



Christoph Almer, BSc

**Katalysator-Screening zur Optimierung der reaktiven
Auftrennung von Essigsäure/Ameisensäure/Wasser -
Gemischen**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

BetreuerIn:

Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, August 2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Graz, am 28.09.2017



.....

(Unterschrift)

Danksagung

Ich möchte mich bei allen Personen des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, die mir bereits bei meiner Bachelorarbeit oder bei dieser Masterarbeit geholfen haben, bedanken. Besonderen Dank möchte ich Dr.techn. Susanne Lux und Dr.techn. Daniela Painer aussprechen, bei denen ich diese beiden Arbeiten verfassen durfte und für deren ausgezeichnete Betreuung ich mich hier nochmals bedanken will.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Familie, die mir den Weg meines Studiums ermöglicht hat und die Geduld bis zur Vollendung aufgebracht hat.

Danke!

Kurzfassung

Die Abtrennung von Ameisensäure und Essigsäure aus wässrigen Abwasserströmen stellt eine schwierige Aufgabe dar. Eine einfache Auftrennung in Reinstoffe wird durch vorhandene Azeotrope verhindert. Die Reaktivdestillation mit Methanol bietet die Möglichkeit Ameisensäure und Essigsäure aus Abwasserströmen abzutrennen, da hier die Azeotrope umgangen werden können. Für eine Abtrennung nötig sind hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und ein ausreichender Umsatz, was durch den Einsatz geeigneter Katalysatoren erreicht werden kann.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Suche nach geeigneten Katalysatoren für den Einsatz in der Reaktivdestillation. Dabei werden drei mögliche Verfahrenswege angenommen. Eine Möglichkeit besteht in der direkten Reaktivdestillation der Abwasserströme. Eine zweite Variante wäre zuerst den Säuregehalt zu erhöhen, durch eine Extraktion mit anschließender Destillation, und danach eine Reaktivdestillation auszuführen. Ionenaustauscherharze (IERS), als heterogene Katalysatoren, haben sich für diese beiden Fälle als geeignet herausgestellt. Ein weiterer Weg ist jener, dass vor der Reaktivdestillation eine Extraktion des Abwassers erfolgt. Die Säuren werden zuerst in eine Extraktionsphase überführt und bereits dadurch vom Großteil des Wassers getrennt. Die Verwendung von heterogenen Katalysatoren wäre hier nicht möglich, da die Extraktionsphase diese deaktiviert. Deshalb wurde für diesen Fall der Einsatz von homogenen Katalysatoren untersucht. Außerdem können die homogenen Katalysatoren mit der Extraktionsphase zusammen im Kreis geführt werden.

Zuerst wurde in der Literatur nach geeigneten Katalysatoren gesucht, welche bereits in ähnlichen Systemen zum Einsatz kommen. Es stellten sich Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W als geeignete heterogene Katalysatoren und 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) und Schwefelsäure als geeignete homogene Katalysatoren heraus.

Im praktischen Teil dieser Arbeit wurden die ausgewählten Katalysatoren in einer Batchrektifikationsanlage untersucht. Um die Eignung der heterogenen Katalysatoren in den beschriebenen Verfahrenswegen zu ermitteln, wurden diese in einem „verdünnten System“ und in einem „konzentrierten System“ untersucht. Für den Einsatz einer Reaktivdestillation nach einer Extraktion, werden die homogenen Katalysatoren DBSA und Schwefelsäure in einem „organischen System“ untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Katalysatormengen und Säure zu Alkohol Verhältnisse untersucht.

Abstract

The separation of formic acid and acetic acid from aqueous wastewater streams is a challenging matter. Azeotropes prevent a simple separation into pure components. Reactive distillation with methanol offers the possibility to separate formic acid and acetic acid from wastewater, since the azeotropes can be bypassed. A separation requires a high reaction rate and a sufficient conversion, which can be achieved by the use of suitable catalysts.

This thesis deals with the search for suitable catalysts in reactive distillation. Three different process routes were considered. One possible way is a reactive distillation of the wastewater streams. A second way would be, to increase the acid content prior, by carrying out an extraction and distillation, followed by a reactive distillation. Ion Exchange Resins (IERS) proved to be suitable heterogeneous catalysts for these two ways. Another way is that prior to the reactive distillation, an extraction of the wastewater takes place. The acids are transferred into the extraction phase and are thus already separated from the majority of the water. The usage of heterogeneous catalysts would here not be possible, because the extraction phase deactivates them. Therefore, the use of homogeneous catalysts was investigated. Additionally, homogeneous catalysts can be circulated together with the extraction phase.

First the literature was screened for suitable catalysts, which were already used in similar systems. Amberlyst[®] 15, Amberlite[®] IR-120 and Dowex[®] 50W were selected as heterogeneous catalysts and 4-Dodecylbenzenesulphonic acid (DBSA) and sulfuric acid were selected as homogeneous catalysts.

In the practical part of this work, the selected catalysts were tested in a batch rectification system. In order to determine the suitability of the heterogeneous catalysts for the process routes described prior, these were investigated in a "dilute system" and in a "concentrated system". For the use of a reactive distillation after an extraction, the homogeneous catalysts DBSA and sulfuric acid were investigated in an "organic system". Different catalyst loadings and acid to alcohol ratios were investigated.

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Auftrennung des Dreistoffgemisches Ameisensäure-Essigsäure-Wasser....	3
1.2	Untersuchte Verfahrenswege	5
2	Theorie	7
2.1	Veresterungsreaktionen.....	7
2.1.1	Mechanismen der Veresterung	7
2.1.2	Sterische Hinderung.....	10
2.1.3	Induktiver Effekt	12
2.1.4	Konjugativer Effekt.....	14
2.2	Katalyse.....	15
2.2.1	Entwicklung der Katalyse	17
2.2.2	Heterogene Katalysatoren.....	18
2.2.3	Homogene Katalysatoren.....	21
2.3	Veresterung des Dreistoffgemisches Ameisensäure-Essigsäure-Wasser ..	22
3	Stand der Technik und des Wissens.....	25
3.1	Die Reaktivdestillation	25
3.1.1	Eastman-Kodak's Methylacetatherstellung.....	27
3.2	Heterogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation.....	28
3.2.1	Ionenaustauscherharze (IERS) - Funktionsweise	29
3.2.2	Ionenaustauscherharze (IERS) – Überblick	30
3.2.3	Vergleich von IERS im gleichen Einsatzgebiet.....	35
3.2.4	Ausgewählte IERS.....	39
3.3	Homogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation	41
3.3.1	Ausgewählte homogene Katalysatoren	42
4	Experimenteller Teil	46
4.1	Analytik.....	46
4.2	Untersuchte Systeme	47
4.2.1	Reaktivdestillationsversuche im „verdünnten bzw. konzentrierten System“	48
4.2.2	Reaktivdestillationsversuche im „organischen System“	49
4.3	Durchführung der Reaktivdestillationsversuche	51
4.3.1	Versuchsaufbau	51
4.3.2	Versuchsdurchführung	52
5	Ergebnisse und Diskussion.....	54
5.1	Vergleichsparameter Umsatz und Ausbeute	54
5.2	Untersuchung im „konzentrierten System“	56

5.2.1	Temperaturverlauf im „konzentrierten System“	56
5.2.2	Sumpfungszusammensetzung im „konzentrierten System“	58
5.2.3	Katalysatorvergleich im „konzentrierten System“	59
5.2.4	Fazit der Versuche im „konzentrierten System“	62
5.3	Untersuchung im „verdünnten System“	63
5.3.1	Temperaturverlauf im „verdünnten System“	64
5.3.2	Sumpfungszusammensetzung im „verdünnten System“	65
5.3.3	Katalysatorvergleich im „verdünnten System“	66
5.3.4	Fazit der Versuche im „verdünnten System“	69
5.4	Auswahl der heterogenen Katalysatoren	71
5.5	Untersuchung im „organischen System“	71
5.5.1	Temperaturverlauf im „organischen System“	72
5.5.2	Destillatzusammensetzung im „organischen System“	73
5.5.3	Katalysatorvergleich im „organischen System“	74
5.5.4	Fazit der Versuche im „organischen System“	77
5.5.5	Einfluss des Säure zu Alkohol Verhältnisses im „organischen System“ mit DBSA.....	78
5.5.6	Fazit der Untersuchung verschiedener Säure zu Alkohol Verhältnisse im „organischen System“	80
6	Zusammenfassung	82
7	Symbol- und Kurzbezeichnungsverzeichnis	83
8	Anhang	84
9	Literaturverzeichnis	86

1 Einleitung

Bei fast allen industriellen Anwendungen kommt es im Zuge der Produktion zu Prozessströmen die in irgendeiner Form belastet sind. Diese Abwasserströme müssen von umweltschädlichen Stoffen befreit und gereinigt werden, oder einer Entsorgung zugeführt werden. Oft sind in diesen Abwasserströmen aber noch Wertstoffe enthalten und es macht Sinn, eine Möglichkeit zu finden diese wiederzugewinnen.

So kommt es bei biobasierten Herstellungsverfahren oft zu Resten von einfachen Carbonsäuren im Abwasser, wie z.B. der Ameisen- und Essigsäure. Beispiele für das Entstehen von Essigsäure-Wasser Gemischen ist z.B. die Herstellung von Celluloseacetat. Dabei entsteht ein wässriger Abwasserstrom mit noch 35 gew% Essigsäure (van Brunt 1992). Auch bei der Herstellung von Terephthalsäure kommt es zu Strömen von 65 gew% Essigsäure mit Wasser (van Brunt 1992). Die Herstellung von Glyoxal durch Synthetisierung aus Acetaldehyd erzeugt einen Nebenproduktstrom von 13-20 gew% Essigsäure (Wagner 1991). Außerdem kommt es bei gewissen Aufschlussverfahren von Holz zu sehr stark verdünnten Essigsäureströmen die zwischen 1-8 gew% liegen (Wagner 1991).

Bei vielen Prozessen fällt nicht nur Essigsäure an, sondern ein Gemisch aus einer Vielzahl an Säuren. Beispiel hierfür sind Holzaufschlussverfahren, bei denen je nach Aufschlussverfahren unterschiedliche Säuregemische entstehen. Neben der Essigsäure tritt meist auch Ameisensäure in ähnlich großen Mengen auf. In Tabelle 1.1 werden Beispiele für besonders hohe Ameisen- und Essigsäuregehalte genannt.

Tabelle 1.1: Ameisen- und Essigsäuregehalt von Lignocellulose bzw. Polysaccharidstandards nach alkalischem Abbau; (Hundt 2015) (Tabelle A.1) (Auszug/modifiziert)

		Kiefer	Birke	Cellulose	Laubholz	Nadelholz		
c_{OH^-}	-	Kraft	Kraft	1,1M	2M	3M	1,4 M	1,4 M
Temperatur / Kraft	[°C]	Kraft	Kraft	162	240	260	165	170
$\frac{m_{Säuren}}{m_{Rohstoff}}$	[%]	17	19	20	29	95	16	16
Ameisensäure	[%]	16,2	12,1	13,8	25,9	10,0	13,4	13,5
Essigsäure	[%]	11,4	28,9	39,0	2,8	2,0	34,0	11,0

Kraft = Kraftaufschluss; Aufschlussverfahren für Holz mittels Natriumhydroxid und Natriumsulfid; verschiedene Temperaturen / Konzentrationen

In dieser Arbeit wird auf die Rückgewinnung der Carbonsäuren Ameisensäure und Essigsäure durch Reaktivdestillation mit Methanol eingegangen. Da die unkatalysierten Veresterungen zu langsam verlaufen würden, wird in dieser Arbeit nach geeigneten Katalysatoren gesucht. Es werden verschiedene Katalysatoren verglichen und auf ihre Eignung im jeweiligen System untersucht.

Grundsätzlich gibt es zwei Methoden der Katalyse, jene mit heterogenen und jene mit homogenen Katalysatoren. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Varianten wird für das jeweilige vorhandene System getroffen, wobei für die Reaktivdestillation sowohl heterogene, als auch homogene Katalysatoren geeignet sind. Es werden in dieser Arbeit drei mögliche Verfahrenswege der Ameisen- und Essigsäureabtrennung untersucht. Für eine Entfernung der Carbonsäuren direkt aus Abwasserströmen, oder nach einer Aufkonzentrierung durch eine Extraktion und nachfolgende Destillation, bieten sich heterogenen Katalysatoren an. Vor allem Ionenaustauscherharze (IERS) sind dafür geeignet. Ein großer Vorteil hierbei ist die einfache Trennung von der flüssigen Phase. Meist sind diese Katalysatoren bereits in Kolonneneinbauten integriert. Wählt man einen anderen Verfahrensweg, bei dem zuerst durch Extraktion die Carbonsäuren von der wässrigen Phase getrennt werden, ist der Einsatz von IERS nicht mehr möglich. Teile des eingesetzten Extraktionsmittels adsorbieren an der Oberfläche der Katalysatorpartikel und verhindern so eine Katalyse. Umgangen werden kann dieses Problem, indem bei diesem Verfahrensweg homogene Katalysatoren eingesetzt werden. Außerdem ist in diesem Fall die Trennung des homogenen Katalysators von der flüssigen Phase kein Problem, da dieser mit der Extraktionsphase mitgeführt werden kann.

Es wird hier bereits ersichtlich, dass die Auswahl eines geeigneten Katalysators keine einfache ist. Welcher Typ von Katalysator eingesetzt wird, hängt deshalb stark vom gewählten Verfahrensweg ab und dieser wiederum vom aufzutrennenden System. Dabei ist nicht nur die Konzentration an Carbonsäuren wichtig, auch mögliche Begleitstoffe, Unreinheiten und generell die Anzahl und Zusammensetzung mehrerer Carbonsäuren spielen eine entscheidende Rolle. So wird die Auftrennung von bestimmten Carbonsäuren-Wasser Gemischen durch die jeweils vorkommenden Azeotrope verkompliziert. Da durch Reaktivdestillation diese einfach umgangen werden können, ist sie für dieses Einsatzgebiet ideal geeignet.

1.1 Auftrennung des Dreistoffgemisches Ameisensäure-Essigsäure-Wasser

Die Auftrennung des Dreistoffgemisches (Ameisensäure-Essigsäure-Wasser) ist erheblich komplizierter als die eines binären Carbonsäure-Wasser Gemisches. Neben einem binären Hochsiedeazeotrop, zwischen Ameisensäure und Wasser, kommt es auch zu einem ternären Sattelpunktazeotrop in diesem System. Aus diesen Gründen ist die Auftrennung in Reinstoffe, durch z.B. Destillation, nicht möglich.

Auch eine mögliche Auftrennung mittels Extraktion gestaltet sich schwierig. So entstehen z.B. beim Aufschluss von Pflanzenmaterialien Abwasserströme mit stark verdünnten niedermolekularen organischen Verbindungen. Diese Substanzen sind nur schwer abtrennbar und werden meist eingedickt und verbrannt. Es wurden mehrere Verfahren entwickelt, die durch Extraktion versuchen Carbonsäuren teilweise wieder rückzugewinnen. Durch den hohen Energieaufwand der dafür nötig ist, ist es aber schwierig Verfahren zu entwickeln die auch wirtschaftlich sind. Eine Möglichkeit die gefunden wurde, beschäftigt sich mit der Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure und gegebenenfalls Furfural aus wässrigen Lösungen. Durch Extraktion der Wertstoffe mit dem Extraktionsmittel Trioctylphosphinoxid werden diese von einem Großteil des Wassers befreit. Als Lösungsmittel wird *n*-Undecan vorgeschlagen. Anschließend an den Extraktionsvorgang wird durch mehrere Regenerationsschritte mittels Destillation das Extraktionsmittel von den Wertstoffen (z.B. Ameisensäure und Essigsäure) befreit und in Reinstoffe aufgetrennt. Damit ist eine Wiederverwendung des Extraktionsmittels und Isolierung der Wertstoffe möglich, allerdings bei sehr aufwendiger Prozessführung. Außerdem ist zusätzliches Schleppmittel nötig, um im ersten Destillationsschritt Wasser und Schleppmittel von den Wertstoffen zu trennen. Für die gesamte Abtrennung sind mehrere Destillationskolonnen, andere Abscheider und eine Extraktionskolonne nötig (Kanzler & Schedler 1985). Dargestellt wird dieses Verfahren in Abbildung 1.1.

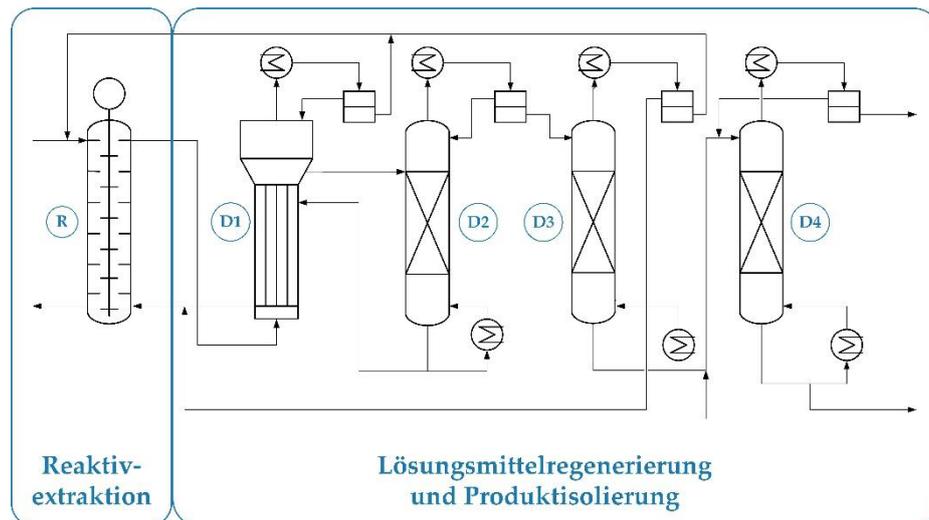


Abbildung 1.1: Verfahren zur Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure, gegebenenfalls Furfural nach (Kanzler & Schedler 1985); modifiziert

Zur Prozessintensivierung der untersuchten Auftrennung von stark verdünnten Ameisensäure-Essigsäure-Wasser Gemischen wird deshalb die Reaktivdestillation mit Methanol eingesetzt. So können zum einen die Azeotrope umgangen werden, die eine normale Rektifikation verhindert hätten und zum anderen besitzen die Produkte nach der Reaktivdestillation (Methylformiat und Methylacetat, beides Ester) deutlich niedrigere Siedepunkte als die Edukte (Ameisensäure und Essigsäure). Die genauen Siedepunkte werden in Tabelle 1.2 angegeben.

Tabelle 1.2: Vergleich der Siedepunkte der angeführten Säuren mit ihren Estern (Siedepunkt Methanol: 64,6 °C); Druck: 1013 mbar; (Lide 2004)

Säure	Siedepunkt		Ester	Siedepunkt
Ameisensäure	101 °C	$\xrightarrow{+ \text{Methanol}}$	Methylformiat	31,7 °C
Essigsäure	117,9 °C	$\xrightarrow{+ \text{Methanol}}$	Methylacetat	56,87 °C

Bei der Rektifikation von binären Gemischen wie Ameisensäure-Wasser oder Essigsäure-Wasser würde außerdem immer Wasser als Kopfprodukt anfallen, was besonders bei stark verdünnten Abwasserströmen sehr energieintensiv und damit nachteilig wäre. Bei der Reaktivdestillation mittels Methanol wird nicht mehr Wasser am Kopf abgezogen, sondern die niedrigsiedenden Ester.

Aber auch bei der Reaktivdestillation kommt es bei sehr stark mit Wasser verdünnten Gemischen zu Problemen. Veresterungsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, bei denen neben den jeweiligen Estern auch Wasser ein Reaktionsprodukt ist. Dies bedeutet, dass große Mengen an Wasser das Gleichgewicht der Reaktionen in Richtung der Edukte bewegen. Auch wenn ständig die Ester über das Kopfprodukt abgeführt werden, was sich positiv auf das Gleichgewicht auswirkt, da es in Richtung der Produkte bewegt wird, wird die Auftrennung schwieriger je verdünnter das Ausgangsgemisch ist. Es ist daher hilfreich geeignete Katalysatoren zu finden, welche die Reaktionskinetik beschleunigen und somit die Trennung mittels Reaktivdestillation als Ganzes verbessern.

Ziel ist es möglichst viele Chemikalien rückzugewinnen und dabei ein möglichst reines Wasser, frei von nahezu jeder Verschmutzung, bei geringem Energieaufwand zu erzeugen. Wasser ist das wichtigste aller Lebensmittel und unabdingbare Voraussetzung für die Landwirtschaft. Aufgrund steigender Weltbevölkerung und verbesserten Lebensstandards wird die Versorgung mit sauberem Trinkwasser deutlich an Bedeutung gewinnen. Der Schutz der Ressource Wasser ist somit von fundamentaler Bedeutung für die gesamte Menschheit. Heutige Probleme stellen die Verunreinigung von Oberflächen und Grundwässern dar, durch z.B. Pflanzenschutzmittel, halogenierten Kohlenwasserstoffe und Nitrate. Ein weiter wichtiger Bereich ist deshalb die kommunale und industrielle Abwasserreinigung. Die momentanen Aufbereitungstechnologien müssen ständig verbessert und weiterentwickelt werden. Ziel muss es sein die Erfolge der Katalyse bei der Reinigung von Abgasen auf die Reinigung von Wasser zu übertragen. (DECHEMA 2006)

1.2 Untersuchte Verfahrenswege

In dieser Arbeit werden drei mögliche Wege untersucht, wie eine Auftrennung des Ameisensäure-Essigsäure-Wasser Gemisches mittels Reaktivdestillation erreicht werden kann. Der erste untersuchte Ansatz ist die direkte Reaktivdestillation von Abwasserströmen. Dafür wurden Versuche im „verdünnten System“ durchgeführt, welches einem Ameisensäure-Essigsäure-Wasser Gemisch mit starkem Wasserüberschuss entspricht. Ein zweiter Verfahrensweg behandelt die Abtrennung eines Ameisensäure-

Essigsäure-Wasser Gemisches mit höheren Säureanteilen. Dazu wird vor der Reaktivdestillation eine Extraktion mit nachfolgender Destillation durchgeführt, wodurch die Säureanteile des Gemisches erhöht werden. Versuche die diesen Verfahrensweg untersuchen werden im „konzentrierten System“ durchgeführt. Durch die Betrachtung dieser beiden Systeme kann außerdem das Verhalten der Katalysatoren, bei hohem und bei geringem Wasseranteil beobachtet werden.

Ideal geeignet für den Einsatz in diesen Systemen sind heterogene Katalysatoren und von diesen besonders IERs. Da es aber eine riesige Anzahl an Möglichkeiten von IERs gibt, die in diesen Systemen zum Einsatz kommen könnten, wurden zuerst zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten untersucht, welche sich mit IERs in ähnlichen Bedingungen beschäftigen. Zum Vergleich wurden die Versuche auch ohne Katalysator durchgeführt.

Ein weiterer Weg zur Auftrennung des Ameisensäure-Essigsäure-Wasser Gemisches setzt auf eine vorherige Extraktion und nachfolgende Reaktivdestillation. Durch die Extraktion werden die Carbonsäuren von einem Großteil des Wassers getrennt, was die weitere Auftrennung vereinfacht. Als geeignetes Extraktionsmittel wurde dabei Cyanex[®] 923 gelöst in *n*-Undecan gewählt. Durch die hinzugekommene Extraktionsphase ist bei der nachfolgenden Reaktivdestillation die Katalyse mit IERs nicht mehr möglich, da diese durch das Extraktionsmittel deaktiviert werden. Aus diesem Grund wurde nach homogenen Katalysatoren gesucht. Zusätzlich von Vorteil ist bei homogenen Katalysatoren, dass diese mit der Extraktionsphase im Kreis mitgeführt werden können. Somit wird im Prozess kein Katalysator verbraucht und dieser ist immer mit den Säuren in der gleichen Phase vorliegend.

Als Ausgangszustand der Untersuchung wurden Ergebnisse von Extraktionsversuchen aus der Arbeit von (Daniel 2014) gewählt.

2 Theorie

Der Theorieteil beschäftigt sich mit den Themen Veresterung, Katalyse und dem Dreistoffgemisch Ameisensäure-Essigsäure-Wasser. Es sollen die grundlegenden Eigenschaften bzw. Abläufe beschrieben werden, welche für diese Arbeit von Bedeutung sind.

2.1 Veresterungsreaktionen

In den folgenden Abschnitten wird auf die Veresterung von Ameisensäure und Essigsäure mit Methanol genauer eingegangen. Es erfolgt eine Beschreibung der einzelnen Teilschritte einer Veresterung und in weiterer Folge wird auf die Unterschiede zwischen der Ameisensäureveresterung und der Essigsäureveresterung eingegangen. Um die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Säuren zu erklären, wird auf die sterische Hinderung und den induktiven Effekt näher eingegangen.

2.1.1 Mechanismen der Veresterung

Die wohl am häufigsten durchgeführten Veresterungen sind jene, von einfachen Carbonsäuren mit einem Alkohol. Als Produkt erhält man den jeweiligen Ester und Wasser. Eine Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion und läuft somit in beide Richtungen ab (Edukte \rightleftharpoons Produkte). Ist das Gleichgewicht erreicht bedeutet dies, dass die Hinreaktion gleich schnell vonstattengeht wie die Rückreaktion. Die entgegengesetzte Reaktion, von einem Ester mit Wasser zu einer Carbonsäure und Alkohol, wird als Hydrolyse bzw. Verseifung bezeichnet.

Der Begriff Veresterung kann neben der Reaktion von einfachen Carbonsäuren mit Alkohol auch auf andere Carbonsäuren angewendet werden, wie z.B. Aminosäuren (Streitwieser & Heathcock 1980). Auch die Reaktion anorganischer Säuren mit Alkohol kann als Veresterung bezeichnet werden.

In dieser Arbeit wird die Veresterung von Ameisensäure und Essigsäure mit Methanol behandelt. Die Veresterung von Ameisensäure und Methanol ergibt die Produkte Methylformiat und Wasser, dargestellt in Formel 2-1. Auch ohne Katalysator erreicht diese Reaktion rasch ihr Gleichgewicht. So wird der Gleichgewichtszustand bei 40°C, Umgebungsdruck und äquimolarem Säure zu Alkoholverhältnis bereits nach ~200 min erreicht (Almer 2015). Die Reaktionsenthalpie zeigt, dass diese Reaktion schwach exotherm ist, angegeben wird dies in Formel 2-2.



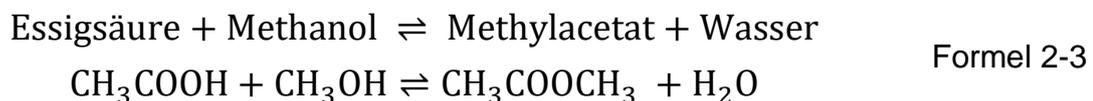
$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{f, \text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{Edukte}}^0$$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{f, \text{Me. form.}}^0 + \Delta H_{f, \text{Wasser}}^0 - (\Delta H_{f, \text{HFO}}^0 + \Delta H_{f, \text{MeOH}}^0) \quad \text{Formel 2-2}$$

$$\Delta H_R^0 = (-386,1) + (-285,8) - [(-425,0) + (-239,2)] \text{ aus (Lide 2004)}$$

$$\Delta H_R^0 = -7,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die Veresterung von Essigsäure und Methanol ergibt die Produkte Methylacetat und Wasser, dargestellt in Formel 2-3. Im Vergleich mit der Ameisensäureveresterung ist diese wesentlich langsamer. Die Veresterung bei 40°C, Umgebungsdruck und äquimolarem Säure zu Alkohol Verhältnis erreicht den Gleichgewichtszustand erst nach 49 Tagen (Rönnback et al. 1997). Die Berechnung der Reaktionsenthalpie in Formel 2-4 zeigt, dass auch diese Reaktion schwach exotherm ist.



$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{f, \text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{Edukte}}^0$$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{f, \text{Me. acet.}}^0 + \Delta H_{f, \text{Wasser}}^0 - (\Delta H_{f, \text{HAc}}^0 + \Delta H_{f, \text{MeOH}}^0) \quad \text{Formel 2-4}$$

$$\Delta H_R^0 = (-445,9) + (-285,8) - [(-484,3) + (-239,2)] \text{ aus (Lide 2004)}$$

$$\Delta H_R^0 = -8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die hier beschriebenen Reaktionen von Carbonsäuren und Alkohol erscheinen relativ simpel. Betrachtet man diese jedoch näher, so lässt sich feststellen, dass mehrere Schritte benötigt werden, um eine Veresterung zu vollziehen. In Abbildung 2.1 wird die Veresterung von Essigsäure und Methanol Schritt für Schritt gezeigt. Diese Schritte sind auf andere Veresterungen übertragbar (wie z.B. die Veresterung von Ameisensäure mit Methanol) und werden nun genauer beschrieben.

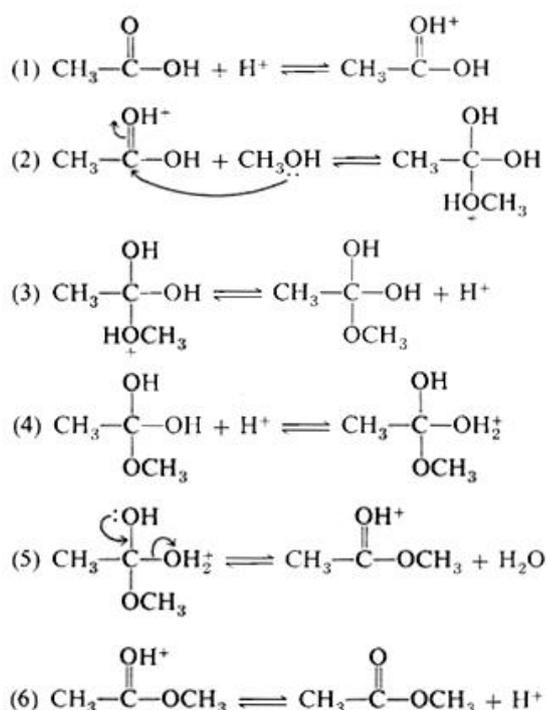


Abbildung 2.1: Vorgänge der Veresterung von Essigsäure und Methanol (Streitwieser & Heathcock 1980) (Abschn. 17.7.3.2)

In den Schritten (1), (3), (4) und (6) handelt es sich um schnelle Protonen-Übertragungen, welche auch bei einfachen Säure-Basen-Reaktionen so auftreten. Die in den einzelnen Schritten separat angeschriebenen Protonen liegen in Wirklichkeit durch eine Lewis-Base solvatisiert vor, welche Methanol, Wasser oder eine andere sauerstoffhaltige Verbindung sein kann. In den beiden Schritten (2) und (5) werden C-O-Bindungen gebildet oder gebrochen. Im Vergleich mit der Protonenübertragung benötigen diese Schritte eine höhere Aktivierungsenergie und sind somit für die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion maßgeblich verantwortlich. Der beschriebene Vorgang dieser

Veresterung ist beispielhaft für viele andere Reaktionen und wurde mehrmals untersucht. (Streitwieser & Heathcock 1980)

Durch die Protonierung erfolgt eine Erhöhung der Reaktionsbereitschaft. Die saure Umgebung sorgt dafür, dass das Carbonylsauerstoffatom protoniert wird und es zu einer leichteren Abspaltung kommt. Auch die Abspaltung von Wasser wird so erleichtert. Diese Effekte treten bei der Hinreaktion und auch bei der Rückreaktion auf. (Sykes 1988)

2.1.2 Sterische Hinderung

Die säurekatalytische Veresterung ist eine wichtige Methode zur Herstellung von Carbonsäureestern. Diese kann aber gelegentlich sehr langsam verlaufen, oder die Gleichgewichtskonstante liegt ungünstig auf der Seite der Edukte. Besonders oft ist dies der Fall, wenn die Säure nahe der Carboxylgruppe stark verzweigt ist. Es kommt zu Abstoßungseffekten zwischen Molekülgruppen der Reaktionspartner. Diesen Effekt nennt man sterische Hinderung. Alkylgruppen die nicht an der Reaktion teilnehmen, sorgen für eine erschwerte Reaktion, da jene Bereiche die reagieren können schwerer zueinander finden. Aus diesem Grund sinkt mit der Anzahl der Alkylgruppen die Reaktionsgeschwindigkeit ab. (Streitwieser & Heathcock 1980)

Der Einfluss kann von geringem Ausmaß sein, indem nur die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt wird, aber auch bis zur Verhinderung der Reaktion reichen. Durch gezielten Einsatz dieses Effekts können so auch Reaktionszentren gezielt ausgewählt werden. Unerwünschte Reaktionsbereiche werden durch nichtreaktive Molekülgruppen abgeschirmt und die Reaktion findet am gewollten Reaktionszentrum statt. (Sykes 1988)

In Abbildung 2.2 soll der Effekt der sterischen Hinderung dargestellt und nochmals erklärt werden. Am Beispiel von 2-Buten kann durch den Effekt der sterischen Hinderung erklärt werden warum trans-2-Buten stabiler ist als cis-2-Buten.

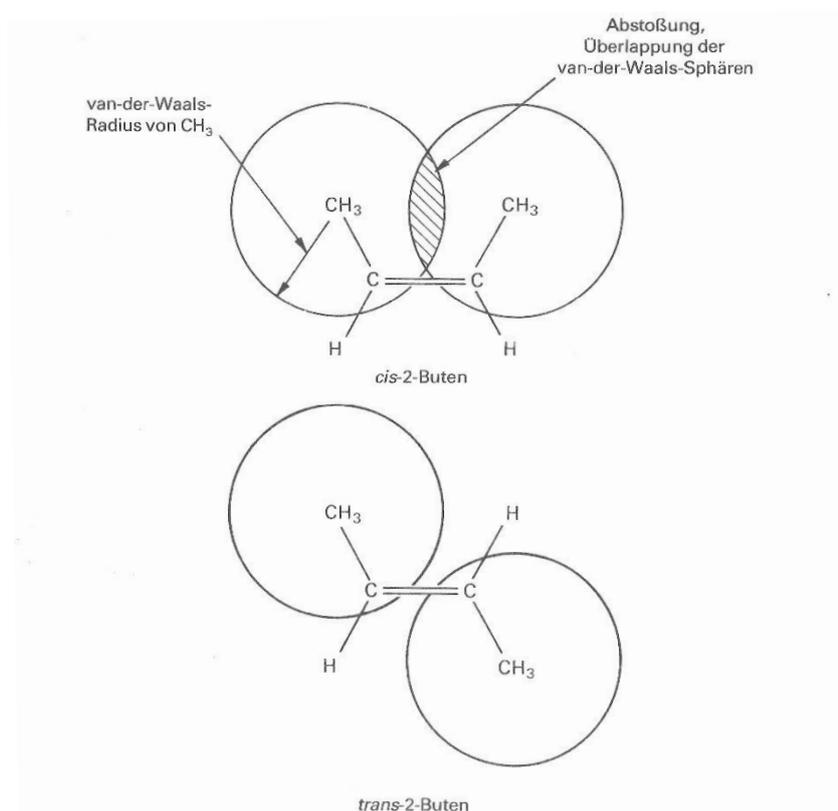


Abbildung 2.2: Sterische Hinderung in cis-2-Buten verglichen mit trans-2-Buten (Streitwieser & Heathcock 1980) (Abb. 12-14)

Beim Van-der-Waals-Radius handelt es sich um einen Gleichgewichtszustand welcher sich durch das Erreichen eines Energieminimums einstellt. Wird dieser unter- bzw. überschritten kommt es zu Abstoßungs- bzw. Anziehungskräften. Die benachbarten Methylgruppen des cis-2-Buten sind ungefähr 300 pm weit entfernt, allerdings beträgt die Summe der beiden Van-der-Waals-Radien 400 pm. Es kommt zu einer Überschneidung der Sphären und damit zu Abstoßungskräften, siehe Abbildung 2.2 oben. Im Gegensatz dazu gibt es beim trans-2-Buten keine Überschneidungen und somit auch keine Abstoßungskräfte. Dieser Abstoßungseffekt von sterisch zusammengedrängten Strukturen wird als sterische Hinderung bezeichnet. Auch in der Standardbildungsenthalpie (ΔH_f°) von 2-Buten lässt sich dies ablesen. Der Vergleich von cis-2-Buten mit einer $\Delta H_f^\circ = -8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu trans-2-Buten mit einer $\Delta H_f^\circ = -12,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ zeigt eine höhere Stabilität der letzteren Verbindung. (Streitwieser & Heathcock 1980)

Die sterische Hinderung ist wohl mitverantwortlich für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der untersuchten Veresterungen von Ameisensäure und Essigsäure mit Methanol. Die zusätzliche Methylgruppe der Essigsäure sorgt für ein Erschweren der Reaktion. Außerdem wird somit erklärt warum immer länger-kettigere

Carbonsäuren eine noch weiter absinkende Reaktionsgeschwindigkeit aufweisen, wobei diese Verlangsamung immer weniger stark wird, je länger die Kettenlänge wird. Die zusätzlichen Alkylgruppen nehmen an der Reaktion nicht teil und behindern diese durch ihre gegenseitige Abstoßung. Das Zusammenfinden von Reaktionszentren wird somit immer schwieriger. (Liu et al. 2006b)

Auch auf die Veresterung mit Katalysatoren hat die sterische Hinderung einen Einfluss. Bei homogenen Katalysatoren hingegen, ist kaum ein Einfluss der sterischen Hinderung zu erkennen. Da heterogene Katalysatoren meist nur an ihrer Oberfläche eine Wirkung erzielen können, ist hier die sterische Hinderung ein größeres Problem. (Liu et al. 2006a)

2.1.3 Induktiver Effekt

Neben der sterischen Hinderung treten auch andere Effekte auf, wie z.B. der induktive Effekt. Auch können beide Effekte in die gleiche Richtung wirken und sich so zusammen verstärken. (Sykes 1996) Es kommt so z.B. zu einer zusätzlichen Verschlechterung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der induktive Effekt beruht auf der Eigenschaft von Atomen ihre Bindungselektronen unterschiedlich stark anzuziehen. Der Grund dafür liegt in der unterschiedlichen Elektronegativität von verschiedenen Atomen die miteinander verbunden sind. Damit tritt dieser Effekt auch immer auf, sobald zwei verschiedene Elemente in einem Molekül vorkommen, da dadurch zwangsläufig unterschiedliche Elektronegativitäten vorhanden sein müssen. Bei besonders großen Unterschieden in der Elektronegativität kann der induktive Effekt auch über mehrere gleiche Atome hinweg wirken. In gesättigten Atomketten werden induktive Effekte nur über recht kurze Entfernungen weitergeleitet. Was daran liegt, dass der induktive Effekt die Bindungselektronen der σ -Molekülorbitale betrifft und diese nur zu geringer Polarisierung neigen. (Sykes 1988)

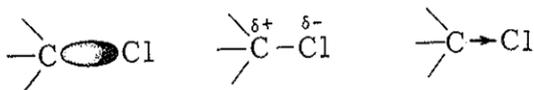


Abbildung 2.3: Darstellung der höheren Elektrodichte am Chloratom aufgrund der größeren Elektronegativität zum Kohlenstoffatom (Sykes 1988) (Formel 20)

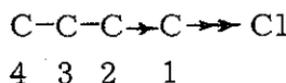


Abbildung 2.4: Darstellung der Fortpflanzung des induktiven Effekts an einer C-Atomkette durch ein Chloratom (Sykes 1988) (Abschn. 1.5.1)

In Abbildung 2.3 wird versucht den induktiven Effekt zwischen einem Chlor- und einem Kohlenstoffatom darzustellen. Das Chloratom zieht die Bindungselektronen zu sich und sorgt somit für eine Polarisierung von beiden. Es kommt zu einem Elektronenüberschuss am Chloratom und einem Elektronenmangel am Kohlenstoffatom. In Abbildung 2.4 ist die fortpflanzende Wirkung des induktiven Effekts zu sehen, dieser kann über mehrere gleiche Atome hinweg wirken. Das C1-Atom versucht seinen Elektronenmangel durch Anziehung der Bindungselektronen des C2-Atoms auszugleichen. Wie in dieser Abbildung angedeutet, ist diese Anziehung bereits viel geringer als jene zwischen C1-Atom und Chloratom. Eine Fortpflanzung auf weitere C-Atome ist daher kaum bzw. nicht vorhanden. Alle induktiven Effekte beruhen auf einer permanenten Polarisierung der Moleküle in ihrem Grundzustand und wirken sich daher auf die physikalischen Eigenschaften der Substanz aus, wie z.B. dem Dipolmoment. (Sykes 1988)

Zu unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der hier untersuchten Veresterungen aufgrund des induktiven Effekts, kommt es wie folgt. Ein Sauerstoffatom zieht aufgrund seiner größeren Elektronegativität gegenüber dem Kohlenstoffatom, die Bindungselektronen zu sich. Dadurch kommt es zu einer negativen Partialladung an diesem Atom und zu einer positiven am Kohlenstoffatom. Von diesem Kohlenstoffatom aus könnte der induktive Effekt auch auf weitere Kohlenstoffatome übergreifen, da bei der Ameisensäure kein weiteres Kohlenstoffatom vorhanden ist, kann es zu keiner Fortpflanzung kommen. Somit ist eine Fortpflanzung des induktiven Effektes erst ab der Essigsäure möglich. Die Ladungsdifferenz zwischen Sauerstoffatomen und Kohlenstoffatom ist bei der Ameisensäure somit am größten, mit steigender Kettenlänge und damit Übergriff des induktiven Effekts auf weitere Kohlenstoffatome, wird diese immer geringer. Dadurch wird bei einer Veresterung ein nucleophiler Angriff des Kohlenstoffatoms durch einen Alkohol immer schwieriger, was die gesamte Veresterung verlangsamt (Liu et al. 2006b). Es kann somit erklärt werden, warum die längerkettige Essigsäure eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, als Ameisensäure.

Allerdings nimmt die Wirkung des induktiven Effekts auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch länger werdende Alkylketten relativ schnell ab und die Wirkung der sterischen Hinderung hingegen stark zu.

Die beschriebenen Ladungsunterschiede zwischen zwei verschiedenen Atomen, auch als Bindungsdipolmoment bezeichnet, sind nicht mit dem elektrischen Dipolmoment gleichzusetzen. Ein elektrisches Dipolmoment kommt nur zustande, wenn sich der theoretische Schwerpunkt der negativen Ladung, nicht mit dem theoretischen Schwerpunkt der positiven Ladung in einem Punkt überlagert. Sind diese also durch einen Abstand getrennt, dann herrscht ein Dipolmoment. Daher gibt es Moleküle die kein elektrisches Dipolmoment haben, aber trotzdem Bindungsdipolmomente aufweisen. (Holleman et al. 2007)

Im Unterschied zum induktiven Effekt, der die σ -Bindungselektronen betrifft, gibt es noch den konjugativen Effekt. Der Unterschied wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

2.1.4 Konjugativer Effekt

Ein weiterer Effekt, der aufgrund unterschiedlicher Elektronenverteilung der Bindungselektronen zustande kommt, ist der konjugative Effekt. Dieser trägt seinen Namen da er bei Doppelbindungen in konjugierten Systemen auftritt, wie z.B. in ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei diesem Effekt werden die Bindungselektronen eines π -Molekülorbitals polarisiert. Diese lassen sich stärker polarisieren als die σ -Bindungselektronen beim induktiven Effekt. Es können auch beide Effekte gleichzeitig ihre Wirkung zeigen, wobei der konjugative Effekt eine viel größere Wirkung besitzt. Dieser kann bei mehreren π -Molekülorbitalen auch über viel größere Entfernungen hinweg wirken. Da der konjugative Effekt ebenfalls eine permanente Polarisierung des Moleküls im Grundzustand hervorruft, wirkt sich auch dies auf die physikalischen Eigenschaften der Substanz aus. (Sykes 1988)

Da in den Carbonsäuren eine Doppelbindung zwischen einem Sauerstoffatom und einem Kohlenstoffatom vorhanden ist, kommt es auch hier zu einem konjugativen Effekt. Wie oben beschrieben sorgt dieser dann auch für eine permanente Polarisierung der

Carbonsäuren und hat somit einen Einfluss auf ihre physikalischen Eigenschaften. Zusätzlich kommt es bei einer Reaktion, aufgrund dieses Effekts, zu einer einfacheren Protonierung des Carbonylsauerstoffs (Liu et al. 2006b), allerdings im gleichen Maße für alle Carbonsäuren. Eine Auswirkung auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Carbonsäuren hat dieser damit nicht. Da bei der Ameisensäure, der Essigsäure und weiteren einfachen Carbonsäuren keine weitere Konjugation vorkommt, kann sich der konjugative Effekt bei diesen Substanzen auch nicht auf weitere Molekülteile ausbreiten.

2.2 Katalyse

Die unkatalysierte Veresterung der Ameisensäure mit Methanol verläuft um vieles schneller, als jene von Essigsäure mit Methanol. Um auch eine sinnvolle Abtrennung der Essigsäure bzw. des Methylacetats mittels Reaktivdestillation zu ermöglichen, muss etwas unternommen werden. Es ist also notwendig eine Möglichkeit zu finden die langsamere Veresterung der Essigsäure, oder wenn möglich auch beider Veresterungen, zu beschleunigen. Erreicht werden kann dies durch einen Katalysator. Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, einen geeigneten Katalysator zu finden. Aus diesem Grund ist ein prinzipielles Wissen über die Katalyse nötig, weshalb in den folgenden Abschnitten näher auf die Einwirkung eines Katalysators auf eine Reaktion eingegangen wird.

Eine bekannte Definition, was ein Katalysator ist, hat der Nobelpreisträger Wilhelm Ostwald am Anfang des 20. Jahrhunderts gegeben: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts zu verändern“ (Schüth 2006). Diese Definition trifft die Wirkung eines Katalysators sehr gut, obwohl sie im Detail nicht ganz korrekt ist. So beschleunigt ein Katalysator nicht einfach die Reaktion, sondern ermöglicht einen anderen Reaktionsweg bei dem er aktiv teilnimmt. Deshalb ist auch die bekannte Darstellung wie in Abbildung 2.5, bei der ein Katalysator die Aktivierungsenergie bei gleichem Reaktionsweg herabsetzt, nur als vereinfachte Beschreibung zu verstehen.

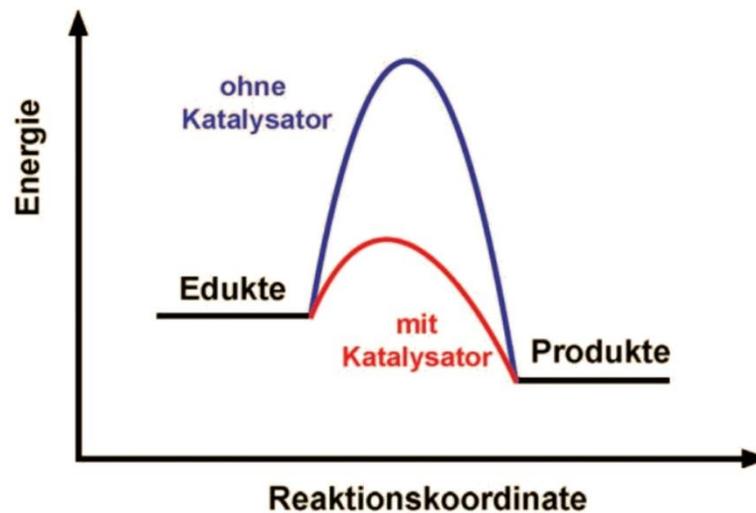


Abbildung 2.5: Vereinfachte Darstellung der Wirkung eines Katalysators; modifiziert (Schüth 2006) (ABB. 2)

In Abbildung 2.6 wird am Beispiel der katalytischen Ammoniaksynthese der tatsächliche Reaktionsweg gezeigt. Die Aktivierung der Moleküle erfolgt durch die Adsorption an der Katalysatoroberfläche (für die Ammoniaksynthese ist dies eine Eisenoberfläche). Bindungen der Eduktmoleküle werden durch diesen Vorgang bereits geschwächt oder sogar gespalten und die nachfolgenden Reaktionsschritte können einfacher vonstattengehen. Im Vergleich dazu müssten bei der Gasphasenreaktion ohne Katalysator erst die Bindungen vom Stickstoff- oder Wasserstoffmolekül gebrochen werden, was sehr energieintensiv ist. Bei einem eisenhaltigen technischen Katalysator läuft die Reaktion so ab, dass Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle zunächst adsorbieren und dabei Energie freigesetzt wird. An der Oberfläche kommt es zur Bildung des Ammoniaks und einer anschließenden Desorption. Alle diese Einzelschritte haben eine niedrigere Aktivierungsenergie als der unkatalysierte Reaktionsweg in der Gasphase und der Prozess kann somit deutlich schneller ablaufen. (Schüth 2006)

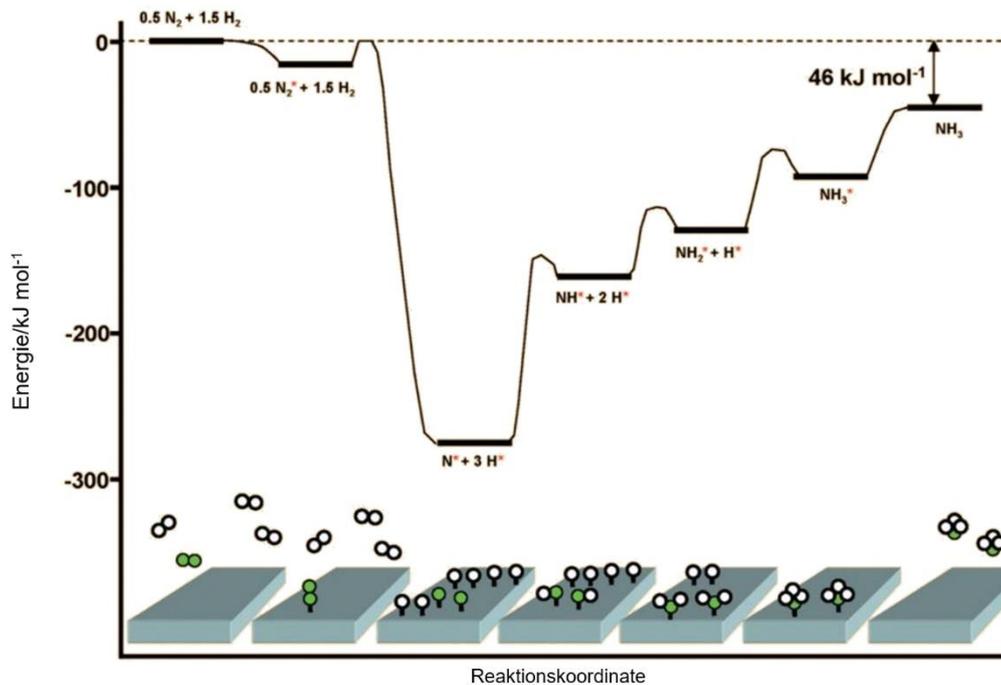


Abbildung 2.6: Tatsächliches Energieprofil der katalysierten Ammoniaksynthese; modifiziert (Schüth 2006) (ABB. 3)

Es gibt zwei große Teilgebiete in die die Katalyse eingeteilt werden kann, in Katalyse durch homogene bzw. durch heterogene Katalysatoren. In der Reaktivdestillation sind sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren verbreitet. Ein dritter Teilbereich wäre die Biokatalyse, bei der z.B. der katalytische Effekt von Enzymen genutzt wird, allerdings findet Biokatalyse in der Reaktivdestillation keine Anwendung. Weshalb in den folgenden Abschnitten näher auf heterogene und homogene Katalysatoren eingegangen wird.

2.2.1 Entwicklung der Katalyse

Katalyse ist ein grundlegendes Prinzip zur Überwindung der kinetischen Hemmung einer chemischen Reaktion. Es wird geschätzt, dass heute 85-90 % aller Produkte der chemischen Industrie in katalytischen Prozessen erzeugt werden. Aber auch in der Forschung nimmt die Katalyse heute noch einen wichtigen Bereich ein. So erhielt im Jahr 2007 Gerhard Ertl für seine Forschungen, über Mechanismen der heterogenen Katalyse auf atomarer und molekularer Ebene, den Nobelpreis für Chemie. Mit seiner Forschung konnte nun jeder Schritt der Ammoniaksynthese theoretisch verstanden und geklärt werden. (Steinborn 2010)

Die Effekte der Katalyse sind vom Menschen unbewusst schon lange genutzt worden. Der Beweis der Katalyse und der Anfang der Forschung darüber ist aber erst am Ende des 18. Jahrhunderts zu finden. Karl Wilhelm Scheele zeigte schon 1782 die katalytische Wirkung von Mineralsäure bei der Veresterung von organischen Säuren mit Alkohol. Auch andere wichtige Erkenntnisse, welche die Chemie betreffen, fallen in diese Zeitperiode, wie z.B. die Begründung der Stöchiometrie durch J. B. Richter 1792/93. Aus der Kombination daraus kam dann auch die Erkenntnis, dass Spuren eines Stoffes („substöchiometrische Mengen“) großen Einfluss auf chemische Reaktionen haben können, ohne dabei verbraucht zu werden. (Steinborn 2010)

War in der Vergangenheit eher die homogene Katalyse verbreitet hat sich mit Fortlauf der Geschichte besonders die heterogene Katalyse entwickelt. Es wurden großtechnische Verfahren mit heterogenen Katalysatoren, wie z.B. das Haber-Bosch-Verfahren, entwickelt. Einen weiteren Entwicklungsschritt stellt die Erfindung von Ionenaustauscherharzen (auch Kunstharz-Ionenaustauscher) dar. Seit ungefähr hundert Jahren bekannt, entwickelten sich diese stetig weiter und finden heute in vielen industriellen Prozessen eine Anwendung.

2.2.2 Heterogene Katalysatoren

Bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator in einer anderen Phase vor als die Reaktanten. Auch bei der Reaktivdestillation ist es gebräuchlich heterogene Katalysatoren einzusetzen. Da hier die umzusetzenden Substanzen als Flüssigkeit vorliegen sind diese wieder leicht vom festen Katalysator zu trennen. Darin liegt wohl der größte Vorteil der heterogenen Katalyse gegenüber der homogenen. Auch für Reaktionen, die besonders stark mit Wasser verdünnt sind, wurden geeignete heterogene Katalysatoren entwickelt, meist in der Form eines IER. Seit deren Erfindung vor ca. hundert Jahren hat sich für diese Art der heterogenen Katalysatoren ein breites Anwendungsgebiet erschlossen. Ein Vorzeigebeispiel dafür ist eben die Reaktivdestillation.

Heterogene Katalysen finden ihr größtes Anwendungsgebiet als feste Katalysatoren in gasförmigen oder flüssigen Phasen. Die Katalyse findet an der äußeren und falls vorhanden inneren Oberfläche des Katalysators statt. Daher stammen auch die Bezeichnungen „Oberflächenkatalyse“ und „Kontaktkatalyse“. Für den Reaktionsablauf

von entscheidender Bedeutung ist je nach Reaktion und Katalysator eine Mischung aus Diffusionsprozessen, Adsorptionsvorgängen und Desorptionsvorgängen. (Steinborn 2010)

Mindestens ein Edukt muss an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sein. Der Reaktionspartner kann dann entweder aus der Gasphase kommen (Eley-Rideal-Mechanismus), oder muss ebenfalls an der Katalysatoroberfläche adsorbieren, um reagieren zu können (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus). Aus diesem Grund bestimmt die Oberfläche alle wichtigen Parameter eines Katalysators wie Aktivität, Selektivität oder Deaktivierungsverhalten. Grundsätzlich ist ein Katalysator umso aktiver, je höher seine spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Masse) ist. Bei teuren Katalysatorsubstanzen, wie z.B. den Edelmetallen Platin oder Rhodium, werden diese auf die Oberfläche von kostengünstigeren und nicht reaktiven Trägersubstanzen aufgebracht. In diesem Fall ist nicht mehr die spezifische Oberfläche allein ausschlaggebend, sondern wie viele aktive Katalysatorzentren auf ihr vorhanden sind. Es kann außerdem angenommen werden, dass katalytische Prozesse an unregelmäßigen Orten wie Ecken oder Kanten eine größere Aktivität aufweisen, als an ungestörten Oberflächen. Ein fester Katalysator ist daher ein hochkomplexes System, welches von zahlreichen Parametern beeinflusst wird. (Schüth 2006) Eine schematische Darstellung dieses komplexen Systems wird in Abbildung 2.7 gezeigt.

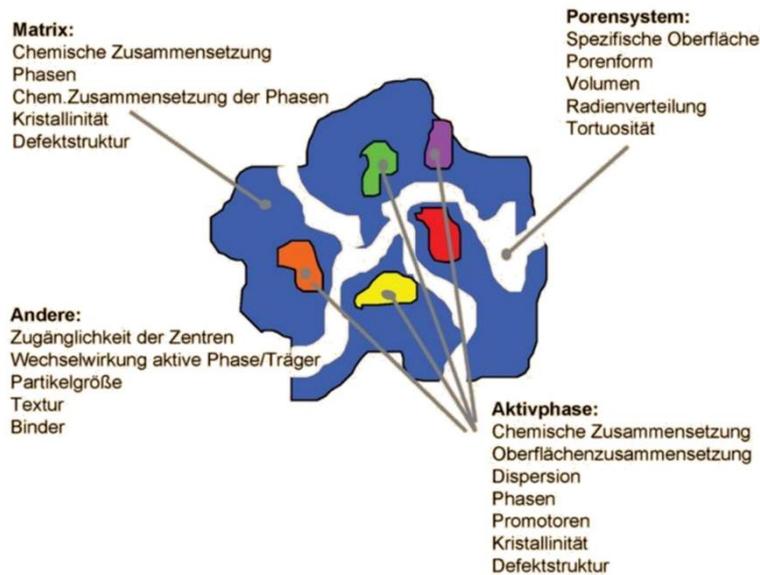


Abbildung 2.7: Darstellung der Einflussparameter eines Feststoffkatalysators; modifiziert (Schüth 2006) (ABB. 6)

Einen Teilbereich der heterogenen Katalyse bilden die Ionenaustauscherharze. Vor ungefähr hundert Jahren erfunden und durch stetige Weiterentwicklung verbessert, zählen sie heute zu den wichtigsten Varianten der heterogenen Katalyse. Sie sind für die Reaktivdestillation von größter Bedeutung, weshalb ein genauerer Blick darauf in Abschnitt „3.2 Heterogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation“ zu finden ist.

Natürlich gibt es auch Nachteile beim Einsatz von heterogenen Katalysatoren. So ist zwar die Abtrennung dieser viel einfacher, im Vergleich mit homogenen Katalysatoren, aber jeder Einsatz von heterogenen Katalysatoren benötigt auch einen Schritt der Abtrennung. So können homogene Katalysatoren bei kreislaufförmiger Prozessführung dauerhaft in einem Prozessstrom geführt werden, z.B. mit der Extraktionsphase. Heterogene Katalysatoren benötigen zusätzliche Kolonneneinbauten, um diese in der Kolonne fixieren zu können und um eine möglichst gute Benetzung ihrer Oberfläche zu ermöglichen. Außerdem muss ein Austausch dieser Einbauten bzw. eine Reinigung berücksichtigt werden, was die Anlagenkosten steigen lässt. Deaktivierung ist beim Einsatz von heterogenen Katalysatoren ein zusätzliches Problem. Verunreinigungen und Verschleiß bei längerem Einsatz machen einen Austausch oder eine Reinigung nötig.

2.2.3 Homogene Katalysatoren

Neben den heterogenen Katalysatoren gibt es natürlich auch die homogenen Katalysatoren. Durch die bereits zuvor beschriebenen Vorteile wurden sie allerdings oft durch heterogene Katalysatoren ersetzt. Trotzdem gibt es einige Verfahren bei denen beide Katalysatortypen möglich wären, aber bewusst homogene Katalysatoren eingesetzt werden, wie z.B. in der Reaktivdestillation. Meist hängt die Entscheidung welcher Katalysatortyp Einsatz findet von den Reaktanten selbst ab, aber auch bei der Herstellung gleicher Produkte aus den gleichen Edukten, kann durch z.B. andere Prozessführung entweder ein heterogener oder ein homogener Katalysator Einsatz finden.

Eine entscheidende Rolle für die homogenen Katalysatoren spielt die Schwefelsäure. Einerseits durch ihre Herstellung im 18. Jahrhundert aus Schwefel und Salpeter, welche als einer der ersten Reaktionen durch einen homogenen Katalysator (in diesem Fall mit Stickoxiden) verbessert wurde (Steinborn 2010). Andererseits ist die Schwefelsäure selbst auch heute noch einer der am meisten verwendeten homogenen Katalysatoren der Welt. Ein Beispiel wäre die Herstellung von Methylacetat durch das Eastman-Kodak Verfahren, bei dem Schwefelsäure als homogener Katalysator zum Einsatz kommt. (Sundmacher & Kienle 2003)

Auch bei der Biodieselherstellung werden Verfahren eingesetzt die auf homogene Katalysatoren zurückgreifen. Beispiele hierfür wären das Verfahren nach Vogel & Noot (BDI-Verfahren) oder das Verfahren nach Connemann (CD-Verfahren). Diese und noch einige weitere Verfahren arbeiten mit homogenen basischen Katalysatoren wie NaOH oder KOH. Bei anderen Methoden der Biodieselherstellung können wiederum Säuren als homogene Katalysatoren eingesetzt werden. Für diesen Fall wären z.B. 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA) oder para-Toluolsulfonsäure (*p*-TSA) geeignet. (Dittmar et al. 2003)

Ein weiteres Beispiel für homogene Katalyse ist die Herstellung von Ethylacetat. Dabei wird in einer flüssigen Phase Ethanol und Essigsäure zu Ethylacetat und Wasser verestert. Als homogener Katalysator dient *p*-TSA. Da dies ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion ist, wurde die Möglichkeit die Herstellung in einer Reaktivdestillation durchzuführen, bereits untersucht. (Singh et al. 2014)

Homogene Katalysatoren können im Prinzip alle Substanzen sein die in der gleichen Phase wie die Edukte vorliegen, Beispiele hierfür sind organische Säuren, anorganische Säuren oder Basen. Da die meisten Reaktionen in einer flüssigen Phase durchgeführt werden, können auch feste Substanzen als homogene Katalysatoren bezeichnet werden, wenn diese sich in der flüssigen Phase gelöst haben (z.B. Metallsalze). Durch die Anwesenheit von homogenen Katalysatoren in der gleichen Phase wie die Edukte, gibt es auch keine Probleme mit Diffusion. Auch die Deaktivierung von homogenen Katalysatoren ist ein viel geringeres Problem.

2.3 Veresterung des Dreistoffgemisches Ameisensäure-Essigsäure-Wasser

Wasser und Ameisensäure bilden ein binäres Azeotrop, das System Ameisensäure-Essigsäure-Wasser hat hinzu noch ein ternäres Sattelpunktazeotrop. Das Umgehen dieser Azeotrope ist der wohl größte Vorteil den die Reaktivdestillation, bezogen auf das Dreistoffgemisch Ameisensäure-Essigsäure-Wasser, mit sich bringt. Die Zusammensetzung dieser Azeotrope mit den jeweiligen Siedepunkten werden in Tabelle 2.1 angegeben und in Abbildung 2.8 ist die Siedefläche dargestellt.

Tabelle 2.1: Azeotrope im System Ameisensäure-Essigsäure-Wasser; Umgebungsdruck; (Painer et al. 2015)

Azeotrop	Ameisensäure	Essigsäure	Wasser	Siedepunkt
-	mol%			[°C]
binäres	56,7	-	43,3	107,4
ternäres	49	14	37	105,6

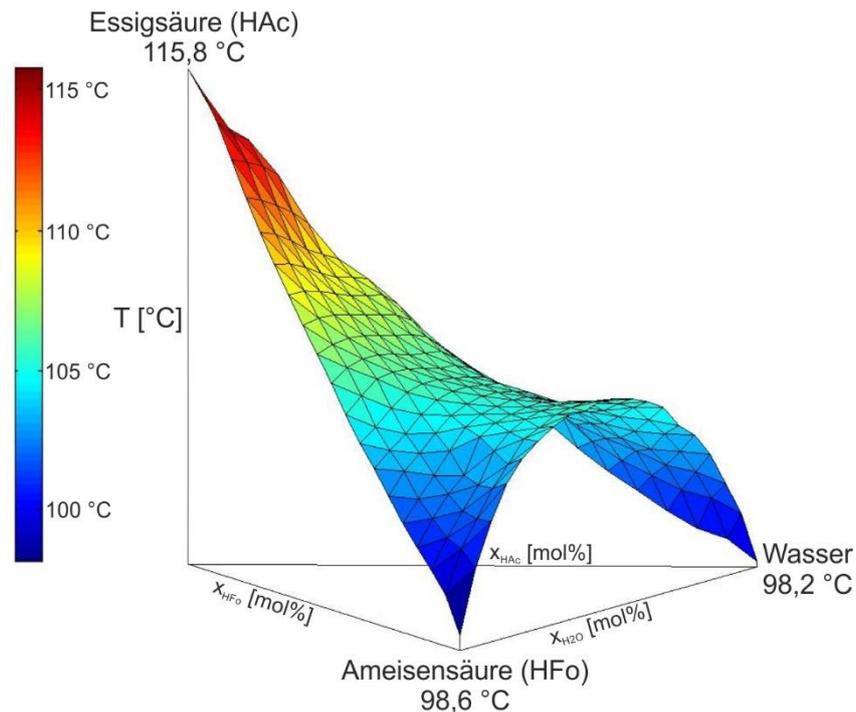


Abbildung 2.8: Siedeflächendiagramm des ternären Systems Ameisensäure-Essigsäure-Wasser in Mol-% bei 950mbar; modifiziert (Painer et al. 2015) (Abbildung 1.)

Die beiden Säuren aus dem System zu entfernen, wäre mit einer reinen Rektifikation nicht möglich. Durch den Schritt der vorherigen Veresterung mit Methanol, ist die Abtrennung möglich. Neben dem Umgehen der Azeotrope weisen die Ester zusätzlich einen deutlich niedrigeren Siedepunkt auf, als ihre dazugehörigen Säuren. Dies wurde bereits in Tabelle 1.2 gezeigt. Es ist somit deutlich weniger Energie nötig, um die Chemikalien aus dem Wasser zu entfernen. Der entscheidende Grund liegt aber nicht nur an niedrigeren Siedepunkten, sondern im Ändern des Kopfprodukts. So würde bei einer Destillation im System Ameisensäure-Essigsäure-Wasser das Wasser als Kopfprodukt anfallen, da es die leichter flüchtige Komponente ist. Durch die Veresterung kommt es aber dazu, dass die Ester als Kopfprodukt anfallen. Bei stark verdünnten Gemischen, wie z.B. Abwässern, ist es also nicht mehr nötig den größten Teil des Gemischs zu verdampfen, sondern die in viel geringerer Menge vorkommenden Wertstoffe.

Während der Betriebszeit entspricht die Temperatur im Sumpf der Kolonne, der Siedetemperatur des momentan vorhandenen Gemisches und ist damit die heißeste Zone der gesamten Anlage. Dies ist vorteilhaft für die stattfindenden Veresterungen, da eine höhere Temperatur für eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten sorgt. Aller-

dings hat dies gleichzeitig zur Folge, dass sich das Gleichgewicht in Richtung der Edukte verschiebt, da beide Veresterungen schwach exotherm sind. Da die Produkte aber ständig entfernt werden, stellt diese Gleichgewichtsverschiebung kein großes Problem dar.

Ein weiterer Vorteil der Reaktivdestillation liegt in der Ausnutzung der entstehenden Wärme. Dadurch kann der benötigte Energieverbrauch der Destillation gesenkt werden. Allerdings sind die Ameisen- bzw. Essigsäureveresterung nur schwach exotherm und nur ein geringer Teil der benötigten Energie kann daraus gewonnen werden.

3 Stand der Technik und des Wissens

Die Reaktivdestillation findet Anwendung in vielen Herstellungsverfahren. Darüber soll der folgende Abschnitt einen kurzen Überblick geben. Welche Vorteile die Reaktivdestillation mit sich bringen kann, wird anhand der Methylacetatherstellung nach Eastman-Kodak beschrieben. Um geeignete Katalysatoren für die Veresterung zu finden, wurde zu Beginn eine umfassende Literaturrecherche durchgeführt. Die Ergebnisse für heterogene und homogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation des Systems Ameisensäure-Essigsäure-Wasser mit Methanol werden hier näher beschrieben.

3.1 Die Reaktivdestillation

Obwohl es die Kombination einer chemischen Reaktion und einer gleichzeitigen Destillation bereits seit ca. 1920 gibt, haben größere industrielle Anwendungen mit diesem Verfahren erst in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewonnen. Heute kommt die Reaktivdestillation immer dort zum Einsatz wo ihre Vorteile besonders zu tragen kommen. Dies wäre z.B. bei Gleichgewichtsreaktionen, um die Umsätze zu erhöhen, oder um Auftrennungen von Stoffgemischen zu ermöglichen, die sonst aufgrund von Azeotropen im System nicht möglich wären. (Balasubramhanya & Doyle 2000)

Einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Reaktivdestillation hatte die Herstellung von Ethern wie MTBE (Methyl-tertiär-butylether) ab den 1980ern. Die Verwendung von MTBE als Additiv für Kraftstoffe erzeugte eine hohe Nachfrage und um dieser nachzukommen, wählte man die Reaktivdestillation als Herstellungsverfahren. Dadurch erreichte man Umsätze von 99 %, trotz der zugrundeliegenden Gleichgewichtsreaktion und zusätzlich eine einfache Abtrennung des Produkts. Die Untersuchung und Verbesserung dieses Prozesses führten zu einer Weiterentwicklung der Reaktivdestillation insgesamt. Umweltschutzgedanken (Verbot von MTBE im Jahr 2003 in Kalifornien) führten zu einem Rückgang der MTBE-Nachfrage. Allerdings hat die Reaktivdestillation diesem Verfahren einen Großteil der geleisteten Pionierarbeit zu verdanken. Als Ersatz werden heute ETBE (Ethyl-tertiär-butylether) und TAME (Tert-Amylmethylether) verwendet, welche wiederum durch Reaktivdestillation hergestellt werden. (Sundmacher & Kienle 2003)

Im gleichen Zeitraum wurde mit dem Eastman-Kodak Verfahren ein weiteres Herstellungsverfahren entwickelt, welches stark von der Reaktivdestillation profitiert. Da dieses Verfahren gut die Vorteile der Reaktivdestillation zeigt, wird es im Abschnitt „3.1.1 Eastman-Kodak's Methylacetatherstellung“ näher beschrieben.

Es wird auch versucht die Reaktivdestillation in der Hydrolyse von Methylacetat einzusetzen. Dabei wird z.B. der umgekehrte Weg zum Eastman-Kodak Verfahren angewandt und aus Methylacetat wieder Essigsäure und Methanol erzeugt. Allerdings sind im Anschluss zur Reaktivdestillation zwei weitere Trennschritte nötig, um Wasser, Methanol und Essigsäure zu trennen. Die Reaktivdestillation findet auch in vielen anderen Gebieten Anwendung, entweder noch im Labormaßstab oder bereits als industrielle Großanwendung. Als weitere Gebiete können die Veresterung verschiedener Carbonsäuren, Hydratation bzw. Dehydratation, Alkylation und viele andere gezählt werden. (Sundmacher & Kienle 2003)

Bedingt durch die notwendige Wärmezufuhr ist die Destillation ein sehr energieintensives Trennverfahren. Bei der Reaktivdestillation kommt es aber zu angenehmen Nebeneffekten, wie z.B. einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch die höhere Temperatur. Auch die eigentlich nur für eine bessere Trennleistung verwendeten Kolonneneinbauten können in der Reaktivdestillation einen zusätzlichen Vorteil aufweisen. So treffen durch diese die verdampften Chemikalien bei ihrem Weg nach oben wieder auf die flüssige Phase. Dies ermöglicht ein ausgezeichnetes Zusammentreffen der Edukte und damit eine schnellere Reaktion. Ein optimaler Zustand ist gegeben, wenn die Edukte einen mittleren Siedepunkt besitzen und damit dauerhaft in der Kolonne gehalten werden. Sind an den Einbauten auch heterogene Katalysatoren befestigt, so sorgt die Auf- und Abwärtsbewegung der Edukte in der Kolonne für eine gute Benetzung der gesamten Katalysatoroberfläche. Da bei heterogenen Katalysatoren der Wirkungsbereich an der Oberfläche liegt, ist dies ein erheblicher Vorteil.

Ein Nachteil der Reaktivdestillation besteht in der schwierigen Auslegung. Das dafür benötigte Verständnis ist von zahlreichen Elementen abhängig, wie z.B. von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, Diffusionsprozessen, Reaktionskinetiken, Adsorptions-, Desorptionsvorgängen und mehreren anderen Parametern. Durch das komplizierte Zusammenspiel dieser Faktoren kommt es zu weiteren Problemen. Beispiele sind der

schwierige Scale-Up, schwer zu vorhersagendes Verhalten beim Anfahren bzw. Herunterfahren und Finden von optimalen Betriebseinstellungen. Bei industriellen Großanlagen spielen zusätzlich auch noch Faktoren wie das Wetter bzw. die Außentemperatur entscheidende Rollen.

3.1.1 Eastman-Kodak's Methylacetatherstellung

Methylacetat kommt in vielen verschiedenen Gebieten zum Einsatz (Polyestern, Celluloseacetat u.v.a.m.) und wird daher in großen Mengen hergestellt. Durch Umstellung des ursprünglichen Herstellungsverfahrens auf Reaktivdestillation, konnte der Erzeugungsprozess wesentlich verbessert werden. Beim ursprünglichen Prozess werden mehrere Reaktoren und ein Überschuss an Edukten benötigt. Auch die Abtrennung des Produkts wurde durch Azeotrope (Methylacetat-Wasser, Methylacetat-Methanol) erschwert. Es werden mehrere Destillationskolonnen benötigt, um das Produkt zu erhalten. Das Eastman-Kodak Verfahren sollte dieses Herstellungsverfahren radikal vereinfachen. (Sundmacher & Kienle 2003)

Statt einer Vielzahl von Behältern und Kolonnen kann durch die Reaktivdestillation die gesamte Herstellung in einer einzigen Kolonne vollzogen werden. Essigsäure und Schwefelsäure als Katalysator werden dem oberen Teil der Kolonne zugeführt und treffen beim Weg nach unten auch das aufsteigende Methanol, welches dem unteren Teil der Kolonne zugeführt wird. Das entstehende Wasser ist der Schwersieder und kann so am Kolonnenboden abgezogen werden, der Ester (Methylacetat) ist der Leichtsieder und kann am Kolonnenkopf abgezogen werden. Anlagenkosten und Betriebskosten werden durch diese Prozessführung drastisch reduziert. Dargestellt wird dies in Abbildung 3.1. Außerdem ist die Reinheit des Produktes eine höhere und der Einsatz von Edukten muss nicht mehr im Überschuss erfolgen, sondern kann nahezu stöchiometrisch sein. Durch ständiges Entfernen der Produkte kann auch das Problem der ungünstig liegenden Gleichgewichtskonstante umgangen werden. Bereits die ursprüngliche Herstellungsmethode, sowie das Eastman-Kodak Verfahren, nutzen Katalysatoren um die Reaktion zu beschleunigen. Die Kombination all dieser Vorteile führte zu einer so deutlichen Verbesserung der Methylacetatherstellung. (Sundmacher & Kienle 2003)

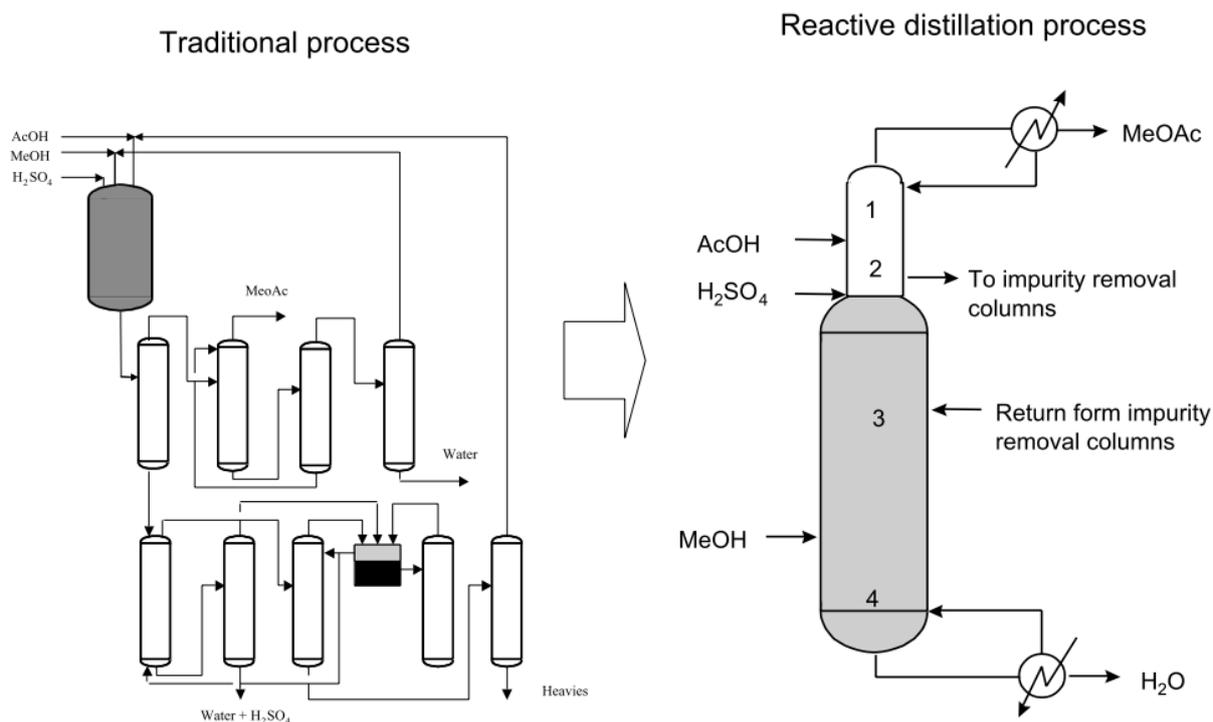


Abbildung 3.1: Vergleich der Methylacetatherstellung des ursprünglichen Prozesses zur Herstellung mittels Reaktivdestillation; modifiziert (Sundmacher & Kienle 2003) (Fig. 1.3)

Beim Eastman-Kodak Verfahren wird Schwefelsäure (H₂SO₄) als Katalysator verwendet. Aber auch heterogene Katalysatoren können für dieses Verfahren angewendet werden. Das Eastman-Kodak Verfahren ist bereits vielen Untersuchungen unterzogen worden und es wurde daher ein gutes Verständnis des Prozesses erlangt. Als ein entscheidender Faktor ist dabei das Rücklaufverhältnis erkannt worden. Bei hohem Rücklauf ist zwar die Reinheit des Produktes besser, aber es ist viel mehr Energie nötig, um es zu erzeugen. Hinzu kommt, dass bei höherer Produktkonzentration in der Kolonne die Reaktion der Edukte gehemmt wird. Beim umgekehrten Fall, also bei einem geringen Rücklauf, kommt es neben einem weniger reinen Produkt noch zum Problem, dass Methanol im Kopfprodukt auftritt. (Sundmacher & Kienle 2003)

3.2 Heterogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand darin Katalysatoren zu finden die bereits erfolgreich in der Reaktivdestillation eingesetzt werden. Gleichzeitig wurde dabei auch eine Überlegung getroffen, inwiefern diese für das Dreistoffgemisch Ameisensäure-Essigsäure-Wasser geeignet sind. Gesucht wurde nach homogenen und heterogenen Katalysatoren. Bei homogenen Katalysatoren halten sich die Möglichkeiten in Grenzen

und beschränken sich auf stärkere Säuren. Anders verhält es sich bei heterogenen Katalysatoren. Bei Verfahren wie eben der Reaktivdestillation haben sich kationische Ionenaustauscherharze (cation-IERs) durchgesetzt. Durch die riesige Anzahl an verschiedenen IERs liegt die Schwierigkeit darin, die am besten geeigneten Katalysatoren für das untersuchte Dreistoffgemisch zu finden.

3.2.1 Ionenaustauscherharze (IERs) - Funktionsweise

Auf die besondere Bedeutung von Ionenaustauscherharzen (IERs) in der Reaktivdestillation wurde bereits mehrfach hingewiesen. Da diese bereits auf eine über 100-jährige Geschichte zurückblicken und auch in zahlreichen anderen Gebieten zum Einsatz kommen, gibt es zahlreiche Varianten von IERs. So listet der Experte François de Dardel 4022 verschiedene IERs auf, die ihm in seinem Berufsleben untergekommen sind, wovon noch 1398 heute im Einsatz sind (de Dardel 2017). Es ist daher nötig sich einen Überblick zu verschaffen und aus den zahlreichen IERs jene zu finden, die für das Dreistoffgemisch Ameisensäure-Essigsäure-Wasser geeignet sind. Im ersten Schritt soll deswegen auf den Aufbau und die Funktionsweise von IERs eingegangen werden.

Ionenaustauscherharze bestehen aus einem festen nicht löslichen Polymernetzwerk, welches mittels elektrostatischer Kräfte ein Ion an sich bindet. Der Ionenaustausch geschieht dann unter der Einwirkung einer zweiten meist flüssigen Phase. Der Austausch der Ionen des Polymernetzwerkes erfolgt nur mit Ionen derselben Ladung aus einer Lösung. Diese können positiv oder negativ geladen sein, also Kationen oder Anionen sein, dargestellt in Abbildung 3.2.

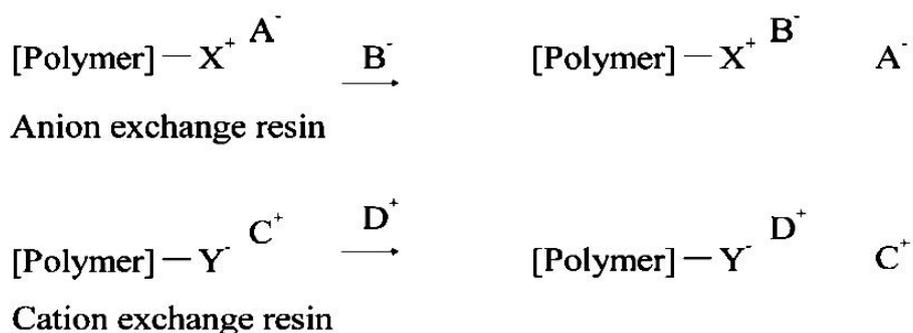


Abbildung 3.2: Austausch der Ionen eines Polymers mit den Ionen einer Lösung (Alexandratos 2009) (Figure 1)

Der Austausch an Ionen, der stattfinden kann, wird durch zwei Faktoren begrenzt. Durch die Konzentration an Ionen in der Lösung und durch die Affinität der Ionen in die jeweils andere Phase zu wechseln. Ionenaustauscherharze gibt es nicht nur mit unterschiedlich geladenen Ionen, auch die Grundstruktur kann aus vielen verschiedenen Polymeren bestehen. Gewählt werden dann jene Polymere, die keine Veränderungen durch die Lösung erfahren (z.B. nicht mit Lösung reagieren). Einer der großen Vorteile ist die leichte Abtrennung, durch z.B. Filtration, der Lösung. Durch spezielle Anbringung in Kolonneneinbauten können diese auch in kontinuierlichen Prozessen eingesetzt werden. Ionenaustauscherharze finden heute in vielen verschiedenen Disziplinen ihre Anwendung. Beispiele sind etwa Wasserenthärtung, Abwasseraufbereitung, Chromatographie und Katalyse von Reaktionen. (Alexandratos 2009)

3.2.2 Ionenaustauscherharze (IERS) – Überblick

Um für die Reaktivdestillation vom Dreistoffsystem Ameisensäure-Essigsäure-Wasser mit Methanol geeignete IERS zu finden, muss erst ein Überblick geschaffen werden. Daher wird nach IERS gesucht die bereits in ähnlichen Einsatzgebieten verwendet werden. Es werden wissenschaftliche Arbeiten, die über Themen handeln, wie die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen, die Reaktivdestillation mit IERS und Vergleiche von verschiedenen IERS untersucht. Trotz dieser starken Eingrenzung auf wenige Bereiche, ist die Möglichkeit an zu verwendenden IERS noch immer äußerst zahlreich.

Tabelle 3.1 zeigt das Ergebnis der Suche nach geeigneten IERS. Die Darstellung dieser erfolgt nach dem Einsatzgebiet und der entsprechenden wissenschaftlichen Untersuchung. Durch diese Darstellungsart ist gut zu erkennen, welche IERS häufigen Untersuchungen unterzogen wurden und somit auf eine entsprechende Eignung schließen lassen. Die später in den Versuchen eingesetzten IERS (Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W) heben sich bereits hier hervor, da sie zu den am meisten untersuchten IERS zählen. Trotzdem gibt es noch zahlreiche andere Möglichkeiten, welche hier zum Teil ebenfalls angeführt werden. Für eine bessere Einschätzung ist daher eine genauere Analyse nötig. Daher wird im nächsten Abschnitt ein Vergleich von verschiedenen IERS im gleichen Einsatzgebiet gezogen.

Tabelle 3.1: Übersichtstabelle der Ionenaustauscherharzen (= Ion Exchange Resin = IER) mit jeweiligen Einsatzgebiet

IER	Einsatzgebiet	Titel	Inhaltsverzeichnis
Amberlite® IR-120	Essigsäure + Methanol	Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts	(Chuang & Xu 1996)
	Essigsäure + Propanol	Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism	(Ali & Merchant 2006)
	Essigsäure + Butanol	A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification	(Bianchi et al. 2003)
		Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts	(Gangadwala et al. 2003)
	Essigsäure/Acrylsäure/Methacrylsäure + Cyclohexen	Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: Ion-exchange resins as catalysts	(Saha & Sharma 1996)
	Essigsäure + Fuselöl (C2-C5)	Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: Reaction kinetics	(Patidar & Mahajani 2012)
	Maleinsäure + Ethanol	Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts	(Yadav & Thathagar 2002)
Amberlyst® 15	Essigsäure + Methanol	Removal of Acetic Acid from Water by Catalytic Distillation. Part 1: Experimental Studies	(Xu et al. 1999)
		Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts	(JagadeeshBabu et al. 2011)
		Recovery Of Acetic Acid From Dilute Aqueous Streams Formed During A Carbonylation Process	(Scates et al. 1997)
		Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts	(Chuang & Xu 1996)
		Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis	(Pöpken et al. 2000)

Essigsäure + Ethanol	Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column	(Calvar et al. 2007)
Essigsäure + Propanol	Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism	(Ali & Merchant 2006)
Essigsäure + Butanol	Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts	(Gangadwala et al. 2003)
	A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification	(Bianchi et al. 2003)
Essigsäure + Amylalkohol	Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex	(Lee et al. 2000)
Essigsäure + Methanol/Butanol/Propanol/Amylalkohol	Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: Ion-exchange resins as catalysts	(Saha & Sharma 1996)
Essigsäure + Ethanol	Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification	(Tang et al. 2005)
Essigsäure + Fuselöl (C2-C5)	Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: Reaction kinetics	(Patidar & Mahajani 2012)
Propionsäure + <i>n</i> -Butanol	Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with <i>n</i> -Butanol	(Liu & Tan 2001)
Decansäure + Methanol	Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation	(Steinigeweg & Gmehling 2003)
Milchsäure + Ethanol	Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins	(Zhang et al. 2004)
	Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst	(Delgado et al. 2007)
Milchsäure + isopropanol	Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate	(Yadav & Kulkarni 2000)
Maleinsäure + Ethanol	Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts	(Yadav & Thathagar 2002)

	Umesterung von Fetten und Ölen mit Ethanol	Katalysatorscreening bei der umesterung von fetten und Ölen mit Ethanol	(Henke & Hagen 2009)
	Fettsäuremethylester (FFA) + Methanol	Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst	(Park et al. 2010)
Amberlyst® 35/36	Essigsäure + Methanol	<i>Recovery Of Acetic Acid From Dilute Aqueous Streams Formed During A Carbonylation Process</i>	(Scates et al. 1997)
		Kinetics of acetic acid esterification over ion exchange catalysts	(Chuang & Xu 1996)
	Essigsäure + Ethanol	Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n -Butanol	(Liu & Tan 2001)
Amberlyst® 200	Essigsäure + Butanol	A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification	(Bianchi et al. 2003)
Dowex® 50W	Essigsäure + Propanol	Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism	(Ali & Merchant 2006)
	Essigsäure + Amylalkohol	Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex	(Lee et al. 2000)
	Essigsäure + Fuselöl (C2-C5)	Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: Reaction kinetics	(Patidar & Mahajani 2012)
	Propionsäure + Butanol	Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n -Butanol	(Liu & Tan 2001)
	Milchsäure + Methanol	Reaction Kinetics of Lactic Acid with Methanol Catalyzed by Acid Resins	(Il Choi et al. 1996)
Indion 130	Essigsäure + Methanol	Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts	(JagadeeshBabu et al. 2011)
	Essigsäure + Butanol/Amylalkohol	Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column	(Saha et al. 2000)
	Essigsäure/Acrylsäure/Methacrylsäure + Cyclohexen	Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: Ion-exchange resins as catalysts	(Saha & Sharma 1996)
	Essigsäure + Butanol	Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts	(Gangadwala et al. 2003)

	Essigsäure + Butanol/Amylalkohol	Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column	(Saha et al. 2000)
	Milchsäure + isopropanol	Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate	(Yadav & Kulkarni 2000)
Indion 190	Essigsäure + Methanol	Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts	(JagadeeshBabu et al. 2011)
Lewatit®	Umesterung von Fetten und Ölen mit Ethanol	Katalysatorscreening bei der umesterung von fetten und Ölen mit Ethanol	(Henke & Hagen 2009)
	Propionsäure + Butanol	Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n -Butanol	(Liu & Tan 2001)
Nafion® NR50	Essigsäure + Butanol	A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification	(Bianchi et al. 2003)
NKC	Milchsäure + Ethanol	Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins	(Zhang et al. 2004)
	Fettsäuremethylester (FFA) + Methanol	A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst	(Feng et al. 2011)
	Biodieselerzeugung	Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst	(Feng et al. 2010)
Purolite® CT-179/175	Essigsäure + Ethanol	Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification	(Tang et al. 2005)
	Essigsäure + Fuselöl (C2-C5)	Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: Reaction kinetics	(Patidar & Mahajani 2012)
	Essigsäure + Amylalkohol	Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies	(Teo & Saha 2004)
Tulsion® TX-66	Essigsäure + Butanol	Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts	(Gangadwala et al. 2003)
002	Milchsäure + Ethanol	Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins	(Zhang et al. 2004)

3.2.3 Vergleich von IERs im gleichen Einsatzgebiet

Um vor den Versuchen eine Einschätzung zu erhalten, welches IER wie gut geeignet ist, werden hier verschiedene IERs im gleichen Einsatzgebiet verglichen. Die zum Vergleich herangezogenen Einsatzgebiete sind Essigsäure mit Methanol, Essigsäure mit 2-Propanol und Essigsäure mit *n*-Butanol. Auch wenn verschiedenen Arbeiten einen jeweils anderen Blickwinkel ihrer Untersuchungen aufweisen, soll aus diesen Vergleichen die Eignung eines IERs für das jeweilige Einsatzgebiet erkannt werden.

Essigsäure + Methanol:

In der Arbeit von (Chuang & Xu 1996) wurden die Katalysatoren Amberlyst[®] 15, Amberlyst[®] 35 und Amberlite[®] IR-120 verglichen. Das System Essigsäure und Methanol wurde dabei stark mit Wasser verdünnt untersucht. Dabei wurde Amberlyst[®] 15 als am besten für dieses Einsatzgebiet geeignet beschrieben. Amberlyst[®] 35 hatte nur ein wenig schlechteres Verhalten, wohingegen Amberlite[®] IR-120 deutlich schlechter abschnitt, dargestellt in Abbildung 3.3. Als Erklärung für den großen Unterschied zwischen den Amberlyst[®]-Katalysatoren und Amberlite[®] IR-120, wurde auf die makroporöse Struktur der Amberlyst[®]-Katalysatoren verwiesen, welche auch eine Reaktion an der inneren Oberfläche ermöglichen. Weiterführende Untersuchungen mit Amberlyst[®] 15 untersuchten die Einflüsse von Temperatur, Reaktionszeit, Katalysatormenge, Verhältnis der Edukte und Rührerdrehzahl auf die Reaktionskinetik.

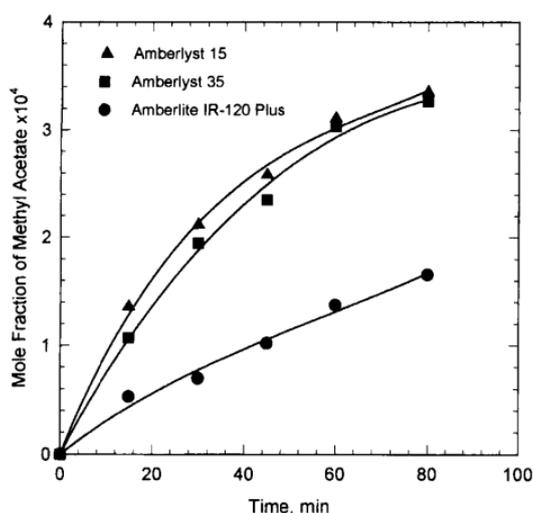


Abbildung 3.3: Vergleich von IERs; Startkonzentration: MeOH 0,925 mol% und HAc=0,863 mol%; T=94°C; Katalysatormenge = 1,5 gew%; Rührerdrehzahl = 550 rpm; (Xu et al. 1999) (Figure 2)

Im US-Patent (Scates et al. 1997) wird die Rückgewinnung von Essigsäure aus verdünnten Essigsäure-Wasser Strömen beschrieben. Als Methode wird die Reaktivdestillation mit Methanol und IERs als Katalysatoren gewählt, dabei werden Amberlyst® 15, Amberlyst® 35 und Amberlyst® 36 als besonders nützlich beschrieben. Die hierin beschriebenen Versuche mit Amberlyst® 36 zeigen einen Umsatz der Essigsäure von bis zu über 95 %.

In der Arbeit von (Xu et al. 1999) wurde die Rückgewinnung (bzw. Abtrennung) von Essigsäure aus verdünnten Feedströmen durch Reaktivdestillation untersucht, dabei kam Amberlyst® 15 als Katalysator zum Einsatz. Es wurden die Einflüsse von verschiedenen Parametern beschrieben. Es zeigte sich, dass die Rückflussrate, der Destillatstrom und der Ort des Feedzufluss entscheidende Rollen spielen. Das Verfahren wurde als sehr effizient beschrieben, bei einer Umwandlung von 50 gew% der Essigsäure.

Die Arbeit von (Pöpken et al. 2000) beschreibt für das System Essigsäure und Methanol sowohl die Veresterung, als auch die Hydrolyse. Als Katalysator wurde Amberlyst® 15 untersucht und zusätzlich die homogene Katalyse durch die Essigsäure selbst. Ziel war es Modelle der Reaktionskinetik zu erstellen, welche möglichst genau der Wirklichkeit entsprechen. Bei der intramolekularen Katalyse durch Essigsäure selbst reicht es aus ein auf Aktivitäten basierendes Modell zu erstellen. Dahingegen reicht ein Modell, welches sich auf Aktivitäten und eine pseudohomogene Katalyse stützt, nicht für die heterogene Katalyse mit Amberlyst® 15 aus. Da Adsorption an die Katalysatoroberfläche einen entscheidenden Einfluss hat, muss dieser Mechanismus im Modell zur korrekten Beschreibung der Reaktionskinetik einbezogen werden.

Ein Vergleich zwischen den Katalysatoren Indion 130, Indion 190 und Amberlyst® 15-wet wird in der Arbeit von (JagadeeshBabu et al. 2011) gezogen. Im Vergleich wurde mit Indion 130 etwas mehr Essigsäure umgesetzt als mit Indion 190. Am wenigsten Umsatz wurde mit Amberlyst® 15-wet erreicht, wobei ein Vergleich zwischen „nasen“ und „trockenen“ IERs wohl nicht unbedingt sinnvoll ist. Außerdem für Amberlyst® 15 spricht die innere Oberfläche von 53 m²/g, die damit doppelt so groß ist wie jene von Indion 130 mit 20-24 m²/g. Weiterführende Untersuchungen fanden mit Indion 130 statt, wobei Reaktionskinetik, Temperatureinfluss, Reaktionszeit, Katalysatormenge, Verhältnis der Edukte und Rührerdrehzahl näher untersucht wurden.

Essigsäure + 2-Propanol:

In der Arbeit von (Ali & Merchant 2006) wurden für das System Essigsäure und 2-Propanol die heterogenen Katalysatoren Amberlyst[®] 15, Amberlite[®] IR-120 und Dowex[®] 50W untersucht. Dabei wurden mehrere Faktoren untersucht wie Menge an eingesetztem Katalysator, Verhältnis der Edukte, Reaktionstemperatur, Rührerdrehzahl und Reaktionszeit. Es wurde festgestellt, dass der höchste Umsatz (57 %) nach ca. 15000 s mit Dowex[®] 50W erzielt werden kann, dargestellt in Abbildung 3.4. Welcher Katalysator am besten geeignet ist, hängt allerdings stark von den eingestellten Versuchsparametern ab. Grundsätzlich sind alle drei Katalysatoren für dieses System gut geeignet. Es wurde für alle Katalysatoren festgestellt, dass eine Erhöhung der Katalysatormenge eine Verbesserung des Umsatzes mit sich bringt, wobei dieser Effekt mit zunehmender Katalysatormenge abnimmt. Die Reaktionskinetik jedes Katalysators wurde mit einem entsprechenden Modell beschrieben.

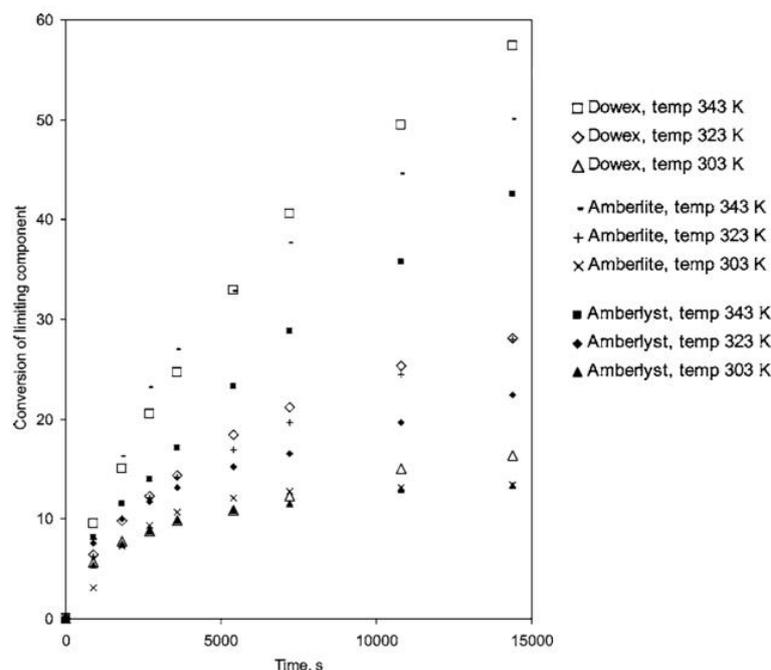


Abbildung 3.4: Temperatureinfluss auf den Umsatz von Essigsäure bei der Veresterung mit 2-Propanol; Säure : Alkohol = 1:1 (molar); Katalysatormenge 40g/L; (Ali & Merchant 2006) (Figure 4)

Essigsäure + *n*-Butanol:

Bei einer Untersuchung von (Saha et al. 2000) über Abtrennung von Essigsäure durch Reaktivdestillation wurde Indion 130 als Katalysator eingesetzt. Es wurden Versuche mit verdünnten Essigsäureströmen und *n*-Butanol, sowie verdünnten Essigsäureströmen und Isoamylalkohol (3-Methyl-1-Butanol) durchgeführt. Indion 130 erwies sich für

beide Systeme als geeigneter Katalysator. Der Schwerpunkt der Untersuchung lag darin den Einfluss der einzelnen Betriebseinstellungen und Parameter der Reaktivdestillation zu bestimmen, wie Feedmenge, Ort der Feedzufuhr, Rückflussverhältnis und molare Verhältnisse der Reaktanten.

Im Unterschied zu anderen Arbeiten wurde bei (Bianchi et al. 2003) ein zweiphasiges System untersucht. Neben verdünnter Essigsäure (6 gew%) wurden *n*-Butanol und 2-Ethyl-1-Hexanol als zweite Phase eingesetzt. Durch Zugabe einer großen Menge an Alkohol bilden sich zwei Phasen, eine wässrige und eine organische Phase. Als heterogene Katalysatoren wurden Amberlyst® 200, Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Nafion® NR 50 eingesetzt. Diese sind für die Reaktion von Essigsäure und Ethyl-1-Hexanol ähnlich gut geeignet, jedoch ergeben sich in der Wiederverwendung deutliche Unterschiede. So erfährt Nafion® NR 50 bei neuerlicher Verwendung einen großen Abfall an katalytischer Wirkung, während Amberlyst® 15 nach 1000 Anwendungen immer noch ein ähnliches Verhalten aufweist wie zu Beginn. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit Schwefelsäure als homogener Katalysator untersucht und damit die besten Ergebnisse erzielt, was allerdings auch daran liegt, dass homogene Katalysatoren für Systeme mit zwei Phasen besser geeignet sind.

In der Arbeit von (Gangadwala et al. 2003) wurden die IERs Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120, Indion 130 und Tulsion® TX-66 MP für das System Essigsäure und *n*-Butanol untersucht. Alle Katalysatoren wurden vor dem Einsatz getrocknet, um einen aussagekräftigen Vergleich zu erzielen. Amberlyst® 15 und Amberlite® IR-120 erzielten ähnlich gute Ergebnisse, dagegen schnitten Indion 130 und Tulsion® TX-66 erkennbar schlechter ab, dargestellt in Abbildung 3.5. Es wurden die Einflüsse der Rührerdrehzahl und die Korngrößenverteilung untersucht, wobei festgestellt wurde, dass diese keinen entscheidenden Einfluss auf die Veresterung haben. Weiters wurden Modelle der Reaktionskinetik für die Hauptreaktion (Bildung von *n*-Butylacetat = Veresterung) und für die Nebenreaktion (Bildung von di-*n*-Butylether = Veretherung) mit Amberlyst® 15 als Katalysator erstellt.

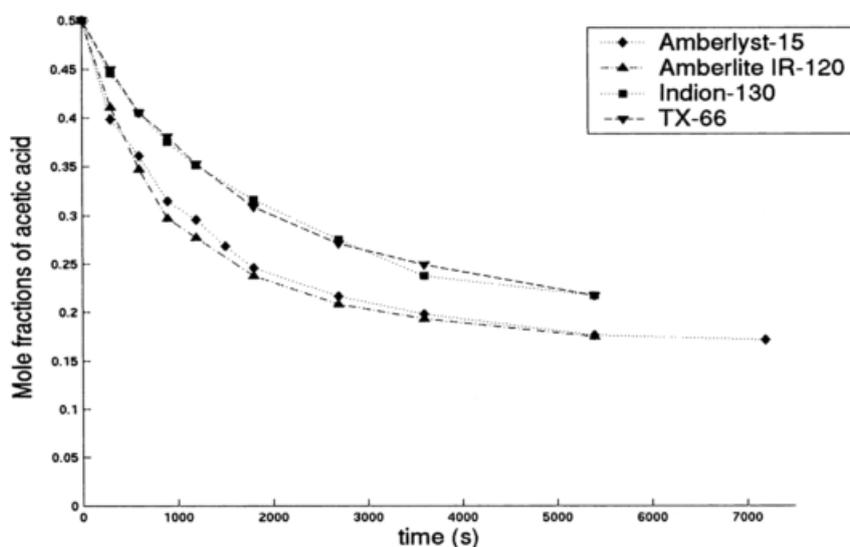


Abbildung 3.5: Veresterung von Essigsäure und *n*-Butanol; $T = 356 \text{ K}$, Katalysatormenge $6,67 \text{ g}$, Säure : Alkohol = 1 : 1 (molar); (Gangadwala et al. 2003) (Figure 3)

3.2.4 Ausgewählte IERs

Nach Untersuchung zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten und Vergleichen in gleichen Einsatzgebieten wurden drei IERs für Versuche ausgewählt. Diese sind Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W, näher beschrieben in Tabelle 3.2. Aus den jeweiligen Grunddaten kann nicht vorhergesagt werden welcher dieser Katalysatoren für das System Ameisensäure-Essigsäure-Methanol am besten geeignet wäre. Die Eignung jedes Katalysators wird in einem konzentrierten System und einem mit Wasser verdünnten System untersucht.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Ionenaustauscherharze (IERS); (<http://www.sigmaaldrich.com/austria.html>)

Grunddaten		Amberlyst [®] 15	Amberlite [®] IR-120	Dowex [®] 50W
Typ		makroporös	Gel-Typ	Gel-Typ
Oberfläche m²/g	[m ² /g]	45	<0,1	<0,1
Harmonic mean size	[µm]	<300	620-830	200-400
Kapazität („wet“)	[mEq/ml]	1.7	1.8	1.7
Kapazität („dry“)	[mEq/g]	4.7	4.44*	
Max. Temperatur	[°C]	120	121	150
Funktionelle Gruppe	-	Schwefelsäuregruppe		
Matrix	-	Styrol-Divinylbenzol-Copolymer		
Preis (aus 2,5 kg „wet“ berechnet)	[€/kg]	~70	~50	~500

* (Gangadwala 2003)

Für diese Katalysatoren sprechen ihre zahlreichen Untersuchungen in verschiedenen Einsatzgebieten. Als deutlichstes Unterscheidungsmerkmal bis jetzt kann der Preis der einzelnen IERS gesehen werden. Der in Tabelle 3.2 dargestellte Preis sollte nur als grober Vergleich dienen. Als Vergleichsparameter wurde der Kilopreis (€/kg) von allen drei IERS beim Kauf einer Menge von 2,5 kg im „nassen“ (= „wet“) Zustand bei SIGMA-ALDRICH (<http://www.sigmaaldrich.com/austria.html> - Juli 2017) gewählt. Der genaue Preis ist stark von verschiedenen Parametern wie „trocken/nass“, Korngrößenverteilung und Menge abhängig.

Bei vielen Anwendungen kam Amberlyst[®] 15 zum Einsatz und erzielte meist auch die besten Ergebnisse. Der Grund hierfür liegt in der besonders großen Oberfläche von Amberlyst[®] 15. Erzielt wird dies durch eine poröse Grundstruktur, die danach sulfoniert wird. Somit sind Schwefelsäuregruppen sowohl an der äußeren wie an der inneren Oberfläche zu finden. Dagegen sind bei Amberlite[®] IR-120 und Dowex[®] 50W die

Schwefelsäuregruppen nur an der äußeren Oberfläche vorhanden. Sind die IERs allerdings angequollen, wie es z.B. bei Systemen mit Wasser der Fall ist, ist eine poröse Grundstruktur kein Vorteil (Alexandratos 2009).

In Abbildung 3.6 sind SEM-Aufnahmen von der inneren bzw. der äußeren Oberfläche von Amberlyst® 15 zu sehen. Auf der inneren Oberfläche stehen viele katalytisch aktive Zentren zur Verfügung, welche die Reaktion beschleunigen können. Beim verdünnten System sollten die IERs mit Wasser angequollen sein, damit die innere Oberfläche keinen Vorteil bringt. Beim konzentrierten System ist auch davon auszugehen, da ein Diffundieren in und aus den Poren wohl erheblich länger braucht, als die Reaktion an der äußeren Oberfläche benötigt.

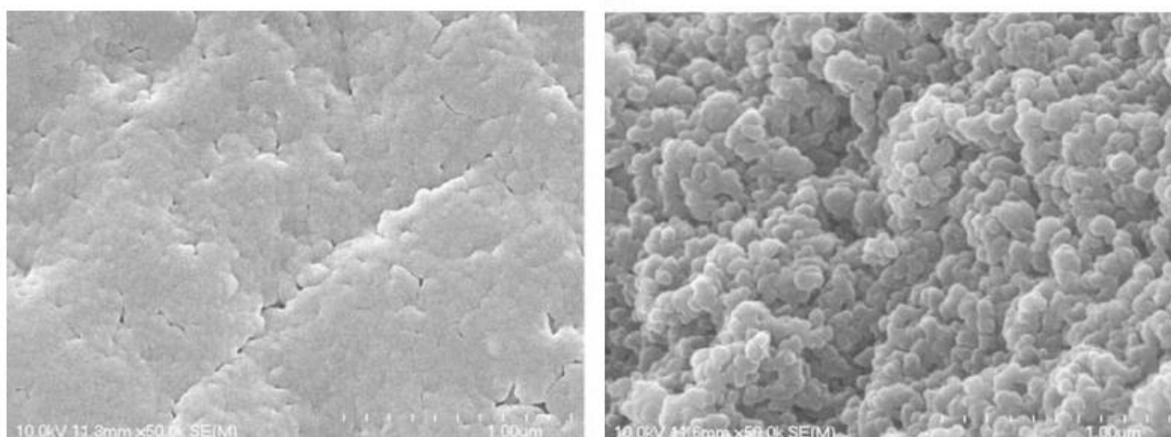


Abbildung 3.6: links: äußere Oberfläche von Amberlyst® 15, rechts: innere Oberfläche Amberlyst® 15; (Park et al. 2010) (Fig. 4)

3.3 Homogene Katalysatoren in der Reaktivdestillation

Auch homogene Katalysatoren finden in der Reaktivdestillation Anwendung, jedoch sind bei diesen Einsätzen Grenzen gesetzt. Hohe Konzentrationen an Säuren oder Laugen setzen dem Equipment durch Korrosion sehr zu. Außerdem ist die Abtrennung von homogenen Katalysatoren nach vollendeter Reaktion äußerst schwierig und mit viel Aufwand verbunden. Daher sind diese auch für die Abwasseraufbereitung ungeeignet, da die homogenen Katalysatoren selbst wieder zu einer Verschmutzung des Abwassers führen würden. Bei der Reaktivdestillation werden homogene Katalysatoren sehr wohl eingesetzt.

Säuren wie z.B. die Schwefelsäure sind auch in der Reaktivdestillation schon länger im Einsatz. Einerseits, weil noch keine geeigneten IERs für die jeweilige Anwendung vorhanden waren und andererseits, weil bereits kleine Mengen eine gute katalytische Wirkung aufweisen. Für den hier untersuchten Fall bei dem zuerst eine Extraktion erfolgt, bieten sich homogene Katalysatoren an. Die Extraktionsphase aus Cyanex® 923 und *n*-Undecan macht den Einsatz von IERs unmöglich. Die an den Oberflächen liegenden katalytischen Zentren werden fast vollständig besetzt und stehen der Veresterung nicht mehr zur Verfügung. Zusätzlich kann der homogene Katalysator zusammen mit der Extraktionsphase im Kreis geführt werden. Dadurch wird der Katalysator ständig wieder mit den unveresterten Carbonsäuren in Kontakt gebracht. Dargestellt wird diese Prozessführung in Abbildung 3.7.

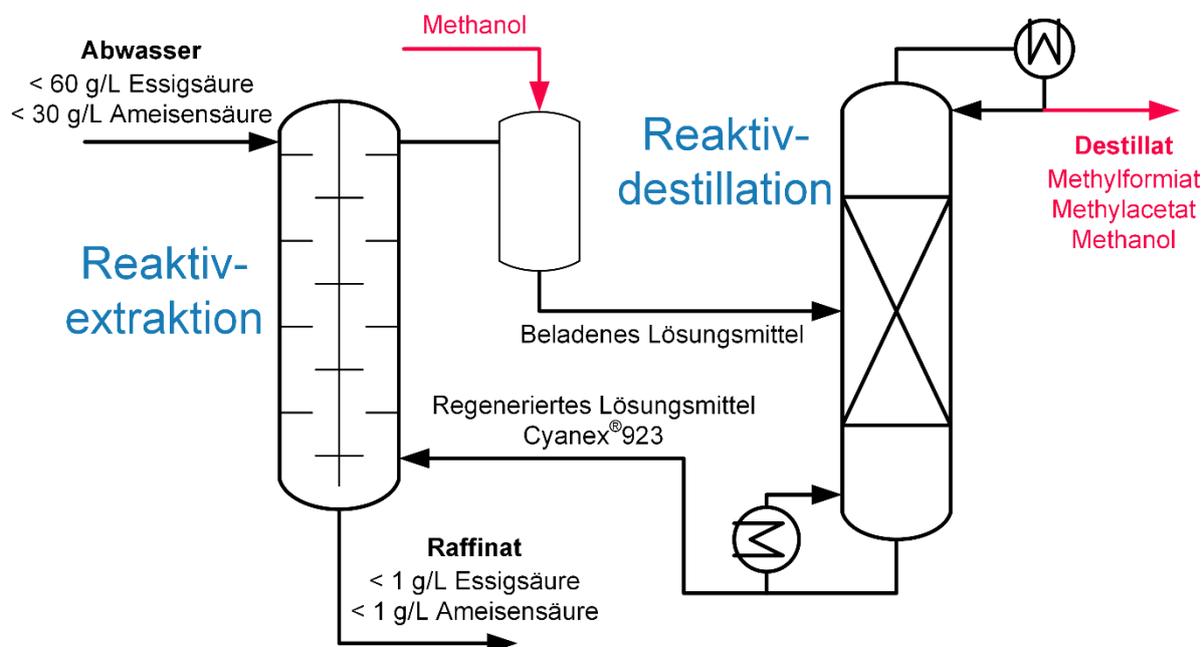


Abbildung 3.7: Prozessführung mit vorgeschalteter Extraktion und anschließender Destillation. Der homogene Katalysator kann mit dem Lösungsmittel im Kreis geführt werden; (Painer et al. 2017); modifiziert

3.3.1 Ausgewählte homogene Katalysatoren

Im folgenden Bereich werden die wissenschaftlichen Arbeiten, auf denen die Auswahl der homogenen Katalysatoren beruht, beschrieben. Da die homogene Katalyse oft als Vergleich zu der heterogenen Katalyse untersucht wurde, finden sich einige Arbeiten die homogene und heterogene Katalysatoren beschreiben.

Schwefelsäure:

In der Arbeit von (Il Choi et al. 1996) wird die Veresterung von Milchsäure mit Methanol untersucht. Dabei wurde der heterogene Katalysator Dowex[®] 50W und als homogener Katalysator die Schwefelsäure untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Schwefelsäure zu Beginn höher ist, im Laufe des Versuchs aber von Dowex[®] 50W überholt wird. Deshalb erfolgte eine Untersuchung der Reaktionskinetik mit Dowex[®] 50W.

(Liu & Tan 2001) untersuchten die Reaktion von Propionsäure mit *n*-Butanol mit verschiedenen heterogenen Katalysatoren wie z.B. Amberlyst[®] 15, Amberlyst[®] 35 und Amberlyst[®] 39. Als Vergleich wurden die Versuche auch mit Schwefelsäure als Katalysator verglichen. Bei gleicher Katalysatormenge wurde ein deutlich höherer Umsatz bei der Katalyse mit Schwefelsäure, als bei jener mit heterogenen Katalysatoren festgestellt. Außerdem wurde beobachtet, dass mit zunehmender Menge an Schwefelsäure sich der Gleichgewichtszustand verschob.

In der bereits erwähnten Untersuchung von (Bianchi et al. 2003) wird die Abtrennung von sehr verdünnter Essigsäure, durch Veresterung in einer zweiten Phase aus Alkohol, behandelt. Als alkoholische Phase kamen dabei *n*-Butanol und 2-Ethyl-1-Hexanol zum Einsatz. Neben den heterogenen Katalysatoren Amberlyst[®] 15, Amberlyst[®] 200, Amberlite[®] IR-120 und Nafion[®] NR 50, wurde auch Schwefelsäure als homogener Katalysator eingesetzt. Da zweiphasige Systeme besonders gut für homogene Katalysatoren geeignet sind, wurden mit der Schwefelsäure auch die besten Ergebnisse erzielt.

DBSA:

Die Untersuchung von (Dittmar et al. 2003) beschäftigt sich mit der Herstellung von Fettsäuremethylestern (FAME) bzw. Biodiesel. Im Speziellen wird dabei die Veresterung von Rapsöl und Altfetten mit Methanol untersucht. Bei der Herstellung von Biodiesel aus Rapsöl wurden in den bisherigen Verfahren meist homogene basische Katalysatoren eingesetzt. Durch die Einbeziehung von Altfetten musste eine andere Art an Katalysatoren gefunden werden. Ausgewählt wurden verschiedene Benzolsulfon-

säuren, wie z.B. DBSA und *p*-TSA (para-Toluolsulfonsäure) und auf ihre Eignung getestet. Mit DBSA wird eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und der höchste Methylesteranteil erreicht. Jedoch zieht die DBSA auch technische Nachteile mit sich, wie z.B. eine schwierige Abtrennung aufgrund ihrer Tensidwirkung. Weitere Nachteile sind, dass aufgrund der hohen Molmasse große Mengen an DBSA nötig sind und diese relativ teuer ist. Zum Vergleich wurde auch Schwefelsäure eingesetzt, welche sich allerdings für diese Anwendung als nicht geeignet herausstellte. Die Wahl fiel daher auf *p*-TSA, welche auch für ein technisches Verfahren eingesetzt werden kann.

Die Veresterung von Ölsäure mit Methanol und DBSA als Katalysator wurde von (Alegría & Cuellar 2015) untersucht. Zum Vergleich wurden auch *p*-TSA und Schwefelsäure untersucht. Die höchsten Umsätze wurden mit DBSA erreicht, gefolgt von *p*-TSA und Schwefelsäure, dargestellt in Abbildung 3.8. Die Gründe für die unterschiedlichen Umsätze der Katalysatoren liegen wohl an der unterschiedlichen Mischbarkeit mit der Ölsäure. Nachfolgende nähere Untersuchungen wurden deshalb mit DBSA durchgeführt. Es wurden Parameter wie das molare Verhältnis der Edukte, Wassergehalt, Temperatur und Rührerdrehzahl untersucht. Ein Modell zur Beschreibung der Reaktionskinetik wurde entwickelt, welches zusätzlich die Bildung einer wässrigen Phase während der Reaktion berücksichtigt.

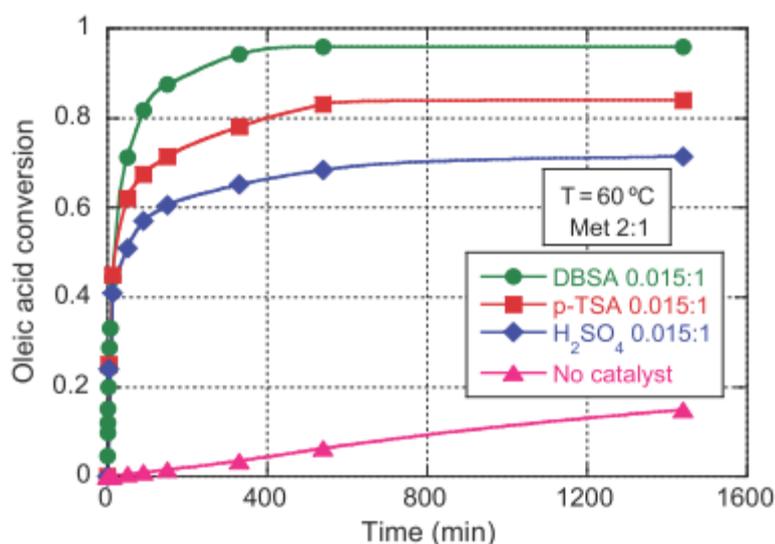


Abbildung 3.8: Vergleich verschiedener Katalysatoren bei der Veresterung von Ölsäure mit Methanol (Alegría & Cuellar 2015) (Fig. 1.)

Die Auswahl an homogenen Katalysatoren ist wesentlich einfacher als die Suche nach geeigneten IERs. Bei vielen der bereits erwähnten Arbeiten wurden IERs mit Schwefelsäure als homogener Katalysator verglichen. Diese erwies sich bei reiner Betrachtung des Umsatzes an z.B. Essigsäure als sehr gut geeignet. Es wurde daher nach weiteren ähnlichen homogenen Katalysatoren gesucht. Als homogene Katalysatoren, für das System Ameisensäure-Essigsäure-Wasser mit Methanol und einer Extraktionsmittelphase aus Cyanex[®] 923 & *n*-Undecan, wurden Schwefelsäure und DBSA ausgewählt. Die Eigenschaften werden in Tabelle 3.3 angegeben und die Strukturformel der DBSA in Abbildung 3.9 gezeigt.

Tabelle 3.3: Ausgewählte homogene Katalysatoren; (Lide 2004)

	4-Dodecylbenzolsulfonsäure	Schwefelsäure
Mol. Form.:	C ₃₀ H ₁₈ O ₃ S	H ₂ SO ₄
Cas NR.:	121-65-3	7664-93-9
Molare Masse: [g/mol]	326,494	98,080
Dichte: [g/cm ³]	-	1,8

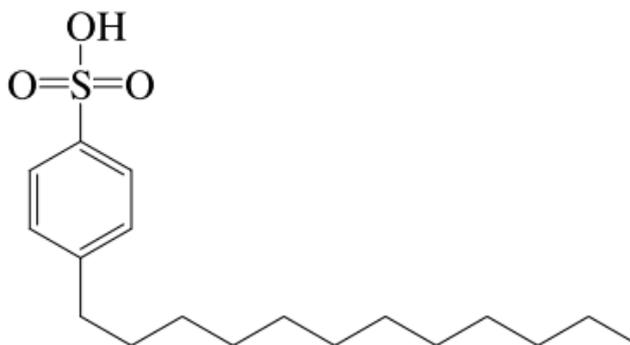


Abbildung 3.9: Strukturformel der 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, kurz DBSA; (Lide 2004) (3-249)

4 Experimenteller Teil

In diesem Abschnitt wird der praktische Teil der durchgeführten Versuche erklärt. Es wird die Analytik durch den Gaschromatographen (GC) beschrieben, auf die untersuchten Systeme näher eingegangen, die verwendete Versuchsanlage erklärt und die genaue Versuchsdurchführung beschrieben.

4.1 Analytik

Die Vermessung der Proben erfolgte durch den Gaschromatographen „Shimadzu 2010 Plus“ indem ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) parallel geschaltet sind. Die Vermessung durch den FID ist zwar grundsätzlich genauer, aber nicht für alle Komponenten möglich. Dies betrifft die Komponenten Wasser und Ameisensäure im System, weshalb diese durch den WLD ausgewertet werden.

Beim FID wird die elektrische Leitfähigkeit der thermisch ionisierten Substanzen gemessen. Da sich Wasser nicht und Ameisensäure kaum ionisieren lassen, muss für die Vermessung dieser Komponenten der WLD eingesetzt werden. Beim WLD wird die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase mit einem Referenzgas verglichen. Die Auswertung der Komponenten Essigsäure, Methanol, Methylacetat und Methylformiat erfolgte durch die Vermessung mittels FID. Ebenfalls nicht vermessen werden können Teile der Extraktionsphase, da diese einen zu hohen Siedepunkt besitzen (z.B. Cyanex® 923). In Tabelle 4.1 sind die technischen Daten und Einstellungen des GC angegeben.

Tabelle 4.1: Technische Daten und Einstellungen des Gaschromatographen „Shimadzu 2010 Plus“

Säule	CP-WAX 57 CB Länge 50 [mm] innerer Durchmesser 0,32 [mm] Schichtdicke 20 [µm]		
Trägergas	Helium		-
Detektoren (FID & WLD)	250		[°C]
Stromstärke WLD	70		[mA]
Probentemperatur	5		[°C]
Injektionstemperatur	240		[°C]
	Aufheizrate	Temperatur	Haltezeit
	[°C/min]	[°C]	[min]
Temperaturprogramm	-	50	3
im Ofen	8	200	4

4.2 Untersuchte Systeme

Drei unterschiedliche Verfahrenswege zur Abtrennung von Carbonsäuren werden in dieser Arbeit angenommen, wofür die dafür geeigneten Katalysatoren untersucht werden. Die erste Variante soll dabei eine Abtrennung direkt aus dem Abwasser untersuchen, die zweite soll die Abtrennung nach einer Aufkonzentrierung der Carbonsäuren untersuchen. Für beide Fälle sollen IERs auf ihre Eignung für die Abtrennung von Ameisensäure und Essigsäure durch Reaktivdestillation mit Methanol untersucht werden. Dazu wurden diese Systeme untersucht, einerseits im „verdünntes System“ und andererseits im „konzentriertes System“. Es soll so festgestellt werden ob die Katalysatoren für das jeweilige System geeignet sind.

Bei einem dritten Verfahrensweg wird vor der Reaktivdestillation eine Extraktion durchgeführt, dargestellt in Abbildung 3.7. Dadurch werden die Carbonsäuren bereits vor der Destillation von der wässrigen Phase getrennt, zusätzlich kann der homogene Katalysator mit der Extraktionsphase im Kreislauf geführt werden. Als geeignetes Extraktionsmittel hat sich Cyanex® 923 mit dem Lösungsmittel *n*-Undecan gezeigt. Allerdings wird durch diese zusätzliche organische Extraktionsphase die Katalyse mit IERs unmöglich, da es zu einer Deaktivierung der Katalysatoroberfläche kommt. Es werden

deshalb Reaktivdestillationsversuche im „organischen System“ durchgeführt, bei denen die Eignung der homogenen Katalysatoren DBSA und Schwefelsäure untersucht werden.

Ein grundsätzliches Problem, welches alle durchgeführten Versuche betrifft, ist die schwierige Reproduzierbarkeit von Batchdestillationsversuchen. Bereits geringe Unterschiede der Versuchsbedingungen (z.B. eine andere Raumtemperatur) können die Ergebnisse stark verändern. Eine Betrachtung dieses Problems bei der Birnengeistherstellung wurde von (Garcia-Llobodanin et al. 2011) durchgeführt. Die hier untersuchten Systeme zeigen deshalb auch Schwankungen, allerdings nur im geringen Maße.

4.2.1 Reaktivdestillationsversuche im „verdünnten bzw. konzentrierten System“

Die Eignung der IERs wird durch Reaktivdestillationsversuche in zwei verschiedenen Systemen untersucht. Um eine Reaktivdestillation direkt aus dem Abwasser zu simulieren, werden beim „verdünnten System“ geringe Mengen an Säuren einer sehr großen Menge an Wasser hinzugegeben. Es soll damit überprüft werden, ob ein direkter Einsatz im Abwasser möglich wäre. Entsprechend dem Destillat einer Vorbehandlung des Abwassers, durch Extraktion und Destillation, werden beim „konzentrierten System“ größere Mengen Säuren und nur wenig Wasser vorgelegt und untersucht. Zum Ameisensäure-Essigsäure-Wasser Gemisch wird jeweils zum Versuchsstart eine äquimolare Menge an Methanol hinzugegeben. Das Gesamtvolumen der Flüssigkeiten beträgt 300ml, zu dem zusätzlich 5 gew% an Katalysatormasse hinzukommen (bzw. bereits vorgelegt sind). In Tabelle 4.2 wird die Zusammensetzung des „konzentrierten bzw. verdünnten Systems“ nochmals genauer angegeben.

Tabelle 4.2: Angaben zum „konzentrierten bzw. verdünnten System“, welche durch Reaktivdestillation mit Methanol untersucht wurden

System	Ameisen- säure	Essig- säure	Wasser	Gesamt- volumen	Säure : Alkohol (molar)	Katalysator- menge
konzentriert	30 gew%	60 gew%	10 gew%	300 ml	1 : 1	zusätzlich
verdünnt	30 g/l	60 g/l	Rest Wasser			5 gew%

In diesen Untersuchungen werden drei verschiedene heterogene IERs auf ihre Eignung in der Reaktivdestillation untersucht. Zu Vergleichszwecken werden die selben Versuche ohne Katalysator durchgeführt. Die bei diesen Versuchen eingesetzten Varianten der Katalyse werden in Tabelle 4.3 angegeben.

Tabelle 4.3: Untersuchte Katalysatoren im „konzentrierten bzw. verdünnten System“ des Dreistoffgemisches Ameisensäure-Essigsäure-Wasser bei einer Veresterung mit Methanol

Katalysator:	Amberlyst® 15	Amberlite® IR-120	Dowex® 50W	Kein Katalysator
Typ:	makroporös	Gel - Typ		-
Art:	Ionenaustauscherharz (IER)			-

4.2.2 Reaktivdestillationsversuche im „organischen System“

Ein anderer Ansatz für die Abwasserreinigung baut darauf auf, dass vor der Reaktivdestillation eine Extraktion erfolgt. Durch den zusätzlichen Schritt der Extraktion werden die Carbonsäuren bereits zuvor vom Wasser getrennt, was eine weitere Auftrennung durch Reaktivdestillation vereinfacht, aber die Verwendung von heterogenen Katalysatoren wie IERs verhindert. Deshalb wird für dieses System die Eignung von homogenen Katalysatoren untersucht. Bezeichnet werden diese Versuche als Reaktivdestillationsversuche im „organischen System“. Als organische Extraktionsphase wird bei diesen Versuchen ein Gemisch aus Cyanex® 923 (70 gew%) und *n*-Undecan (30 gew%) gewählt. Die genaue Zusammensetzung des untersuchten „organischen Sys-

tems“ ist in Tabelle 4.4 angegeben. Diese Einwaagen beruhen auf den Extraktionsversuchen von (Daniel 2014). Zusätzlich angegeben werden hier die verschiedenen untersuchten molaren Verhältnisse von Säure zu Alkohol.

Tabelle 4.4: Einwaagen des „organische Systems“ für HFo = Ameisensäure, HAc = Essigsäure, MeOH = Methanol, bei verschiedenen molaren Säure : Alkohol Verhältnissen

	Extraktionsgemisch		Säuren		Alkohol	
	Cyanex [®] 923 & <i>n</i> -Undecan (70/30 gew%)	HFo	HAc	MeOH		
				molares Verhältnis von Säure : Alkohol		
		-	-	1:1	1:1,5	1:2
Einwaagen [g]:	193,18	16,82	29,77	27,57	41,72	55,19

Ein Einsatz von heterogenen Katalysatoren wie zuvor ist bei diesem Verfahrensweg nicht möglich, weshalb die homogenen Katalysatoren DBSA und Schwefelsäure untersucht werden. Die verschiedenen untersuchten Katalysatormengen mit den jeweils untersuchten Säure zu Alkohol Verhältnissen werden in Tabelle 4.5 angegeben.

Tabelle 4.5: Untersuchte homogene Katalysatormengen zu den jeweiligen molaren Verhältnissen von Säure : Alkohol; DBSA = 4-Dodecylbenzolsulfonsäure, H₂SO₄ = Schwefelsäure

Homogener Katalysator	Katalysatoranteil der Extraktionsphase [gew%]	Katalysatormenge [g]	Verhältnis von Säure : Alkohol (molar)		
			-	-	-
DBSA	5	10,17	1:1	1:1,5	1:2
	3	5,97	1:1		
	1	1,95	1:1		
H ₂ SO ₄	1,62*	3,18	1:1		

*Menge an H₂SO₄ entspricht äquimolarem Verhältnis zu 5 gew% DBSA

Im Gegensatz zu den Reaktivdestillationsversuchen im „verdünnten und im konzentrierten System“ zuvor, bezieht sich die Katalysatormenge hier auf die gemeinsame

Menge von Katalysator und Extraktionsphase (z.B. 5 gew% Katalysatoranteil entspricht 5 gew% DBSA und 95 gew% an Extraktionsphase). Um einen Vergleich zwischen DBSA und Schwefelsäure zu ermöglichen, wurde eine äquimolare Menge Schwefelsäure zu 5 gew% DBSA eingesetzt, da von einer einstufigen Protonierung bei der Säuren ausgegangen wird.

4.3 Durchführung der Reaktivdestillationsversuche

Hier folgt eine genaue Beschreibung der Versuchsanlage und der Versuchsdurchführung.

4.3.1 Versuchsaufbau

Die Anlage, dargestellt in Abbildung 4.1, besteht aus einer Heizplatte (1) mit Heat-on Aufsatz, die den Dreihalsrundkolben (2) beheizt. Um ein homogenes Sumpfgemisch zu gewährleisten, wird mittels Magnetrührer mit 1000 rpm gerührt. Im Dreihalsrundkolben wird die Sumpftemperatur (T-Sumpf) gemessen und mit einer Spritze (3) können hieraus die Sumpfproben entnommen werden. Die verdampften Reaktionsprodukte steigen durch den mittleren Hals in eine wärmeisolierte Vigreux-Kolonne (4) auf. In dieser werden die schwersiedenden Komponenten von den leichtsiedenden getrennt. Die aufsteigenden Komponenten, bestehend aus den beiden Estern und Methanol, verlassen die Vigreux-Kolonne am oberen Ende. An dieser Stelle trifft die aufsteigende Dampfphase mit dem kondensierten Rücklauf zusammen und die Temperatur (T-Mitte) wird gemessen. Durch den Kopfkondensator (5) wird die Dampfphase wieder kondensiert und ebenfalls die Temperatur (T-Kopf) gemessen. Die flüssige Produktphase fließt von hier nach unten über den Rücklaufteiler (6) ab. Je nach eingestelltem Rücklaufverhältnis wird hier dem Rückflussstrom die entsprechende Menge Produkt abgetrennt und im Tropftrichter (7) gesammelt. Das eingestellte Rücklaufverhältnis aller Versuche lag bei 10:1, also 10 Teile fließen als Rücklaufstrom zurück in die Kolonne und ein Teil wird abgetrennt.

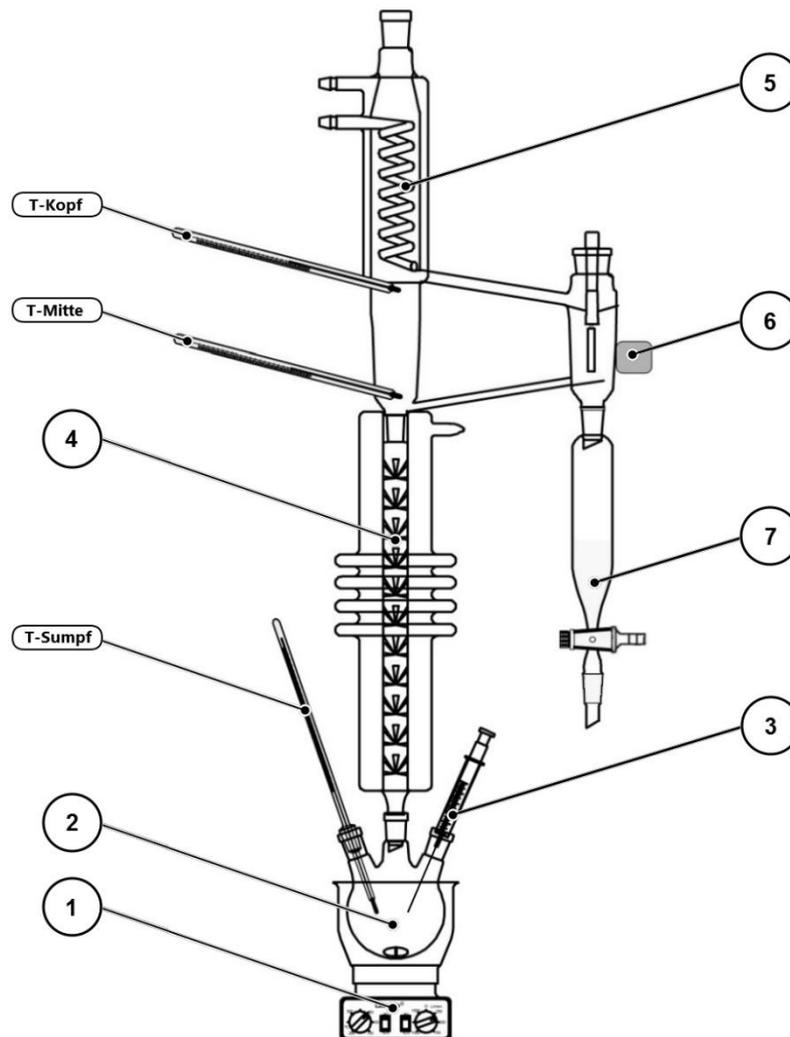


Abbildung 4.1: Aufbau der Versuchsanlage; modifiziert (Painer 2013) (Abbildung 4.22)

Um die Dampfphase am Kopf zu verflüssigen, wird mittels Kryostaten Lauda E300 der Kopfkondensator auf 5 °C gekühlt. Die Regelung des Rücklaufteilers erfolgt durch die Steuereinheit Lab.-Kybernet von Brand. Die Aufzeichnung aller Temperaturen während eines Versuchs erfolgt durch ein Computer-Programm.

4.3.2 Versuchsdurchführung

Bereits vor dem Versuchsbeginn wird der Kryostat gestartet, um ab Versuchsstart die Zieltemperatur von 5 °C am Kopfkondensator zu gewährleisten. Zuerst werden alle Komponenten, mit Ausnahme des Alkohols, im Dreihalsrundkolben vorgelegt. Mit der

Zugabe von Methanol wird der Versuch gestartet und auch die Temperaturlaufzeichnung beginnt damit. Gleichzeitig wird die Heizplatte aktiviert, der Rührvorgang gestartet und die erste Sumpfpombe gezogen. Dieser Startvorgang wird erst dann als abgeschlossen betrachtet, wenn erstmals Kondensat über den Rücklaufteiler geflossen ist. Als Indikator dient die vollständige Befüllung des Siphons (U-Rohr) der Anlage. Der Siphon hindert die Dampfphase am Aufsteigen über den Rücklaufteiler, entgegen der Stromrichtung des Kondensats.

Ist dieser Punkt erreicht, beginnt der eigentliche Versuchszeitraum und die Heizplattentemperatur wird entsprechend dem steigenden Siedepunkt des Sumpfgemisches kontinuierlich erhöht. Der Rücklaufteiler wird aktiviert und die nächste Sumpfpombe wird gezogen. Ab diesem Zeitpunkt werden in einem konstanten Zeitintervall Sumpf- und Kopfprodukt entnommen. Die Sumpfpromben werden nach der Entnahme sofort mit Eiswasser gekühlt, um eine weitere Reaktion im GC-Vial zu verhindern und analysiert. Vom Kopfprodukt wird ebenfalls eine Probe entnommen und in ein GC-Vial gefüllt und diese nach der Sumpfpombe vermessen. Die Massen des Kopfprodukts im Tropftrichter und jene der Sumpfpromben werden für die Massenbilanz erfasst.

Ist der Versuchszeitraum zu Ende werden die letzten Promben entnommen, der Rücklaufteiler deaktiviert und die Heizung ausgeschaltet. Nach einiger Zeit zur Abkühlung wird die Restmasse im Sumpf gewogen und die Anlage gereinigt. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurden alle Versuche mehrmals durchgeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Versuche beschrieben bzw. die daraus erfolgte Auswertung. Um die verschiedenen Katalysatoren vergleichen zu können, werden der Umsatz bzw. die Ausbeute als Vergleichsparameter herangezogen. Durch die Darstellung dieser Parameter aufgetragen über die Versuchszeit soll ein Vergleich der Katalysatoren ermöglicht werden.

Durch den Versuchsaufbau bedingt kommt es bei den Versuchen nicht zu einer vollständigen Entnahme der zugeführten Massen. Nach dem Versuchsende ist die Kolonne noch immer mit der Dampfphase gefüllt, die erst kondensieren und in den Sumpf zurückfließen muss. Ein kleiner Teil bleibt allerdings auch danach noch in der Anlage zurück (entweder in Randstellen oder im Trockenmittel des Druckausgleichsrohres) und kann nicht vermessen werden. Der Massenverlust beträgt ca. 4 gew% der Einwaagen und wird in der Auswertung wie folgt miteinbezogen. Der Verlust kann erst nach dem Versuchsende ermittelt werden, aber nicht die genaue Zusammensetzung. Da aber nur Komponenten in der Anlage verbleiben können die einmal verdampft wurden, wird dieser über die Zeit, in der die Kopfprodukte entnommen werden, aufgeteilt und der jeweiligen Masse an Kopfprodukt zugerechnet.

5.1 Vergleichsparameter Umsatz und Ausbeute

Um einen Vergleich zwischen den Katalysatoren zu erhalten, werden die Umsätze verglichen. Die Berechnung der Umsätze von Ameisen- und Essigsäure erfolgt nach folgender Formel:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \cdot 100 [\%] \quad \text{bzw.} \quad X_i = \frac{m_{i,0} - m_{i,t}}{m_{i,0}} \cdot 100 [\%] \quad \text{Formel 5-1}$$

Da die Messergebnisse des GC der jeweiligen Masse (bzw. Massenprozent) entspricht, ist auch die Berechnung der Umsätze auf die Massen der jeweiligen Edukte bezogen worden. Zu beachten ist die ständige Veränderung des Sumpfes, dieser wird durch Abtrennung des Destillats und durch die Probenentnahme ständig kleiner. Die

gemessene Zusammensetzung aus dem GC bezieht sich allerdings immer auf die Mengenverteilungen im Sumpf zur Zeit der Probeentnahme. Deshalb müssen entfernte Massen (Sumpfpfrobe & Kopfprodukt) bei der Umsatzberechnung berücksichtigt werden. Nicht berücksichtigt wird wieviel des Reaktionsgemisches sich gerade in der Kolonne befindet, entweder als aufsteigender Dampf, oder als herabrieselnde kondensierte Flüssigkeit. Da dies alle Versuche im gleichen Ausmaß betrifft, ist der Vergleich über die Berechnung des Umsatzes aus den Sumpfpfproben dennoch aussagekräftig. Zu beachten ist auch, dass die Kolonne am Versuchsstart noch nicht vollständig erwärmt ist und damit sich die Verteilung von Dampf zu Flüssigkeit erst im Laufe der Versuchsdauer einpendelt. Außerdem spielt die Durchmischung im Sumpf eine Rolle, die gleichzeitig mit dem Versuchsbeginn startet. Diese Einflüsse können als Erklärung dienen, warum die Umsatzwerte von Ameisensäure zu Versuchsbeginn leicht widersprüchlich sind (Umsatz etwas höher als nachfolgende Umsatzwerte).

Neben dem Umsatz wird zum Vergleich der Katalysatoren auch auf die Ausbeute zurückgegriffen. Da im „organischen System“ eine organische Extraktionsphase vorliegt, können die Sumpfkonzentrationen nicht direkt gemessen werden. Einerseits ist es im GC nicht möglich Cyanex® 923 zu vermessen, andererseits bildet sich im Laufe der Versuchszeit Wasser, sodass eine zweite Phase (polare Phase) im Sumpf entsteht. Diese Phase entsteht erst ab einer gewissen Menge Wasser und kann aufgrund der geringen Menge nicht separat vermessen werden, weshalb die Auswertung über Sumpfpfproben im „organischen System“ nicht möglich ist. Zusätzlich würde durch die vollständige Entnahme einer Phase der Versuch verfälscht werden. Zu diesem Zweck wird die Ausbeute der Produkte Methylformiat und Methylacetat nach folgender Formel berechnet.

$$Y_j = \frac{n_{j,t}}{n_{i,0}} \cdot 100 [\%] \quad \text{Formel 5-2}$$

Dazu wird die entstandene Menge an Methylformiat mit der zum Start vorhandenen Menge an Ameisensäure ins Verhältnis gesetzt und ebenso die entstandene Menge Methylacetat mit der am Beginn vorhandenen Menge Essigsäure. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass der Reaktionsfortschritt zu Beginn nicht verfolgt werden kann. Erst

nach der ersten Destillatprobe kann dieser erfasst werden. Außerdem entsprechen die Messergebnisse des Destillats der kombinierten Zusammensetzung seit der letzten Probenahme. Aus diesen Gründen wurde die Probeentnahmezeit des Destillats halbiert, auf 30 min ab Start des Rücklaufteilers. Da all dies Punkte im gleichen Maße auf die Versuche im „organischen System“ zutreffen, ist der Vergleich der Katalysatoren trotzdem möglich. Untersucht wurde der homogenen Katalysator DBSA in verschiedenen Mengen und mit unterschiedlichen Säure zu Alkohol Verhältnissen. Zusätzlich wurde auch ein Vergleich mit Schwefelsäure als Katalysator durchgeführt.

5.2 Untersuchung im „konzentrierten System“

Als Erstes werden die verschiedenen Katalysatoren auf ihre Eignung der Veresterung von Ameisensäure und Essigsäure im „konzentrierten System“ untersucht. Zu den Säuren wird am Versuchsstart äquimolar Methanol hinzugegeben. Durch die höchste Konzentration an Säuren, entstehen in diesem System die größten Mengen Ester und die Abtrennung der Produkte ist durch den hohen Destillatfluss entsprechend leichter. Dies zeichnet sich auch in den nachfolgend beschriebenen Temperaturverläufen ab, da hier die geringsten Versuchstemperaturen benötigt werden. Um eine Aussage über die jeweiligen IERs zu treffen, werden die Umsätze im Sumpf berechnet und verglichen.

5.2.1 Temperaturverlauf im „konzentrierten System“

Jedes untersuchte System benötigt eine eigene Temperaturregelung. Ziel ist es, die Flüssigkeit im Dreihalskolben zum Sieden zu bringen, aber keine Edukte und wenn möglich auch kein Wasser in das Destillat zu bringen. Ein typischer Temperaturverlauf (Sumpf-, Mitte- und Kopf-temperatur) des „konzentrierten Systems“ ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

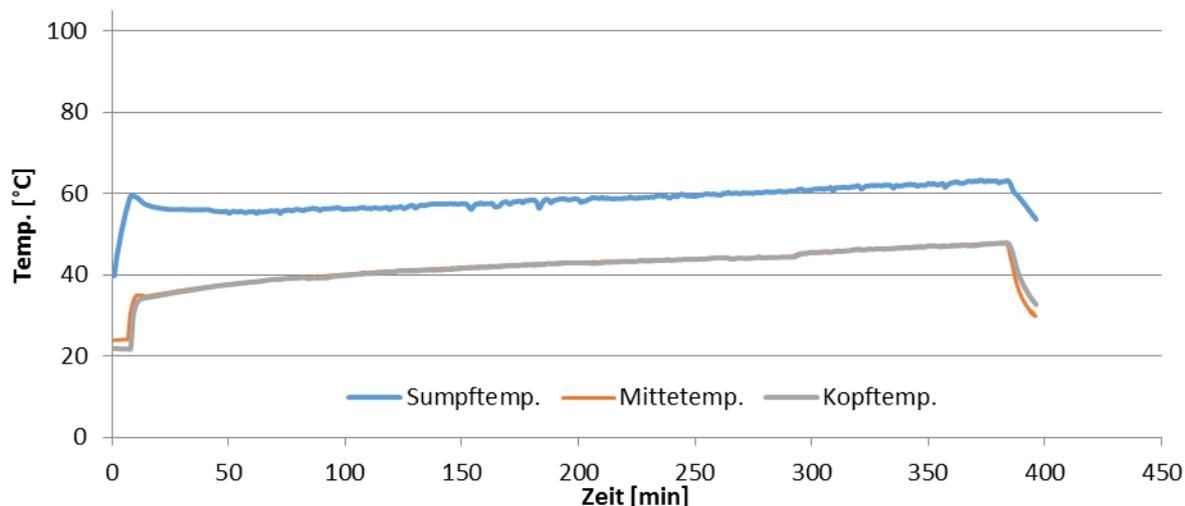


Abbildung 5.1: Temperaturverlauf des „konzentrierten Systems“, Säure zu Alkohol Verhältnis = 1, Katalysator: Amberlite® IR-120; (V18)

Nach dem Versuchsstart erfolgt ein rascher Anstieg der Temperatur im Sumpf und durch den Beginn der Bildung einer Dampfphase beginnt sich langsam die ganze Kolonne zu erwärmen. Erkennbar ist dies durch den Temperaturanstieg der Kolonnenmitte bzw. am Kopf der Kolonne. Die Sumpftemperatur fällt in den ersten Minuten des Versuchs wieder leicht ab, da sich immer mehr Edukte zu niedriger siedenden Estern umwandeln, steigt danach aber über die restliche Versuchsdauer kontinuierlich an. Die Sumpftemperatur entspricht immer der Siedetemperatur des Gemisches zum jeweiligen Zeitpunkt im Sumpf. Durch die großen Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Methanol kommt es zu einer einfachen Veresterung und die großen Mengen an entstandenen Estern lassen sich gut von den Edukten bzw. Wasser trennen. Verglichen mit den anderen Systemen werden deshalb im „konzentrierten System“ die niedrigsten Temperaturen benötigt. Die genauen eingestellten Temperaturen der Heizplatte werden in Tabelle 5.1 angegeben.

Tabelle 5.1: Temperatureinstellung der Heizplatte für Versuche im „konzentrierten System“

[°C]	80	90	100	110
[min]	Ab 0	~140	~250	~375

5.2.2 Sumpfzusammensetzung im „konzentrierten System“

Die Zusammensetzung im Sumpf gibt Aufschluss über den Fortschritt der Veresterung. In Abbildung 5.2 wird die Zusammensetzung im Sumpf, der mit Amberlyst® 15 katalysierten Versuche, dargestellt. Anhand dieser Verläufe soll das „konzentrierte System“ näher beschrieben werden.

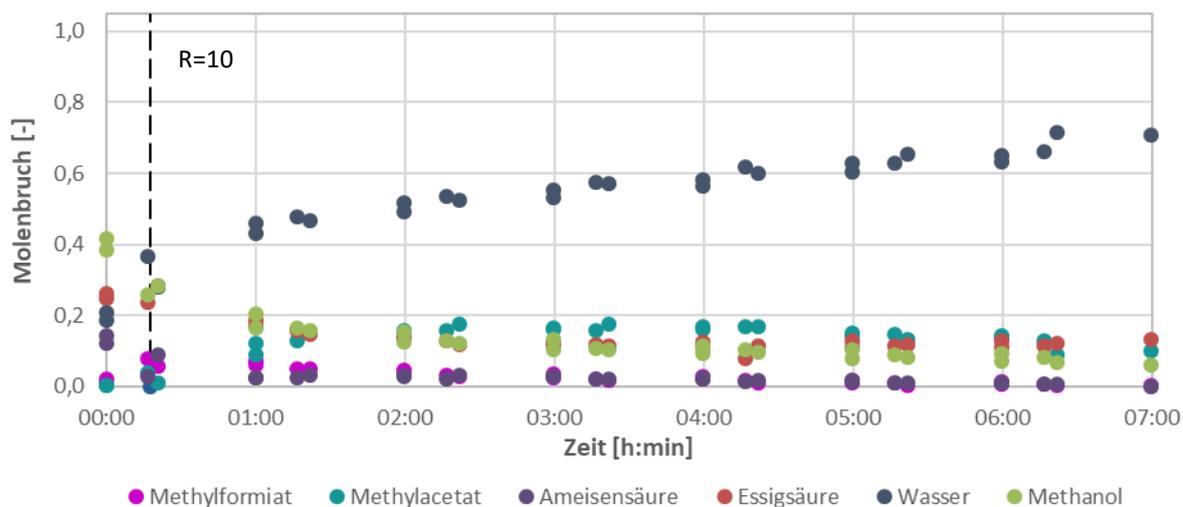


Abbildung 5.2: Sumpfzusammensetzung im „konzentrierten System“; katalysiert mit Amberlyst® 15; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (V7, V8, V9 & V11)

Im Sumpf des „konzentrierten Systems“ kann ein kontinuierlicher Anstieg an Wasser und ein kontinuierliches Absinken von Methanol erkannt werden. Da zu Versuchsende noch etwas Methanol im Sumpf vorhanden ist (6 mol%), wurde eine komplette Veresterung im Versuchszeitraum nicht erreicht. Trotzdem wurde der Großteil der Edukte umgewandelt. Dies ist auch an den sinkenden Verläufen der Ameisensäure- und Essigsäureanteile zu erkennen. Die Ameisensäure wird vollständig zu Methylformiat umgesetzt, während bei der Essigsäure auch zu Versuchsende noch eine größere Menge (13 mol% am Ende) vorhanden ist. Da während des Versuchs ständig etwas Methanol über das Kopfprodukt abgezogen wird, wäre eine vollständige Umsetzung beider Säuren auch nicht möglich. Das gebildete Wasser erreicht zu Versuchsende einen Anteil von 71 mol%.

Durch das ständige Verdampfen des Sumpfproduktes und gleichzeitiger Entnahme des Destillats durch den Rücklaufteiler wird die Gesamtmasse im Sumpf immer kleiner und die Sumpfzusammensetzung ändert sich kontinuierlich. Zuerst verlassen die leichtsiedenden Komponenten den Sumpf, danach langsam die schwerersiedenden.

Durch die Entfernung der leichtsiedenden Komponenten und Bildung von immer mehr Wasser, steigt außerdem die Sumpftemperatur. Aus diesem Grund wird auch nach den zuvor beschriebenen Zeitintervallen die Heizplattentemperatur immer weiter erhöht.

Diese Effekte wirken sich vor allem auf die Ester wie folgt aus. Der Anteil an Methylformiat im Sumpf erreicht kurz nach Versuchsbeginn einen Höhepunkt und sinkt danach wieder ab. Nach ca. 4 Stunden ist kein Methylformiat mehr im Sumpf vorhanden. Dies liegt einerseits daran, dass auch der Großteil an Ameisensäure bereits zu Versuchsbeginn umgesetzt wurde, andererseits werden die leichtsiedenden Komponenten, durch die ständige Erhöhung der Sumpftemperatur, schneller aus dem Sumpf abgetrennt. Der Anteil an Methylacetat steigt zuerst an, erreicht in der Mitte des Versuchszeitraums einen Höhepunkt (18 mol% nach ca. 3 Stunden) und sinkt danach wieder ab (10 mol% am Ende). Obwohl sich der Anteil an Essigsäure im Sumpf kaum noch ändert wird der Methylacetatanteil geringer, was wieder auf die kontinuierliche Temperaturerhöhung der Sumpftemperatur zurückzuführen ist.

5.2.3 Katalysatorvergleich im „konzentrierten System“

Es ist schwierig durch die Darstellung der Sumpfkonzentrationen Unterschiede zwischen den verschiedenen Katalysatoren zu erkennen und zu beschreiben. Deshalb werden für den Katalysatorvergleich die Umsätze aus der Sumpfzusammensetzung berechnet und diese verglichen. In den folgenden Abbildungen werden die Umsätze von Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120, Dowex® 50W und jene ohne Katalysator verglichen. Da ein Teil des Methanols auch über das Destillat entfernt wird, kann ein vollständiger Umsatz der Säuren nicht erreicht werden. Da dies bei allen Versuchen gleich ist kann trotzdem auf die Eignung der jeweiligen Katalysatoren aus den Umsätzen geschlossen werden.

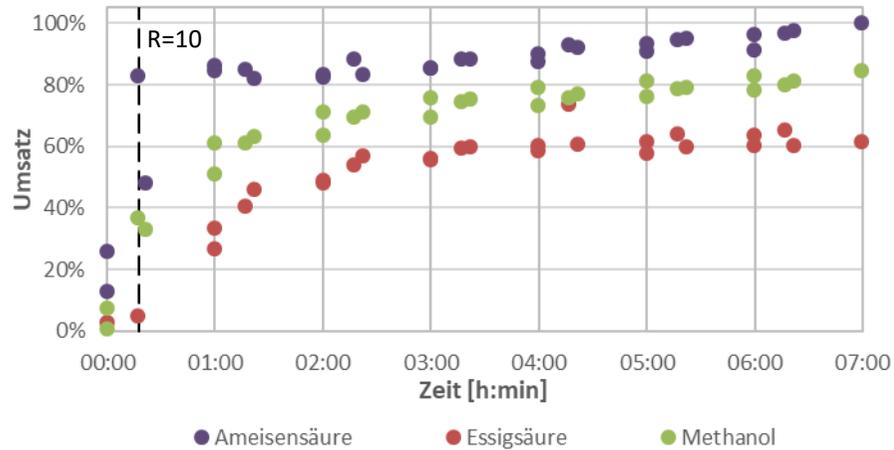


Abbildung 5.3: Umsatz im Sumpf mit Amberlyst® 15; „konzentriertes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (V7, V8, V9, V11)

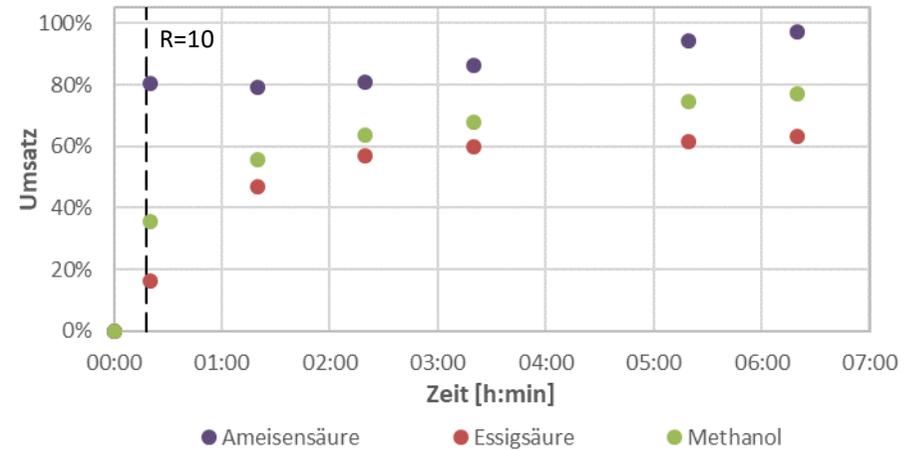


Abbildung 5.4: Umsatz im Sumpf mit Amberlite® IR-120; „konzentriertes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (V19)

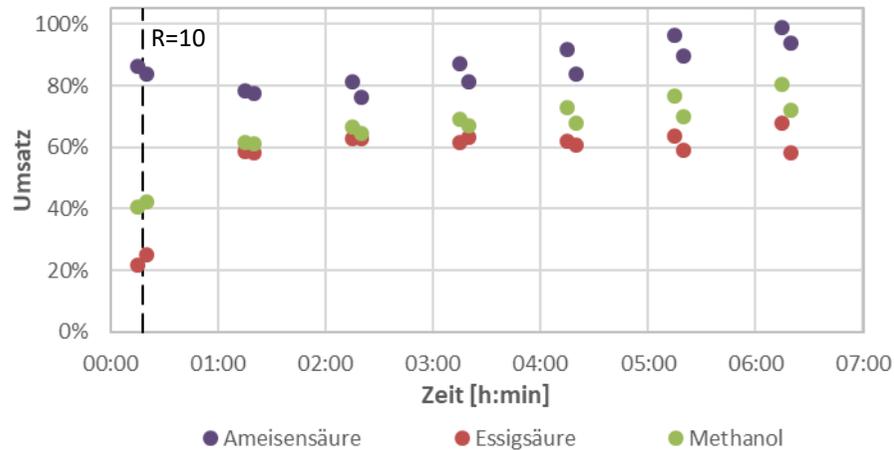


Abbildung 5.5: Umsatz im Sumpf mit Dowex® 50W; „konzentriertes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (V24, V25)

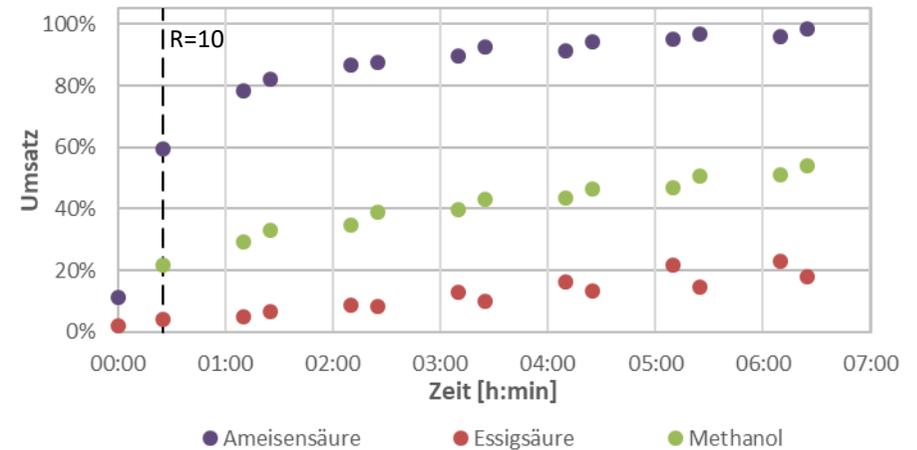


Abbildung 5.6: Umsatz im Sumpf ohne Katalysator; „konzentriertes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (V13, V14)

Dargestellt in Abbildung 5.3 sind die Umsätze der Katalyse im „konzentrierten System“ (30 gew% Ameisensäure, 60 gew% Essigsäure und 10 gew% Wasser) mit zusätzlich 5 gew% Amberlyst® 15. Die Umsatzwerte zeigen eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Versuche. Im Vergleich zu anderen Katalysatoren kann bei den Versuchen mit Amberlyst® 15 eine etwas schnellere Ameisensäureveresterung und eine etwas langsamere Essigsäureveresterung erkannt werden. Dies zeigt sich auch in den drei Umsatzkurven von Ameisensäure, Essigsäure und Methanol. Am Ende des Versuchs (7:00 h:min) ist ein vollständiger Umsatz der Ameisensäure erreicht, die Umsatzwerte von Essigsäure mit 62 % und Methanol mit 85 % liegen darunter. Die steigenden Umsatzverläufe lassen darauf schließen, dass die Veresterung nach dem Ende des Versuchszeitraum noch weitergelaufen wäre. Für weiter Vergleiche werden die Umsatzwerte bei einer Versuchszeit von 6:19 h:min herangezogen.

Abbildung 5.4 zeigt die Umsätze bei einer Katalyse mit Amberlite® IR-120, wobei hier nur ein Versuch ausgewertet werden konnte. Verglichen mit den anderen Katalysatoren sind die Umsätze nur geringfügig anders. Im Vergleich mit der Katalyse durch Amberlyst® 15 kann allerdings erkannt werden, dass die Umsatzkurve von Methanol etwas langsamer ansteigt. Am Versuchsende (6:20 h:min) wird ein Umsatz an Methanol von 77% erreicht und ein Umsatz von Essigsäure mit 63 %. Bei der Ameisensäure wurde ein fast vollständiger Umsatz von 97 % erreicht. Essigsäure und Ameisensäure erreichen ähnliche Werte wie zuvor die Katalyse mit Amberlyst® 15, nur Methanol ist darunter.

Die Katalyse durch Dowex® 50W wird in Abbildung 5.5 dargestellt. Auch hier zeichnet sich ein ähnliches Bild zur Katalyse mit Amberlyst® 15 bzw. Amberlite® IR-120 ab. Es kann argumentiert werden, dass die Veresterung der Essigsäure hier etwas schneller vonstattengeht, wobei die Ameisensäureveresterung etwas langsamer verläuft. So steigt auch der Umsatz von Methanol zuerst ähnlich schnell wie jener der Amberlyst® 15 Versuche, allerdings fällt er im Laufe der Versuchszeit erkennbar zurück. Am Ende (6:20 h:min) wird ein Umsatz von 97 % an Ameisensäure, 63 % an Essigsäure und 77 % an Methanol erreicht (jeweils Mittelwert der letzten beiden Werte). Dies entspricht den Werten von Amberlite® IR-120, wobei bei diesen Versuchen eine größere Streuung auftritt.

Zum Vergleich wurden die Versuche im „konzentrierten System“ auch ohne Katalysator durchgeführt, dargestellt in Abbildung 5.6. Es ist festzustellen, dass die Veresterung von Ameisensäure einen ähnlichen Verlauf aufweist wie jene der Versuche mit Katalysator. Am Versuchsende (6:25 h:min) wird ein fast vollständiger Umsatz von 99 % erreicht. Viel deutlicher lässt sich die Abwesenheit eines Katalysators am Verlauf der Essigsäureveresterung erkennen. Der Umsatz steigt nur sehr langsam an und erreicht daher bis zum Ende einen viel niedrigeren Wert von 21 %. Daraus folgt auch der niedrige Umsatzverlauf von Methanol mit 54 % Umsatz am Ende.

5.2.4 Fazit der Versuche im „konzentrierten System“

In Tabelle 5.2 werden die Umsatzwerte der Versuche zusammengefasst. Zu Versuchsbeginn lag ein äquimolares Säure zu Alkohol Verhältnis vor.

Tabelle 5.2: Umsätze der Versuche im „konzentrierten System“; äquimolares Säure : Alkohol Verhältnis; Versuchszeit in h:min

	Ameisensäure	Essigsäure	Methanol	Versuchszeit
Amberlyst® 15:	97 %	63 %	81 %	6:19
Amberlite® IR-120:	97 %	63 %	77 %	6:20
Dowex® 50W:	97 %	63 %	77 %	6:20
ohne Katalysator:	99 %	21 %	54 %	6:25

Ameisensäure: Zusammenfassend lässt sich über die Veresterung von Ameisensäure sagen, dass der Einfluss der Katalysatoren von geringer Wirkung ist. Der Umsatzverlauf ohne Katalysator ist jenen mit Katalysator sehr ähnlich. Es wurde bereits auf die viel schnellere Veresterung der Ameisensäure, als jene der Essigsäure hingewiesen. Bei allen Versuchen wurde ein fast vollständiger Umsatz der Ameisensäure erreicht. Es kann erkannt werden, dass die Veresterung mit Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W zuerst etwas langsamer verläuft, aber zu Versuchsende werden trotzdem ähnliche Umsätze erreicht.

Essigsäure: Zwischen den Versuchen mit Katalysatoren lassen sich nur leichte Unterschiede im Umsatz der Essigsäure erkennen. Anders ist der Vergleich mit den Versuchen ohne Katalysator. Bei den unkatalysierten Versuchen wird gerade ein Umsatz von 21 % erreicht und damit deutlich weniger als mit Katalysator. Die katalysierten Versuche erreichen einen Essigsäureumsatz von jeweils 63 %. Man kann erkennen, dass zuerst die Veresterung der Essigsäure mit Dowex[®] 50W am schnellsten und mit Amberlyst[®] 15 bzw. Amberlite[®] IR-120 etwas langsamer verläuft. Die Umsätze der Essigsäureveresterung liegen deutlich unterhalb jener der Ameisensäureveresterung. Dazu muss aber auch beachtet werden, dass ein Teil des Methanols die Kolonne durch das Destillat verlässt und somit ein vollständiger Umsatz der Essigsäure nicht möglich ist, da zu Versuchsbeginn eine äquimolare Vorlage von Säure zu Alkohol gegeben ist.

Methanol: Der Umsatzverlauf von Methanol ergibt sich aus jenen der Ameisensäure und Essigsäure. Da aber ein Teil von Methanol die Kolonne über das Destillat verlässt bevor er verestert wird, ist die limitierende Komponente dieser Versuche das Methanol. Auch wenn die katalysierten Versuche wieder ähnliche Ergebnisse zeigen, so ist doch der am höchsten erreichte Umsatz mit Amberlyst[®] 15 erzielt worden (81 %), wobei immer noch eine steigende Tendenz zu erkennen ist.

5.3 Untersuchung im „verdünnten System“

Im „verdünnten System“ soll untersucht werden wie gut die verschiedenen IERs in Systemen mit sehr großen Mengen Wasser funktionieren. Dies entspricht auch dem Einsatz der direkten Abwasserreinigung durch Reaktivdestillation. Um die verschiedenen Katalysatoren vergleichen zu können wird wieder der Verlauf der Umsätze betrachtet. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich wieder Versuche ohne Katalysator durchgeführt. Durch die viel geringeren Mengen an Wertstoffen ist die Messung schwieriger. So bestehen die Sumpfprouben aus über 96 gew% Wasser und die Wertstoffe teilen sich auf den restlichen Bereich auf. Aus diesem Grund sind auch größere Schwankungen der Umsatzverläufe zu erkennen, die aus den Sumpfzusammensetzungen berechnet werden. Ein weiterer erheblicher Unterschied zum „konzentrierten System“ ist im Temperaturverlauf zu sehen, nachfolgend näher beschrieben.

5.3.1 Temperaturverlauf im „verdünnten System“

Anders als zuvor müssen beim „verdünnten System“ höhere Temperaturen eingestellt werden. Dies ist nötig, da durch den großen Überschuss an Wasser, nur so eine ausreichende Abtrennung der Ester erzielt werden kann. Ein typischer Temperaturverlauf ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Sumpftemperatur steigt am Beginn stark an, bis auch die Temperatur der Mitte und am Kopf zu steigen beginnen. Die Sumpftemperatur entspricht der Siedetemperatur des zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Gemisches im Sumpf.

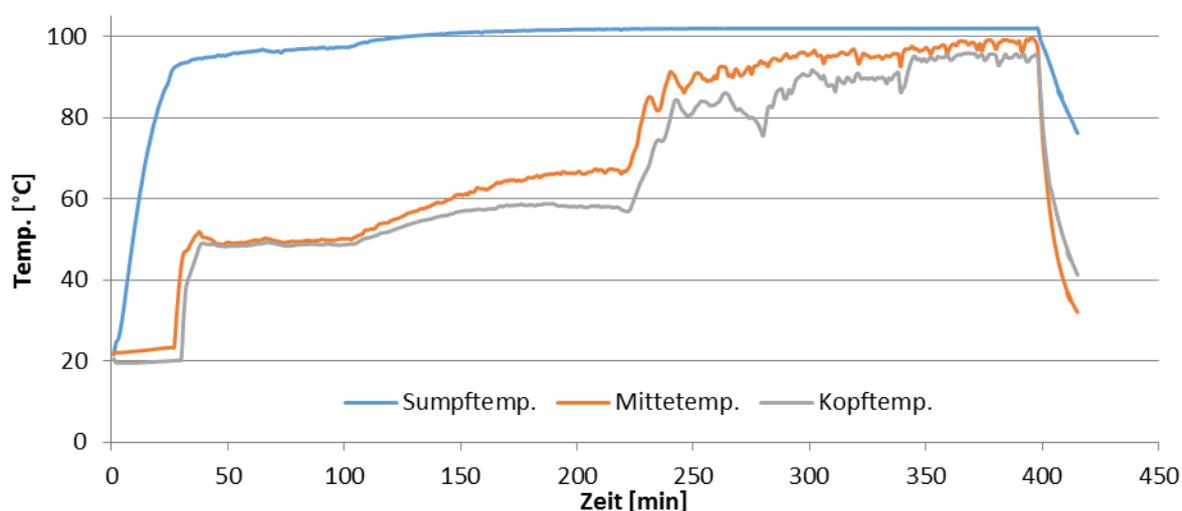


Abbildung 5.7: Temperaturverlauf des „verdünnten Systems“ (dargestellt durch Versuch 21)

Das genaue Heizplattentemperaturprofil mit den jeweiligen Temperaturerhöhungen nach bestimmten Zeiten ist in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Temperatureinstellung der Heizplatte für Versuche im „verdünnten System“

[°C]	130	140	150	160
[min]	~0	~100	~220	~350

Ziel ist es einerseits eine ausreichend hohe Temperatur zu haben, dass die Ester abgetrennt werden können, aber keine Edukte ins Destillat gelangen. Die Temperaturerhöhungen sind auch in Abbildung 5.7 gut zu erkennen, da mit jeder Temperaturerhöhung die Temperaturen in der Mitte und im Kopf sprunghaft ansteigen. Ab ca. der Hälfte des Versuchs kann erkannt werden, dass mit einem großen Sprung nach oben diese Temperaturen sich mehr und mehr der des Sumpfes annähern. Dies hat zur

Folge, dass in der Kolonne das Wasser immer weiter nach oben steigen kann und am Versuchsende schon im Destillat vorhanden ist. Neben der Abtrennung waren diese hohen Temperaturen allerdings nötig, um genügend Destillat zu erhalten und eine Vermessung überhaupt möglich zu machen.

5.3.2 Sumpffzusammensetzung im „verdünnten System“

Wie bereits beschrieben ist die Untersuchung im „verdünnten System“ anders als zuvor. Die kleinen Mengen an Wertstoffen und der große Anteil an Wasser benötigen völlig andere Heizplattentemperaturen und die Sumpffzusammensetzung ist dementsprechend ebenfalls anders. Um trotzdem eine aussagekräftige Beschreibung der Zusammensetzung im Sumpf zu erhalten, wird in Abbildung 5.8 auf die Darstellung des Wasseranteils verzichtet.

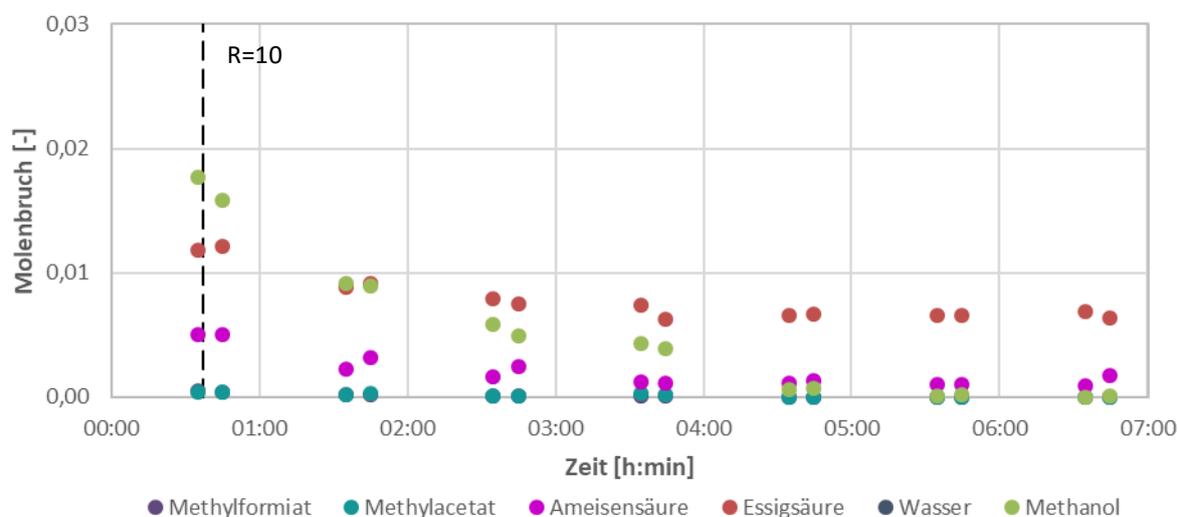


Abbildung 5.8: Sumpffzusammensetzung im „verdünnten System“; dargestellt ohne Wasseranteil (da >0,96); katalysiert mit Amberlyst® 15; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (V20, V23)

Es kann ein ähnliches Verhalten der Edukte erkannt werden, wie zuvor im „konzentrierten System“. Die Anteile an Ameisensäure und Essigsäure nehmen kontinuierlich über die Versuchszeit ab. Der Anteil an Methanol hingegen sinkt weit schneller ab, als jener der Säuren. Dies liegt auch an den hohen Temperaturen die im „verdünnten System“ benötigt werden. Die leichtsiedenden Komponenten Methanol, Methylformiat und Methylacetat befinden sich nur kurze Zeit im Sumpf und verdampfen sofort. Aus diesem Grund konnten auch keine Ester in den Sumpfproben erfasst werden. Für einen

Vergleich der verschiedenen Katalysatoren ist deshalb eine Berechnung der Umsätze aussagekräftiger.

5.3.3 Katalysatorvergleich im „verdünnten System“

Wie zuvor werden die IERs Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W verglichen. Zusätzlich wurde das „verdünnte System“ auch wieder ohne einen Katalysator untersucht, um einen Vergleich zur Wirkung der Katalysatoren ziehen zu können. Die nicht zu erfassenden Mengen, die sich zum Messzeitpunkt gerade im Kolonnenkreislauf befinden, haben hier einen größeren Einfluss. Alle Effekte betreffen die Versuche aber in einem ähnlichen Ausmaß, weshalb für die Betrachtung der Katalysatoreignung der Umsatzverlauf geeignet ist.

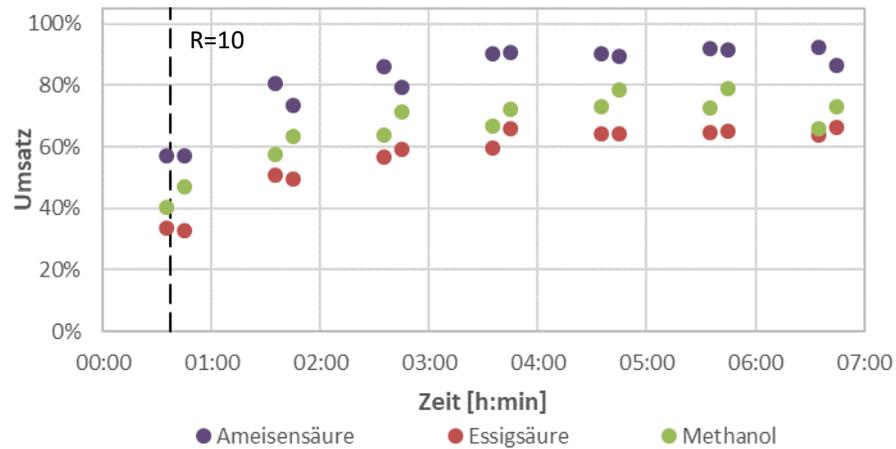


Abbildung 5.9: Umsatz im Sumpf mit Amberlyst® 15; „verdünntes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (V20, V23)

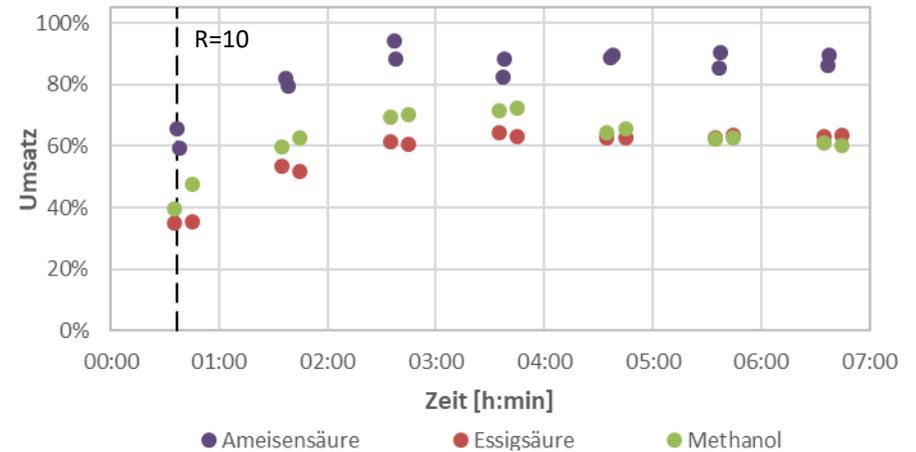


Abbildung 5.10: Umsatz im Sumpf mit Amberlite® IR-120; „verdünntes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (V21, V22)

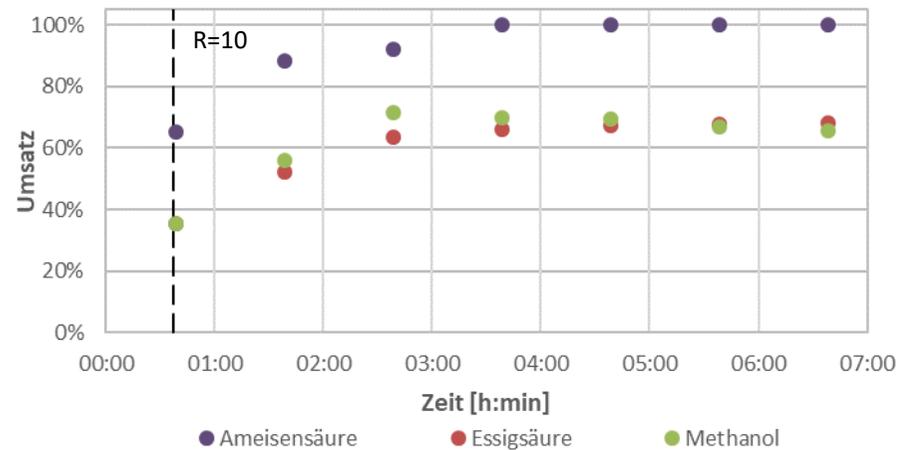


Abbildung 5.11: Umsatz im Sumpf mit Dowex® 50W; „verdünntes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (V26)

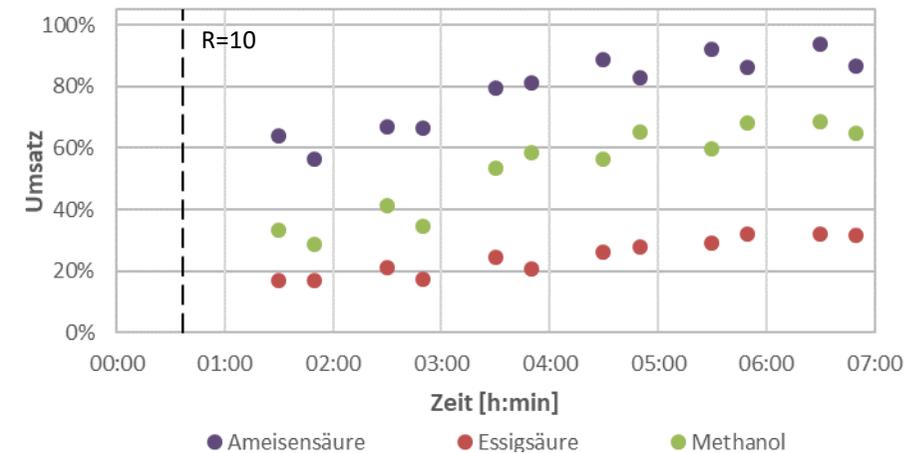


Abbildung 5.12: Umsatz im Sumpf ohne Katalysator; „verdünntes System“; äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (V15, V16)

Dargestellt in Abbildung 5.9 sind die Umsatzverläufe der Katalyse mit Amberlyst® 15 im „verdünnten System“ (30 g/L Ameisensäure und 60 g/L Essigsäure in Wasser). Die Umsätze der Ameisen- und Essigsäure weisen einen ansteigenden Verlauf auf, der mit länger werdender Versuchsdauer immer weiter abflacht. Am Versuchsende bei 6:40 h:min erreicht die Ameisensäure einen Umsatz von 89 % und die Essigsäure von 65 % (jeweils der Mittelwert der letzten beiden Werte). Aufgrund von Messungenauigkeiten steigt der Methanolumsatz zuerst an, erreicht einen Höchstwert und sinkt danach wieder ab. Dieses Verhalten kann bei allen katalysierten Versuchen erkannt werden. Der Umsatz von Methanol erreicht mit 76 % den Höchstwert bei 5:40 h:min, am Versuchsende beträgt dieser 69 %.

Abbildung 5.10 zeigt die Umsätze der Katalyse durch Amberlite® IR-120 im „verdünnten System“. Ein Unterschied zur Katalyse mit Amberlyst® 15 besteht allerdings darin, dass bei diesen Versuchen die Umsatzkurve des Methanols früher wieder abfällt. So erreicht der Methanolumsatz seinen Höchstwert von 72 % bei 3:40 h:min und hat am Versuchsende bei 6:40 h:min noch 61 %. Der Umsatz von Ameisensäure am Versuchsende beträgt 88 % und jener der Essigsäure 63 % (aus Mittelwert jeweiliger zwei Werte errechnet). Die Umsatzwerte der Ameisensäure- und Essigsäureveresterung sind damit gering niedriger als jene der mit Amberlyst® 15 katalysierten Versuche.

Die Abbildung 5.11 stellt den Umsatz der Edukte mittels Katalyse durch Dowex® 50W dar, wobei hier nur ein Versuch ausgewertet werden konnte. Der Umsatz an Essigsäure, mit 68 % am Versuchsende bei 6:39 h:min, ist etwas höher als jene der Versuche mit Amberlyst® 15 und Amberlite® IR-120. Der Umsatz an Methanol sinkt auch hier nach Erreichen eines Höchstwertes wieder ab, nach 2:40 h:min werden 71 % Umsatz erreicht und hat zu Versuchsende 66 %. Der Höchstwert wird damit deutlich früher erreicht, als bei den anderen Versuchen. Ein großer Unterschied ist bei der Ameisensäureveresterung zu erkennen, hier wird nach 3:40 h:min ein vollständiger Umsatz erreicht. Da ein Vergleichsversuch fehlt und die beiden anderen Umsatzkurven ähnlich den anderen Versuchen sind, ist der Umsatzverlauf der Ameisensäure zu hinterfragen.

Um den Einfluss der untersuchten IERs im „verdünnten System“ zu zeigen, wird in Abbildung 5.12 der Umsatz der Edukte ohne Katalysator dargestellt. Im Unterschied zum „konzentrierten System“ ist bei den Versuchen ohne Katalysator hier ein langsa-

merer Verlauf der Ameisensäureveresterung zu erkennen. Trotzdem wird am Versuchsende bei 6:40 h:min ein Ameisensäureumsatz von 90 % erreicht, was zum Teil auch an der relativ großen Schwankung der Versuche liegt. Andererseits wird ein Teil des Methanols ständig über das Destillat abgezogen und der Veresterung steht damit immer weniger Methanol zur Verfügung. Bei den unkatalysierten Versuchen ist durch den langsameren Verlauf der Veresterung mehr Methanol im System, weshalb bis zum Versuchsende ähnliche Umsatzwerte der Ameisensäure erreicht werden können. Deutlicher unterscheidet sich der Umsatz der Essigsäure, welcher am Versuchsende bei 32 % liegt. Damit ist dieser deutlich niedriger als bei den katalysierten Versuchen. Auch der Methanolumsatz verläuft anders, hier wird kein Höchstwert erreicht und am Versuchsende liegt der Umsatz bei 67 % (Werte wurden wieder gemittelt). Auch wenn ähnliche Umsatzwerte bei Ameisensäure und Methanol erreicht werden, ist ein deutlich langsamerer Anstieg, im Vergleich zu den katalysierten Versuchen, zu erkennen. Der größte Einfluss kann an der Essigsäureveresterung erkannt werden, die nur ca. die halben Umsatzwerte erreicht, als mit Katalysator.

5.3.4 Fazit der Versuche im „verdünnten System“

Die in Tabelle 5.4 angegebenen Umsätze der Ameisen- und Essigsäure beziehen sich auf die Ergebnisse zu Versuchsende, während beim Umsatz von Methanol der jeweils höchste Umsatz während des Versuchs angegeben wird.

Tabelle 5.4: Umsätze der Versuche im „verdünnten System“; äquimolares Säure : Alkohol Verhältnis; Versuchszeit in h:min; * Umsatz von Methanol: jeweils der Höchstwert

	Ameisensäure	Essigsäure	Methanol*	Versuchszeit
Amberlyst® 15:	89 %	65 %	76 %	6:40
Amberlite® IR-120:	88 %	63 %	72 %	6:40
Dowex® 50W:	100 %	68 %	71 %	6:39
ohne Katalysator:	90 %	32 %	67 %	6:40

Ameisensäure: Im „verdünnten System“ lässt sich erkennen, dass kein vollständiger Umsatz erreicht wird wie zuvor im „konzentrierten System“. Ausnahme ist der Versuch mit Dowex® 50W, wobei dieser hinterfragt werden kann. Bei der Katalyse mit Amberlyst® 15 und Amberlite® IR-120 werden Umsätze von 89 % bzw. 88 % erreicht. Ähnlich ist auch der Ameisensäureumsatz der Versuche ohne Katalysator mit 90 % zu Versuchsende. Bei allen katalysierten Versuchen wird der höchste Umsatz bereits nach ca. der halben Versuchszeit erreicht, dahingegen steigt der Umsatz der unkatalysierten Versuche viel langsamer an. Das Erreichen eines so hohen Umsatzes liegt daran, dass bei diesen Versuchen bis zum Versuchsende mehr Methanol zur Verfügung steht, da die Veresterungen langsamer ablaufen und damit weniger Methanol verbraucht wird.

Essigsäure: Die Veresterung der Essigsäure erreicht bei den katalysierten Versuchen mit Amberlyst® 15 (65 %), Amberlite® IR-120 (63 %) und Dowex® 50W (68 %) ähnliche Umsätze. Da die Vermessung der Essigsäure eine höhere Genauigkeit besitzt, ist der Verlauf dieser Umsatzkurven am besten für den Vergleich geeignet. Zusätzlich besitzt die Essigsäure den höchsten Siedepunkt der untersuchten Chemikalien und ist somit am besten durch Sumpfprouben erfassbar. Dass die Umsatzwerte sehr ähnlich sind, entspricht auch den Ergebnissen der Versuche im „konzentrierten System“. Im Vergleich mit der Veresterung ohne Katalysator, wo nur ein Umsatz von 32 % erreicht wird, zeigt sich ein deutlicher Vorteil der Versuche, die mit Katalysator durchgeführt wurden. Den höchsten Wert ihres Umsatzes erreichen die katalysierten Versuche wieder bereits nach ca. der Hälfte der Versuchszeit. Bei den unkatalysierten Versuchen erfolgt nur ein langsamer Anstieg des Essigsäureumsatzes bis zum Versuchsende. Die Wirkung der IERs kann anhand der Essigsäure am deutlichsten erkannt werden.

Methanol: Alle katalysierten Versuche erreichen einen Höchstwert und fallen danach wieder ab. Der Höchstwert der Versuche unterscheidet sich deutlicher und beträgt bei Amberlyst® 15 (76 %), Amberlite® IR-120 (72 %) und Dowex® 50W (71 %). Bei den unkatalysierten Versuchen wird kein Höchstwert erreicht, dort wird ein Umsatz von 67 % am Versuchsende erreicht. Durch die teilweise Entfernung des Methanols über das Destillat, wäre ein vollständiger Umsatz auch in keinem Versuch möglich, da zu Versuchsbeginn ein äquimolares Säure zu Alkohol Verhältnis gegeben ist.

5.4 Auswahl der heterogenen Katalysatoren

Die drei untersuchten heterogenen Katalysatoren Amberlyst[®] 15, Amberlite[®] IR-120 und Dowex[®] 50W zeigen sowohl im „konzentrierten System“ als auch im „verdünnten System“ ähnliche Umsätze. Bereits die Literaturrecherche bezog sich auf ähnliche Systeme, weshalb eine gute Eignung dieser Katalysatoren anzunehmen war. Die Versuche zeigen, dass die viel größere innere Oberfläche von Amberlyst[®] 15 keinen Vorteil bringt. Die gelartigen Katalysatoren Amberlite[®] IR-120 und Dowex[®] 50W erzielen gleich gute Umsätze, da wie in der Literatur beschrieben, von einem angequollenen Zustand ausgegangen werden kann. Um eine Entscheidung zu treffen, welcher Katalysator am besten geeignet ist, müssen deshalb andere Kriterien betrachtet werden. Für einen tatsächlichen Einsatz müssen Faktoren wie Verfügbarkeit, Wiederverwendbarkeit, Möglichkeit der Reinigung, Partikelgröße, mechanische Belastbarkeit und der Preis gegeneinander abgewogen werden. Eine überschlagsmäßige Preisabschätzung wird in Tabelle 3.2 angegeben, wobei diese Preise sich bei größeren Mengen stark verändern können.

5.5 Untersuchung im „organischen System“

Im „organischen System“ wird ein anderer Ansatz zur Abtrennung der Wertstoffe untersucht. Statt diese direkt durch Reaktivdestillation aus dem Abwasser zu entfernen, wird davor noch eine Extraktion durchgeführt und damit bereits ein Großteil der Wertstoffe vom Wasser getrennt. In der nachfolgenden Reaktivdestillation muss nun das Extraktionsmittel wieder von den Wertstoffen getrennt werden. Aufgrund der Extraktionsmittel kommt es zu einigen Änderungen bei der Vermessung, bei der Auswertung und beim benötigten Heizplattentemperaturprofil. Außerdem ist in diesem System der Einsatz von heterogenen Katalysatoren nicht möglich, weshalb die homogenen Katalysatoren DBSA und Schwefelsäure untersucht wurden. Eine genaue Vermessung der Sumpfprouben ist ebenfalls nicht mehr möglich. Teile der Extraktionsphase (Cyanex[®] 923) können aufgrund zu hoher Siedepunkte nicht im GC erfasst werden. Außerdem bildet sich mit fortlaufender Versuchsdauer immer mehr Wasser, welches ab einem gewissen Zeitpunkt eine eigene Phase im Sumpf bildet. Aus diesen Gründen erfolgt die Auswertung im „organischen System“ über die Ausbeute der Produkte.

5.5.1 Temperaturverlauf im „organischen System“

Im Vergleich zu den Versuchen im „konzentrierten“ bzw. „verdünnten System“ mit IERs als Katalysator, benötigen Versuche im „organische System“ wiederum ein anderes Heizplattentemperaturprofil. Ein typischer Temperaturverlauf der Sumpf-, Mitte- und Kopftemperatur wird in Abbildung 5.13 dargestellt.

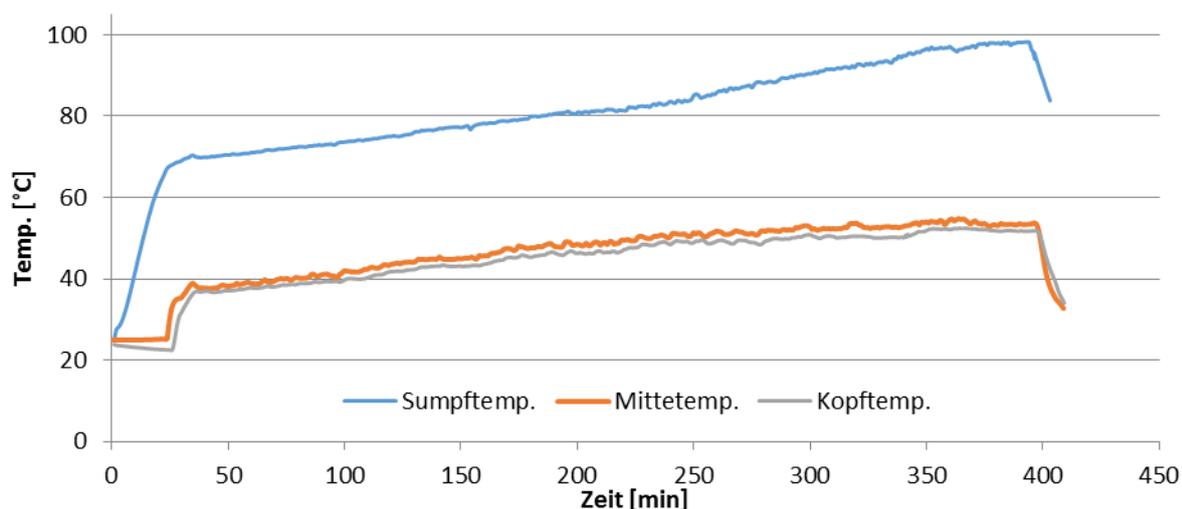


Abbildung 5.13: Temperaturverlauf des „organischen Systems“ (dargestellt durch org. Versuch 6)

Der Anstieg der Sumpftemperatur zu Beginn ist weniger stark als z.B. im „verdünnten System“, steigt dann während des Versuchs bis ca. 100 °C an. Dahingegen sind die Temperaturverläufe der Kolonnenmitte und am Kopf der Kolonne sehr ähnlich jenen des „konzentrierten Systems“. Dies deutet darauf hin, dass bis zum Versuchsende nur die leichtsiedenden Komponenten abgetrennt werden und somit kein Wasser. Das genaue Heizplattentemperaturprofil bzw. die eingestellten Temperaturen der Heizplatte sind in Tabelle 5.5 angegeben.

Tabelle 5.5: Temperatureinstellung der Heizplatte für das „organische System“

[°C]	120	130	140	150	160	170
[min]	~0	~95	~155	~215	~275	~335

5.5.2 Destillatzusammensetzung im „organischen System“

In Abbildung 5.14 ist eine typische Zusammensetzung des Destillats der Versuche im „organischen System“ dargestellt. Aus bereits beschriebenen Gründen ist die Auswertung der Sumpfzusammensetzung nicht möglich, weshalb hier die Destillatzusammensetzung dargestellt wird.

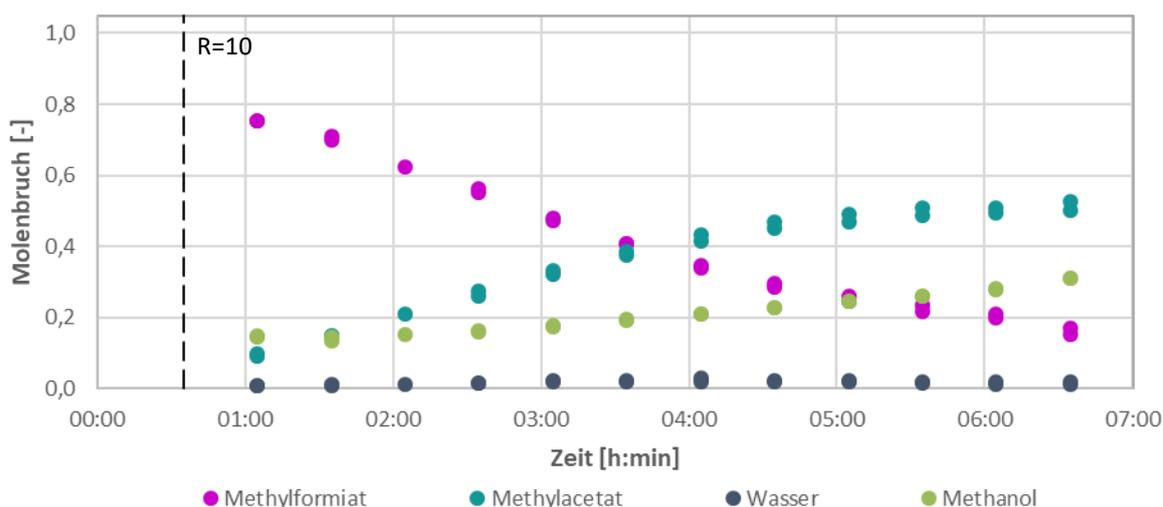


Abbildung 5.14: Destillatzusammensetzung im „organischen System“; katalysiert mit 5 gew% DBSA; äquimolares Säure : Alkohol Verhältnis; Umgebungsdruck (orgV5, orgV6)

Die in Abbildung 5.14 dargestellten Versuche zeigen das „organische System“ bei einer Katalyse mit 5 gew% DBSA und einem äquimolaren Säure zu Alkohol Verhältnis. Es kann ein kontinuierlicher Abfall an Methylformiat erkannt werden, da ein Großteil der Veresterung von Ameisensäure bereits vor der Entnahme der ersten Destillatprobe erfolgt ist. Deshalb ist dieser Anteil zu Beginn besonders groß und sinkt während des Versuchs stetig ab. Dem entgegengesetzt verhält sich der Methylacetatanteil, dieser steigt kontinuierlich während des Versuchs. Einerseits wird immer mehr Essigsäure verestert, andererseits sinkt gleichzeitig der Anteil an Methylformiat. Auch ein Anstieg des Methanolanteiles ist zu beobachten, wobei dieser weniger stark ausfällt, als beim Methylacetat. Außerdem ist zu erkennen, dass nur Spuren von Wasser ins Destillat gelangen. Dies entspricht der gewünschten Abtrennung, indem Wasser in der Kolonne verbleibt und nur die Wertstoffe mit geringen Teilen von Methanol ins Destillat gelangen. Bei Versuchen mit höherem Alkoholanteil steigt auch der Anteil an Methanol im Destillat.

5.5.3 Katalysatorvergleich im „organischen System“

Für die Auswertung im „organischen System“ wird die Ausbeute herangezogen, die bereits beschriebenen Probleme mit der Extraktionsphase machen dies nötig. Ein weiterer großer Unterschied ist, dass nicht mehr IERs als Katalysator verwendet wurden, sondern homogene Säuren. In der Literatur wurde DBSA als geeigneter Katalysator beschrieben. Aus diesem Grund wurden Versuche mit DBSA in verschiedenen Mengen (5 gew%, 3 gew% und 1 gew%) und zum Vergleich auch Schwefelsäure (äquimolar zu 5 gew% DBSA) untersucht.

Die Auswertung durch die Ausbeute bringt relativ ähnliche Ergebnisse, da bis zum ersten Messpunkt bereits einige Zeit vergangen ist. Außerdem erfolgt durch die Vermessung des gesammelten Destillats (seit der letzten Probeentnahme) eine weitere Angleichung der Messergebnisse. Das Intervall der Probeentnahme des Destillats für diese Versuche beträgt 30 min. Trotzdem lässt sich über die Katalysatorwirkung des jeweils untersuchten Zustandes eine Aussage treffen, da die auftretenden Effekte gleich auf alle Versuche wirken.

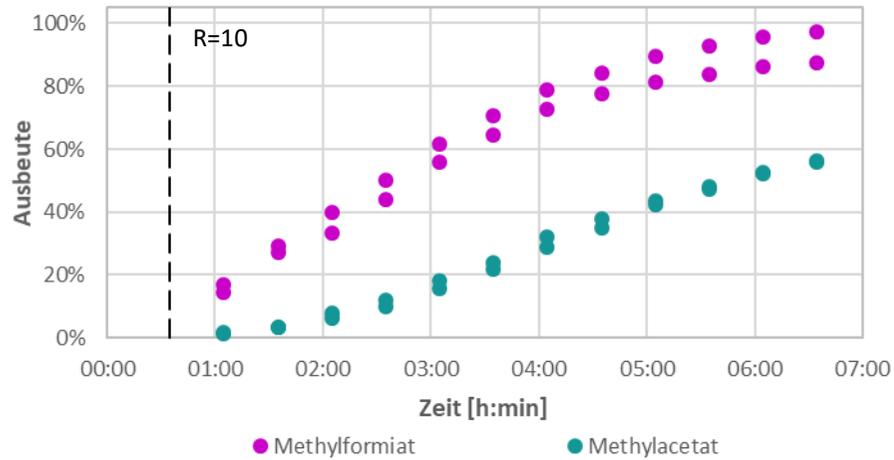


Abbildung 5.15: Ausbeute der mit 5gew% DBSA katalys. Versuche im „org. System“; äquimol. Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck; (orgV5, orgV6)

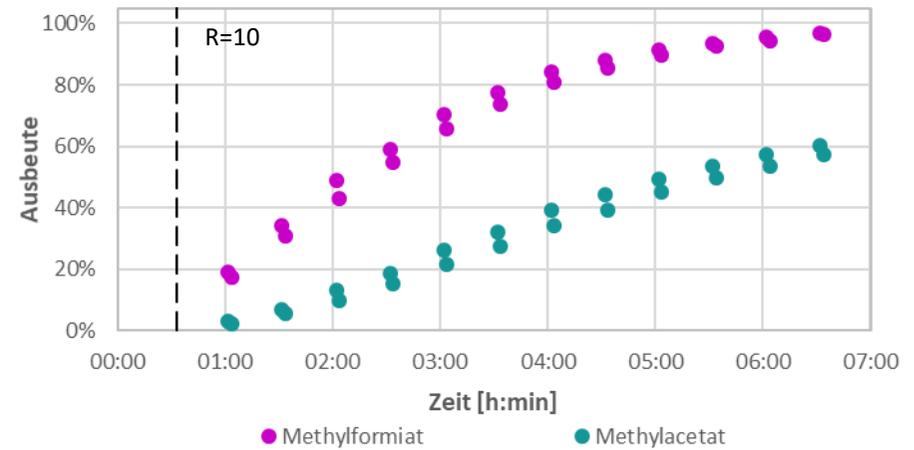


Abbildung 5.16: Ausbeute der mit H_2SO_4 (äquimolar zu 5gew% DBSA) katalys. Versuche im „org. System“; äquimol. Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (orgV7, orgV8)

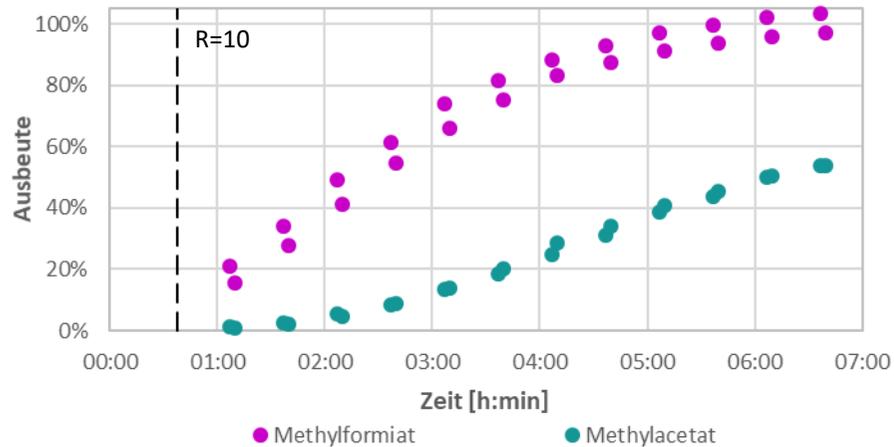


Abbildung 5.17: Ausbeute der mit 3gew% DBSA katalys. Versuche im „org. System“; äquimol. Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (orgV17, orgV19)

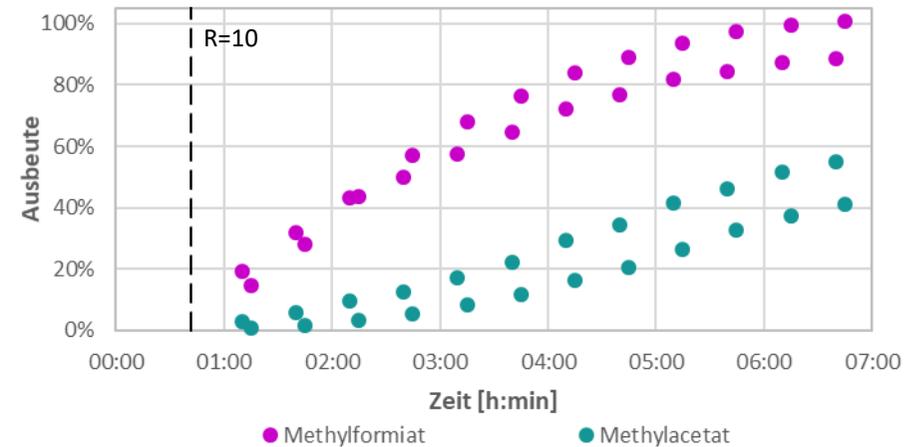


Abbildung 5.18: Ausbeute der mit 1gew% DBSA katalys. Versuche im „org. System“; äquimol. Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (orgV16, orgV18)

Dargestellt in Abbildung 5.15 sind die Ausbeuten von Methylformiat und Methylacetat der mit 5 gew% DBSA katalysierten Versuche. Dabei wurde am Versuchsende (6:35 h:min) eine Ausbeute von 93 % an Methylformiat erreicht. Obwohl die größte Katalysatormasse vorhanden ist, ist hier ein langsamerer Anstieg der Ausbeute an Methylformiat zu erkennen, als bei 3 gew% bzw. 1 gew% DBSA. Anders verhält es sich bei den Verläufen des Methylacetats, dieser steigt erkennbar schneller als bei 3 gew% bzw 1 gew% DBSA. Am Versuchsende wird eine Ausbeute an Methylacetat von 56 % erreicht. (jeweils Mittelwert angegeben)

In Abbildung 5.16 werden die Verläufe der Ausbeuten aus den mit Schwefelsäure katalysierten Versuchen dargestellt. Die Versuche wurden mit einer äquimolaren Menge Schwefelsäure, entsprechend 5 gew% DBSA ausgeführt. Es zeigt sich in beiden Fällen ein deutlich schnellerer Anstieg der Ausbeuten. Am Versuchsende (6:33 h:min) wird eine Ausbeute an Methylformiat von 96 % und eine Ausbeute an Methylacetat von 59 % erreicht (jeweils Mittelwert am Versuchsende). Es zeigt sich also, dass die Katalyse mit einer äquimolaren Menge Schwefelsäure, im Vergleich zu 5 gew% DBSA, schneller ist und höhere Ausbeuten erreicht werden.

Abbildung 5.17 zeigt die Verläufe der Ausbeuten der mit 3 gew% DBSA katalysierten Versuche. Obwohl weniger Katalysator eingesetzt wird als zuvor, ist in diesen Versuchen der schnellste Anstieg der Ausbeute an Methylformiat zu erkennen. Zu Versuchsende (6:38 h:min) ist eine vollständige Umwandlung der Ameisensäure erreicht und damit 100 % Ausbeute an Methylformiat (Werte über 100 % durch Messungenauigkeiten) erreicht. Dieses Ergebnis ist so wohl zu hinterfragen, plausibler erscheint der Verlauf der Ausbeute an Methylacetat. Dieser ist den Verläufen der Versuche davor ähnlich, erreicht aber etwas weniger Ausbeute. Zu Versuchsende wird hier eine Ausbeute von 54 % an Methylacetat erreicht (jeweils berechneter Mittelwert am Versuchsende). Da bei gleichem Katalysator, aber geringerer Menge, nicht eine Reaktion schneller und eine Reaktion langsamer ablaufen kann, ist für Vergleichszwecke der Verlauf der Ausbeute an Methylacetat besser geeignet.

In Abbildung 5.18 sind die Verläufe der Ausbeute bei weiterer Reduktion der Katalysatormasse auf 1 gew% DBSA dargestellt. Auffallend bei diesen Versuchen ist eine größere Streuung der Messergebnisse, als zuvor. Die erreichten Ausbeuten am Versuchsende (6:43 h:min) betragen bei Methylformiat 95 % und bei Methylacetat 48 %

(jeweils gemittelte Werte). Wieder ist die Ausbeute an Methylformiat größer als bei den Versuchen mit 5 gew% DBSA, wobei hier ein langsamerer Anstieg erkennbar ist. Der höhere Endwert ist auch auf die größere Streuung zurückzuführen. Betrachtet man wieder den Verlauf der Ausbeute an Methylacetat, ist hier der langsamste Anstieg und die geringste Ausbeute am Ende zu erkennen. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass hier die geringste Menge an Katalysator eingesetzt wurde.

5.5.4 Fazit der Versuche im „organischen System“

In Tabelle 5.6 werden die Ausbeuten der Versuche im „organischen System“ bei unterschiedlicher Katalysatorbeladung angegeben. Bei allen Versuchen lag zu Beginn ein äquimolares Säure zu Alkohol Verhältnis vor.

Tabelle 5.6: Ausbeute der Versuche im „organischen System“ bei unterschiedlicher Katalysatorbeladung; äquimolares Säure : Alkohol Verhältnis; Versuchszeit in h:min

	Katalysatormasse	Methylformiat	Methylacetat	Versuchszeit
DBSA:	5 gew%	93 %	56 %	6:35
Schwefelsäure:	äquivalent zu 5 gew% DBSA	96 %	59 %	6:33
DBSA:	3 %	100 %	54 %	6:38
DBSA:	1 %	95 %	48 %	6:43

Methylformiat: Die Verläufe der Ausbeute an Methylformiat sind dahingehend widersprüchlich, dass bei geringerer Katalysatormasse größere Ausbeuten erzielt werden. So ist der stärkste Anstieg bei den Versuchen mit 3 gew% DBSA als Katalysator zu erkennen und hier wird als einziger eine Ausbeute von 100 % erreicht. Der zweit-schnellste Anstieg wurde bei den Versuchen mit Schwefelsäure als Katalysator erzielt. Für einen Vergleich der Versuche ist deshalb der Verlauf der Ausbeuten an Methylformiat nur bedingt geeignet.

Methylacetat: Um eine bessere Aussage über die untersuchten Katalysatorzustände zu treffen, ist der Vergleich der Ausbeuten an Methylacetat besser geeignet. Den schnellsten Anstieg und die höchsten Werte an Ausbeute mit 59 % werden in den Versuchen mit Schwefelsäure als Katalysator erreicht. Ähnlich hohe Werte werden auch bei 5 gew% DBSA erreicht, allerdings ist ein etwas langsamerer Verlauf erkennbar. Zwar zeigen diese Kurve bei weniger eingesetzter Katalysatormenge eine geringere Ausbeute, allerdings ist der Unterschied nur gering.

Daraus kann geschlossen werden, dass DBSA für das untersuchte System gut geeignet ist und auch weniger Katalysatormasse als die untersuchten 5 gew% ausreichen würde. Die Versuche mit 1 gew% DBSA erzielten bereits deutlich schlechtere Ausbeuten, eine optimale Katalysatormasse sollte deshalb über 1 gew% DBSA liegen.

5.5.5 Einfluss des Säure zu Alkohol Verhältnisses im „organischen System“ mit DBSA

Dass DBSA ein geeigneter Katalysator für die Veresterung von Ameisensäure und Essigsäure ist, war bereits aus der Literatur hervorgegangen und wurde durch die vorangegangenen Experimente bestätigt, weshalb weitere Untersuchungen durchgeführt werden. In den folgenden Abbildungen wird auf unterschiedliche Säure zu Alkohol Verhältnisse von 1, 1,5 und 2 mit 5 gew% DBSA eingegangen. Um die Versuche vergleichen zu können, wird wieder auf die Verläufe der Ausbeuten von Methylformiat und Methylacetat zurückgegriffen.

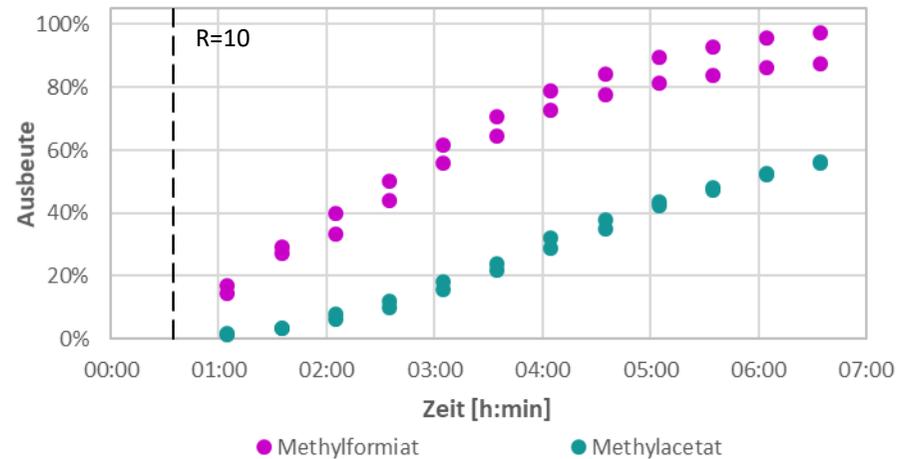


Abbildung 5.19: Ausbeute der mit 5gew% DBSA katalysierten Versuche, äquimolares Säure : Alkohol Verh.; Umgebungsdruck (orgV5, orgV6)

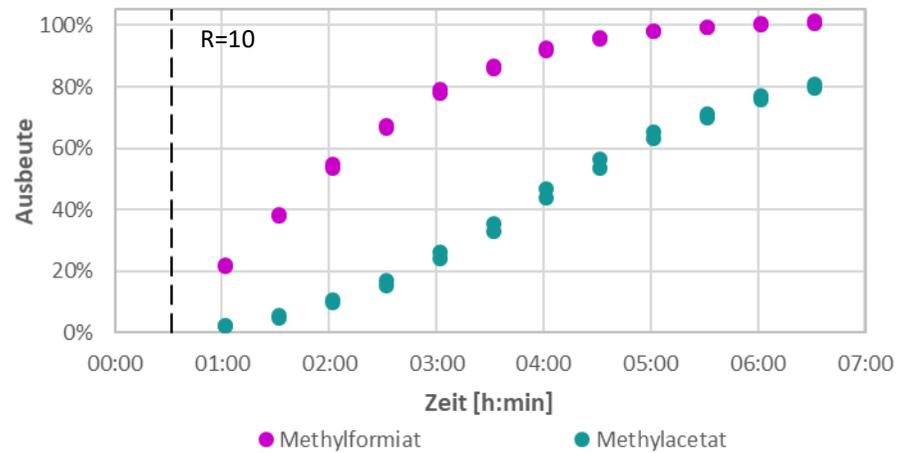


Abbildung 5.20: Ausbeute der mit 5gew% DBSA katalys. Versuche, molares Säure : Alkohol Verh.= 1:1,5; Umgebungsdruck (orgV7, orgV8)

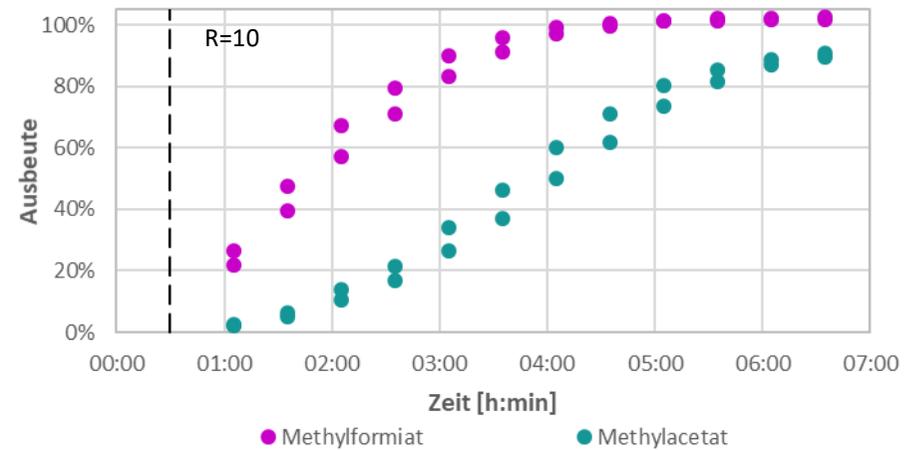


Abbildung 5.21: Ausbeute der mit 5gew% DBSA katalys. Versuche, molares Säure : Alkohol Verh.= 1:2; Umgebungsdruck (orgV9, orgV14)

Dargestellt in Abbildung 5.19 sind nochmals die Verläufe der Ausbeuten der mit 5 gew% DBSA katalysierten Versuchen. In diesen Versuchen wurde ein äquimolares Säure zu Alkohol Verhältnis untersucht. Im Vergleich mit den anderen Versuchen wird klar, dass hier die geringsten Ausbeuten erreicht werden. So wird bis zum Versuchsende kein vollständiger Umsatz der Ameisensäure bzw. Ausbeute an Methylformiat (93 %) erreicht. Ähnlich verhält es sich beim Methylacetat, dass in diesen Versuchen die geringste Ausbeute (56 %) erreicht. Da immer ein Teil vom Methanol über das Destillat die Kolonne verlässt, kann ein vollständiger Umsatz beider Säuren nicht erreicht werden.

In Abbildung 5.20 werden die Versuche dargestellt, welche ebenfalls mit 5 gew% DBSA katalysiert wurden, wobei das Säure zu Alkohol Verhältnis auf 1:1,5 erhöht wurde. Die Kurven der beiden Versuche erreichen deutlich höhere Ausbeuten als zuvor. So wird die Ameisensäure vollständig umgesetzt und eine vollständige Ausbeute an Methylformiat von 100% wird bereits nach 5:32 h:min erreicht (Werte über 100 % aufgrund von Messungenauigkeiten). Auch die Ausbeute von Methylacetat ist deutlich höher als zuvor, mit 80 % am Versuchsende (6:32 h:min). Dies zeigt, dass sich bereits ein kleiner Überschuss an Alkohol stark auf die Umsätze bzw. Ausbeuten der Wertstoffe auswirkt.

Abbildung 5.21 zeigt die Verläufe der Ausbeuten welche mit 5 gew% DBSA katalysiert wurden, wobei hier das molare Säure zu Alkohol Verhältnis weiter auf 1:2 erhöht wurde. Es ist eine weitere Steigerung der Ausbeuten zu erkennen, wobei der Anstieg nun weniger stark ist. So wird in diesen Versuchen eine 100 % Ausbeute an Methylformiat bei 4:35 h:min erreicht, und eine Ausbeute an Methylacetat von 90 % am Versuchsende (6:35 h:min).

5.5.6 Fazit der Untersuchung verschiedener Säure zu Alkohol Verhältnisse im „organischen System“

In Tabelle 5.7 werden die Ausbeuten aus den Versuchen mit unterschiedlichen Säure : Alkohol Verhältnissen angegeben. Die Katalysatormasse dieser Versuche ist konstant bei 5 gew% DBSA.

Tabelle 5.7: Ausbeute der Versuche im „organischen System“ bei konstanter Katalysatorbeladung (5 gew%) und wechselnden Säure zu Alkohol Verhältnis: Versuchszeit in h:min

	Säure : Alkohol Verhältnis (molar)	Methylformiat	Methylacetat	Versuchszeit
DBSA:	1:1	93 %	56 %	6:35
DBSA:	1:1,5	100 %	80 %	6:32
DBSA:	1:2	100 %	90 %	6:35

Methylformiat: Die Verläufe der Ausbeute an Methylformiat steigen mit Erhöhung des Alkoholanteils. Werden beim äquimolaren Säure zu Alkohol Verhältnis nur ca. 90 % erreicht, so werden beim molaren Verhältnis von 1:1,5 bereits 100 % Ausbeute erreicht und ein deutlich schnellerer Anstieg der Ausbeute erzielt. Bei einer weiteren Erhöhung des Alkoholanteils tritt ein noch schnellerer Anstieg der Ausbeute auf, wobei die Steigerung geringer ausfällt als zuvor.

Methylacetat: An den Verläufen der Ausbeute von Methylacetat kann der Einfluss der Erhöhung von Alkohol am besten beobachtet werden. Beim äquimolaren Säure zu Alkoholverhältnis wird eine Ausbeute von 56 % am Versuchsende erreicht. Durch Erhöhung des Alkoholanteils auf ein Verhältnis von 1:1,5 wird bereits ein Wert von 80 % erreicht und bei einer noch weiteren Erhöhung auf 1:2 wird eine Ausbeute von 90 % erreicht. Es lässt sich daraus schließen, dass eine Erhöhung des Alkoholanteils die Ausbeute an Produkten erhöht, wobei dieser Effekt mit steigender Menge geringer wird. So ist die Steigerung der Ausbeute bei einem Säure zu Alkohol Verhältnis von 1:2, nur mehr gering besser als beim Verhältnis von 1:1,5.

6 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, geeignete Katalysatoren für die gemeinsame Veresterung von Ameisen- und Essigsäure mit Methanol in einer Reaktivdestillation zu finden. Aus diesem Grund wurden zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten untersucht, welche sich mit Katalyse in ähnlichen System beschäftigen. Diese Literaturrecherche brachte eine Vielzahl an Möglichkeiten auf. Eine nähere Eingrenzung führte auf die Ionenaustauscherharze (IERS) Amberlyst® 15, Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W. Die Auswahl eines homogenen Katalysators fiel auf 4-Dodecylbenzolsulfonsäure und zum Vergleich auf Schwefelsäure.

Im praktischen Teil wurden diese Katalysatoren in einer Batchreaktivdestillationsanlage untersucht, wobei drei verschiedene Verfahrenswege angenommen werden. Für eine direkte Abtrennung aus Abwasserströmen („verdünntes System“: 30 g/L Ameisensäure und 60 g/L Essigsäure in Wasser) und eine Abtrennung nach vorheriger Extraktion und Destillation der Carbonsäuren („konzentriertes System“: 30 gew% Ameisensäure, 60 gew% Essigsäure und 10 gew% Wasser), bietet sich der Einsatz von IERS an. Wird direkt nach der Extraktion eine Reaktivdestillation durchgeführt („organisches System“: Extraktionsphase aus Cyanex® 923 & n-Undecan), bietet sich der Einsatz von homogenen Katalysatoren an. Diese werden durch die Extraktionsphase nicht deaktiviert und können mit dieser im Kreis geführt werden.

Im „konzentrierten System“ werden nahezu 100 % Umsatz an Ameisensäure und ~63 % Umsatz Essigsäure erreicht. Im „verdünnten System“ werden ~90 % Umsatz an Ameisensäure und ~65 % Umsatz an Essigsäure erreicht. In beiden Systemen kommen die untersuchten Katalysatoren auf ähnliche Umsatzwerte. Die makroporöse Struktur von Amberlyst® 15 (große innere Oberfläche) bringt keinen Vorteil gegenüber den gelartigen Katalysatoren Amberlite® IR-120 und Dowex® 50W.

Bei der Untersuchung im „organischen System“ werden unterschiedliche Katalysatormassen von DBSA (5, 3 und 1 gew%) und Schwefelsäure (äquimolar zu 5 gew% DBSA) bei äquimolarem Säure zu Alkohol Verhältnis betrachtet. Die Ausbeute an Methylformiat beträgt bei allen Versuchen über 90 %. Die höchste Ausbeute an Methylacetat wird bei den mit Schwefelsäure katalysierten Versuchen mit 59 % erreicht, die zweithöchste bei 5 gew% DBSA mit 56 %. Weitere Untersuchungen (mit 5 gew% DBSA) zeigen einen steigenden Umsatz bei höherem Alkoholanteil. So steigt die Ausbeute an Methylacetat auf 80 % bei Säure : Alkohol = 1:1,5 und noch weiter auf 90 % bei Säure : Alkohol = 1:2 (molares Verhältnis).

7 Symbol- und Kurzbezeichnungsverzeichnis

Symbol

ΔH_R^0	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ΔH_f^0	Standardbildungsenthalpie	kJ mol^{-1}
K	Gleichgewichtskonstante	-
m	Masse	g
n	Molmenge	mol
R	Rücklaufverhältnis	-
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%

Kurzbezeichnung

DBSA	4-Dodecylbenzolsulfonsäure
GC	Gaschromatograph
H_2SO_4	Schwefelsäure
HAc	Essigsäure
HFo	Ameisensäure
IER	Ion Exchange Resin = Ionenaustauscherharz
MeOH	Methanol
<i>p</i> -TSA	para-Toluolsulfonsäure
rpm	revolutions per minute = Umdrehungen pro Minute
SEM	scanning electron microscope

Tiefgestellte Indizes

i	Edukt
j	Produkt
0	Versuchsstart; Zeitpunkt = 0
t	Momentaner Zeitpunkt; Zeitpunkt = t

8 Anhang

Versuche im „konzentrierten System“ (30 gew% Ameisensäure, 60 gew% Essigsäure und 10 gew% Wasser) und im „verdünnten System“ (30 g/L Ameisensäure und 60 g/L Essigsäure in Wasser):

Versuch	Fehler	untersuchtes System	Katalysator	Beschreibung des Fehlers
V1	x	konz. System	Amberlyst® 15	Fehler bei Vermessung im GC
V2	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V3	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V4	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V5	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V6	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V7		konz. System	— „ —	
V8		konz. System	— „ —	
V9		konz. System	— „ —	
V10	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Vermessung im GC
V11		konz. System	— „ —	
V12	x	konz. System	ohne Kat.	Fehler bei Versuchsdurchführung
V13		konz. System	— „ —	
V14		konz. System	— „ —	
V15		verdünntes System	— „ —	
V16		verdünntes System	— „ —	
V17	x	verdünntes System	Amberlite® IR-120	Unrealistische Ergebnisse
V18	x	konz. System	— „ —	Destillat in GC nicht vermessen
V19		konz. System	— „ —	
V20		verdünntes System	Amberlyst® 15	
V21		verdünntes System	Amberlite® IR-120	
V22		verdünntes System	— „ —	
V23		verdünntes System	Amberlyst® 15	
V24		konz. System	Dowex® 50W	
V25		konz. System	— „ —	
V26		verdünntes System	— „ —	
V27	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage
V28	x	konz. System	H ₂ SO ₄	Fehler bei Versuchsanlage
V29	x	konz. System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage
V30	x	verdünntes System	Dowex® 50W	Fehler bei Versuchsanlage
V31	x	verdünntes System	H ₂ SO ₄	Fehler bei Versuchsanlage
V32	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage
V33	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage
V34	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage
V35	x	verdünntes System	— „ —	Fehler bei Versuchsanlage

Versuche im „organischen System“ (193,18 g Extraktionsphase = 70 gew% Cyanex® & 30 % n-Undecan; 16,82 g Ameisensäure; 29,77 g Essigsäure), Säure zu Alkoholverhältnis je nach Angabe, z.B.: DBSA 1:1 = Versuch mit DBSA katalysiert mit Säure : Alkohol = 1 : 1 (molar). Katalysatormenge beträgt 5 %, oder anderer Wert ist angegeben:

Versuch	Fehler	untersuchtes System (Katalysator)	Beschreibung des Fehlers
orgV1	x	DBSA 1:1	Fehler mit Heizplatte
orgV2	x	— „ —	Fehler mit Heizplatte
orgV3	x	— „ —	Fehler mit Heizplatte
orgV4	x	— „ —	Falsche Heizplattentemp. gewählt
orgV5		— „ —	
orgV6		— „ —	
orgV7		DBSA 1:1,5	
orgV8		— „ —	
orgV9		DBSA 1:2	
orgV10	x	— „ —	Unrealistische Ergebnisse
orgV11	x	Amberlyst® 15	Katalyse mit IERs nicht möglich
orgV12		H ₂ SO ₄ 1:1	
orgV13		— „ —	
orgV14		DBSA 1:2	
orgV15	x	DBSA 1:1 (3%)	Unrealistische Ergebnisse
orgV16		DBSA 1:1 (1%)	
orgV17		DBSA 1:1 (3%)	
orgV18		DBSA 1:1 (1%)	
orgV19		DBSA 1:1 (3%)	
orgV20	x	H ₂ SO ₄ 1:1	Unrealistische Ergebnisse

9 Literaturverzeichnis

- Alegría, A. & Cuellar, J., 2015. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. *Applied Catalysis B, Environmental*, 179, pp.530–541. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.057>.
- Alexandratos, S.D., 2009. Ion-Exchange Resins : A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp.388–398.
- Ali, S.H. & Merchant, S.Q., 2006. Kinetics of the Esterification of Acetic Acid with 2-Propanol: Impact of Different Acidic Cation Exchange Resins on Reaction Mechanism. *International Journal of Chemical Kinetics*, 38(10), pp.593–612.
- Almer, C., 2015. *Untersuchung der intramolekularen Katalyse der Veresterung verschiedener Carbonsäuren mit Methanol Veresterung verschiedener Carbonsäuren mit Methanol Bachelorarbeit*. TU Graz.
- Balasubramhanya, L.S. & Doyle, F.J., 2000. Nonlinear model-based control of a batch reactive distillation column. *Journal of Process Control*, 10, pp.209–218.
- Bianchi, C.L. et al., 2003. A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40(2), pp.93–99.
- van Brunt, V., 1992. Process for recovering acetic acid from aqueous acetic acid solutions. Available at: <https://www.google.com/patents/US5175357>.
- Calvar, N., Gonzalez, B. & Dominguez, A., 2007. Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(12), pp.1317–1323.
- Il Choi, J., Hong, W.H. & Chang, H.N., 1996. Reaction Kinetics of Lactic Acid with Methanol Catalyzed by Acid Resins. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(1), pp.37–41. Available at: [http://doi.wiley.com/10.1002/\(SICI\)1097-4601\(1996\)28:1%3C37::AID-KIN5%3E3.3.CO;2-L](http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:1%3C37::AID-KIN5%3E3.3.CO;2-L).
- Chuang, K.T. & Xu, Z.P., 1996. Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74(4), pp.493–500. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.5450740409>.
- Daniel, S., 2014. *Prozessintensivierung durch Reaktivverfahren am Beispiel der Auftrennung wässriger Ameisensäure-Essigsäure-Gemische*. TU Graz.
- de Dardel, F., 2017. All ion exchange resins. Available at: <http://dardel.info/IX/AllResins.php?sort=2&filtre=2> [Accessed March 21, 2017].
- DECHEMA, 2006. *KATALYSE eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum*, Frankfurt am Main.
- Delgado, P., Sanz, M.T. & Beltran, S., 2007. Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 126(2–3), pp.111–118.
- Dittmar, T. et al., 2003. Herstellung von Fettsäuremethyl-estern aus Rapsöl und Altölen im kontinuierlichen Betrieb. *Chemie Ingenieur Technik*, 5(75), pp.595–601.

- Feng, Y. et al., 2011. A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 102(3), pp.3607–3609. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.115>.
- Feng, Y. et al., 2010. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 101(5), pp.1518–1521. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.084>.
- Gangadwala, J. et al., 2003. Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, pp.2146–2155.
- Garcia-Llobodanin, L. et al., 2011. Original article The lack of reproducibility of different distillation techniques and its impact on pear spirit composition. , (2005), pp.1956–1963.
- Henke, D. & Hagen, J., 2009. Katalysatorscreening bei der Umesterung von Fetten und Ölen mit Ethanol. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 81(9), pp.1429–1438.
- Holleman, A.F., Wiberg, E. & Wiberg, N., 2007. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 102., Berlin: de Gruyter.
- Hundt, M., 2015. *Der AlkaPoIP-Prozess als Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie*. Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg.
- JagadeeshBabu, P.E., Sandesh, K. & Saidutta, M.B., 2011. Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (APRIL), pp.7155–7160. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie101755r>.
- Kanzler, W. & Schedler, J., 1985. Verfahren zur Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure, gegebenenfalls Furfurol. Available at: <https://www.google.com/patents/EP0036406B1?cl=de>.
- Lee, M.-J., Wu, H.-T. & Lin, H., 2000. Kinetics of Catalytic Esterification of Acetic Acid and Amyl Alcohol over Dowex. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), pp.4094–4099. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0000764>.
- Lide, D.R., 2004. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition*, Available at: <http://oem.bmj.com/cgi/doi/10.1136/oem.53.7.504>.
- Liu, W. & Tan, C., 2001. Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with n-Butanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(15), pp.3281–3286. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie001059h>.
- Liu, Y., Lotero, E. & Goodwin Jr., J.G., 2006a. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. *Journal of Catalysis*, 242(2), pp.278–286.
- Liu, Y., Lotero, E. & Goodwin Jr., J.G., 2006b. Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. , 243, pp.221–228.
- Painer, D., 2013. *Prozessintensivierung durch Reaktivdestillation*. TU Graz.

- Painer, D. et al., 2017. Solvent recovery via reactive distillation to intensify bio-based chemical production from waste effluents production from waste effluents. *Separation Science and Technology*, 0(0), pp.1–9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2017.1284865>.
- Painer, D., Lux, S. & Siebenhofer, M., 2015. Reaktive Trennung von Essigsäure/Ameisensäure/Wasser-Gemischen aus der Bioraffinerie. *Chemie Ingenieur Technik*, (6), pp.843–847.
- Park, J.Y., Kim, D.K. & Lee, J.S., 2010. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 101(1 SUPPL.), pp.S62–S65. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.035>.
- Patidar, P. & Mahajani, S.M., 2012. Esterification of fusel oil using reactive distillation - Part I: Reaction kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 207–208, pp.377–387. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.139>.
- Pöpken, T., Götze, L. & Gmehling, J., 2000. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, pp.2601–2611. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie000063q>.
- Rönneback, R. et al., 1997. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. , 52(19).
- Saha, B., Chopade, S.P. & Mahajani, S.M., 2000. Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catalysis Today*, 60(1), pp.147–157.
- Saha, B. & Sharma, M.M., 1996. Esterification of formic acid, acrylic acid and methacrylic acid with cyclohexene in batch and distillation column reactors: Ion-exchange resins as catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 28(3), pp.263–278.
- Scates, M.O. et al., 1997. Recovery Of Acetic Acid From Dilute Aqueous Streams Formed During A Carbonylation Process.
- Schüth, F., 2006. Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. *Chemie in unserer Zeit*, 40(2), pp.92–103.
- Singh, D., Gupta, R.K. & Kumar, V., 2014. Experimental studies of industrial-scale reactive distillation finishing column producing Ethyl acetate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(25), pp.10448–10456.
- Steinborn, D., 2010. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse 2. Auflage.*, Wiesbaden: Vieweg + Teubner.
- Steinigeweg, S. & Gmehling, J., 2003. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(15), pp.3612–3619. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020925i>.
- Streitwieser, A. & Heathcock, C.H., 1980. *Organische Chemie 2. Nachdr.*, Weinheim: VCH.
- Sundmacher, K. & Kienle, A., 2003. *Reactive Distillation: Status and Future Directions*, Wiley-VCH. Available at:

<https://books.google.at/books?id=98xTAAAAMAAJ>.

- Sykes, P., 1988. *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie* 9. Auflage., Weinheim [u.a.]: VCH.
- Sykes, P., 1996. *Wie funktionieren organische Reaktionen?: Reaktionsmechanismen für Einsteiger*, VCH.
- Tang, Y.T. et al., 2005. Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification. *AIChE Journal*, 51(6), pp.1683–1699.
- Teo, H.T.R. & Saha, B., 2004. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: Kinetic studies. *Journal of Catalysis*, 228(1), pp.174–182.
- Wagner, F.S., 1991. *Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1* 4th Editio. I. Kroschwitz, ed., Wiley & Sons.
- Xu, Z., Afacan, A. & Chuang, K.T., 1999. Removal of Acetic Acid from Water by Catalytic Distillation. Part 1: Experimental Studies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77(4), pp.676–681.
- Yadav, G.D. & Kulkarni, H.B., 2000. Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate. *Reactive and Functional Polymers*, 44(2), pp.153–165.
- Yadav, G.D. & Thathagar, M.B., 2002. Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 52(2), pp.99–100.
- Zhang, Y., Ma, L. & Yang, J., 2004. Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 61(1), pp.101–114.