 °C, wird Bismutit in tetragonales β -Bismutoxid, β -Bi₂O₃, überführt. Diese metastabile Modifikation entsteht im Allgemeinen durch schnelles Abkühlen einer Bi₂O₃-Schmelze (Smp. 825 °C), kann jedoch auch neben α -Bi₂O₃ bei der Zersetzung aus Bismutit entstehen [167].

Nach der Behandlung unter Wasserstoff bei 480 °C wurde mit XRD kein Bismut mehr gefunden. Dafür sind mehrere Erklärungen denkbar: Durch die Temperaturbehandlung können sich Oberflächenstrukturen mit dispersen kleinen Bismutkristalliten ausbilden, die röntgenamorph sind. Auch die Desorption von Bismut bei dieser Temperatur ist möglich [134], wie PAFFETT et al. für Bismut auf Pt(111)-Oberflächen herausfanden.

Am Beispiel des Katalysators Pt5.0Bi5.36/BPFO.052 wurde die Veränderung des Katalysators durch die Reaktion untersucht. Dieser enthält nach der Präparation metallisches Platin und Bismutit. Nach dem Einsatz in der Glyceroloxidation kann auf dem Katalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157 metallisches Platin nachgewiesen werden. Es lässt sich jedoch keine Bismutverbindung eindeutig nachweisen, stattdessen werden unbekannte Reflexe beobachtet.

Für die Proben, deren Diffraktogramme geeignet waren, wurde eine mittlere Kristallitgröße nach der SCHERRER-Gleichung berechnet. Die ermittelten Kristallitgrößen von 8 nm bis 10 nm stehen in Einklang mit Ergebnissen, die durch TEM (Kapitel 5.1.5) und Chemisorption (Kapitel 5.1.6) erhalten wurden.

5.1.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Um den Einfluss der Reaktion auf die Oberflächenzusammensetzung der Katalysatoren zu ermitteln, wurden ein frischer Platin-Bismut-Katalysator (Pt5.0Bi5.36/BPFO.052) und ein Ausbaukatalysator (Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157) mittels XPS untersucht. Die XPS-Spektren sind im Anhang gezeigt (Abbildung A.3), eine Zusammenfassung der Ergebnisse in den Tabellen 5.3 und 5.4.

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche nach Elementen gemäß XPS für einen frischen und einen eingesetzten Katalysator. Angegeben sind die Energieniveaus der Elemente und deren Anteil in Mol-%.

Element	Pt5.0Bi5.36/BPFO.052 / Mol-%	Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157 / Mol-%
Bi 4f	0,12	0,10
Pt 4f	0,07	0,10
C 1s	85,65	81,47
O 1s	14,16	18,30
Bi/Pt ^a	1,77	0,99

^a Stoffmengenverhältnis von Bismut zu Platin in mol·mol⁻¹.

Interessant ist das Stoffmengenverhältnis von Bismut zu Platin, Bi/Pt, das für den frischen Katalysator 1,77 und für den eingesetzten Katalysator 0,99 beträgt. Demnach sind nach der Reaktion weniger Bismutatome auf der Oberfläche vorhanden als vor der Reaktion. Erklärbar ist dies durch Migration von Platin an die Oberfläche oder durch die Migration von Bismut in die Metallpartikel oder auf den Trä-

ger. Andererseits ist auch ein Bismutverlust ins Reaktionsmedium denkbar (Leaching), wodurch bedeckte Platinatome freigelegt werden.

Tabelle 5.4: Durch XPS bestimmte Elementspezies.

Spezies	Niveau	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052		Pt5.0Bi5.36/BRFO.052.VG157		Spezies	
		BE / eV	Anteil ^a / Mol-%	BE / eV	Anteil ^a / Mol-%		
Pt4f	7/2	72,2	100	PtO _x	72,2	100	PtO _x
	5/2	75,5			75,6		
I Bi4f	7/2	160,1	100	Bi ₂ O ₃ oder	161,7	90	Bi ₂ O ₃
	5/2	165,5		Bi ₂ O ₂ CO ₃	167,1		
II Bi4f	7/2				158,0	10	Bi ⁰
	5/2				163,4		

^a Anteil der verschiedenen Spezies an der Gesamtmenge eines Elementes.

Die Bindungsenergie (BE) für das Pt 4f_{7/2}-Niveau von 72,2 eV spricht für eine PtO-Schicht sowohl auf dem frischen als auch auf dem eingesetzten Katalysator (Literatur 72,4 eV, [168]). Das Vorliegen von metallischem Platin innerhalb der Partikel, wie durch XRD gezeigt wurde, spricht dafür, dass das Platin während der Präparation zwar vollständig reduziert wird, die Oberfläche jedoch durch Sauerstoff oder adsorbierte Produkte oxidiert werden kann [169].

Eine Übersicht über mögliche Bismutspezies gibt Tabelle 5.5. Bismut liegt nach der Präparation laut XRD als Bi₂O₂(CO₃) vor. Die Ergebnisse der XPS-Messungen lassen anhand der Bindungsenergie für das Bi 4f_{7/2}-Niveau von 160,1 eV eine dreiwertige Bismutspezies vermuten, die jedoch eine geringere Bindungsenergie als Bi₂O₃ aufweist.

Tabelle 5.5: Literaturwerte für die Bindungsenergien des Bi 4f_{7/2}-Niveaus in verschiedenen Bismut-Spezies.

BE / eV	Spezies	Literatur
156,9 — 157,1	Metallisches Bismut	[170]
157,1	Legierung PtBi	[171]
157,4	Bi _{upd} -Schicht ^a	[172]
157,4	Adsorbiertes Bismut mit Kohlenhydraten-Liganden	[172]
157,6	Bi ⁰ mit partiellem Elektronentransfer von Bismut zu Platin	[173]
158,7	Durch Luft oxidierte Bi _{upd} -Schicht oder Bi auf einer Bi _{upd} -Schicht	[172]
161,5	Bi ₂ O ₃	[168]

^a upd underpotential deposited, elektrochemisch abgeschiedenes Bismut auf Platin.

Nach der Reaktion lassen sich zwei Spezies deutlich unterscheiden: Die mit 90 Mol-% überwiegende Spezies mit einer Bindungsenergie von 161,7 eV stimmt mit Literaturwerten für Bi₂O₃ überein, die in geringerem Maße vorhandene Spezies (10 Mol-%) weist eine Bindungsenergie von 158,0 eV auf. Damit liegt die Bindungsenergie deutlich näher an metallischem Bismut (156,9 — 157,1 eV), möglicherweise unter Einfluss von Reaktionsprodukten oder partieller Legierungsbildung (157,1 eV).

Die partielle Reduktion des zunächst vorliegenden Bismutits in Richtung metallischen Bismuts im Laufe der Reaktion deckt sich mit Beobachtungen von KERESSZEGI et al. Sie konnten bei der Oxidation von 1-Phenylethanol an Pd-Bi-Katalysatoren auf Alumimumoxid mit Hilfe der *in situ*-EXAFS zeigen, dass die Reduktion beider Metalle mit Wasserstoff bei Raumtemperatur zumindest teilweise möglich ist [144, 148]. Bismut kann sogar im Laufe der Reaktion durch 1-Phenylethanol, auch in Anwesenheit von Luft, vollständig zu Bi⁰ reduziert werden. Lediglich in Sauerstoff wird ein Teil des Bismuts langsam wieder oxidiert [148].

5.1.4 N₂-Physisorption

Die Katalysatorträger, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, wurden mittels N₂-Physisorption charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der N₂-Physisorption der verwendeten Trägermaterialien.

Bezeichnung	Hersteller	spez. Oberfläche / m ² ·g ⁻¹	Porenvolumen / mL·g ⁻¹	Porendurchmesser / nm
BP 2000	Cabot	1539	3,71	10,1
SD1	Süd-Chemie	867	1,37	7,4
FK2	Degussa	1224	0,53	2,8
FK10	Degussa	1099	0,47	2,7
FK11	Degussa	1240	0,56	2,9
FK12	Degussa	1239	0,46	2,5
FK15	Degussa	1659	1,93	4,7
FK17	Degussa	1146	0,54	2,8
FK18	Degussa	1412	0,76	3,1
ACA1	ACA	1527	2,85	8,0

Bei allen Trägermaterialien handelt es sich um Kohlenstoffträger, die sich wiederum in ein Ruß (Black Pearls 2000, BP 2000) und Aktivkohlen gliedern lassen (alle anderen Träger). Ausgewählt wurden die Aktivkohleträger, die einem von KIMURA et al. eingesetzten Träger in ihren Eigenschaften ähneln [77, 174]. Das Farbruß Black Pearls 2000 zeigt eine große spezifische Oberfläche sowie ein großes Porenvolumen und einen großen Porendurchmesser und wurde aufgrund dieser Unterschiede ausgewählt.

5.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels TEM untersucht wurden der Platinkatalysator Pt5.0/FK2.FO.033, die beiden bimetallichen Platin-Bismut-Katalysatoren Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026 und Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350, letzterer reduziert in Wasserstoff bei 350 °C, sowie der Ausbaurkatalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157 und dessen frischer Referenzkatalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052. Die Histogramme der Partikelgrößenverteilungen finden sich im Anhang (Abbildung A.4), eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 5.7.

Tabelle 5.7: Partikelgrößen der TEM-Untersuchung.

Katalysator	Mittlere Partikelgröße / nm	Gezählte Partikel
Pt5.0/FK2.FO.033	(3,6 ± 1,1)	248
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	(4,5 ± 2,5)	245
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350	(5,5 ± 5,1)	180
Pt5.0Bi5.36/BPFO.052	(4,6 ± 1,5)	92
Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157	(5,9 ± 2,3)	77

Der Platinkatalysator Pt5.0/FK2.FO.033 zeigte eine monomodale Partikelgrößenverteilung ohne größere Agglomerate und einen mittleren Partikeldurchmesser von (3,6 ± 1,1) nm. Die Partikelgröße liegt im Bereich der von GALLEZOT nach seiner Methode präparierten Katalysatoren [78]. Der Platin-Bismut-Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026 zeigt mit (4,5 ± 2,5) nm einen größeren mittleren Partikeldurchmesser und auch die Partikelgrößenverteilung ist wesentlich breiter mit Partikeln bis zu 16 nm. Die Zunahme der mittleren Partikelgröße mit Zugabe von Bismut und die Bildung großer Partikel von etwa 20 nm beschrieben auch KIMURA et al., die eine optimale Partikelgröße für die Glyceroloxidation vermuten [77].

Die Gasphasenreduktion des Platin-Bismut-Katalysators Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350 in Wasserstoff bei 350 °C brachte ein weiteres Partikelwachstum mit sich. Der mittlere Partikeldurchmesser erhöht sich auf (5,5 ± 5,1) nm und die Partikelgrößenverteilung ist stark verbreitert mit Partikeln größer 20 nm. Eine leichte Vergrößerung zeigt sich auch für den Ausbaurkatalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157 im Vergleich zum frischen Katalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052. Dies wird näher im Kontext des Sintern als mögliche Ursache für die Katalysatordeaktivierung diskutiert (Kapitel 5.4.2).

Die Anzahl der auszählbaren Partikel lag zwischen 75 und 250. Die geringe Zahl ist unter anderem auf den geringen Kontrast zwischen Trägermaterial, Platin und Bismut in TEM-Aufnahmen zurückzuführen, so dass nur deutlich sicht- und zählbare Partikel zur Auswertung herangezogen wurden.

Die interessante Frage, wie verteilt Platin und Bismut auf der Katalysatoroberfläche vorliegen, ließ sich mit Hilfe der TEM-Untersuchungen nicht klären. Eine Unterscheidung der Metalle in einzelnen Partikeln, wie sie nur in seltenen Fällen optisch möglich ist [175], kann durch kombinierte Methoden wie Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse (STEM-EDX) erzielt werden [176].

5.1.6 Chemisorption

Zur Bestimmung der Konzentration an Platin-Oberflächenatomen sowie daraus der Dispersität wurden CO-Chemisorptionsmessungen durchgeführt (Tabelle 5.8).

Tabelle 5.8: Ergebnisse der CO-Chemisorption an Platin-Bismut-Katalysatoren. Die Dispersität und die mittlere Partikelgröße für die bimetallicen Katalysatoren sind in Klammern gesetzt, da die Gleichungen 4.1 und 4.2 nur eingeschränkt gelten.

Katalysator	chemisorbierte Menge / $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	Dispersität	Partikelgröße / nm
Pt5.0/FK2.FO.033	47,4	0,40	2,8
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	32,4	(0,14)	(8,3)
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350	10,4	(0,04)	(25,8)

Für den reinen Platinkatalysator Pt5.0/FK2.FO.033, der einen Platingehalt von 2,33 Gew.-% aufweist (Tabelle 5.1), konnte eine Dispersität von 0,4 und eine daraus resultierende Kristallitgröße von 2,8 nm ermittelt werden (gemäß Gleichungen 4.1 und 4.2).

Die Abnahme der chemisorbierten CO-Menge an Pt-Bi-Katalysatoren gegenüber reinen Platinkatalysatoren (Kapitel 2.4.2) konnte auch in eigenen Messungen beobachtet werden. Durch die Zugabe des Bismuts nahm die chemisorbierte Menge an CO um ein Drittel ab, wobei der Platingehalt des bimetallicen Katalysators Pt5.0Bi5.36/FK2.026 4,67 Gew.-% beträgt. Für die bimetallicen Katalysatoren sind hypothetische Dispersitäten und Kristallitgrößen angegeben (Werte in Klammern). Diese sind spekulativ, da die Gleichungen 4.1 und 4.2 auf bimetallicen Katalysatoren nicht anwendbar sind.

Die durch Chemisorption erhaltene mittlere Kristallitgröße des Platinkatalysators stimmt im Rahmen der Methodenvergleichbarkeit mit dem Ergebnis der TEM-Untersuchung überein (Tabelle 5.8). Für die jeweils untersuchten Platin-Bismut-Katalysatoren zeigen die Ergebnisse der XRD- und der TEM-Untersuchungen ebenfalls übereinstimmende Ergebnisse.

5.2 Diskontinuierliche Versuche im Glasreaktor

5.2.1 Versuche zur Variation der Reaktionsbedingungen

Als Voraussetzung sowohl für die Ermittlung kinetischer Daten als auch für die Optimierung der Reaktionstechnik sind grundlegende Kenntnisse über den Einfluss der Reaktionsführung auf die Reaktion nötig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher die wichtigsten Reaktionsbedingungen Temperatur, pH-Wert, Verhältnis Glycerol/Katalysatormasse, Glycerolkonzentration und Rührgeschwindigkeit untersucht.

5.2.1.1 Variation der Rührgeschwindigkeit

Für eine Gas/Flüssig/Fest-Reaktion kann der Eintrag der gasförmigen Komponente, hier des Oxidationsmittels Sauerstoff oder Luft, in die Flüssigphase wie auch das Auftreten von Konzentrationsgradienten einen geschwindigkeitslimitierenden Faktor darstellen. Beide Punkte werden direkt durch die Rührgeschwindigkeit beeinflusst, da durch intensive Rührung eine homogene Konzentrationsverteilung erzielt werden kann und die spezifische Austauschfläche a der Grenzfläche Gas/Flüssig erhöht wird.

Von der Rührgeschwindigkeit hingegen unbeeinflusst ist der Stoffübergang Flüssig/Fest. Bei kleinen Feststoffpartikeln bewegen sich diese nur mit einer geringen Relativgeschwindigkeit gegenüber der Flüssigkeit, so dass die REYNOLDS-Zahl Re gegen Null geht [118, 267 f.].

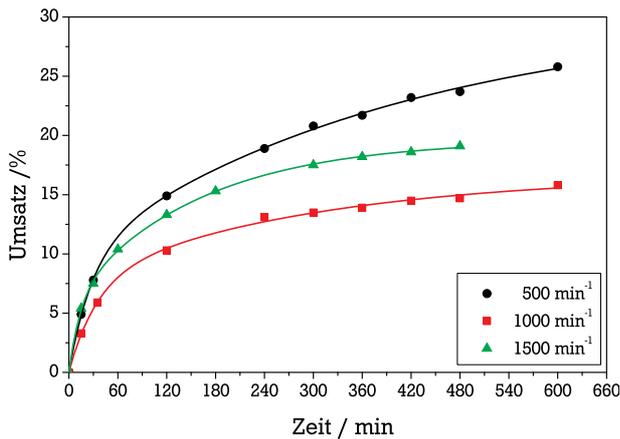
$$Sh_s = 2 + C \cdot Re^{1/2} \cdot Sc_l^{1/3} \approx 2 \text{ für } Re \rightarrow 0 \quad \text{mit } C = \text{Konstante} \quad (5.1)$$

$$k_{i,s} = 2 \cdot \frac{D_{i,l}}{d_p} \quad \text{mit } Sh = \frac{k_{i,s} \cdot d_p}{D_{i,l}} \quad (5.2)$$

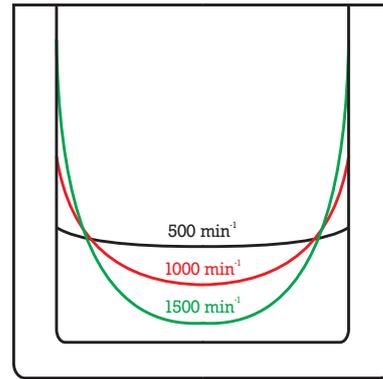
Die SHERWOOD-Zahl Sh hat in diesem Fall gemäß Gleichung 5.1 einen minimalen Wert von 2 [177]. Daraus folgt, dass der Stoffübergangskoeffizient $k_{i,s}$ nur vom Diffusionskoeffizienten der Komponente i in der Flüssigkeit $D_{i,l}$ sowie vom Partikeldurchmesser d_p anhängig ist (Gleichung 5.2). Daher muss zur Überprüfung auf eine Stofftransportlimitierung Flüssig/Fest die Partikelgröße des Katalysators variiert werden.

In ersten Versuchen mit variiertem Rührgeschwindigkeit zwischen 500 und 1500 min^{-1} zeigte sich, dass die Umsatzverläufe nicht mit der Rührgeschwindigkeit korrelierten (Abbildung 5.1, links). Bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} zeigt sich der höchste Umsatz, bei 1000 min^{-1} der geringste. Wurde mit 1500 min^{-1} gerührt, so zeigt sich zu Beginn der Reaktion ein identisches Umsatzverhalten wie bei 500 min^{-1} , jedoch ein insgesamt geringerer Umsatz.

Dies ist mit der Beobachtung erklärbar, dass sich bei steigender Rührgeschwindigkeit ein zunehmend parabolisches Flüssigkeitsprofil im Reaktor ausbildete (Abbildung 5.1, rechts). Das Gaseinleitungsrohr, das bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 min^{-1} in der Flüssigphase endete, war bei einer Rührgeschwindigkeiten von 1000 min^{-1} nicht mehr von der Flüssigphase umgeben. Der Sauerstoff wurde so nicht mehr direkt in die Flüssigphase, sondern in die Gasphase eingeleitet, so dass ein weiterer Stofftransportwiderstand auftrat. Bei weiterer Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 1500 min^{-1} traten durch die



(a) X-t-Diagramm.



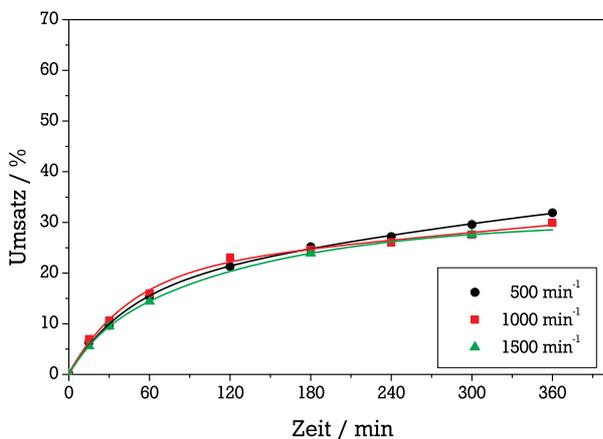
(b) Profil der Flüssigphase im Reaktor.

Abbildung 5.1: Variation der Rührgeschwindigkeit. Katalysator: Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 1000 \text{ mg}$, $T_R = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,37 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pH-Wert nicht geregelt, $V_R = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} \text{ } 800 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

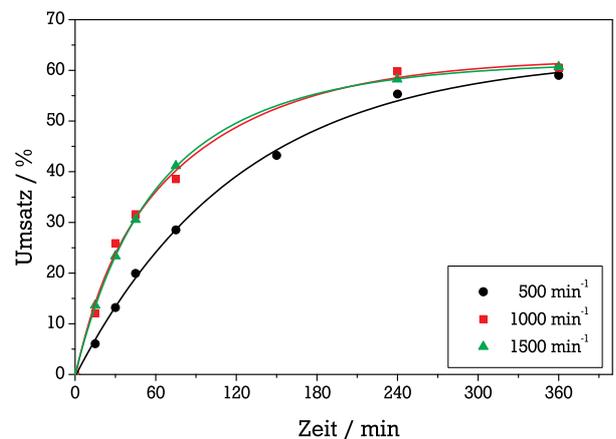
Einbauten im Reaktor (Probenahmerohr, pH-Elektrode) hingegen stärkere Turbulenzen auf, so dass die Phasengrenzfläche erhöht und der Stofftransportwiderstand verringert wurde.

Die zu Beginn der Reaktion sehr ähnlichen Umsatzraten lassen sich darauf zurückzuführen, dass die Lösung zunächst mit Sauerstoff gesättigt war. Durch den Stofftransportwiderstand an der Gas/Flüssig-Grenzphase verarmte die Reaktionslösung mit fortschreitender Reaktion an Sauerstoff, so dass die Umsatzprofile sich unterschiedlich entwickeln.

Um die Ausbildung des ungünstigen Flüssigkeitsprofils bei höheren Rührgeschwindigkeiten zu vermeiden, wurden Strömungsbrecher in den Reaktor eingebaut (Abbildung 4.1). Nach dem Einbau zeigte der Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015 (500 mg) von der Rührgeschwindigkeit unabhängige Umsatzprofile (Abbildung 5.2), was sich auch in den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten niederschlägt (Tabelle 5.9).



(a) Katalysator: Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$, pH-Wert = 4.



(b) Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064, $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, pH-Wert = 2.

Abbildung 5.2: Variation der Rührgeschwindigkeit unter Verwendung von Strömungsbrechern. Bedingungen: $T_R = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$.

Tabelle 5.9: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit und der Katalysatormasse.

Rührgeschwindigkeit	500 min ⁻¹	1000 min ⁻¹	1500 min ⁻¹
1000 mg Katalysator ohne Strömungsbrecher ^a	0,51 mmol·min ⁻¹	0,33 mmol·min ⁻¹	0,61 mmol·min ⁻¹
500 mg Katalysator mit Strömungsbrecher ^b	0,92 mmol·min ⁻¹	1,02 mmol·min ⁻¹	1,07 mmol·min ⁻¹
2000 mg Katalysator mit Strömungsbrecher ^c	1,10 mmol·min ⁻¹	1,83 mmol·min ⁻¹	1,93 mmol·min ⁻¹

^a Bedingungen siehe Abbildung 5.1.

^b Bedingungen siehe Abbildung 5.2a.

^c Bedingungen siehe Abbildung 5.2b.

Wurden 2 g des Katalysators Pt5.0Bi5.36/BPFO.064 eingesetzt, mit dem auch die Versuche zur kinetischen Modellierung durchgeführt wurden, konnte bei einer Rührgeschwindigkeit von 500 min⁻¹ eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden als bei 1000 min⁻¹ und 1500 min⁻¹. Es ist daher davon auszugehen, dass bei einer Rührgeschwindigkeit von 1000 min⁻¹ oder höher der Stofftransport des Gases in die Flüssigphase schnell gegenüber der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit ist und daher eine Limitierung zu vernachlässigen ist (vergleiche Abbildung 2.15).

5.2.1.2 Variation des pH-Wertes und der Katalysatormasse

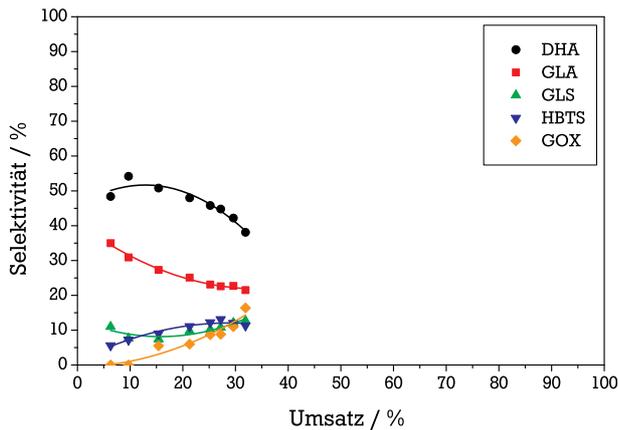
Wird eine Reaktion in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt, ist der pH-Wert ein wichtiger Reaktionsparameter. So sind beispielsweise die Strukturen von Glycerol als auch von den Reaktionsprodukten der Glyceroloxidation stark pH-Wert-abhängig.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Glyceroloxidation an bimetallischen Platin–Bismut–Katalysatoren im sauren pH-Bereich durchgeführt werden sollte [77, 78], um bevorzugt DHA zu erhalten. Dies kann hier an Versuchen bei den pH-Werten von 2 und 4 gezeigt werden (Abbildung 5.3). Dabei wurde auch die Katalysatormasse variiert (500 und 2000 mg), um die Selektivität über einen weiten Umsatzbereich beobachten zu können.

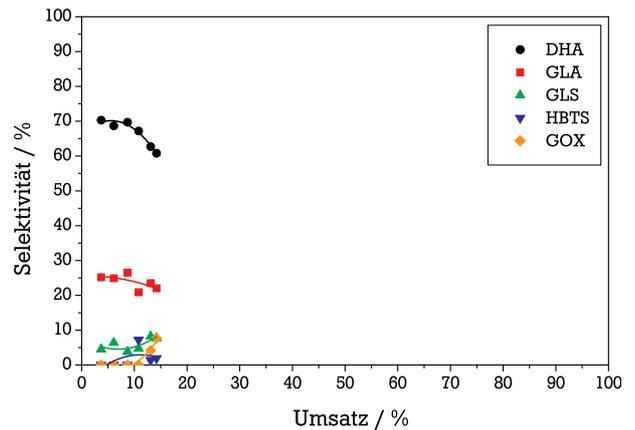
Die Abnahme des Umsatzes mit abnehmendem pH-Wert ist ebenfalls literaturbekannt [88]. So nimmt der Umsatz von 32 % (pH-Wert = 4) auf 14 % (pH-Wert = 2) ab, wenn 500 mg Katalysator eingesetzt werden. Bei einer Katalysatormasse von 2000 mg nimmt der Umsatz von 63 % (pH-Wert = 4) auf 42 % (pH-Wert = 2) ab. Deutlich steigt jedoch die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit abnehmendem pH-Wert an, so dass eine Anfangsselektivität zu Dihydroxyaceton von 80 % erreicht wurde.

Unerwartete Ergebnisse zeigten sich beim Ausweiten der Versuche auf den pH-Bereich von 1 bis 4 im Bezug auf den Umsatz (Abbildung 5.4). Der Umsatz verhält sich bei einem pH-Wert von 2 und einem pH-Wert von 3 identisch und erhöht sich bei einem pH-Wert von 4. Allerdings zeigt sich bei einem pH-Wert von 1 ein deutlich höherer Umsatz.

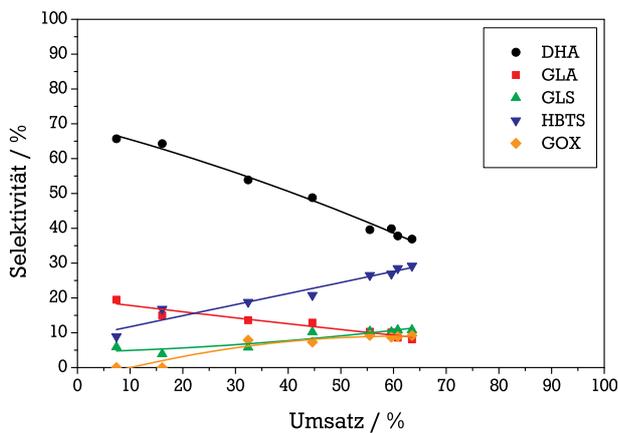
Die Selektivitäten zeigen das gewohnte Bild zunehmender DHA-Selektivität bei niedrigerem pH-Wert. Anhand der GLA-Selektivität lässt sich erkennen, dass ein geringerer pH-Wert die Oxidation der sekundären OH-Funktion (GLY → DHA) gegenüber der primären (GLY → GLA) beschleunigt.



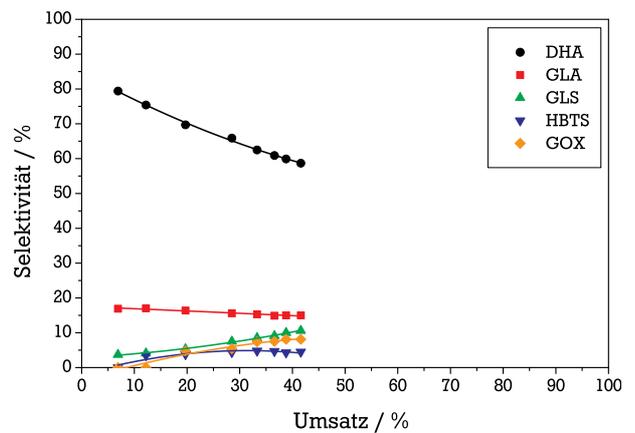
(a) pH-Wert = 4, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$.



(b) pH-Wert = 2, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$.



(c) pH-Wert = 4, $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$.



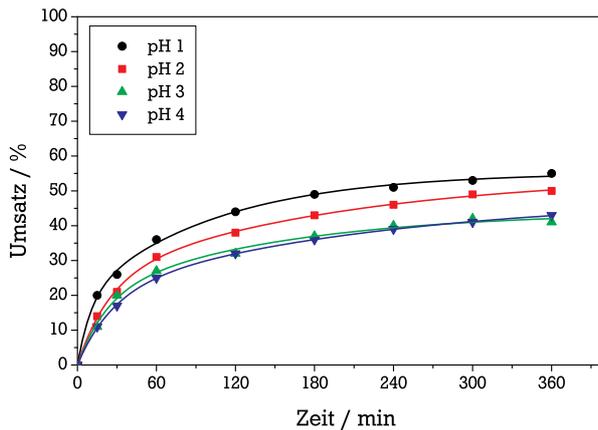
(d) pH-Wert = 2, $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$.

Abbildung 5.3: S-X-Diagramm für die Versuche zur pH-Variation. Katalysator Pt5.0B1.0/FK2.BH.015, Bedingungen: $T_R = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} \text{ 1760 mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

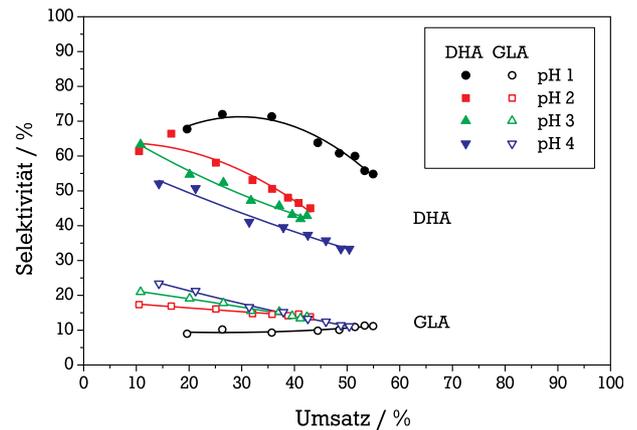
Eine Erklärung für die höhere DHA-Selektivität kann die Geometrie des Glycerols geben, die BOURCIER und HOPPILLIARD durch *ab initio*-Molekülorbitalmethoden [178] berechneten. Sie konnten signifikante Strukturänderungen des neutralen, protonierten und deprotonierten Glycerols zeigen, die in Abbildung 5.5 dargestellt sind.

Während die neutrale Form des Glycerols symmetrisch ist, liegt in der deprotonierten Form die sekundäre Alkoholfunktion als Alkoxid vor. Diese im Basischen vorliegende elektronenreiche Funktion kann bevorzugt an einer partiell positiven Katalysatoroberfläche adsorbieren. Dabei bilden die beiden Wasserstoffatome der primären Alkoholfunktionen Wasserstoffbrücken mit dem negativen Sauerstoff aus und sind stark polarisiert, so dass sie leicht abgespalten werden können. Es resultiert das Oxidationsprodukt Glycerinaldehyd.

Auch in der protonierten Form, die unter sauren Bedingungen vorliegen kann, bilden sich Wasserstoffbrücken aus. Über diese Wasserstoffbrücken kann das Proton leicht ausgetauscht werden, befindet sich jedoch eher an einer der beiden primären Alkoholfunktionen. Die protonierten primären Alkoholfunktionen können nun weniger leicht dehydriert werden, so dass die Abspaltung von Wasserstoff an der sekundären Alkoholfunktion begünstigt ist.



(a) X-t-Diagramm.



(b) S-X-Diagramm.

Abbildung 5.4: Umsatz und Selektivitäten bei pH-Variation von 1 bis 4. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.052, Bedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} 1760 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

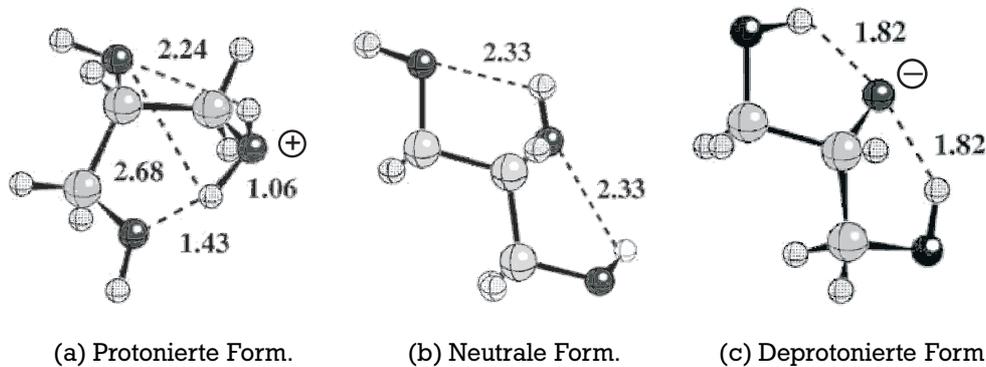


Abbildung 5.5: Struktur des Glycerols in protonierter, neutraler und deprotonierter Form [178].

5.2.1.3 Variation der Temperatur

Die Temperatur der Reaktion wurde zwischen 30°C und 80°C variiert, um einen Einblick in die Veränderungen der Aktivität und Selektivität der Reaktion zu erhalten. Die Temperatur hat gemäß dem Gesetz nach **ARRHENIUS** (Gleichung 5.3) Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und somit auf die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes i .

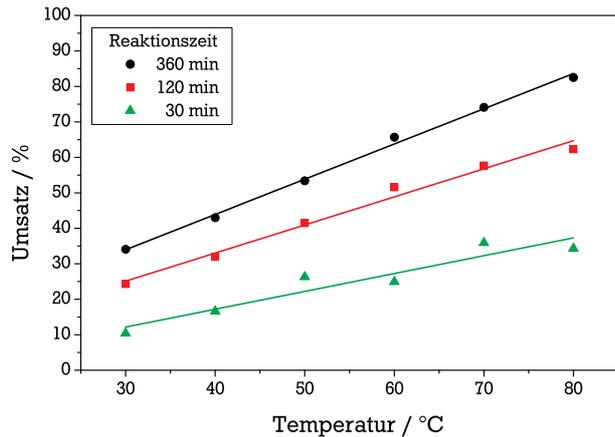
Auch die Selektivitäten einer Reaktion können von der Temperatur abhängen, entscheidend ist hierbei die Aktivierungsenergie $E_{A,i}$: Unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für Teilreaktionen eines Reaktionsnetzwerkes, so hat die Temperatur ebenfalls Einfluss auf die Selektivitäten zu den entsprechenden Produkten.

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (5.3)$$

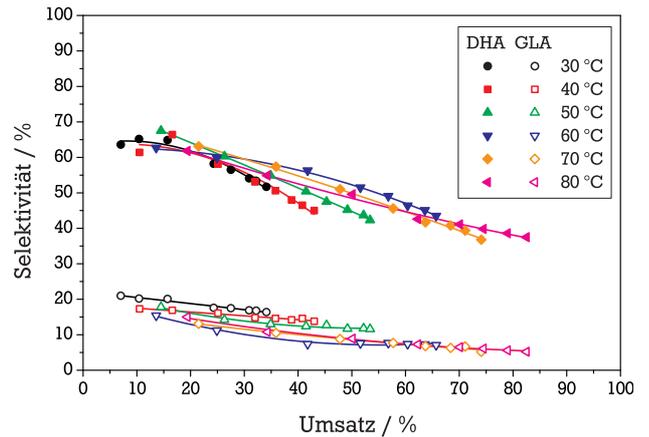
Bei einem pH-Wert von 2 entsprechen das Umsatz- und Selektivitätsverhalten den Erwartungen: Der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu, während die Selektivitäten (hier gezeigt zu Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd) weitgehend unbeeinflusst bleiben (Abbildung 5.6a und 5.6b).

Überraschend verhält sich der Katalysator bei einem pH-Wert von 1. Zwischen 50 und 80 °C zeigt der Umsatz ein Anti-Arrhenius-Verhalten, das heißt der Umsatz nimmt mit steigender Temperatur ab (Abbildung 5.6c). Zwischen 40 und 50 °C liegt ein Maximum des Umsatzes, der unterhalb von 40 °C mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt.

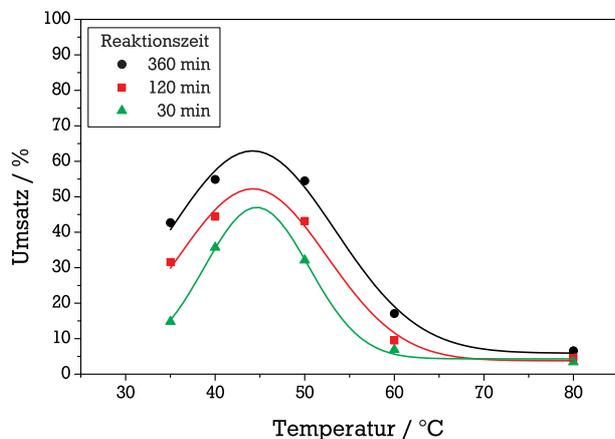
Dieses Verhalten kann erklärt werden durch die Überlagerung der Kinetik der Oberflächenreaktion und der zugehörigen Adsorptionsprozesse, die pH-Wert- und temperaturabhängig sind. Für genauere Aussagen hierzu bedarf es jedoch eingehender Untersuchungen zu Adsorptionsgleichgewichten in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur.



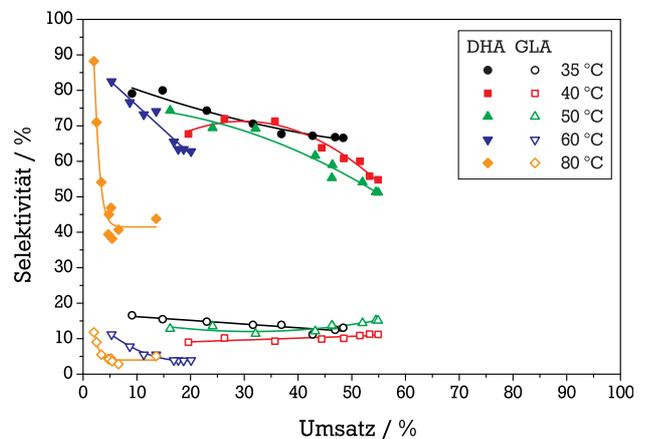
(a) Umsätze der Versuche zur Temperaturvariation bei einem pH-Wert von 2. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.052.



(b) Selektivitäten zu Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd der Versuche zur Temperaturvariation bei einem pH-Wert von 2.



(c) Umsätze der Versuche zur Temperaturvariation bei einem pH-Wert von 1. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.053.



(d) Selektivitäten zu Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd der Versuche zur Temperaturvariation bei einem pH-Wert von 1.

Abbildung 5.6: Umsatz- und Selektivitätsverhalten der Temperaturvariation bei pH-Werten von 1 und 2. Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_{\text{R}} = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} 439 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Anfangsselectivität zu Dihydroxyaceton liegt erwartungsgemäß bei einem pH-Wert von 1 etwas höher als bei einem pH-Wert von 2 (Abbildung 5.6d). Bei Temperaturen von 60 und 80 °C bricht die DHA-Selectivität stark ein und Nebenprodukte wie Glyoxal und Glycolsäure werden verstärkt gebildet.

Denkbar ist eine bei einem pH-Wert von 1 und hohen Temperaturen verstärkte Bildung von Wasserstoffperoxid, die zur C-C-Spaltung führen kann (vgl. Kapitel 2.2.1).

5.2.1.4 Variation der Glycerolkonzentration

Die Glycerolkonzentration kann wie der Sauerstoffpartialdruck direkt in das Geschwindigkeitsgesetz eingehen und daher ist die Variation der Glycerolkonzentration fundamentale Grundlage für die kinetische Modellierung. Es wurden Glycerollösungen mit Konzentrationen von $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt (Tabelle 5.7). Auf den Einsatz von unverdünntem Glycerol wurde hier verzichtet, da die hohe Viskosität des Glycerols (vgl. Tabelle A.12) und seine geringe Sauerstofflöslichkeit (vgl. Tabelle A.11) gegenüber wässrigen Glycerollösungen dies als nicht erfolgversprechend erscheinen ließ.

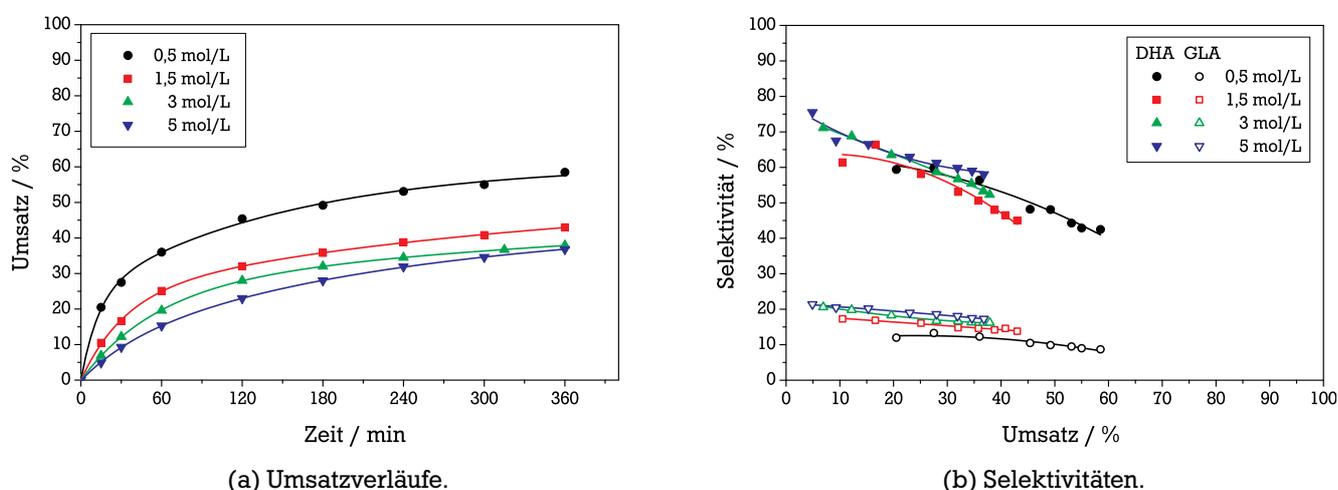


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Versuche zur Variation der Glycerolkonzentration. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, $T_R = 40^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$.

Zwar nimmt der Umsatz mit steigender Glycerolkonzentration ab (Abbildung 5.7a), was aufgrund der konstant gehaltenen Katalysatormasse erwartet werden kann, die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 für den Verbrauch von Glycerol beziehungsweise die Bildung von Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd steigt jedoch mit zunehmender Glycerol-Anfangskonzentration $c_{0, \text{GLY}}$ (Tabelle 5.10). Da die Versuche zur Variation der Glycerolkonzentration auch in die kinetische Modellierung aufgenommen wurden, werden die experimentellen Ergebnisse im Kontext der kinetischen Modellierung diskutiert (Kapitel 5.6.5.1).

5.2.1.5 Untersuchung der Folgereaktionen

In einem komplexen Netzwerk wie dem der Glyceroloxidation ist eine kinetische Modellierung des gesamten Netzwerkes sehr aufwendig. Zunächst müssen alle Komponenten und alle Reaktionsschritte formuliert werden, wobei für jede Komponente Adsorptionskonstanten und für jede Reaktion Geschwindigkeitskonstanten als Parameter definiert werden.

Um das Modell zu vereinfachen, wurde die kinetische Modellierung in dieser Arbeit auf die Komponenten Glycerol, Glyceraldehyd, Dihydroxyaceton und Glycerinsäure beschränkt (Kapitel 5.6). Diese vier

Tabelle 5.10: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von Glyceraldehyd und Dihydroxyaceton in Abhängigkeit der Glycerolkonzentration.

Glycerolkonzentration / mol·L ⁻¹	$r_{0,DHA}$ / mg·mL ⁻¹ ·min ⁻¹	$r_{0,GLA}$ / mg·mL ⁻¹ ·min ⁻¹
0,5	0,50	0,11
1,5	0,75	0,16
3	0,89	0,23
5	1,08	0,34

Komponenten bilden in erster Näherung die Zusammensetzung der Reaktionslösung gut ab und können in jedem Versuch gut identifiziert und vor allem mit geringen Fehlern quantifiziert werden.

Um bestimmte Reaktionen im Reaktionsnetzwerk zu bewerten, wurden die Reaktionsprodukte Glyceraldehyd, Dihydroxyaceton und Glycerinsäure als Edukte eingesetzt. Die Erkenntnisse können dazu dienen, Reaktionspfade im Modell auszuschließen und erhaltene Parameter qualitativ zu bewerten. Die direkte Einbindung dieser Versuchsergebnisse in die kinetische Modellierung (beispielsweise die Oxidation von Glyceraldehyd zu Glycerinsäure) ist mit Vorsicht zu genießen, da sie die komplexen Adsorptionsvorgänge am Katalysator in Anwesenheit weiterer Komponenten außer Acht lässt.

Dihydroxyaceton wurde bei 40 °C und 60 °C als Edukt eingesetzt. Der Umsatz ist mit 11 % (40 °C) beziehungsweise 27 % (60 °C) moderat (Abbildung 5.8). Die gebildeten Hauptprodukte sind Glyoxal, Glycolsäure und Hydroxybrenztraubensäure. Glyoxal und Glycolsäure entstehen infolge einer C-C-Spaltung, die durch H₂O₂ induziert sein kann (Kapitel 2.2.1) und schneller verläuft als die weitere Oxidation von Dihydroxyaceton zu Hydroxybrenztraubensäure.

Deutlich wird, dass das Gleichgewicht zwischen Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd (Abbildung 2.2) unter den hier angewendeten Reaktionsbedingungen (pH, Temperatur, Reaktionszeit) vernachlässigbar ist, da Glyceraldehyd nicht nachgewiesen werden konnte. Auch die Rückreaktion von Dihydroxyaceton zu Glycerol ist nicht zu beobachten.

Auch beim Einsatz von Glyceraldehyd werden Glyoxal und Glycolsäure gebildet, allerdings nur als Nebenprodukte (Abbildung 5.9). Hauptprodukt ist Glycerinsäure mit Selektivitäten von über 60 %. Die Oxidation des Glyceraldehyds verläuft wesentlich schneller als die Oxidation des Dihydroxyacetons mit Umsätzen von 79 % beziehungsweise 97 %.

Wird die Reaktion bei 40 °C durchgeführt, kommt es bei Umsätzen größer 80 % zur Bildung der GLS-Folgeprodukte Hydroxybrenztraubensäure und Mesoxalsäure. Da die GLA-Konzentration mit steigendem Umsatz abnimmt, nimmt auch die Bildung von Glyoxal aus Glyceraldehyd ab.

Mit 47 % fällt der Umsatz für die Oxidation der Glycerinsäure bei 40 °C geringer aus (Abbildung 5.10). Bei einer Temperatur von 70 °C wird Glycerinsäure innerhalb von 120 Minuten vollständig umgesetzt. Die erwarteten Nebenprodukte Hydroxybrenztraubensäure und Tartronsäure werden ebenso beobachtet wie das C₂-Produkt Glycolsäure [179, 180].

Bereits bei 40 °C und wesentlich stärker bei 70 °C wird eine mit dem Reaktionsfortschritt größer werdende Differenz in der Stoffmengenbilanz beobachtet. Dies wird der Adsorption der Glycerinsäure und

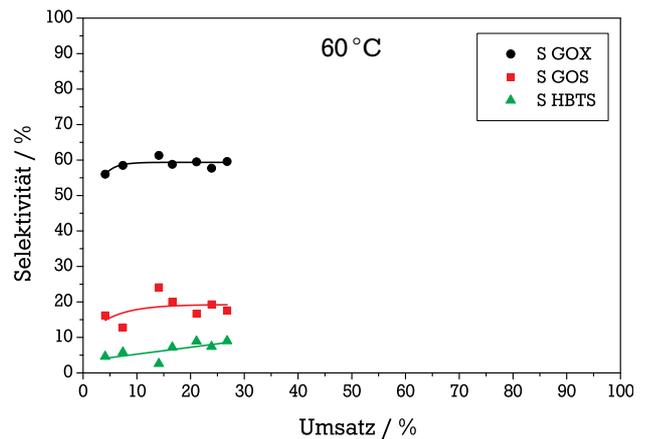
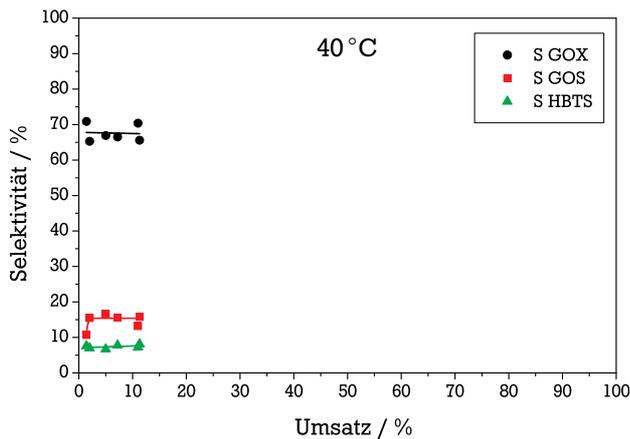


Abbildung 5.8: S-X-Diagramme für die Versuche mit Dihydroxyaceton als Edukt. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_{\text{R}} = 150 \text{ mL}$, DHA/Pt 438 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

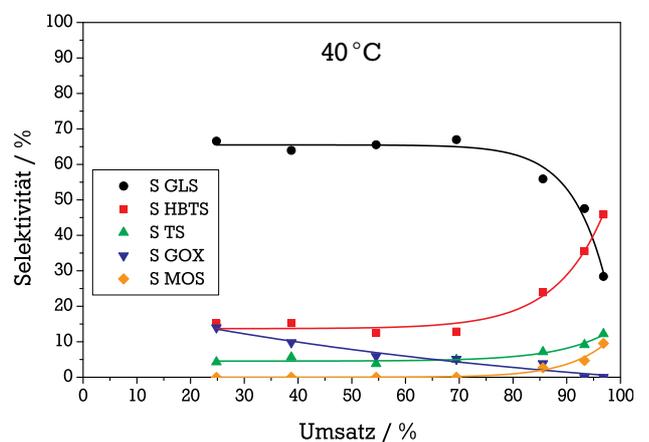
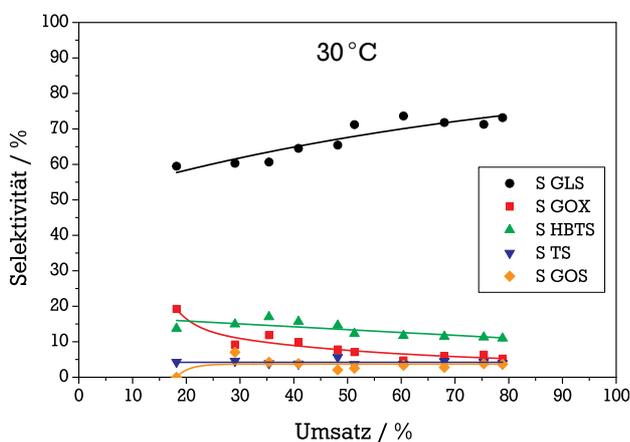


Abbildung 5.9: S-X-Diagramme für die Versuche mit Glyceraldehyd als Edukt. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_{\text{R}} = 150 \text{ mL}$, GLA/Pt 56 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

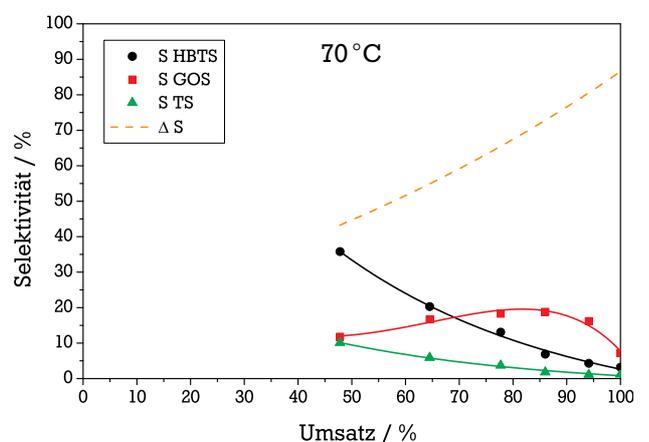
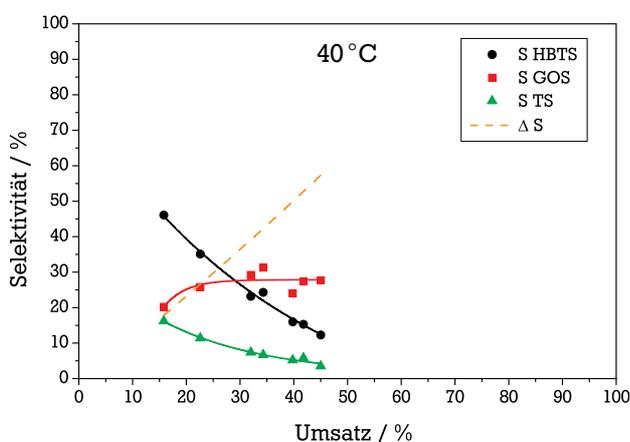


Abbildung 5.10: S-X-Diagramme für die Versuche mit Glycerinsäure als Edukt. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_{\text{R}} = 150 \text{ mL}$, GLS/Pt 34 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

ihrer Reaktionsprodukte auf dem Katalysator zugeschrieben und ist ein Grund für die Untersuchungen zur Produktadsorption als Ursache für die Katalysatordeaktivierung (Kapitel 5.4.5).

5.2.2 Versuche zur Variation des Katalysators

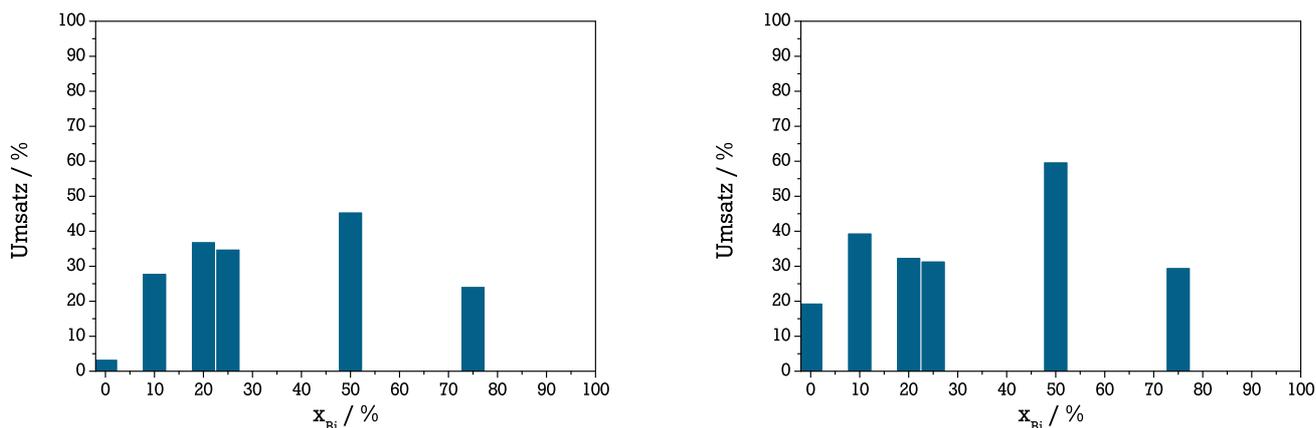
5.2.2.1 Variation des Bismutanteils

Da im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf Platin-Bismut-Katalysatoren gelegt wurde und die Präparationsmethode nach GALLEZOT sich als vorteilhaft erwiesen hatte, wurden weiterhin Katalysatoren mit unterschiedlichen Bismutgehalten präpariert und in der Glyceroloxidation eingesetzt.

Der Platingehalt wurde mit 5 Gew.-% konstant gehalten und Bismut entsprechend einem Stoffmengenanteil von 0, 10, 20, 25, 50 und 75 Mol-% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt eingestellt. Daraus ergaben sich berechnete Bismutgehalte zwischen 0,6 Gew.-% und 16,08 Gew.-%. Die Ergebnisse der ICP-OES zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Metallgehalten (Tabelle 5.1, Einträge 3 bis 7). Dies gilt auch für die eingestellten Bismutanteile, die mit 10, 19, 25, 54 und 75 Mol-% mit den berechneten Stoffmengenanteilen übereinstimmen. Der Platinkatalysator zeigt allerdings einen geringeren Metallgehalt als berechnet (Tabelle 5.1, Eintrag 3).

Als Trägermaterialien wurden sowohl ein Farbruß (Black Pearls 2000, Cabot Corp.) als auch eine Aktivkohle (FK2, Degussa) eingesetzt (Tabelle 5.6), so dass zwei Katalysatorreihen mit insgesamt 12 Katalysatoren präpariert und getestet wurden.

Die besten Ergebnisse bezüglich Umsatz und Selektivität zeigen für beide Träger übereinstimmend die Katalysatoren mit einem Stoffmengenanteil von 50 Mol-% Bismut (Abbildung 5.11). Die Zunahme des Endumsatzes (nach einer Reaktionszeit von 420 Minuten) mit steigendem Bismutanteil lässt sich auf den promotierenden Einfluss des Bismuts zurückführen (Kapitel 2.4.2). Bei einem Überschuss an Bismut (Anteil 75 Mol-%) ist jedoch eine teilweise Bedeckung des Platins denkbar.



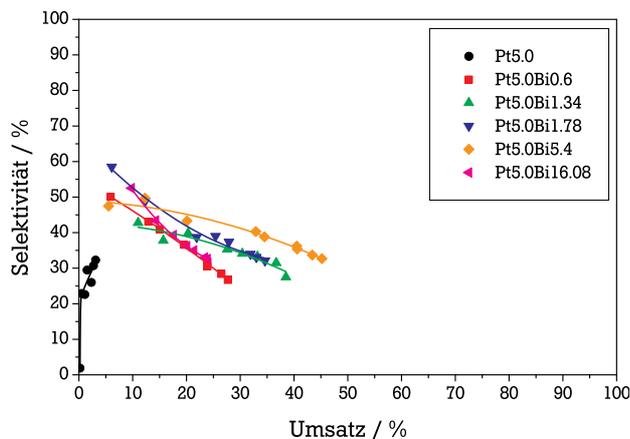
(a) Trägermaterial Farbruß Black Pearls 2000.

(b) Trägermaterial Aktivkohle FK2.

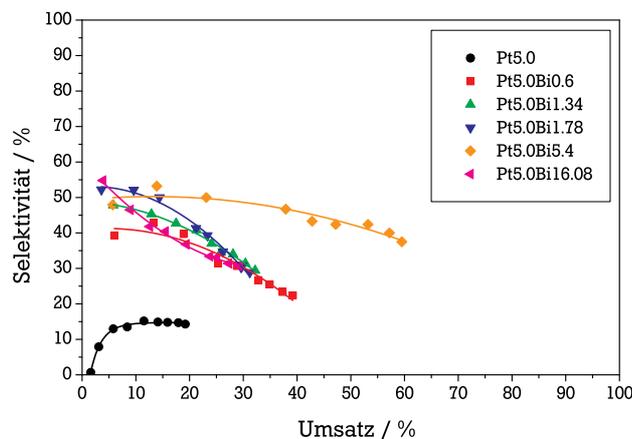
Abbildung 5.11: Umsätze (nach 420 Minuten) von Katalysatoren mit unterschiedlichen Bismutgehalten. Bedingungen: $m_{Kat} = 500 \text{ mg}$, $T_R = 60^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{GLY} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{O_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{Rührer} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$.

Neben der Aktivität wird auch die Selektivität direkt durch Bismut beeinflusst (Abbildung 5.12). So nimmt für Katalysatoren auf dem Farbruß die Selektivität zu Dihydroxyaceton mit zunehmendem

Bismutgehalt bis 50 Mol-% zu. Der Katalysator mit 75 Mol-% Bismut (entspricht 16,08 Gew.-%) zeigt wieder eine geringere Selektivität zu Dihydroxyaceton.



(a) Trägermaterial Farbruß Black Pearls 2000.



(b) Trägermaterial Aktivkohle FK2.

Abbildung 5.12: Selektivitäten zu Dihydroxyaceton für Katalysatoren mit unterschiedlichen Bismutgehalten. Bedingungen siehe Abbildung 5.11.

Die Aktivkohle-geträgerten Katalysatoren hingegen zeigen bis auf den optimalen Katalysator eine sehr ähnliche Selektivität zu Dihydroxyaceton. Hier zeigt der optimale Katalysator über den gesamten Umsatzbereich eine höhere Selektivität zu Dihydroxyaceton zwischen 50 und 40 %.

Aufgrund des geringeren Platingehaltes im reinen Platinkatalysator ist die Aktivität nicht mit den übrigen Katalysatoren vergleichbar, jedoch zeigen die Platinkatalysatoren auf beiden Trägermaterialien eine deutlich geringere Selektivität zu Dihydroxyaceton.

5.2.2.2 Variation des Trägermaterials

Um den Einfluss des Trägermaterials qualitativ zu erfassen, wurden Katalysatoren auf verschiedenen Trägern präpariert. Es wurden hier nur Kohlenstoffträger verwendet (Tabelle 5.6) und Katalysatoren mit 5 Gew.-% Platin und 5,4 Gew.-% Bismut hergestellt.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass sich Umsatz und Selektivität zu Dihydroxyaceton recht deutlich unterscheiden, jedoch nicht mit den physikalischen Eigenschaften wie spezifischer Oberfläche, Porenvolumen oder mittlerem Porendurchmesser korrelieren (Tabelle 5.11). Weitere Untersuchungen, wie beispielsweise zur Acidität und Oberflächenstruktur der Träger oder deren Oberflächengruppen, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Für weitere Versuche wurden die Aktivkohle FK2 sowie das Farbruß BP verwendet, da Katalysatoren mit diesen beiden Trägermaterialien die besten Ergebnisse zeigten. Zudem weisen diese beiden Träger eine sehr unterschiedliche Porenstruktur auf, was im Rahmen der kinetischen Modellierung ausgenutzt wurde (Kapitel 5.6.1).

5.3 Kontinuierliche Versuche im Trickle-Bed-Reaktor

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Langzeitversuch an einem Pt-Bi-Katalysator mit einer Standzeit von mehr als 1500 h durchgeführt. Im Verlauf dieses Versuches wurden der Eduktvolumenstrom und der

Tabelle 5.11: Ergebnisse der Trägervariation und Eigenschaften der Kohlenstoffträger. Angegeben sind der Umsatz nach einer Reaktionszeit von 420 min, X_{420} , die Selektivität zu Dihydroxyaceton bei einem Umsatz von 20 %, $S_{DHA_{20\%}}$, sowie die Selektivität bei Reaktionsende nach einer Reaktionszeit von 420 min, $S_{DHA_{420}}$.

Träger	SD1	FK18	FK11	FK17	FK15	FK10	FK12	ACA1	FK2	BP
$X_{420} / \%$	21,5	37,7	38,1	42,1	42,2	52,4	51,6	59,2	59,5	45,2
$S_{DHA_{20\%}} / \%$	39,0	33,0	40,4	45,9	41,3	47,6	45,3	49,9	51,1	43,3
$S_{DHA_{420}} / \%$	36,4	31,7	30,6	35,1	25,9	31,7	36,2	29,6	37,5	32,5
spez.Oberfläche / $m^2 \cdot g^{-1}$	867	1412	1240	1146	1659	1099	1239	1503	1224	1539
Porenvolumen / $mL \cdot g^{-1}$	1,37	0,76	0,56	0,54	1,93	0,47	0,46	3,07	0,84	3,71
Porendurchmesser / nm	7,4	3,1	2,9	2,8	4,7	2,7	2,5	8,2	2,8	10,1

pH-Wert variiert. Die weiteren Versuchsbedingungen sind im Vergleich zu den Bedingungen der diskontinuierlichen Versuche in Tabelle 5.12 dargestellt. Ein kontinuierlicher Gasvolumenstrom von $1 \text{ nL} \cdot \text{h}^{-1}$ Luft und $1 \text{ nL} \cdot \text{h}^{-1}$ Argon bei einem Gesamtdruck von 10 bar ergab einen Sauerstoffpartialdruck von 1 bar. Dieser sollte aus Sicherheitsgründen nicht überschritten werden, da Aktivkohle als Katalysatorträger eingesetzt wurde.

Tabelle 5.12: Vergleich der Reaktionsbedingungen der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche.

	Diskontinuierlich	Kontinuierlich
pH-Wert	2 – 4	ungeregelt
Temperatur	60 °C	60 °C
Glycerolkonzentration	1,5 mol·L ⁻¹	10 Gew.-% ($\approx 1,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Katalysatormasse	0,5 – 2 g	12,8 g (= 40 mL)
Druck	1 bar O ₂	1 bar O ₂ , 10 bar gesamt
Glycerol / Platin	1750 mol/mol	—
LHSV	—	0,15 – 1,5 h ⁻¹
O ₂ / Glycerol	—	1,4 mol·mol ⁻¹

Für die kontinuierlichen Versuche wurde ein Katalysator auf dem Kohlenstoffträger SD1 von Süddechemie eingesetzt, der aus sphärischen Partikeln besteht und eine hohe mechanische Stabilität aufweist (Tabelle 5.6). Mit einer mittleren Korngröße d_p des Katalysatorträgers SD1 von etwa $300 \pm 23 \mu\text{m}$ betrug der Druckverlust über die Katalysatorschüttung in Abhängigkeit des Volumenstroms der Gasphase weniger als 2 bar.

Mit der bekannten Korngröße des Katalysatorträgers und einem effektiven Reaktordurchmesser d_R von 16 mm ergibt sich gemäß Gleichung 2.1 für den Quotient aus Reaktordurchmesser und Katalysatorkorngröße ein Wert von etwa 53, so dass Randgängigkeit vernachlässigt werden kann.

Wie in Abbildung 5.13 gezeigt, stellte sich innerhalb der Versuchsdauer kein stationärer Zustand ein, was auf die Katalysatordesaktivierung durch Produktadsorption und durch Leaching zurückzuführen ist

(vergleiche Kapitel 5.4.4). Durch die Instationarität waren kinetische Untersuchungen sowie weitergehende Variationen der Reaktionsbedingungen nicht möglich.

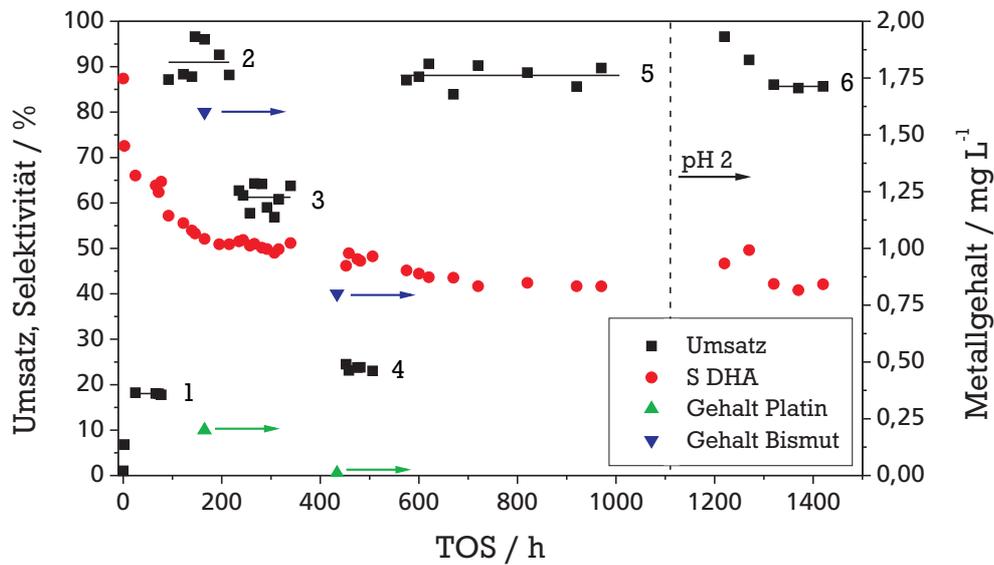


Abbildung 5.13: Ergebnisse des kontinuierlichen Langzeitversuchs. Die Ziffern 1 bis 6 beziehen sich auf die Einträge in Tabelle 5.13.

Zunächst muss festgestellt werden, dass die Selektivitäten und besonders der Umsatz Schwankungen aufweisen. Dies hat zum einen mit dem geringen Eduktstrom im Vergleich zum effektiven Reaktorvolumen als auch mit der Rückvermischung der Reaktionslösung im Phasenseparator zu tun. Andererseits ist die Bilanzierung der Komponenten in den Proben nicht möglich, da kein Standard eingesetzt werden konnte. Daher sind in Tabelle 5.13 Mittelwerte des Umsatzes angegeben, die den horizontalen Balken in Abbildung 5.13 (bezeichnet mit 1 bis 6) entsprechen.

Tabelle 5.13: Variation des Eduktflusses und erreichter Umsatz.

Bereich	$\dot{V}_{GLY} / \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	LHSV / h^{-1}	Umsatz / %
1	1	1,5	18,0 ± 0,2
2	0,1	0,15	91,0 ± 4,1
3	0,2	0,3	61,2 ± 2,8
4	0,75	1,125	23,7 ± 0,6
5	0,1	0,15	88,0 ± 2,4
6	0,1	0,15	85,7 ± 0,4

Der Versuch wurde zunächst mit hoher Belastung (LHSV = 1,5 h^{-1} , Bereich 1) begonnen. Dabei wurde ein Umsatz von 18 % bei einer DHA-Selektivität von zunächst über 80 % erreicht. Bei Verringerung des Eduktstromes (LHSV = 0,15 h^{-1} , Bereich 2) konnte der mittlere Umsatz bis auf 91 % gesteigert werden. Dies hatte keinen Einfluss auf die Selektivität, die kontinuierlich abnahm. In diesem Bereich konnte eine Raum-Zeit-Ausbeute an Dihydroxyaceton von über 8 $\text{g}_{\text{DHA}}\cdot\text{L}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ erreicht werden.

Mit einem Eduktstrom von $0,75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Bereich 4), der einer LHSV von $1,125 \text{ h}^{-1}$ entspricht, konnte zwar nur ein Umsatz von 23 % erreicht werden, jedoch konnte die Raum-Zeit-Ausbeute auf über $12 \text{ g}_{\text{DHA}}\cdot\text{L}_{\text{Kat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ erhöht werden.

Nach der Variation des Eduktstromes wurde erneut ein Eduktvolumenstrom von $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ eingestellt (Bereich 5). Der Umsatz zeigte nur eine geringe Abnahme von 91 % auf 88 %, der jedoch über einen Zeitraum von über 500 h konstant blieb. In dieser Zeit erreichte die DHA-Selektivität einen konstanten Wert von etwa 41 %.

Nach 1100 h TOS wurde der Versuch unterbrochen und mit einer Glycerollösung fortgesetzt, die mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt wurde (Bereich 6). Nach einer Einlaufzeit von 50 h wurde eine leicht erhöhte DHA-Selektivität und ein etwas erhöhter Umsatz festgestellt. Dieser erreicht nach 200 Stunden einen konstanten Wert von etwa 86 %. Auch hier zeigte sich nur eine minimale Abnahme des Umsatzes bei gleichem Eduktstrom verglichen mit den Bereichen 2 und 5.

Wie in Kapitel 5.4.4 dargestellt wird, konnte Leaching von Bismut und Platin nachgewiesen werden. Produktadsorption (Kapitel 5.4.5) im kontinuierlichen Versuch hingegen wurde nicht direkt beobachtet, ist jedoch nicht auszuschließen.

5.4 Versuche zur Selektiven Desaktivierung

5.4.1 Recyclingversuche

Um die Stabilität eines Katalysators zu untersuchen, werden im Allgemeinen Recyclingversuche oder Langzeitversuche durchgeführt. Werden in aufeinander folgenden diskontinuierlichen Versuchen keine systematischen und signifikanten Änderungen im Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten beobachtet, spricht dies zunächst gegen eine Desaktivierung unter diesen Bedingungen. Wird hingegen eine Veränderung beobachtet, sind weitere Untersuchungen nötig, um die Ursache der Desaktivierung zu bestimmen. Sind Mechanismen der Desaktivierung identifiziert, können gezielt verbesserte Katalysatoren entwickelt werden.

Zunächst wurde der Katalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052 in Recyclingversuchen untersucht. Der Umsatz im ersten Versuch lag bei 43 % mit einer DHA-Selektivität zwischen 45 und 65 %. In einem zweiten Versuch ohne weitere Vorbehandlung zeigte sich ein drastischer Umsatzeinbruch auf 10 % (Abbildung 5.14). Da bei dieser Vorgehensweise der Katalysator nach Ende des ersten Versuches abfiltriert wurde, ergab sich im zweiten Versuch ein Katalysatorverlust von etwa 5 %. Dieser erklärt jedoch den Umsatzeinbruch nicht. Die erhöhte Selektivität zu Dihydroxyaceton auf 80 % im Folgeversuch darf nicht überbewertet werden, da sie im Bereich sehr kleiner Umsätze bestimmt wurde.

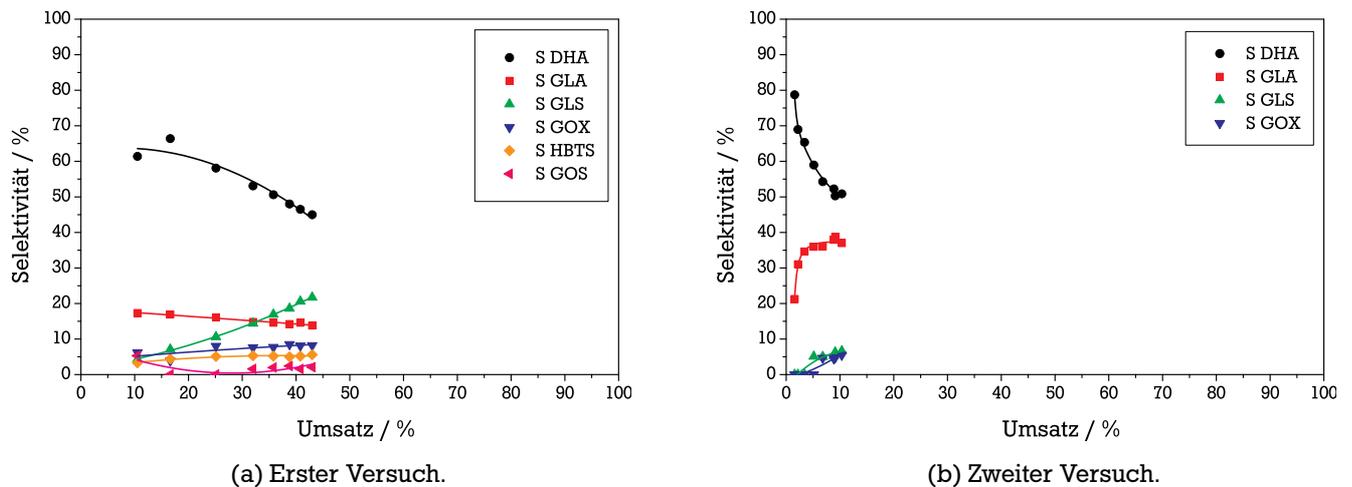


Abbildung 5.14: Recyclingversuch ohne Waschen. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$ bzw. 1500 mg , $T_R = 40^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$.

Ziel weiterer Untersuchungen war es nun, die Ursachen für die beobachtete Desaktivierung zu bestimmen.

5.4.2 Sintern

Als Grundlage für die Untersuchung des Sinterns wurden Partikelgrößen eines frischen und eines eingesetzten Katalysators mittels TEM verglichen. Von den möglichen Methoden zur Bestimmung der Partikel- beziehungsweise Kristallitgröße (Chemisorption, XRD und TEM) ist TEM am besten geeignet, um auch eingesetzte Katalysatoren zu untersuchen.

Bei der Chemisorption können beispielsweise auf dem Katalysator adsorbierte Reaktionsprodukte die Sorption des Sondenmolekül behindern. Damit verringert sich die chemisorbierte Menge des Sondenmoleküls, so dass nur eine scheinbare Dispersität bestimmt werden kann und die Kristallitgröße verfälscht würde.

XRD hat den Nachteil, dass nur röntgenkristalline Partikel und Partikel größer 2 nm einen Beitrag zur Beugung leisten. Ein weiterer Vorteil der TEM liegt in der Bestimmung nicht nur eines mittleren Partikeldurchmessers, sondern der gesamten Partikelgrößenverteilung. So können zusätzlich zur Veränderung der mittleren Partikelgröße auch Effekte wie die Bildung multimodaler Partikelgrößenverteilungen untersucht werden.

Wie in Kapitel 5.1.5 bereits dargestellt, konnte für den frischen Katalysator Pt5.0Bi5.36/BPFO.052 eine mittlere Partikelgröße von $(4,6 \pm 1,5)$ nm bestimmt werden (Tabelle 5.7 und Abbildung A.4). Nach dem Versuch zeigt der Katalysator (Pt5.0Bi5.36/BPFO.052.VG157) eine etwas breitere Verteilung und einen signifikanten größeren mittleren Durchmesser von $(5,9 \pm 2,3)$ nm.

Diese Vergrößerung der Partikel führt rechnerisch zu einer Verringerung der Gesamtoberfläche der Metallpartikel von etwa (20 ± 39) %. Diese Änderung der Aktivmetalloberfläche kann jedoch nicht als einzige Ursache für den massiven Aktivitätsverlust im Recyclingversuch (Abbildung 5.14) angesehen werden.

5.4.3 Überoxidation

Um eine mögliche Überoxidation des Katalysators genauer zu untersuchen, wurde während einer Reaktion mehrfach für jeweils 20 Minuten die Sauerstoffzufuhr unterbrochen und Stickstoff in den Reaktor geleitet. Nach dem Umschalten auf Stickstoff beziehungsweise auf Sauerstoff waren jedoch keine Veränderungen im Bezug auf Umsatz oder Selektivität zu beobachten (Abbildung 5.15).

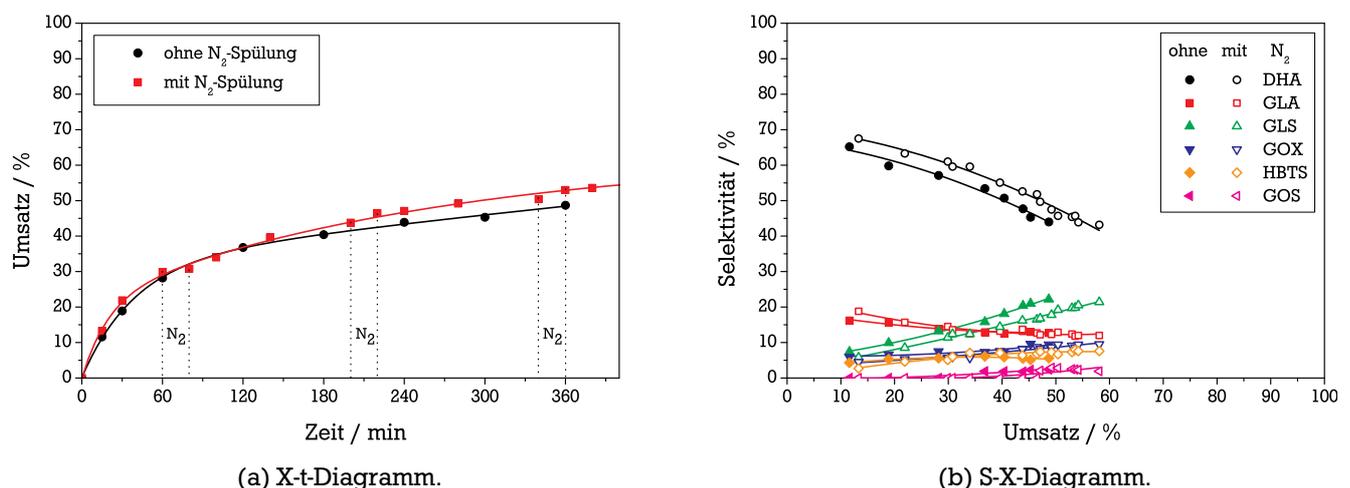


Abbildung 5.15: Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr durch N₂. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000$ mg, $T_R = 40$ °C, pH-Wert = 2, $p_{O_2} = 1$ bar, $c_{\text{GLY}} = 1,5$ mol·L⁻¹, $\dot{V}_{O_2} = 300$ mL·min⁻¹, $V_{\text{Rührer}} = 1500$ min⁻¹, $V_R = 150$ mL, GLY/Pt = 439 mol·mol⁻¹.

Die Umsatzverläufe des Versuches mit zwischenzeitlicher Stickstoffspülung des Reaktors sowie eines Vergleichsversuches ohne Spülen mit Stickstoff sind identisch. Ebenso unterscheiden sich Selektivitätsverläufe beider Versuche im Rahmen der Analysegenauigkeit nicht.

Dementsprechend scheint die Überoxidation des Platins hier keine Rolle zu spielen. Dies wurde auch von BORRIS berichtet, der industrielle Platin-Bismut-Katalysatoren in der Glyceroloxidation einsetzte und keine Überoxidation nachweisen konnte [83].

Zudem zeigen die Ergebnisse der XPS-Untersuchung sowohl für einen frischen Katalysator als auch für einen eingesetzten Katalysator eine oxidische Platinoberfläche (Abbildung 5.4). Auch Bismut lag vor der Reaktion oxidisch vor, während nach der Reaktion auch ein kleiner Anteil an teilweise reduziertem Bismut gefunden wurde. Interessant wäre hier eine *in situ*-Untersuchung des Katalysators, zum Beispiel mit Hilfe von EXAFS.

5.4.4 Leaching

Leaching in diskontinuierlichen Versuchen

Das Leaching von Platin und Bismut aus Katalysatoren, die in diskontinuierlichen Versuchen eingesetzt wurden, wurde durch ICP-OES der Ausbaukatalysatoren und der Reaktionslösung eines Versuches bei 60 °C und einer Dauer von sechs Stunden untersucht.

Ein nach dem Versuch nicht weiter behandelter Ausbaukatalysator zeigte deutlich geringere Metallgehalte an Platin und Bismut (beide 2,09 Gew.-%) verglichen mit dem frischen Katalysator (4,96 und 5,14 Gew.-%, Tabelle 5.14), jedoch ein im Rahmen der Analysegenauigkeit identisches Verhältnis von Platin zu Bismut von 1.

Tabelle 5.14: Ergebnisse der Untersuchung eines Ausbaukatalysators durch ICP-OES.

Metall-Gehalt	Pt / Gew.-%	Bi / Gew.-%	Pt/Bi / mol·mol ⁻¹
Pt5.0Bi5.36/BPFO.052	4,96	5,14	0,96
nach 6 h Reaktion	2,09	2,09	1
gewaschen	3,52	3,68	0,96

Aufgrund des wesentlich edleren Charakters des Platins gegenüber Bismut, ist ein Leaching der beiden Komponenten in gleichem Maße unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist Produktadsorption am Katalysator, die zu einer Verfälschung der Metallgehalte führt. Daher wurde der Ausbaukatalysator mit 12 mL destilliertem Wasser für zwei Stunden bei 60 °C gewaschen und die Waschlösung in der HPLC untersucht. Dort konnten bekannte Reaktionsprodukte, vor allem jedoch Mesoxalsäure nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung war aufgrund der nicht näher bestimmten Katalysatormenge nicht möglich.

Nach einem zweitem Waschvorgang unter gleichen Bedingungen wie oben zeigte die Waschlösung keine Reaktionsprodukte mehr. Dieser zweimalig gewaschene Katalysator wurde wiederum mit ICP-OES untersucht, wobei höhere Metallgehalte (3,52 Gew.-% Platin und 3,68 Gew.-% Bismut) als auf dem unbehandelten Ausbaukatalysator gefunden wurden. Das Pt/Bi-Verhältnis liegt wiederum bei 1. Daraus lässt sich ableiten, dass der scheinbar geringere Metallgehalt auf adsorbierte Spezies zurückzuführen ist und weniger auf Leaching der Aktivmetalle. Dass der ursprüngliche Metallgehalt nicht wieder erreicht werden konnte, kann auf stark adsorbierte Spezies zurückgeführt werden, die auch nach Waschen bei 60 °C nicht entfernt werden können.

Die Analyse des Reaktionsgemisches auf Platin und Bismut setzte eine Verdünnung dieser Lösung voraus, da aufgrund des Gehaltes organischer Stoffe (Edukte und Reaktionsprodukte) von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Probleme in der ICP-OES auftreten können. Zum einen kann es zu einer Störung des Plasmas kommen, zum anderen kann eine erhöhte Viskosität die Probendosierung beeinflussen. Aus diesem Grund wurde das Reaktionsgemisch mit dreifach destilliertem Wasser 1:100 verdünnt.

In der verdünnten Lösung konnten weder Bismut noch Platin nachgewiesen werden; die Nachweisgrenze lag hier bei $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (für Bismut) und $0,01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (für Platin). Daraus ergibt sich ein relativer Verlust an Aktivmetall von höchstens 1,5 % bezogen auf den ursprünglichen theoretischen Metallgehalt von 5 Gew.-% Platin und 5,36 Gew.-% Bismut. Demnach kann Leaching als Ursache der Desaktivierung im diskontinuierlichen Versuch unter den gewählten Reaktionsbedingungen über einen Zeitraum von sechs Stunden ausgeschlossen werden.

Leaching in kontinuierlichen Versuchen

Ein Ziel der Versuche im Trickle-Bed-Reaktor war es, den Einfluss der kontinuierlichen Reaktionsführung auf die Glycerinoxidation mit Parallel- und Folgereaktionen zu untersuchen (Kapitel 5.3). Dabei ergeben sich hinsichtlich möglicher Desaktivierungsmechanismen und insbesondere dem Leaching fundamentale Unterschiede zu den diskontinuierlichen Versuchen:

- Die Reaktionszeit der kontinuierlichen Versuche (hier: TOS 1500 h) liegt deutlich höher als die der diskontinuierlichen Versuche. Somit ist der Katalysator wesentlichen höheren Belastungen ausgesetzt.
- Durch den stetigen Zufluss frischen Eduktes wird ein mögliches Desorptions-Adsorptions-Gleichgewicht der Aktivmetalle gestört und Metalle können verstärkt ausgetragen werden.
- Durch die fehlende pH-Wertregelung im Trickle-Bed-Reaktor können lokal extreme pH-Werte auftreten.
- Durch einen höheren Gesamtdruck können druckabhängige Desaktivierungsmechanismen beeinflusst werden. So können sich auf dem Katalysator verstärkt oxidische Spezies bilden, die im sauren Milieu leichter gelöst werden.

Wie bei den diskontinuierlichen Versuchen wurden hier ebenfalls sowohl die Reaktionslösungen als auch eingesetzte Katalysatoren auf ihre Metallgehalte an Platin und Bismut hin untersucht. Wie Abbildung 5.13 zeigt, wurde im kontinuierlichen Versuch eine starke Abnahme der DHA-Selektivität von größer 80 % auf etwa 45 % innerhalb von 500 Stunden TOS beobachtet. Eine Umsatzabnahme in diesem Zeitraum unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Aufgrund apparativer Schwierigkeiten und Störung durch organische Komponenten konnten nur zwei Reaktionsproben auf ihren Metallgehalt an Platin und Bismut hin untersucht werden. In ihnen konnte eine erhöhte Bismutkonzentration gefunden werden, während die Menge an Platin in der Lösung nur bei einer Probe signifikant erhöht war (Tabelle 5.15). Das stärkere Leaching von Bismut gegenüber Platin korrespondiert mit der sinkenden Selektivität.

Anhand der Metallgehalte an Platin und Bismut wurde eine grobe Abschätzung der Metallverluste durchgeführt. Dazu wurde eine exponentielle Abnahme der Konzentrationen mit der Zeit zugrunde gelegt (Abbildung 5.16).

Tabelle 5.15: Metallgehalte in Reaktionslösungen des Versuchs VT-02.

Probe	TOS / h	Metallgehalte / mg·L ⁻¹	
		Platin	Bismut
VT-02 RG-01	26	0,2	1,6
VT-02 RG-02	168	< 0,01	0,8
Blindprobe (10 Gew.-% Glycerol)	—	< 0,01	< 0,05

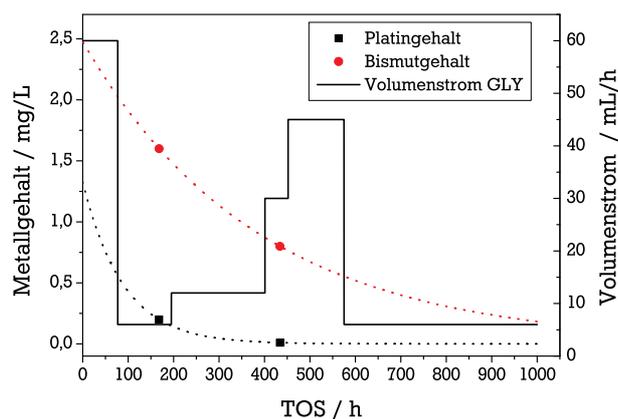


Abbildung 5.16: Leaching im kontinuierlichen Versuch. Gezeigt sind die durch ICP-OES bestimmten Gehalte an Platin und Bismut in der Reaktionslösung und der Eduktvolumenstrom in Abhängigkeit der Versuchszeit (TOS). Die gestrichelte Linie beschreibt eine angenommene exponentielle Abnahme der Metallgehalte.

Zur Berechnung wurde die Konzentrationen an Platin und Bismut über die Zeit integriert und mit dem jeweiligen Eduktvolumenstrom multipliziert. Als Verluste über die gesamte Reaktionsdauer ergeben sich für Platin und Bismut die äußerst geringen Mengen von 4,47 mg beziehungsweise 20,02 mg.

Diese Ergebnisse können mit den Metallgehalten des Katalysators verglichen werden, der nach dem Versuch ausgebaut wurde (Abbildung 5.17). In der Katalysatorprobe wurde neben Platin und Bismut auch der Gehalt an Aluminium bestimmt, da der Katalysator durch Reste an Glaswolle verunreinigt war, die als Füllmaterial im Reaktor eingesetzt wird (Kapitel 4.3.2). Aus dem Aluminiumgehalt konnte der Anteil an Glaswolle (bestehend aus 48 Gew.-% Al₂O₃ und 52 Gew.-% SiO₂) in der Probe und der korrigierte Gehalt an Platin und Bismut bezogen auf die Katalysatormasse bestimmt werden.

Die relativen Metallgehalte der Ausbaukatalysatoren (nach 1000 h und 1500 h TOS) im Vergleich zum frischen Katalysator zeigen eine deutliche Abnahme des Platin- und besonders des Bismutgehaltes. Da bei Ausbaukatalysatoren – wie für Katalysatoren in diskontinuierlichen Versuchen beschrieben – adsorbierte Produkte den Metallgehalt verfälschen können, wurde der Bismutgehalt auf den Platingehalt normiert. Trotz der Normierung ist der Verlust an Bismut von 40 % nach 1000 h und 57 % nach 1500 h erheblich.

Dieser Widerspruch lässt sich ohne weitere Untersuchungen nicht aufklären. Die größere Unsicherheit birgt die Bestimmung der Metallverluste auf Grundlage der Metallgehalte in der Reaktionslösung. Da im Verlauf der gesamten kontinuierlichen Versuche nur zwei Proben der Reaktionslösung auf ihren

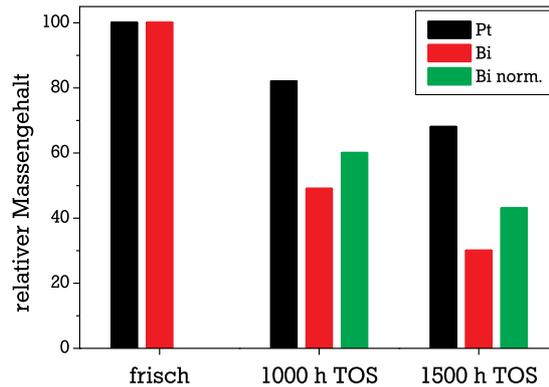


Abbildung 5.17: Metallgehalte des frischen Katalysators und der nach 1000 h TOS und 1500 h TOS ausgebauten Katalysatoren.

Gehalt an Platin und Bismut hin analysiert werden konnten, wird die Extrapolation auf die Gesamtlaufzeit von 1000 h als unsicher angesehen.

Leachingtest zur Untersuchung der Katalysatorstabilisierung

Um die Stabilität der Katalysatoren gegenüber Leaching im kontinuierlichen Versuch genauer zu untersuchen, wurden verschieden vorbehandelte Katalysatoren einem separaten Leachingtest unterworfen. Die Katalysatoren wurden zum einen thermisch vorbehandelt als auch mit Ionischen Flüssigkeiten beschichtet. Für den Leachingtest wurden Katalysatorproben in Rollrandgläser eingewogen und in 0,01 molarer Schwefelsäure aufbewahrt. In unregelmäßigen Abständen wurden die Rollrandgläser vorsichtig geschüttelt, um für eine gute Durchmischung zu sorgen. Nach 35 beziehungsweise 50 Tagen wurden die Katalysatoren abfiltriert und das Filtrat mittels ICP-OES auf die Gehalte an Platin und Bismut hin untersucht. Die Dauer des Leachingtests entspricht in etwa der Dauer des Langzeitversuches im Trickle-Bed-Reaktor.

Für die thermische Vorbehandlung wurde der Katalysator Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048 bei 350 °C und 480 °C im Wasserstoffstrom für 3 Stunden reduziert. Mit der Reduktion bei 350 °C beziehungsweise 480 °C kann eine Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers erwartet werden, wie für einen ähnlichen Katalysator gezeigt werden konnte (Tabelle 5.7).

Durch die Reduktion bei 350 °C wurde das basische Bismutcarbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ in $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ umgewandelt. Da $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nur in starken Mineralsäuren löslich ist [181], kann gegenüber basischem Bismutcarbonat von einer höheren Beständigkeit unter sauren Bedingungen ausgegangen werden. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, konnte nach der Reduktion bei 480 °C mittels XRD keine Bismutverbindung bestimmt werden.

Die Vorbehandlung des Katalysators Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048 mit vier ionischen Flüssigkeiten (Beladung 50 Gew.-%) erfolgte durch Incipient-wetness Imprägnierung. Dazu wurden 500 mg Katalysator mit 685 μL einer Lösung der ionischen Flüssigkeit in Aceton oder Wasser (273 mg IL in 750 μL Lösungsmittel) versetzt. Als ionischen Flüssigkeiten wurden $[\text{EMIM}][\text{OAc}]$, $[\text{Ph}_3\text{t}][\text{Cl}]$, $[\text{Ph}_3\text{t}][\text{B}(\text{ox})_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{t}][\text{decanoat}]$ ausgewählt (Abkürzung siehe Tabelle 5.16), die weder Fluor noch Cyangruppen enthalten, so dass die Bildung von Fluorwasserstoff oder Cyanwasserstoff in saurem Milieu ausgeschlossen ist.

Die Ergebnisse der Leachingtests sind in Tabelle 5.16 zusammengefasst. Aus den Metallgehalten in Lösung konnte ein Metallverlust berechnet werden, der sich auf die Menge der Metalle auf dem Katalysator vor dem Leachingtest bezieht. Bei den Proben, deren Metallgehalt unter der Nachweisgrenze liegt, wurde diese zur Berechnung des Metallverlustes herangezogen.

Für den unbehandelten Katalysator und die thermisch vorbehandelten Katalysatoren liegen die mit ICP-OES bestimmten Metallgehalte an Platin und Bismut im Filtrat unter der Nachweisgrenze. Daraus ergeben sich absolute Metallverluste von weniger als 5 μg . Bezogen auf den ursprünglichen Metallgehalt der Katalysatoren liegt der relative Metallverlust bei unter einem Promill.

Tabelle 5.16: Ergebnisse des Leachingtests. 500 mg Katalysator wurden 50 Tage in 10 mL Schwefelsäure (0,01 mol·L⁻¹) aufbewahrt.

	Metallgehalt in Lösung		Metallverlust	
	/ mg·L ⁻¹		/ μg	
	Pt	Bi	Pt	Bi
Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048	< 0,1	< 0,1	1,0	1,0
" , reduziert, 350 °C ^a	< 0,2	< 1	1,0	5,0
" , reduziert, 480 °C ^a	< 0,2	< 1	1,0	5,0
" , beschichtet mit [EMIM][OAc] ^b	0,5	0,2	5,0	2,0
" , beschichtet mit [Ph ₃ t][Cl] ^c	< 0,1	< 0,1	1,0	1,0
" , beschichtet mit [Ph ₃ t][B(ox) ₂] ^d	0,4	0,7	4,0	7,0
" , beschichtet mit [Ph ₃ t][decanoat] ^e	< 0,1	< 0,1	1,0	1,0

^a 100 mg Katalysator, 5 mL 0,01 mol·L⁻¹ Schwefelsäure, 35 Tage.

^b [EMIM][OAc] 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat, gelöst in Wasser.

^c [Ph₃t][Cl] Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid, gelöst in Aceton.

^d [Ph₃t][B(ox)₂] Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis[oxalato(2-)-O,O+]borat, gelöst in Aceton.

^e [Ph₃t][decanoat] Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumdecanoat, suspendiert in Wasser.

Die mit ionischen Flüssigkeiten beschichteten Katalysatoren zeigen keine nachweisbaren oder nur geringe Platin- und Bismutgehalte in der Lösung. Der Metallverlust bezogen auf den ursprünglichen Metallgehalt liegt auch hier deutlich unter einem Promill.

Die im Leachingtest bestimmten Metallverluste stehen in starkem Widerspruch zu den Ergebnissen des kontinuierlichen Langzeitversuches, in dem Leaching von Platin und Bismut nachgewiesen werden konnte. Auch die unterschiedlichen Bedingungen (höhere Temperatur, kontinuierlicher Eduktstrom) können dies nicht erklären. Da der pH-Wert ähnlich ist (Leachingtest pH-Wert = 2, Reaktionsgemisch pH-Wert = 1,2 bis 2), kann nur die Anwesenheit der organischen Säuren das starke Leaching im kontinuierlichen Versuch erklären.

Bereits GALLEZOT et al. beschrieben ein starkes Leaching von Bismuth in Versuchen, in denen Glycerinsäure und Tartronsäure (je 0,1 mol·L⁻¹) oxidiert wurden [179]. Dort wurden nach einer Versuchsdauer von acht Stunden in der Reaktionslösung bis zu 50 % des Bismuts nachgewiesen. Andererseits beobachten sie kein Leaching in der Glyceroloxidation über einen Zeitraum von acht Stunden [78].

5.4.5 Vergiftung durch Produktadsorption

Nachdem der Katalysator in einem ersten Recyclingversuch ohne weitere Vorbehandlung wieder eingesetzt wurde (Abbildung 5.14), sollte nun die Regeneration des Katalysators untersucht werden. Aus diesem Grund wurde der Katalysator mit Wasser gewaschen.

Beim Waschen des Katalysators wurde versucht, den Katalysatorverlust gering zu halten. Aus diesem Grund wurde der Katalysator nach dem ersten Versuch im Reaktor behalten und dort bei 60 °C mit Wasser gewaschen. Die Waschlösung wurde aus dem Reaktor über eine Glasfritte abgesaugt und mittels HPLC analysiert, um die desorbierten Produkte zu verfolgen. In der Waschlösung wurden außer Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd unterschiedliche Mengen aller weiteren bekannten Komponenten sowie ein unbekanntes Reaktionsprodukt (UNB) gefunden (Abbildung 5.18).

Das Waschen wurde nun mehrfach wiederholt, bis in der Waschlösung keine Produkte mehr nachgewiesen werden konnten. Anschließend wurde ein weiterer Versuch mit dem gewaschenen Katalysator durchgeführt.

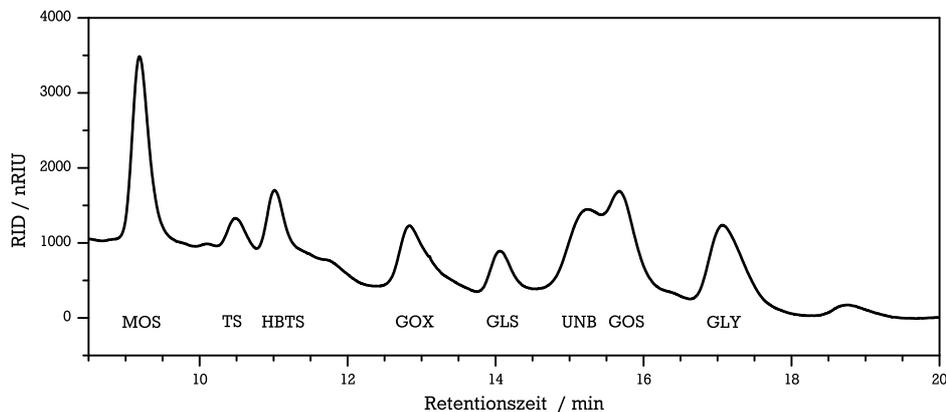
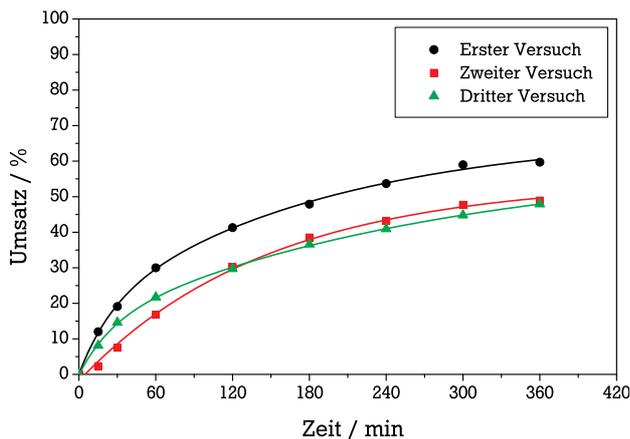


Abbildung 5.18: Chromatogramm einer Waschlösung.

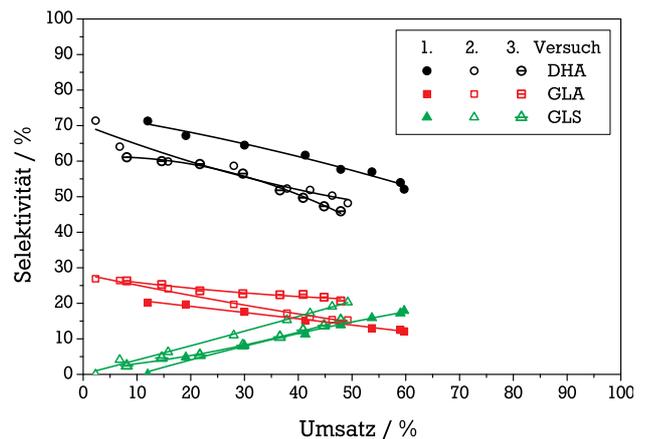
Anders als bei den Recyclingversuchen ohne Waschen des Katalysators (Abbildung 5.14) zeigte sich im ersten Folgeversuch nur eine leichte Umsatzabnahme von etwa 10 %. Die Selektivität zu Dihydroxyaceton nahm um etwa 10 % ab, dagegen nahmen die Selektivitäten zu Glyceraldehyd und Glycerinsäure etwas zu (Abbildung 5.19).

Nach einem weiteren Waschvorgang wurde der Katalysator ein drittes Mal eingesetzt. Hier zeigt sich zu Beginn der Reaktion eine ähnliche Umsatzrate verglichen mit dem ersten Versuch, die sogar über der des ersten Folgeversuches liegt. Dies kann in der Aggregation des Katalysators nach dem ersten Waschvorgang begründet sein: Nach dem Waschen wurde der Katalysator im Trockenschrank getrocknet, wobei es insbesondere bei Katalysatoren auf Kohlenstoff zu einer physikalischen Aggregation kommt. Es bilden sich vorübergehend größere Katalysatoragglomerate, die durch Rührung in einer Initialisierungsphase wieder suspendiert werden.

Im zweiten Folgeversuch wurde der Katalysator deshalb vor Reaktionsbeginn zusätzlich etwa 10 Minuten gerührt, bis der Katalysator dem Aussehen nach vollständig in der Lösung suspendiert vorlag. Im zweiten Folgeversuch tritt keine Initialisierungsphase auf und der Endumsatz ist identisch mit dem des ersten Folgeversuches. Dies gilt ebenso für die DHA-Selektivität. Diese Ergebnisse sprechen für eine Be-



(a) X-t-Diagramm.



(b) S-X-Diagramm für Glycerinsäure, Glyceraldehyd und Dihydroxyaceton.

Abbildung 5.19: Recyclingversuch mit Waschen. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, $T_R = 60^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} = 439 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

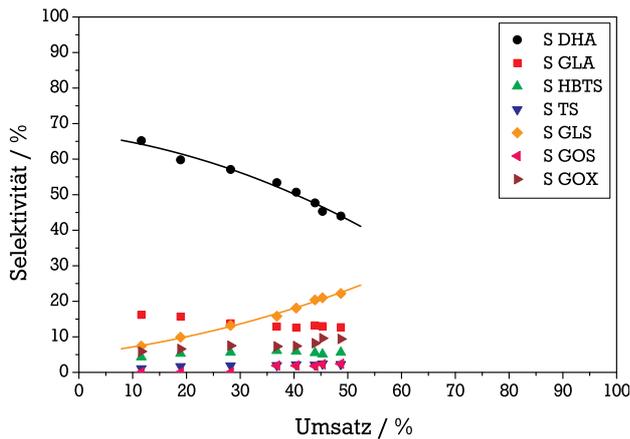
legung des Katalysators mit Reaktionsprodukten, die zu einer Desaktivierung führen und durch Waschen nur teilweise entfernt werden können.

Ein zweiter Ansatz zur Überprüfung der Produktadsorption besteht in der Zugabe von Reaktionsprodukten zur Reaktionslösung vor Beginn der Reaktion. Hiermit soll der Katalysator gezielt bereits zu Beginn der Reaktion vergiftet werden. Aus der Reihe der Reaktionsprodukte wurde Glycerinsäure ausgewählt, da dieses Nebenprodukt regelmäßig in größerer Menge gebildet wird. Glyceraldehyd wird aufgrund einer fehlenden Carboxylfunktion als schwache Vergiftungskomponente bewertet. Dies wird dadurch untermauert, dass Glyceraldehyd in der Waschlösung nicht gefunden wurde, also nach einem Versuch nicht auf dem Katalysator adsorbiert (Abbildung 5.18).

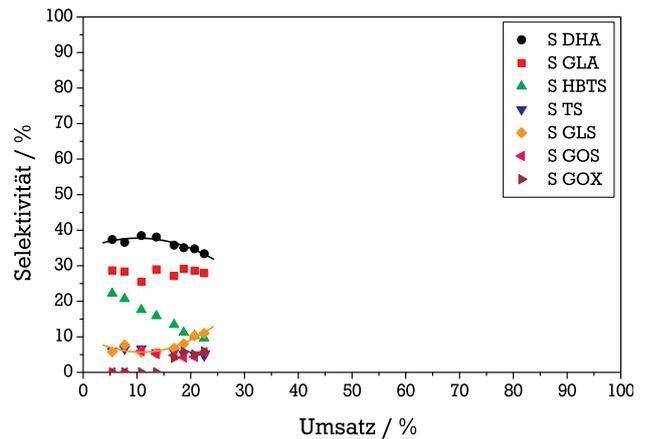
Glycerinsäure wurde der Reaktionslösung nun in dem Maße zugesetzt, in dem sie in einem Referenzversuch zum Ende der Reaktion vorlag ($0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Das S-X-Diagramm für den Referenzversuch (Abbildung 5.20b) und den Versuch mit Zusatz von Glycerinsäure (Abbildung 5.20a) zeigt einen deutlichen Einbruch der Aktivität. Der Endumsatz liegt so nach gleicher Reaktionszeit von 360 Minuten bei 22,5 % verglichen mit 48,7 % ohne Zusatz von Glycerinsäure.

Erhöht zeigten sich die Selektivität zu Glyceraldehyd und zu Hydroxybrenztraubensäure zu Beginn der Reaktion, hingegen ist die Selektivität zu Dihydroxyaceton verringert. Für eine eingehende Diskussion des Einflusses der GLS-Zugabe können jedoch die Selektivitäten aus folgendem Grund nicht herangezogen werden: Hydroxybrenztraubensäure kann sowohl aus der zugegebenen Glycerinsäure als auch durch Folgereaktion der Glycerol-Oxidationsprodukte gebildet werden. Da zwischen beiden HBTS-Bildungsraten nicht unterschieden werden kann, geht die gesamte Stoffmenge an Hydroxybrenztraubensäure in die Berechnung der Selektivitäten ein und verfälscht diese.

Eine Verringerung der DHA-Bildung lässt sich jedoch aus einem Konzentrations-Zeit-Diagramm von Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd ermitteln (Abbildung 5.21), da sowohl Dihydroxyaceton als auch Glyceraldehyd nicht aus Glycerinsäure gebildet werden (Kapitel 5.2.1.5).



(a) S-X-Diagramm für den Versuch ohne GLS-Zusatz.



(b) S-X-Diagramm für den Versuch mit Zusatz von $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Glycerinsäure.

Abbildung 5.20: Vergleich der Versuche mit und ohne Zusatz von Glycerinsäure. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053, Bedingungen: $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, $T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, $\text{GLY}/\text{Pt} = 439 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

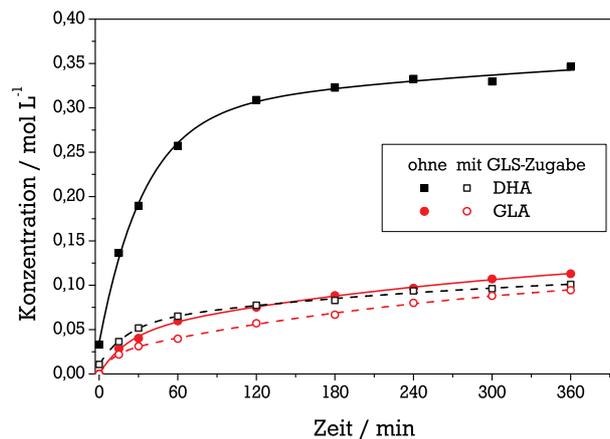


Abbildung 5.21: Konzentrations-Zeit-Verläufe von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd mit und ohne Zusatz von $0,15 \text{ M}$ Glycerinsäure. Bedingungen siehe Tabelle 5.20.

Während der Konzentrationsverlauf von Glycerinaldehyd durch die erhöhte GLS-Konzentration nicht nennenswert beeinflusst ist, sinkt die Konzentration an Dihydroxyaceton drastisch ab. Sie liegt bei Zugabe von Glycerinsäure im Bereich von Glycerinaldehyd, so dass die Produktbildungsraten für Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd nahezu identisch sind. Eindeutig ist dies auf eine deutlich verringerte Bildung von Dihydroxyaceton zurückzuführen.

5.5 Membrantrennverfahren zur Abtrennung von Nebenprodukten

Das Ziel der Versuche zur Membrantrennung war die Isolierung des gewünschten Produktes Dihydroxyaceton durch dessen Abtrennung oder durch die Abtrennung der weiteren Nebenprodukten aus dem Reaktionsgemisch. Die Versuche wurden extern bei der Firma POLYAN, Berlin, durchgeführt.

Als Modellsysteme wurden zwei Proben aus vorangegangenen kontinuierlichen Versuchen im Trickle Bed-Reaktor (Kapitel 5.3) untersucht, die einem Glycerolumsatz von 20 beziehungsweise 85 % entsprechen (Tabelle A.10). Quantitativ wurden die Konzentrationen von Dihydroxyaceton und Mesoxalsäure als Leitkomponenten ausgewertet, weitere qualitative Ergebnisse ergeben sich aus den Chromatogrammen, die wie in Kapitel 4.4 beschrieben erhalten wurden.

5.5.1 Pervaporation

Zunächst wurde die Pervaporation untersucht, wobei eine hydrophobe Polysiloxan- und eine hydrophile Polyethylenglycolmembran eingesetzt wurden. Beide Membranen wurden nach dem *pore-filling*-Verfahren (oder auch *plug-filling*, [153]) hergestellt. Hierzu wird das Membranmaterial in den Poren eines porösen Trägers polymerisiert und die Poren so "verstopft". Es lassen sich auf diese Weise defektfreie und daher dichte Kompositmembranen herstellen.

Die Pervaporationsversuche wurden in einer *cross-flow*-Apparatur mit einer effektiven Membranfläche von 17 cm² durchgeführt. Die Probelösung wurde dazu in einem temperierten Behälter vorgelegt (60 ± 1 °C) und durch die Membranzelle in den Behälter zurückgeführt. Aus dem Behälter wurden regelmäßig Proben der aktuellen Retentatkonzentration entnommen. Auf der Pervaporatseite der Membranzelle wurde ein konstanter Unterdruck von 0,4 mbar eingestellt. Das Pervaporat wurde in einer Kühlfalle kondensiert und regelmäßige Proben entnommen.

Am Beispiel des Reaktionsgemisches VT02RG08 konnte sowohl an der hydrophoben Polysiloxan- als auch der hydrophilen Polyethylenglycolmembran keine Anreicherung von Dihydroxyaceton im Permeat beobachtet werden. Das Permeat bestand überwiegend aus Wasser und erhielt mehrere Komponenten in geringeren Konzentrationen als im Feed (Anhang A, Tabellen A.5 und A.6). Bei Verwendung der hydrophoben Polysiloxanmembran konnte eine geringe Anreicherung des Dihydroxyacetons im Retentat von 26,1 mg·mL⁻¹ zu Beginn der Pervaporation auf 35,5 mg·mL⁻¹ beobachtet werden.

Die Pervaporation ist demnach nicht geeignet, um Dihydroxyaceton aus einem wässrigen Reaktionsgemisch der Glyceroloxidation abzutrennen, jedoch kann die Pervaporation der Aufkonzentrierung der Reaktionslösung dienen. Dies ist insbesondere aufgrund der hohen Löslichkeit von Dihydroxyaceton in Wasser wichtig für weitere Verfahren zur Abtrennung des Dihydroxyacetons wie zum Beispiel der Kristallisation (vgl. Kapitel 2.1.3).

5.5.2 Ultrafiltration mit einem polymeren Scavenger

Als Alternative zur Pervaporation wurde die Ultrafiltration in Kombination mit einem polymeren Scavenger untersucht. Hier wurde eine UF-Membran mit einem cut-off von 50 kDa eingesetzt, die in der Lage ist, einen Scavenger zurückzuhalten. Als Scavenger wurde ein lösliches Polymer mit primären Aminofunktionen verwendet, das besonders Carbonsäuren in Abhängigkeit des pH-Wertes zu adsorbieren vermag. So bindet zunächst der Scavenger an das abzutrennende Molekül und das resultierende Ionen-

paar wird an der Membran zurückgehalten. Mit Zugabe des basischen Scavengers steigt der pH-Wert, was bei den Versuchen berücksichtigt wurde.

Die Versuche wurden in einer *dead-end*-Labortestzelle mit einer Membranfläche von 4,9 cm² bei einem Druck von 2,5 bar und Raumtemperatur durchgeführt. Den Probelösungen wurden unterschiedliche Mengen einer wässrigen Scavengerlösung zugegeben und diese Lösungen anschließend ultrafiltriert.

Abtrennung der organischen Säuren

Versuche mit den Reaktionsgemischen VT02RG08 und VT02RG05 zeigen eine gute Abtrennung von Mesoxalsäure als Leitsubstanz aus dem Reaktionsgemisch. Schon eine Zugabe von 0,5 mL und 3,5 mL Scavenger-Lösung (8,3 Gew.-%) zu 10 mL Reaktionsgemisch VT02RG05 (Abbildung 5.22, links) beziehungsweise VT02RG08 (Abbildung 5.22, rechts) ergibt eine deutliche Abnahme der MOS-Konzentration im Filtrat. Dabei bleibt die DHA-Konzentration gegenüber der Feed-Lösung unverändert, solange der pH-Wert durch die Zugabe der Scavengerlösung nicht über 7 steigt.

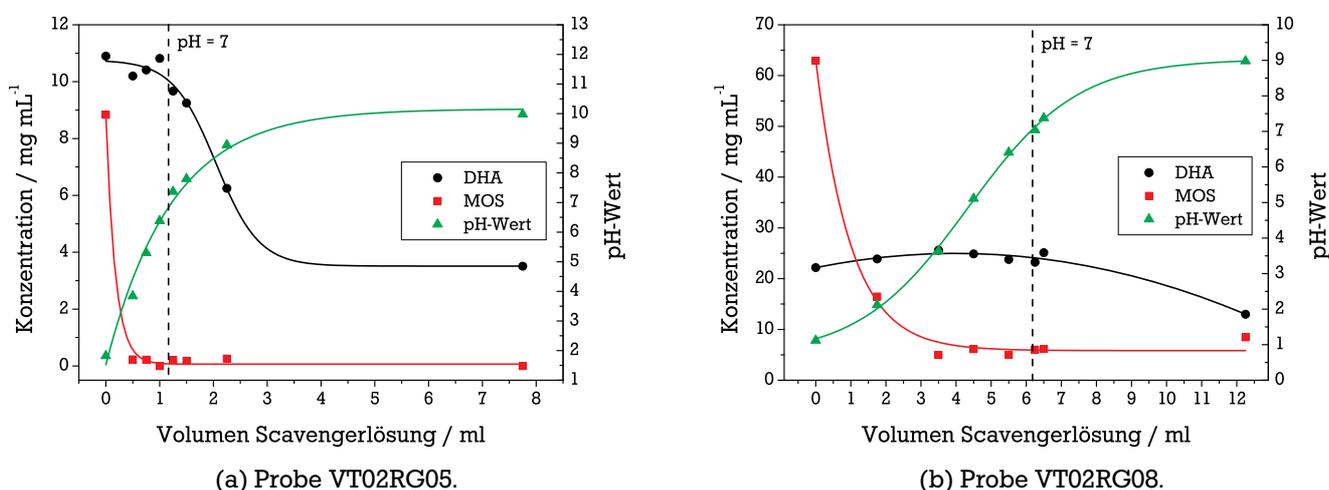


Abbildung 5.22: Ultrafiltration unter Verwendung des polymeren Scavengers (wässrige Lösung 8,3 Gew.-%).

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe der Ultrafiltration unter Einsatz eines adäquaten Scavengers eine retentatseitige Abtrennung organischer Säuren aus dem Reaktionsgemisch – hier quantitativ dargestellt mit Mesoxalsäure als Leitkomponente – erfolgen kann. Eine Trennung des Carbonsäure-Scavenger-Komplexes unter Rückführung des Scavengers ist denkbar, wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Trennung von Dihydroxyaceton und Glycerol

Die Abtrennung des Dihydroxyaceton von Glycerol durch pH-abhängige Ultrafiltration wurde ebenfalls untersucht, allerdings war hier keine quantitative Auswertung möglich. Untersucht wurden zum einen das Reaktionsgemisch VT02RG08 als auch eine Testlösung, die nur Glycerol und Dihydroxyaceton enthielt. Die Ergebnisse in Form von Chromatogrammen finden sich im Anhang (Abbildung A.5).

Zur Abtrennung von Dihydroxyaceton aus dem Reaktionsgemisch wurde dieses mit dem Scavenger versetzt und der pH-Wert auf 9,96 eingestellt. Nach der Ultrafiltration wurde im Permeat kein Dihydro-

xyaceton nachgewiesen, jedoch geringe Mengen der weiteren Nebenprodukte sowie erwartungsgemäß Glycerol. Dihydroxyaceton konnte demnach vollständig im Retentat zurückgehalten werden.

Das Retentat wurde im nächsten Schritt mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1,2 gebracht, um Dihydroxyaceton aus dem Ionenpaar mit dem Scavenger freizusetzen. Dabei fiel jedoch ein Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. In der Lösung konnte anschließend überraschend kein Dihydroxyaceton nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der Testlösung wurde diese nach Zugabe des Scavengers auf einen pH-Wert von 10,94 eingestellt. Nach der Ultrafiltration konnte eine geringe Menge Dihydroxyaceton im Permeat nachgewiesen werden. Die Freisetzung erfolgte in diesem Fall durch Einstellung eines pH-Wertes von 1,5 unter Zugabe von HCl. Nach der erneuten Ultrafiltration konnte Dihydroxyaceton im Permeat nachgewiesen werden, jedoch wurden zusätzliche Nebenprodukte beobachtet, die auf Nebenreaktion des Dihydroxyacetons mit HCl zurückzuführen sind.

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abtrennung eines Großteils der organischen Säuren aus Reaktionslösungen der Glyceroloxidation durch Ultrafiltration unter Einsatz eines polymeren Scavengers bei pH-Werten unter 6,5 möglich ist. Im Permeat finden sich Glycerol, Dihydroxyaceton sowie geringe Restmengen organischer Säuren.

In den Untersuchungen zur Trennung von Dihydroxyaceton und Glycerol aus Reaktionslösungen und einer Testlösung wurde die Machbarkeit aufgezeigt, jedoch keine befriedigenden Ergebnisse erhalten. Hier sind weitere Untersuchungen nötig, um die optimalen Trennparameter zu bestimmen.

5.6 Kinetische Modellierung

5.6.1 Prüfung auf Stofftransportlimitierung

Die Abwesenheit einer Stofftransportlimitierung wurde zunächst nach dem Kriterium von KOROS und NOVAK experimentell bestimmt [159], auch wenn dieses streng genommen nur für Katalysatorpellets gilt (Kapitel 2.6.2). Zunächst wurde ein Katalysator auf Aktivkohle FK2 präpariert, die ein Porenvolumen von $0,53 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ und einen mittleren Porendurchmesser von $2,8 \text{ nm}$ aufweist (Tabelle 5.6). Die doppelt-logarithmische Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 60°C gegen die Konzentration an Aktivmetall, hier in Gewichtsprozent, ergibt eine Steigung von $0,377$. Nach KOROS und NOVAK deutet dies auf vorliegende Porendiffusion hin (Abbildung 5.23).

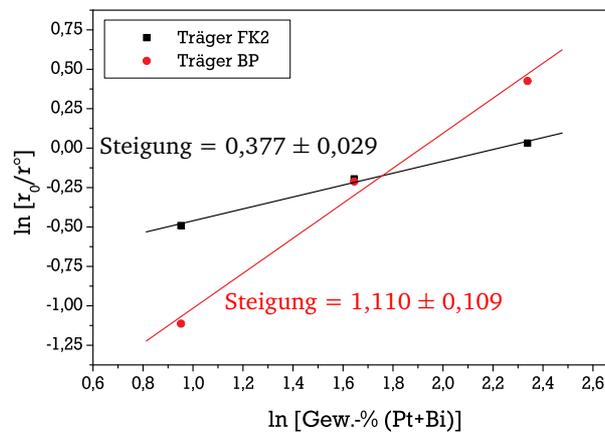


Abbildung 5.23: Ergebnisse des KOROS-NOVAK-Tests. Bedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$.

Im Vergleich dazu wurde ein Katalysator auf dem Ruß Black Pearls 2000 präpariert, das mit einem Porenvolumen von $3,71 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ und einem mittleren Porendurchmesser von $10,1 \text{ nm}$ eine größere Porenstruktur besitzt (Tabelle 5.6). Hier konnten bei 60°C keine Anzeichen für eine Stofftransportlimitierung festgestellt werden, was sich aus einer Steigung von $1,110$ aus dem KOROS-NOVAK-Plot ergibt. Die Versuche zur kinetischen Modellierung wurden daher mit dem auf Farbruß präparierten Katalysator bei Temperaturen unter 60°C durchgeführt.

Auf Versuche mit diesem Katalysator wurde auch das WEISZ-PRATER-Kriterium angewendet (Kapitel 2.6.2). Zur Berechnung des WEISZ-PRATER-Parameters für Glycerol wurde eine externe Stofftransportlimitierung vernachlässigt. Dies folgt aus den Ergebnissen zur Variation der Rührgeschwindigkeit (Kapitel 5.2.1.1) und des KOROS-NOVAK-Tests. Dementsprechend kann für die Konzentration des Glycerols am Aktivzentrum $c_{\text{GLY},s}$ seine Konzentration in der Reaktionslösung eingesetzt werden.

Der effektive Diffusionskoeffizient $D_{\text{GLY}}^{\text{eff}}$ lässt sich gemäß Gleichung 5.4 aus dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_{GLY} berechnen. Der molekulare Diffusionskoeffizient für Glycerol in Wasser wurde von D'ERRICO übernommen [182], gilt jedoch nur für 25°C . Da die Diffusion in Flüssigkeiten jedoch mit steigender Temperatur zunimmt, stellt dieser Werte eine Untergrenze dar.

$$D_{\text{GLY}}^{\text{eff}} = D_{\text{GLY}} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad (5.4)$$

Die Katalysatorporosität ϵ und der Tortuositätsfaktor τ wurden gemäß Literatur zu 0,7 und 10 abgeschätzt [118, Seite 74]. Beide Werte stellen die Obergrenzen des typischen Wertebereiches dar, so dass der WEISZ-PRATER-Parameter nicht unterbewertet wird. Der berechnete PRATER-WEISZ-Parameter liegt deutlich unter dem geforderten Grenzwert von 0,3 (Tabelle 5.17). Damit liegt keine Porendiffusionslimitierung für Glycerol vor.

Tabelle 5.17: Berechnete WEISZ-PRATER-Parameter für Glycerol zwischen 30 °C und 70 °C. Parameter: $c_{\text{GLY}} = 1500 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $d_p = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $D_{\text{GLY}}^{\text{eff}} = 8,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $\epsilon = 0,7$, $\tau = 10$.

T / K	r_0^{eff} / $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}_{\text{Kat}}^{-3}$	$\Phi_{\text{WP},i}$
303	16,31	0,0002
313	25,50	0,0003
323	42,36	0,0005
343	55,66	0,0006

Auch für Sauerstoff wurde angenommen, dass keine externe Stofftransportlimitierung vorliegt. Damit kann die Konzentration des Sauerstoffs am Aktivzentrum durch das HENRY-Gesetz beschrieben werden (Gleichung 5.5):

$$c_{\text{O}_2,s} = c_{\text{O}_2,l} = H_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2} \quad (5.5)$$

Die HENRY-Konstanten für Sauerstoff in Glycerollösungen ($1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) wurden in Abhängigkeit der Temperatur berechnet [183, 184], die Werte sind im Anhang zu finden (Tabelle A.11). Zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten wurden Werte für Wasser als Lösungsmittel verwendet [185]. Dies ist gerechtfertigt, da die Konzentration des Glycerols von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ einem Stoffmengenanteil von 3 % entspricht.

Die erhaltenen Werte des WEISZ-PRATER-Parameters sind größer als für Glycerol und nehmen mit steigender Temperatur deutlich zu, liegen jedoch unter dem Grenzwert von 0,3 (Tabelle 5.18). Da die Ableitung des Weisz-Prater-Kriteriums streng gilt, kann festgestellt werden, dass keine Porendiffusionslimitierung vorliegt.

Tabelle 5.18: Berechnete WEISZ-PRATER-Parameter für Sauerstoff zwischen 30 °C und 70 °C. Parameter: $c_{\text{GLY}} = 1500 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, $p_{\text{O}_2} = 1,013 \text{ bar}$, $\epsilon = 0,7$, $\tau = 10$.

T / K	r_0^{eff} / $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}_{\text{Kat}}^{-3}$	$c_{\text{O}_2,l}$ / $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_{\text{O}_2,\text{H}_2\text{O}}$ $10^{-9} / \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\Phi_{\text{WP},i}$
303	16,31	1,02	2,24	0,1023
313	25,50	0,85	2,78	0,1541
323	42,36	0,71	3,37	0,2501
343	55,66	0,61	4,64	0,2798

5.6.2 Implementierung der Volumenänderung

Die Messgröße der quantitativen Analytik der Reaktionslösung ist die Konzentration, zur kinetischen Modellierung sind im Falle nicht-volumenbeständiger Reaktionen jedoch Stoffmengen zu verwenden. Die Versuche zur kinetischen Modellierung wurden in semi-kontinuierlicher Betriebsweise durchgeführt, da zu der vorgelegten Reaktionslösung zur Konstanthaltung des pH-Wertes kontinuierlich Natronlauge zudosiert wurde.

Aus den gemessenen Konzentration kann bei bekanntem Volumen der Reaktionslösung zu einem bestimmten Zeitpunkt die Stoffmenge einer Komponente erhalten werden. Da das Reaktionsvolumen während der Reaktion nicht gemessen werden kann, muss es innerhalb der Modellierung zur Laufzeit berechnet werden. Dazu wurde zunächst eine Bilanz über die einzelnen Änderungsterme des Reaktionsvolumens aufgestellt (Gleichung 5.6).

$$V_{R,Ges}(t) = V_R(t_0) + \Delta V_{Reak}(t) + \Delta V_{NaOH}(t) + \Delta V_{H_2SO_4}(t) - \Delta V_{Probe}(t) - \Delta V_{Gas}(t) \quad (5.6)$$

Während das Reaktionsvolumen $V_R(t_0)$ zu Beginn der Reaktion bekannt ist, kann die Volumenänderung durch Reaktion $\Delta V_{Reak}(t)$ aufgrund von Dichteänderungen von *PRESTO-KINETICS* berechnet werden. Dabei wurden die Dichte von Wasser und Glycerol berücksichtigt, während die Volumenänderungen aufgrund der gelösten Reaktionsprodukte nicht berücksichtigt wurden. Das Volumen an Schwefelsäure $\Delta V_{H_2SO_4}(t)$, das zu Beginn der Reaktion zur Einstellung des pH-Wertes benötigt wird, kann genauso wie die Volumina der Proben $\Delta V_{Probe}(t)$ in diskreten Werten angegeben werden.

Zur Berechnung der zugegebenen Natronlauge, $\Delta V_{NaOH}(t)$, wurde die Zugaberate durch eine exponentielle Funktion zweiten Grades angepasst und die Parameter an *PRESTO-KINETICS* übergeben. So kann zu jedem Zeitpunkt der Reaktion ein Funktionswert für die zugegebene Menge an Natronlauge bestimmt werden. Der Verlust an Wasser über den kontinuierlichen Gasstrom durch den Reaktor, $\Delta V_{Gas}(t)$, wurde in einem Blindversuch bestimmt und über die Reaktionszeit als linear angenommen. Die Parameter der linearen Regression wurden ebenfalls an *PRESTO-KINETICS* übergeben. Um Konzentrationsänderungen durch die Zugabe von Schwefelsäure und Natronlauge zu berücksichtigen, wurden diese vereinfacht als reines Wasser behandelt und die Anreicherung der entsprechenden Salze daher vernachlässigt.

5.6.3 Modell 1: Oxidative Dehydrierung

Für die Ableitung des ersten kinetischen Modells wurden nur die Komponenten Glycerol, Dihydroxyacetone, Glyceraldehyd und Glycerinsäure ausgewählt. Ein vereinfachtes Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 5.24 gezeigt. Die drei Produkte und Glycerol wurden ausgewählt, weil sie zusammen über einen weiten Umsatzbereich mehr als 95 % aller Komponenten ausmachen. Sie liegen überdies in Konzentrationen vor, die mit einem geringen relativen analytischen Fehler bestimmt werden können.

Die Formulierung der Teilreaktionen erfolgte auf Grundlage des in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Konzepts der oxidativen Dehydrierung (Gleichungen 5.7 bis 5.14). Zunächst wurden für alle vier Komponenten Adsorptions-Gleichgewichte formuliert (Gleichungen 5.7 bis 5.10). Die beiden Dehydrierungsschritte, das heißt die Abspaltung der beiden Wasserstoffatome, wurden für die Teilreaktionen jeweils

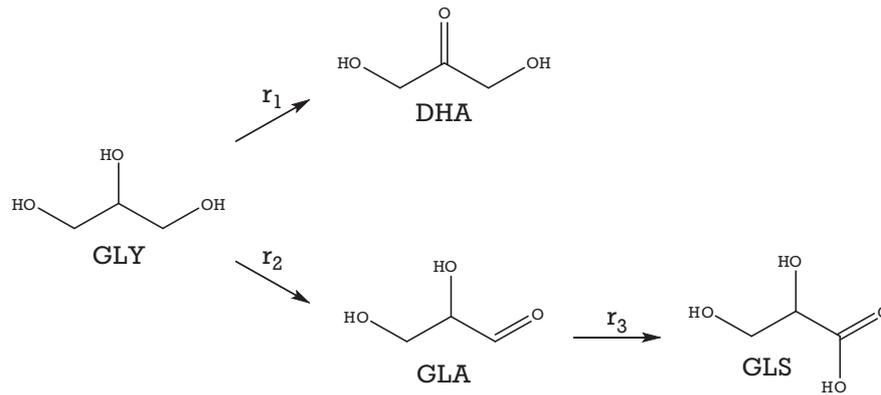
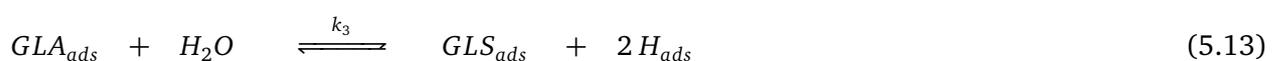
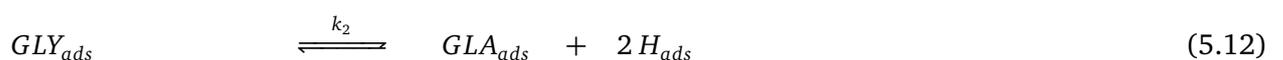
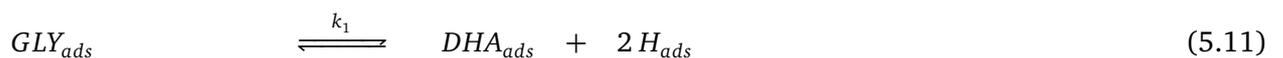


Abbildung 5.24: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der kinetischen Modellierung.

als Bruttoreaktion formuliert und als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen (Gleichungen 5.11 bis 5.13). Hierbei wurde die Bildung des Glyceraldehyd-Hydrats (GLAH) für die Teilreaktion 3 nicht explizit berücksichtigt, da das Glyceraldehyd-Hydrat nicht detektiert werden kann.

Die Oxidation des adsorbierten Wasserstoffs (Gleichung 5.14) mit Sauerstoff wird als schnell gegenüber den vorherigen Schritten angesehen. Daher kann Sauerstoff in den Geschwindigkeitsgesetzen vernachlässigt werden. Dies ist auch unter dem Gesichtspunkt vorteilhaft, dass die Konzentration des Sauerstoff in der Lösung nicht gemessen werden konnte.



Da alle Komponenten außer Sauerstoff auf dem Katalysator kompetitiv adsorbieren können, wird der Term $K_i \cdot c_i$ für alle Komponenten im Adsorptionsterm formuliert. Die aus den Teilreaktion resultierenden Geschwindigkeitsgesetze für die Teilreaktionen 1 bis 3 sind in den Gleichungen 5.15 bis 5.17 dargestellt.

$$r_1 = k_1 \cdot \frac{K_{GLY} \cdot c_{GLY}}{(1 + K_{GLY} \cdot c_{GLY} + K_{DHA} \cdot c_{DHA} + K_{GLA} \cdot c_{GLA} + K_{GLS} \cdot c_{GLS})} \quad (5.15)$$

$$r_2 = k_2 \cdot \frac{K_{GLY} \cdot c_{GLY}}{(1 + K_{GLY} \cdot c_{GLY} + K_{DHA} \cdot c_{DHA} + K_{GLA} \cdot c_{GLA} + K_{GLS} \cdot c_{GLS})} \quad (5.16)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \frac{K_{GLA} \cdot c_{GLA}}{(1 + K_{GLY} \cdot c_{GLY} + K_{DHA} \cdot c_{DHA} + K_{GLA} \cdot c_{GLA} + K_{GLS} \cdot c_{GLS})} \quad (5.17)$$

Anders als mit den ersten Modellen, die auf Potenzansätzen beruhen und nicht weiter erwähnt werden sollen, ist das Modell M1 in der Lage, die Konzentrationsprofile der berücksichtigten Komponenten Glycerol, Dihydroxyaceton, Glyceraldehyd und Glycerinsäure zu beschreiben (Abbildung 5.25). Allerdings ergeben sich Abweichungen bei der Berechnung des Glycerolverbrauches, der unterbewertet wird. Da jedoch zu Beginn der Reaktion die Stoffmengenbilanz durch die vier modellierten Komponenten mit einer Abweichung von weniger als 5 % beschrieben werden kann, ist die Unterbewertung nicht auf die unberücksichtigten Komponenten (vor allem Glyoxal und Hydroxybrenztraubensäure) zurückzuführen (vgl. Tabelle A.56).

Ebenfalls nicht vollständig wiedergegeben ist das Konzentrationsprofil für Dihydroxyaceton. Die Konzentration von Dihydroxyaceton wird zu Beginn der Reaktion unter-, jedoch gegen Ende der Reaktion überbewertet. Diese Abweichungen bei sonst guter Beschreibung schlagen sich in einem Gesamtresiduum r_{rel} von 0,119 nieder.

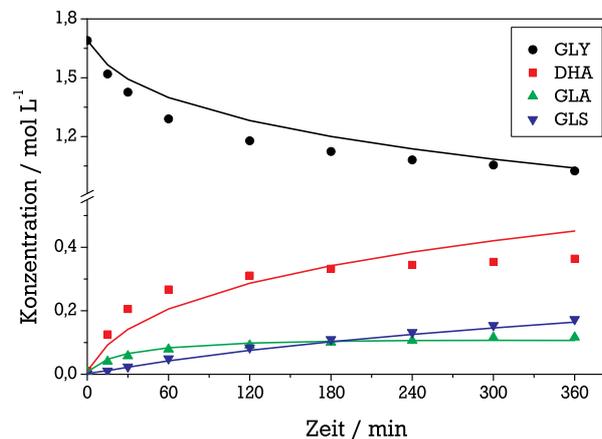


Abbildung 5.25: Experimentelle (Punkte) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile für das Modell M1 und den Versuch VG-157. Katalysator: Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052, Bedingungen: $m_{Kat} = 2000 \text{ mg}$, $T_R = 40^\circ \text{C}$, pH-Wert = 2, $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$, $c_{GLY} = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\dot{V}_{O_2} = 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $V_{Rührer} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, $GLY/Pt = 438 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$.

An den ermittelten kinetischen Parametern zeigt sich die starke Adsorption der Glycerinsäure, deren Adsorptionskonstante um ein mehrfaches größer ist als die Adsorptionskonstanten von Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd (Tabelle 5.19). Demgegenüber ist die Adsorptionskonstante von Glycerol gering. Dies korrespondiert mit der Erfahrung, dass die Glycerol im Sauren langsamer oxidiert wird. Im Basischen

kann durch eine zumindest teilweise Deprotonierung des Glycerols eine erhöhte Adsorptionskonstante erwartet werden, die zu einer Beschleunigung der Reaktion führt.

Es kann ein vorsichtiger Vergleich mit den Ergebnissen von DEMIREL für die kinetische Modellierung der Glyceroloxidation an Gold-Katalysatoren im Basischen gezogen werden, auch wenn die Bedingungen und der eingesetzte Katalysator sich deutlich unterscheiden [88]. Dennoch ist zu sagen, dass die Adsorptionskonstante für Glycerol bei DEMIREL nicht nur deutlich höher ist ($7,4 \pm 0,31 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$), sondern auch deutlich größer als die Adsorptionskonstante für Dihydroxyaceton.

Tabelle 5.19: Ergebnisse der Parameterschätzung für das Modell M1, angepasst an den Versuch VG-157.

Koeffizient	Wert		Konfidenzintervall	Einheit
K_{GLY}	0,015	±	0,003	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
K_{DHA}	3,429	±	0,756	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
K_{GLA}	5,097	±	1,220	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
K_{GLS}	58,954	±	5,046	$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$
k_1	$6,403 \cdot 10^{-3}$	±	$1,152 \cdot 10^{-3}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_2	$3,784 \cdot 10^{-3}$	±	$5,542 \cdot 10^{-4}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
k_3	$1,122 \cdot 10^{-4}$	±	$2,805 \cdot 10^{-5}$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die Bildung von Dihydroxyaceton beziehungsweise Glyceraldehyd aus Glycerol liegen in der gleichen Größenordnung. Die Konstante k_1 ist lediglich um den Faktor 1,7 größer und bildet die höhere Selektivität zu Dihydroxyaceton ab. Die Bildung von Glycerinsäure aus Glyceraldehyd verläuft hingegen um den Faktor 30 langsamer. Dies wiederum korrespondiert mit der Beobachtung von Glyceraldehyd in der Reaktionslösung. DEMIREL konnte diese Komponente durch die schnelle Abreaktion zu Glycerinsäure nicht nachweisen [88].

5.6.4 Modell 2: Oxidative Dehydrierung unter Berücksichtigung einer Desaktivierungsfunktion

Die Erkenntnis, dass die Bildung von Dihydroxyaceton zu Beginn der Reaktion unter- und im Verlauf der Reaktion überbewertet wird, und die Ergebnisse zur Vergiftungswirkung von Glycerinsäure führten zur Implementierung einer Desaktivierungsfunktion in das kinetische Modell. Dabei wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen r_1 und r_2 mit einer dimensionslosen Desaktivierungsfunktion $D(t)$ modifiziert (Gleichungen 5.18 und 5.18).

$$k_1(t) = k_1(0) \cdot D_1(t) = k_1(0) \cdot \exp\left[\frac{t}{\Gamma_1}\right] \quad (5.18)$$

$$k_2(t) = k_2(0) \cdot D_2(t) = k_2(0) \cdot \exp\left[\frac{t}{\Gamma_2}\right] \quad (5.19)$$

Diese beschreibt je nach Vorzeichen der Desaktivierungskonstante Γ eine zeitliche Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten ($0 < D < 1$ für $\Gamma < 0$) oder eine Zunahme ($1 < D < \infty$ für $\Gamma > 0$). Für die

Desaktivierungsfunktion D_1 wurde eine dramatische Abnahme berechnet. Ihr Wert nimmt von 1 zu Reaktionsbeginn auf 0,013 nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten ab. Zum Ende der Reaktion hat die Bildungsgeschwindigkeit von Dihydroxyaceton demnach um 99 % abgenommen. Demgegenüber nimmt die Desaktivierungsfunktion für Glycerinaldehyd moderat von 1 auf 1,186 zu.

Durch die Einführung der zeitabhängigen Desaktivierungsfunktion werden die Konzentrationsverläufe aller vier Komponenten sehr gut beschrieben (Abbildung 5.26), was sich auch in einem sehr geringen Gesamtresiduum r_{rel} von 0,046 niederschlägt. Dies erfolgt jedoch unter Einführung zweier Parameter (Γ_1, Γ_2), denen zunächst kein physikalischer Zusammenhang zugrunde liegt. Die erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.20 dargestellt.

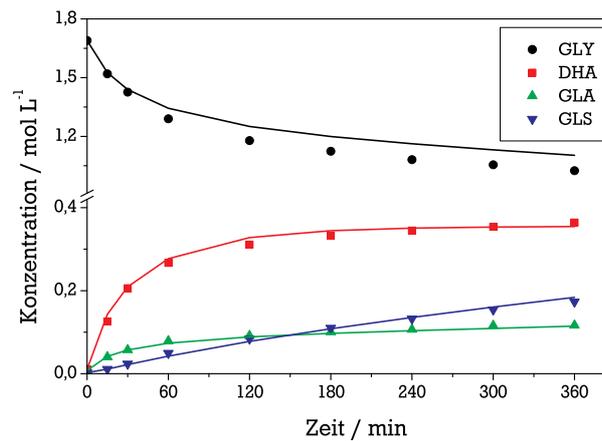


Abbildung 5.26: Experimentelle (Punkte) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile für das Modell M2 und den Versuch VG-157. Bedingungen siehe Abbildung 5.25.

Tabelle 5.20: Ergebnisse der Parameterschätzung für das Modell M2, angepasst an den Versuch VG-157.

Koeffizient	Wert		Konfidenzintervall	Einheit
K_{GLY}	0,034	±	0,002	L·mol ⁻¹
K_{DHA}	0,815	±	0,071	L·mol ⁻¹
K_{GLA}	0,696	±	0,052	L·mol ⁻¹
K_{GLS}	42,235	±	2,752	L·mol ⁻¹
k_1	$3,556 \cdot 10^{-3}$	±	$2,283 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
k_2	$1,208 \cdot 10^{-3}$	±	$5,368 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
k_3	$6,438 \cdot 10^{-4}$	±	$4,548 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹
Γ_1	4862	±	420	s
Γ_2	82291	±	5443	s

Die Desaktivierungskonstante Γ kann als globale Größe verstanden werden, die alle zeitabhängigen Effekte wie zum Beispiel die gesamte Katalysatordesaktivierung vereinigt. Sie findet sich häufig in der industriellen Anwendung, wo jedoch die mathematische Beschreibung eines Prozesses im Vordergrund steht. Eine mechanistische Aufklärung dieser zeitabhängigen Effekte wird dabei vernachlässigt [118].

Durch die gute Anpassung des Modells M2 und der Abtrennung aller zeitabhängigen Prozesse in die Desaktivierungsfunktion war es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vorläufig zu betrachten. Ziel war es dabei, Startwerte für die Parameterschätzung mit einem erweiterten Modell zu erhalten, das die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der Adsorptionskonstanten berücksichtigt.

Hierzu wurden für Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen (30 °C, 40 °C und 50 °C) jeweils getrennte Parameterschätzungen durchgeführt. Es wurden zunächst keine physikalisch sinnvollen Parameter erhalten. Daher wurden die Adsorptionskonstanten von der Parameterschätzung ausgeschlossen und die Werte der Adsorptionskonstanten K_i für 40 °C übernommen. Dies ist zulässig, wenn die Änderung der Adsorptionskonstanten im betrachteten Temperaturbereich gering gegenüber der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten ist [165]. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten wurden gemäß der ARRHENIUS-Gleichung (Gleichung 5.3) aufgetragen und die Aktivierungsenergien sowie die Frequenzfaktoren für die Teilreaktionen wurden daraus durch lineare Regression bestimmt (Abbildung 5.27).

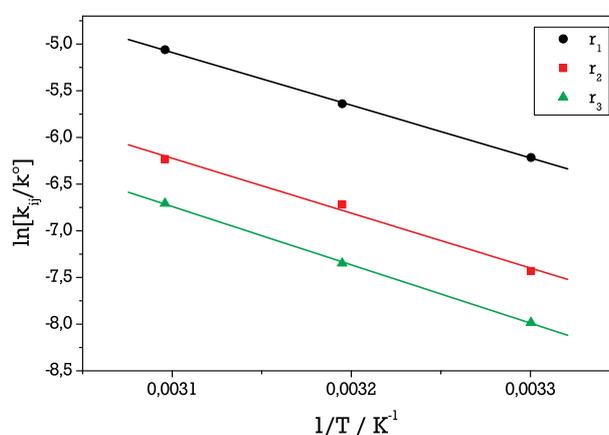


Abbildung 5.27: ARRHENIUS-Plot für die Teilreaktionen nach dem Modell M2. Die Punkte stellen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten dar, die Linien zeigen die lineare Regression (Ergebnisse Tabelle 5.21).

Die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren sind in Tabelle 5.21 dargestellt. Es fällt auf, dass die Aktivierungsenergien für die Teilreaktionen ähnlich sind und vergleichbar mit Ergebnissen von DEMIREL, die eine globale Aktivierungsenergie von $(49,6 \pm 2,94)$ kJ·mol⁻¹ berechnete [88].

Tabelle 5.21: Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren nach ARRHENIUS für das Modell M2.

Teilreaktion	Achsenabschnitt	Steigung / K ⁻¹	k_0 / mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹	E_A / kJ·mol ⁻¹
r_1	$(12,42 \pm 0,36)$	(-5648 ± 112)	$(2,47 \pm 1,07) \cdot 10^5$	$(46,96 \pm 0,93)$
r_2	$(12,00 \pm 1,68)$	(-5880 ± 526)	$(1,63 \pm 7,14) \cdot 10^5$	$(48,89 \pm 4,37)$
r_3	$(12,62 \pm 0,42)$	(-6246 ± 131)	$(3,03 \pm 1,58) \cdot 10^5$	$(51,93 \pm 1,09)$

Die Frequenzfaktoren der Reaktionen zu Dihydroxyaceton (r_1) und Glyceraldehyd (r_2) spiegeln die höhere Anfangsselektivität zu Dihydroxyaceton wieder, allerdings sind die Fehler hier sehr hoch. Die

Fehler resultieren aus Abweichungen der linearen Regression im ARRHENIUS-Plot, die für Glycerinaldehyd besonders ausgeprägt sind. Da sich der Frequenzfaktor aus dem Achsenabschnitt der linearen Regression ($= \ln k_0$) durch Logarithmieren berechnet, potenziert sich die Standardabweichung.

Für eine genauere Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors müssten weitere Versuche bei anderen Temperaturen in die ARRHENIUS-Auswertung aufgenommen werden. Dabei sind Versuche bei höheren Temperaturen problematisch, da Stofftransportlimitierung auftreten kann. Zudem verstärkt sich bei höheren Temperaturen die Bildung von Folgeprodukten, was zu erhöhten Residuen in der kinetischen Modellierung führt, da die Stoffmengenbilanzen nicht mehr geschlossen sind.

Alternativ dazu ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sowie der Adsorptionskonstanten in das kinetische Modell aufzunehmen. Dies wurde im folgenden Modell M3 umgesetzt.

5.6.5 Modell 3: Zwei-Zentren-Modell

Aus den Erkenntnissen, die aus dem Modell M2 gewonnen wurden, sticht hervor, dass für die Reaktion von Glycerol zu Dihydroxyaceton eine Desaktivierung vorzuliegen scheint, während die Desaktivierungsfunktion für die Teilreaktion zu Glycerinaldehyd nur wenig zunimmt. Für die Desaktivierung müssen demnach Ursachen vorliegen, die nur die Reaktion zu Dihydroxyaceton beeinflussen.

Wie in Kapitel 5.4 gezeigt wurde, können Leaching und Überoxidation für die durchgeführten diskontinuierlichen Versuche vernachlässigt werden. Partikelwachstum hingegen, das in geringem Umfang beobachtet wurde, kann eine so drastische Abnahme der Aktivzentren (durch Verringerung der Oberfläche) nicht hervorrufen, wie sie für die Abnahme der Dihydroxyaceton-Bildung beobachtet wurde. Zudem ist es kaum denkbar, dass die Bildung von Glycerinaldehyd hiervon nicht beeinflusst wäre.

Die in Kapitel 5.4.5 beschriebene Ursache für die beobachtete Katalysator-desaktivierung – die Produktadsorption – jedoch kann sich selektiv auf die Bildung von Dihydroxyaceton auswirken, wenn man zwei unabhängige Aktivzentren postuliert. Die Annahme zweier unterschiedlicher Aktivzentren erscheint nicht zuletzt angesichts eines bimetallichen Katalysators plausibel (Abbildung 5.28).

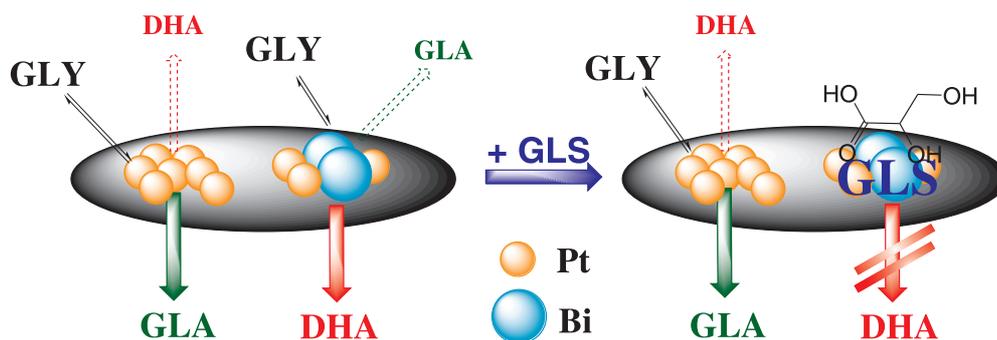


Abbildung 5.28: Hypothetisches Schema einer selektiven Blockierung von Aktivzentren mit Glycerinsäure.

Während eines dieser Zentren überwiegend zur Oxidation der primären Alkoholfunktion neigt und nur wenig Dihydroxyaceton bildet, kann das zweite Aktivzentrum als das für die Oxidation der sekundären Alkoholfunktion selektive betrachtet werden. Das selektive Aktivzentrum wird als bimetalliches

Zentrum postuliert, da aus der Literatur bekannt ist, dass die Zugabe von Bismut die Selektivität zu Dihydroxyaceton deutlich steigert [78, 186].

Nichtsdestotrotz kann auch an dem für Dihydroxyaceton unselektive Zentrum, das laut Modell überwiegend aus Platinatomen besteht, Dihydroxyaceton gebildet werden. Gemäß Literatur weisen auch reine Platinkatalysatoren eine Selektivität zu Dihydroxyaceton zwischen 15 und 35 % auf [78].

Wird das selektive, bimetallische Zentrum durch die starke Adsorption von Glycerinsäure blockiert, so sinkt die Bildungsrate an Dihydroxyaceton, während die Bildung von Glyceraldehyd über das Platinzentrum unverändert bleibt. GALLEZOT beispielsweise beobachtete in Untersuchungen zur Oxidation von Glycerinsäure die starke Adsorption von Glycerinsäure an bimetallischen Platin-Bismut-Katalysatoren bei niedrigem pH-Wert [179]. Mit der Adsorption auf dem Katalysator ging eine Verringerung der Aktivität einher.

Zur Implementierung des Zwei-Zentren-Modells wurden zunächst die Reaktionsraten für alle Teilreaktionen so angepasst, dass nun beide aktiven Zentren a mit einer eigenen Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden (Gleichung 5.20). Diese beiden Zentren werden mit PtBi und Pt bezeichnet, auch wenn es sich bei der Zusammensetzung der Zentren um eine Hypothese handelt.

$$r_j = \sum r_j^a = r_j^{\text{PtBi}} + r_j^{\text{Pt}} \quad \text{mit } a = \text{Pt, PtBi} \quad (5.20)$$

Die Ausdrücke für die Bedeckungsgrade θ_i^{PtBi} und θ_i^{Pt} wurden zunächst nicht angepasst und lauten wie in den Gleichungen 5.15 bis 5.17 angegeben. Aus den ersten Rechnungen mit diesem Modell ergaben sich folgende Vereinfachungen:

- Nur die Adsorptionskonstanten für Glycerinsäure an den beiden Zentren PtBi und Pt unterscheiden sich. Die Adsorptionskonstanten für Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd sind an beiden Zentren ähnlich groß (Gleichung 5.21).
- Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion r_1 an den beiden Zentren PtB und Pt unterscheiden sich. Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen r_2 und r_3 sind für die beiden Aktivzentren ähnlich groß (Gleichung 5.22).

Mit diesen Vereinfachungen kann im Modell eine Reduktion um vier Parameter erreicht werden. Dennoch werden die experimentellen Konzentrationsverläufe gut wiedergegeben; es resultiert ein relatives Residuum r_{rel} von 0,064.

$$K_{GLS}^{\text{PtBi}} \neq K_{GLS}^{\text{Pt}} \quad K_{DHA}^{\text{PtBi}} \approx K_{DHA}^{\text{Pt}} \equiv K_{DHA} \quad K_{GLA}^{\text{PtBi}} \approx K_{GLA}^{\text{Pt}} \equiv K_{GLA} \quad (5.21)$$

$$k_1^{\text{PtBi}} \neq k_1^{\text{Pt}} \quad k_2^{\text{PtBi}} \approx k_2^{\text{Pt}} \equiv k_2 \quad k_3^{\text{PtBi}} \approx k_3^{\text{Pt}} \equiv k_3 \quad (5.22)$$

Eine weitere Modifikation ist die Einführung einer weiteren Adsorptionsstelle. Dies resultiert aus der Überlegung, dass bei der Dehydrierung eine Vakanz für die Aufnahme des Wasserstoffs (Index V) verfügbar sein muss (Gleichung 5.24).

$$\theta_i^a = \frac{K_i \cdot c_i}{1 + K_{GLS}^a \cdot c_{GLS} + \sum_{n \neq GLS} K_n \cdot c_n} \quad \text{mit } a = \text{Pt, PtBi} \quad (5.23)$$

$$\theta_V^a = \frac{1}{1 + K_{GLS}^a \cdot c_{GLS} + \sum_{n \neq GLS} K_n \cdot c_n} \quad (5.24)$$

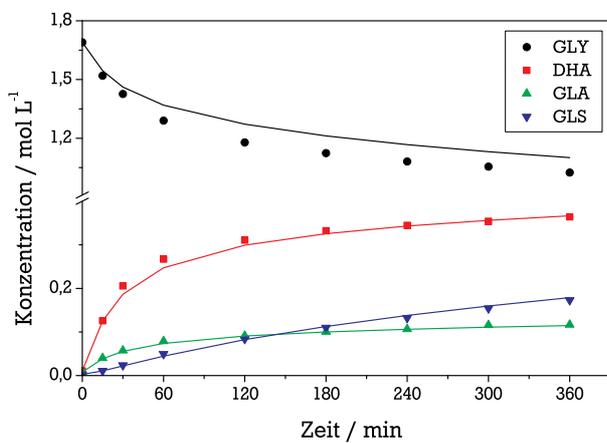
Dementsprechend wird der Bedeckungsgrad θ_V für diese Adsorptionsstelle in die Reaktionsraten aufgenommen, die nun lauten (Gleichungen 5.25 bis 5.27):

$$r_1 = \{k_1^{\text{PtBi}} \cdot \theta_{GLY}^{\text{PtBi}} \cdot \theta_V^{\text{PtBi}}\} + \{k_1^{\text{Pt}} \cdot \theta_{GLY}^{\text{Pt}} \cdot \theta_V^{\text{Pt}}\} \quad (5.25)$$

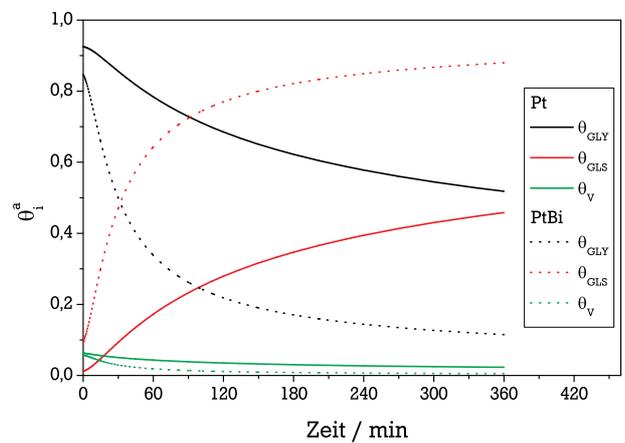
$$r_2 = k_2 \cdot \{\theta_{GLY}^{\text{PtBi}} \cdot \theta_V^{\text{PtBi}} + \theta_{GLY}^{\text{Pt}} \cdot \theta_V^{\text{Pt}}\} \quad (5.26)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \{\theta_{GLA}^{\text{PtBi}} \cdot \theta_V^{\text{PtBi}} + \theta_{GLA}^{\text{Pt}} \cdot \theta_V^{\text{Pt}}\} \quad (5.27)$$

Mit diesem Modell werden die Konzentrationsprofile aller vier Komponenten sehr gut wiedergegeben (Abbildung 5.29a) und das Residuum lässt sich weiter reduzieren auf einen Wert von 0,039.



(a) Experimentelle (Punkte) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile.



(b) Bedeckungsgrade für die Komponenten Glycerol und Glycerinsäure sowie die Adsorptionsstelle V.

Abbildung 5.29: Ergebnisse der Modellierung mit Modell M3 für den Versuch VG-157. Bedingungen siehe Abbildung 5.25.

Gegenüber dem Modell M2 hat sich die Anzahl der Parameter in Modell M3 nicht verändert (Tabellen A.15 und A.18). Beide Modelle beschreiben die Konzentrationsprofile für den Versuch VG-157 sehr gut; die relativen Residuen liegen bei 0,046 (Modell M2) und 0,039 (Modell M3). Der Unterschied zwischen beiden Modellen liegt jedoch in der physikalischen Erklärbarkeit der Parameter.

Durch die Ersetzung der Desaktivierungskonstanten Γ und der Einführung der zusätzlichen Parameter für die Adsorptionskonstanten von Glycerinsäure und die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Dihydroxyaceton kann klar zwischen beiden Aktivzentren unterschieden werden. So sind die beiden Zentren Pt und PtBi bereits nach 120 Minuten zu 28 % beziehungsweise 77 % mit Glycerinsäure bedeckt (Abbildung 5.29b).

Dies erklärt zum einen den Einbruch der Selektivität zu Dihydroxyaceton als auch die Beobachtung, dass die Umsatzrate im Laufe der Reaktion abnimmt, da auch für Glycerol insgesamt weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Die experimentelle Überprüfung der Belegung der Aktivzentren mit Glycerinsäure ist indes schwierig: Zwar lässt sich der Katalysator durch Waschen von adsorbierten Spezies befreien (Kapitel 5.4.5), allerdings ist die Quantifizierung der desorbierten Spezies nur schwer möglich. Dies ist in der erhöhten Temperatur begründet, bei der der Katalysator gewaschen werden muss. Bei erhöhten Temperaturen treten Folgereaktionen auf, so dass sich die desorbierten Spezies zu Folgeprodukten umsetzen (Abbildung 5.10).

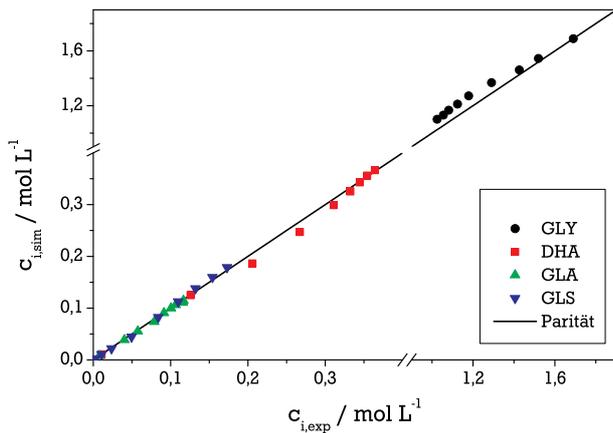
Desweiteren wäre neben der Quantifizierung der adsorbierten Spezies auch der Nachweis der unterschiedlichen Aktivzentren und die unterschiedliche Belegung dieser Zentren mit Nebenprodukten nötig. Dies könnte durch Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS) gelingen, indem die auf Ausbaukatalysatoren adsorbierten Komponenten untersucht werden. Da sich die adsorbierten Komponenten jedoch strukturell nur wenig unterscheiden, ist eine Differenzierung der Schwingungen der Adsorbate untereinander und an den verschiedenen Zentren anspruchsvoll.

Ebenso war der Nachweis zweier Typen von Aktivzentren in dieser Arbeit nicht möglich, zumal die Modellvorstellung zweier unterschiedlicher aktiver Zentren höchst idealisiert ist. Abgesehen von idealen Modellkatalysatoren wie Einkristallen oder single-site-Katalysatoren wie TS-1 liegt auf realen Katalysatoren stets eine große Bandbreite von aktiven Zentren vor. Dies beginnt im Falle bimetallischer Katalysatoren bei der Partikelgrößenverteilung und zieht sich über die unterschiedliche Bulk- und Oberflächenzusammensetzung einzelner Aktivmetallpartikel bis hin zu der nicht immer eindeutig klärbaren Frage, ob bimetallische Partikel legiert, segregiert oder als intermetallische Phasen vorliegen.

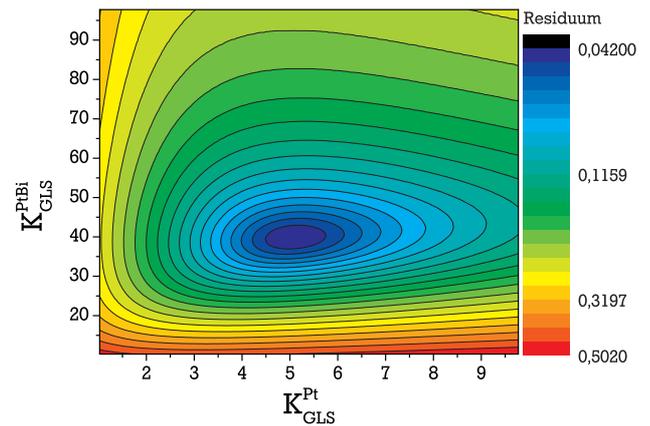
Ähnlich schwierig gestaltet sich die Frage nach dem „wahren“ kinetischen Modell. Die Anwendung statistischer Größen wie des relativen Residuums zur Bewertung eines Modells hat lediglich Aussagekraft bezüglich des Vergleichs verschiedener Modelle. Weitere Größen, die die Güte eines Modells darstellbar machen, sind Paritäts- und Konturdiagramme. Für das Modell M3 und den Versuch VG-157 sind Beispiele in Abbildung 5.30 dargestellt. Mit Hilfe des Paritätsdiagramms lassen sich Abweichungen zwischen experimentellem und modellierten Werten, hier der Konzentration, graphisch übersichtlich darstellen.

Liegt ein ideales Modell vor und alle modellierten Werten entsprechen exakt den experimentellen, so zeigt das Paritätsdiagramm Punkte auf einer Linie mit der Steigung 1. Die experimentellen Konzentrationen werden hier durch das Modell M3 gut wiedergegeben. Abweichungen ergeben sich für die Glycerolkonzentration bei fortgeschrittenem Umsatz, da hier nicht berücksichtigte Nebenprodukte zu einer nicht geschlossenen Stoffmengenbilanz führen.

Ein Konturplot stellt die Abhängigkeit zweier Modellierungsparameter auf das Residuum grafisch dar und lässt Aussagen über deren Signifikanz zu. Beispielsweise zeigt der Konturplot für die Adsorptionskonstanten von Glycerinsäure an den beiden Aktivzentren Pt und PtBi zeigt ein deutlich ausgeprägtes Minimum und damit eine sinnvolle Lösung für beide Parameter.



(a) Paritätsdiagramm.



(b) Konturplot der Parameter K_{GLS}^{Pt} und K_{GLS}^{PtBi} .

Abbildung 5.30: Ergebnisse der Modellierung mit Modell M3 für den Versuch VG-157. Bedingungen siehe Abbildung 5.25.

5.6.5.1 Geltungsbereich des Modells

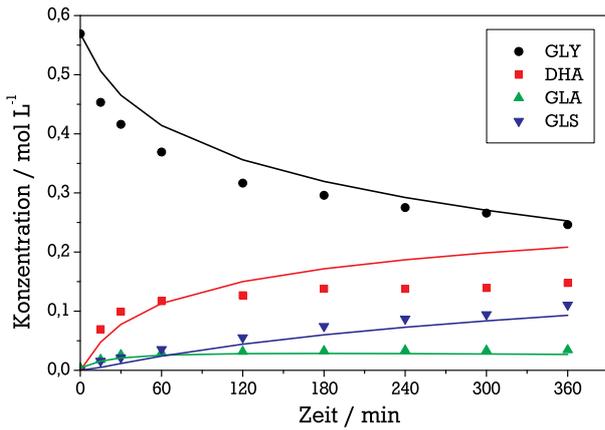
Da ein kinetisches Modell zunächst für bestimmte Reaktionsbedingungen aufgestellt und angepasst wird, ist es notwendig, die Grenzen eines Modells anzugeben. Bislang wurde das Modell M3 durch Anpassung der kinetischen Parameter an nur einen Versuch (VG-157) bewertet. Im Folgenden wird die Anpassung des Modell M3 an mehrere Versuche bei unterschiedlicher Glycerolkonzentration als auch bei unterschiedlicher Temperatur beschrieben.

Für die Modellierung mehrerer Versuche unter Variation der Glycerolkonzentration zwischen $0,5$ und $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ musste das Modell M3 nicht weiter verändert werden. Aus der Modellierung des einzelnen Versuchs VG-157 mit dem Modell M3 ergab sich jedoch eine sehr geringe Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Dihydroxyaceton am Platinzentrum, k_1^{Pt} . Ihr Wert ist um den Faktor 100 geringer als der Wert der Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Dihydroxyaceton am bimetalischen Zentrum, k_1^{PtBi} . Die Geschwindigkeitskonstante k_1^{Pt} wurde daher in weiteren Modellrechnungen Null gesetzt.

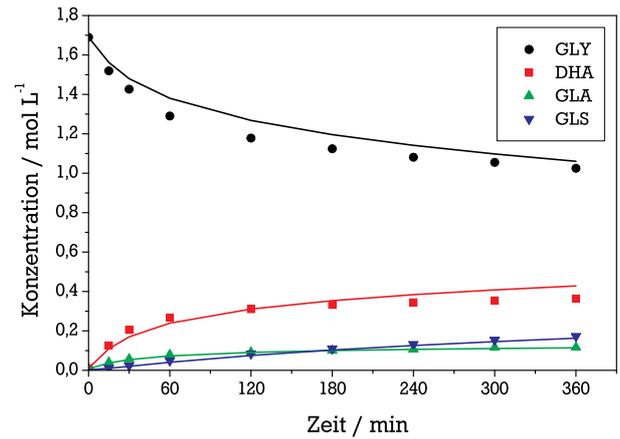
Für die Modellierung der vier Versuche mit unterschiedlicher Glycerolkonzentration weisen alle erhaltenen Parameter Fehler kleiner 5 % auf (Tabelle A.19). Das Residuum nimmt auf 0,137 zu, was angesichts der größeren Anzahl an Datenpunkten und des großen Konzentrationsbereiches zu erwarten war.

In Abbildung 5.31 sind die experimentellen und modellierten Konzentrationsprofile für Glycerolkonzentrationen von $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dargestellt. Die Versuche mit mittleren Glycerolkonzentrationen von $1,5$ und $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellierung, jedoch ergeben sich bei geringen sowie hohen Glycerolkonzentrationen von $0,5$ beziehungsweise $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ deutliche Abweichungen vor allem für die Komponenten Glycerol und Dihydroxyaceton.

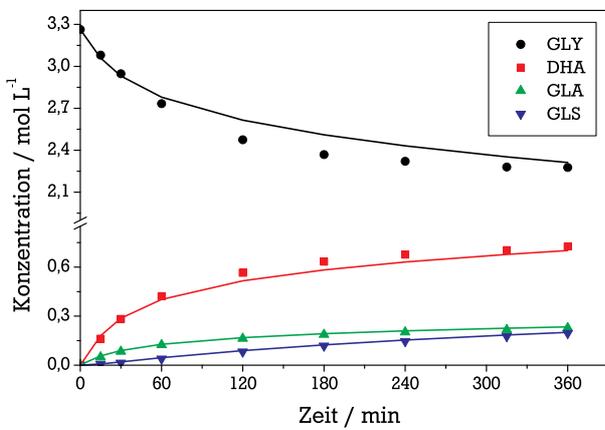
Auffällig ist eine Tendenz in der Modellierung des Dihydroxyaceton-Konzentrationsprofils mit steigender Glycerolkonzentration. In Falle einer Glycerolkonzentration von $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wird das Konzentrationsprofil von Dihydroxyaceton überbewertet. Zu beachten ist, dass in diesem Fall das kleinste Verhältnis von Glycerol zu Katalysator vorliegt und demnach ein im Vergleich höherer Umsatzgrad von 59 %



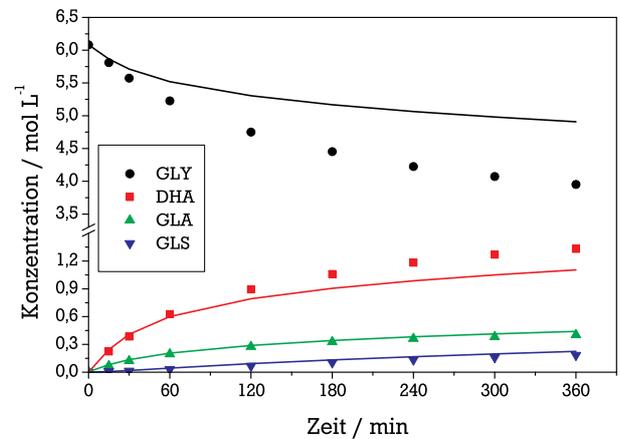
(a) Glycerolkonzentration $c_{\text{GLY},0} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



(b) Glycerolkonzentration $c_{\text{GLY},0} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



(c) Glycerolkonzentration $c_{\text{GLY},0} = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



(d) Glycerolkonzentration $c_{\text{GLY},0} = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

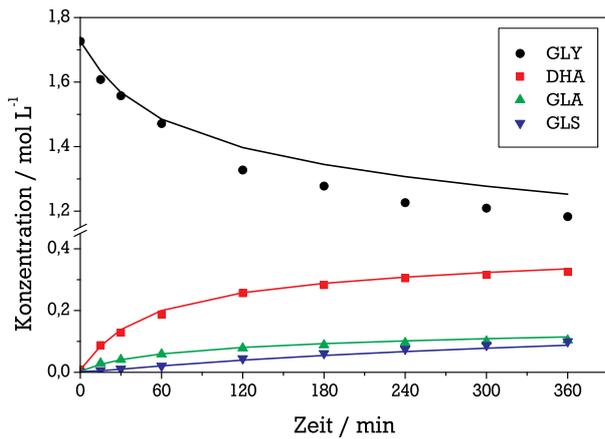
Abbildung 5.31: Experimentelle (Punkte) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile der Versuche zur Variation der Glycerolkonzentration mit dem Modell M3.

erreicht wird. Bei diesem Umsatz lässt sich die Reaktionslösung nicht mehr nur durch die vier Komponenten Glycerol, Dihydroxyaceton, Glyceraldehyd und Glycerinsäure beschreiben.

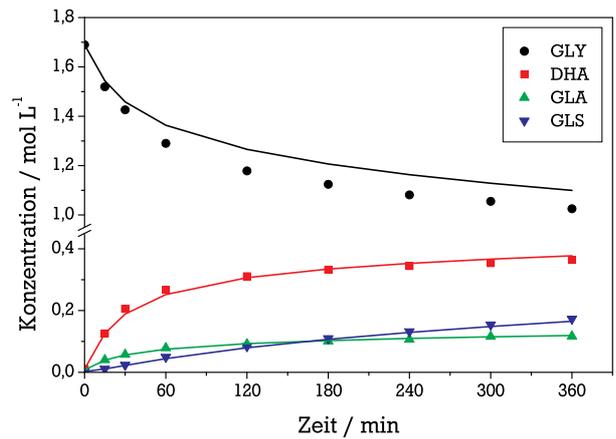
Im Gegensatz dazu wird das Konzentrationsprofil für Dihydroxyaceton bei einer Glycerolkonzentration von $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ deutlich unterbewertet. Dies spricht für einen derzeit im Modell nicht berücksichtigten Einfluss der Glycerolkonzentration (vergleiche Kapitel 5.2.1.4).

Es ist ebenfalls möglich, dass bei Glycerolkonzentrationen größer $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Stofftransportlimitierung auftritt, da der KOROS-NOVAK-Test und die Berechnung des WEISZ-PRATER-Kriteriums auf Grundlage einer Glycerolkonzentration von $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ durchgeführt wurden (Kapitel 5.6.1). Die mögliche Stofftransportlimitierung kann die Folge verringerter Sauerstofflöslichkeit (Tabelle A.11) und erhöhter Viskosität (Tabelle A.12) mit steigender Glycerolkonzentration sein.

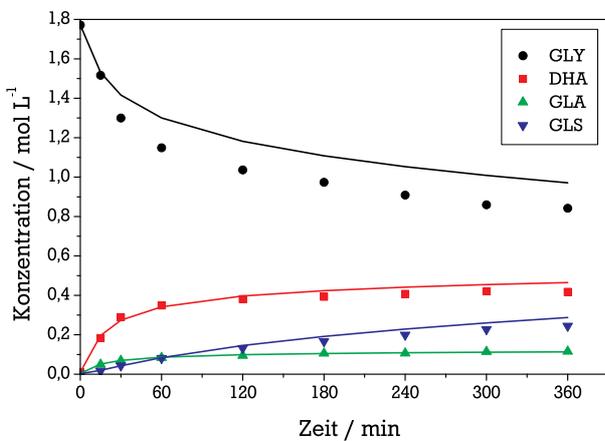
Um Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen zu modellieren, wurden die Beziehungen zur Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der Adsorptionskonstanten nach ARRHENIUS und VAN'T HOFF in das Modell aufgenommen. Die Anzahl der Parameter erhöht sich dadurch auf 14 (Tabelle A.20).



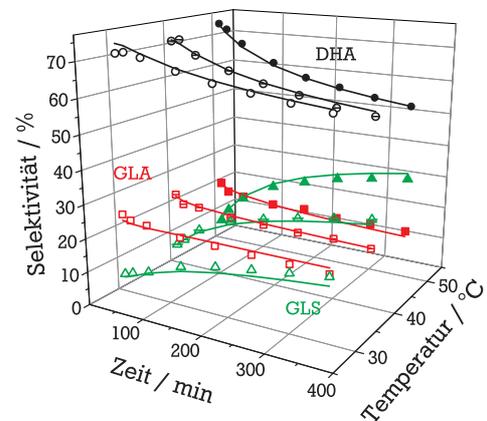
(a) Temperatur 30 °C.



(b) Temperatur 40 °C.



(c) Temperatur 50 °C.



(d) Zusammenfassung der Selektivitäten.

Abbildung 5.32: Experimentelle (Punkte) und modellierte (Linien) Konzentrationsprofile der Versuche zur Variation der Temperatur mit dem Modell M3.

Die Konzentrationsprofile von Dihydroxyaceton, Glycerinaldehyd und Glycerinsäure zeigen bei allen drei Temperaturen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 5.32). Auch die Selektivitäten, die auf die gebildeten Produkte bezogen sind, werden korrekt berechnet (Abbildung 5.32d). Abweichungen resultieren für die Glycerolkonzentration, allerdings ist dieser Effekt wiederum auf eine Lücke in der Stoffmengenbilanz zurückzuführen. Diese Lücke nimmt mit steigender Temperatur zu, da bereits zu Beginn der Reaktion vermehrt Nebenprodukte gebildet werden, die im Modell nicht berücksichtigt sind.

Im Vergleich zur Modellierung der Versuche bei verschiedenen Glycerolkonzentrationen ist keine Stofftransportlimitierung zu erwarten. Zum einen ändern sich Gaslöslichkeit und Viskosität nur in geringem Maße mit Erhöhung der Temperatur von 40 °C auf 50 °C, zum anderen liegen die Temperaturen alle unter der Temperatur von 60 °C, bei der der KOROS-NOVAK-Test durchgeführt wurde.

5.6.5.2 Plausibilität der kinetischen Parameter

Neben den statistischen Methoden zur Modellbewertung müssen die Modellparameter auch thermodynamisch konsistent sein [187]. Zunächst ist zu prüfen, ob Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstan-

ten der Temperaturabhängigkeit nach *ARRHENIUS* respektive *VAN'T HOFF* genügen. Aktivierungsenergien müssen dementsprechend ein positives, Adsorptionenthalpien ein negatives Vorzeichen aufweisen (bis auf wenige Ausnahmen, z. B. die Adsorption von Wasserstoff auf Glas [188]). Dieser Prüfung genügen die Parameter des erweiterten Modells M3 (Tabelle A.20).

Vier Kriterien für eine weitergehende Prüfung der thermodynamischen Konsistenz haben *BOUDART*, *MEARS* und *VANNICE* vorgeschlagen [189]. Die Ergebnisse der Berechnungen zur Konsistenz der kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.22 gezeigt.

$$\text{Kriterium 1: } \Delta_{\text{ads}} S_i^{a,\ominus} < 0 \quad (5.28)$$

$$\text{Kriterium 2: } |\Delta_{\text{ads}} S_i^{a,\ominus}| < S_{\text{Fluid},i}^{\ominus} \quad (5.29)$$

$$\text{Kriterium 3: } |\Delta_{\text{ads}} S_i^{a,\ominus}| \geq 41,88 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1} \quad (5.30)$$

$$\text{Kriterium 4: } -\Delta_{\text{ads}} S_i^{a,\ominus} \leq 51 + 0,0014 \cdot \Delta_{\text{ads}} H_i^{a,\ominus} \quad (5.31)$$

Das Kriterium 1 wird für die anwendbaren Parameter $\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLY}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{Pt},\ominus}$ und $\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{PtBi},\ominus}$ erfüllt. Es besagt, dass die Entropieänderung der Adsorption stets negativ sein muss (Gleichung 5.28). Dies liegt darin begründet, dass den Adsorbaten Freiheitsgrade der Translation durch die Adsorption verloren gehen. Es folgt wie Kriterium 2 direkt aus dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.

Tabelle 5.22: Ergebnisse der Konsistenzprüfung kinetischer Parameter nach *BOUDART*, *MEARS* und *VANNICE* [189].

Kriterium	Größe	Wert	Vergleich	Einheit	erfüllt
1	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLY}}^{\ominus}$	-69,90	< 0	J·mol·K ⁻¹	ja
	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{Pt},\ominus}$	-138,32	< 0	J·mol·K ⁻¹	ja
	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{PtBi},\ominus}$	-64,35	< 0	J·mol·K ⁻¹	ja
2	$ \Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLY}}^{\ominus} $	69,90	< 206	J·mol·K ⁻¹	ja
3	$ \Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLY}}^{\ominus} $	69,90	> 41,8	J·mol·K ⁻¹	ja
	$ \Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{Pt},\ominus} $	138,32	> 41,8	J·mol·K ⁻¹	ja
	$ \Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{PtBi},\ominus} $	64,35	> 41,8	J·mol·K ⁻¹	ja
4	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLY}}^{\ominus}$	69,90	≤ 73,78	J·mol·K ⁻¹	ja
	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{Pt},\ominus}$	138,32	≤ 118,83	J·mol·K ⁻¹	nein
	$\Delta_{\text{ads}} S_{\text{GLS}}^{\text{PtBi},\ominus}$	64,35	≤ 93,05	J·mol·K ⁻¹	ja

Kriterium 2 beschreibt, dass ein Molekül durch die Adsorption nicht mehr Entropie verlieren kann als es besessen hat (Gleichung 5.29). Es ist hier lediglich auf die Adsorption von Glycerol anwendbar, dessen Reinstoff-Entropie bekannt ist (Tabelle A.13). Unbekannt ist zwar die Entropie des Glycerols in der wässrigen Lösung, da jedoch die Mischungsentropie stets positiv ist, liegt auch die Entropie des

Glycerols in einer verdünnten Lösung über der Entropie des reinen Glycerols. Der hier angegebene Wert von $206 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$ gilt also als untere Grenze.

Die Kriterien 3 und 4 wurden abgeleitet für die Adsorption von Gasen an Festkörpern, gelten also hier nur bedingt. Kriterium 3 liegt zugrunde, dass ein (Gas)molekül durch Adsorption mindestens ein Freiheitsgrad der Translation verliert. Der Verlust an Entropie liegt für ein „typisches Gas bei mäßiger Temperatur“ bei mindestens etwa $41,88 \text{ J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$ [190].

Für Kriterium 4 wurde eine empirische Korrelation zwischen der Adsorptionsentropie und der Adsorptionsenthalpie herangezogen, die EVERETT auf Grundlage von Arbeiten zur Adsorption einer Vielzahl von Stoffen an Aktivkohle vorgeschlagen hat [191].

5.6.5.3 Vorhersagen mit dem Zwei-Zentren-Modell

Neben dem Ausloten der Modellgrenzen wurde versucht, die Modelle M2 und M3 auch zu Vorhersagen zu verwenden und dabei zu vergleichen. Vorhersage in diesem Zusammenhang bedeutet, dass die Modellparameter aus vorherigen Parameterschätzungen übernommen werden und Konzentrationsprofile aus vorgegebenen Startbedingungen berechnet werden. Diese können mit experimentell ermittelten Konzentrationsprofilen verglichen werden.

Zur Vorhersage wurde der Versuch mit Zugabe von Glycerinsäure zum Reaktionsgemisch ausgewählt (Kapitel 5.4.5). Dieser Versuch stellt eine deutliche Veränderung zu den normalen Reaktionsbedingungen dar und ist daher für eine Vorhersage gut geeignet.

Bereits vor der Modellierung dieses Versuches kann abgeschätzt werden, dass eine Vorhersage auf Grundlage des Modells M2 scheitern sollte. Die Desaktivierungsfunktion $D(t)$ beschreibt für eine Desaktivierungskonstante Γ kleiner Eins die relative zeitliche Abnahme der Anzahl aktiver Zentren. Die Funktion $1 - D(t)$ entspricht demnach der Zunahme desaktivierter Zentren, die für die Oxidation des Glycerols zu Dihydroxyaceton nicht mehr zur Verfügung stehen. Verglichen mit Modell M3 korreliert sie mit dem Bedeckungsgrad des bimetalischen, für die Bildung von Dihydroxyaceton selektiven Aktivzentrums mit Glycerinsäure (Abbildung 5.33).

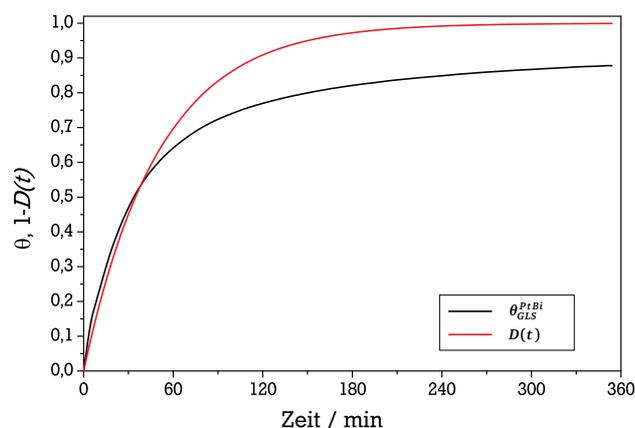


Abbildung 5.33: Desaktivierungsfunktion $D(t)$ (Modell M2) und Bedeckungsgrades θ_{GLS}^{PtBi} (Modell M3) als Funktion der Zeit.

Trotz der beschriebenen Korrelation kann der Konzentrationsverlauf für Dihydroxyaceton bei Zugabe von Glycerinsäure mit dem Modell M2 nicht vorhergesagt werden (Abbildung 5.34a), da keine

Beziehung der GLS-Konzentration zu der verminderten Bildung von Dihydroxyaceton besteht. Vielmehr ähnelt der Konzentrationsverlauf des Dihydroxyacetons jenem Versuch, an den die hier verwendeten Parameter und damit auch die Desaktivierungskonstanten Γ_1 und Γ_2 angepasst wurden (vergleiche Abbildung 5.26). Im Gegensatz dazu wird das Konzentrationsprofil für Glycerinaldehyd korrekt vorhergesagt, da die GLA-Bildung durch Glycerinsäure nicht beeinflusst wird (vergleiche Abbildung 5.21).

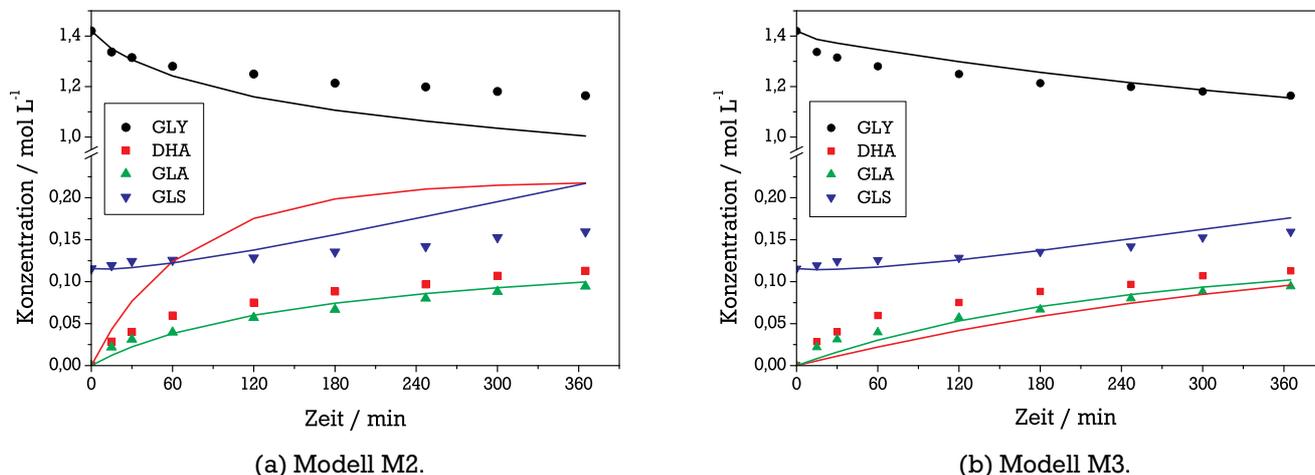


Abbildung 5.34: Vorhersage der Konzentrationsprofile bei Zugabe von Glycerinsäure zum Reaktionsgemisch mit den Modellen M2 und M3.

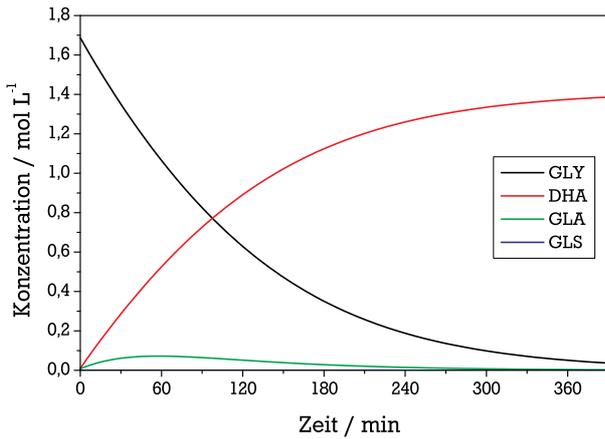
In Modell M3 ist die Desaktivierung — also die Belegung aktiver Zentren durch Glycerinsäure — direkt mit der GLS-Konzentration verknüpft. Dabei ist es unerheblich, ob Glycerinsäure in der Reaktion gebildet wird oder der Reaktionslösung zugesetzt wird. Dementsprechend werden alle experimentellen Konzentrationsprofile hinreichend gut abgebildet (Abbildung 5.34b). Ausgenommen ist das Konzentrationsprofil für Dihydroxyaceton, das über die Reaktionszeit durchgehend unterbewertet wird. Gegen Ende der Reaktion nähern sich das vorhergesagte und das experimentelle Konzentrationsprofil jedoch wieder an.

Diese Unterbewertung, zusammen mit der geringen Abweichung im Konzentrationsprofil für Glycerinsäure, ergibt in der Summe eine mäßige Überbewertung der GLY-Konzentration zu Beginn der Reaktion. Die GLA-Konzentration kann, wie auch durch das Modell M2, gut abgebildet werden. Die insgesamt recht genaue Vorhersage dieses Versuches spricht für die Annahmen, die dem Modell zugrunde liegen.

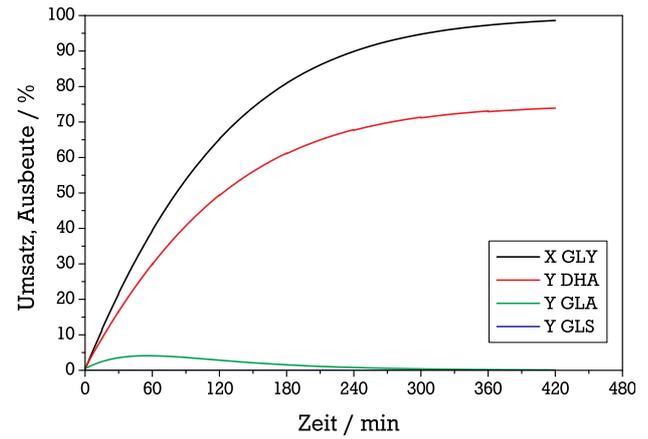
Nachdem gezeigt wurde, dass das Modell M3 eine gute Vorhersage für den Fall geben kann, dass der Reaktionslösung Glycerinsäure zugesetzt wird, wurde eine Vorhersage zur Abtrennung von Glycerinsäure versucht. Dabei wurde das Modell M3 ebenfalls mit den fixen Parametern verwendet und eine kontinuierliche Entfernung von Glycerinsäure angenommen. Technisch wäre dies durch die Verwendung eines Membranreaktors (vgl. Kapitel 5.5) denkbar.

In *PRESTO-KINETICS* kann die kontinuierliche Entfernung der Glycerinsäure als Fällungsschritt realisiert werden, der schnell gegenüber der Bildung von Glycerinsäure verläuft. Somit wird die gebildete Glycerinsäure im Modell instantan aus der Lösung entfernt. Die Ergebnisse der Vorhersage sind in Abbildung 5.35 dargestellt.

Die Konzentrationsprofile zeigen neben Glycerol und Dihydroxyaceton nur eine geringe Menge an Glycerinaldehyd, das gebildet wird und zu Glycerinsäure weiter reagiert. Das Konzentrationsprofil von



(a) Konzentrationsprofile.



(b) Umsatz und Ausbeuten als Funktion der Reaktionsdauer.

Abbildung 5.35: Vorhersage zur kontinuierlichen Entfernung von Glycerinsäure aus der Reaktionslösung.

Glyceraldehyd zeigt erwartungsgemäß die Charakteristika einer Parallel- und Folgereaktion. Durch die höhere Anzahl an Aktivzentren, die dem Glycerol bei einer Entfernung von Glycerinsäure zur Verfügung stehen, wird ein nahezu vollständiger Umsatz nach einer Reaktionsdauer von 7 Stunden prognostiziert. Die Ausbeute an Dihydroxyaceton nimmt in dieser Zeit kontinuierlich bis auf einen Maximalwert von etwa 75 % zu. Die gebildete Menge an Glycerinsäure beträgt etwa 25 %, ist jedoch in [Abbildung 5.35b](#) nicht dargestellt.

Neben der hohen Ausbeute an Dihydroxyaceton von 75 % ergibt sich aus der Vorhersage ein weiterer Vorteil: Durch den nahezu vollständigen Glycerolumsatz ist keine weitere Trennung von Dihydroxyaceton und Glycerol erforderlich. Nicht berücksichtigt in den kinetischen Modellen sind Folgeprodukte des Dihydroxyacetons. Bei einer Abreaktion von Dihydroxyaceton verringert sich naturgemäß dessen Ausbeute. Zudem kann nicht *a priori* ausgeschlossen werden, dass nicht auch die Folgeprodukte von Dihydroxyaceton eine ähnliche Neigung zur Adsorption auf dem Katalysator aufweisen wie Glycerinsäure.

6 Zusammenfassung

Die Nutzung des nachwachsenden Rohstoffs Glycerol beschränkt sich bislang auf seinen Einsatz in Kosmetika, Nahrungs- und Genussmitteln sowie Kunststoffen. Die Produktionsmenge übersteigt den Bedarf jedoch deutlich. Die stoffliche Nutzung von Glycerol wäre daher wünschenswert, zumal Chemikalien aus petrochemischen Grundstoffen ersetzt werden können.

Insbesondere die in dieser Arbeit untersuchte selektive Oxidation des Glycerols kann die Herstellung des Produktes Dihydroxyaceton wirtschaftlich attraktiver machen; sie stellt bis heute eine wissenschaftliche Herausforderung dar.

Notwendig für die Versuche und besonders für die kinetische Modellierung war die reproduzierbare Präparation der Platin-Bismut-Katalysatoren nach einer robusten Methode. Dies gelang durch Anwendung einer Koimprägnierung und Reduktion mit Formaldehyd, wodurch die Metallgehalte genau eingestellt werden konnten. Die Abweichungen zwischen theoretischen und experimentell bestimmten Metallgehalten betrug weniger als 7 %. In den erhaltenen Katalysatoren lag Platin stets metallisch vor, Bismut wurde als basisches Carbonat Bismutit, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, identifiziert. An der Oberfläche der Metallpartikel lagen Platin und Bismut teilweise oxidiert vor, wie durch XPS-Untersuchungen festgestellt wurde.

Im Rahmen der Katalysatorentwicklung wurden Katalysatoren auf verschiedenen Kohlenstoffträgern und mit unterschiedlichen Bismutgehalten bei einem festen Platingehalt von 5 Gew.-% präpariert. Aus diesen Katalysatoren kristallisierte sich hinsichtlich der Aktivität und Selektivität ein optimales Verhältnis Platin zu Bismut von 1 heraus. Dies entspricht einem Metallgehalt von 5 Gew.-% Platin und 5,36 Gew.-% Bismut. Mit Katalysatoren dieser Zusammensetzung wurden alle weiteren Versuche durchgeführt.

Im Rahmen der grundlegenden Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde der pH-Wert als wichtigster Parameter erkannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der pH-Wertbereich von 1 bis 4 untersucht. Die maximale DHA-Selektivität stieg beispielsweise bei 40 °C von 50 % bei einem pH-Wert von 4 auf 72 % bei einem pH-Wert von 1.

Überraschend war jedoch die Umsatzzunahme bei einem pH-Wert von 1 gegenüber einem pH-Wert von 2, da bisher in der Literatur von einer Umsatzabnahme mit abnehmendem pH-Wert berichtet wurde. Darüber hinaus zeigte sich bei einem pH-Wert von 1 ein Anti-Arrhenius-Verhalten des Umsatzes oberhalb einer Temperatur von 50 °C. Es wird vermutet, dass sich Reaktion und Adsorption, die in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängen können, überlagern.

Mit dem Einsatz der Reaktionsprodukte Dihydroxyaceton, Glycerinaldehyd und Glycerinsäure als Edukte der Oxidation konnten deren Reaktionspfade und deren Reaktivität untersucht werden. Dihydroxyaceton wird beispielsweise bei einer Temperatur von 40 °C innerhalb von 420 Minuten nur zu 11 % umgesetzt. Die Produkte dabei sind fast ausschließlich die C_2 -Produkte Glyoxal und Glycolsäure neben einer geringen Menge an Hydroxybrenztraubensäure. Glycerinaldehyd ist unter identischen Reaktionsbedingungen weniger stabil: es ist nach 300 Minuten bereits vollständig umgesetzt. Wie erwartet wird überwiegend Glycerinsäure gebildet, die in einer Folgereaktion zu Hydroxybrenztraubensäure reagiert.

Bei einer Temperatur von 40 °C liegt der Umsatz an Glycerinsäure nach 420 Minuten bei 45 %. Hauptprodukt ist Hydroxybrenztraubensäure neben Glycolsäure und Tartronsäure, jedoch entwickelt sich mit steigendem Umsatz eine Lücke in der Stoffmengenbilanz. So lassen sich bei dem beschriebenen Umsatz von 45 % nur 40 % der umgesetzten Stoffmenge in den Produkten wiederfinden. Bei 70 °C lässt sich bereits nach 120 Minuten keine Glycerinsäure mehr nachweisen, allerdings werden nur 10 % der

umgesetzten Stoffmenge in den Produkten gefunden. Hier zeigt sich ein Hinweis auf die Adsorption von Reaktionsprodukten am Katalysator.

Zu den diskontinuierlichen Versuchen im Glasreaktor wurde auch ein kontinuierlicher Langzeitversuch im Trickle-Bed-Reaktor durchgeführt. Bei der Variation des Glycerolvolumenflusses konnte ein annähernd vollständiger Glycerolumsatz erzielt werden. Auch konnte anfänglich eine hohe DHA-Selektivität von über 80 % erreicht werden, die aber kontinuierlich abnahm. Erst nach einer Reaktorlaufzeit von etwa 800 Stunden wurde ein konstanter Wert von 45 % erreicht. Anders als die Selektivität zeigt der Umsatz nur eine geringen Abnahme mit zunehmender Reaktorlaufzeit.

Bei einer hohen Reaktorbelastung (LHSV) von $1,125 \text{ h}^{-1}$ konnte ein Glycerolumsatz von etwa 25 % erreicht werden. Trotz des relativ geringen Umsatzes ergeben sich unter diesen Bedingungen Raum-Zeit-Ausbeuten von über $12 \text{ g}_{\text{DHA}} \cdot \text{L}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. In der Literatur werden dagegen für die derzeit verwendeten enzymatischen Verfahren Raum-Zeit-Ausbeuten von etwa $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ beschrieben.

Ein bedeutsames Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Katalysatordesaktivierung, die in der Literatur beschrieben ist und auch hier beobachtet wurde, beispielsweise bei der mehrfachen Verwendung von Katalysatoren in Recyclingversuchen. Hier zeigt sich ohne Behandlung der Katalysatoren nach dem jeweils ersten Versuch ein drastischer Umsatzeinbruch im zweiten Versuch.

Systematische Untersuchungen der Desaktivierungsursache zeigten, dass weder Sintern der Katalysatorpartikel noch Überoxidation des Platins für die massive Desaktivierung ursächlich sind. Die durch elektronenmikroskopische Untersuchung der Katalysatoren bestimmte Partikelgröße zeigt nur eine unwesentliche Vergrößerung im Zuge der Reaktion. Ebenso zeigte ein Versuch mit mehrfacher Umstellung der Gasatmosphäre im Reaktor auf Inertgas keinen Hinweis auf eine Überoxidation.

Leaching wurde intensiv untersucht, indem zum einen Metallgehalte der Katalysatoren jeweils vor und nach einem Versuch bestimmt wurden und zum anderen Reaktionslösungen auf gelöstes Platin und Bismut hin untersucht wurden. Im Falle der diskontinuierlichen Versuche wurden weder Platin noch Bismut in der Reaktionslösung gefunden. Allerdings nahmen die Metallgehalte eines Ausbaukatalysators an Platin und Bismut um die Hälfte, verglichen mit dem frischen Katalysator, ab, wobei jedoch das Verhältnis Platin/Bismut gleich blieb.

Da ein Leaching des edlen Platins und des deutlich unedleren Bismut in gleichem Masse unwahrscheinlich ist und um auf Produktadsorption zu prüfen, wurde der Katalysator mehrfach gewaschen. Hier konnten in der Waschlösung mittels HPLC Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, und der Metallgehalt nach dem Waschen lag höher als vor dem Waschen. Die verringerten Metallgehalte sind demnach auf adsorbierte Produkte zurückzuführen, die den experimentell bestimmten Metallgehalt scheinbar verfälschen.

In den Reaktionslösungen des kontinuierlichen Langzeitversuchs konnten Platin und Bismut in geringen Maße nachgewiesen werden. Auf einen massiven Verlust vor allem an Bismut weisen die untersuchten Ausbaukatalysatoren hin. Der Bismutverlust nach einer Reaktorlaufzeit von 1000 Stunden liegt bei etwa 60 %. Stabilitätsuntersuchungen legen jedoch nahe, dass nicht alleine das saure Reaktionsmedium, sondern vor allem chelatisierende Nebenprodukte der Reaktion für das starke Leaching verantwortlich sind.

Nach den deutlichen Hinweisen auf Produktadsorption auf dem Katalysator wurde auch diese als Desaktivierungsursache untersucht. Zunächst wurden wiederum Recyclingversuche durchgeführt, wobei

der Katalysator zwischen zwei Versuchen intensiv mit Wasser gewaschen wurde. Anders als im Recyclingversuch ohne weitere Katalysatorbehandlung, konnte der Umsatzeinbruch durch das Waschen minimiert werden. Selektivität und Umsatz nahmen in einem Recyclingversuch um etwa 10 % gegenüber dem ersten Versuch ab, blieben jedoch danach in einem dritten Versuch konstant.

Um das Vergiftungspotential zu untersuchen, wurde Glycerinsäure als eines der Hauptnebenprodukte zu Beginn eines Oxidationsversuches der Glycerol-Reaktionslösung zugesetzt. Nicht nur der Glycerolumsatz verringerte sich dadurch massiv von 49 % auf 22 %, auch Dihydroxyaceton wurde in geringerem Maße gebildet ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ statt $0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Dagegen blieb die Bildung von Glyceraldehyd weitgehend unbeeinflusst. Auf dieser Grundlage kann die Produktadsorption als Hauptursache der Katalysatordeaktivierung im Rahmen der Glyceroloxidation bezeichnet werden.

Erste Lösungsansätze zur Abtrennung von Nebenprodukten wurden anhand zweier Membrantrennverfahren, der Pervaporation und der Ultrafiltration, vorgestellt. Insbesondere die Ultrafiltration in Kombination mit dem Einsatz von Scavengermaterialien vermag Carbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch selektiv abzutrennen, ohne jedoch Glycerol und Dihydroxyaceton zu beeinflussen. Die prinzipielle Möglichkeit zur Trennung von Glycerol und Dihydroxyaceton mittels Ultrafiltration wurde ebenfalls gezeigt, jedoch besteht hier weiterer Optimierungsbedarf.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand in der kinetischen Modellierung der experimentellen Ergebnisse unter Berücksichtigung der Komponenten Glycerol, Dihydroxyaceton, Glyceraldehyd und Glycerinsäure. Durch Anwendung des experimentellen KOROS-NOVAK-Tests und des theoretischen WEISZ-PRATER-Kriteriums konnte nachgewiesen werden, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen und mit dem Katalysator auf dem Farbruß Black Pearls 2000 keine Stofftransportlimitierung zu erwarten ist.

Mit einem ersten kinetischen Modell M1, das auf dem Mechanismus der Oxidativen Dehydrierung beruht, war eine akzeptable Anpassung der experimentellen Konzentrationsprofile möglich. Besonders für Dihydroxyaceton zeigten sich jedoch systematische Abweichungen, die auf eine Katalysatordeaktivierung zurückgeführt werden konnten. In einem zweiten Modell M2 wurde daher eine Desaktivierungsfunktion implementiert, die für jede Teilreaktion unterschiedliche Werte annehmen kann.

Dieses Modell zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Durch die gute Anpassung war eine ARRHENIUS-Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten möglich. Sowohl der präexponentielle Faktor als auch die Aktivierungsenergie spiegeln die zu Reaktionsbeginn höhere Selektivität zu Dihydroxyaceton wieder. Der Nachteil des zweiten Modells besteht in der fehlenden physikalisch-chemischen Grundlage und Erklärbarkeit der Desaktivierungsfunktion.

Als Grundlage des verbesserten Modells M3 wurde ein Zwei-Zentren-Modell postuliert, wobei willkürlich ein Platin- und ein bimetallisches Platin-Bismut-Zentrum angenommen wurden. Das Platin-Bismut-Zentrum wird dabei als das für die Bildung von Dihydroxyaceton selektivere angesehen. Für die einzelnen Komponenten wurden unterschiedliche Adsorptionskonstanten an den beiden Zentren definiert. Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten war nun ohne eine globale Desaktivierungsfunktion möglich.

Aus der Parameterschätzung ergab sich eine große Adsorptionskonstante der Glycerinsäure am bimetallischen Zentrum. Somit ist die Desaktivierung durch Produktadsorption direkt auf physikalische Größen zurückführbar und erklärt sowohl die Abnahme der Aktivität als auch der Selektivität zu Dihydroxyaceton.

Das Modell ist in der Lage, experimentelle Daten innerhalb gewisser Grenzen zu beschreiben. Dies schließt einen Temperaturbereich von 30 °C bis 50 °C und einen Konzentrationsbereich von 0,5 mol·L⁻¹ bis 5 mol·L⁻¹ bezogen auf die Glycerol-Anfangskonzentration ein. Zusätzlich zur Bewertung des Modells durch Bestimmung der Modellgrenzen wurden die erhaltenen kinetischen Parameter auf thermodynamische Konsistenz hin untersucht.

Ein Merkmal des Modells M3 ist seine Vorhersagequalität, also die Vorausberechnung von Konzentrationsprofilen aufgrund gegebener Startwerte, ohne vorherige Parameterschätzung. Im Gegensatz zu Modell M2 ist es in der Lage, die Ergebnisse des Versuchs mit Zugabe von Glycerinsäure vorherzusagen. Hier versagt das Modell M2, was in der mathematischen Formulierung der Desaktivierungsfunktion begründet ist. Auch eine Vorhersage zur maximalen DHA-Ausbeute wurde getroffen unter der Annahme, dass Glycerinsäure kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und nicht auf dem Katalysator adsorbiert. In diesem Fall sind gemäß der Vorhersage Ausbeuten von 70 % Dihydroxyaceton bei vollständigem Glycerolumsatz möglich.

7 Ausblick

Drei wichtige Fragen, die diese Arbeit unbeantwortet lassen muss, sind die nach

1. der mikroskopischen Struktur des Katalysators,
2. dem Einfluss des pH-Wertes auf die Struktur der Reaktionskomponenten und des Katalysators sowie
3. der Abtrennung von Nebenprodukten beziehungsweise von Dihydroxyaceton.

Die Identifizierung aktiver Zentren eines Katalysators stellt auch heutzutage die Suche nach dem „Heiligen Gral der Heterogenen Katalyse“ dar. Nichtsdestotrotz haben Entwicklungen auf dem Gebiet der Oberflächenforschung auch die Erkenntnis über mikroskopische Strukturen an Katalysatoren vorangebracht.

Eine bislang unbeantwortete Frage ist die nach der strukturellen Wechselwirkung von Platin und Bismut auf den präparierten Katalysatoren. Beantworten ließe sich diese Frage beispielsweise mit Hilfe mikroskopischer und spektroskopischer Methoden wie STEM-EDX oder EXAFS. EXAFS bietet darüber hinaus die Möglichkeit, den Katalysator *in operando* zu beobachten. Entsprechende Arbeiten zur Oxidation von Alkoholen haben beispielsweise BAIKER et al. publiziert [144, 192].

Da die Methoden zur Berechnung chemischer Prozesse an Oberflächen ständig verbessert werden, besteht die Aussicht, die Adsorption von Glycerol und die selektive Oxidation zu Dihydroxyaceton zu berechnen. Ein Beispiel für die gelungene Entwicklung hochselektiver Katalysatoren auf Basis von DFT-Rechnungen zeigten STUDDT et al. für die Hydrierung von Acetylen [193]. DFT-Rechnungen machen es möglich, aus einer Vielzahl an Kandidaten optimale Oberflächen auszuwählen, die anschließend präpariert und getestet werden können.

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Glyceroloxidation konnte im Rahmen dieser Arbeit deutlich gezeigt werden. Dennoch bleiben einige Ursachen für die beobachteten Effekte unklar. Ein Lösungsansatz könnte die von der Reaktion separierte Untersuchung der Adsorption der Reaktionskomponenten am Katalysator bieten. Hierbei ginge es um die Ermittlung der Strukturen der Reaktionskomponenten in Lösung und auf dem Katalysator als auch um die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption beziehungsweise der Adsorptionskonstanten. Aufschluss hierüber könnten oberflächensensitive spektroskopische Methoden wie ATR-IR, DRIFTS oder PM-IRRAS (Polarisation-modulierte Infrarot-Reflektions-Adsorptions-Spektroskopie) liefern sowie kinetische Messungen der Adsorption der Reaktionskomponenten.

Mit der Optimierung der Reaktionsbedingungen und damit des Selektivitäts-Umsatz-Verhaltens (Ausbeute), der Untersuchung und kinetischen Modellierung der Desaktivierung sowie der scale-up-fähigen Herstellung eines aktiven und selektiven Pt-Bi-Katalysators sind die wesentlichen Parameter eines Laborverfahrens für die Glyceroloxidation in der vorliegenden Arbeit erfüllt.

Die wichtigste Aufgabe für eine technische Umsetzung der Glyceroloxidation auf industrielle Maßstäbe besteht in der Trennung des Reaktionsgemisches. Hier liegen die Reaktionsprodukte eventuell zusammen mit restlichem Glycerol in einer wässrigen Lösung vor. Den schwierigsten Teil dürfte die Trennung von Dihydroxyaceton und Glycerol ausmachen, da beide gut in Wasser löslich sind. Dementsprechend wäre es vorteilhaft, die Reaktion bei vollständigem Umsatz durchzuführen.

In einem nächsten Schritt ist die Kombination einer Ultrafiltration mit einem Scavenger zur Abtrennung organischer Säuren mit der Pervaporation zur Aufkonzentrierung der wässrigen DHA-Lösung

denkbar. Aus einer konzentrierten Lösung ließe sich Dihydroxyaceton mit Hilfe von Antisolventien kristallisieren. Als Antisolventien sind polare Lösungsmittel geeignet, die teilweise mit Wasser mischbar sind, sich durch herkömmliche Trennverfahren wirtschaftlich vom verbliebenen Prozesswasser abtrennen lassen und eine temperaturabhängige Löslichkeit für Dihydroxyaceton aufweisen. Als Beispiele können Isopropanol, Aceton oder Ethanol dienen, die durch Rektifikation regeneriert werden können.

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. Vasudevan, M. Briggs, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2008**, *35*, 421–430.
- [2] W. Achten, L. Verchot, Y. Franken, E. Mathijs, V. Singh, R. Aerts, B. Muys, *Biomass Bioenerg.* **2008**, *32*, 1063–1084.
- [3] T. Werpy, G. Peterson, *Top value added chemicals from biomass - Volume I: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, The Pacific Northwest National Laboratory und The National Renewable Energy Laboratory, **2004**.
- [4] P. Reuter, *Springer Lexikon Medizin*, Springer, Berlin, 1. Auflage, **2004**.
- [5] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 7. elektronische Ausgabe, **2006**.
- [6] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1–15.
- [7] T. S. Viinikainen, R. S. Karinen, A. O. I. Krause in *Catalysis for Renewables* (Herausgeber: G. Centi, R. A. van Santen), Wiley-VCH, **2007**, S. 209–222.
- [8] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J. Chodorge, *Catal. Today* **2005**, *106*, 190.
- [9] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.* **2008**, *10*, 13–30.
- [10] K. Gottlieb, H. Neitsch, R. Wessendorf, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 64–66.
- [11] M. Pagliaro, M. Rossi, *Future of Glycerol - New Usages for a Versatile Raw Material*, Royal Society of Chemistry, 1. Auflage, **2008**.
- [12] B. Sels, E. D'Hondt, P. Jacobs in *Catalysis for Renewables* (Herausgeber: G. Centi, R. A. van Santen), Wiley-VCH, **2007**, S. 223–255.
- [13] Y. Zheng, X. Chen, Y. Shen, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 5253–5277.
- [14] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, Reprint, **2000**.
- [15] M. Maiwald, H. H. Fischer, Y.-K. Kim, K. Albert, H. Hasse, *J. Magn. Reson.* **2004**, *166*, 135–146.
- [16] A. Pintar, R. Malacea, C. Pinel, G. Fogassy, M. Besson, *Appl. Catal. A* **2004**, *264*, 1–12.
- [17] G. M. Hamminga, G. Mul, J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5479–5485.
- [18] A.-P. Zeng, A. Weber-Mußmann in *RÖMPP Online*, Georg Thieme Verlag, **2010**.
- [19] F. W. Lichtenthaler in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [20] Y. Kobayashi, T. Igarashi, H. Takahashi, K. Higasi, *J. Mol. Struct.* **1976**, *35*, 85–99.
- [21] L. Davis, *Bioorg. Chem.* **1973**, *2*, 197–201.
- [22] R. P. Bell, E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1947–1953.
- [23] G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Paris* **1898**, *19*, 502–507.
- [24] C. Prust, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, **2004**.
- [25] C. Neuberg, E. Hofmann, *Biochem. Z.* **1935**, *279*, 318–20.

-
- [26] A. I. Virtanen, M Nordlund, *Biochem. J.* **1933**, *27*, 442–444.
- [27] L. A. Underkofler, E. I. Fulmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 301–302.
- [28] H.-L. Ohrem (Merck Patent GmbH), DE 4341238 A1, **1993**.
- [29] H.-L. Ohrem, F. Westmeier (Merck Patent GmbH), DE 4444404 A1, **1994**.
- [30] H. L. Ohrem, Dissertation, RWTH Aachen, **1995**.
- [31] L. H. Ohrem, H. Voss, *Process Biochem.* **1996**, *31*, 295–301.
- [32] A. Bories, C. Claret, P. Soucaille, *Process Biochem.* **1991**, *26*, 243–248.
- [33] C. Claret, A. Bories, P. Soucaille, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *11*, 105–112.
- [34] C. Claret, J. M. Salmon, C. Romieu, A. Bories, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1994**, *41*, 359–365.
- [35] D. Hekmat, R. Bauer, J. Fricke, *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **2003**, *26*, 109–116.
- [36] S. Varga, R. Bauer, N. Katsikis, D. Hekmat, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 1306.
- [37] R. Bauer, N. Katsikis, S. Varga, D. Hekmat, *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **2005**, *28*, 37–43.
- [38] R. Bauer, Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
- [39] S. N. Ruzhenikov, J. Burke, S. Sedelnikova, P. J. Baker, R. Taylor, P. A. Bullough, N. M. Muir, M. G. Gore, D. W. Rice, *Structure* **2001**, *9*, 789–802.
- [40] J. Svitel, E. Sturdík, *J. Ferment. Bioeng.* **1994**, *78*, 351–355.
- [41] R. Mishra, S. R. Jain, A. Kumar, *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 293–303.
- [42] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. D. Pina, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4516–4522.
- [43] S. R. Green, E. A. Whalen, E. Molokie, *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.* **1961**, *3*, 351–355.
- [44] H. Niknahad, P. J. O'Brien, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1996**, *138*, 186–191.
- [45] Y. Zhu, D. Youssef, C. Porte, A. Rannou, M. P. Delplancke-Ogletree, B. L. M. Lung-Somarriba, *J. Cryst. Growth* **2003**, *257*, 370–377.
- [46] V. Ferioli, F. Vezzalini, C. Rustichelli, G. Gamberini, *Chromatographia* **1995**, *41*, 61–65.
- [47] P. Pfeiffer, F. Radler, *Z. Lebens. Unters. Forsch.* **1985**, *181*, 24–27.
- [48] G. Bonn, *J. Chromatogr. A* **1985**, *322*, 411–424.
- [49] W. Charney (Schering Corp.), US 4076589 A, **1975**.
- [50] K. Masato (Daicel Chemical Industries, Ltd), JP 1203349, **1988**.
- [51] M. E. Fakley, R. J. Lindsay (ICI PLC), EP 0245976, **1987**.
- [52] W. L. Evans, C. E. Waring, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2678–2681.
- [53] G. Hesse, F. Römisch, K. Renner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2137–2144.
- [54] S. J. Angyal, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *215*, 1–14.
- [55] B. E. Tilley, D. W. Porter, R. W. Gracy, *Carbohydr. Res.* **1973**, *27*, 289–296.
- [56] V. A. Yaylayan, S. Harty-Majors, A. A. Ismail, *Carbohydr. Res.* **1999**, *318*, 20–25.
- [57] F. Porta, L. Prati, *J. Catal.* **2004**, *224*, 397–403.

-
- [58] W. C. Ketchie, Y.-L. Fang, M. S. Wong, M. Murayama, R. J. Davis, *J. Catal.* **2007**, *250*, 94–101.
- [59] W. C. Ketchie, M. Murayama, R. J. Davis, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 307–317.
- [60] V. Maksimović, M. Mojović, G. Neumann, v. Vučinić, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **2005**, *1048*, 461–465.
- [61] V. Maksimović, M. Mojović, v. Vučinić, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 2360–2369.
- [62] P. Manini, P. La Pietra, L. Panzella, A. Napolitano, M. d'Ischia, *Carbohydr. Res.* **2006**, *341*, 1828–1833.
- [63] T. Kiyoura, Y. Kogure, *Appl. Catal. A* **1997**, *156*, 97–104.
- [64] D. O'Meara, G. N. Richards, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1944–1960.
- [65] V. Laurie, A. Waterhouse, *J. Agric. Food. Chem.* **2006**, *54*, 4668–4673.
- [66] D. Jollie, Platinum 2009, **2009**, <http://www.platinum.matthey.com/publications/Pt2009.html> (besucht am 28.08.2009).
- [67] A. Mittasch, E. Theis, *Von Davy und Döbereiner bis Deacon. Ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse*, Verlag Chemie, Berlin, **1932**.
- [68] P. M. D. Collins, *Platinum Met. Rev.* **1986**, *30*, 141–146.
- [69] K. Hauffe, *Katalyse. Ausgewählte Kapitel aus der Katalyse einfacher Reaktionen*, de Gruyter, Berlin, **1976**.
- [70] M. E. Grimaux, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **1887**, *T104*, 1276–1278.
- [71] K. Heyns, H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 600–608.
- [72] H. G. J. de Wilt, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1972**, *11*, 370–373.
- [73] H. G. J. de Wilt, H. S. van der Baan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1972**, *11*, 374–378.
- [74] G. Horányi, E. M. Rizmayer, *Acta Chem. Scand.* **1983**, *37B*, 451–457.
- [75] A. Kahyaoglu, B. Beden, C. Lamy, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1489–1492.
- [76] G. Kokkinidis, D. Jannakoudakis, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *153*, 185–200.
- [77] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya, *Appl. Catal. A* **1993**, *96*, 217–228.
- [78] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A* **1995**, *127*, 165–176.
- [79] A. Abbadi, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 111–118.
- [80] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* **1995**, *124*, 409–417.
- [81] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* **1996**, *148*, 113–122.
- [82] T. Mallat, Z. Bodnar, A. Baiker, O. Greis, H. Strubig, A. Reller, *J. Catal.* **1993**, *142*, 237–253.
- [83] J. Borris, Dissertation, RWTH Aachen, **1998**.
- [84] S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 696–697.
- [85] S. Demirel, P. Kern, M. Lucas, P. Claus, *Catal. Today* **2007**, *122*, 292–300.
- [86] S. Demirel, K. Lehnert, M. Lucas, P. Claus, *Appl. Catal. B* **2007**, *70*, 637–643.
- [87] S. Demirel, M. Lucas, J. Wärnå, T. Salmi, D. Murzin, P. Claus, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 299–305.

-
- [88] S. Demirel, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [89] P. Claus, S. Demirel-Gülen, M. Lucas, K. Lehnert (Technische Universität Darmstadt), DE 102005044913 A1, **2005**.
- [90] R. Ciriminna, G. Palmisano, C. D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6993–6995.
- [91] S. Chaturvedula, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [92] M. Hunger, J. Weitkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954–2971.
- [93] M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* **2000**, *57*, 127–141.
- [94] P. Gallezot, *Catal. Today* **1997**, *37*, 405–418.
- [95] T. Mallat, Z. Bodnar, C. Brönnimann, A. Baiker in *Catalyst Deactivation, Band 88* (Herausgeber: B. Delmon, G. Froment), Elsevier, **1994**, S. 385–392.
- [96] C. Keresszegi, T. Burgi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2002**, *211*, 244–251.
- [97] C. Keresszegi, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, **2005**.
- [98] M. Rottenberg, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 1973–1975.
- [99] E. Müller, K. Schwabe, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1928**, *34*, 170–185.
- [100] E. Müller, K. Schwabe, *Colloid Polym. Sci.* **1930**, *52*, 163–173.
- [101] J. H. J. Kluytmans, A. P. Markusse, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, J. C. Schouten, *Catal. Today* **2000**, *57*, 143–155.
- [102] C. S. Cho, D. Y. Kim, S. C. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 802–804.
- [103] M. Hayashi, K. Yamada, S. Nakayama, H. Hayashi, S. Yamazaki, *Green Chem.* **2000**, *2*, 257–260.
- [104] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3327.
- [105] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037–3058.
- [106] H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Appl. Catal.* **1987**, *33*, 361–372.
- [107] R. DiCosimo, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 768–775.
- [108] P. Vinke, H. van Dam, H. van Bekkum in *New Developments in Selective Oxidation, Band 55* (Herausgeber: G. Centi, F. Trifiro), Elsevier, **1990**, S. 147–158.
- [109] P. Vinke, D. Wit, A. de Goede, H. v. Bekkum in *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis* (Herausgeber: P. Ruiz, B. Delmon), Elsevier, **1992**, S. 1–20.
- [110] Y. Schuurman, B. Kuster, K. van der Wiele, G. Marin, *Appl. Catal. A* **1992**, *89*, 31–46.
- [111] J. van den Tillaart, B. Kuster, G. Marin, *Appl. Catal. A* **1994**, *120*, 127–145.
- [112] L. Roquet, E. M. Belgsir, J. M. Leger, C. Lamy, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 2387–2394.
- [113] K. Heyns, L. Blazejwicz, *Tetrahedron* **1960**, *9*, 67–75.
- [114] K.-D. Henkel in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [115] B. J. Schichtel, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.

-
- [116] N. Reinecke, D. Mewes, *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 2111–2127.
- [117] K. R. Westerterp, W. J. A. Wammes in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [118] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [119] A. Kyriopoulos, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [120] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058–4060.
- [121] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, *11*, 716–723.
- [122] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2009**, *371*, 73–77.
- [123] H. van Bekkum in *Carbohydrates as Organic Raw Materials* (Herausgeber: F. Lichtenthaler), VCH, Weinheim, **1991**, S. 289–310.
- [124] M. Besson, P. Gallezot in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis* (Herausgeber: R. A. Sheldon, H. van Bekkum), WILEY-VCH, **2001**, S. 491–506.
- [125] P. C. C. Smits, B. F. M. Kuster, K. van der Wiele, S. van der Baan, *Appl. Catal.* **1987**, *33*, 83–96.
- [126] T. Mallat, A. Baiker, J. Patscheider, *Appl. Catal. A* **1991**, *79*, 59–75.
- [127] R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9–45.
- [128] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* **1995**, *152*, 116–121.
- [129] M. Wenkin, C. Renard, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV, Band 108* (Herausgeber: H. Blaser, A. Baiker, R. Prins), Elsevier, **1997**, S. 391–398.
- [130] S. Karski, I. Witonska, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *191*, 87–92.
- [131] M. Wenkin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 141–159.
- [132] D. Ferri, C. Mondelli, F. Krumeich, A. Baiker, *Chimia* **2007**, *61*, 175–178.
- [133] M. T. Paffett, C. T. Campbell, T. N. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 812–816.
- [134] M. T. Paffett, C. T. Campbell, T. N. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6176–6185.
- [135] M. T. Paffett, C. T. Campbell, R. G. Windham, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **1989**, *207*, 274–296.
- [136] H. E. J. Hendriks, B. F. M. Kuster, G. B. Marin, *Carbohydr. Res.* **1990**, *204*, 121–129.
- [137] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn in *Handbook of Heterogenous Catalysis, Band 4* (Herausgeber: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, 2. Auflage, **2008**, S. 1828–1846.
- [138] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 17–60.
- [139] C. Bartholomew in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 5. Auflage, **2004**, S. 255–322.
- [140] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.* **2004**, *223*, 122–133.
- [141] T. Mallat, A. Baiker, L. Botz, *Appl. Catal. A* **1992**, *86*, 147–163.
- [142] H. Van Dam, L. Wisse, H. Van Bekkum, *Appl. Catal.* **1990**, *61*, 187–197.

-
- [143] C. Mondelli, D. Ferri, J.-D. Grunwaldt, F. Krumeich, S. Mangold, R. Psaro, A. Baiker, *J. Catal.* **2007**, *252*, 77–87.
- [144] C. Keresszegi, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2004**, *222*, 268–280.
- [145] V. Gangwal, J. v. d. Schaaf, B. Kuster, J. Schouten, *Catal. Today* **2004**, *96*, 223–234.
- [146] V. Gangwal, J. van der Schaaf, B. Kuster, J. Schouten, *J. Catal.* **2005**, *229*, 389–403.
- [147] V. Gangwal, J. van der Schaaf, B. Kuster, J. Schouten, *J. Catal.* **2005**, *232*, 432–443.
- [148] C. Keresszegi, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.* **2003**, 2304–2305.
- [149] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 289–299.
- [150] D. Dollimore, *Thermochim. Acta* **1987**, *117*, 331–363.
- [151] G. Mattioda, Y. Christidis, *Glyoxylic Acid*, Wiley-VCH, 7. elektronische Ausgabe, **2002**.
- [152] S. Ripperger, T. Grein, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 1765–1776.
- [153] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer Berlin Heidelberg, 3. Auflage, **2007**, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage.
- [154] K. Biswas, S. Datta, S. Chaudhuri, K. Kargupta, S. Datta, S. K. Sanyal, *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 1391–1408.
- [155] B. Battsengel, Dissertation, RWTH Aachen, **2002**.
- [156] P. Claus in *Südwestdeutscher ConNeCat-Katalyse-Lehrverbund*, **2004**.
- [157] P. Stoltze, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 65–150.
- [158] D. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier B.V., 1. Auflage, **2005**.
- [159] R. Koros, E. J. Nowak, *Chem. Eng. Sci.* **1967**, *22*, 470.
- [160] P. Weisz, C. Prater in *Advances in Catalysis* (Herausgeber: V. K. W.G. Frankenburg, E. Rideal), Academic Press, **1954**, S. 143–196.
- [161] P. L. Mills, R. V. Chaudhari, *Catal. Today* **1997**, *37*, 367–404.
- [162] J. Hutchings, J. J. Carberry, *AlChE J.* **1966**, *12*, 20–23.
- [163] J. J. Carberry, *AlChE J.* **1961**, *7*, 350–351.
- [164] G. Bergeret, P. Gallezot in *Handbook of Heterogenous Catalysis, Band 2* (Herausgeber: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, 2. Auflage, **2008**, S. 738–765.
- [165] N. Wörz, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [166] M. Wulkow, *Handbook Presto-Kinetics*, CiT, **2005**.
- [167] C. Frondel, *Am. Mineral.* **1943**, *28*, 521–535.
- [168] NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (Herausgeber: C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. John R. Rumble), **2007**, <http://srdata.nist.gov/xps/> (besucht am 12.06.2009).
- [169] A. Markusse, B. Kuster, D. Koningsberger, G. Marin, *Catal. Lett.* **1998**, *55*, 141–145.

-
- [170] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy*, Eden Prairie, Minn., **1979**.
- [171] P. M. T. M. van Attekum, J. M. Trooster, *J. Phys. F: Met. Phys.* **1979**, *9*, 2287–2300.
- [172] G. Wittstock, A. Strübing, R. Szargan, G. Werner, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *444*, 61–73.
- [173] U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2969–2978.
- [174] H. Kimura, K. Tsuto (Kao Corporation), DE 4228487 A1, **1992**.
- [175] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905–1911.
- [176] A. K. Datye, P. L. Hansen, S. Helveg in *Handbook of Heterogenous Catalysis, Band 2* (Herausgeber: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, 2. Auflage, **2008**, S. 803–833.
- [177] G. Hughmark, *Chem. Eng. Sci.* **1969**, *24*, 291–297.
- [178] S. Bourcier, Y. Hoppilliard, *Int. J. Mass spectrom.* **2002**, *217*, 231–244.
- [179] P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *108*, 429–436.
- [180] P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A* **1995**, *133*, L179–L184.
- [181] J. Krüger, P. Winkler, E. Lüderitz, M. Lück, H. U. Wolf in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 7. elektronische Ausgabe, **2002**, S. 1–22.
- [182] G. D'Errico, O. Ortona, F. Capuano, V. Vitagliano, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1665–1670.
- [183] E. Rischbieter, A. Schumpe, V. Wunder, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 809–812.
- [184] R. Sander, *Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Max-Planck-Institut für Chemie, **1999**.
- [185] P. Han, D. M. Bartels, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5597–5602.
- [186] H. Kimura, *Appl. Catal. A* **1993**, *105*, 147–158.
- [187] P. Claus, T. Berndt, *Chem. Ing. Tech.* **1996**, *68*, 826–831.
- [188] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1996**.
- [189] M. Boudart, D. E. Mears, M. A. Vannice, *Ind. Chim. Belg.* **1967**, *32 Special Number*, 281–284.
- [190] M. A. Vannice, *Kinetics of Catalytic Reactions*, Springer Science & Business Media, **2005**.
- [191] D. H. Everett, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 942–957.
- [192] J.-D. Grunwaldt, C. Keresszegi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2003**, *213*, 291–295.
- [193] F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, R. Z. Sørensen, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Science* **2008**, *320*, 1320–1322.
- [194] J. B. Segur, H. E. Oberstar, *Ind. Eng. Chem.* **1951**, *43*, 2117–2120.
- [195] *Lange's Handbook of Chemistry* (Herausgeber: J. A. Dean), McGraw-Hill, Inc., 15. Ausgabe, **1999**.
- [196] H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, S. E. Stein, *NIST Chemistry WebBook, Neutral Thermochemical Data* (Herausgeber: P. Linstrom, W. Mallard), National Institute of Standards und Technology, NIST Standard Reference Database Number 69, **2009**, besucht 22.11.2009.

A Anhang

Verwendete Chemikalien

Tabelle A.1: Referenzsubstanzen zur Kalibrierung der HPLC.

Bezeichnung	CAS	Best.-Nr.	Hersteller	Reinheit
Dihydroxyaceton dimer	62147-49-3	D107204	Aldrich	97,0 %
Dihydroxyaceton	96-26-4	820482	Merck	98,0 %
<i>DL</i> -Glyceraldehyde, dimer	51795-26-7	G4802	Aldrich	95,0 %
Glycerol	56-81-5	G7757	Sigma	99,0 %
<i>L</i> (+)-Glyceric acid hemicalcium salt monohydrate	14028-63-8	50032	Fluka	97,0 %
<i>L</i> -Glyceric acid calcium salt dihydrate	6057-35-8	372412	Aldrich	99,0 %
Glycolic acid	79-14-1	50590	Fluka	99,0 %
Glyoxylic acid monohydrate	563-96-2	50710	Fluka	97,0 %
Lithium β -hydroxypyruvate hydrate	3369-79-7	54913	Fluka	97,0 %
Sodium mesoxalate monohydrate	31635-99-1	71740	Fluka	98,0 %
Oxalic acid	144-62-7	241172	Aldrich	99,0 %
Oxalic acid dihydrate	6153-56-6	247537	Aldrich	99,0 %
Tartronic acid	80-69-3	B21640	Alfa-Aesar	98,0 %

Tabelle A.2: In der Katalysatorpräparation verwendete Chemikalien.

Name	CAS	Best.-Nr.	Hersteller	Reinheit
Hexachloroplatinsäure-Hexahydrat	26023-84-7	11051	Alfa-Aesar	99,9 %
Bismuttrichlorid	7787-60-2	224839	Sigma	98,0 %
Natriumhydroxid	1310-73-2	6771.1	Roth	99,0 %
Kaliumhydroxid	1310-58-3	60370	Fluka	> 86 %
Natriumborhydrid	16940-66-2	452882	Sigma	98,0 %
Formaldehyd	50-00-0	104025	Merck	20 %

Kalibrierfaktoren für die HPLC-Analytik

Tabelle A.3: Liste der verwendeten Kalibrierfaktoren für den UV- und RI-Detektor. Die Molare Masse und der Kalibrierfaktor für die unbekannte Komponente UNB1 wurden abgeschätzt.

Substanz	MOS	TS	HBTS	UNB1	GOX	GLS	GLA	GOS	DHA	GLY
t_{Ret} / min	9,24	10,51	10,98	11,73	13,07	14,00	14,43	15,63	16,74	17,07
$M_i / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	118	120	104	120	58	106	90	76	90	92
$B_{i,RI} / \text{nRIU}\cdot\text{s}\cdot\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1} \cdot 10^{-5}$	1,46	1,47	1,72	1,5	0,95	1,14	1,99	1,31	1,60	1,59
$B_{i,UV} / \text{mAU}\cdot\text{s}\cdot\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$									626	

Präparierte Katalysatoren

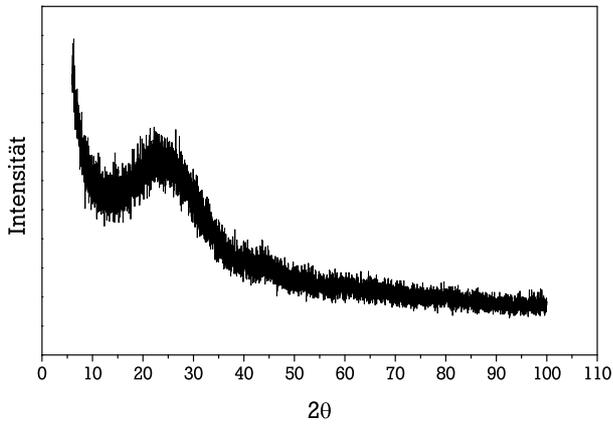
Die Bezeichnung der Katalysatoren enthält das Aktivmetall mit Angabe des Metallgehaltes in Gewichtsprozent ($m_{\text{Aktivmetall}}/m_{\text{Katalysator}}$), den Katalysatorträger, eine Angabe über Präparationsmethode sowie eine fortlaufende Chargennummer. Weitere Anhänge wie VG157 weisen den Katalysator als Ausbaukatalysator des Versuches 157 aus, R350 bezeichnet eine reduktive Vorbehandlung des Katalysators mit Wasserstoff bei 350 °C.

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Präparationsvorschriften gelten für einen Ansatz basierend auf 5 g Katalysatorträger. Für Chargen mit abweichenden Mengen an Katalysatorträger wurden die Volumina der Lösungen entsprechend abgepasst. Die Menge an Katalysatorträger sowie die Metallprecursoren sind in Tabelle A.4 gegeben.

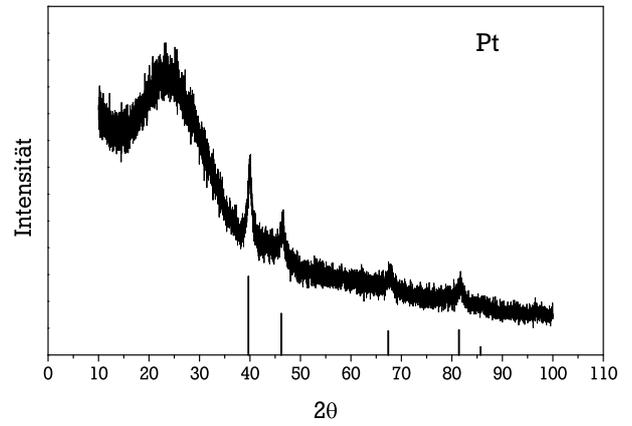
Tabelle A.4: Katalysatorübersicht.

Katalysator	Träger / g	H ₂ PtCl ₆ / g	BiCl ₃ / g
Pt5.0Bi1.00/FK2.BH.015	43,79	5,0012	0,5986
Pt5.0Bi0.60/FK2.FO.022	1,00	0,1407	0,0098
Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023	1,00	0,1420	0,0217
Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024	1,00	0,1684	0,3079
Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025	1,00	0,1425	0,0292
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	1,00	0,1483	0,0909
Pt5.0Bi0.60/BPFO.027	1,00	0,1410	0,0095
Pt5.0Bi1.34/BPFO.028	1,00	0,1420	0,0218
Pt5.0Bi1.78/BPFO.029	1,00	0,1424	0,0293
Pt5.0Bi5.36/BPFO.030	1,00	0,1484	0,0903
Pt5.0Bi16.08/BPFO.031	1,00	0,1684	0,3076
Pt5.0Bi0.60/BPFO.032	1,00	0,1408	0,0095
Pt5.0/FK2.FO.033	1,00	0,1399	—
Pt5.0/BPFO.034	1,00	0,1398	—
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.050	30,22	4,4471	2,7050
Pt5.0Bi5.36/BPFO.051	5,00	0,7413	0,4508
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.052	30,00	4,4457	2,7084
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.053	30,00	4,4468	2,7078
Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.064	30,00	4,4400	2,7042

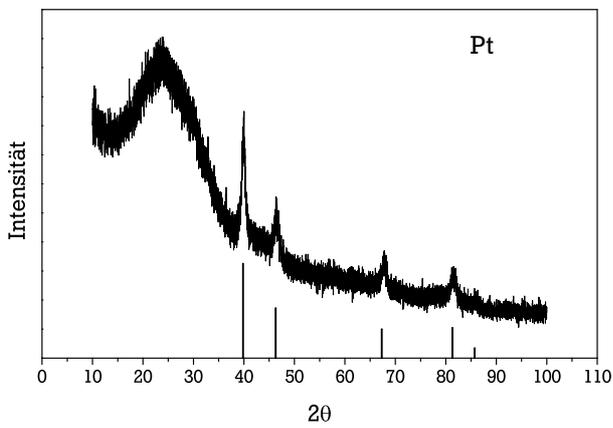
Katalysatorcharakterisierung



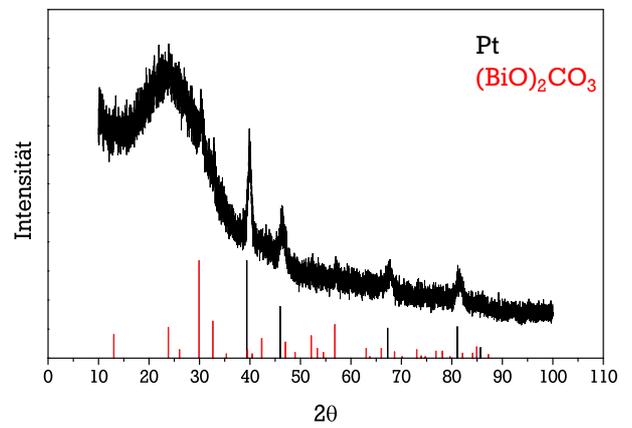
(a) Katalysator Pt5.0/FK2.FO.033



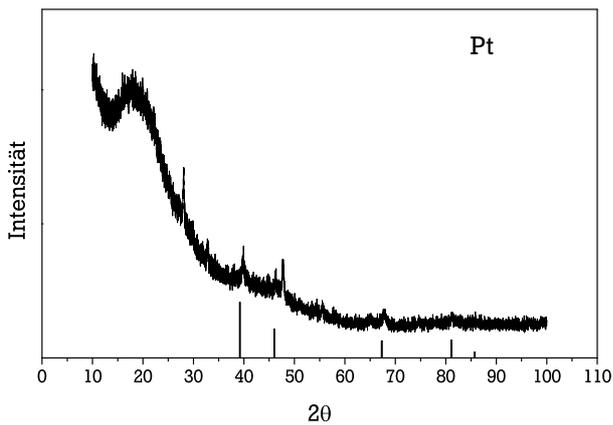
(b) Katalysator Pt5.0Bi0.60/FK2.FO.032



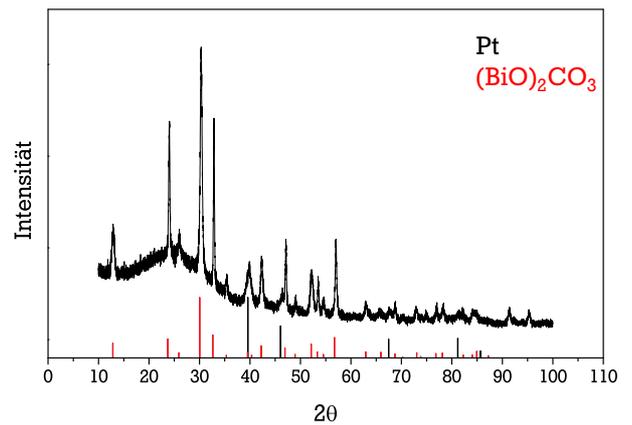
(c) Katalysator Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023



(d) Katalysator Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025

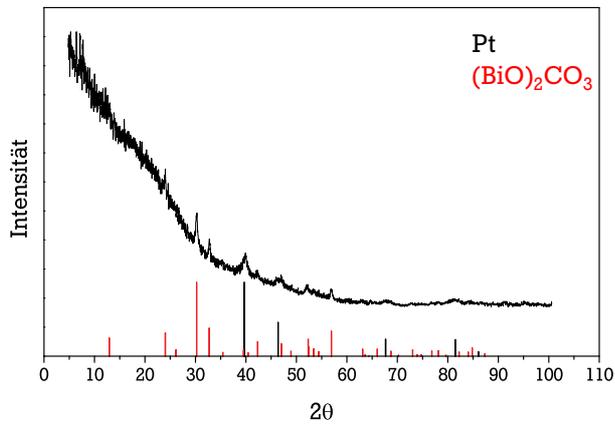


(e) Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026

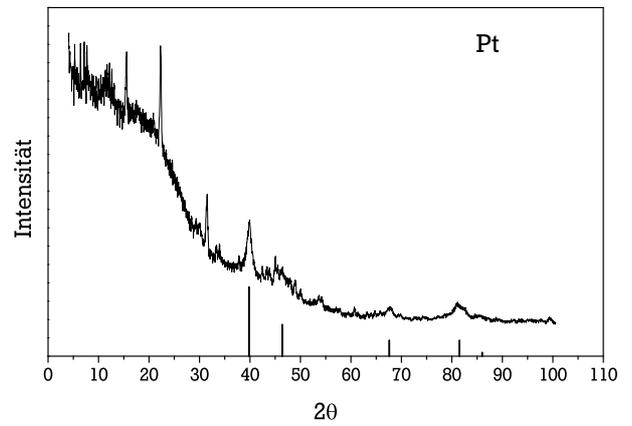


(f) Katalysator Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024

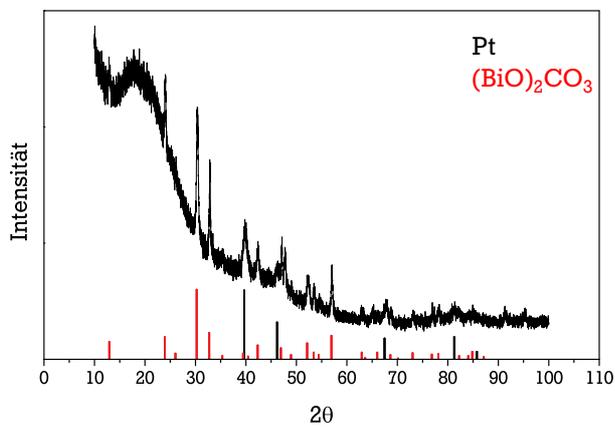
Abbildung A.1: Diffraktogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.



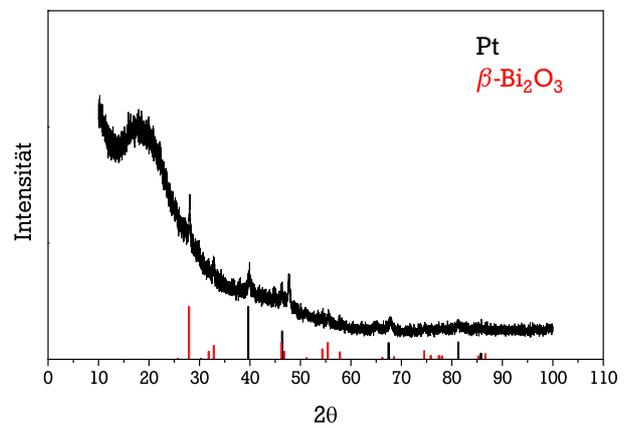
(a) Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052



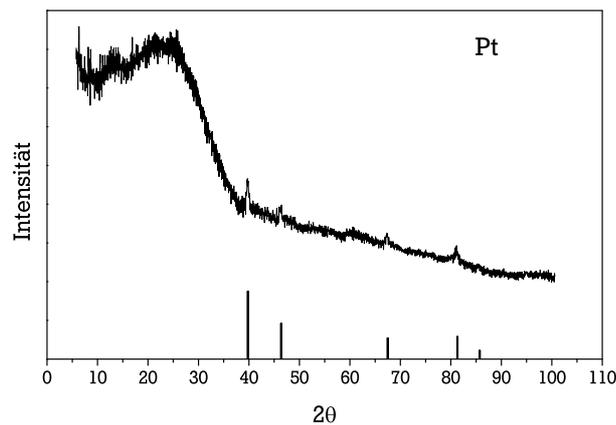
(b) Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052.VG157



(c) Katalysator Pt5.0Bi5.36/SD1.FO.048



(d) Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350



(e) Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R480

Abbildung A.2: Diffraktogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.

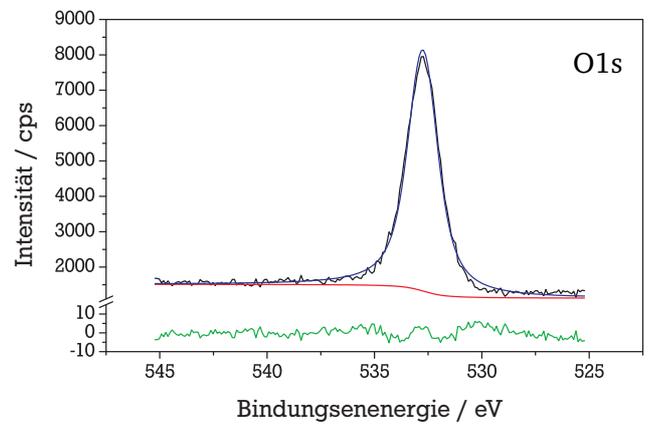
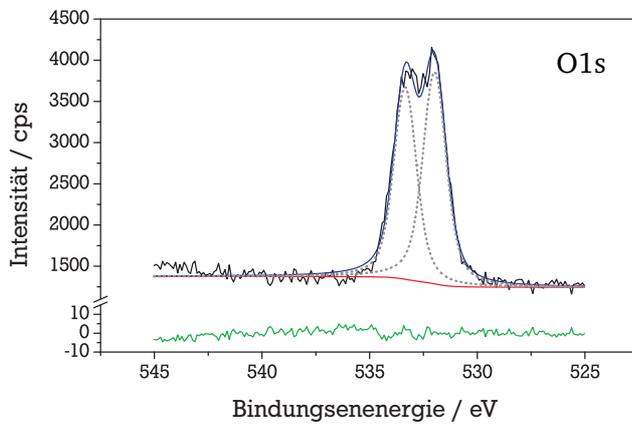
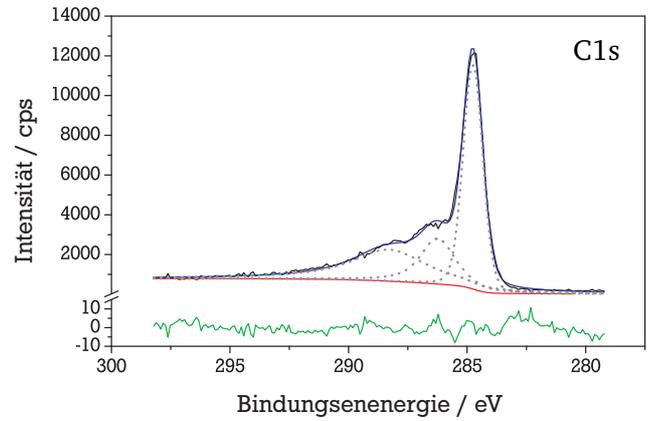
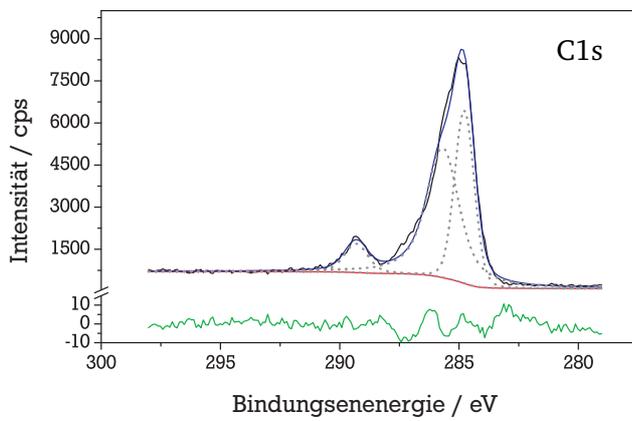
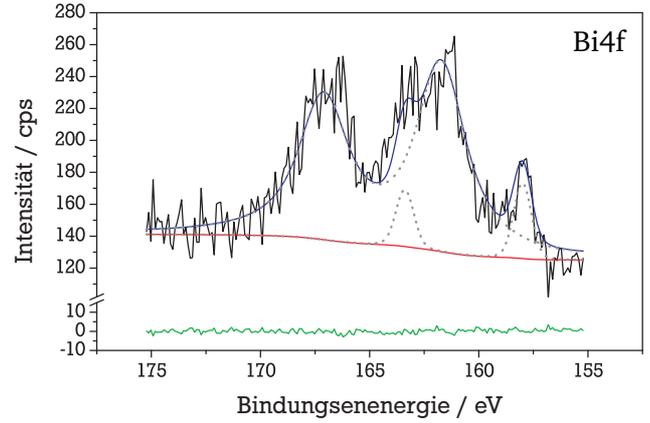
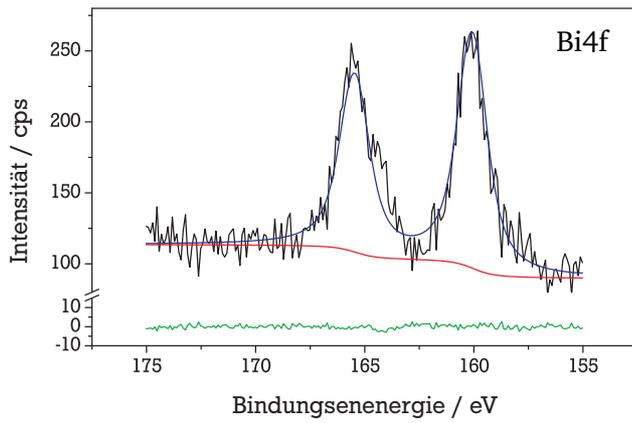
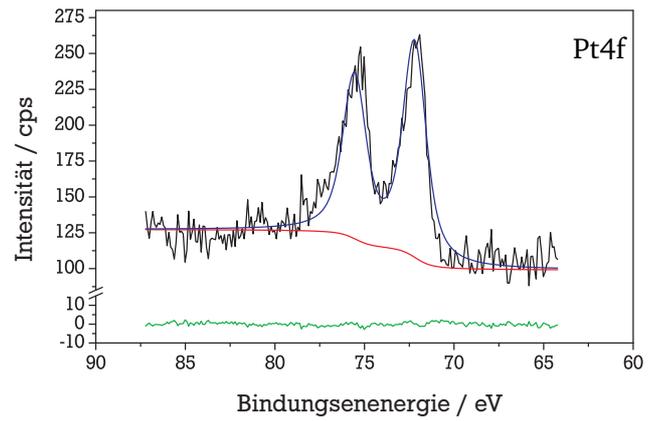
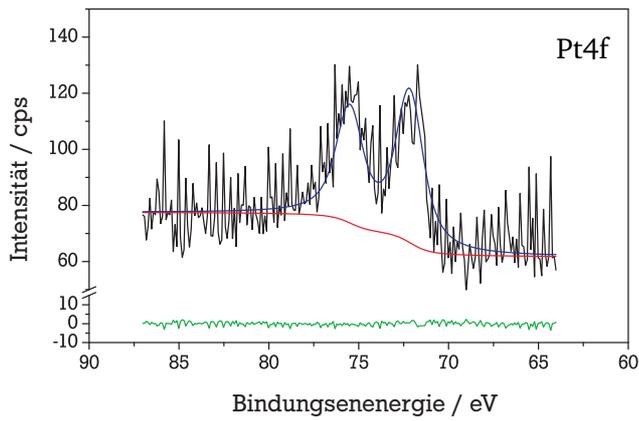
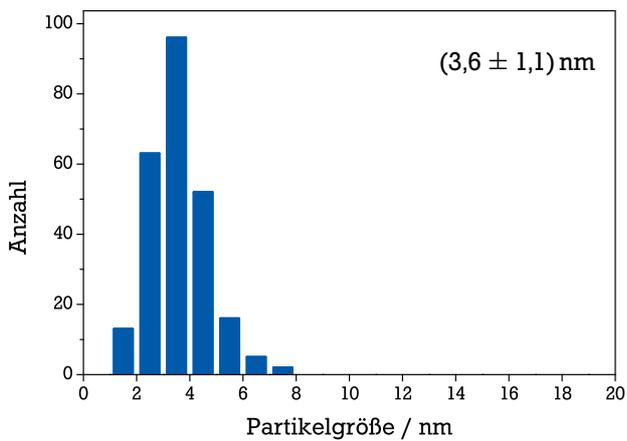
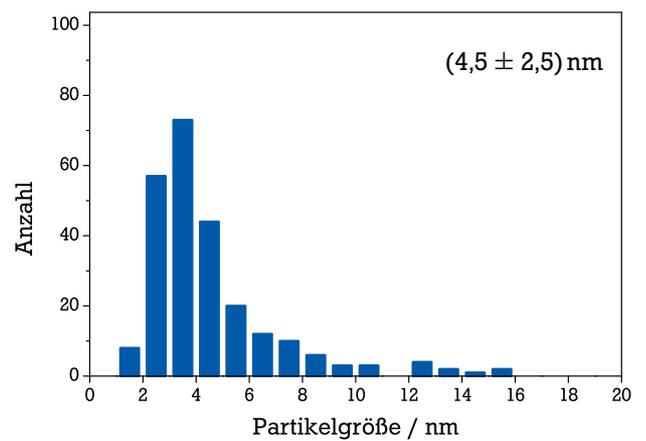


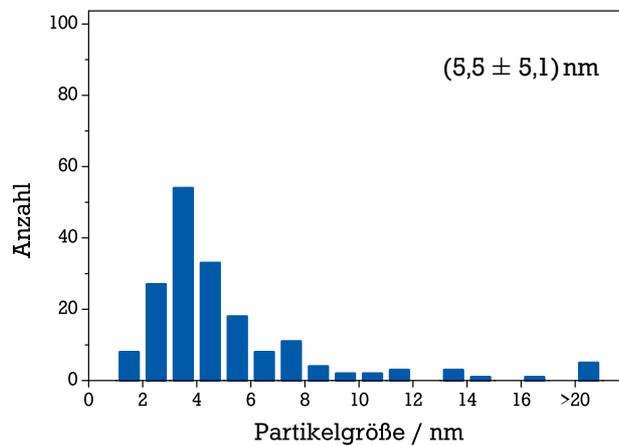
Abbildung A.3: XPS-Spektren der Platin-Bismut-Katalysatoren. Links: frischer Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052, rechts: Ausbaukatalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052.VG157.



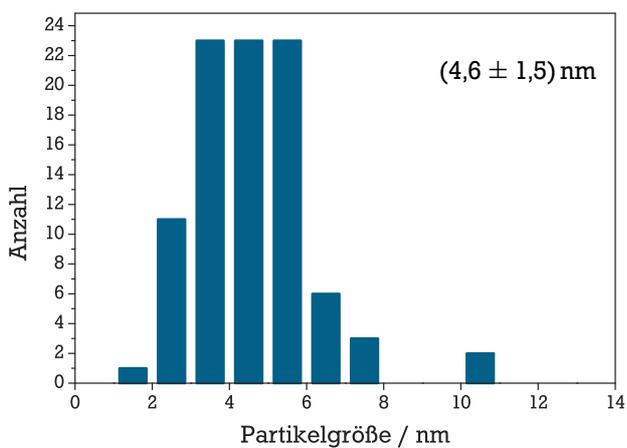
(a) Katalysator Pt5.0/FK2.FO.033



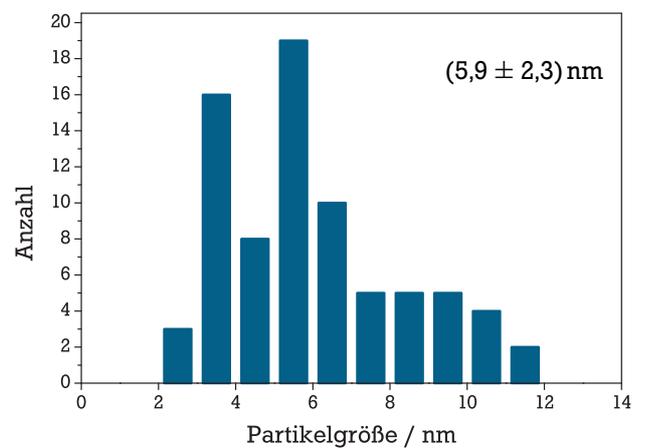
(b) Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026



(c) Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026.R350



(d) Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052



(e) Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052.VG157

Abbildung A.4: TEM-Histogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.

Membrantrennung

Tabelle A.5: Pervaporation der Testlösung VT02RG08 an einer hydrophoben Polysiloxanmembran.

Zeit / min	Temperatur / °C	Stage cut / %	Permeat / g	$c_{\text{DHA}} / \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	
				Feed	Permeat
0	60,2	—	—	26,13	—
60	60,4	7,41	14,01	—	0,29
120	60,2	12,84	24,28	—	0,33
300	60,3	26,89	50,86	35,59	—

Tabelle A.6: Pervaporation der Testlösung VT02RG08 an einer hydrophilen Polyethylenglycolmembran.

Zeit / min	Temperatur / °C	Stage cut / %	Permeat / g	$c_{\text{GLY}} / \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	
				Feed	Permeat
0	60,0	—	—	25,89	—
60	60,2	5,09	8,78	—	2,93
300	60,3	22,19	38,25	29,30	—

Tabelle A.7: Ultrafiltration der Testlösung VT02RG05 (10 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scavengerlösung (8,3 Gew.-%).

Zugabe Scavenger / mL	pH	c_{DHA} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	c_{MOS} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
0	1,82	10,90	8,84
0,50	3,84	10,20	0,23
0,75	5,30	10,41	0,22
1,00	6,38	10,82	—
1,25	7,37	9,67	0,21
1,50	7,80	9,25	0,18
2,25	8,94	6,25	0,26
7,75	9,98	3,51	—

Tabelle A.8: Ultrafiltration der Testlösung VT02RG08 (10 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scavengerlösung (8,3 Gew.-%).

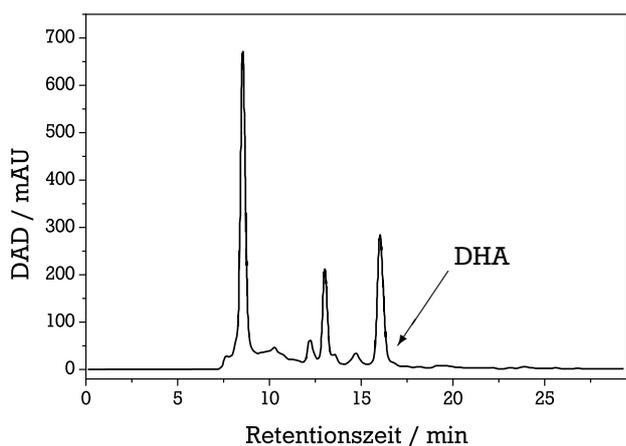
Zugabe Scavenger / mL	pH	c_{DHA} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	c_{MOS} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
0	1,12	22,17	62,94
1,75	2,12	23,89	16,47
3,50	3,63	25,61	4,98
4,50	5,11	24,88	6,12
5,50	6,41	23,78	5,00
6,25	7,04	23,22	6,02
6,50	7,38	25,12	6,16
12,25	8,98	12,99	8,46

Tabelle A.9: Ultrafiltration der Testlösung VT02RG08 (5 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scavengerlösung (1,0 Gew.-%).

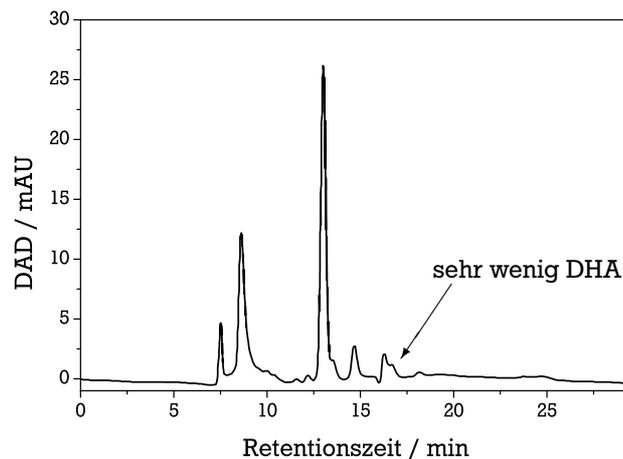
Zugabe Scavenger / mL	pH	c_{DHA} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	c_{MOS} / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
0	1,12	22,17	62,94
4,75	1,98	25,54	29,52
11,50	3,52	25,27	7,05
16,25	4,97	25,94	3,89
21,75	6,44	26,75	4,55
23,50	6,96	21,62	5,21
26,50	7,48	21,23	4,07
30,00	7,98	17,95	4,38

Tabelle A.10: Testlösungen für die Versuche zur Membrantrennung. Konzentrationen der Komponenten in $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

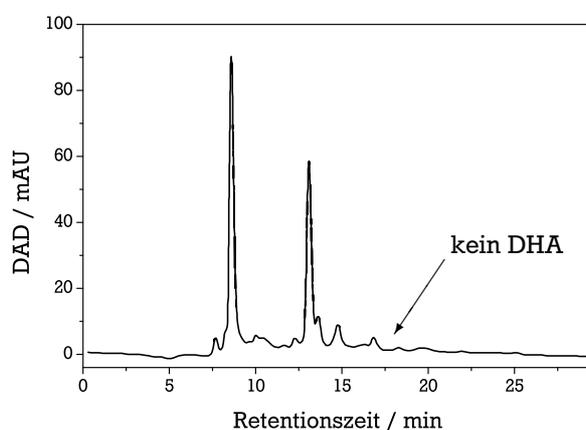
	GLY	MOS	OS	TS	HBTS	GOX	GLS	GLA	GOS	UNB1	UNB3	DHA	pH
VT02RG05	80,5	2,0	0,0	1,1	2,5	0,0	4,1	0,9	0,0	0,0	0,0	12,4	1,88
VT02RG08	10,3	24,1	2,0	4,1	11,8	4,7	6,6	0,0	2,7	2,9	1,6	36,9	1,14



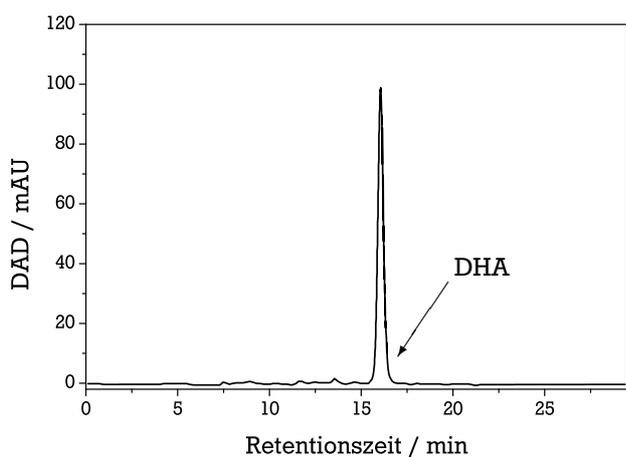
(a) UV-Chromatogramm der Originallösung RG-08.



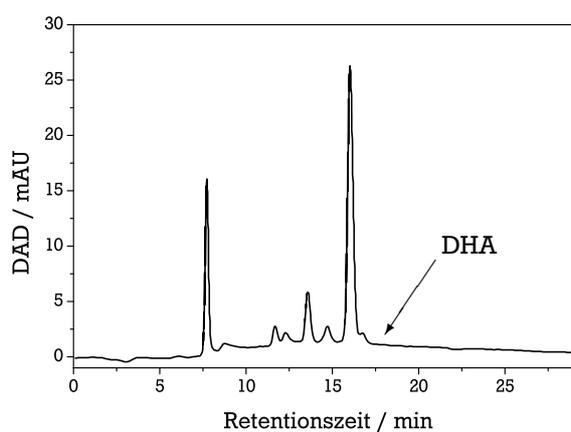
(b) UV-Chromatogramm der Permeatlösung nach der Abtrennung des Dihydroxyacetons aus Reaktionsgemisch RG-08 bei einem pH-Wert von 9,96.



(c) UV-Chromatogramm der Permeatlösung nach der Freisetzung des Dihydroxyacetons bei einem pH-Wert von 1,2.



(d) UV-Chromatogramm der Permeatlösung nach der Abtrennung des Dihydroxyacetons aus einer Vergleichslösung bei einem pH-Wert von 10,94.



(e) UV-Chromatogramm der Permeatlösung nach der Freisetzung des Dihydroxyacetons bei einem pH-Wert von 1,5.

Abbildung A.5: Chromatogramme zur Dihydroxyacetons-Glycerol-Trennung.

Stoffdaten

Tabelle A.11: Henrykonstanten für Sauerstoff in Glycerollösungen (nach [183, 184]).

c_{GLY} / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	H_{O_2} / $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$				
	25 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0,00	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$9,45 \cdot 10^{-4}$	$7,98 \cdot 10^{-4}$	$6,82 \cdot 10^{-4}$	$5,87 \cdot 10^{-4}$
0,25	$1,11 \cdot 10^{-3}$	$9,29 \cdot 10^{-4}$	$7,85 \cdot 10^{-4}$	$6,70 \cdot 10^{-4}$	$5,78 \cdot 10^{-4}$
0,51	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$8,85 \cdot 10^{-4}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$6,38 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-4}$
1,01	$1,01 \cdot 10^{-3}$	$8,46 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-4}$	$5,26 \cdot 10^{-4}$
1,50	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$8,38 \cdot 10^{-4}$	$7,09 \cdot 10^{-4}$	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$5,21 \cdot 10^{-4}$
2,27	$9,35 \cdot 10^{-4}$	$7,81 \cdot 10^{-4}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$
5,34	$6,68 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A.12: Dynamische Viskosität von Glycerollösungen in Abhängigkeit der Temperatur [194].

c_{GLY} / Gew.-%	η / $\text{mN}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$					
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0	1,005	0,8007	0,6560	0,5494	0,4688	0,4061
10	1,31	1,03	0,826	0,680	0,575	0,500
20	1,76	1,35	1,07	0,879	0,731	0,635
30	2,50	1,87	1,46	1,16	0,956	0,816
40	3,72	2,72	2,07	1,62	1,30	1,09
50	6,00	4,21	3,10	2,37	1,86	1,53

Tabelle A.13: Thermodynamische Daten.

Stoff		$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°	Literatur
		/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	/ $\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1}$	
Glycerol	l	-668,5	-477	206,3	[195, Seite 6.27]
Dihydroxyaceton	s	-601,99	—	—	[196] ^a
Glyceraldehyd	l	-578,2	—	—	[196] ^a
Wasser	l	-285,83	-237,141	69,95	[195, Seite 6.95]

^a Werte berechnet aus Verbrennungsenthalpien, ohne Washburn-Korrektur.

Ergebnisse der kinetische Modellierung

Tabelle A.14: Ergebnisse der Parameterschätzung M1 des Versuchs VG-157.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall	Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,015	± 0,003	L·mol ⁻¹	0,119	6,849
K_{DHA}	3,429	± 0,756	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	5,097	± 1,220	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}	58,954	± 5,046	L·mol ⁻¹		
k_1	$6,403 \cdot 10^{-3}$	± $1,152 \cdot 10^{-3}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$3,784 \cdot 10^{-3}$	± $5,542 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$1,122 \cdot 10^{-4}$	± $2,805 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		

Tabelle A.15: Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-157.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall	Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,034	± 0,002	L·mol ⁻¹	0,046	6,530
K_{DHA}	0,815	± 0,071	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	0,696	± 0,052	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}	42,235	± 2,752	L·mol ⁻¹		
k_1	$3,556 \cdot 10^{-3}$	± $2,283 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$1,208 \cdot 10^{-3}$	± $5,368 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$6,438 \cdot 10^{-4}$	± $4,548 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
Γ_1	4862	± 420	s		
Γ_2	82291	± 5443	s		

Tabelle A.16: Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-154.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall	Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,034 ^a	-	L·mol ⁻¹	0,074	5,491
K_{DHA}	0,815 ^a	-	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	0,696 ^a	-	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}	42,235 ^a	-	L·mol ⁻¹		
k_1	$1,999 \cdot 10^{-3}$	± $1,760 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$5,928 \cdot 10^{-4}$	± $1,816 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$3,410 \cdot 10^{-4}$	± $1,781 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
Γ_1	6352	± 739	s		
Γ_2	96827	± 8348	s		

^a Die Werte dieser Konstanten wurden von Tabelle A.15 übernommen und nicht angepasst.

Tabelle A.17: Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-152.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall		Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,034 ^a	-	-	L·mol ⁻¹	0,096	7,030
K_{DHA}	0,815 ^a	-	-	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	0,696 ^a	-	-	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}	42,235 ^a	-	-	L·mol ⁻¹		
k_1	$6,343 \cdot 10^{-3}$	±	$8,205 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$1,967 \cdot 10^{-3}$	±	$8,016 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$1,223 \cdot 10^{-3}$	±	$5,681 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
Γ_1	3754	±	676	s		
Γ_2	46678	±	8613	s		

^a Die Werte dieser Konstanten wurden von Tabelle A.15 übernommen und nicht angepasst.

Tabelle A.18: Ergebnisse der Parameterschätzung M3 des Versuchs VG-157.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall		Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,039	±	0,002	L·mol ⁻¹	0,039	7,899
K_{DHA}	0,000	±	0,000	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	0,006	±	0,000	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}^{Pt}	5,122	±	0,248	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}^{PtBi}	39,677	±	1,629	L·mol ⁻¹		
k_1^{Pt}	$4,699 \cdot 10^{-5}$	±	$2,129 \cdot 10^{-6}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_1^{PtBi}	$3,429 \cdot 10^{-3}$	±	$1,020 \cdot 10^{-4}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$5,016 \cdot 10^{-4}$	±	$2,637 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$5,482 \cdot 10^{-2}$	±	$2,818 \cdot 10^{-3}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		

Tabelle A.19: Ergebnisse der Parameterschätzung M3 zur Variation der Glycerolkonzentration.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall		Einheit	r_{rel}	Kondition
K_{GLY}	0,127	±	0,004	L·mol ⁻¹	0,137	3,963
K_{DHA}	0,001	±	0,000	L·mol ⁻¹		
K_{GLA}	0,005	±	0,000	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}^{Pt}	6,486	±	0,225	L·mol ⁻¹		
K_{GLS}^{PtBi}	38,862	±	1,404	L·mol ⁻¹		
k_1^{PtBi}	$1,124 \cdot 10^{-3}$	±	$4,811 \cdot 10^{-5}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_2	$1,765 \cdot 10^{-4}$	±	$5,047 \cdot 10^{-6}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		
k_3	$8,077 \cdot 10^{-2}$	±	$2,971 \cdot 10^{-3}$	mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹		

Tabelle A.20: Ergebnisse der Parameterschätzung M3 zur Variation der Temperatur.

Koeffizient	Wert	Konfidenzintervall	Einheit	r_{rel}	Kondition
$K_{0,GLY}$	$2,232 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,004 \cdot 10^{-5}$	$L \cdot mol^{-1}$	0,076	75,460
$\Delta_{ads}H_{GLY}/R$	$-1,950 \cdot 10^3$	$\pm 5,974 \cdot 10^1$	K		
K_{DHA}	$6,954 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2,606 \cdot 10^{-5}$	$L \cdot mol^{-1}$		
K_{GLA}	$3,854 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,555 \cdot 10^{-4}$	$L \cdot mol^{-1}$		
$K_{0,GLS}^{Pt}$	$5,957 \cdot 10^{-8}$	$\pm 2,514 \cdot 10^{-9}$	$L \cdot mol^{-1}$		
$\Delta_{ads}H_{GLS}^{Pt}/R$	$-5,820 \cdot 10^3$	$\pm 2,640 \cdot 10^1$	K		
$K_{0,GLS}^{PtBi}$	$4,354 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1,486 \cdot 10^{-5}$	$L \cdot mol^{-1}$		
$\Delta_{ads}H_{GLS}^{PtBi}/R$	$-3,606 \cdot 10^3$	$\pm 2,962 \cdot 10^1$	K		
$k_{0,1}^{PtBi}$	$4,989 \cdot 10^5$	$\pm 1,917 \cdot 10^4$	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$		
$E_{A,1}^{PtBi}/R$	$6,156 \cdot 10^3$	$\pm 4,995 \cdot 10^1$	K		
$k_{0,2}$	$1,074 \cdot 10^5$	$\pm 3,699 \cdot 10^3$	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$		
$E_{A,2}/R$	$6,279 \cdot 10^3$	$\pm 4,442 \cdot 10^1$	K		
$k_{0,3}$	$4,048 \cdot 10^5$	$\pm 1,738 \cdot 10^4$	$mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$		
$E_{A,3}/R$	$4,733 \cdot 10^3$	$\pm 4,445 \cdot 10^1$	K		

Versuchsdaten

Versuchübersicht

Tabelle A.21: Übersicht über durchgeführte Versuche. Alle Versuche wurden mit einem Reaktionsvolumen V_r von 150 mL, einem Sauerstoffvolumenstrom \dot{V}_{O_2} von 300 mL·min⁻¹ und einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1 bar durchgeführt. ung. = pH-Wert nicht geregelt.

Bezeichnung		m_{Kat} / mg	T / °C	$V_{\text{Rührer}}$ / min ⁻¹	c_{GLY} / mol·L ⁻¹	pH	Ed.
057	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	1001	50	1500	1,37	ung.	GLY
058	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	1002	50	500	1,37	ung.	GLY
059	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	1004	50	1000	1,37	ung.	GLY
079	Pt5.0Bi1.0/Fk2.BH.015	500	60	500	1,5	4	GLY
080	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	500	60	500	1,5	2	GLY
081	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	2001	60	500	1,5	2	GLY
082	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	500	60	500	1,5	4	GLY
087	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	500	60	1500	1,5	4	GLY
088	Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015	500	60	1000	1,5	4	GLY
106	Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023	500	60	1500	1,5	4	GLY
107	Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025	501	60	1500	1,5	4	GLY
108	Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	501	60	1500	1,5	4	GLY
109	Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024	501	60	1500	1,5	4	GLY
110	Pt5.0Bi0.60/BPFO.027	501	60	1500	1,0	4	GLY
111	Pt5.0Bi1.34/BPFO.028	501	60	1500	1,5	4	GLY
112	Pt5.0Bi1.78/BPFO.029	500	60	1500	1,5	4	GLY
113	Pt5.0Bi5.36/BPFO.030	501	60	500	1,5	4	GLY
114	Pt5.0Bi16.08/BPFO.031	501	60	1500	1,5	4	GLY
115	Pt5.0Bi0.60/FK2.FO.022	500	60	1500	1,5	4	GLY
116	Pt5.0/FK2.FO.033	501	60	1500	1,5	4	GLY
117	Pt5.0/BPFO.034	501	60	1500	1,5	4	GLY
118	Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026	501	60	1500	1,5	4	GLY
140	Pt5.0Bi5.36/BPFO.050	2000	60	1500	1,5	2	GLY
141	Pt5.0Bi5.36/BPFO.050	1000	60	1500	1,5	2	GLY
142	Pt5.0Bi5.36/BPFO.050	500	60	1500	1,5	2	GLY
146	Pt5.0Bi5.36/BPFO.051	2000	60	1500	1,5	2	GLY
147	Pt5.0Bi5.36/BPFO.051	1000	60	1500	1,5	2	GLY
148	Pt5.0Bi5.36/BPFO.051	500	60	1500	1,5	2	GLY

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle A.21: Übersicht über durchgeführte Versuche.

Bezeichnung		m_{Kat} / mg	T / °C	$V_{\text{Rührer}}$ / min ⁻¹	c_{GLY} / mol·L ⁻¹	pH	Ed.
150	Pt5.0Bi5.36/BRFO.051	2000	40	1500	1,5	2	GLY
151	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	80	1500	1,5	2	GLY
152	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	50	1500	1,5	2	GLY
153	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	70	1500	1,5	2	GLY
154	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	31	1500	1,5	2	GLY
155	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	3,0	2	GLY
157	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	2	GLY
158	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	0,5	2	GLY
159	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2000	40	1500	5,0	2	GLY
160	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	4	DHA
161	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	4	DHA
162	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	4	DHA
164	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	4	GLY
165	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2000	40	1500	1,5	3	GLY
166	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	1	GLY
167	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLA
168	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLA
169	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLS
170	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLS
171	Pt5.0Bi5.36/BRFO.052	2001	40	1500	1,5	4	GLY
172	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLY
174	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLY
175	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	40	1500	1,5	4	GLY
179	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	80	1500	1,5	1	GLY
180	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	60	1500	1,5	1	GLY
181	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	50	1500	1,5	1	GLY
182	Pt5.0Bi5.36/BRFO.053	2001	35	1500	1,5	1	GLY
185	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	2001	40	1500	1,5	4	GLY
186	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	2001	40	1500	1,5	4	GLY
187	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	1900	60	1500	1,5	2	GLY
200	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	2000	60	500	1,5	2	GLY
201	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	2000	60	1000	1,5	2	GLY
202	Pt5.0Bi5.36/BRFO.064	2000	60	1500	1,5	2	GLY

Versuchsdaten

In den folgenden Tabelle sind der Glycerolumsatz und die Selektivitäten zu den Reaktionsprodukten als Funktion der Reaktionszeit angegeben.

Tabelle A.22: Versuch VG-057. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert unregelt, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,37\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 801 (Abbildung 5.1).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{OS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{MLS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,4	0,0	0,0	2,2	0,0	0,0	5,2	34,2	0,0	58,4	0,0
30	7,5	0,0	0,0	2,3	0,0	5,5	5,9	31,1	0,0	55,1	0,0
60	10,4	1,4	0,0	2,1	0,0	5,7	7,6	28,7	0,0	54,6	0,0
120	13,3	1,0	0,7	1,9	0,5	5,0	8,2	26,5	2,1	54,0	0,0
180	15,3	0,9	1,0	2,3	0,6	6,0	9,1	25,2	1,9	52,9	0,0
300	17,5	0,6	1,1	2,3	0,6	7,2	11,1	24,5	2,6	50,0	0,0
360	18,2	0,0	1,2	2,3	0,8	7,4	11,7	24,3	2,3	50,0	0,0
420	18,6	0,0	1,0	2,3	0,6	6,8	11,9	24,8	2,1	50,3	0,0
480	19,1	0,0	1,1	2,0	0,6	6,5	12,5	24,9	1,9	50,6	0,0

Tabelle A.23: Versuch VG-058. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert unregelt, $V_{\text{Rührer}} = 500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,37\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 801 (Abbildung 5.1).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{OS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{MLS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	4,9	0,0	0,0	3,3	0,0	0,0	5,7	35,3	0,0	55,6	0,0
30	7,8	0,0	0,0	3,0	0,0	4,1	6,4	30,2	0,0	56,4	0,0
120	14,9	1,4	0,0	3,4	0,0	6,0	9,7	25,4	0,0	54,2	0,0
240	18,9	1,1	1,0	2,6	0,6	5,5	11,8	23,9	0,0	53,5	0,0
300	20,8	1,0	1,1	2,1	0,6	6,5	11,8	22,4	2,7	51,7	0,0
360	21,7	0,9	1,0	2,6	0,8	6,4	12,1	22,1	2,5	51,6	0,0
420	23,2	0,8	1,0	2,5	0,9	7,2	12,6	21,6	3,1	50,3	0,0
480	23,7	0,8	1,1	2,5	0,7	7,1	13,1	21,4	2,3	51,0	0,0
600	25,8	0,9	1,2	2,7	1,1	8,0	13,4	20,2	4,6	48,0	0,0

Tabelle A.24: Versuch VG-059. Katalysator Pt5.0Bi.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert ungerregelt, $V_{\text{Rührer}} = 1000\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,37\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 801 (Abbildung 5.1).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{OS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{MLS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	35,3	0,0	64,7	0,0
35	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	31,6	0,0	61,4	0,0
120	10,3	0,0	0,0	2,0	0,0	7,5	8,8	26,4	0,0	55,5	0,0
240	13,1	0,0	1,0	1,7	0,7	7,1	10,1	24,3	3,1	52,1	0,0
300	13,5	0,9	1,2	1,9	0,5	5,7	10,6	24,6	2,0	52,5	0,0
360	13,9	0,9	1,5	1,7	0,8	6,8	10,6	23,9	1,6	52,3	0,0
420	14,5	0,9	0,9	1,2	0,7	6,9	11,5	23,8	2,5	51,5	0,0
480	14,7	0,0	1,1	1,3	0,6	7,0	11,8	24,1	2,2	51,9	0,0
600	15,8	0,7	1,2	1,4	0,9	7,4	12,6	23,3	2,8	49,7	0,0

Tabelle A.25: Versuch VG-079. Katalysator Pt5.0Bi.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1000\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500,3\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildungen 5.2a, 5.3a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,3	5,6	0,0	11,0	35,0	48,4	1,7
30	9,7	7,2	0,0	7,6	30,9	54,2	4,1
60	15,4	9,0	5,5	7,4	27,3	50,8	7,8
120	21,3	11,1	6,0	9,7	25,1	48,0	13,1
180	25,2	12,2	8,7	10,2	23,1	45,8	15,6
240	27,2	13,1	8,8	10,8	22,6	44,8	17,6
300	29,6	12,0	11,0	12,1	22,7	42,2	19,5
360	31,9	11,3	16,4	12,7	21,5	38,1	20,8

Tabelle A.26: Versuch VG-080. Katalysator Pt5.0Bi.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1756 (Abbildung 5.3b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	3,0	0,0	0,0	0,0	40,3	59,7	0,0
30	2,8	0,0	0,0	5,8	32,7	61,5	0,4
60	6,1	0,0	0,0	6,4	24,9	68,7	0,5
120	8,7	0,0	0,0	3,8	26,5	69,7	0,6
180	10,7	0,0	0,0	5,0	22,6	72,4	0,6
240	12,8	2,6	4,6	8,5	24,3	59,9	0,7
300	13,2	1,4	4,2	8,2	23,5	62,7	0,8
360	14,2	1,9	7,7	7,7	22,0	60,8	0,8
420	14,6	2,1	7,8	7,7	22,0	60,5	0,9

Tabelle A.27: Versuch VG-081. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000,7\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.3d).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,9	0,0	0,0	0,0	3,7	16,9	79,4	0,4
30	12,2	0,0	3,5	0,0	4,1	17,0	75,4	0,6
60	19,7	0,0	3,8	4,8	5,3	16,4	69,7	1,0
120	28,5	1,1	4,4	5,4	7,5	15,6	65,9	1,5
180	33,3	1,5	4,8	7,4	8,5	15,3	62,5	1,9
240	36,3	1,7	4,7	7,5	9,3	15,1	61,7	2,2
300	38,7	1,7	4,3	8,2	10,1	15,2	60,5	2,3
360	41,4	2,2	4,5	8,2	10,7	15,1	59,3	2,8
420	43,7	2,0	4,4	9,5	11,0	14,9	58,2	3,3

Tabelle A.28: Versuch VG-082. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000,5\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.3c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	7,4	0,0	8,9	0,0	5,9	19,5	65,7	5,2
30	16,1	0,0	16,8	0,0	3,9	15,0	64,3	12,2
60	32,4	0,0	18,8	7,9	5,8	13,6	53,9	26,5
120	44,6	0,0	20,8	7,3	10,2	12,9	48,8	44,6
180	55,5	3,9	26,5	9,2	10,4	10,3	39,6	64,0
240	59,6	4,2	26,9	8,7	10,2	10,1	39,9	71,6
300	60,8	5,3	28,5	8,9	10,8	8,6	37,8	76,9
360	63,5	5,8	29,2	9,2	10,8	8,1	36,9	81,8

Tabelle A.29: Versuch VG-087. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildung 5.2a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	12,4	2,3	0,0	4,8	20,4	72,5	1,9
30	9,2	8,4	0,0	8,1	38,3	45,2	3,9
60	15,2	11,0	6,6	8,5	29,8	44,2	7,0
120	21,7	11,8	12,5	10,5	25,6	39,7	10,8
180	25,1	12,2	14,5	11,9	24,6	36,8	13,1
240	24,8	13,3	7,7	12,0	25,3	41,7	14,6
300	26,3	12,4	10,6	13,2	24,4	39,5	15,7
360	27,6	13,2	11,8	13,9	24,0	37,1	16,6
420	30,9	10,6	19,3	13,4	22,6	34,2	17,3

Tabelle A.30: Versuch VG-088. Katalysator Pt5.0Bi1.0/FK2.BH.015. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1000 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildung 5.2a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	7,0	0,0	5,2	0,0	8,0	34,7	0,0	52,1	2,0
30	10,6	0,0	7,9	0,0	7,1	29,7	0,0	55,3	4,0
60	16,0	0,0	10,2	7,0	7,9	25,4	0,0	49,6	6,6
120	23,1	4,0	10,1	12,3	9,3	21,5	2,0	40,9	10,1
180	24,6	2,6	10,6	8,2	10,2	22,9	1,3	44,3	12,3
240	26,1	3,4	11,0	8,8	11,6	22,1	1,1	42,1	14,2
300	27,6	2,9	11,0	9,4	11,5	21,4	1,4	42,3	15,4
360	29,9	3,0	10,5	11,8	12,4	21,2	1,4	39,7	16,5
420	30,1	4,1	11,2	8,9	12,1	21,7	1,2	39,3	17,4

Tabelle A.31: Versuch VG-106. Katalysator Pt5.0Bi1.34/FK2.FO.023. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{MLS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,8	0,0	6,5	0,0	0,0	10,1	5,7	29,8	0,0	47,8	3,0
30	13,0	0,9	8,2	0,0	3,7	10,3	5,6	26,6	0,0	44,7	4,4
60	17,6	1,3	8,3	1,6	5,1	8,7	7,2	25,4	0,0	42,5	6,3
120	21,3	1,2	9,0	1,2	4,1	9,6	9,1	25,2	0,0	40,6	8,6
180	24,4	1,3	8,4	1,7	5,1	10,9	9,8	24,3	2,2	36,5	10,4
240	26,1	1,4	9,0	1,7	6,1	11,2	11,8	23,2	1,7	33,9	11,7
300	28,6	1,4	8,4	1,8	5,9	11,7	11,5	22,8	3,4	33,2	12,8
360	30,7	2,2	8,7	2,4	6,6	13,0	12,6	21,8	1,9	31,0	13,8
420	32,6	1,7	8,4	2,7	7,3	14,0	13,4	20,8	2,8	28,9	14,7

Tabelle A.32: Versuch VG-107. Katalysator Pt5.0Bi1.78/FK2.FO.025. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 1753 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	3,6	0,0	7,0	6,3	4,6	29,9	0,0	0,0	0,0	52,2	2,7
30	9,6	1,3	8,2	3,3	3,9	28,8	0,0	1,2	0,8	52,4	4,7
60	14,4	1,3	9,1	6,1	5,2	26,8	0,0	1,5	0,0	50,0	7,1
120	21,1	1,7	9,5	9,2	9,2	23,7	0,0	3,2	1,7	41,8	9,5
180	23,1	1,7	9,4	9,9	8,9	23,8	0,0	4,2	2,3	39,9	8,8
240	26,1	1,7	8,9	11,3	10,4	22,5	2,5	5,1	2,8	34,9	12,4
300	29,4	2,1	8,9	13,2	11,9	20,5	3,2	5,9	3,6	30,5	13,4
360	29,4	2,1	9,4	14,0	11,5	20,9	0,8	5,7	4,1	31,5	14,5
420	31,0	1,7	8,8	14,5	12,2	20,2	3,1	6,3	3,9	29,2	15,4

Tabelle A.33: Versuch VG-108. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500,9\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1753.

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,4	3,5	11,4	0,0	4,4	26,9	2,7	3,0	48,1	5,0
30	13,4	2,2	12,6	0,0	4,7	25,8	0,0	1,4	53,2	9,3
60	24,0	2,8	13,1	14,4	4,6	18,9	0,0	1,4	44,8	16,1
120	32,3	2,9	15,6	16,3	5,0	15,3	2,0	0,0	42,9	24,3
180	40,0	2,5	17,1	19,9	5,9	12,2	1,7	0,0	40,7	31,1
240	45,6	3,1	17,1	23,1	6,4	10,3	1,5	0,9	37,7	36,1
300	49,3	3,0	17,5	23,9	7,7	9,1	1,8	1,0	35,9	39,3
360	52,5	3,3	16,4	25,2	7,9	9,4	2,6	0,9	34,3	41,3
420	54,5	3,2	16,5	26,5	8,7	8,6	2,2	1,2	33,2	42,8

Tabelle A.34: Versuch VG-109. Katalysator Pt5.0Bi16.08/FK2.FO.024. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1754 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	4,1	0,0	3,3	0,0	2,8	39,1	0,0	0,0	0,0	54,8	2,0
30	8,5	2,1	6,8	0,0	3,0	34,5	0,0	1,7	2,2	49,7	3,0
60	13,1	1,4	5,2	13,9	5,7	29,1	0,0	2,4	2,2	40,0	4,3
120	15,8	1,5	6,5	13,6	5,9	27,7	0,0	2,9	2,7	39,2	6,3
180	19,7	1,3	6,5	15,9	7,5	25,9	0,0	3,6	3,1	36,2	7,9
240	24,1	1,4	7,2	16,7	8,6	24,0	1,7	3,9	3,5	32,9	9,3
300	25,2	1,3	7,7	17,2	9,2	23,9	0,0	3,9	3,8	33,0	10,6
360	27,4	1,4	7,9	17,8	9,8	23,0	1,1	4,0	3,8	31,2	11,7
420	29,4	1,3	7,9	18,7	10,4	22,1	1,4	3,8	3,9	30,5	12,6

Tabelle A.35: Versuch VG-110. Katalysator Pt5.0Bi0.6/BP.FO.027. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1753 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	45,9	0,0	0,0	0,0	54,1	1,1
30	5,9	0,0	1,9	0,0	10,3	37,7	0,0	0,0	0,0	50,1	2,3
60	12,8	1,6	5,3	4,3	12,2	31,9	0,0	0,0	1,3	43,5	4,4
120	14,9	1,5	6,0	5,2	13,8	30,7	0,0	0,0	1,5	41,4	7,3
180	19,3	1,6	6,6	7,7	16,8	27,9	0,0	0,5	1,9	37,0	9,3
240	23,5	3,4	8,6	11,0	16,5	23,9	0,0	1,9	3,6	31,2	10,8
300	23,6	1,7	7,3	10,6	18,5	25,2	0,0	1,8	2,4	32,4	12,1
360	26,4	1,7	7,1	11,8	19,2	23,3	2,6	2,6	3,1	28,6	13,0
420	27,5	2,0	7,4	13,1	18,2	23,3	2,1	3,2	3,6	27,1	14,2

Tabelle A.36: Versuch VG-111. Katalysator Pt5.0Bi1.34/BP.FO.028. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1754 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
30	11,0	1,2	6,3	4,9	8,8	36,1	0,0	0,0	0,0	42,8	3,2
60	15,4	2,1	8,6	6,6	10,5	32,1	0,0	0,0	1,7	38,4	6,0
120	20,0	1,8	9,5	6,5	12,5	28,5	0,0	0,0	1,0	40,1	10,6
180	27,3	2,2	10,8	8,3	15,7	24,4	1,8	0,2	1,3	35,3	14,3
240	29,8	2,3	11,3	8,9	18,0	22,3	1,1	0,3	1,5	34,3	16,9
300	32,5	2,1	11,7	8,8	19,9	21,1	1,3	0,4	1,4	33,4	19,3
360	37,7	2,2	10,2	8,8	18,2	30,0	1,3	0,4	1,4	27,5	21,2
420	35,8	2,3	11,8	9,7	20,5	20,6	1,9	0,2	1,4	31,5	22,9

Tabelle A.37: Versuch VG-112. Katalysator Pt5.0Bi1.78/BP.FO.029. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	1,7	0,0	0,0	12,1	3,0	35,5	0,0	0,0	0,0	49,4	1,8
30	5,6	0,5	5,2	0,0	1,7	34,0	0,0	0,0	0,0	58,5	4,0
60	12,1	1,1	8,5	4,1	7,0	28,6	0,0	0,0	1,5	49,3	7,4
120	21,6	2,1	10,4	10,0	13,2	23,3	0,0	0,0	1,8	39,2	13,1
180	25,3	1,8	11,3	6,3	14,3	22,7	0,0	0,4	1,0	39,3	16,0
240	27,7	2,0	11,4	8,4	16,2	22,3	0,1	0,5	1,4	37,7	18,3
300	31,8	2,1	11,7	9,3	18,1	20,9	1,6	0,6	1,6	34,1	20,5
360	32,9	2,1	11,7	9,8	18,8	20,7	1,4	0,7	1,6	33,2	22,3
420	34,5	2,2	11,7	10,6	20,2	19,4	1,2	0,6	1,8	32,3	24,0

Tabelle A.38: Versuch VG-113. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.030. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1753 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,0	1,4	7,1	0,0	7,4	31,0	0,0	0,0	53,0	3,8
30	11,5	1,7	10,1	0,0	7,3	27,6	0,0	0,0	53,3	7,5
60	19,9	2,8	12,9	7,8	9,5	21,5	0,0	1,8	43,8	12,6
120	32,8	2,5	14,7	7,8	14,4	17,9	1,3	1,1	40,3	20,3
180	34,5	2,4	15,1	8,5	16,3	16,1	1,7	1,1	38,8	24,0
240	40,6	2,7	14,7	11,3	17,6	14,6	2,3	1,4	35,4	27,8
300	40,6	2,6	15,0	9,6	18,4	15,0	2,2	1,1	36,1	30,9
360	43,5	3,0	14,9	10,2	21,2	12,8	2,8	1,4	33,5	33,2
420	45,2	3,0	14,8	10,9	22,2	12,5	2,4	1,5	32,6	35,4

Tabelle A.39: Versuch VG-114. Katalysator Pt5.0Bi16.08/BP.FO.031. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1754 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,2	0,0	0,0	83,8	1,1
30	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	31,9	0,0	0,0	66,3	2,0
60	9,0	0,0	2,5	0,0	0,0	7,8	31,9	0,0	0,0	57,9	3,7
120	14,3	1,3	4,3	4,3	10,1	9,1	25,0	0,0	2,3	43,4	5,5
180	17,7	1,7	5,7	5,6	10,3	10,0	23,0	1,0	3,7	39,1	7,0
240	20,1	1,7	6,0	7,0	11,4	10,9	21,7	0,0	5,1	36,2	8,0
300	21,4	1,7	6,4	7,4	11,5	11,7	20,4	0,0	5,9	35,0	9,0
360	23,4	1,6	6,4	8,2	12,2	12,5	19,5	0,0	6,6	33,0	10,0
420	24,0	1,8	6,4	8,7	14,2	12,0	16,9	1,3	6,3	32,4	10,9

Tabelle A.40: Versuch VG-115. Katalysator Pt5.0Bi0.6/FK2.FO.022_neu. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,0	0,0	14,9	11,3	7,2	27,2	0,0	0,0	0,0	39,3	4,6
30	13,2	2,1	9,7	7,0	7,0	28,3	0,0	1,1	1,4	43,4	6,7
60	18,8	2,2	9,4	8,4	9,5	27,1	0,0	1,6	1,7	40,1	8,8
120	25,1	2,5	9,3	11,0	12,6	25,6	1,4	2,8	3,0	31,9	11,6
180	28,6	2,5	8,8	11,5	14,0	24,4	1,5	3,3	2,9	31,0	13,6
240	32,5	2,8	8,6	13,1	15,7	22,8	2,2	3,8	3,9	27,1	15,8
300	34,5	2,5	8,6	13,3	16,7	22,6	2,1	4,1	4,0	26,0	17,4
360	36,9	2,6	8,8	14,1	17,7	21,4	2,7	4,3	4,5	23,9	19,0
420	38,7	2,6	8,6	14,3	19,7	20,1	2,4	4,7	4,6	22,9	20,7

Tabelle A.41: Versuch VG-116. Katalysator Pt5.0/FK2.FO.033. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1754 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	1,7	0,0	0,0	0,0	15,0	11,4	57,0	15,2	0,8	0,5	1,6
30	3,3	0,0	0,0	0,0	4,7	13,3	64,2	10,3	0,0	7,5	2,3
60	5,7	0,0	0,0	0,0	5,9	23,4	51,0	6,4	0,5	12,8	3,1
120	8,1	0,0	0,0	0,0	5,7	29,5	45,2	4,2	1,7	13,8	5,0
180	11,7	0,0	0,0	5,2	7,8	29,4	37,4	3,5	2,1	14,6	6,5
240	14,4	0,1	0,3	7,1	9,5	30,3	32,3	3,3	2,8	14,4	7,7
300	16,2	0,2	0,7	6,5	10,1	31,5	29,8	3,5	3,4	14,2	8,9
360	18,1	0,3	1,2	7,0	11,3	32,0	26,8	3,1	4,0	14,3	10,0
420	19,5	0,5	1,6	6,7	12,0	32,4	25,4	3,3	4,3	13,8	10,8

Tabelle A.42: Versuch VG-117. Katalysator Pt5.0/BP.FO.034. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1754 (Abbildungen 5.11a, 5.12a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
60	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
120	0,5	0,0	77,1	22,9	0,7
180	1,1	10,8	66,6	22,6	0,8
240	1,5	11,5	58,9	29,5	0,9
300	2,3	18,8	55,2	26,0	1,1
360	2,7	18,3	50,9	30,7	1,4
420	3,1	19,8	47,9	32,3	1,6

Tabelle A.43: Versuch VG-118. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.026. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 501\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1753 (Abbildungen 5.11b, 5.12b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,0	3,6	9,0	0,0	5,3	26,9	0,0	0,0	55,2	6,6
30	13,8	2,2	10,2	6,3	4,0	23,5	0,0	0,0	53,8	11,3
60	23,0	2,6	12,7	7,0	4,9	20,7	1,7	0,0	50,6	19,0
120	37,8	3,6	17,2	6,8	5,9	18,0	1,4	0,0	47,0	31,4
180	42,3	4,2	18,0	8,1	6,5	16,9	1,9	0,0	44,4	40,8
240	46,7	4,6	19,1	6,9	8,6	15,5	1,9	0,0	43,5	50,5
300	53,1	5,0	20,1	5,6	10,8	12,8	2,0	1,0	42,6	56,6
360	57,1	4,8	19,8	6,0	13,3	12,6	2,1	1,1	40,3	61,5
420	59,3	5,2	19,4	6,5	12,3	13,7	3,1	1,9	38,0	63,0

Tabelle A.44: Versuch VG-140. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.050. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,1	0,0	0,0	0,5	0,0	7,0	17,5	0,0	1,5	73,6	0,2
30	16,8	0,0	4,3	2,8	9,0	5,1	16,1	6,9	2,6	53,1	0,5
60	30,2	0,0	1,6	4,3	7,7	6,4	17,0	4,4	0,5	58,2	1,9
120	44,5	0,6	2,4	4,8	9,8	10,4	16,9	3,9	1,4	49,8	2,7
180	50,7	0,3	2,8	4,8	12,4	12,6	16,5	3,5	1,5	45,8	3,1
240	55,0	0,8	3,4	5,0	13,0	14,1	15,9	3,5	2,0	42,4	3,5
300	57,9	0,3	3,5	5,0	12,9	15,6	15,6	3,7	2,2	41,2	3,8
360	60,9	0,8	3,4	4,9	14,1	16,8	15,1	3,5	2,1	39,3	4,1

Tabelle A.45: Versuch VG-141. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.050, verdünnt mit Träger FK2 1:1. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 878 (Abbildung 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	4,8	0,0	3,2	1,2	12,9	2,9	19,1	0,0	0,0	60,7	0,1
30	7,6	0,0	0,0	0,0	0,0	7,7	20,0	0,0	0,0	72,3	0,2
60	24,8	1,0	1,1	2,7	6,9	4,9	19,1	2,3	0,6	61,5	1,1
120	36,8	0,0	1,8	3,3	8,7	8,7	19,0	1,8	0,8	56,0	1,8
180	42,8	0,6	2,1	3,7	9,8	10,8	18,0	3,2	1,4	50,5	2,1
240	47,0	0,9	2,5	3,8	11,6	12,5	17,2	2,5	1,6	47,5	2,4
300	49,9	0,7	2,5	3,7	11,9	13,4	16,8	3,4	1,4	46,1	2,6
360	51,9	0,7	2,6	3,7	12,1	14,2	16,2	3,8	1,7	45,0	2,7

Tabelle A.46: Versuch VG-142. Katalysator Pt5.0Bi5.36/FK2.FO.050, verdünnt mit Träger FK2 1:3. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1756 (Abbildung 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	3,3	0,0	0,0	0,0	0,0	31,9	0,0	0,0	68,1	0,3
30	7,5	0,0	0,0	19,9	0,0	23,0	0,0	0,0	57,1	0,3
60	19,3	0,8	3,0	8,1	4,5	20,4	0,0	0,8	62,5	0,8
120	29,2	1,5	3,2	8,6	6,6	19,7	1,9	0,7	57,9	1,3
180	34,1	1,5	3,1	9,1	8,5	19,4	2,9	1,0	54,4	1,6
240	37,7	1,8	3,5	10,2	9,0	19,1	2,6	1,2	52,6	1,7
300	40,5	2,1	3,6	11,1	10,0	18,2	2,8	1,4	49,9	1,9
360	42,7	3,1	3,7	11,2	10,4	17,9	3,6	1,4	48,7	2,0

Tabelle A.47: Versuch VG-146. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.051. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6a, 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	13,6	1,3	1,0	3,0	0,0	5,2	10,7	15,4	0,0	0,6	62,7	0,8
30	24,9	0,6	1,2	4,4	0,0	5,8	13,7	11,2	2,7	0,4	59,9	1,6
60	41,8	0,7	2,1	6,6	0,0	5,9	16,4	7,4	3,8	0,8	56,3	3,6
120	51,6	0,4	2,4	6,3	0,0	7,1	20,2	7,6	3,8	0,7	51,5	4,2
180	56,8	0,1	2,8	5,8	0,0	7,9	22,5	7,7	3,1	0,8	49,1	4,4
240	60,4	0,2	2,8	5,6	0,0	8,5	23,8	7,4	4,3	1,0	46,4	4,6
300	63,6	0,6	3,1	5,4	0,0	9,1	25,2	7,3	3,3	1,0	45,1	5,3
360	65,7	0,5	3,1	5,2	0,4	9,5	26,1	7,1	3,7	0,9	43,5	5,3

Tabelle A.48: Versuch VG-147. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.051, verdünnt mit Träger BP2000 1:1. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 878 (Abbildung 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,0	0,0	0,0	3,4	4,3	6,4	22,4	0,0	0,0	63,6	5,0
30	11,4	0,0	0,7	2,3	4,5	10,6	20,3	0,0	0,0	61,6	5,0
60	22,3	0,5	1,3	4,5	6,9	14,2	14,4	0,0	0,5	57,8	6,1
120	32,6	0,0	1,8	4,9	6,7	16,8	11,7	2,8	0,4	54,9	7,2
180	37,0	0,2	2,0	4,6	6,9	18,7	11,2	3,6	0,5	52,1	7,4
240	40,5	0,2	2,3	4,6	7,2	20,1	11,0	4,7	0,7	49,2	7,7
300	42,9	0,0	2,6	4,7	7,8	21,6	11,3	2,6	0,8	48,7	7,8
360	44,1	0,2	2,6	4,3	8,4	22,5	11,4	2,4	1,0	47,3	7,9

Tabelle A.49: Versuch VG-148. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.051, verdünnt mit Träger BP2000 1:3. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 500\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1756 (Abbildung 5.23).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	2,1	4,5	0,0	0,0	0,0	6,2	25,8	0,0	0,0	63,5	0,5
30	4,9	2,2	0,0	3,3	7,3	2,6	20,9	0,0	0,0	63,6	0,5
60	9,6	0,0	0,0	1,7	2,1	8,0	21,0	0,0	0,0	67,2	0,6
120	19,6	0,7	1,1	3,0	4,4	11,9	16,6	2,5	0,6	59,2	0,7
180	24,1	0,0	1,5	3,4	5,7	13,6	15,9	1,7	0,4	57,9	1,5
240	27,3	0,0	1,6	3,5	6,0	14,9	15,5	1,9	0,8	55,9	1,7
300	30,1	0,0	1,7	3,2	8,4	15,7	15,7	1,6	0,7	52,9	1,9
360	31,6	0,0	1,8	3,4	7,5	16,8	15,2	2,1	0,7	52,4	1,9

Tabelle A.50: Versuch VG-150. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.051. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40\text{ °C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNBI} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,3	0,0	0,0	1,8	0,0	5,8	22,7	0,0	0,0	69,7	0,3
30	8,8	0,0	0,0	1,4	5,0	8,5	21,1	0,0	0,0	64,1	0,4
60	14,4	0,0	0,7	2,1	5,0	11,5	17,0	0,0	0,5	63,2	0,6
120	23,8	0,0	1,1	3,2	5,6	13,9	13,5	0,0	0,5	62,2	1,2
180	33,3	0,3	1,5	4,0	5,9	14,9	12,3	2,7	0,5	57,9	0,6
240	37,2	0,0	1,6	4,0	6,5	16,7	12,5	2,0	0,6	56,0	1,8
300	39,6	0,2	1,6	4,2	7,7	18,3	12,6	1,2	0,7	53,6	1,9
360	42,9	0,0	2,3	3,9	7,2	19,4	12,4	1,9	0,9	52,1	2,0

Tabelle A.51: Versuch VG-151. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 80^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	19,4	0,8	1,7	5,8	0,0	5,0	8,5	15,0	0,2	1,1	0,0	61,8	1,7
30	34,3	1,0	2,9	7,8	0,0	7,1	11,0	10,8	3,7	0,6	0,0	54,9	4,0
60	50,1	0,8	3,4	8,3	0,0	7,4	14,9	8,9	6,0	0,7	0,0	49,6	4,7
120	62,3	1,2	3,7	7,3	0,0	10,0	17,5	7,3	8,8	1,3	0,2	42,6	10,5
180	70,1	1,0	3,6	6,5	0,0	10,8	18,8	6,5	10,1	1,4	0,2	41,1	11,2
240	74,5	1,2	3,4	5,8	0,0	11,4	19,1	6,1	11,3	1,7	0,3	39,8	11,2
300	79,0	1,1	3,1	5,2	0,4	12,4	19,4	5,6	12,5	1,4	0,3	38,6	11,2
360	82,5	0,8	3,0	4,9	0,6	13,0	19,2	5,2	13,4	1,9	0,4	37,5	11,2

Tabelle A.52: Versuch VG-152. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildungen 5.6a, 5.32).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	14,5	0,0	1,1	3,7	4,4	5,4	17,8	0,0	0,0	67,5	0,9
30	26,3	1,1	1,9	5,3	6,0	8,8	14,2	1,7	0,6	60,3	2,8
60	34,9	0,8	1,9	5,9	7,4	12,8	13,0	2,5	0,8	54,9	3,5
120	41,5	0,3	2,1	5,6	7,8	17,6	12,4	2,9	0,8	50,4	4,0
180	45,3	0,2	2,4	5,6	7,9	20,4	12,7	2,3	1,0	47,5	4,3
240	49,2	0,0	2,3	5,5	8,4	22,5	11,7	3,4	1,0	45,2	4,7
300	52,2	0,0	2,4	5,5	9,0	24,1	11,8	2,5	1,0	43,7	4,9
360	53,4	0,1	2,4	5,5	9,4	25,2	11,6	2,4	1,1	42,3	5,2

Tabelle A.53: Versuch VG-153. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 70^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6a).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	21,5	1,4	1,5	6,3	0,0	5,5	6,5	13,1	2,7	0,0	63,1	2,6
30	35,9	0,6	2,3	8,1	0,0	6,1	10,9	10,5	3,3	0,7	57,4	5,0
60	47,8	0,4	3,0	8,2	0,0	7,1	16,1	8,8	4,6	0,9	51,0	7,2
120	57,7	0,4	3,5	7,7	0,0	8,6	21,1	7,7	4,6	0,8	45,6	8,6
180	63,7	0,4	3,7	7,5	0,4	9,9	23,1	6,8	5,7	0,9	41,7	9,5
240	68,4	0,2	3,7	7,2	0,0	10,2	24,6	6,3	6,1	1,0	40,8	10,0
300	71,1	0,6	3,9	7,4	0,0	11,1	23,3	6,7	6,2	1,4	39,4	10,3
360	74,1	0,5	3,9	6,8	0,5	11,4	26,4	5,2	7,2	1,2	36,8	10,5

Tabelle A.54: Versuch VG-154. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 30,6^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000,6 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6a, 5.32).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	7,0	0,0	0,0	3,6	8,2	3,5	21,0	0,0	0,0	63,6	0,8
30	10,4	0,0	0,0	4,7	5,0	4,9	20,2	0,0	0,0	65,2	1,0
60	15,7	0,0	0,0	3,5	4,9	6,7	20,1	0,0	0,0	64,9	1,3
120	24,3	0,4	0,6	4,0	8,7	10,0	17,6	0,0	0,5	58,2	1,7
180	27,5	0,0	0,5	4,4	8,3	12,2	17,5	0,0	0,6	56,5	1,9
240	30,9	0,0	0,7	4,2	7,6	13,4	16,9	2,1	1,0	54,1	2,0
300	32,2	0,3	0,8	4,5	7,1	14,9	16,8	1,3	0,9	53,4	2,1
360	34,1	0,0	0,8	4,5	7,2	15,9	16,4	2,5	0,9	51,7	2,2

Tabelle A.55: Versuch VG-155. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 878 (Abbildung 5.31).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	6,9	0,0	0,0	1,7	3,4	3,1	20,6	0,0	0,0	71,1	0,5
30	12,2	0,0	0,8	2,4	4,5	3,5	19,8	0,0	0,2	68,8	0,8
60	19,6	0,0	1,2	3,2	6,1	5,8	18,3	1,7	0,2	63,5	1,6
120	28,0	0,4	1,3	4,0	7,6	8,5	16,7	2,2	0,6	58,7	2,5
180	32,0	0,3	1,4	4,2	8,1	10,6	16,6	1,6	0,6	56,7	3,1
240	34,5	0,1	1,5	4,2	8,2	12,0	16,3	1,5	0,7	55,4	3,4
315	36,7	0,1	1,7	4,1	8,6	13,4	16,2	1,7	0,8	53,3	3,7
360	37,9	0,1	1,6	4,1	8,9	14,1	16,2	1,8	0,8	52,3	3,8

Tabelle A.56: Versuch VG-157. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildungen 5.4, 5.14a, 5.25, 5.26, 5.29, 5.31, 5.32).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	10,5	0,0	0,9	3,3	6,2	4,3	17,3	5,3	1,3	61,4	0,8
30	16,6	0,0	1,3	4,4	3,9	7,1	16,9	0,0	0,0	66,4	1,2
60	25,1	0,0	1,4	5,1	8,0	10,6	16,1	0,0	0,7	58,1	1,7
120	32,0	0,4	2,0	5,3	7,6	14,4	14,8	1,6	0,8	53,1	2,2
180	35,8	0,0	2,0	5,2	7,7	16,9	14,6	2,0	1,2	50,6	2,4
240	38,8	0,2	1,9	5,0	8,5	18,6	14,2	2,4	1,0	48,0	2,6
300	40,8	0,4	2,0	5,2	8,1	20,6	14,6	1,6	1,0	46,5	2,8
360	43,0	0,7	2,0	5,6	8,2	21,7	13,8	2,1	0,9	45,0	3,0

Tabelle A.57: Versuch VG-158. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 0,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 146 (Abbildung 5.31).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	20,5	1,7	4,9	0,0	13,4	12,0	6,8	1,8	59,4	0,7
30	27,5	2,0	6,5	5,4	12,9	13,3	0,0	0,0	59,9	0,9
60	36,0	2,1	6,5	4,6	17,2	12,3	0,0	1,0	56,4	1,1
120	45,4	2,0	6,5	7,5	21,1	10,5	2,9	1,3	48,2	1,3
180	49,2	1,7	6,1	6,6	26,0	9,9	1,0	0,5	48,1	1,5
240	53,1	1,8	6,1	7,3	28,0	9,5	1,7	1,3	44,3	1,6
300	55,0	2,6	6,7	6,8	29,1	9,0	1,8	1,0	42,9	1,7
360	58,5	2,0	6,4	6,1	31,8	8,7	1,4	1,2	42,5	1,8

Tabelle A.58: Versuch VG-159. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 1463 (Abbildung 5.31).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	4,9	0,0	0,0	0,6	0,0	2,4	21,4	0,0	0,0	0,0	75,5	0,4
30	9,3	0,0	0,2	1,0	5,1	2,4	20,5	3,2	0,0	0,0	67,5	0,5
60	15,3	0,0	0,5	1,5	6,2	3,2	20,2	1,6	0,3	0,0	66,5	0,9
120	23,0	0,1	0,8	2,2	7,2	4,7	19,0	2,8	0,4	0,0	62,9	1,8
180	28,0	0,1	0,9	2,5	8,1	6,0	18,6	2,0	0,6	0,1	61,2	2,5
240	31,9	0,2	1,0	2,8	8,3	6,8	18,1	2,4	0,6	0,0	59,8	3,1
300	34,6	0,0	1,1	2,7	8,6	7,4	17,5	2,9	0,6	0,2	59,0	3,6
360	36,8	0,0	1,2	2,9	8,9	8,0	17,3	2,8	0,7	0,1	58,0	4,0

Tabelle A.59: Versuch VG-160. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{DHA}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2002\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 439 (Abbildung 5.8).

Zeit / min	X_{DHA} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	V_{NaOH} / mL
60	0,5	2,2	4,3	56,8	22,2	0,0	14,5	1,2
120	1,4	2,3	7,6	70,9	10,7	0,7	7,8	1,6
180	2,0	1,9	7,0	65,3	15,5	1,8	8,6	1,9
240	5,0	2,2	6,7	66,9	16,6	0,5	7,0	2,1
300	7,2	2,2	7,8	66,5	15,6	0,9	7,0	2,3
360	11,0	3,6	7,2	70,4	13,2	0,6	5,0	2,5
420	11,3	3,5	8,1	65,6	15,8	0,9	6,1	2,7

Tabelle A.60: Versuch VG-161. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{DHA}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000,3\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 439.

Zeit / min	X_{DHA} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GOS} / %	V_{NaOH} / mL
15	2,0	1,6	5,3	60,1	33,0	1,7
30	5,3	2,1	8,0	64,6	25,3	2,1
60	7,6	2,7	9,2	69,2	18,9	2,6
120	12,7	3,4	12,7	69,0	14,9	3,3
180	13,6	4,4	14,5	66,8	14,2	3,7
240	16,1	4,1	14,0	68,1	13,8	4,1
300	18,1	3,6	12,3	70,1	14,0	4,4
360	19,8	4,0	12,5	68,7	14,8	4,7
420	21,9	4,0	13,0	69,8	13,1	4,9

Tabelle A.61: Versuch VG-162. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{DHA}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 439 (Abbildung 5.8).

Zeit / min	X_{DHA} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{UNB2} / %	V_{NaOH} / mL
15	0,0	0,0	3,0	49,1	16,1	0,0	15,7	0,8
30	4,1	1,1	4,6	56,0	16,2	1,4	12,1	1,5
60	7,4	1,7	5,8	58,5	12,8	1,2	8,8	2,4
120	14,2	2,0	6,1	53,6	15,7	1,2	7,1	3,4
180	14,1	0,7	2,6	61,3	24,1	1,0	6,9	4,1
240	16,6	2,8	7,2	58,8	20,0	1,7	5,3	4,8
300	21,1	2,9	8,9	59,5	16,7	1,9	5,4	5,3
360	23,9	3,0	7,4	57,7	19,3	1,6	4,7	5,8
420	26,8	2,9	9,0	59,6	17,6	1,7	4,5	6,2

Tabelle A.62: Versuch VG-164. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.4).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	14,3	0,0	2,3	7,1	8,1	5,9	23,4	1,0	0,0	52,1	6,0
30	21,2	0,0	2,0	8,5	6,1	7,7	21,3	3,7	0,0	50,7	10,8
60	31,4	1,2	2,9	9,7	8,8	9,7	16,6	9,2	0,9	41,0	17,8
120	37,9	0,4	2,7	11,1	9,1	13,2	15,2	7,9	1,0	39,5	27,2
180	42,6	1,0	2,8	11,3	9,0	15,0	13,3	9,2	1,0	37,3	33,1
240	46,0	0,0	3,4	10,8	9,2	16,4	12,5	11,0	1,1	35,7	38,2
300	48,8	1,5	2,9	11,5	9,8	17,2	11,4	11,0	1,3	33,4	41,6
360	50,4	0,0	2,9	11,6	10,0	18,8	11,1	11,0	1,3	33,3	45,0

Tabelle A.63: Versuch VG-165. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 3, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.4).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	10,8	0,0	1,4	5,0	3,1	6,2	21,0	0,0	0,0	63,3	2,5
30	20,1	0,0	1,8	6,1	6,6	6,9	19,1	3,7	1,0	54,7	4,4
60	26,5	0,0	2,1	7,3	7,7	9,4	17,8	2,5	0,8	52,4	6,8
120	31,8	0,6	2,4	7,9	8,8	12,3	15,5	4,4	1,0	47,2	9,7
180	37,1	0,0	2,7	8,2	8,5	14,7	15,3	3,7	1,1	45,7	11,7
240	39,6	0,0	3,8	8,2	8,6	16,1	14,1	4,8	1,3	43,2	13,2
300	42,4	0,9	3,0	8,1	8,5	17,7	13,8	4,1	1,1	42,8	14,4
360	41,2	0,0	2,9	8,1	9,7	18,8	13,4	4,2	1,0	41,9	15,4

Tabelle A.64: Versuch VG-166. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.052. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 1, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildungen 5.4, 5.6c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	19,6	0,6	1,4	4,7	5,4	9,0	11,2	0,0	67,7	3,9
30	26,3	0,7	2,5	5,1	7,9	10,2	1,7	0,0	72,0	6,0
60	35,7	1,1	3,5	4,6	9,8	9,3	0,0	0,0	71,3	6,8
120	44,4	1,3	3,7	6,6	12,6	9,9	1,6	0,5	63,8	7,0
180	48,5	1,3	3,7	7,6	13,9	10,1	2,1	0,6	60,8	7,2
240	51,5	1,5	3,6	7,8	15,6	10,9	0,0	0,6	60,0	7,4
300	53,3	1,5	3,7	8,8	16,1	11,3	1,9	0,9	55,8	7,6
360	54,9	1,5	3,4	9,2	16,8	11,2	2,4	0,8	54,8	7,7

Tabelle A.65: Versuch VG-167. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLA}} = 0,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2002 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, DHA/Pt = 55,5 (Abbildung 5.9).

Zeit / min	X_{GLA} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	V_{NaOH} / mL
15	24,8	0,0	4,3	15,2	14,0	66,6	0,0	0,0	1,8
30	38,7	0,0	5,7	15,3	9,8	63,9	0,0	5,3	2,0
60	54,5	0,0	3,8	12,5	5,9	65,5	8,6	3,7	2,3
120	69,5	0,0	5,0	12,9	5,1	67,0	6,7	3,3	2,8
180	85,6	2,7	7,2	24,0	3,9	55,9	4,8	1,7	4,3
240	93,3	4,7	9,1	35,6	0,0	47,6	3,1	0,0	5,6
300	96,8	9,5	12,2	45,9	0,0	28,4	3,9	0,0	7,0
360	97,3	5,1	12,1	45,1	0,0	27,2	10,5	0,0	7,0

Tabelle A.66: Versuch VG-168. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 30^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLA}} = 0,19\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 55,6 (Abbildung 5.9).

Zeit / min	X_{GLA} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	V_{NaOH} / mL
15	18,2	4,3	13,7	19,3	59,5	0,0	3,2	0,7
30	29,0	4,6	15,0	9,2	60,3	7,0	3,9	0,9
45	35,4	3,9	17,0	11,9	60,7	4,2	2,3	1,1
60	40,9	3,8	15,7	9,8	64,5	3,8	2,3	1,3
90	48,2	5,6	14,6	7,8	65,4	2,1	4,4	1,4
120	51,3	3,6	12,3	7,1	71,2	2,5	3,2	1,4
180	60,4	3,7	11,7	4,7	73,7	3,4	2,8	1,5
240	68,0	4,5	11,5	5,9	71,8	2,8	3,5	1,6
300	75,3	4,3	11,3	6,4	71,3	3,8	3,0	1,6
360	78,9	3,9	11,0	5,2	73,2	3,6	3,0	1,7

Tabelle A.67: Versuch VG-169. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLS}} = 0,117\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 34,2 (Abbildung 5.10).

Zeit / min	X_{GLS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOS} / %	ΔS / %	V_{NaOH} / mL
60	5,6	12,7	35,7	51,6	0,0	2,3
90	15,8	16,2	46,1	20,2	17,5	2,3
120	22,6	11,4	35,1	25,8	27,7	2,3
180	32,0	7,4	23,2	29,2	40,2	2,3
240	34,3	6,7	24,3	31,3	37,7	2,3
300	39,8	5,2	16,0	24,0	54,8	2,3
360	41,8	5,8	15,3	27,4	51,5	2,3
420	45,0	3,5	12,3	27,7	56,5	2,3

Tabelle A.68: Versuch VG-170. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 70^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLS}} = 0,117\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2001\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, DHA/Pt = 34,2 (Abbildung 5.10).

Zeit / min	X_{GLS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOS} / %	ΔS / %	V_{NaOH} / mL
15	47,8	10,1	35,8	11,8	42,3	3,5
30	64,5	5,9	20,3	16,7	57,1	3,5
45	77,7	3,7	13,1	18,3	64,9	4,4
60	86,0	1,8	6,9	18,8	72,5	4,4
90	94,1	1,1	4,3	16,2	78,4	4,6
120	100,0	1,2	3,2	7,2	88,3	7,1
180	100,0	0,0	1,2	0,0	98,8	8,9
240	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	8,9
420	100,0	0,0	0,0	0,0	100,0	8,9

Tabelle A.69: Versuch VG-171. Ausbaukatalysator aus Versuch 157. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1500\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 586 (Abbildung 5.14b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	1,6	0,0	0,0	21,3	78,7	1,6
30	2,2	0,0	0,0	31,0	69,0	1,6
60	3,4	0,0	0,0	34,6	65,4	1,6
120	5,1	0,0	5,1	36,0	59,0	1,7
180	6,8	4,6	5,0	36,1	54,3	1,8
240	8,9	4,5	5,3	37,9	52,3	1,9
300	9,1	4,8	6,3	38,7	50,3	2,0
360	10,3	5,5	6,6	37,0	50,9	2,0

Tabelle A.70: Versuch VG-172. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 409 (Abbildungen 5.15, 5.20b, 5.21).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	11,6	0,0	1,1	4,3	5,9	7,4	16,2	0,0	0,0	65,2	2,2
30	18,9	0,0	1,7	5,3	6,6	9,9	15,7	0,0	1,0	59,8	2,6
60	28,2	0,0	1,9	5,6	7,5	13,2	13,8	0,0	0,9	57,1	3,3
120	36,8	0,0	2,0	6,1	7,3	15,8	12,9	1,9	0,6	53,4	3,8
180	40,4	0,3	2,2	5,9	7,4	18,1	12,6	1,9	0,9	50,7	4,1
240	43,9	0,0	2,1	5,5	8,2	20,4	13,2	1,8	1,2	47,7	4,2
300	45,3	0,2	2,4	5,1	9,6	21,0	13,0	2,3	1,2	45,3	4,4
360	48,7	0,4	2,3	5,6	9,4	22,2	12,7	2,4	1,1	44,0	4,6

Tabelle A.71: Versuch VG-174. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439. Zusatz von $0,159\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Glycerinsäure (Abbildungen 5.20a, 5.21, 5.34).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	5,4	0,0	6,0	22,2	0,0	5,8	28,7	0,0	0,0	37,4	2,2
30	7,7	0,0	6,6	20,7	0,0	7,7	28,4	0,0	0,0	36,6	2,5
60	10,8	0,0	6,7	17,6	0,0	5,7	25,5	6,0	0,0	38,5	2,9
120	13,6	0,8	5,6	15,9	0,0	5,4	29,0	5,2	0,0	38,1	3,2
180	16,9	0,7	5,8	13,4	4,1	6,8	27,1	4,8	1,7	35,8	3,4
247	18,7	0,4	5,2	11,2	5,8	8,0	29,1	4,2	1,1	35,1	3,6
300	20,7	0,5	5,0	10,3	5,0	10,3	28,6	4,4	1,1	34,8	3,7
365	22,5	0,6	4,7	9,6	5,9	11,0	27,9	5,7	1,2	33,4	3,9

Tabelle A.72: Versuch VG-175. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 40^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439. Versuch mit Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr und Spülen mit Stickstoff (Abbildung 5.15).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	13,3	0,7	2,7	4,5	5,8	18,8	0,0	0,0	67,5	1,8
30	21,9	1,7	4,6	5,3	8,5	15,7	0,0	0,7	63,3	2,3
60	29,9	1,6	5,1	5,7	11,4	14,5	0,0	0,6	61,0	3,0
80	30,8	1,8	6,0	6,0	12,4	13,6	0,0	0,5	59,6	3,4
100	34,0	2,1	7,1	5,7	12,4	12,5	0,0	0,6	59,6	3,7
140	39,6	2,0	7,1	7,6	14,4	13,2	0,0	0,5	55,1	4,0
200	43,8	2,1	6,4	8,1	16,2	13,7	0,0	0,9	52,6	4,3
220	46,5	2,4	6,8	8,7	16,5	12,7	0,0	1,2	51,8	4,7
240	47,1	2,7	7,4	8,2	16,8	12,2	2,1	0,9	49,7	4,8
280	49,2	2,5	7,3	8,6	17,8	12,3	2,9	1,1	47,5	4,9
340	50,4	2,3	6,7	9,4	19,2	12,9	2,8	1,1	45,7	5,1
360	53,0	2,6	7,3	9,1	19,7	12,4	2,5	1,0	45,4	5,6
380	53,6	2,8	7,9	8,6	19,8	11,8	2,4	1,1	45,7	5,7
420	54,2	3,1	7,6	9,4	20,5	12,0	2,3	1,2	43,9	5,8
480	58,1	3,0	7,6	9,5	21,4	12,0	1,9	1,3	43,2	5,9

Tabelle A.73: Versuch VG-179. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 80^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 1, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	2,0	0,0	0,0	11,8	0,0	88,2	0,4
30	2,5	15,3	4,6	9,0	0,0	71,0	0,4
60	3,4	22,1	4,1	5,5	14,2	54,1	0,4
120	4,7	36,3	3,5	4,3	16,5	39,4	4,9
180	5,2	27,2	2,1	4,4	19,4	46,9	5,5
240	4,8	29,7	6,7	4,2	14,3	45,0	6,0
300	5,4	35,9	4,2	3,6	18,1	38,2	6,0
360	6,6	31,3	7,2	2,8	18,0	40,7	6,0
420	13,6	34,7	3,3	5,1	13,1	43,8	6,0

Tabelle A.74: Versuch VG-180. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 1, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
30	5,3	0,0	1,4	0,0	4,8	11,2	0,0	82,5	2,2
60	8,7	0,0	0,0	8,9	6,6	7,8	0,0	76,6	6,8
120	11,3	0,0	0,0	12,7	5,7	5,5	3,0	73,2	8,0
180	13,6	0,0	0,0	11,6	5,1	5,5	3,8	74,1	8,5
276	17,7	0,6	1,6	19,0	6,3	3,9	5,2	63,4	9,6
300	16,9	1,0	0,7	19,9	5,3	3,9	3,6	65,5	9,9
370	18,7	1,1	0,5	20,2	5,8	3,8	5,3	63,4	10,3
420	20,1	1,1	0,8	22,3	4,9	3,9	3,8	62,8	10,4

Tabelle A.75: Versuch VG-181. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 50^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 1, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	16,2	0,0	1,3	3,4	8,2	12,8	0,0	74,3	1,1
30	24,1	0,6	2,1	5,2	9,2	13,5	0,0	69,4	1,1
60	32,1	0,8	2,3	4,8	10,9	11,4	0,6	69,2	1,1
120	43,2	1,2	2,8	8,1	13,3	12,1	0,9	61,6	2,7
180	46,4	1,4	2,8	8,5	14,0	13,5	0,8	59,0	3,3
240	46,3	1,5	2,8	10,8	15,1	13,7	0,8	55,3	3,8
300	52,0	1,5	2,8	10,9	15,4	14,4	0,9	54,1	4,2
360	54,5	1,7	2,7	12,3	15,8	15,2	1,0	51,3	4,5
420	54,9	1,6	2,6	12,8	15,7	15,1	1,1	51,2	4,5

Tabelle A.76: Versuch VG-182. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.053. Reaktionsbedingungen: $T_R = 35^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 1, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.6c).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{OS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{UNB1} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	9,1	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	16,6	0,0	0,0	79,1	0,4
30	14,8	0,0	0,0	1,4	1,2	1,8	15,5	0,0	0,0	80,0	0,4
60	23,0	0,0	0,5	1,5	3,1	5,9	14,8	0,0	0,0	74,3	0,6
120	31,6	0,0	0,8	2,3	3,8	8,2	13,9	0,0	0,4	70,6	0,8
180	36,9	0,0	1,0	2,4	4,8	9,6	13,9	0,0	0,7	67,7	1,0
360	42,7	0,4	0,9	2,1	4,8	12,2	11,2	0,8	0,3	67,2	1,2

Tabelle A.77: Versuch VG-185. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1000 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2007 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildung 5.19).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	12,0	0,0	0,0	1,4	1,2	5,9	0,0	20,2	0,0	71,3	0,3
30	19,1	0,0	0,7	1,8	1,0	4,7	4,8	19,7	0,0	67,2	0,6
60	30,0	0,0	1,0	2,6	1,0	5,1	8,1	17,6	0,0	64,5	1,1
120	41,3	0,0	1,4	3,5	1,2	5,7	11,3	15,1	0,0	61,7	1,9
180	47,9	0,1	1,8	3,7	1,5	7,0	13,9	14,2	0,0	57,7	2,5
240	53,7	0,2	2,0	3,8	1,5	6,6	15,9	13,0	0,0	57,0	2,8
300	59,0	0,0	2,1	3,8	1,6	8,3	17,2	12,5	0,5	54,0	3,1
360	59,7	0,1	2,4	4,0	2,2	8,2	17,9	12,1	0,9	52,1	3,1

Tabelle A.78: Versuch VG-186. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 4, $V_{\text{Rührer}} = 1000 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 1755 (Abbildung 5.19).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,4	0,0	74,6	1,6
30	7,5	0,0	0,0	0,9	0,0	4,2	3,7	22,0	3,7	65,6	1,6
60	16,8	0,0	0,7	1,6	0,9	7,8	4,5	23,0	4,0	57,6	1,8
120	30,2	0,0	1,2	2,5	1,1	6,4	8,2	19,7	2,2	58,8	2,5
180	38,5	0,0	1,6	2,4	1,6	7,0	11,2	18,8	1,9	55,5	3,0
240	43,2	0,3	1,8	2,5	1,8	7,7	12,7	18,3	2,1	52,8	3,3
360	47,7	0,1	1,9	2,3	1,5	7,5	13,9	17,4	1,5	53,8	3,6
420	48,9	0,1	2,2	2,4	2,1	8,4	15,6	17,7	2,4	49,0	3,8

Tabelle A.79: Versuch VG-187. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500 \text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1900 \text{ mg}$, $\dot{V}_{\text{O}_2} = 300 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150 \text{ mL}$, GLY/Pt = 462 (Abbildung 5.19).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	8,1	0,0	0,0	2,6	0,0	5,9	2,4	26,3	1,7	61,1	1,5
30	14,5	0,0	1,0	2,0	0,6	4,4	4,6	25,3	2,2	60,0	1,5
60	21,7	0,4	1,1	1,6	0,7	5,9	5,4	23,5	2,2	59,2	1,6
120	29,6	0,0	1,5	2,0	2,1	6,0	8,1	22,7	1,1	56,5	2,5
180	36,5	0,4	1,9	2,0	1,9	7,2	10,5	22,4	1,9	51,8	2,8
240	40,7	0,1	2,1	1,9	1,7	8,1	12,4	22,5	1,6	49,7	3,1
360	44,5	0,0	2,1	2,1	2,4	8,7	13,7	21,7	1,9	47,3	3,4
420	47,6	0,1	2,4	1,9	2,3	9,2	15,2	20,7	2,3	45,9	3,7

Tabelle A.80: Versuch VG-200. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.2b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	7,5	0,0	0,0	1,1	0,0	4,6	5,2	20,7	0,0	68,5	0,3
30	13,3	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	7,3	18,6	0,0	72,3	0,7
45	20,1	0,0	1,1	3,9	0,0	4,0	7,6	16,6	0,0	66,8	1,1
75	28,6	0,0	1,3	4,5	0,6	4,1	10,2	14,3	0,0	64,9	1,8
150	44,7	0,4	2,1	5,9	0,8	4,9	12,8	11,1	0,0	62,1	3,4
240	54,3	0,3	2,5	6,0	0,9	5,3	15,2	10,3	0,0	59,4	5,3
360	59,7	0,3	2,9	5,8	1,5	6,6	17,9	9,8	0,5	54,7	5,7

Tabelle A.81: Versuch VG-201. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1000\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.2b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	12,3	0,0	0,0	2,6	0,0	0,0	4,8	18,6	0,0	74,0	2,5
30	22,0	0,0	1,0	3,4	0,0	2,8	6,7	17,0	0,0	69,1	3,1
45	28,7	0,0	1,2	3,9	0,0	4,5	8,3	15,2	0,0	67,0	3,7
75	37,6	0,0	1,6	4,7	0,8	4,0	10,6	13,9	0,0	64,4	4,5
240	59,7	0,5	2,7	4,9	0,9	5,2	17,3	9,9	0,0	58,6	7,1
360	60,6	0,6	1,9	4,9	0,9	7,1	17,1	8,7	0,7	58,1	8,3

Tabelle A.82: Versuch VG-202. Katalysator Pt5.0Bi5.36/BP.FO.064. Reaktionsbedingungen: $T_R = 60^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 1\text{ bar}$, pH-Wert = 2, $V_{\text{Rührer}} = 1500\text{ min}^{-1}$, $c_{\text{GLY}} = 1,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 2000\text{ mg}$, $\dot{V}_{O_2} = 300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V_R = 150\text{ mL}$, GLY/Pt = 439 (Abbildung 5.2b).

Zeit / min	X_{GLY} / %	S_{MOS} / %	S_{TS} / %	S_{HBTS} / %	S_{GYS} / %	S_{GOX} / %	S_{GLS} / %	S_{GLA} / %	S_{GOS} / %	S_{DHA} / %	V_{NaOH} / mL
15	13,6	0,0	0,8	2,7	0,0	5,6	5,3	19,8	0,0	65,9	1,0
30	23,4	0,0	1,0	3,8	0,0	3,2	7,5	17,8	0,0	66,7	1,6
45	30,5	0,0	1,2	3,6	0,5	4,4	9,4	16,8	0,0	64,1	1,9
75	41,2	0,3	1,6	4,6	1,1	5,3	12,7	14,2	0,0	60,1	2,7
240	54,8	0,1	2,1	4,4	1,5	7,2	19,5	12,8	2,1	50,2	4,3
360	60,7	0,0	2,5	4,3	2,1	8,0	22,0	12,3	1,8	47,0	4,5

Tabelle A.83: Übersicht über kontinuierliche Versuche.

TOS	\dot{V}_{GLY}	LHSV	RZA	c_{GLY}	c_{MOS}	c_{OS}	c_{TS}	c_{HBTS}	c_{GOX}	c_{GLS}	c_{GLA}	c_{GOS}	c_{UNB1}	c_{DHA}
/ h	/ mL·min⁻¹	/ h⁻¹	/ g_{DHA}·L_{Kat}⁻¹·h⁻¹	/ mL·min⁻¹										
0	1,00	1,50	1,4	91,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,7	0,0	0,0	4,8
2	1,00	1,50	7,4	80,5	0,4	0,0	0,2	1,0	1,0	1,3	1,2	0,2	0,3	11,6
25	1,00	1,50	18,1	81,2	0,6	0,0	0,4	1,2	1,0	1,3	1,2	0,0	0,3	10,9
66	1,00	1,50	17,3	80,8	0,6	0,0	0,4	1,1	1,1	1,4	1,1	0,2	0,3	10,8
72	1,00	1,50	16,9	81,0	0,4	0,0	0,4	1,0	1,0	1,3	1,1	0,2	0,3	11,0
77	0,10	0,15	1,7	23,2	14,1	0,2	0,9	5,0	3,4	3,2	3,0	1,4	1,7	42,1
92	0,10	0,15	7,5	32,1	13,0	0,0	0,9	4,0	3,1	3,1	2,8	1,5	1,4	36,5
98	0,10	0,15	5,9	60,1	5,7	0,1	0,6	2,4	1,9	2,2	1,3	0,6	0,0	22,9
117	0,10	0,15	3,8	7,3	8,7	0,7	0,4	8,5	5,4	4,4	4,2	2,1	2,2	49,5
122	0,10	0,15	7,4	13,2	2,0	0,8	0,0	9,7	7,1	4,0	3,7	2,0	2,2	46,2
139	0,10	0,15	7,1	10,6	1,6	0,8	0,6	9,9	8,8	3,9	3,4	2,0	2,1	46,0
146	0,10	0,15	7,7	14,3	2,2	0,8	0,6	9,2	8,6	3,6	3,3	2,3	1,8	43,3
165	0,10	0,15	7,5	0,0	3,8	1,2	0,7	13,2	11,4	4,8	5,6	2,8	2,8	62,2
170	0,10	0,15	9,9	8,3	3,6	0,9	0,6	10,4	9,1	3,4	3,7	2,2	2,4	45,7
191	0,10	0,15	8,9	10,8	6,6	0,7	1,1	10,6	8,5	3,2	3,0	1,8	2,1	44,1
195	0,20	0,30	14,2	18,7	7,3	0,6	1,5	9,7	7,1	3,3	2,5	1,8	1,8	40,1

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle A.83: Übersicht über kontinuierliche Versuche.

TOS	\dot{V}_{GLY}	LHSV	RZA	c_{GLY}	c_{MOS}	c_{OS}	c_{TS}	c_{HBTS}	c_{GOX}	c_{GLS}	c_{GLA}	c_{GOS}	c_{UNB1}	c_{DHA}
/ h	/ mL·min ⁻¹	/ h ⁻¹	/ g _{DHA} ·I _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹	/ mL·min ⁻¹										
215	0,20	0,30	13,5	39,9	4,5	0,3	1,9	7,8	4,7	4,4	0,5	1,2	1,8	29,9
235	0,20	0,30	9,7	38,9	5,2	0,2	2,1	8,0	4,4	4,6	0,5	1,2	1,8	30,6
243	0,20	0,30	9,6	45,9	4,7	0,3	2,0	6,8	3,8	4,6	1,0	1,2	1,0	26,2
257	0,20	0,30	8,8	43,2	5,1	0,4	2,1	7,2	3,9	4,7	0,4	1,2	1,9	27,9
266	0,20	0,30	9,9	43,5	5,3	0,3	2,2	7,5	3,8	4,8	0,4	1,2	1,8	27,2
281	0,20	0,30	9,7	44,6	5,3	0,3	2,2	7,6	3,6	4,9	0,4	1,1	1,7	26,5
292	0,20	0,30	8,8	42,8	5,7	0,2	2,5	8,1	3,6	5,3	0,4	1,1	1,6	27,0
307	0,20	0,30	8,4	41,0	6,3	0,2	2,6	8,4	3,2	5,5	0,6	1,2	1,6	28,4
316	0,20	0,30	9,1	37,9	6,5	0,3	3,0	7,5	3,3	5,9	0,5	1,4	2,0	30,8
340	0,20	0,30	9,8	50,7	5,2	0,2	2,4	6,0	2,4	5,1	0,8	1,2	1,4	23,5
401	0,50	0,75	18,2	68,9	3,0	0,0	1,6	3,6	0,8	5,0	0,9	0,4	0,4	15,2
425	0,50	0,75	11,9	76,1	2,1	0,0	1,1	2,7	0,6	4,0	0,9	0,4	0,4	11,0
452	0,75	1,13	12,8	77,1	1,9	0,0	1,1	2,6	0,4	3,9	1,0	0,2	0,2	11,1
458	0,75	1,13	12,8	76,6	1,9	0,0	1,1	2,5	0,6	4,1	1,0	0,3	0,2	11,1
475	0,75	1,13	12,8	76,5	2,0	0,0	1,1	2,6	0,5	4,0	1,1	0,3	0,3	11,0
481	0,75	1,13	12,7	77,2	2,1	0,0	1,1	2,6	0,5	3,8	1,0	0,1	0,2	10,8

Fortsetzung auf nächster Seite

Tabelle A.83: Übersicht über kontinuierliche Versuche.

TOS	\dot{V}_{GLY}	LHSV	RZA	c_{GLY}	c_{MOS}	c_{OS}	c_{TS}	c_{HBTS}	c_{GOX}	c_{GLS}	c_{GLA}	c_{GOS}	c_{UNB1}	c_{DHA}
/ h	/ mL·min ⁻¹	/ h ⁻¹	/ g _{DHA} ·I _{Kat} ⁻¹ ·h ⁻¹	/ mL·min ⁻¹										
506	0,75	1,13	12,5	13,3	25,8	0,8	3,3	9,6	4,3	4,0	1,2	1,8	2,3	37,1
575	0,10	0,15	5,9	18,4	24,6	0,6	3,3	9,5	3,9	3,8	1,1	1,3	2,0	34,8
600	0,10	0,15	5,9	9,4	26,3	0,5	3,5	11,4	4,5	4,7	1,2	1,8	2,2	38,1
620	0,10	0,15	5,9	15,8	23,3	2,3	3,5	7,1	4,5	4,9	0,0	2,6	3,2	35,3
667	0,10	0,15	5,5	11,4	22,3	2,2	3,7	9,6	4,7	6,0	1,1	2,9	3,4	35,5
744	0,10	0,15	6,7	0,0	25,8	2,4	4,5	12,7	5,0	7,4	1,1	2,8	3,5	42,7
792	0,10	0,15	5,6	11,9	22,6	1,7	3,9	11,4	4,4	6,4	0,0	2,5	2,3	35,9
816	0,10	0,15	6,8	0,0	27,8	2,2	4,8	14,5	5,3	8,5	1,2	3,2	3,4	43,9
840	0,10	0,15	5,2	16,7	21,7	1,3	3,9	11,7	3,8	6,4	0,0	2,2	2,0	33,4
914	0,10	0,15	5,5	13,1	26,1	0,5	4,1	12,3	3,2	6,6	0,0	2,0	1,4	35,5
1220	0,10	0,15	6,8	3,8	30,3	2,6	3,9	5,3	4,6	8,9	1,2	3,8	5,1	50,2
1270	0,10	0,15	6,8	9,7	28,5	2,4	3,3	3,4	3,9	8,5	1,0	3,4	4,6	50,5
1320	0,10	0,15	5,5	15,9	33,4	0,6	3,8	7,0	3,0	9,3	1,0	3,3	3,9	40,4
1370	0,10	0,15	5,2	16,7	35,0	0,9	4,1	9,5	2,3	8,8	1,0	2,4	3,3	38,8
1420	0,10	0,15	5,4	16,3	35,6	0,3	4,0	10,3	1,7	8,9	1,0	2,1	2,9	40,1

Abbildungsverzeichnis

1.1	Histogramm zur Suche nach dem Stichwort „green chemistry“ in der SciFinder® -Datenbank.	1
1.2	Verfahren zur Glycerolherstellung.	2
1.3	Stoffliche Nutzung von Glycerol.	3
2.1	Reaktionsnetzwerk der Glyceroloxidation.	7
2.2	LOBRY-DE-BRUYN-ALBERDA-VAN-EKENSTEIN-Umlagerung.	8
2.3	Mechanismen der Alkoholoxidation an Platinkatalysatoren.	11
2.4	Mechanismus der Bildung von Carbonsäuren aus Aldehyden.	12
2.5	Abhängigkeit der DHA-Ausbeute vom pH-Wert und dem Umsatz.	12
2.6	Strömungszustände im Trickle-Bed-Reaktor.	13
2.7	Strömungszustände in Abhängigkeit von Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeit.	13
2.8	Oxidation von Wasserstoff an Bismutoxid auf Pd-Bi-Katalysatoren in der Oxidation von Glucose.	16
2.9	Modell der Bismut-Adsorption in $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Geometrie auf einer Pt(111)-Oberfläche.	16
2.10	Mechanismen der Katalysatordeaktivierung.	18
2.11	Oxidationsstufen des Palladiums und deren Einfluss auf die Alkoholoxidation	20
2.12	Selektivität der Vergiftung.	22
2.13	Schema einer Membrantrenneinheit	23
2.14	Modell der Makrokinetik einer Dreiphasenreaktion Gas/Flüssig/Fest.	24
2.15	Konzentrationsverlauf eines gasförmigen Stoffes von der Gasphase bis zum aktiven Zentrum.	25
3.1	Zielstellung der Arbeit.	28
4.1	Glasreaktor.	32
4.2	Trickle-Bed-Reaktor.	33
4.3	Beispielchromatogramm einer Reaktionslösung der Glyceroloxidation.	34
5.1	Variation der Rührgeschwindigkeit.	46
5.2	Variation der Rührgeschwindigkeit unter Verwendung von Strömungsbrechern.	46
5.3	S-X-Diagramm für die Versuche zur pH-Variation.	48
5.4	Umsatz und Selektivitäten bei pH-Variation von 1 bis 4.	49
5.5	Struktur des Glycerols in protonierter, neutraler und deprotonierter Form.	49
5.6	Umsatz- und Selektivitätsverhalten der Temperaturvariation bei pH-Werten von 1 und 2. .	50
5.7	Ergebnisse der Versuche zur Variation der Glycerolkonzentration.	51
5.8	S-X-Diagramme für die Versuche mit Dihydroxyaceton als Edukt.	53
5.9	S-X-Diagramme für die Versuche mit Glyceraldehyd als Edukt.	53
5.10	S-X-Diagramme für die Versuche mit Glycerinsäure als Edukt.	53
5.11	Umsätze von Katalysatoren mit unterschiedlichen Bismutgehalten.	54
5.12	Selektivitäten zu Dihydroxyaceton für Katalysatoren mit unterschiedlichen Bismutgehalten.	55
5.13	Ergebnisse des kontinuierlichen Langzeitversuchs.	57
5.14	Recyclingversuch ohne Waschen.	59
5.15	Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr durch N_2	60
5.16	Leaching im kontinuierlichen Versuch.	63

5.17 Metallgehalte des frischen Katalysators und der nach 1000 h TOS und 1500 h TOS ausgebauten Katalysatoren.	64
5.18 Chromatogramm einer Waschlösung.	66
5.19 Recyclingversuch mit Waschen.	67
5.20 Vergleich der Versuche mit und ohne Zusatz von Glycerinsäure.	68
5.21 Konzentrations-Zeit-Verläufe von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd mit und ohne Zusatz von 0,15 M Glycerinsäure.	68
5.22 Ultrafiltration unter Verwendung des polymeren Scavengers.	70
5.23 Ergebnisse des KOROS-NOVAK-Tests.	72
5.24 Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der kinetischen Modellierung.	75
5.25 Experimentelle und modellierte Konzentrationsprofile für das Modell M1 und den Versuch VG-157.	76
5.26 Experimentelle und modellierte Konzentrationsprofile für das Modell M2 und den Versuch VG-157.	78
5.27 ARRHENIUS-Plot für die Teilreaktionen nach dem Modell M2.	79
5.28 Hypothetisches Schema einer selektiven Blockierung von Aktivzentren mit Glycerinsäure.	80
5.29 Ergebnisse der Modellierung mit Modell M3 für den Versuch VG-157. Bedingungen siehe Abbildung 5.25.	82
5.30 Ergebnisse der Modellierung mit Modell M3 für den Versuch VG-157.	84
5.31 Experimentelle und modellierte Konzentrationsprofile der Versuche zur Variation der Glycerolkonzentration mit dem Modell M3.	85
5.32 Experimentelle und modellierte Konzentrationsprofile der Versuche zur Variation der Temperatur mit dem Modell M3.	86
5.33 Desaktivierungsfunktion $D(t)$ (Modell M2) und Bedeckungsgrades θ_{GLS}^{PtBi} (Modell M3) als Funktion der Zeit.	88
5.34 Vorhersage der Konzentrationsprofile bei Zugabe von Glycerinsäure zum Reaktionsgemisch mit den Modellen M2 und M3.	89
5.35 Vorhersage zur kontinuierlichen Entfernung von Glycerinsäure aus der Reaktionslösung.	90
A.1 Diffraktogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.	107
A.2 Diffraktogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.	108
A.3 XPS-Spektren der Platin-Bismut-Katalysatoren.	109
A.4 TEM-Histogramme der Platin-Bismut-Katalysatoren.	110
A.5 Chromatogramme zur Dihydroxyaceton-Glycerol-Trennung.	113

Tabellenverzeichnis

2.1	Einfluss von Variablen auf die Sintergeschwindigkeit geträgerter Metallkatalysatoren. . . .	18
2.2	Schmelzpunkte sowie TAMMAN- und HÜTTIG-Temperaturen von Platin und Bismut.	19
2.3	Übersicht über Membrantrennverfahren.	23
5.1	Metallgehalte bestimmt durch ICP-OES.	38
5.2	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen.	39
5.3	Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche nach Elementen gemäß XPS für einen fri- schen und einen eingesetzten Katalysator.	40
5.4	Durch XPS bestimmte Elementspezies.	41
5.5	Literaturwerte für die Bindungsenergien des Bi $4f_{7/2}$ -Niveaus in verschiedenen Bismut- Spezies.	41
5.6	Ergebnisse der N ₂ -Physisorption der verwendeten Trägermaterialien.	42
5.7	Partikelgrößen der TEM-Untersuchung.	43
5.8	Ergebnisse der CO-Chemisorption an Platin-Bismut-Katalysatoren.	44
5.9	Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit und der Ka- talytormasse.	47
5.10	Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von Glycerinaldehyd und Dihydroxya- ceton in Abhängigkeit der Glycerolkonzentration.	52
5.11	Ergebnisse der Trägervariation und Eigenschaften der Kohlenstoffträger.	56
5.12	Vergleich der Reaktionsbedingungen der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Versuche.	56
5.13	Variation des Eduktflusses und erreichter Umsatz.	57
5.14	Ergebnisse der Untersuchung eines Ausbaukatalysators durch ICP-OES.	61
5.15	Metallgehalte in Reaktionslösungen des Versuchs VT-02.	63
5.16	Ergebnisse des Leachingtests.	65
5.17	Berechnete WEISZ-PRATER-Parameter für Glycerol zwischen 30 °C und 70 °C.	73
5.18	Berechnete WEISZ-PRATER-Parameter für Sauerstoff zwischen 30 °C und 70 °C.	73
5.19	Ergebnisse der Parameterschätzung für das Modell M1, angepasst an den Versuch VG-157.	77
5.20	Ergebnisse der Parameterschätzung für das Modell M2, angepasst an den Versuch VG-157.	78
5.21	Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren nach ARRHENIUS für das Modell M2.	79
5.22	Ergebnisse der Konsistenzprüfung kinetischer Parameter nach BOUDART, MEARS und VANNICE.	87
A.1	Referenzsubstanzen zur Kalibrierung der HPLC.	104
A.2	In der Katalysatorpräparation verwendete Chemikalien.	104
A.3	Liste der verwendeten Kalibrierfaktoren für den UV- und RI-Detektor.	105
A.4	Katalysatorübersicht.	106
A.5	Pervaporation der Testlösung VT02RG08 an einer hydrophoben Polysiloxanmembran. . . .	111
A.6	Pervaporation der Testlösung VT02RG08 an einer hydrophilen Polyethylenglycolmembran.	111
A.7	Ultrafiltration der Testlösung VT02RG05 (10 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scaven- gerlösung (8,3 Gew.-%).	111
A.8	Ultrafiltration der Testlösung VT02RG08 (10 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scaven- gerlösung (8,3 Gew.-%).	112

A.9 Ultrafiltration der Testlösung VT02RG08 (5 mL) nach Zugabe einer wässrigen Scavengerlösung (1,0 Gew.-%)	112
A.10 Testlösungen für die Versuche zur Membrantrennung.	112
A.11 HENRY-Konstanten für Sauerstoff in Glycerollösungen.	114
A.12 Dynamische Viskosität von Glycerollösungen in Abhängigkeit der Temperatur.	114
A.13 Thermodynamische Daten.	114
A.14 Ergebnisse der Parameterschätzung M1 des Versuchs VG-157.	115
A.15 Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-157.	115
A.16 Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-154.	115
A.17 Ergebnisse der Parameterschätzung M2 des Versuchs VG-152.	116
A.18 Ergebnisse der Parameterschätzung M3 des Versuchs VG-157.	116
A.19 Ergebnisse der Parameterschätzung M3 zur Variation der Glycerolkonzentration.	116
A.20 Ergebnisse der Parameterschätzung M3 zur Variation der Temperatur.	117
A.21 Übersicht über durchgeführte Versuche.	118
A.22 Versuch VG-057.	120
A.23 Versuch VG-058.	120
A.24 Versuch VG-059.	121
A.25 Versuch VG-079.	121
A.26 Versuch VG-080.	121
A.27 Versuch VG-081.	122
A.28 Versuch VG-082.	122
A.29 Versuch VG-087.	122
A.30 Versuch VG-088.	123
A.31 Versuch VG-106.	123
A.32 Versuch VG-107.	123
A.33 Versuch VG-108.	124
A.34 Versuch VG-109.	124
A.35 Versuch VG-110.	124
A.36 Versuch VG-111.	125
A.37 Versuch VG-112.	125
A.38 Versuch VG-113.	125
A.39 Versuch VG-114.	126
A.40 Versuch VG-115.	126
A.41 Versuch VG-116.	126
A.42 Versuch VG-117.	127
A.43 Versuch VG-118.	127
A.44 Versuch VG-140.	127
A.45 Versuch VG-141.	128
A.46 Versuch VG-142.	128
A.47 Versuch VG-146.	128
A.48 Versuch VG-147.	129

A.49 Versuch VG-148.	129
A.50 Versuch VG-150.	129
A.51 Versuch VG-151.	130
A.52 Versuch VG-152.	130
A.53 Versuch VG-153.	130
A.54 Versuch VG-154.	131
A.55 Versuch VG-155.	131
A.56 Versuch VG-157.	131
A.57 Versuch VG-158.	132
A.58 Versuch VG-159.	132
A.59 Versuch VG-160.	132
A.60 Versuch VG-161.	133
A.61 Versuch VG-162.	133
A.62 Versuch VG-164.	133
A.63 Versuch VG-165.	134
A.64 Versuch VG-166.	134
A.65 Versuch VG-167.	134
A.66 Versuch VG-168.	135
A.67 Versuch VG-169.	135
A.68 Versuch VG-170.	135
A.69 Versuch VG-171.	136
A.70 Versuch VG-172.	136
A.71 Versuch VG-174.	136
A.72 Versuch VG-175.	137
A.73 Versuch VG-179.	137
A.74 Versuch VG-180.	138
A.75 Versuch VG-181.	138
A.76 Versuch VG-182.	138
A.77 Versuch VG-185.	139
A.78 Versuch VG-186.	139
A.79 Versuch VG-187.	139
A.80 Versuch VG-200.	140
A.81 Versuch VG-201.	140
A.82 Versuch VG-202.	140
A.83 Übersicht über kontinuierliche Versuche.	141

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BE	Bindungsenergie
BET	Methode nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER
BJH	Methode nach BARRETT, JOYNER und HALENDA
DAD	Dioden-Array-Detektor
DRIFTS	Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
FAME	Rapsölmethylester, <i>engl.</i> fatty acid methyl ester
GLA	Glyceraldehyd
GLAH	Glyceraldehyd-Hydrat
GLS	Glycerinsäure
GLY	Glycerol
GOS	Glycolsäure
GYS	Glyoxylsäure
HBTS	Hydroxybrenztraubensäure
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, <i>engl.</i> high performance liquid chromatography
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma - optische Emissionsspektroskopie
LdB-AvE	LOBRY-DE-BRUYN-ALBERDA-VAN-EKENSTEIN-Umlagerung
LHHW	LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON-Geschwindigkeitsansätze
mAU	spezifische Einheit des UV-Detektors, <i>engl.</i> milli absorption units
MFC	Massendurchflussregler, <i>engl.</i> mass flow controller
MOS	Mesoxalsäure
nRIU	spezifische Einheit des DAD-Detektors, <i>engl.</i> nano refractive index units
OS	Oxalsäure
PSD	positionsensitiver Detektor
PV	Pervaporation
ra	röntgenamorph
RI	Brechungsindex, <i>engl.</i> refractive index
RME	Rapsölmethylester
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
STEM-EDX	Raster-Transmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse, <i>engl.</i> scanning transmission electron microscope-energy dispersive X-ray analysis
TBR	Trickle-Bed-Reaktor
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	turnover frequency
TOS	Katalysatorstandzeit, <i>engl.</i> Time on stream
TS	Tartronsäure
UHF	Ultrafiltration
UNB	Unbekanntes Reaktionsprodukt

XRD Röntgen-Pulver-Diffraktometrie, *engl.* X-ray diffraction

Indices

a Index der Aktivzentren
 i Index der Komponente
 j Index der Reaktion

Physikalische Größen

$\Delta_{\text{ads}}H_i^{a,\ominus}$	Adsorptionsenthalpie der Komponente i am Aktivzentrum a	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{ads}}S_i^{a,\ominus}$	Adsorptionsentropie der Komponente i am Aktivzentrum a	$\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$
\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
ϵ	Katalysatorporosität	—
Γ_i	Desaktivierungskonstante der Komponente i	—
$\Phi_{\text{WP},i}$	WEISZ-PRATER-Parameter	—
τ	Tortuositätsfaktor	—
θ_i	Bedeckungsgrad der Komponente i	—
a_m	Fläche eines Platinatoms auf der Oberfläche	\AA^2
$A_{i,\text{RI}}$	Peakfläche der Komponente i im RI-Signal	$\text{nRIU} \cdot \text{s}$
$A_{i,\text{UV}}$	Peakfläche der Komponente i im UV-Signal	$\text{mAU} \cdot \text{s}$
$B_{i,\text{RI}}$	Kalibrierfaktor der Komponente i im RI-Signal	$\text{nRIU} \cdot \text{s} \cdot \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
$B_{i,\text{UV}}$	Kalibrierfaktor der Komponente i im UV-Signal	$\text{mAU} \cdot \text{s} \cdot \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$
c_i	Konzentration der Komponente i	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$c_{i,s}$	Konzentration der Komponente i am Aktivzentrum	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D_i^{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_p	Partikeldurchmesser	m
d_R	Reaktordurchmesser	m
$H_{i,l}$	HENRY-Koeffizient der Komponente i in l	Pa
K_i	Adsorptionskonstante der Komponente i	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
k_i	Stoffübergangskoeffizient der Komponente i	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_j	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Teilreaktion j	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
m_{Kat}	Katalysatormasse	mg
M_i	Molmasse der Komponente i	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
r^{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{Kat}}^{-3}$
r_{rel}	relatives Gesamtresiduum	—
Re	REYNOLDS-Zahl	—
Sc	SCHMIDT-Zahl	—
Sh	SHERWOOD-Zahl	—
t_R	Reaktionszeit	min
t_{Ret}	Retentionszeit	min
v_i	Verdünnungsfaktor	—

v_m	Volumen eines Platinatoms im Bulk	\AA^3
V_R	Reaktionsvolumen	mL
$V_{\text{Rührer}}$	Rührgeschwindigkeit	min^{-1}
GLY/Pt	Verhältnis Glycerol zu Platin	$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
LHSV	Liquid hourly space velocity	h^{-1}

Lebenslauf

Personalien

Name Armin Brandner
Adresse Geschwindstraße 19, 63329 Egelsbach
Geburtsdatum 06. April 1981
Geburtsort Offenbach am Main
Familienstand verheiratet

Akademischer Werdegang

Seit Juni 2009 Post-Doktorand, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt.
Juni 2006 bis Juni 2009 Promotion im Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt.
September 2005 bis April 2006 Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt. Titel: *Hydrierung von Citral an Ni-Sn-Trägerkatalysatoren und deren Charakterisierung*
Oktober 2000 bis April 2006 Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt, Abschluss: Dipl.-Ing.

Beruflicher Werdegang

Juli bis September 2004 Procter & Gamble Service GmbH, Schwalbach/Taunus, Werkstudent, Product Safety & Regulatory Affairs
Juli bis September 2001 AllessaChemie GmbH, Frankfurt, Werksstudent, Produktion
Juli bis September 2000 SMC Pneumatik GmbH, Egelsbach, Aushilfstätigkeit, Produktion und Montage

Schulausbildung

Juli 1991 bis Juni 2000 Abitur am Heinrich-von-Gagern-Gymnasium, Frankfurt.
Juli 1989 bis Mai 1991 Grundschule, Karl-Nahrgang-Schule, Dreieich.
Juli 1987 bis Mai 1989 Grundschule, Ludwig-Erk-Schule, Dreieich.

Egelsbach, den 27. Mai 2010

Armin Brandner

Armin Brandner
Geschwindstraße 19
63329 Egelsbach
armin.brandner@gmx.de

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ausgeführt habe.

Egelsbach, den 27. Mai 2010

Armin Brandner

Armin Brandner
Geschwindstraße 19
63329 Egelsbach
armin.brandner@gmx.de

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Egelsbach, den 27. Mai 2010

Armin Brandner