



Bericht über das Forschungsprojekt
MBFSt-Kennziffer 2935
im Rahmen eines Forschungsstipendiums der Max-Buchner-Forschungstiftung

Ionische Flüssigkeiten als alternative Katalysatoren für die Umesterung - Reaktivdestillation in einer scaleupfähigen Miniplantanlage

Das Forschungsvorhaben befasste sich mit der Anwendung ionischer Flüssigkeiten („IL“) als Katalysator in der Umesterung. Die Umesterung steht als Schlüsselreaktion für industriell angewandte Prozesse wie die Herstellung von Biokraftstoffen und technischen Lösungsmitteln.

Ziele dieser Untersuchungen waren:

- Suche einer geeigneten IL als Katalysator. Diese sollte mindestens so leistungsfähig sein wie der Referenzkatalysator Schwefelsäure. Idealerweise ist der Katalysator halogenfrei und weniger korrosiv als Schwefelsäure. Nach erfolgreichen Umesterungsversuchen im Labormaßstab sollte die Reaktion in einem Miniplantreaktor realisiert werden. Der in dieser Versuchsanlage eingesetzte Reaktor mit außenliegendem Naturumlaufverdampfer ist bzgl. der Konfiguration, geometrischen und Vermischungseigenschaften repräsentativ für industriell eingesetzte Apparate. Die darin erhaltenen Ergebnisse sind damit übertragbar für technische Verfahren.
- Nach erfolgreichen Umesterungsversuchen im Miniplantmaßstab in diskontinuierlicher Fahrweise soll die Reaktion in derselben Versuchsanlage kontinuierlich realisiert werden. Die Reaktion sollte charakterisiert, bewertet und mit dem Stand zu Beginn der Forschungsarbeiten verglichen werden.
- Der geeignete IL-Katalysator sollte auf Rezyklierbarkeit und Wiederverwendbarkeit geprüft werden. Ziel war die Realisierung von mindestens 50 Recyclingzyklen. Hierzu war der Katalysator durch Verdampfen der Reaktionsmischung wiederzugewinnen und erneut in der Reaktion sowohl in diskontinuierlicher als auch in kontinuierlicher Fahrweise einzusetzen.
- Untersuchung systemrelevanter Azeotrope und deren Abhängigkeit von Druck und Katalysatorkonzentration.
- Durchführung der Umesterung in einer Rektifikationskolonne im Labormaßstab. Ermittlung einer geeigneten Kolonnenkonfiguration und der Leistungsfähigkeit dieses Reaktors für die Reaktion.
- Basierend auf den in den vorangegangenen Schritten gewonnenen reaktionstechnischen Daten sollte der umweltentlastende Einfluss der Katalysatorumstellung bewertet werden. Hierfür sollte die Ökobilanzsoftware UMBERTO® der Firma ifu Hamburg GmbH eingesetzt werden.

- Schließlich war ein Entwurf für ein industrielles Großverfahren zu erstellen und zu überprüfen, ob die kommerzielle Anwendung des Neuverfahrens wirtschaftlich sinnvoll ist.

1. Diskontinuierliche Versuche im Miniplantmaßstab

Zunächst wurden die halogenfreien ILs 1-Methyl-3-(4-sulfinoxy)butyl-1H-imidazol-3-ium hydrogen-sulfat (MIMBS-HSO₄), 1-Methyl-3-(4-sulfinoxy)butyl-1H-imidazol-3-ium methylsulfonat (MIMBS-MeSO₃) und 1-Butyl-3-(4-sulfinoxy)butyl-1H-imidazol-3-ium hydrogen-sulfat (BIMBS-HSO₄) bezüglich ihrer katalytischen Leistungen untersucht. Als katalytisch aktive Gruppe dient bei allen ILs die Sulfonsäuregruppe. Die genannten ILs haben alle eine vergleichbare katalytische Leistung [1, 2]. Das chemische Gleichgewicht der Umesterung wird signifikant schneller erreicht als mit dem Benchmarkkatalysator Schwefelsäure oder der IL 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat (EMIM-HSO₄), siehe Abbildung 1. Der Vergleich der Produktbildungskurven der Umesterung mit MIMBS-HSO₄ als Katalysator im Labor- und im Miniplantmaßstab zeigt, dass die im Miniplantmaßstab bestimmte Kurve glatter ist, was auf die bessere Vermischung im Miniplantreaktor zurückzuführen ist [3, 4].

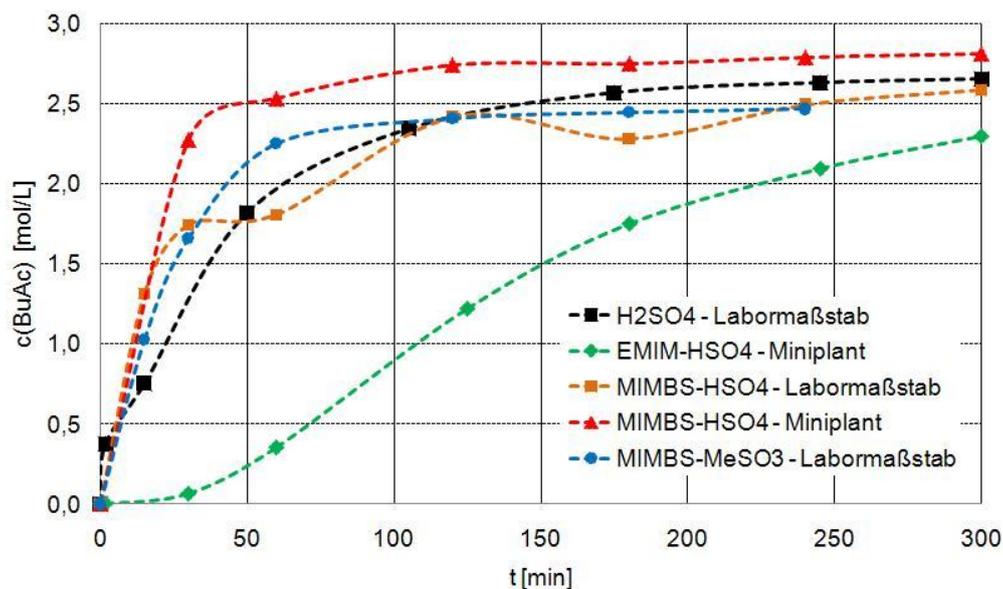


Abbildung 1: Vergleich verschiedener Katalysatoren

2. Kontinuierliche Versuche im Miniplantmaßstab

Nach erfolgreicher Realisierung der IL-katalysierten Umesterung im Miniplantmaßstab wurde die Reaktion mit dem Katalysator BIMBS-HSO₄ kontinuierlich durchgeführt. Dafür wurde die Reaktion zunächst diskontinuierlich betrieben und nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes in den kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Die resultierende Massenbilanz ist in Tabelle 1 aufgeführt. Bei einem Gesamtvolumenstrom von 2,4 L/h wurde eine mittlere, für den stationären Zustand notwendige Verweilzeit von 1,25 Stunden realisiert. Dieser Wert beträgt etwas das Drei- bis Fünffache dessen, was die Reaktion im Batchmodus zur Gleichgewichtseinstellung benötigt. Dies ist für einen Reaktor mit Rührkesselcharakteristik zu erwarten. Zu Beginn der Forschungsarbeiten wurde mit EMIM-HSO₄ ein Wert von 2,7 Stunden erreicht. Der Umlauf im externen Kreislauf des Reak-

tors durch den Verdampfer beträgt 280 L/h: das komplette Reaktorvolumen wird somit alle 40 s einmal durch das Verdampferrohr geführt. Die stoffliche Zusammensetzung von Sumpf und Destillat zeigte eine Anreicherung der Produkte, eine vollständige reaktionsintegrierte Stofftrennung kann allerdings mit einer Destillationsstufe nicht erreicht werden [1].

Tabelle 1: Massenbilanz der kontinuierlichen Betriebsführung

[kg/h]	Butanol	Ethylacetat	Ethanol	Butylacetat	BIMBS-HSO ₄	Total
Feed	0,65	1,35	0	0	0,18	2,18
Austrag	0,36	0,91	0,25	0,51	0,18	2,21

3. Recycling und Wiederverwendung der Katalysator-IL

Die Katalysator-ILs MIMBS-HSO₄ und BIMBS-HSO₄ wurden nach der Reaktion durch Verdampfen der Reaktionsmischung wiedergewonnen, rezykliert und erneut als Katalysator eingesetzt. Zwischendurch wurde der Katalysator bei Reaktions- und Recyclingbedingungen (T = 110 °C) in Gegenwart der Reaktanden für eine definierte Zeit gerührt. So war MIMBS-HSO₄ insgesamt 1000 Stunden kumulierter chemischer und thermischer Belastung ausgesetzt, die den Verwendungsbedingungen entsprechen. Die katalytische Leistung ist mit der frischen IL vergleichbar, siehe Abbildung 2. BIMBS-HSO₄ wurde nach 250 Stunden ebenfalls mit der frischen IL vergleichbaren Leistungen wieder verwendet. Werden die für einen Reaktionsdurchlauf notwendige mittlere Verweilzeit mit 1,25 h und die für die Wiedergewinnung mit 0,75 h angesetzt, ergibt sich eine Gesamtverweilzeit von zwei Stunden pro Zyklus und damit bis zu 500 mögliche Verwendungszyklen [1]. Technische Recyclingversuche im Fallfilmverdampfer haben die für die Wiedergewinnung notwendige Zeit von 0,75 h bestätigt.

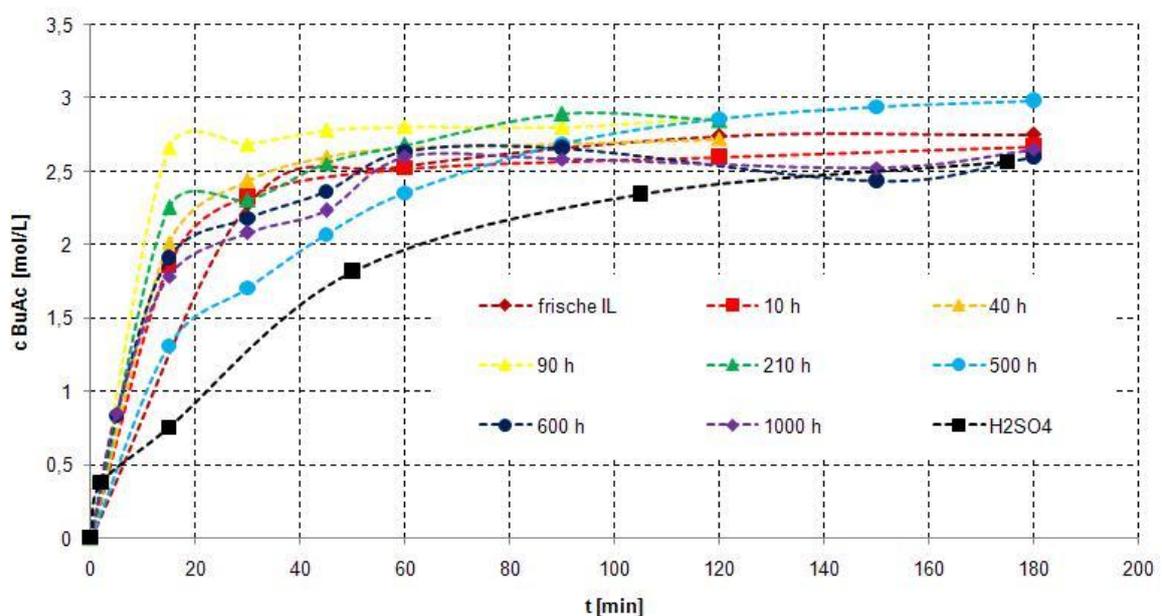


Abbildung 2: Produktkonzentrationsverläufe von Butylacetat bei Umesterungen mit frischem und rezykliertem IL Katalysator

4. Untersuchung systemrelevanter Azeotrope

Im verwendeten Modellsystem bildet jeweils eine Edukt mit einem Produkt ein Azeotrop. Bei den beiden systemrelevanten Azeotropen handelt es sich um die Stoffkombinationen Butanol/Butylacetat mit einem Siedepunkt von 116,5 °C und Ethanol/Ethylacetat mit einem Siedepunkt von 72 °C. In einstufigen Destillationsversuchen wurden verschiedene Einflüsse auf die Phasengleichgewichte ermittelt und teilweise mit der Software CHEMCAD® entnommenen Daten verglichen.

Abbildung 3 zeigt die Verschiebung des azeotropen Punktes des Systems Ethanol/Ethylacetat mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen. Die IL MIMBS-HSO₄ verschiebt den Punkt in nennenswerter Weise erst ab etwa 10 %, was der Vierfachen der in den Umesterungsversuchen verwendeten Katalysatorkonzentration entspricht. Das Phasengleichgewicht des Stoffsystems Butanol/Butylacetat wird durch die Zugabe der Katalysator-IL nicht beeinflusst, siehe Abbildung 4.

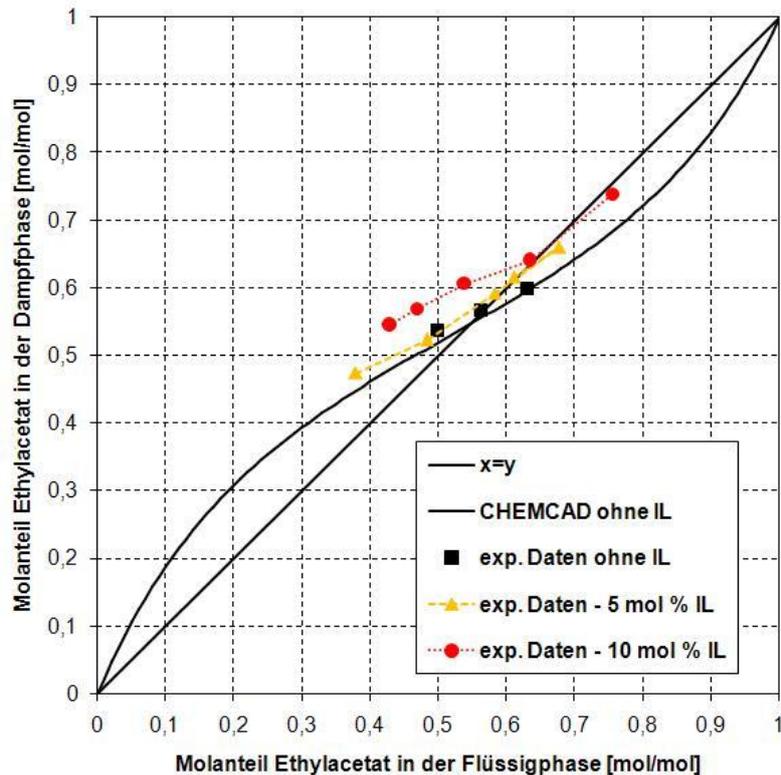


Abbildung 3: Lage des Azeotropes EtOH/EtAc bei verschiedenen Konzentrationen der Katalysator-IL MIMBS-HSO₄, p = 1 bar

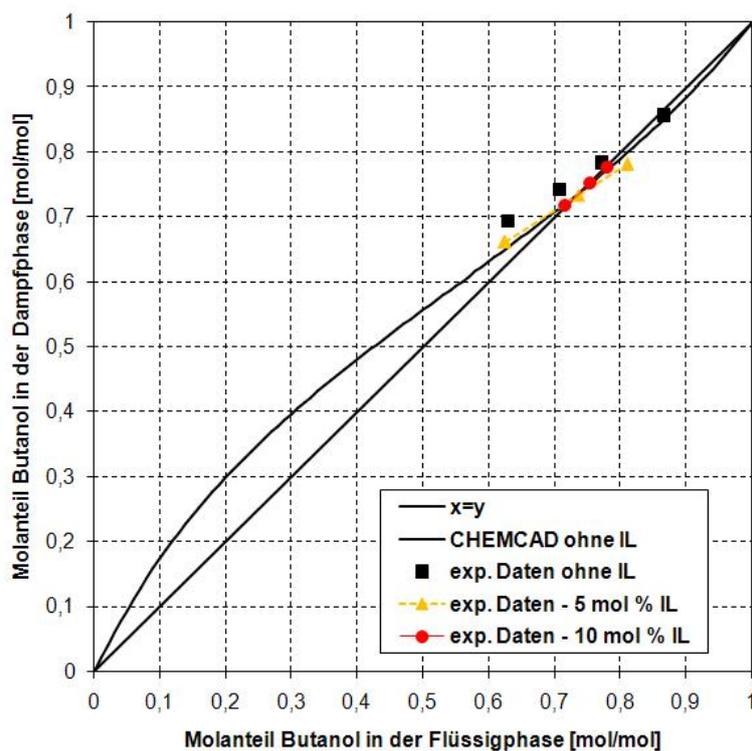


Abbildung 4: Lage des Azeotropes BuOH/BuAc bei verschiedenen Konzentrationen der Katalysator-IL MIMBS- HSO_4 , $p = 1$ bar

Wie in den Abbildungen 3 und 4, so entsprechen auch in den Abbildungen 5 und 6 die der Software CHEMCAD® entnommenen Werte in etwa den experimentell ermittelten Daten. Die Verschiebung der azeotropen Punkte bei Unterdruck, atmosphärischem Druck und Überdruck wurden bestimmt, siehe Abbildungen 5 und 6. Das Verfahren ist bei Atmosphärendruck durchführbar. Höhere Drücke begünstigen die Trennung von Butanol und Butylacetat, siehe Abbildung 6, sind aber für die Trennung von Ethylacetat und Ethanol unvorteilhaft, siehe Abbildung 5. Umgekehrt begünstigen geringere Drücke die Trennung von Ethylacetat und Ethanol und erschweren die Trennung von Butanol und Butylacetat.

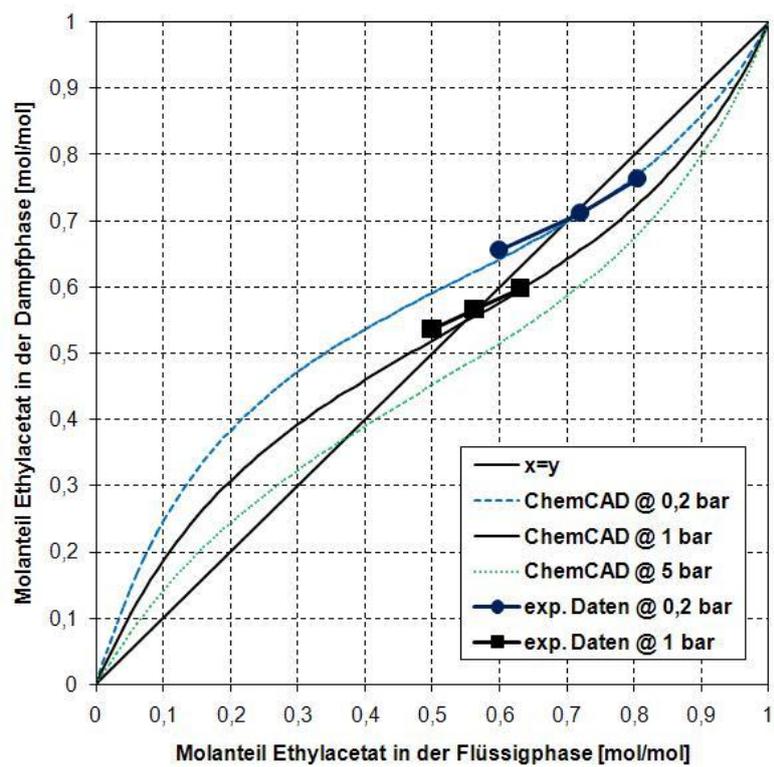


Abbildung 5: Lage des Azeotropes EtOH/EtAc bei verschiedenen Drücken

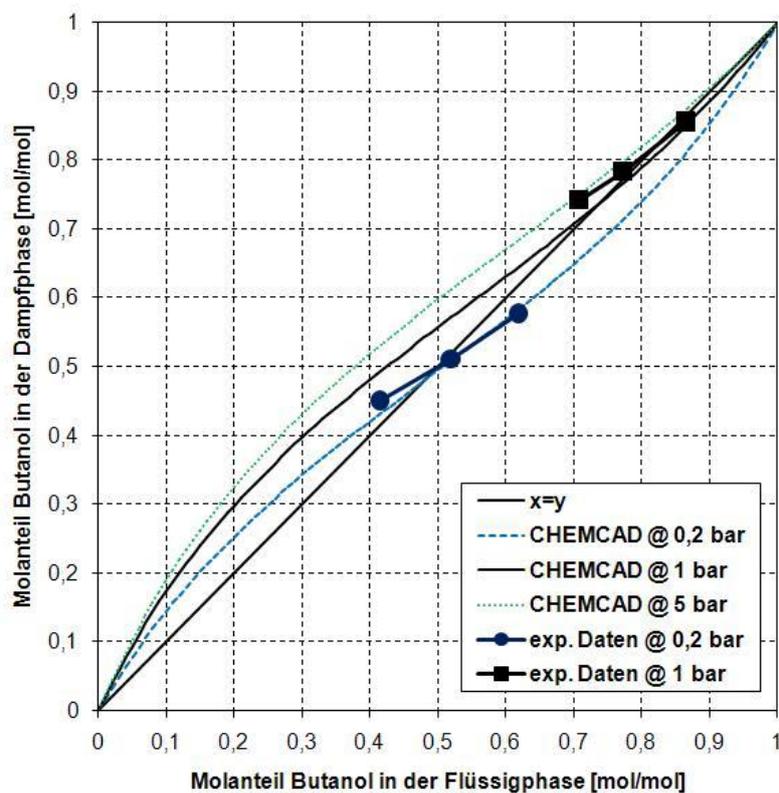


Abbildung 6: Lage des Azeotropes BuOH/BuAc bei verschiedenen Drücken

5. Umesterungsversuche in der Reaktivrektifikationskolonne im Labormaßstab

Zunächst wurde die IL MIMBS- HSO_4 mit dem Referenzkatalysator Schwefelsäure mit Blick auf ihre generelle Eignung in Verdampfungsprozessen miteinander verglichen. Dafür wurde ermittelt, ob sich der jeweilige Katalysator in der Dampfphase wiederfindet. Es wurden Reaktionsmischungen einstufig im Labormaßstab destilliert und dabei Sumpf- und Destillatproben entnommen, die anschließend mittels acidimetrischer Titration untersucht wurden. Da die Katalysatoren die einzigen Säuren in diesem System sind, ist der Verbrauch an Analysenlösung (Natronlauge, NaOH) ein Indikator für das Vorliegen von Katalysator in der Lösung. Dieser Versuch wurde jeweils ohne Katalysator als Blindprobe, mit Schwefelsäure und mit MIMBS- HSO_4 durchgeführt. Abbildung 7 zeigt die Titrationsergebnisse. Die beiden Werte der Blindprobe stimmen überein. Weder im Sumpf, noch im Destillat ist Katalysator enthalten. Die Destillatproben der Reaktionsmischung mit IL (MIMBS- HSO_4) Katalysator entsprechen in der Acidität den Blindproben, es ist demzufolge kein Katalysator enthalten. Die Sumpfpabe hat einen höheren Säuregehalt, da Katalysator zugemischt ist. Wie zu erwarten, ist die Sumpfpabe der Reaktionsmischung mit Schwefelsäure weitaus acider als alle übrigen Proben. Der wichtigste Befund dieser Untersuchung ist die gegenüber den Blindwerten gesteigerte Acidität der Destillatprobe der Reaktionsmischung mit Schwefelsäure. Diese wird demzufolge während des Verdampfungsvorganges in die Dampfphase überführt, was unvorteilhaft für die Anwendung als homogener Reaktivdestillationskatalysator ist. Eine solche Anwendung erfordert einen Katalysator, der in einer räumlich definierten Zone des Reaktors in zeitlich konstanter Konzentration vorliegt. Der IL Katalysator hat bessere Aussichten dies zu erfüllen, da er nicht in die Dampfphase übergeht.

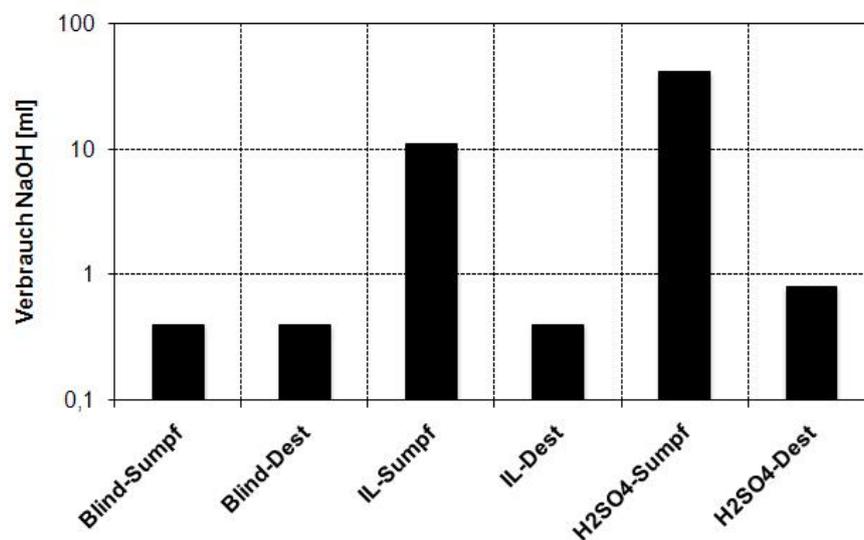


Abbildung 7: Aciditäten der Sumpf- und Destillatproben der Reaktionsmischung mit verschiedenen Katalysatoren

Basierend auf den Befunden, dass in der einstufigen Verdampfung in der Miniplantanlage keine für die industrielle Anwendung zufriedenstellende Stofftrennung möglich ist, wurden im Labormaßstab zunächst Reaktivrektifikationsversuche durchgeführt. Abbildung 8 zeigt die Bauteile der Kolonne die in verschiedenen Konstellationen zusammengesetzt werden können. Dadurch sind konstruktive Korrekturen und Nachbesserungen mit vertretbarem Aufwand möglich. Der erfolgreiche Aufbau ist in den Abbildungen 8 und 9 skizziert.

Die Kolonne hat einen Durchmesser von 30 mm und eine Füllung aus Raschigringen mit den Ausmaßen 3 x 3 mm. Die Modellreaktion konnte darin kontinuierlich durchgeführt werden. Abbildung 9 zeigt die Massenströme und schematisch den Aufbau der Kolonne. Dabei wurde im Sumpf der Kolonne eine Anreicherung des Produktes Butylacetat auf einen von 0,7 mol Butylacetat/mol festgestellt. Dieser Wert liegt jenseits des thermodynamischen Gleichgewichtes der Umesterung und ist höher als die in der Miniplantanlage realisierten Werte. Der Gesamtvolumenstrom beträgt 0,6 L/h. Da die IL nicht in die Dampfphase 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.

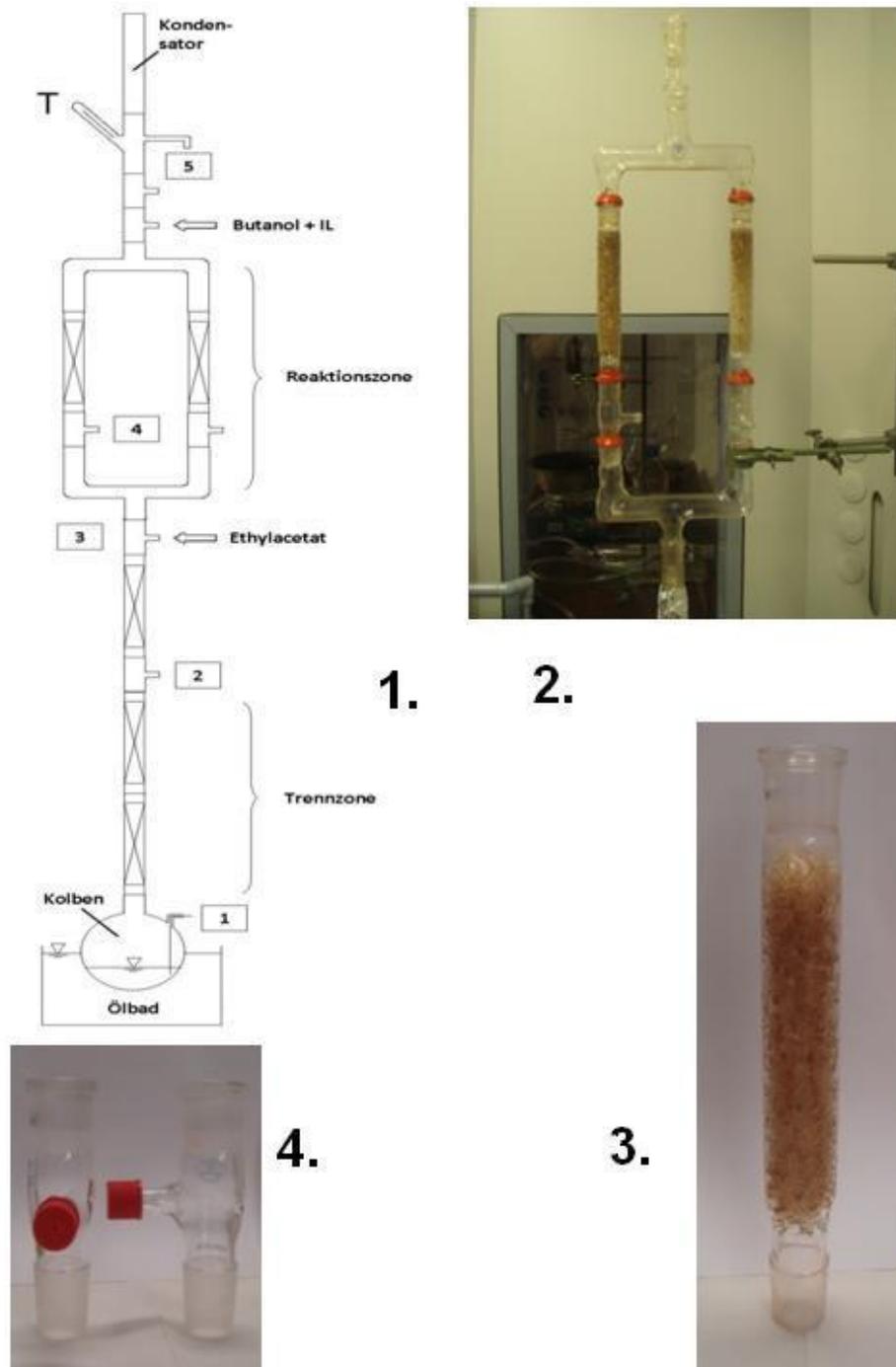


Abbildung 8: Bauteile der Laborkolonne

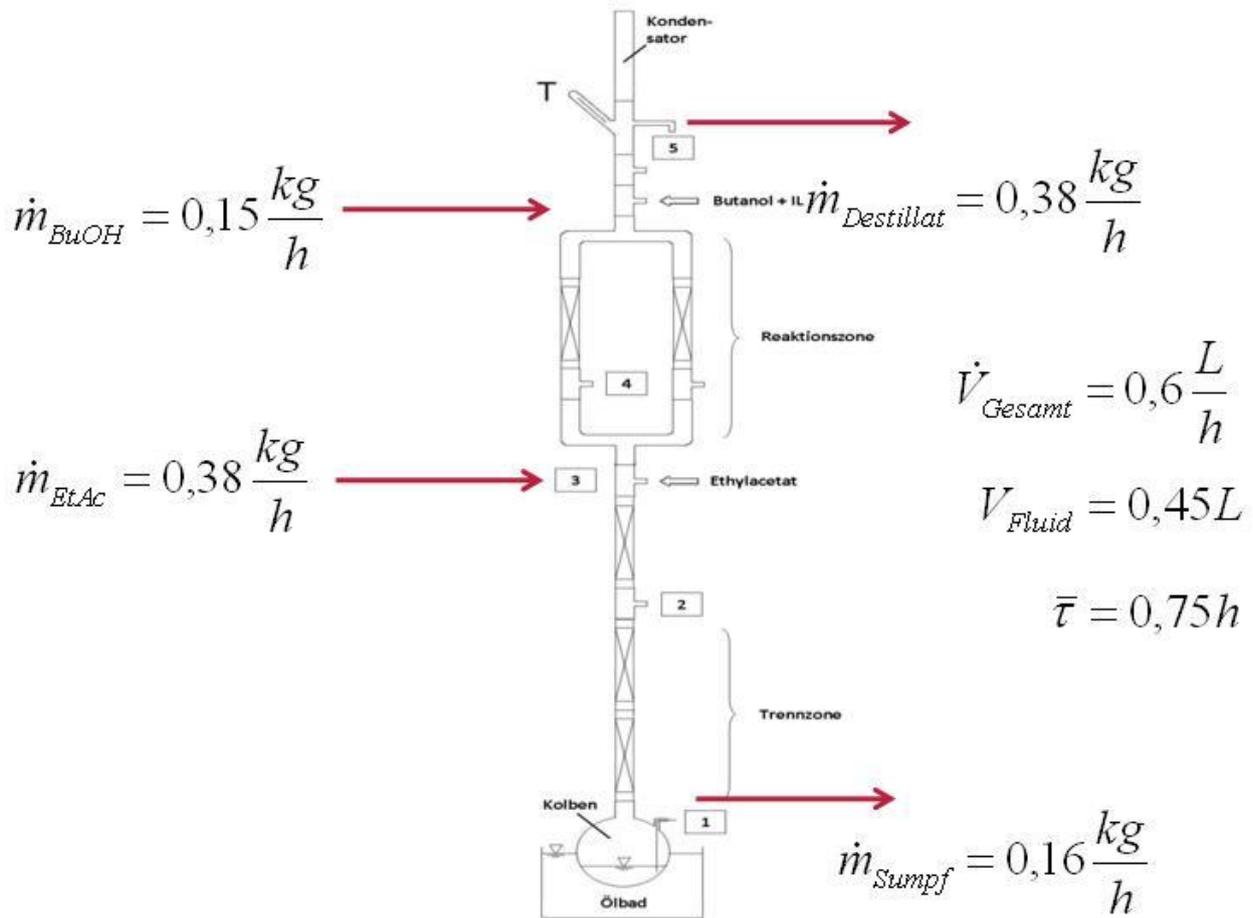


Abbildung 9: Massenströme der kontinuierlich betriebenen Reaktivrektifikation

6. Stoff-, Energie- und Ökobilanzen

In Kooperation mit der Firma ifu Hamburg GmbH wurden der H_2SO_4 -katalysierte Prozess und das IL katalysierte Neuverfahren verglichen. Dabei kamen die Methoden Ecoindicator99, die EHS Methode nach Heinzle und die Methode Kumulierter Energieaufwand zum Einsatz. Ziel dieser Untersuchungen war neben der vergleichenden Prozessbewertung die Untersuchung der drei Ökobilanzmethoden auf ihre Eignung für die Bewertung chemischer Prozesse im Stadium der frühen Verfahrensentwicklung. Dabei haben sich der Ecoindicator99 und das EHS Modell als geeignet erwiesen, das EHS Modell darüberhinaus als das schneller zu beherrschende und durchzuführende Modell, insbesondere wenn noch unsichere und unvollständige Daten über das zu bewertende Zielverfahren vorliegen. Das IL-katalysierte Verfahren ist abfallsparender und bei 20 Recyclingzyklen mit einer höheren CO_2 -Produktion verbunden. Weitere Untersuchungen des CO_2 -Anfalles ergaben, dass das IL-katalysierte Verfahren ab etwa 130 Verwendungszyklen vorteilhaft ist. Die vollständigen Ergebnisse der Ökobilanzuntersuchungen sind in [5, 6] beschrieben.

Tabelle 2: Ergebnisse der ökologischen Bewertung der Katalysatorumstellung

	H ₂ SO ₄ katalysierter Prozess	IL-katalysierter Prozess
Bewertungszahl (Eco-indicator 99) [Punkte/kg Produkt]	0,86	0,95
Umweltbewertungszahl (Sabento®) [-]	6,18	8,66
Abfallindex (Sabento®) [kg/kg Produkt]	0,03	0,00018
Energieindex (Sabento®) [kJ/kg Produkt]	1281	1607
Kumulierter Energieaufwand (KEA) [kJ/kg Produkt]	255816	288680

7. Prozessoptimierung und Verfahrensdesign

Mit Hinblick auf das Verfahrensdesign wurde eine Wirtschaftlichkeitsbewertung eines Großverfahrens durchgeführt. Da die Untersuchungen der Reaktion im Miniplantreaktor gezeigt haben, dass in einer Destillationsstufe lediglich Produktanreicherungen möglich sind, wird von einer Reaktivrektifikationskolonne ausgegangen. Basierend auf den gewonnenen Stoffbilanzen und Daten, die von den Kooperationspartnern BMA AG, Falk und Thomas Engineering GmbH und Merck KGaA bereitgestellt wurden, konnten die spezifischen Produktionskosten für Butylacetat bestimmt werden. Dabei wurden Kosten für Material, Personal, Anlagen und Energie berücksichtigt. Daraus ergeben sich Herstellkosten von 1176 €/t Butylacetat. Der Marktpreis liegt bei 1400 – 1600 €/t. Die vollständige Analyse wurde in einer Seminararbeit im Rahmen der Weiterbildung zum „Geprüften Projektmanager Wirtschaftschemie (GDCh)“ erstellt [7, 8].

8. Kommunikation und Konferenzbeiträge

- [1] 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 **2011**
- [2] 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**
- [3] J. C. Kuschnerow, S. Scholl, *Ionic Liquids as reusable catalyst for the transesterification in reactive distillation*, Poster, 122th International Summer Course for Scientists and Engineers, BASF Ludwigshafen **2011**
- [4] J. C. Kuschnerow, K. Titze-Frech, P. Wasserscheid, S. Scholl, *Ionische Flüssigkeiten als Umesterungskatalysatoren – Batch und kontinuierlicher Betrieb im scale-up fähigen Miniplant-reaktor*, Poster, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen, **2011**
- [5] 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, **2011**
- [6] J. C. Kuschnerow, M. Wesche, S. Scholl, *Ökobilanzielle Bewertung des Einsatzes rezyklierter ionischer Flüssigkeiten als Umesterungskatalysatoren*, Chemie Ingenieur Technik, **2011**, 83, 10, 1582 - 1589
- [7] J. C. Kuschnerow, *Anwendung ökonomischer Bewertungsmethoden in der Verfahrensentwicklung*, Abschlussarbeit zum Geprüften Projektmanager Wirtschaftschemie (GDCh), **2011**
- [8] J. C. Kuschnerow, *Anwendung ökonomischer Bewertungsmethoden in der Verfahrensentwicklung*, Poster, GDCh Wissenschaftsforum Chemie, Bremen, **2011**