

ABSCHLUSSBERICHT

eines Forschungsprojektes
gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU, Osnabrück

DBU Geschäftszeichen 27370-31

Umweltschonende Verfahren der Reaktivdestillation durch Einsatz acider ionischer Flüssigkeiten als homogene Katalysatoren



TU Braunschweig

Institut für Chemische und Thermische
Verfahrenstechnik

Langer Kamp 7

38106 Braunschweig

Telefon: +49 531 391 2781

Telefax: +49 531 391 2792

E-Mail: ictv@tu-bs.de

FAU Erlangen-Nürnberg

Lehrstuhl für Chemische
Reaktionstechnik

Egerlandstraße 3

91058 Erlangen

Telefon: +49 9131 85 27423

Telefax: +49 9131 85 27421

E-Mail:

sekretariat@crt.cbi.uni-erlangen.de

Projektbearbeitende:

Dipl.-Chem. J. C. Kuschnerow

K. Titze-Frech, M.Sc.



Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	3
1 Auswahl der Katalysator Systems	5
2 Darstellung verwendeter ionischen Flüssigkeiten.....	6
2.1 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hydrogensulfat [EMIM][HSO ₄].....	6
2.2 Imidazolimbasierte ILs mit Alkylsulfonsäurerest am Stickstoff.....	6
2.3 Ionische Flüssigkeiten mit [HO ₃ SC _n H _{2n} SO ₃] ⁻ als Anion.....	6
3. Eigenschaften der Katalysatoren.....	8
3.1. Acidität.....	8
3.1.1 pH	8
3.1.2 Hammett	8
3.1.3 Gutmann	9
3.1.4 Aciditätsbestimmung in ionischen Flüssigkeiten	10
3.2 Viskosität.....	12
3.3. Löslichkeit.....	15
3.4. Korrosivität	16
4 Reaktionstechnische Untersuchungen im Labormaßstab.....	18
4.1 Screening Batchversuche.....	18
4.2 Batchversuche im größeren Labormaßstab	20
5 Reaktionstechnische Untersuchungen im Miniplant-reaktor	23
5.1 Betriebsverhalten des Miniplantreaktors	24
5.2 Batchversuche in der Miniplant	25
5.3 Katalysatorvergleich	26
5.4 Kontinuierlicher Betrieb in der Miniplant mit frischer IL.....	27
5.5 Katalysatorrecycling	28
6 Reaktivrektifikationsversuche im Labormaßstab	31

7 Umweltbewertung.....	34
8 Wirtschaftliche Bewertung des Neuverfahrens.....	37
9 Zusammenfassung.....	42
10 Ausblick.....	43
11 Kommunikation des Projektes.....	44
12 Literatur.....	46
13 Unterschriften.....	47

Kurzfassung

Im Rahmen des Projektes wurde der Einsatz ionischer Flüssigkeiten (engl. „Ionic Liquid“ IL) als homogener Katalysator in der Reaktivdestillation untersucht. Ziel war die Verringerung der Umweltbelastung durch Abtrennung und Wiedereinsatz des Katalysators in der Reaktion. Die gesuchte IL sollte eine mit Schwefelsäure vergleichbare katalytische Leistung besitzen, weniger korrosiv und recyclingfähig sein. Dazu wurden Untersuchungen sowohl zur Prozessoptimierung wie zur Auswahl und Design der Katalysator-IL durchgeführt. Als Modellreaktion wurde die Umesterung von Ethylacetat mit Butanol zu Butylacetat und Ethanol betrachtet.

Zunächst wurden 1-Methyl-3-Butylsulfonsäure-Imidazolium Methylsulfonat ([MIMBS][MeSO₃]) und 1-Methyl-3-Butylsulfonsäure-Imidazolium Hydrogensulfat ([MIMBS][HSO₄]) synthetisiert und untersucht. Die Funktionalisierung mit einer Sulfonsäuregruppe sorgt für zusätzliche Acidität im System im Vergleich zu 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hydrogensulfat ([EMIM][HSO₄]). Die genannten ILs sind viskos, bis etwa 320 °C stabil, aber schlecht im Modellsystem löslich. Durch Verlängerung der Seitenketten entstand eine gut mischbare IL (1-Butyl-3-Butylsulfonsäure-Imidazolium Hydrogensulfat; [BIMBS][HSO₄]). Ein synthetisch aufwändigeres Anion, welches zu einer Aciditätssteigerung durch weitere Sulfonsäuregruppen führte, brachte nur geringere Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb wurden weitere Tests mit [BIMBS][HSO₄] durchgeführt.

In technischem Maßstab konnte die Aktivität nochmals gesteigert werden, was auf das gute Durchmischungsverhalten der Miniplantanlage mit außenliegendem Naturumlaufverdampfer zurückzuführen ist. Die mit der Katalysator-IL erreichten Reaktionsgeschwindigkeiten entsprechen etwa denen mit Schwefelsäure. Ferner hat sich gezeigt, dass eine Vorvermischung der IL im Edukt Butanol und eine Vorwärmung nochmals höhere Produktbildungsraten nach sich zieht. Durch Verdampfen der Reaktionsmischung bei 100 °C im Vakuum wurde die IL mehrfach rezykliert. Anschließend durchgeführte Umesterungsversuche mit der so zurückgewonnenen IL haben gezeigt, dass die IL auch nach 1000 Betriebsstunden noch aktiver als Schwefelsäure ist. Im Gegensatz zu Schwefelsäure verbleibt die ionische Flüssigkeit bei Verdampfungsvorgängen in der flüssigen Phase, was ionische Flüssigkeiten für gekoppelte Verdampfungs- und Reaktionsprozesse prädestiniert.

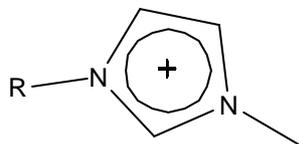
In Zusammenarbeit mit der Firma ifu Hamburg GmbH wurden mit den Softwaretools UMBERTO® und SABENTO® vergleichende Umweltbewertungen des Alt- sowie des Neuverfahrens durchgeführt. Hierfür wurden sowohl das Modell Ecoindicator99 als auch das assistentengestützte SABENTO® Bewertungsmodell verwendet. Dabei ergaben sich für das Altverfahren und den nicht optimierten IL-katalysierten Prozess ähnliche Bewertungszahlen. Es zeigte sich, dass der IL-katalysierte Prozess energieintensiver aber auch abfallsparender als das Altverfahren ist. Ab 150

Verwendungszyklen ist das IL-katalysierte Verfahren zudem energiesparender als das Altverfahren.

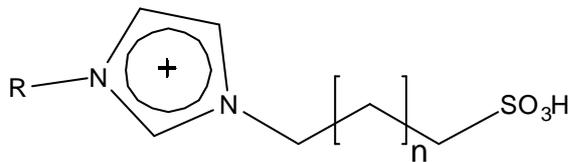
Weitere Untersuchungen sollen sich mit mehrstufigen Stofftrennungen mit integrierter Reaktion beschäftigen und den Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Homogenkatalysator in Rektifikationskolonnen etablieren.

1 Auswahl der Katalysatorsystems

Um hohe katalytische Leistungen zu erreichen, wurden ILs mit mehreren oder acideren Protonen gesucht, welche keine Halogenide enthalten. Die Modellreaktion wurde bereits mit [EMIM][HSO₄]katalysiert ^[1], allerdings reichte die Acidität nicht aus, um die Aktivität von Schwefelsäure zu erlangen. Durchgeführte Tests mit Ionentauschern und Literaturrecherchen ließen die Sulfonsäuregruppe vielversprechend erscheinen. ^[2] Demzufolge konzentrierten sich die Untersuchungen auf die in Abbildung 1 und Abbildung 2 dargestellten Kationen und Anionen von ionischen Flüssigkeiten. Die verwendeten Benennungen können den Tabellen entnommen werden.

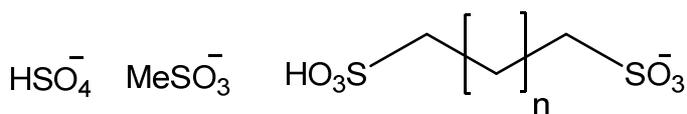


R	n	Abk
Et	-	EMIM



Me	1	MIMPS
Me	2	MIMBS
Bu	1	BIMPS
Bu	2	BIMBS

Abbildung 1 Verwendete Kationen ^[3]



n	Abk
1	SPS
2	SBS

Abbildung 2 Verwendete Anionen

2 Darstellung verwendeter ionischen Flüssigkeiten

2.1 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Hydrogensulfat [EMIM][HSO₄]

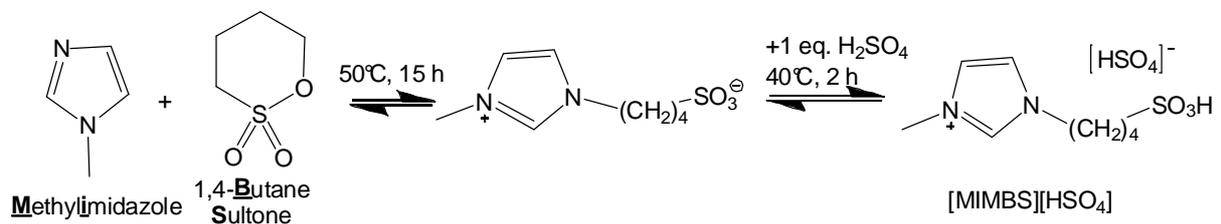
Die ionische Flüssigkeit wurde von Merck bezogen [CAS 412009-61-1], getrocknet und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

2.2 Imidazolimbasierte ILs mit Alkylsulfonsäurerest am Stickstoff

Die Synthese erfolgte analog zu Cole et al. ^[3]Hierfür wird zunächst ein Zwitterion hergestellt (Abbildung 3, links), aus welchem durch Zugabe einer Säure die ionische Flüssigkeit entsteht (Abbildung 3, mitte und rechts). In Schema 1 ist exemplarisch die Synthese von [MIMBS][HSO₄] gezeigt. Entsprechend wurde auch [BIMBS][HSO₄] synthetisiert. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.



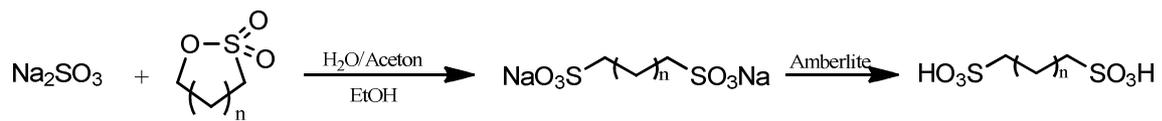
Abbildung 3 links: Zwitterion BIMBS; mitte: [BIMBS][HSO₄]; rechts: [MIMBS][HSO₄].



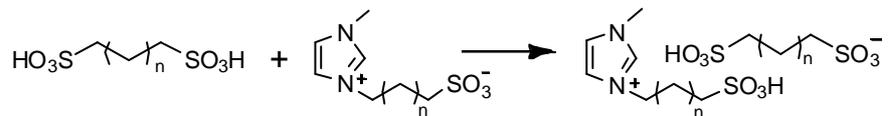
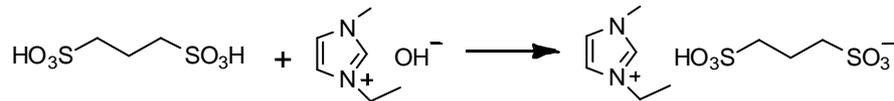
Schema 1 Darstellung von [MIMBS][HSO₄]

2.3 Ionische Flüssigkeiten mit [HO₃SC_nH_{2n}SO₃]⁻ als Anion

Ionische Flüssigkeiten, welche Alkansulfonsäuren als Anionen haben, werden nach Schema 2 und Schema 3 synthetisiert. Hierfür wird Sulton mit Na₂SO₃ geöffnet und das Natrium über einem Amberlite Ionentauscher durch Protonen ersetzt.^[4] Die ionischen Flüssigkeiten wurden durch Neutralisation der korrespondierenden Hydroxid Anion der IL oder entsprechend zu Schema 3 durch einfache Zugabe zum Zwitterion synthetisiert.^[5]



Schema 2 Die Ringöffnung des Sultons führt zu einer Alkandisulfonsäure.



n	Abk.
-	[EMIM][SPS]

1	[MIMPS][SPS]
2	[MIMBS][SBS]

Schema 3 Synthese von neuartigen Alkansulfonsäuren als Anionen.

3. Eigenschaften der Katalysatoren

3.1. Acidität

Bei sauer katalysierten Reaktionen ist die Acidität der Säure ausschlaggebend für die Aktivität und Selektivität des Systems. Deshalb gab es in der Vergangenheit verschiedene Ansätze und Methoden, diese Acidität zu quantifizieren. Im Folgenden soll ein kurzer Abriss der gängigsten Ansätze und Methoden gegeben werden.

3.1.1 pH

Die bekannteste Methode, die Säurestärke darzustellen, ist der pH Wert (Gleichung 1). Dieser ist der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität (a_{H^+}).^[6]

$$pH = -\log a_{H^+} \quad 1$$

Näherungsweise kann bei verdünnten wässrigen Lösungen die Aktivität der Wasserstoffionen der Konzentration der Oxoniumionen (H_3O^+) gleichgesetzt werden. Sie können leicht mit standardisierten Methoden, wie pH-Elektroden und Indikatorfarbstoffen, präzise bestimmt werden.^[7]

Dieses System stößt allerdings an seine Grenzen, wenn die Acidität von sehr starken Säuren oder in nicht wässrigen Medien bestimmt werden soll. Dies hängt mit der Dissoziationskonstante $K_s(H_2O)$ zusammen. Bei sehr starken Säuren liegt die Säure HA in Wasser vollständig dissoziiert in A^- und H_3O^+ vor. Damit ist es nicht möglich, die starken Säuren gut genug zu differenzieren.

3.1.2 Hammett

Die Definition nach Hammett ist in einem größeren Konzentrationsbereich gültig und kann auch für starke Säuren im nicht wässrigen Milieu verwendet werden. Ebenfalls ist es möglich, die Acidität von Supersäuren (stärkere Acidität als 100%-ige H_2SO_4) zu messen. Für die Aciditätsbestimmung in ionische Flüssigkeiten werden in der Literatur am häufigsten spektroskopische Methoden verwendet.^[8]

Anilin und dessen Derivate werden häufig als Indikatorbase für die Säurebestimmung mittels UV/Vis Spektroskopie eingesetzt. Diese schwachen Basen werden mit einer entsprechenden Säure nur teilweise protoniert und reagieren nicht weiter. Hieraus lässt sich der Hammettfaktor H_0 bestimmen, welcher – wie der pH – ein Maß für die Acidität ist (Gleichung 2). Der Indikator muss analog zur pH Messung in sehr geringer Konzentration vorliegen, da er sonst die Acidität beeinflusst.

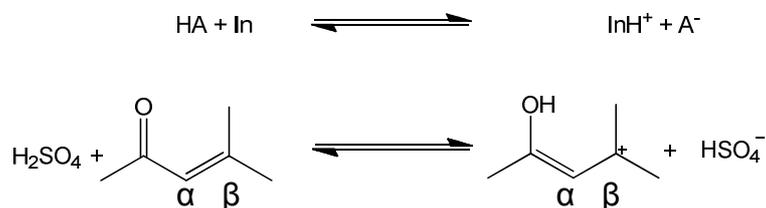
$$H_0 = pK(I)_{\text{aq}} + \log \left(\frac{[I]_s}{[IH^+]_s} \right) \quad 2$$

Diese empfindliche Methode hat den Nachteil, dass die zu vermessenden Systeme farblos sein müssen oder sollten zumindest ein ausreichend großes spektroskopisches Fenster besitzen, in dem der Indikator adsorbieren. Die Proben müssen äußerst rein sein. Dies stellt gerade für ionische Flüssigkeiten ein Problem dar, da die Aufreinigung meist nur mit großem Aufwand geschehen kann. Zudem können die Indikatoren nur einen kleinen Aciditätsbereich abdecken. Der Extinktionskoeffizient muss Lösungsmittel unabhängig sein, da sonst die Systeme nicht vergleichbar sind.

Fărciașu et al. ^[9] entwickelten eine Methode mittels ¹³C-NMR, mit welcher die Hammett-Zahl lösungsmittelunabhängig bestimmt werden kann. Im Vergleich zur UV/Vis Methode ist die Empfindlichkeitsgrenze im NMR deutlich geringer. Mit diesem System lässt sich ein sehr großer Aciditätsbereich abdecken und ist auch für farbige und feste Säuren zugänglich.

Bei dieser Methode werden α - β -ungesättigte Ketone als Indikatoren verwendet. Durch Protonierung des Sauerstoffs ist die Ladungsdichte am β -Kohlenstoff größer als am α . Die Ladungsdichte ist somit abhängig von der Acidität (Schema 4).

Der Austausch der Protonen erfolgt so schnell, dass nur ein gemittelt Signal für die beiden Strukturen entsteht.

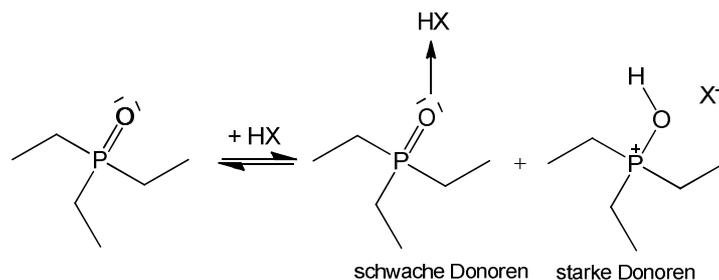


Schema 4 oben: Protonierung des Indikators (In) durch die Säure (HA). Unten: Protonierung von Mesitylenoxid durch Schwefelsäure.

Sesing et al. ^[10] wendete diese Methode auf IL / Säuregemische an und konnte damit superacide Systeme vermessen.

3.1.3 Gutmann

Mesitylenoxid ist in den hier untersuchten ionischen Flüssigkeiten nicht löslich, deshalb wurde eine neue, lösungsmittelunabhängige Methode für Brønstedt-saure ionische Flüssigkeiten angewendet. Mayer et al. ^[11] etablierte diese ³¹P-NMR Methode bereits 1975 für Lewisäuren. Hierfür wurde Triethylphosphoroxid (TEPO) als Indikator verwendet. Die chemische Verschiebung durch Protonierung ist, wie beim Mesitylenoxid, abhängig von der Stärke der Säure und ergibt ein scharfes gemittelt NMR-Signal (Schema 5).



Schema 5 Protonierung des Indikators Triethylphosphoroxid mit einer Brønsted Säure.

Durch die Ethylreste ist das TEPO System gut löslich in vielen unterschiedlichen Medien, z.B. Hexan und Wasser. Die Doppelbindungen sind sehr lösungsmittlempfindlich und der Sauerstoff ist die einzig mögliche Angriffsstelle für das Proton. Diese Methode deckt einen sehr großen Aciditätsbereich ab und ist auch für farbige Säuren zugänglich. TEPO ist eine starke Base und deshalb können auch Aciditäten von Benzol oder Aceton abgebildet werden. Willkürlich definiert wurde das System mit Hexan als untere, nicht acide Grenze (AN=0) und SbCl₅ in 1,2-Dichloroethan als AN=100.

3.1.4 Aciditätsbestimmung in ionischen Flüssigkeiten

Es wurden bereits die Aciditäten von ionische Flüssigkeiten mittels UV/Vis vermessen. 1-Methyl-3-Propylsulfonsäure-Imidazolium Hydrogensulfat ([MIMPS][HSO₄]) unterscheidet sich von den hier verwendeten ILs strukturell kaum (Tabelle 1).

Tabelle 1: Hammett Aciditätswerte (H₀) von den hier verwendeten Säuren und BAILs

IL/ Säure	H ₀	Indikatorbase
[MIMPS][HSO ₄]	1,15 ^[12]	4-Nitroanilin
Schwefelsäure	-11,9 ^[13]	2,4-Dinitrotoluol

Meist hat das Anion den größten Effekt auf die Acidität von ionischen Flüssigkeiten. Kationen spielen eine untergeordnete Rolle, dennoch wurden Trends bei den mit SO₃-funktionalisierten TSILs (Task SpecificIonicLiquids) beobachtet. Pyridinium- und Ammoniumbasierte ILs sind acider als Imidazolium-basierte.^[12,14] Allerdings sind diese stabiler als die Ammoniumbasierten und leichter zu funktionalisieren als die entsprechenden Pyridinium-ILs.^[15] So sind diese ohne zusätzliche Funktionalisierung nicht im Reaktionsgemisch löslich. Allerdings fanden die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln statt und sind deshalb nicht zwingend vergleichbar.

Zudem wurde als Lösungsmittel für [MIMPS][HSO₄] Dichlormethan verwendet, in welchem sich die IL nur unzureichend löst.

In Abbildung 4 sind die Hammett Aciditätswerte der ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Diese wurden mittels UV/Vis und dem Indikator 4-Nitroanilin ($pK_{aq}=0,99$) vermessen. 10 mmol / L ionische Flüssigkeit wurden in einer Lösung mit 10 mg / L 4-Nitroanilin mit Acetonitril vermessen. Die Absorptionswellenlänge war 363,5 nm. Die Werte von [MIMPS][HSO₄] stimmen gut mit dem Literaturwert von Wang et al. [12] überein.

Die Acidität konnte durch Einführung der Sulfonsäure am Kation gesteigert werden. Zusätzliche Sulfonsäuregruppen am Anion machen die IL noch saurer. Allerdings ist dieses Anion alleine weniger sauer als Hydrogensulfat. Dies deutet daraufhin, dass diese zwei Protonen drei Zentren Verbindung (z.B. [MIMBS][SBS]) saurer ist als eine zwei Protonen zwei Zentren Verbindung (z.B. [MIMBS][HSO₄]) und eine zwei Protonen ein Zentren Verbindung (z.B. [EMIM][HSO₄]). Ebenso erkenntlich ist, dass die Propylsulfonsäurenacider sind als die Butylsulfonsäuren.

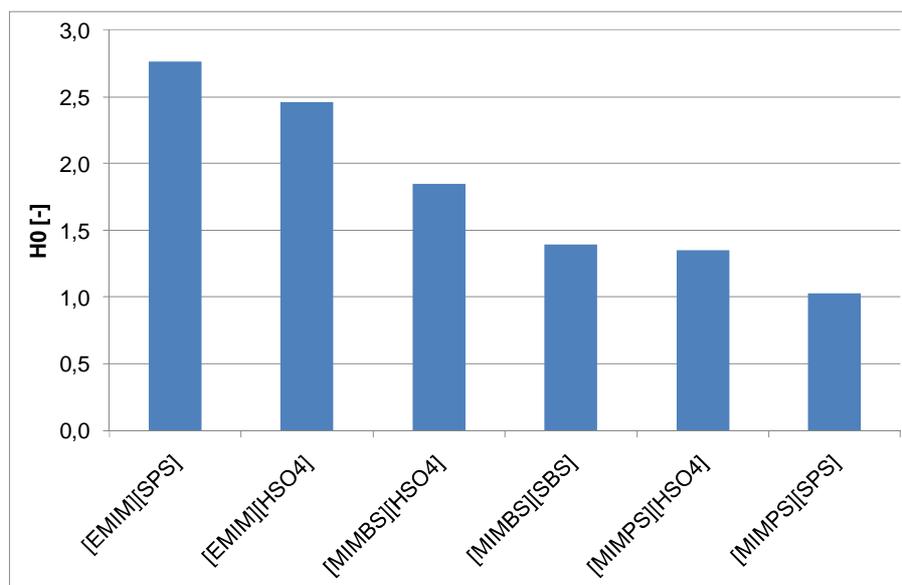


Abbildung 4 Hammettaciditäten vermessen mit UV/Vis. Die Acidität steigt von links nach rechts.

Wie bereits beschrieben kann der Lösungsmittelleffekt bei der UV/Vis Methode nicht ausgeschlossen werden, deshalb wurden die ionischen Flüssigkeiten ebenfalls mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie nach der Gutmann Methode bestimmt (Abbildung 5). Der Trend der Acidität kann hier bestätigt werden. Auffällig ist, dass die Säurestärke der Schwefelsäure im Vergleich zu [MIMBS][HSO₄] nicht so unterschiedlich ausfällt wie aus den UV/Vis Messungen in Tabelle 1 erwartet.

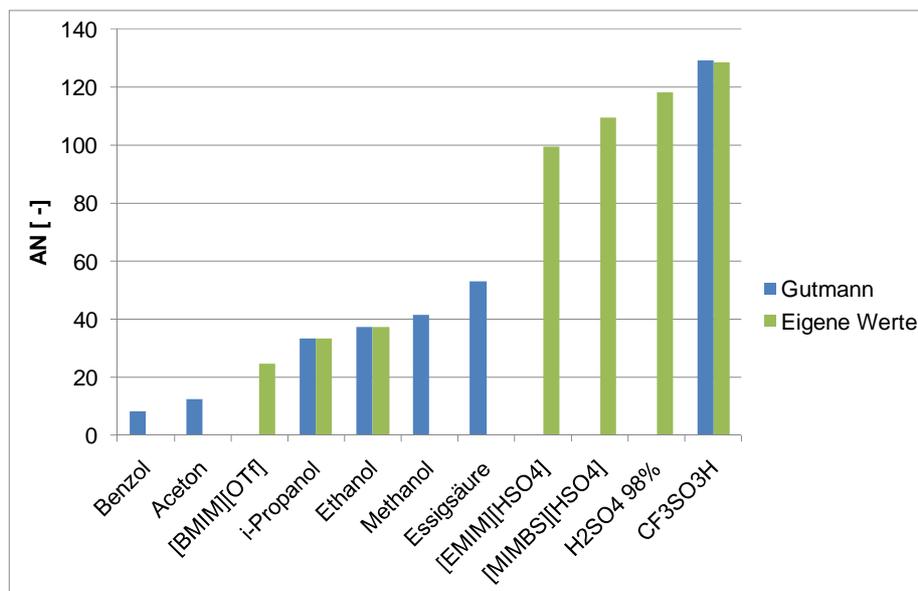


Abbildung 5 Aciditäten bestimmt durch ^{31}P -NMR. Die gemessenen Werte (grün) stimmen gut mit denen von Gutmann ^[11] (blau) überein. Die Acidität steigt von links nach rechts.

3.2 Viskosität

Die meisten ILs weisen eine hohe Viskosität auf, deshalb wurden auch hier die Viskositäten bestimmt, um die ILs näher zu charakterisieren. Bei allen drei Katalysatoren – [BIMBS][HSO₄], [MIMBS][HSO₄] und [MIMBS][MeSO₃] - handelt es sich um klare viskose Flüssigkeiten. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist in Tabelle 2 dargestellt. Die getesteten ILs wiesen eine Reinheit von 99% auf. Alle drei getesteten Systeme wiesen eine ähnlich hohe Viskosität bei Raumtemperatur auf. Diese sinkt deutlich bei der Betriebstemperatur (80 °C – 110 °C).

Tabelle 2 Viskositäten der meist verwendeten ILs

Viskosität [Pa s]	[BIMBS][HSO ₄]	[MIMBS][HSO ₄]	[MIMBS][MeSO ₃]
20 °C	57,3	60,5	62,5
40 °C	9,82	7,81	8,97
60 °C	2,55	2,04	2,25
80 °C	0,901	0,715	0,743
100 °C	0,663	0,339	0,359

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität aller ILs lässt sich mit

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

3

beschreiben.[16]Für das untersuchte Temperaturintervall lässt sich Gleichung 3 mit den in

Tabelle 3 angegebenen Parametern gut anpassen (Abbildung 6 bis Abbildung 8).

Tabelle 3 Eigenschaften der Katalysator-ILs

Parameter nach Gleichung (3)	[BIMBS][HSO ₄]	[MIMBS][HSO ₄]	[MIMBS][MeSO ₃]
A	-1,155	-1,705	-1,621
B	109,775	122,465	121,939
Korrelationskoeffizient R²	0,915	0,911	0,898

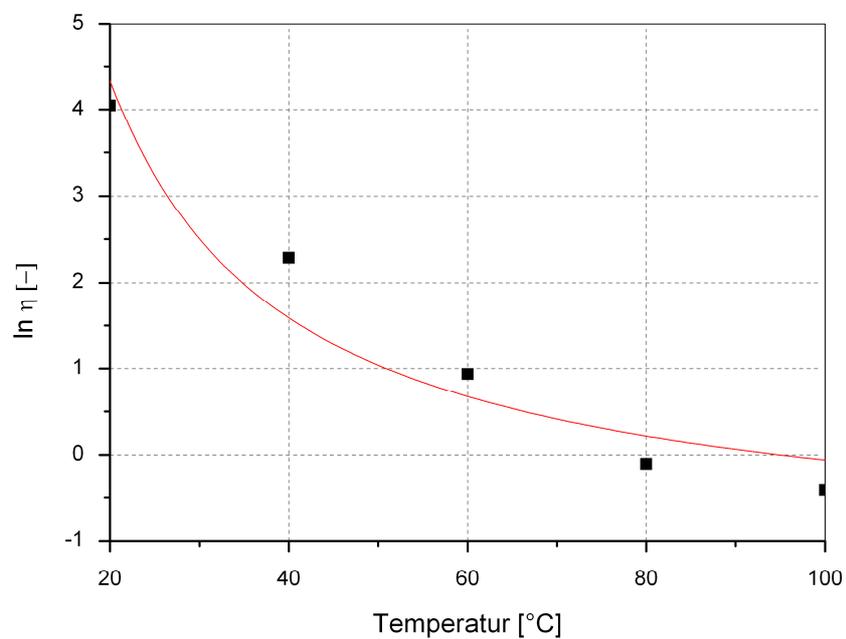


Abbildung 6 Viskosität von [BIMBS][HSO₄] in Abhängigkeit von der Temperatur

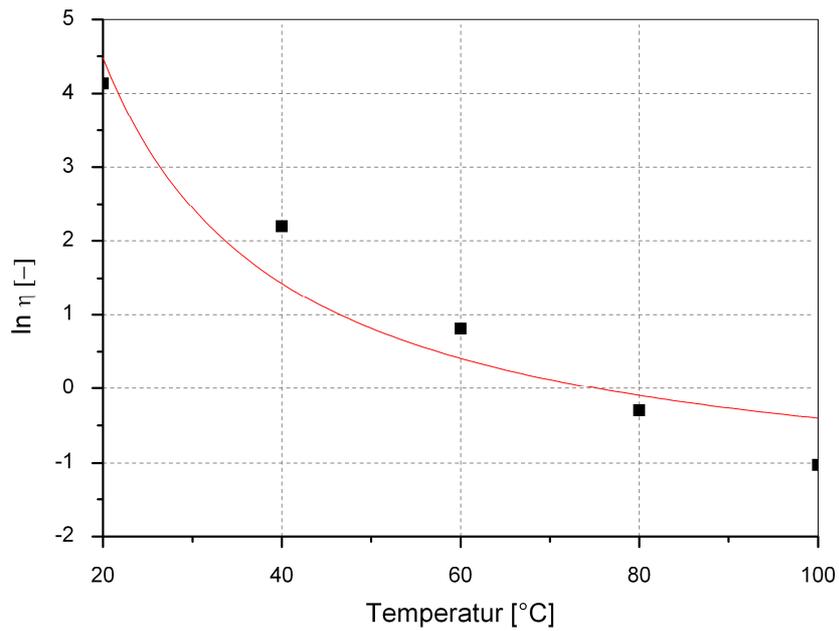


Abbildung 7 Viskosität von [MIMBS][MeSO₃] in Abhängigkeit von der Temperatur

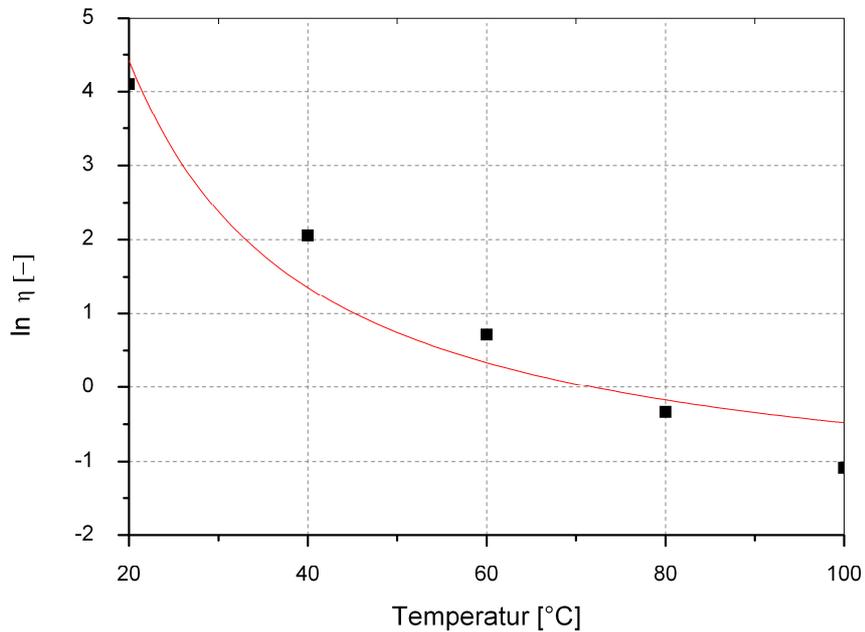


Abbildung 8 Viskosität von [MIMBS][HSO₄] in Abhängigkeit von der Temperatur

Im verwendeten System spielt die Viskosität der reinen ILs nur eine untergeordnete Rolle, da diese sich idealer Weise mit den Reaktanden homogen vermischen.

3.3. Löslichkeit

Die Löslichkeit von [MIMBS][HSO₄] in der Modellreaktion, der Umesterung von Butanol mit Ethylacetat, ist sehr schlecht und nur durch erheblichen mechanischen und thermischen Aufwand realisierbar. Zeitweise bildete sich eine zweite Katalysatorphase. Diese ist in dem Laborkolben als milchig-trübe Phase erkennbar, die sich nach ca. 30 bis 45 min vollständig löst. In dem Umesterungsreaktor setzt sich im Umlauf im Bereich des Sumpfaustrags eine zweite Phase ab, (siehe Abbildung 9). Dort löst sie sich nach ca. 10 bis 15 min vollständig. Es empfiehlt sich, den Katalysator in einem der Edukte unter Erwärmung vorzulösen und die daraus resultierende Mischung in den Reaktor zu geben.

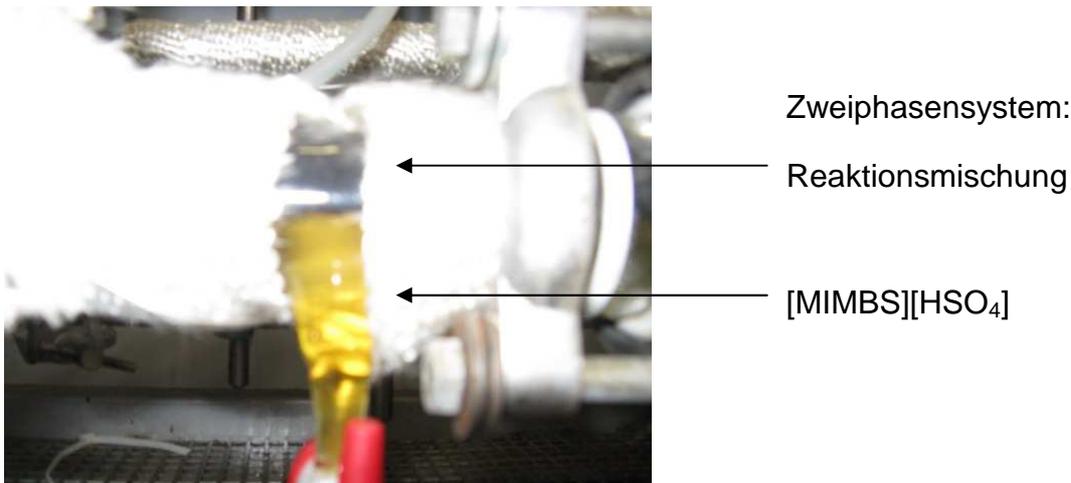


Abbildung 9 [MIMBS][HSO₄] und Reaktionsmischung in zwei Phasen

Das Problem der Mischbarkeit des Katalysators wird behoben, indem die Methylgruppe der [MIMBS][HSO₄] durch eine Butylgruppe ersetzt wird. In einem ersten Löslichkeitstest wurde festgestellt, dass sich diese IL im Modellsystem in wenigen Minuten vollständig mischt. Abbildung 10 zeigt eine äquimolare Mischung aus Ethylacetat und Butanol, mit einem Anteil von 10 mol-% [BIMBS][HSO₄] bei Raumtemperatur. In weiteren Untersuchungen soll die reaktionstechnische Wirksamkeit der besseren Löslichkeit betrachtet werden.



Abbildung 10 Einphasiges System nach einer Minute bei Raumtemperatur durch Alkylkettenverlängerung. Reaktionsgemisch Butanol : Ethylacetat : [BIMBS][HSO₄] 10 : 10 : 1

3.4. Korrosivität

Für die Korrosionstests wurde eine Metallplättchen aus Edelstahl 1.4571 über 96 Stunden mit 220 U/min gemäß Richtlinie VDMA 24570 gerührt (Abbildung 11). Danach wurde das Stahlplättchen erneut gewogen und die Abtragsrate bestimmt. Vermessen wurde reines [BIMBS][HSO₄] und eine Reaktionslösung mit 10-mol% Schwefelsäure. Es wurden keine Glasperlen verwendet, da in der verwendeten Miniplantanlage kein mechanischer Abrieb stattfindet.



Abbildung 11 Korrosionszustand nach VDMA 24570 (links) Metallplatte aus Edelstahl 1.4571 (rechts)

Trotz der Verdünnung zeigt die Korrosion mit Schwefelsäure eine etwa 10-fach höhere Abtragsrate als die IL (Tabelle 4). Die Mikroskopaufnahmen mit 50-facher Vergrößerung zeigen ebenfalls deutlich die stärkere Korrosion durch die Schwefelsäure (Abbildung 12).

Tabelle 4 Abtragsrate durch Korrosion durch [BIMBS][HSO₄] und H₂SO₄

	Abtragsrate g/m ²	Abtragsrate mm/a	Abtragsrate g/a
[BIMBS][HSO ₄]	2,899	0,03	0,000018
10-% H ₂ SO ₄ in Reaktionslösung	27,027	0,31	0,000174

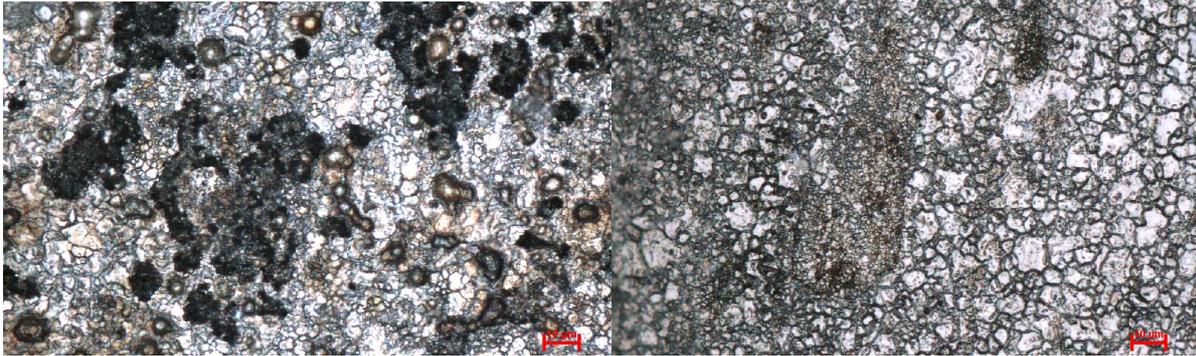


Abbildung 12 korrodierte Stahlplättchen nach VDMA 24570 mit 10-% H_2SO_4 in Reaktionslösung (links) und $[\text{BIMBS}][\text{HSO}_4]$ (rechts). Oben: 50 fach vergrößert; unten: 3D Schnitt der 50 fach vergrößerten Metallplatten.

4 Reaktionstechnische Untersuchungen im Labormaßstab

Zuerst wurden Umesterungsversuche im gerührten 100 mL Rundkolben durchgeführt, um die Katalysator-IL auf ihre Eignung zu überprüfen. Drei vielversprechende ILs wurden in einem größeren Maßstab in 250 mL Rundkolben vermessen. Anschließend wurden diese Versuche in technischem Maßstab durchgeführt. Im Labormaßstab wurden einstufige Verdampfungen mit der Reaktionsmischung jeweils mit Schwefelsäure, BAIL und ohne Katalysator durchgeführt und Sumpf sowie Destillat acidimetrisch titriert.

4.1 Screening Batchversuche

Um die geeigneten ILs zu bestimmen, wurden Screeningversuche in 100 mL Rundhalskolben mit jeweils 10-mol% saurer Katalysator zu Butanol und Ethylacetat bei 80 °C durchgeführt. Die Proben wurden mit einem Gaschromatograph (Varian 3900) mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Auftrennung erfolgte auf der Säule wcofusedsilica (Beschichtung: CP Wax 58) von Varian, mit einer Länge von 50 m und einem Durchmesser von 0,25 mm. In Tabelle 5 sind die weiteren Parameter der Analysenmethode angegeben.

Tabelle 5 Parameter der gaschromatographischen Analysenmethode

Injektor	Injektionsvolumen: 0,1 µl; Splitverhältnis 1:100; Temperatur: 260 °C; Trägergasgeschwindigkeit: 2 ml/min
Temperatur	Temperaturprofil: 80 °C für 1 min, mit 8 K/min auf 100 °C, 100 °C für 4 min, mit 30 K/min auf 245 °C, 245 °C für 1 min
Detektor	Temperatur: 250 °C

Die mit H₂SO₄ katalysierte Reaktion ist nur wenig schneller als die mit Sulfonsäurefunktionalisierten ILs (Abbildung 13). Lediglich [EMIM][HSO₄] und [EMIM][SPS] sind in der Aktivität deutlich langsamer. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der Aciditätsmessung. Hierbei waren diese beiden ILs ebenfalls deutlich weniger sauer als die anderen. Die bessere Aktivität von [BIMBS][HSO₄] gegenüber [MIMBS][HSO₄] liegt an dem verbesserten Lösungsverhalten.

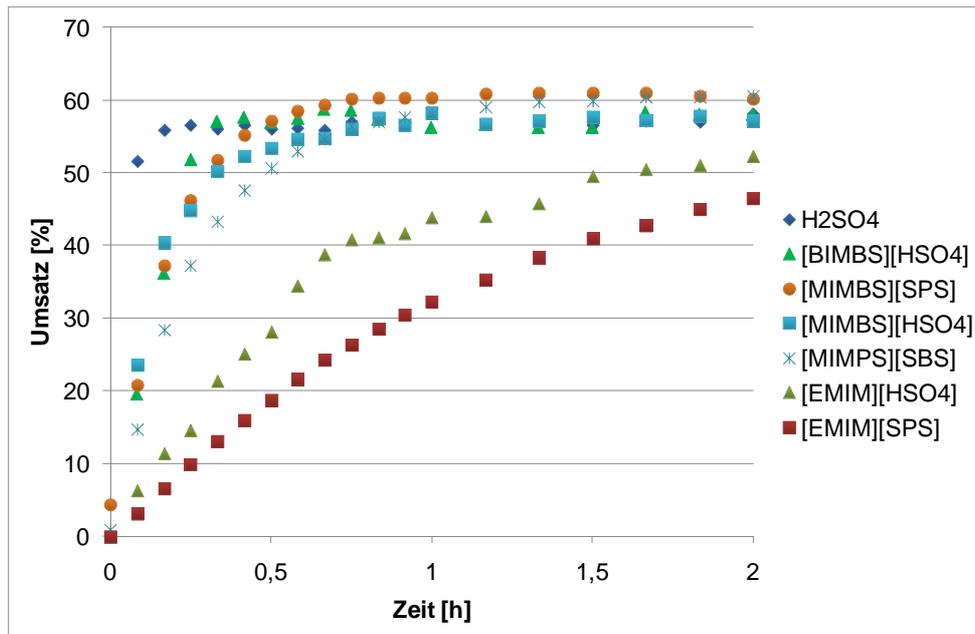


Abbildung 13 Screening der verschiedenen ILs und der Benchmark H₂SO₄. Die Umesterung von Butanol und Ethylacetat fand bei 80°C und 10mol-% des Brønstedaciden Katalysators statt.

Es war möglich, alle Systeme mit ionischen Flüssigkeiten zu rezyklieren. Hierfür wurde die Reaktionslösung abdestilliert und die IL über Nacht getrocknet. Die Rezyklierungen der zwei vielversprechenden ionischen Flüssigkeiten [MIMPS][SPS] und [BIMBS][HSO₄] sind in Abbildung 14 und Abbildung 15 gezeigt.

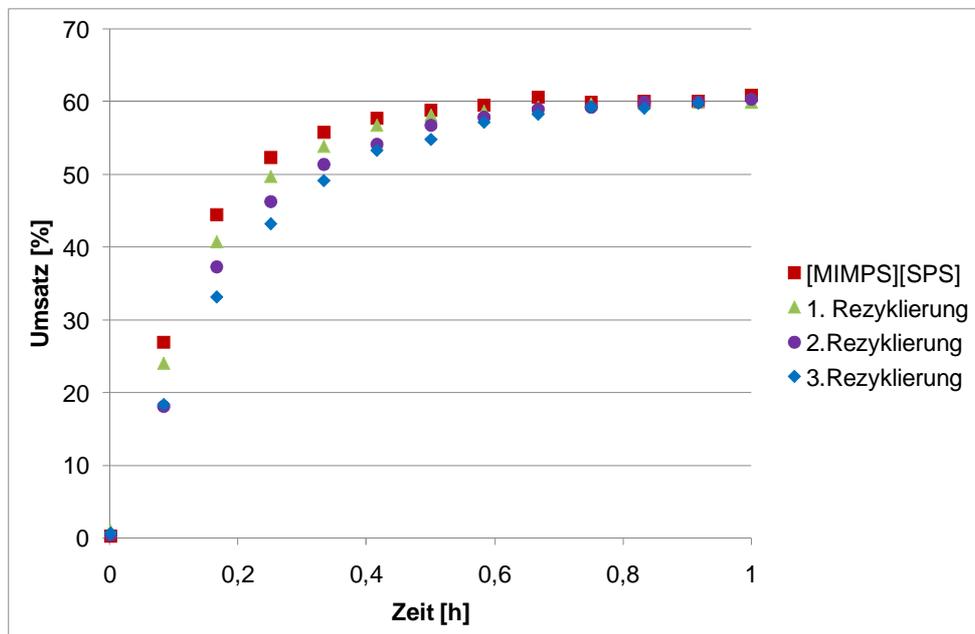


Abbildung 14 Rezyklierung von [MIMPS][SPS]. Die Umesterung von Butanol und Ethylacetat fand bei 80°C und 10mol-% [MIMPS][SPS] statt.

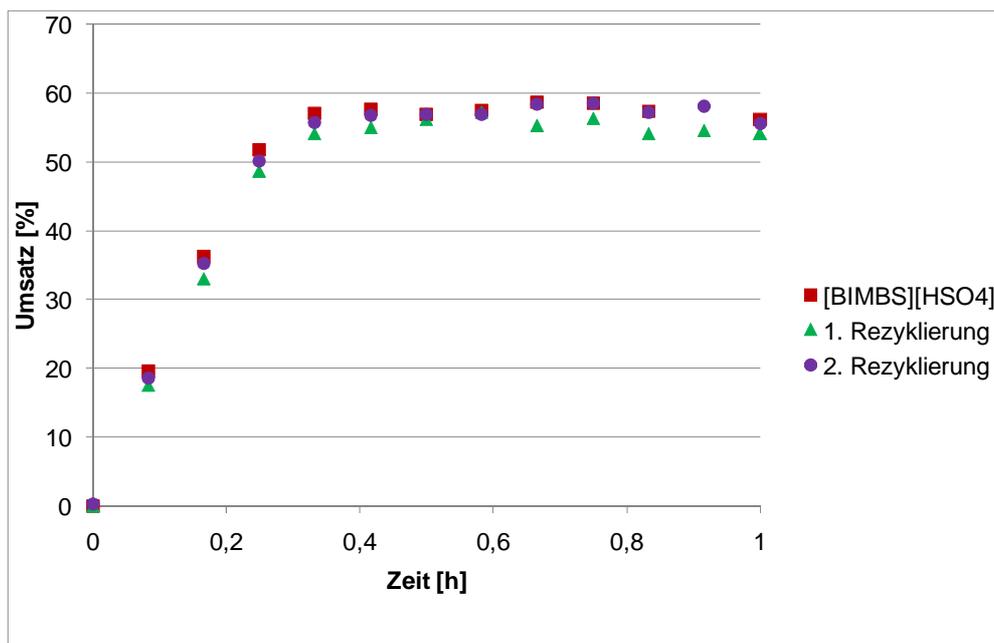


Abbildung 15 Rezyklierung von [BIMBS][HSO₄]. Die Umesterung von Butanol und Ethylacetat fand bei 80°C und 10mol-% [BIMBS][HSO₄]. statt.

Aufgrund des höheren synthetischen Aufwands der alkylsulfonsäure Anionen wurden in den größeren Versuchsansätzen die gleichen aktiven Systeme mit [HSO₄]⁻ oder [MeSO₃]⁻ Anionen verwendet.

4.2 Batchversuche im größeren Labormaßstab

Abbildung 16 und 17 zeigen den Reaktionsverlauf der Umesterung einer äquimolaren Mischung aus Butanol mit Ethylacetat. Die Reaktion wurde bei 70 °C bei Atmosphärendruck durchgeführt. Als Katalysator wurden 2,5 mol % [MIMBS][MeSO₃] bzw. [MIMBS][HSO₄] bezogen auf die Stoffmenge der beiden Edukte eingesetzt. Der Rundkolben wurde mit einem Magnetrührer bei 120 rpm gerührt und mittels Kontaktthermometer und Thermalölbad thermostatisiert. Nach etwa 60 bis 90 min wird ein stationärer Zustand erreicht.

Von den entnommenen Proben wurde jeweils 25 µl in 1 ml Aceton vorgelöst. Die derart präparierten Lösungen wurden gaschromatographisch untersucht. Dazu diente ein Gaschromatograph vom Typ Shimadzu GC 2010 mit Autosampler AOC 20i und Flammenionisationsdetektor (FID). Die Auftrennung erfolgte auf der Säule Optima delta-3 von Macherey Nagel, mit einer Länge von 30 m, einem Durchmesser von 0,32 mm und einer Schichtdicke von 1 µm. Als Trägergas diente Stickstoff. In Tabelle 6 sind die weiteren Parameter der gaschromatographischen Analysenmethode angegeben.

Tabelle 6 Parameter der gaschromatographischen Analysenmethode

Injektor	Injektionsvolumen: 0,5 µl; Splitverhältnis 1:50; Temperatur: 300 °C; Lineare Trägergasgeschwindigkeit: 15 m/s
Temperatur	Temperaturprofil: 80 °C für 1 min, mit 15 K/min auf 145 °C, 145 °C für 4 min, mit 30 K/min auf 245 °C, 245 °C für 1 min
Detektor	Temperatur: 250 °C

Die Anwendung der IL als Katalysator in einem 250 ml Rundkolben zeigt, dass der Katalysator ausreichend hohe katalytische Aktivität in der Größenordnung der Schwefelsäure erbringt. Hierbei gibt es kaum Unterschiede zwischen beiden ILs, so dass anzunehmen ist, dass das Hydrogensulfatproton der [MIMBS][HSO₄] funktional irrelevant ist und die katalytische Aktivität allein dem Sulfonatproton zuzuschreiben ist.

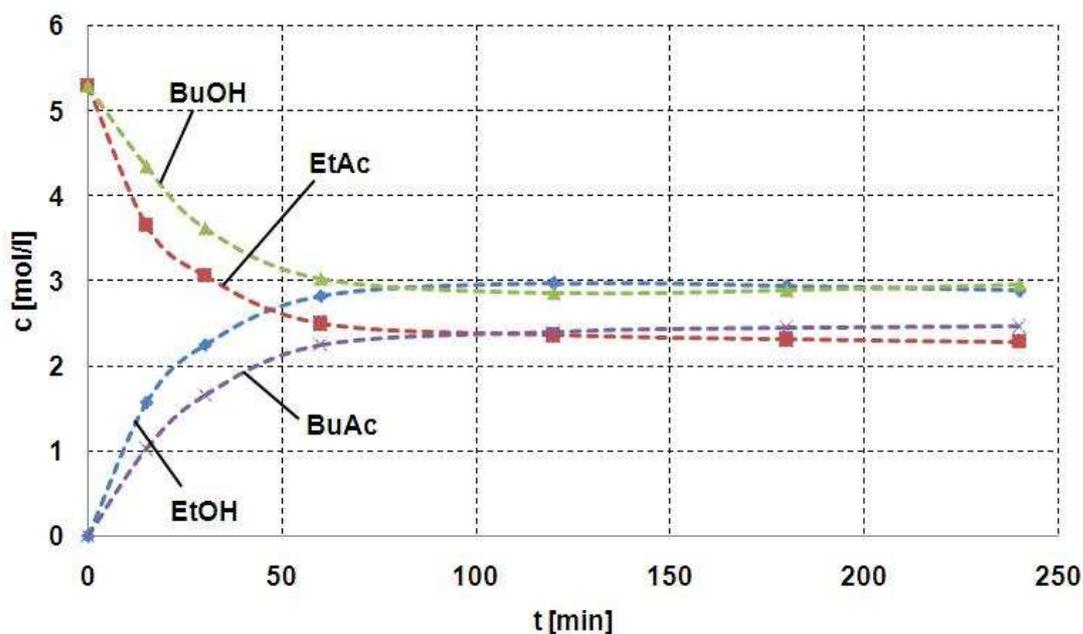


Abbildung 16 Konzentrationen der Reaktanden im Labormaßstab für [MIMBS][MeSO₃]

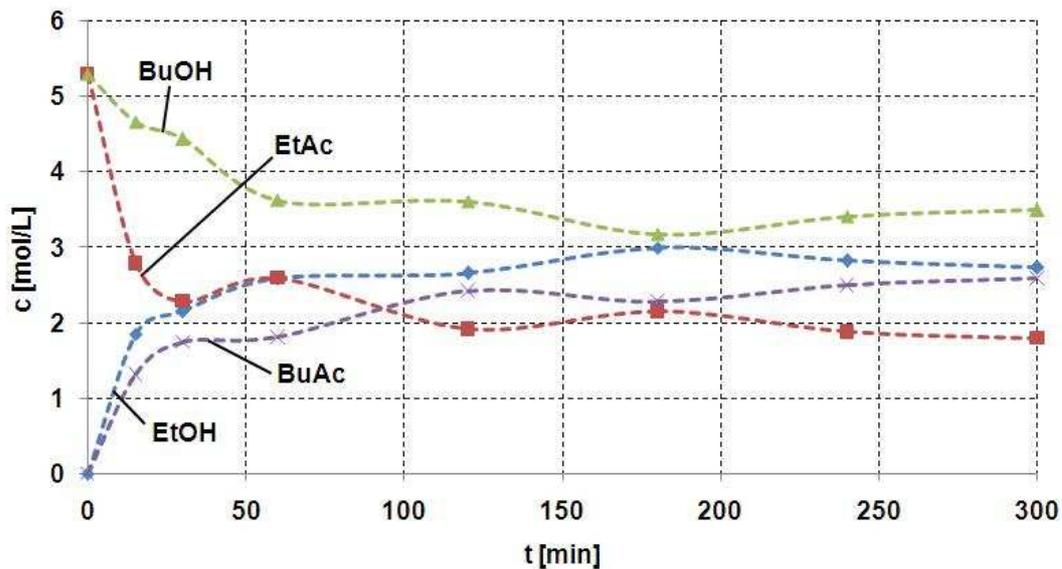


Abbildung 17 Konzentrationen der Reaktanden im Labormaßstab für [MIMBS][HSO₄]

Abbildung 18 zeigt die Aciditäten der Sumpf- und Kopfproben einstufiger Verdampfungsversuche der Reaktionsmischung der untersuchten Umesterung gemessen am Verbrauch der Titrationslösung Natronlauge. Die Titrationsergebnisse zeigen, dass die Aciditäten für beide Katalysatoren wie zu erwarten im Sumpf höher sind als in der Blindprobe. Die Destillatprobe des schwefelsäurehaltigen Ansatzes weist eine höhere Acidität als die Destillatprobe der Blindprobe auf, was darauf schließen lässt, dass Schwefelsäure in die Dampfphase übergeht. Dies ist bei entsprechender Probe mit dem IL-Katalysator nicht zu beobachten.

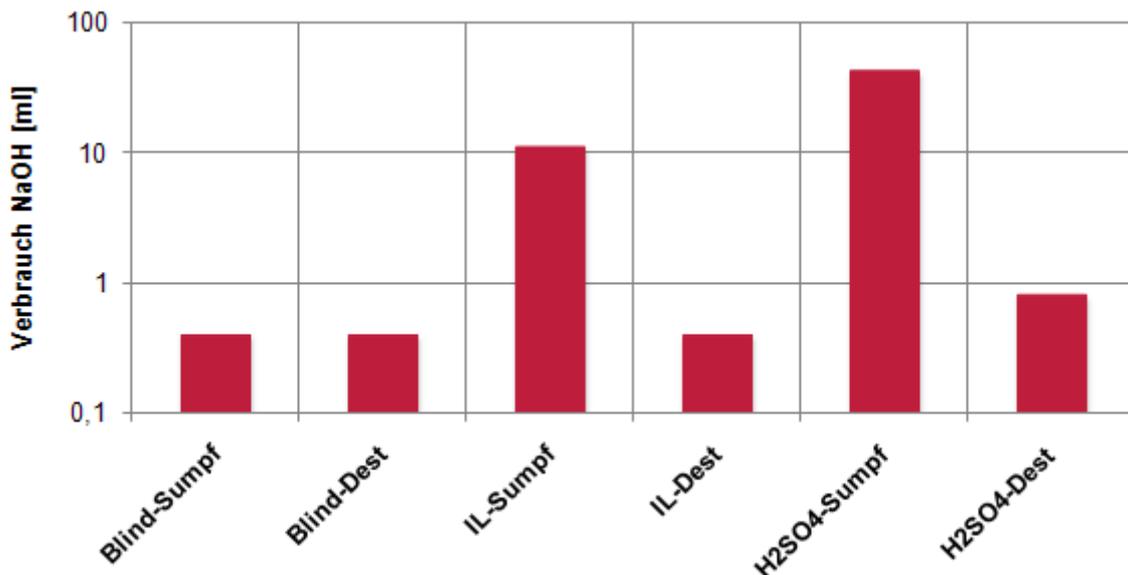


Abbildung 18 Aciditäten von Sumpf- und Destillatproben einstufiger Destillationen des Reaktionssystemen mit unterschiedlichen Katalysatoren

5 Reaktionstechnische Untersuchungen im Miniplantreaktor

Hierzu diente eine scale-up fähige Miniplantanlage, bestehend aus einem Brüdenabscheider und einem außen anliegendem Naturumlaufverdampfer, siehe Abbildung 19. Die Anlage hat einen Zulauf, einen Sumpf- und einen Destillataustrag. Abhängig vom Füllstand ergibt sich ein flüssiges Reaktionsvolumen von ca. 3 L. Die Apparatur ist thermalölbeheizt und am Sumpf- sowie Destillataustrag wassergekühlt. Das Verdampferrohr wird mit 110 °C und der Brüdenabscheider mit 79 °C beheizt. Durch die Verdampfung im Naturumlaufverdampfer kommt es zu einem Umlaufstrom, der für den Wärmeeintrag und eine gute Durchmischung sorgt. Der Umlaufstrom wird mittels Coriolis-Durchflussmesser bestimmt. Daraus kann das Durchmischungsverhalten wie auch die Wärmeübertragung im Verdampfer bewertet werden. Das Verdampferrohr ist aus Edelstahl 1.4571 mit der Geometrie 25 x 2 x 800 mm. Der Apparat hat damit eine auf die Außenseite des Rohres bezogene Wärmeübertragungsfläche von $A = 0,0628 \text{ m}^2$ sowie eine freie Querschnittsfläche von $A_q = 0,000346 \text{ m}^2$. Die Miniplantversuche wurden sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich mit jeweils frischer und rezyklierter ionischer Flüssigkeit als Katalysator durchgeführt.



Abbildung 19 verwendeter Miniplantreaktor

5.1 Betriebsverhalten des Miniplantreaktors

Das technische Verhalten des Reaktors wurde bei verschiedenen Beheizungstemperaturen des Verdampferrohres untersucht. Die untere Temperaturgrenze des untersuchten Bereiches bildet die Temperatur, bei der der Umlaufstrom im Naturumlaufverdampfer zusammenbricht. Die obere Temperaturgrenze ist auf 120 °C festgelegt worden, ein Wert, bis zu dem die IL erwiesenermaßen über mindestens 1000 Betriebsstunden stabil bleibt. Abbildung 24 sowie Tabelle 7 und Tabelle 8 zeigen den Umlaufstrom bzw. die Umlaufgeschwindigkeit sowie die Wärmestromdichte in Abhängigkeit von der Beheizungstemperatur, i.e. der Zulaufstemperatur des Heizmediums zum Verdampfer. Der Reaktorinhalt von 3,5 L wird bei einem Umlaufstrom von 280 L/h demzufolge 80 mal pro Stunde durch das Verdampferrohr gefördert, was im guten Vermischungsverhalten des Reaktors resultiert.

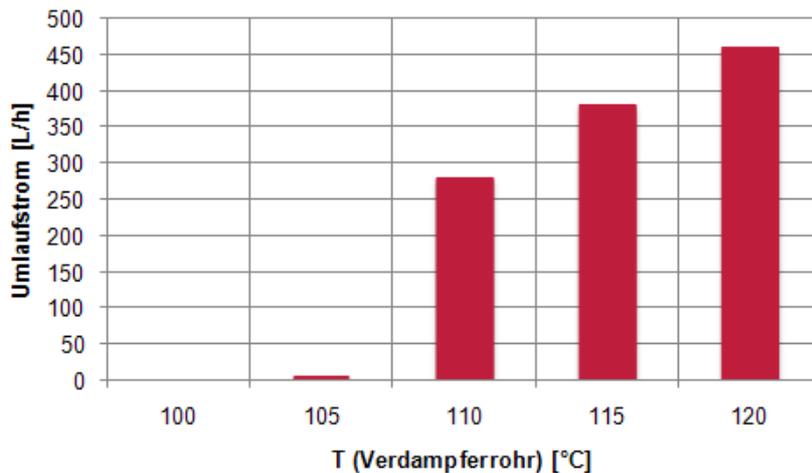


Abbildung 20 Umlaufstrom in Abhängigkeit von der Zulaufstemperatur des Heizmediums

Tabelle 7 Umlaufgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Beheizungstemperatur

T (Verdampferrohr) [°C]	Umlaufgeschwindigkeit [m/s]
110	0,224
115	0,304
120	0,368

Die Bestimmung der Wärmestromdichte erfolgte über die Bestimmung des Massenstroms und der Zusammensetzung des Destillatstroms. Hieraus wurde die für dessen Verdampfung notwendige Verdampfungsenthalpie berechnet. Die Wärmestromdichte entspricht dann dem Quotienten aus dem zur Verdampfung des

Destillatstromes erforderlichen Wärmestrom und der äußeren Fläche des Verdampferrohres.

Tabelle 8 Wärmestromdichte im Verdampferrohr in Abhängigkeit von der Beheizungstemperatur

T (Verdampferrohr) [°C]	Wärmestromdichte [W/m ²]
110	999
115	2653
120	4672

5.2 Batchversuche in der Miniplant

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen jeweils für den Sumpf und das Destillat den Reaktionsverlauf der bereits im Labormaßstab untersuchten Umesterung im Miniplantmaßstab. Die Katalysatorkonzentration beträgt hier 2,5 mol % bezogen auf die Stoffmenge der beiden Edukte und die Reaktion wurde bei Atmosphärendruck durchgeführt. Das Verdampferrohr wurde mit 110 °C und der Brüdenabscheider bei 79 °C beheizt, so dass die Versuche im Siedezustand gefahren wurden. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass es vorteilhaft ist, die Reaktion bei möglichst hohen Temperaturen ablaufen zu lassen ^[1].

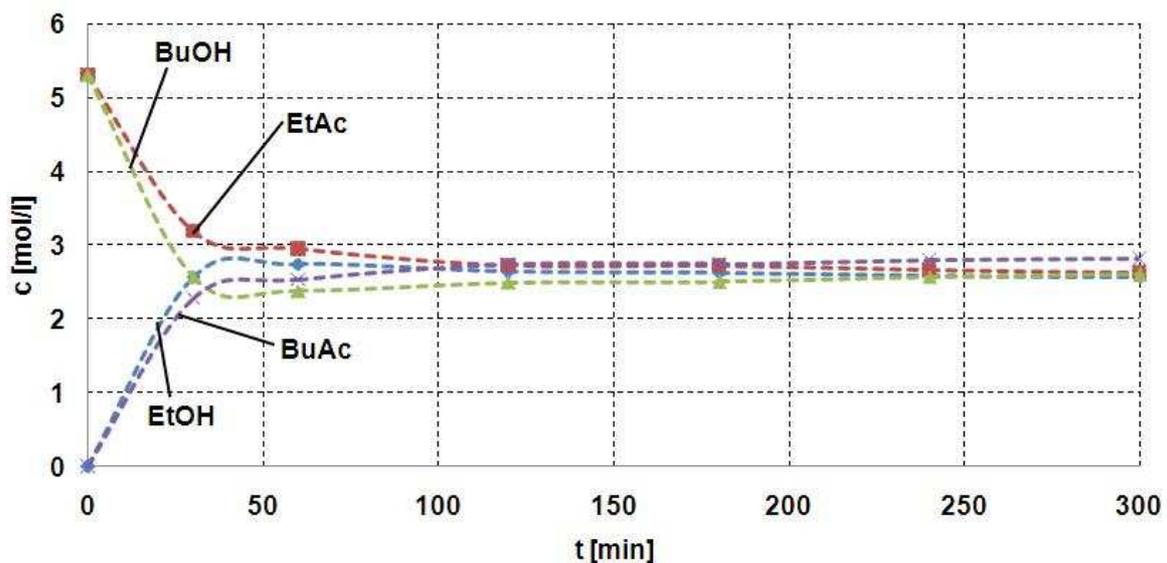


Abbildung 21 Konzentrationen der Reaktanden im Sumpf der Miniplantanlage

Die Durchführung der Umesterung in der scale-up fähigen Miniplantanlage verläuft schneller als mit gleicher Katalysatorkonzentration im Labormaßstab. Entscheidend hierfür ist vor allem die deutlich bessere Durchmischung des Systems, die insbesondere bei einer schlechten Mischbarkeit des Katalysators von erheblicher Bedeutung ist. Ferner liegt die Reaktionstemperatur 10 – 20 K über der Temperatur im Labormaßstab.

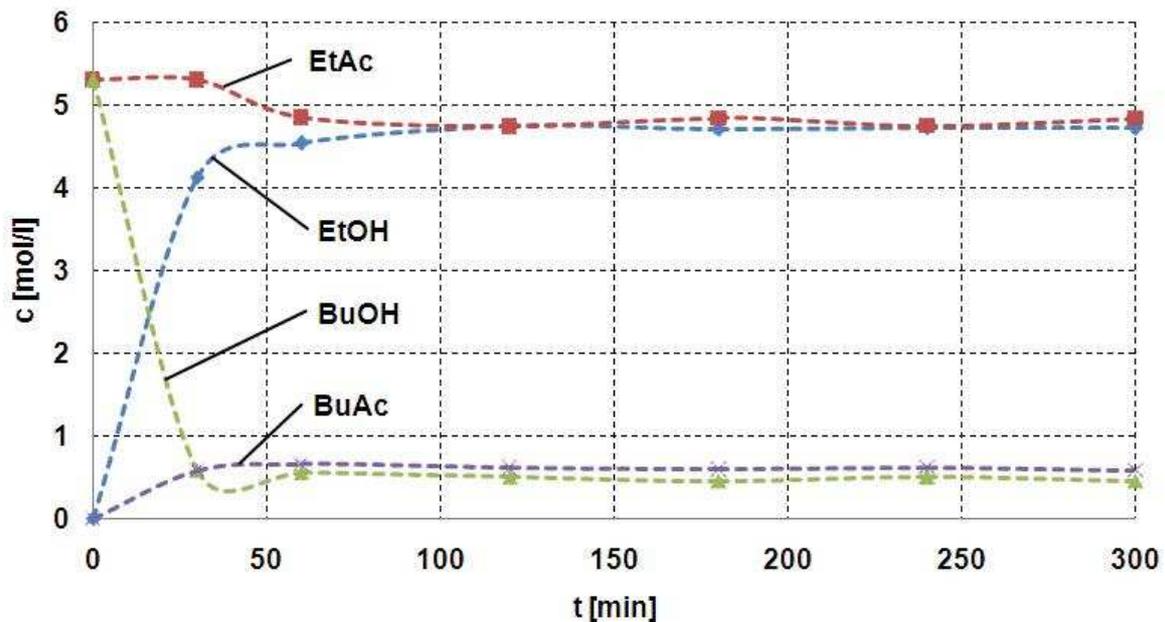


Abbildung 22 Konzentrationen der Reaktanden im Destillat der Miniplantanlage

5.3 Katalysatorvergleich

Gegenüber dem Stand zu Projektbeginn konnten erheblich leistungsfähigere Katalysatoren gefunden werden. Durch die Funktionalisierung der IL wird die katalytische Leistung der Schwefelsäure erreicht, obwohl diese weniger acide sind als die erste Protolysestufe der Schwefelsäure. Zudem sind keine halogenhaltigen ILs für hohe katalytische Leistungen nötig.

Die Durchmischung des Systems ist von erheblicher Bedeutung. Die Produktbildungsrate in der Miniplantanlage ist insbesondere in der ersten Stunde deutlich größer als im Labormaßstab. Bei einem Umlaufstrom von 60 L/h und einem Holdup von 3 L in der Anlage wird eine Umlauffrequenz von 20 h^{-1} realisiert.

Abbildung 23 zeigt die Bildungskurven des Produktes Butylacetat für Umesterungen mit verschiedenen Katalysatoren. Hierbei ist zu sehen, dass die Katalysatoren $[\text{MIMBS}][\text{MeSO}_3]$ und $[\text{MIMBS}][\text{HSO}_4]$ deutlich leistungsfähiger sind als

[EMIM][HSO₄], dem Katalysator zu Projektbeginn. Zudem werden die IL-Katalysatoren mit der Schwefelsäure verglichen, die als Maßstab dient. Es ist zu erkennen, dass die katalytischen Leistungen der Schwefelsäure erreicht werden. Zudem geht aus dem Diagramm hervor, dass der IL-Katalysator leistungsfähiger ist, wenn er im technischen Reaktor eingesetzt wird, da die Löslichkeitsprobleme im Rundkolben einflussreicher sind.

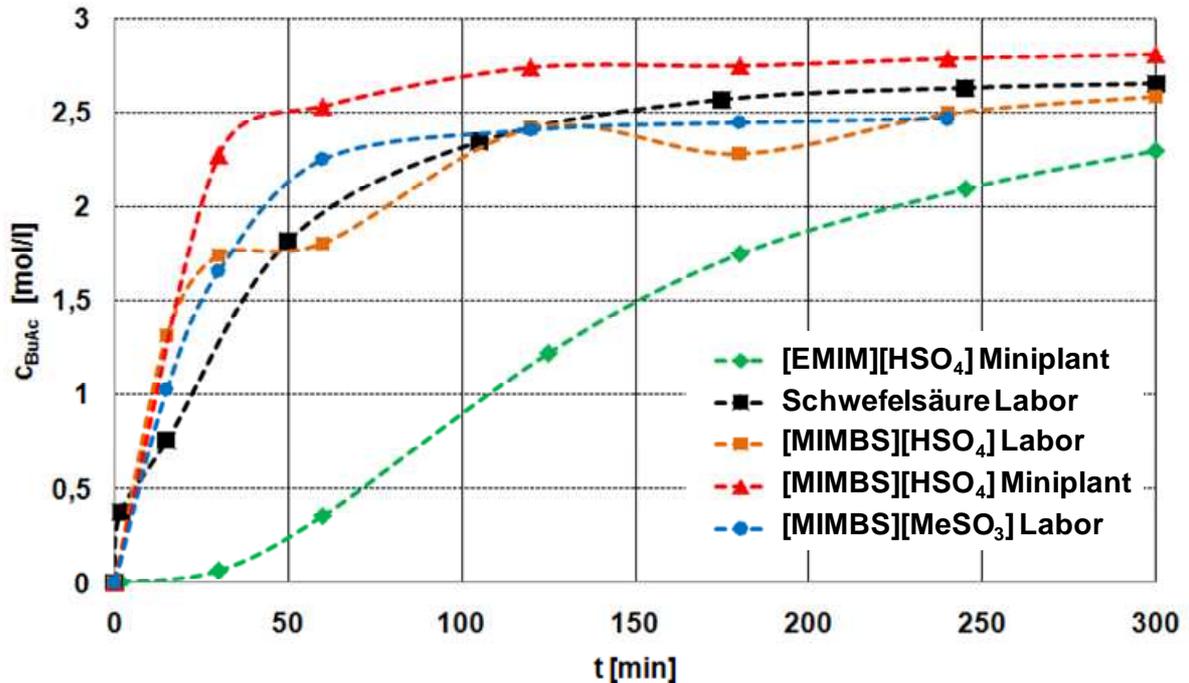


Abbildung 23 Katalysatorvergleich

5.4 Kontinuierlicher Betrieb in der Miniplant mit frischer IL

Die Reaktion wurde nach den erfolgreich durchgeführten Batchversuchen kontinuierlich in der Miniplant gefahren. Bei einem Gesamtvolumenstrom von 2,3 L/h und einem Stoffmengenverhältnis von Ethylacetat zu Butanol von 1,75 zu 1 hat sich ein stationärer Zustand eingestellt. Die Feedströme der Edukte betragen dabei $\dot{m}_{BuOH} = 0,65 \text{ kg/h}$ und $\dot{m}_{EtAc} = 1,35 \text{ kg/h}$. Hierbei wurde zunächst die Reaktion im Batchmodus bis zur Gleichgewichtseinstellung und anschließend in kontinuierlicher Weise gefahren. Die Edukte wurden über jeweils einen eigenen Zulauf eingespeist und in der Apparatur vermischt. Der Katalysator wurde dem Edukt Butanolzugemischt. Die Zulaufströme wurden mit Waagen kontrolliert. Abbildung 24 und Abbildung 25 zeigen die Konzentrationsverläufe von Sumpf- und Kopfprodukt. Mit der sulfonsäurebasierten [BIMBS][HSO₄] konnte eine mittlere Verweilzeit von 1,3 Stunden realisiert werden. Zu Beginn des Projektes waren mit der IL [EMIM][HSO₄] noch 2,7 Stunden mittlere Verweilzeit nötig.

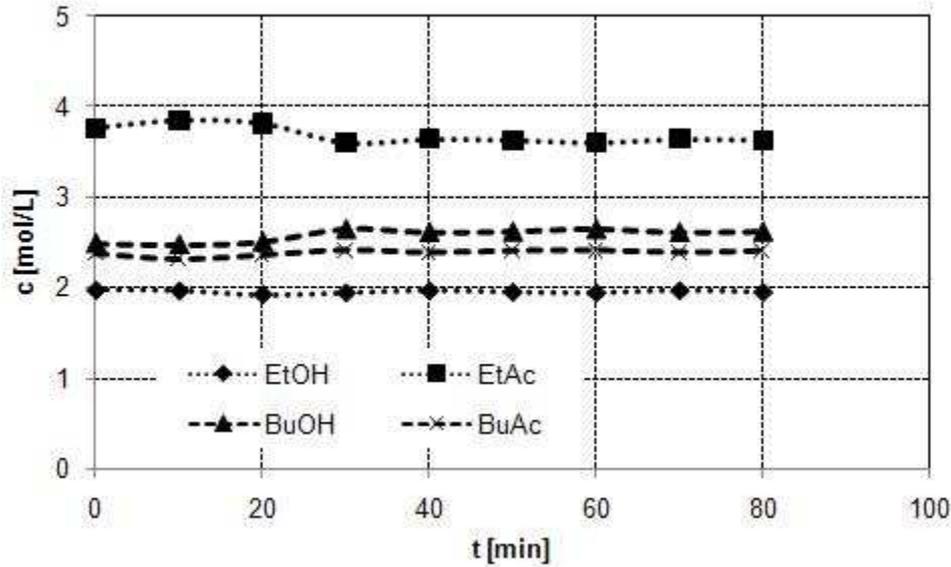


Abbildung 24 Konzentrationen der Reaktanden im Sumpf bei kontinuierlicher Fahrweise der Miniplantanlage

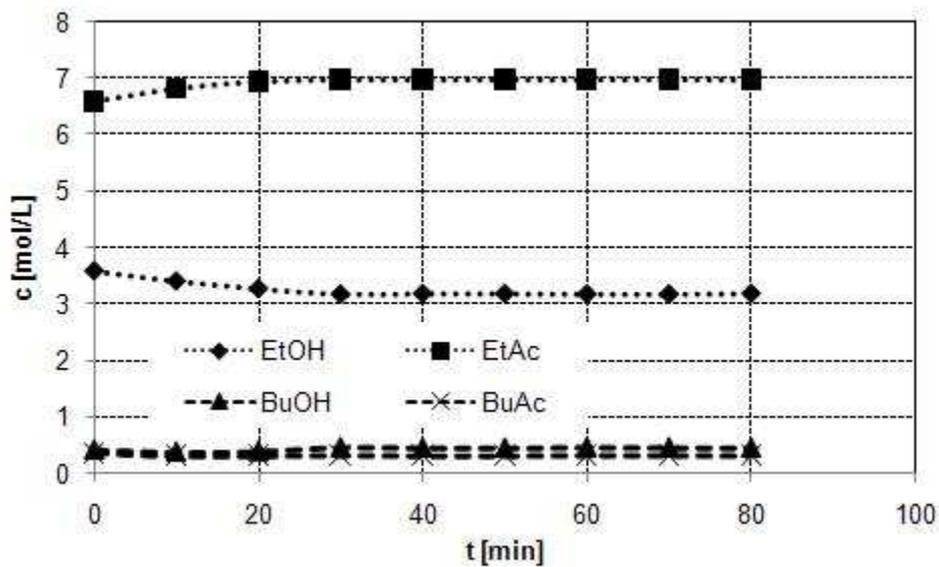


Abbildung 25 Konzentrationen der Reaktanden im Destillat bei kontinuierlicher Fahrweise der Miniplantanlage

5.5 Katalysatorrecycling

Neben der Erhöhung der katalytischen Leistung stand vor allem die Untersuchung der Rezyklierfähigkeit der Katalysator-IL im Vordergrund der Untersuchungen. Hierfür wurden mit demselben Katalysator mehrere Umesterungsreaktionen in der Miniplantanlage gefahren. Die Rezyklierung erfolgte mittels Verdampfen der

Reaktanden bei 110 °C für 5 Stunden im Rotationskolben bei einem Druck von $p_{\text{abs}} = 100$ mbar. Hierbei wurden etwa 95 % des Volumens der Reaktionsmischung verdampft. Der Rest verblieb im Katalysator, um diesen fließfähiger zu machen und die Wiedereinmischung in den nächsten Reaktionsversuch zu erleichtern. Die wesentliche potentielle Beeinträchtigung der Reaktivität der IL nach Rezyklierung ist durch die thermische Belastung bei der destillativen Rückgewinnung zu erwarten. Um bei sechs Recyclingversuchen eine höhere Anzahl an thermischen Belastungszyklen zu erreichen, wurde die IL eine entsprechende Zeit auf 100 °C erwärmt und dabei je Recyclingdurchlauf fünf Stunden gehalten. Daraus resultierte eine akkumulierte Wärmebelastung entsprechend 50 Wiederverwendungszyklen.

Abbildung 26 zeigt Produktbildungskurven von Batchexperimenten der Umesterung nach unterschiedlicher Anzahl an Recyclingzyklen im Vergleich mit Schwefelsäure als Katalysator. Die Versuchsparemeter sämtlicher Miniplantversuche sind identisch und in Kapitel 3.2 beschrieben.

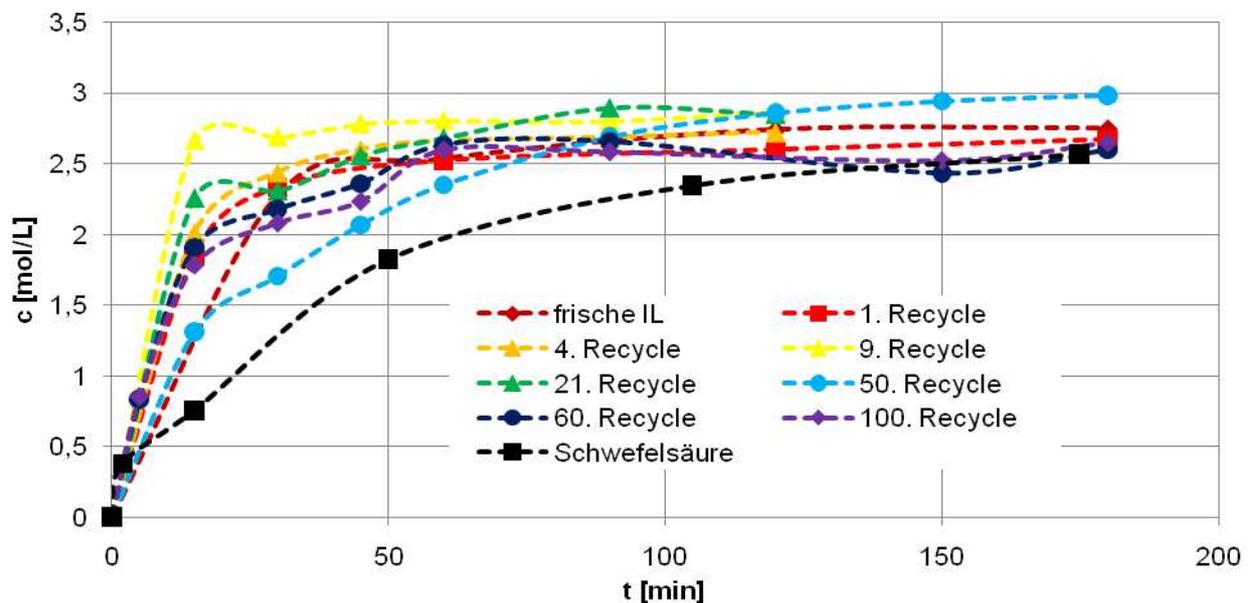


Abbildung 26 Reaktionsverlauf für Butylacetat bei mehrfachem Katalysatorrecycling von [BIMBS][HSO₄] bzw. nach äquivalenter thermischer Beanspruchung, 100 Zyklen entsprechen hier 1000 Betriebsstunden.

Hierbei zeigt sich, dass [MIMBS][HSO₄] auch nach 50 Zyklen noch katalytisch aktiver als Schwefelsäure ist. Der Aktivitätssprung von der 4. zum 9. Rezyklierstufe ist der Tatsache geschuldet, dass ab diesem Schritt der Katalysator in Butanol vorgemischt und vorgewärmt in den Reaktor gegeben wurde.

Abbildung 27 und Abbildung 28 zeigen die Konzentrationsverläufe der kontinuierlichen Fahrweise der Reaktion mit rezyklierte IL. Wie schon bei den kontinuierlichen Versuchen mit frischer IL wurde die Reaktion zunächst im Batchmodus betrieben bis das Gleichgewicht erreicht wurde. Die rezyklierte IL ist insgesamt 250 Stunden

thermisch belastet worden und zeigt anschließend eine mit der frischen IL vergleichbare katalytische Leistung. Die thermische Belastung ergibt sich aus der kumulierten Betriebsdauer in Reaktion und Rückgewinnung sowie der Lagerung für einen definierten Zeitraum bei 100 °C. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die strukturell ähnliche [MIMBS][HSO₄] diese Temperaturen bereits 1000 Betriebsstunden ohne nennenswerten Leistungsverlust ausgehalten hat.

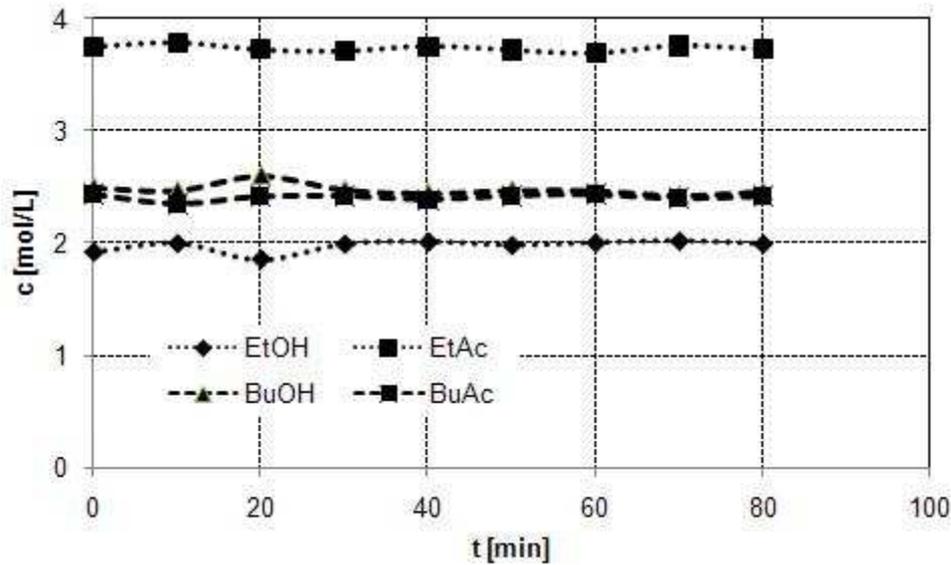


Abbildung 27 Konzentrationen der Reaktanden im Sumpf bei kontinuierlicher Fahrweise der Miniplantanlage mit rezyklierter IL.

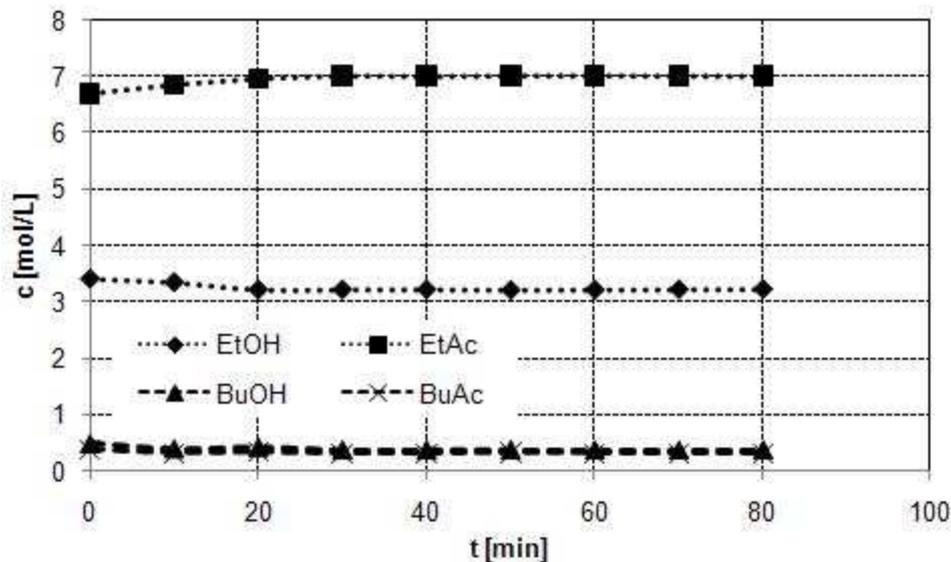


Abbildung 28 Konzentrationen der Reaktanden im Destillat bei kontinuierlicher Fahrweise der Miniplantanlage mit rezyklierter IL.

Zur Bestimmung der Verweilzeit des Katalysators unter technischen Recyclingbedingungen wurde die Reaktionsmischung in einem Metallfallfilmverdampfer bei $T = 80\text{ °C}$ und $p = 40\text{ mb}$ areingedampft. Dabei wurde eine Lösung aus 320 g MIMBS- HSO_4 in 4,2kg Reaktionsmischung verwendet. Diese Reaktionsmischung wies eine Katalysatorkonzentration von 2,5 mol % auf, was Reaktionsbedingungen entspricht. Anschließend wurde die zugegebene Menge an Reaktionsmischung mittels Verdampfen entfernt und die dafür notwendige Zeit bestimmt. Abbildung 29 zeigt, dass nach ca. 45 Minuten der Katalysator wiedergewonnen ist. Der Katalysator wird dabei nicht bis zur vollständigen Reinheit wiedergewonnen, da dies den energetischen Aufwand stark erhöhen und die erneute Vermischung im Reaktionssystem erschweren würde.

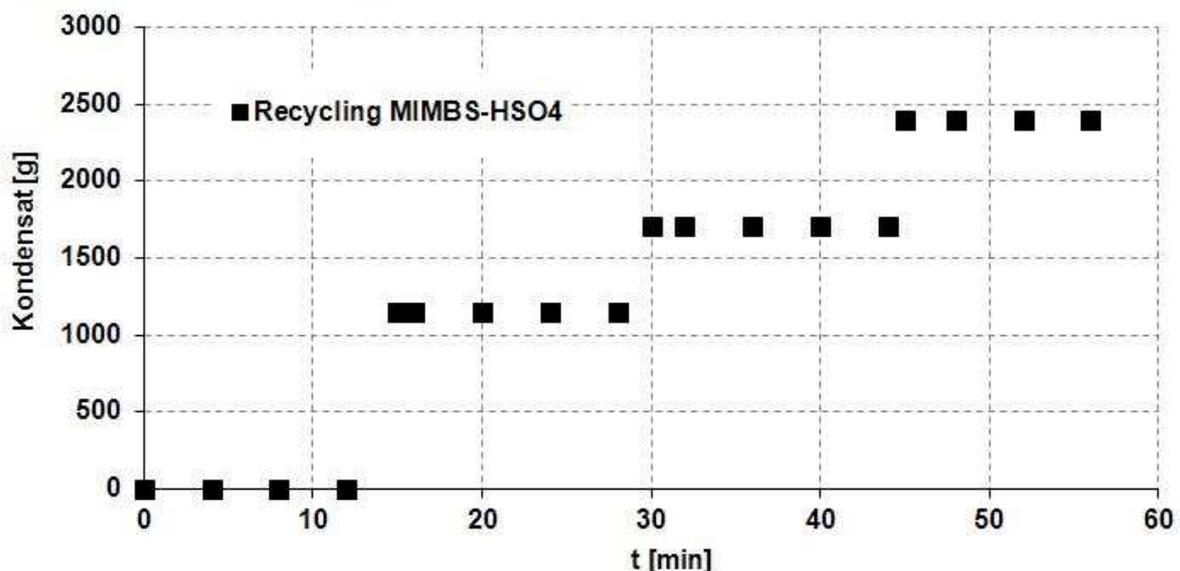


Abbildung 29 Kondensatmenge bei der Rezyklierung des Katalysators im Fallfilmverdampfer. Nach 45 Minuten wird die zugegebene Menge von 2,4 kg Reaktionsmischung erreicht.

6 Reaktivrektifikationsversuche im Labormaßstab

Basierend auf den Befunden, dass in der einstufigen Verdampfung in der Miniplantanlage keine für die industrielle Anwendung zufriedenstellende Stofftrennung möglich ist, wurden im Labormaßstab erste Reaktivrektifikationsversuche durchgeführt. Dazu diente eine veränderbare Rektifikationskolonne mit 30 mm Durchmesser und einer Füllung aus Raschigringen mit den Ausmaßen 3 x 3 mm. Die Modellreaktion konnte darin kontinuierlich durchgeführt werden. Abbildung 30 zeigt die Massenströme und schematisch den Aufbau. Dabei wurde im Sumpf der Kolonne eine Anreicherung des Produktes Butylacetat auf 70 % Molanteil festgestellt. Dieser Wert liegt jenseits des

thermodynamischen Gleichgewichtes der Umesterung und ist besser als die in der Miniplantanlage realisierten Werte. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 0,6 L/h. Da die IL nicht in die Gasphase übergeht, kann die Reaktion nur in der Flüssigphase stattfinden. Das Reaktionsvolumen entspricht höchstens dem Flüssigkeitsvolumen, das 0,45 L beträgt. Daraus ergibt sich eine mittlere Verweilzeit von 0,75 Stunden. Die Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen jeweils das örtliche und das zeitliche Konzentrationsprofil in der Kolonne. Man erkennt in Abbildung 32, dass nach 250 Minuten noch kein stationärer Betriebszustand erreicht wurde und auch noch höhere Butylacetatkonzentrationen erreichbar scheinen.

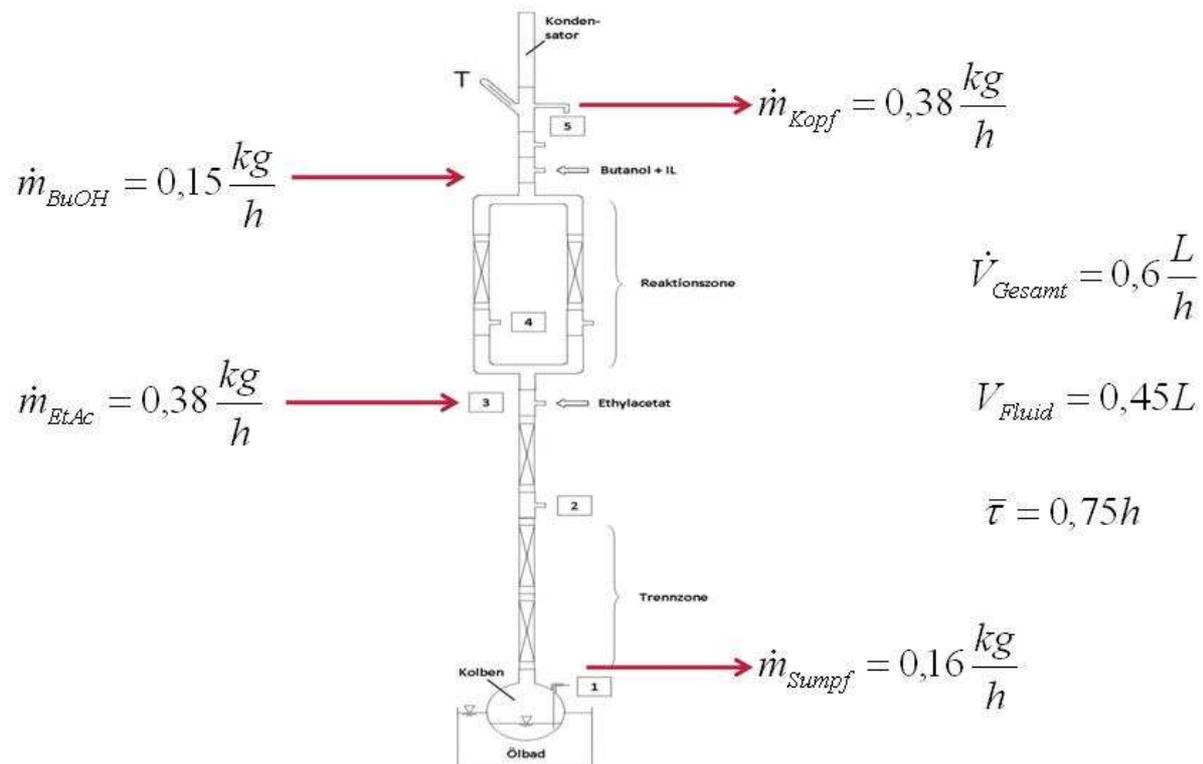


Abbildung 30 Kontinuierliche Reaktivrektifikation im Labormaßstab; Kolonnendurchmesser: 30 mm

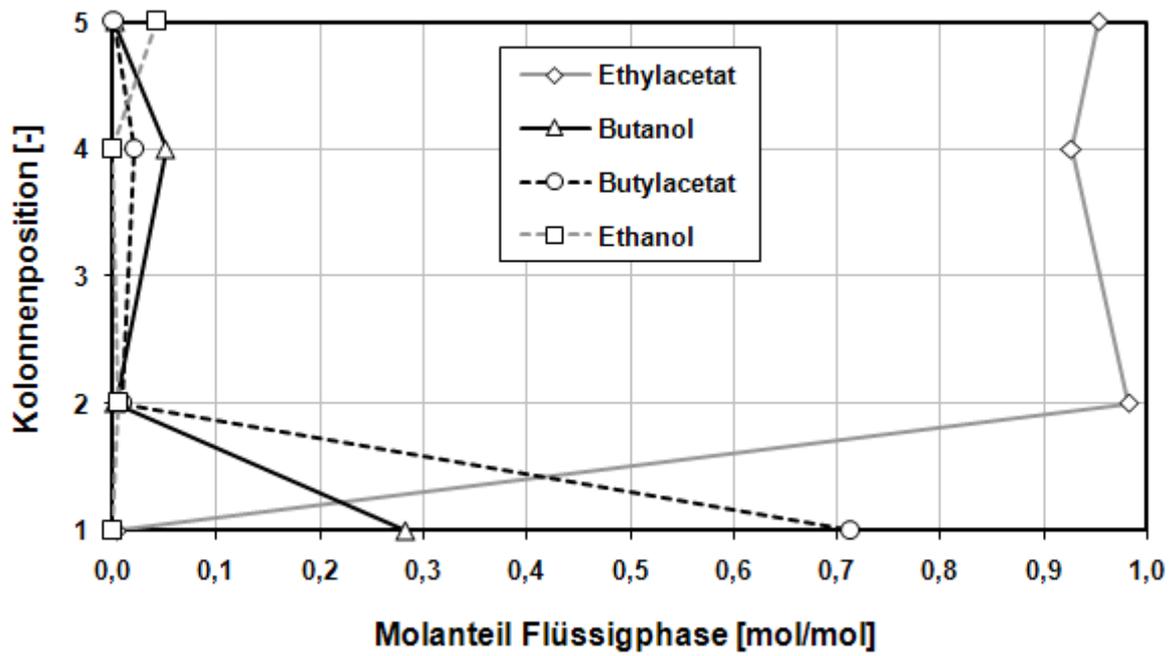


Abbildung 31 Örtliche Konzentrationsprofile der Reaktanden während der Reaktivrektifikation

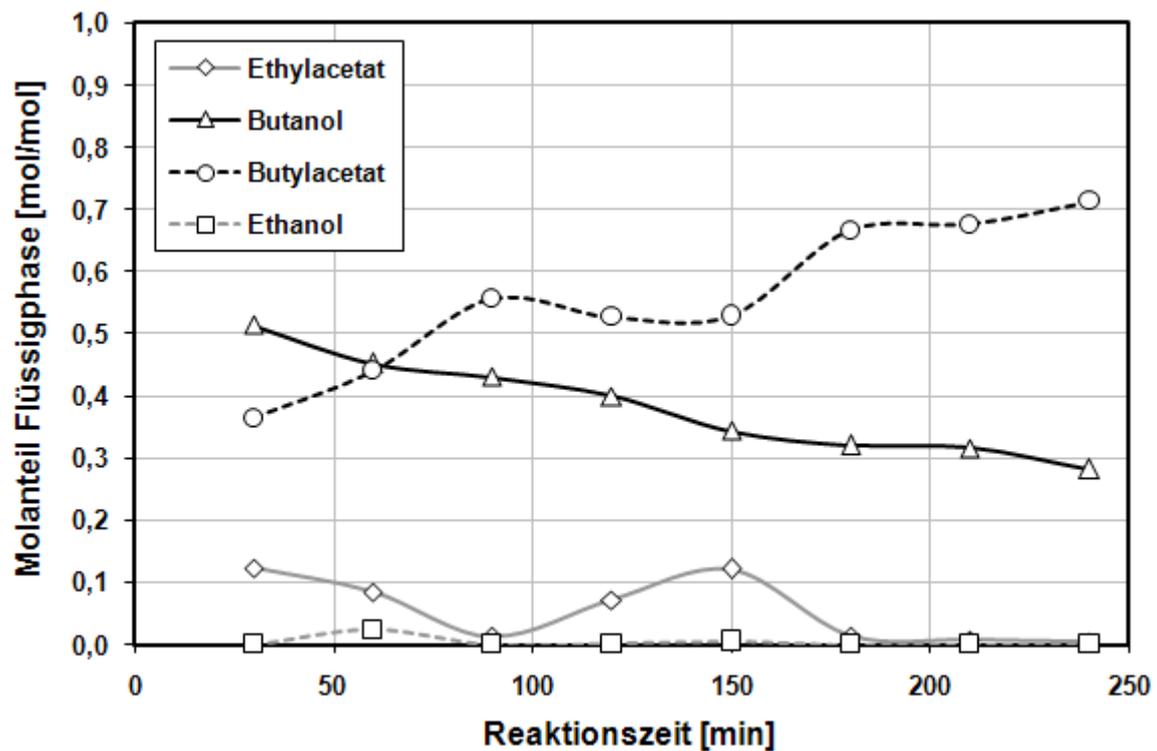


Abbildung 32 Zeitliche Konzentrationsverläufe der Reaktanden in der Reaktivrektifikation

7 Umweltbewertung

In Kooperation mit der Firma ifu Hamburg GmbH wurden mit den Softwaretools UMBERTO® und SABENTO® Umweltbewertungen vorgenommen. Dies geschah durch Erstellen von Petrinetzen für das Alt- und das Neuverfahren nach aktuellem Forschungs- und Wissensstand. Die Bilanzgrenzen umfassen die Reaktion sowie die Bereitstellung und Entsorgung des Katalysators, siehe Abbildung 29. Es wurden die in den Miniplantversuchen realisierten Kapazitäten betrachtet. Die Ergebnisse sind auf andere Produktionsvolumina übertragbar. Anschließend wurden Stoffe, Stoffströme, Energieströme und Stoffbewertungen eingepflegt und mit der Methode Ecoindicator99 und dem assistentengestützten SABENTO® Modell Bewertungszahlen ermittelt. Die Stoffeigenschaften entstammen der Datenbank Ecoindicator V 2.1. Unbekannte Stoffe wurden über ihren Synthesebaum charakterisiert. Für den IL-Katalysator wurden zum Zeitpunkt der Bewertung 20 mögliche Verwendungszyklen angenommen. Die Bewertungszahlen liegen für beide Verfahren in derselben Größenordnung und weisen die Prozesse nach aktuellem Stand der Dinge als ähnlich umweltbelastend aus, siehe Tabelle 9. Der IL-katalysierte Prozess ist etwas energieintensiver, spart jedoch Abfall ein. Der Energiebedarf in der IL-Rückgewinnung könnte dabei in technischen Prozessen durch eine Wärmeintegration gesenkt werden.

Tabelle 9 Bewertungskennzahlen der beiden Prozesse

	H₂SO₄ – Katalyse	IL – Katalyse
Bewertungszahl nach Ecoindicator99	16211	16235
Bewertungszahl nach SABENTO®	6,18	8,66
Abfallindex [kg/kg]	0,03	0,00018
Energieindex [kJ/kg]	1281	1607

Wird die CO₂-Erzeugung des IL katalysierten Prozesses pro Kilogramm Produkt in Abhängigkeit zu den Wiederverwendungszyklen des Katalysators bestimmt, so ist das Neuverfahren ab etwa 150 Recyclingzyklen vorteilhaft, siehe Abbildung 30. Hierfür ist ein Umsatz von mehr als 90 % nötig. Da die IL mindestens 1000 Betriebsstunden die katalytische Leistungsfähigkeit behält und die in den kontinuierlichen Versuchen ermittelte mittlere Verweilzeit 1,3 Stunden beträgt, ist es möglich, diese Anzahl an Verwendungszyklen zu erreichen.

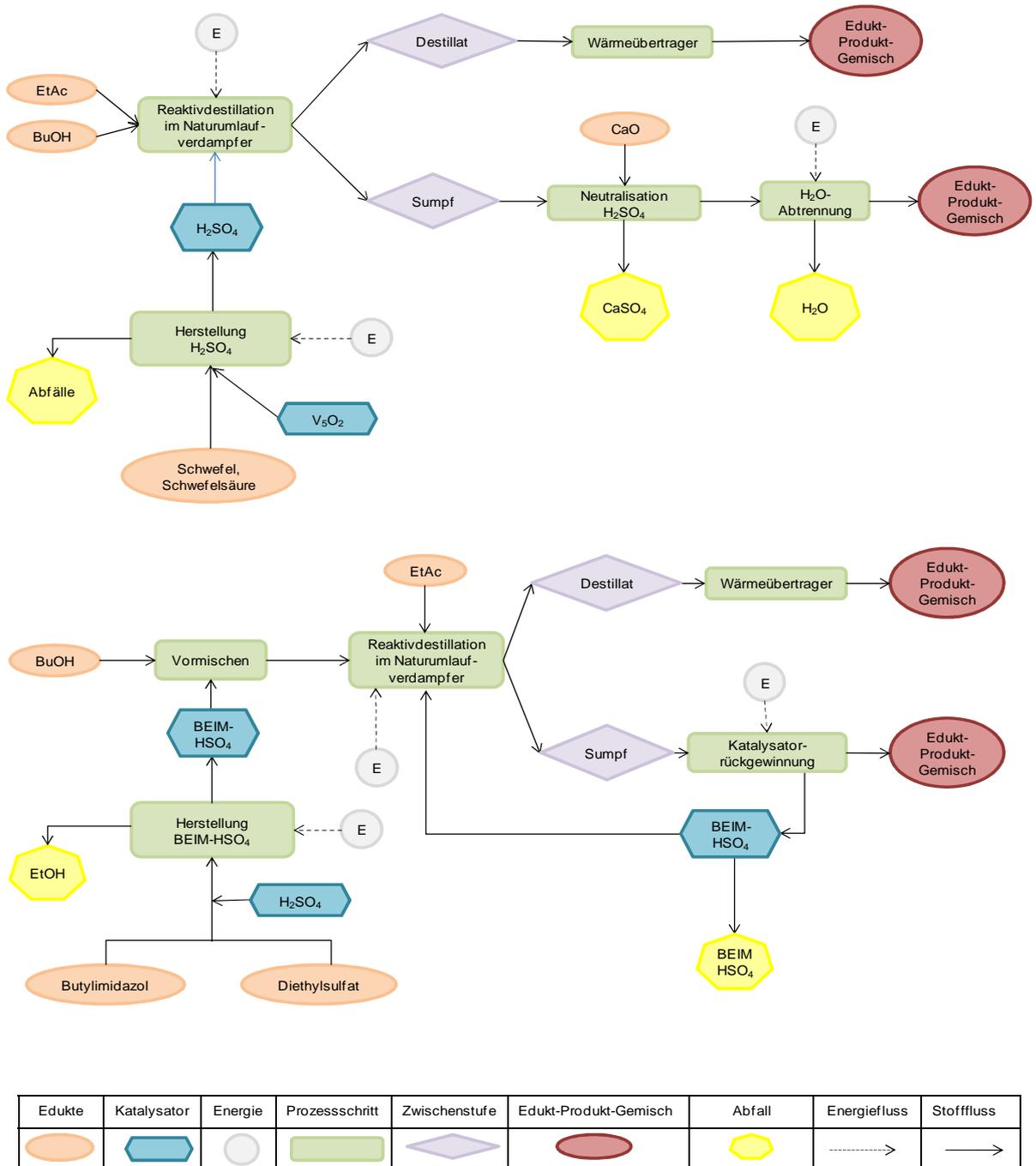


Abbildung 29 Stoffstromnetze des Altverfahrens (unten) und des IL-katalysierten Verfahrens (oben)

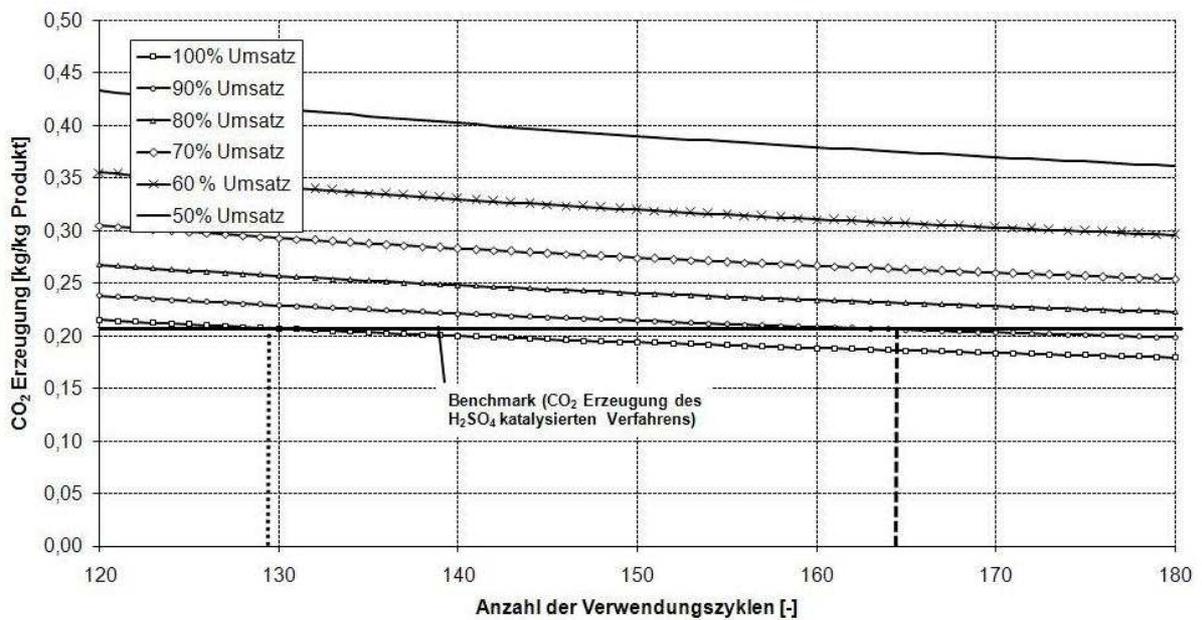
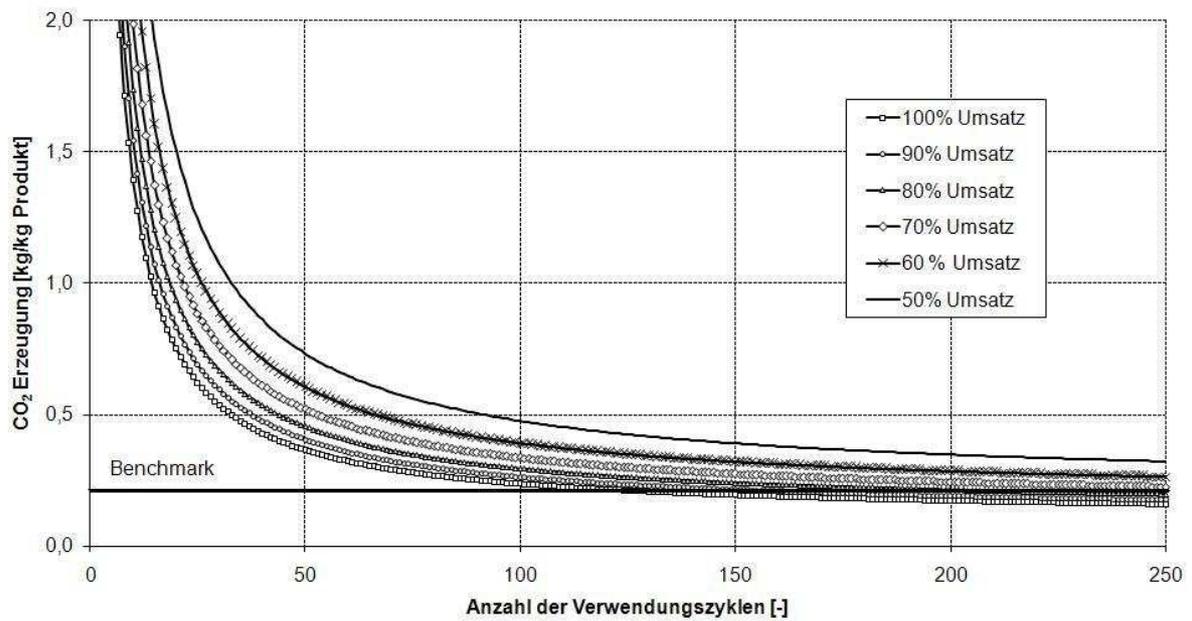


Abbildung 30 CO₂Erzeugung des Prozesses in Abhängigkeit zur Anzahl der Verwendungszyklen des Katalysators.

8 Wirtschaftliche Bewertung des Neuverfahrens

Zur wirtschaftlichen Betrachtung des Neuverfahrens wurden ein Modellprozess, siehe Abbildung 35 und Tabelle 10 bis Tabelle 14, angenommen. Basierend auf Daten, die von den Projektpartnern Merck KGaA und BMA AG zur Verfügung gestellt wurden, wurden die Herstellkosten für eine Tonne Butylacetat bestimmt. Hierfür wurden Kosten für Personal, die Abschreibung der Anlage über 20 Jahre, sowie die Kosten für Edukte, Katalysatoren und Energie zum Heizen, Kühlen und Pumpen berücksichtigt. Gemäß diesem Modell ergeben sich Herstellkosten von 1176 € pro Tonne Butylacetat, dessen Marktpreis bei 1400 – 1600 € pro Tonne liegt.

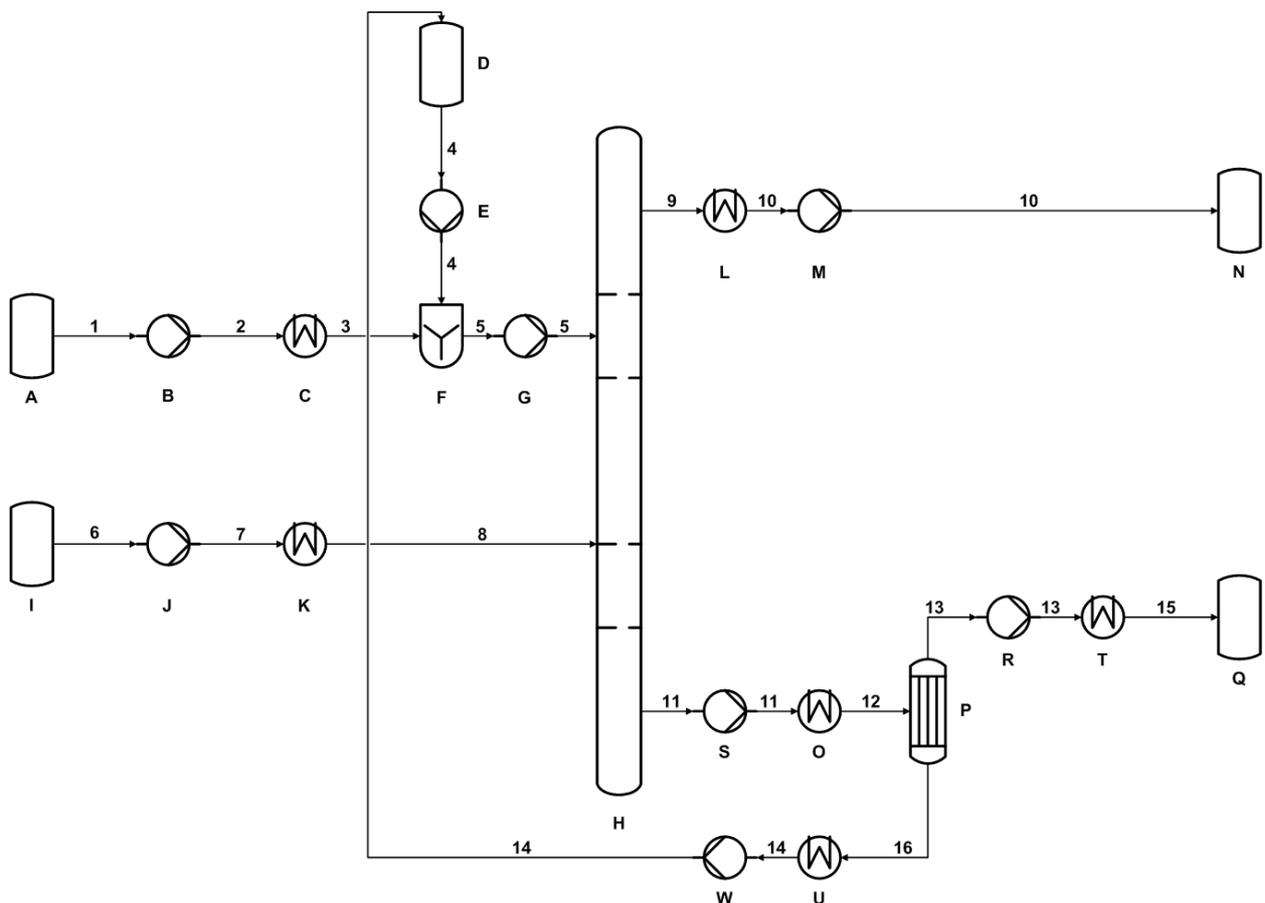


Abbildung 31 Modellverfahren für die wirtschaftliche Bewertung.

Tabelle 10 Eigenschaften der Stoffströme

Nr.	Stoff	\dot{m} [kg/h]	\dot{n} [mol/h]	\dot{V} [L/h]	T [°C]
1	Butanol	982,3	13257,5	1212,7	25
2	Butanol	982,3	13257,5	1212,7	25
3	Butanol	982,3	13257,5	1212,7	90
4	IL	209,4	662,8	200	25
	Butylacetat	176	1515	200	
5	IL	209,4	662,8	200	80
	Butylacetat	176	1515	200	
	Butanol	982,3	13257,5	1212,7	
6	Ethylacetat	1168,1	13257,5	1297,8	25
7	Ethylacetat	1168,1	13257,5	1297,8	25
8	Ethylacetat	1168,1	13257,5	1297,8	70
9	Ethanol	610,7	13257,5	778	70
10	Ethanol	610,7	13257,5	778	25
11	Butylacetat	1716	14227,5	1950	110
	IL	209,4	662,8	200	
12	Butylacetat	1716	14227,5	1950	130
	IL	209,4	662,8	200	
13	Butylacetat	1540	13257	1750	120
14	Butylacetat	176	1515	200	80
	IL	209,4	662,8	200	
15	Butylacetat	1540	13257	1750	25
16	Butylacetat	176	1515	200	120
	IL	209,4	662,8	200	

Tabelle 11 Eigenschaften der Behälter

NUMMER	Stoff	Größe [L]	Funktion
A	Butanol	14500	Eduktvorlage
D	Butylacetat / IL	480	Zwischenbehälter
F	Butylacetat / Butanol / IL	400	Mischbehälter
N	Ethanol	9300	Produktbehälter
I	Ethylacetat	15500	Eduktvorlage
Q	Butylacetat	21000	Produktbehälter

Tabelle 12 Eigenschaften der Pumpen

NUMMER	Stoff	T [°C]	Volumenstrom [L/h]
B	Butanol	25	1212
E	IL / Butylacetat	25	400
G	IL / Butylacetat / Butanol	80	1600
M	Ethanol	25	778
J	Ethylacetat	25	1297
S	Butylacetat / IL	110	2150
R	Butylacetat	25	1750
W	Butylacetat / IL	80	400

Tabelle 13 Eigenschaften der Wärmeübertrager

NUMMER	Stoff	Heizen/Kühlen	Temperaturdiff[K]	Leistung[kW]
C	Butanol	Heizen	+ 65	+ 57,12
L	Ethanol	Kühlen	- 45	- 25,22
K	Ethylacetat	Heizen	+ 45	+ 29,48
O	Butylacetat / IL	Heizen	+ 20	+ 24,39
T	Butylacetat	Kühlen	- 95	- 94,32
U	Butylacetat / IL	Kühlen	- 40	- 10,3

Tabelle 14 Wirtschaftliche Gesamtbewertung des Modellverfahrens

Position	Kosten [€/a]	Kosten [€/t] (Butylacetat)
Personal	1.170.000	11,70
Material	114.767.700	1.147,68
Katalysator	675.000	6,75
Energie	664.000	6,64
Anlagenkosten	775.000	7,75
SUMME	118.051.700	1180,52
Einsparung Anlagenkosten	- 211.836	2,12
Einsparung Wärmeintegration	- 106.000	1,06
Einsparung Energie	- 92.000	0,92

SUMME	117.641.864	1176,42
--------------	--------------------	----------------

9 Zusammenfassung

Es wurde der Einsatz aciderionischer Flüssigkeiten als homogener Katalysator in der Umesterung von Ethylacetat und Butanol zu Butylacetat und Ethanol untersucht. Dazu wurden diskontinuierliche Versuche in einem Laborrundkolben sowie einer Miniplant unter Siedebedingungen sowie kontinuierliche Versuche an derselben durchgeführt.

Es konnte ein für die säurekatalysierte Umesterung geeigneter Katalysator gefunden werden, der in seinen Leistungen der Schwefelsäure ähnlich ist. Neben dem Katalysator ist vor allem die effektive Durchmischung der Reaktionsmischung für die Produktbildungsrate wichtig. Die Löslichkeit des Katalysators in der Reaktionsmischung kann durch Variation der Alkylkette eingestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass der IL-Katalysator für mindestens 1000 Betriebsstunden wiederverwendbar ist. Die Prozesse weisen in etwa die gleiche Umweltbelastung auf, wobei es im IL katalysierten Prozess noch Optimierungspotential gibt. Ab etwa 150 Recyclingzyklen ist der Einsatz von IL-Katalysatoren ökologisch vorteilhaft. Die Wirtschaftlichkeitsbewertung zeigt auf, dass das Neuverfahren im Kontext eines industriellen Prozesses potentiell wirtschaftlich ist. Die Ziele des Projektes konnten erreicht werden. Über das Projekt hinaus wurden erste Schritte der Reaktivrektifikation unternommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden auf nationalen und internationalen Tagungen verschiedenen Fachcommunities vorgestellt. Drei Zeitschriftenartikel sind im Entstehen.

10 Ausblick

Das Konzept der säurekatalysierten Reaktionen kann auf andere Reaktionen übertragen werden. So wurden bereits Vortests zur Umesterung von Ethylacrylat und Butanol gemacht, wobei eine Polymerbildung festgestellt werden konnte.

Weitere Untersuchungen der Umesterung von Butanol mit Ethylacetat müssen sich mit der Verbesserung der Stofftrennung beschäftigen. Diese ist nur mit mehreren Trennstufen zu realisieren. Erste Ergebnisse legen eine Reaktivrektifikation nahe. An dieser Stelle muss die technische Realisierung des Einsatzes ionischer Flüssigkeiten als Homogenkatalysator in einem definierten Trennsegment der Kolonne erfolgen.

11 Kommunikation des Projektes

Während der Laufzeit des Projektes wurden vier Treffen der beteiligten Forschungsstellen mit den begleitenden Industrievertretern durchgeführt:

- 1. Projekttreffen am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Erlangen (29.10.2009)
- 2. Projekttreffen bei der Firma Merck, Darmstadt (21.05.2010)
- 3. Projekttreffen bei der Firma Evonik, Marl (03.12.2010)
- 4. Projekttreffen bei der Firma Braunschweigische Maschinenbauanstalt, Braunschweig (21.06.2011)

Desweiteren wurden folgende Fachbeiträge auf wissenschaftlichen Konferenzen geleistet:

J. C. Kuschnerow, M. Wesche, S. Scholl, *Introduction of ionic liquids as homogeneous catalyst for the transesterification – an eco balance analysis*, Poster, EUCHEM 2010 - Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Bamberg, 14. – 19. März **2010**

J. C. Kuschnerow, K. Titze-Frech, P. Wasserscheid, S. Scholl, *Untersuchungen der homogen katalysierten Umesterung in einem scale-up fähigen Miniplant – Naturumlauferdampfer*, Poster, Jahrestreffen der ProcessNet Fachausschüsse Extraktion, Fluidverfahrenstechnik, Mehrphasenströmungen und Phytoextrakte – Produkte und Prozesse, Fulda, 3. – 4. März**2011**

J. C. Kuschnerow, K. Titze-Frech, P. Wasserscheid, S. Scholl, *Application of Ionic Liquids as homogeneous catalyst for the transesterification in miniplant scale*, Poster, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar, 16. – 18. März**2011**

K. Titze-Frech, J. C. Kuschnerow, P. Schulz, S. Scholl, P. Wasserscheid, *Transesterification in novel Brønsted acidic ionic liquids for biofuel production*, Poster, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker und Jahrestreffen Reaktionstechnik, Weimar, 16. – 18. März**2011**

K. Titze-Frech, J. C. Kuschnerow, P. S. Schulz, S. Scholl, P. Wasserscheid, *Transesterification reactions using novel Brønsted acidic ionic liquids*, Poster, Jung Chemiker Forum - Frühjahrssymposium, Erlangen **2011**

L. Grundemann, J. C. Kuschnerow, T. Brinkmann, S. Scholl, *Application of ecological evaluation methods in early chemical process development*, Vortrag, 18th CIRP Conference on Life Cycle Engineering, Braunschweig, 2. – 4. Mai**2011**

L. Grundemann, J. Kuschnerow, T. Brinkmann, S. Scholl, *Using ecological assessment during the conceptual design phase of chemical processes – a case study*, in: Hesselbach, J., Herrmann, C. (Hrsg.): *Glocalized Solutions for Sustainability in Manufacturing*, Proceedings of the 18th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering, Braunschweig, Springer Berlin / Heidelberg, **2011**, ISBN 978-3-642-19692-8: 617-622

J. C. Kuschnerow, *Anwendung ökonomischer Bewertungsmethoden in der Verfahrensentwicklung*, Abschlussarbeit zum Geprüften Projektmanager Wirtschaftschemie (GDCh), **2011**

J. C. Kuschnerow, *Anwendung ökonomischer Bewertungsmethoden in der Verfahrensentwicklung*, Poster, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen 4. – 7. September **2011**

J. C. Kuschnerow, K. Titze-Frech, P. Wasserscheid, S. Scholl, *Miniplant studies of the use of acidic ionic liquids as recyclable catalyst for transesterification*, Vortrag, 8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting, Berlin, 25. – 29. September **2011**

K. Titze-Frech, J. C. Kuschnerow, P. S. Schulz, S. Scholl, P. Wasserscheid, *Novel Bronsted acidic ionic liquids as homogeneous catalyst for transesterification reactions*, Poster, 8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting, Berlin **2011**

M. Wesche, J. C. Kuschnerow, S. Scholl, *Introduction of Ionic Liquids as a new catalyst in the homogeneous catalysed transesterification - Handling uncertainty during ecobalancing*, Vortrag, 16. Umberto User Workshop, Berlin, 1. – 2. September **2011**

J. C. Kuschnerow, K. Titze-Frech, P. Wasserscheid, S. Scholl, *ionische Flüssigkeiten als Umesterungskatalysatoren – Batch und kontinuierlicher Betrieb im scale-up-fähigen Miniplantreaktor*, Poster, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen 4. – 7. September **2011**

J. C. Kuschnerow, M. Wesche, S. Scholl: *Ökobilanzielle Bewertung des Einsatzes rezyklierter ionischer Flüssigkeiten als Umesterungskatalysatoren*. Chem. Ing. Tech **2011**, 83, 10, 1582 - 1589

12 Literatur

- [1] J. C. Kuschnerow, P. Wasserscheid, S. Scholl, *Chemie Ingenieur Technik***2008**, 80, 1388–1389.
- [2] A. Sivasamy, K. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *Journal of the American Chemical Society***2009**, 2, 278–300.
- [3] A. C. Cole, J. L. Jensen, I. Ntai, K. L. T. Tran, K. J. Weaver, D. C. Forbes, J. H. Davis, *Journal of the American Chemical Society***2002**, 124, 5962–5963.
- [4] X. Kong, D. Migneault, X. Wu, WO 2004113391 A2.
- [5] W. Wei, K. Titze-Frech, P. S. Schulz, Peter Wasserscheid, *unpublished results*.
- [6] S. P. L. Sorensen, *Biochemische Zeitschrift*, 1909, 131.
- [7] C. E. Mortimer, U. Müller, *Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2007**.
- [8] a) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *Journal of the American Chemical Society***1932**, 54, 4239–4247. b) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *Journal of the American Chemical Society***1932**, 54, 2721–2739. c) L. P. Hammett, R. P. Chapman, *Journal of the American Chemical Society***1934**, 56, 1282–1285. d) M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society***2003**, 125, 15411–15419.
- [9] a) D. Farcasiu, A. Ghenciu, *Journal of the American Chemical Society***1993**, 115, 10901–10908. b) D. Farcasiu, A. Ghenciu, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy***1996**, 29, 129–168. c) D. Farcasiu, A. Ghenciu, G. Miller, *Journal of Catalysis***1992**, 134, 118–125. d) D. Farcasui, A. Ghenciu, *Journal of Catalysis***1992**, 134, 126–133.
- [10] M. Sesing, *Zur Entwicklung und Anwendung hochacider ionischer Flüssigkeiten*. Techn. Hochsch., Diss.--Aachen, 2003., M-Press, München, **2004**.
- [11] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly***1975**, 106, 1235–1257.
- [12] Y. Wang, X. Gong, Z. Wang, L. Dai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical***2010**, 322, 7–16.
- [13] R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Journal of the American Chemical Society***1973**, 95, 5173–5178.
- [14] X. Liu, J. Zhou, X. Guo, M. Liu, X. Ma, C. Song, C. Wang, *Industrial & Engineering Chemistry Research***2008**, 47, 5298–5303.
- [15] A. Amarasekara, O. Owereh, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry***2011**, 103, 1027–1030.
- [16] VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (Ed.) *VDI-Wärmeatlas. CD-ROM 3.0*, Springer, Berlin, **2006**.

13 Unterschriften

Erlangen, den

Braunschweig, den

Prof. Dr. P. Wasserscheid

Prof. Dr.-Ing. S. Scholl

Universität Erlangen

TU Braunschweig

Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik

Chemische und Thermische
Verfahrenstechnik