

Verfahrenstechnik typischer Reaktions- und Extraktionsprozesse mit ionischen Fluiden

Dem Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
vorgelegte
Dissertation

von
Herrn
Dipl.-Ing. Deyan Naydenov
aus Burgas, Bulgarien

2011

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Systeme mit Edukten und Produkten von Veresterungsreaktionen in ionischen Flüssigkeiten (IF) zu untersuchen. Es wurden die Reaktionen von Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol mit Essigsäure zu den entsprechenden Estern: Ethylacetat, Propylacetat und Butylacetat betrachtet. Die drei sauren ionischen Flüssigkeiten, 1-Methylimidazoliumhydrogensulfat [HMIM][HSO₄], 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat [EMIM][HSO₄] und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat [BMIM][HSO₄], dienten hier als Katalysator und Extraktionsmittel zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Ziel war es auch, durch Extraktion mit diesen ionischen Flüssigkeiten Reaktionsprodukt(e) aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und ähnlich wie bei der Reaktivdestillation das Reaktionsgleichgewicht zu stören.

Daten über das flüssig-flüssig Phasengleichgewicht wurden gesammelt. Die Experimente umfassten einerseits ternäre nichtreaktive Systeme bestehend aus Alkohol + Ester + IF und Essigsäure + Ester + IF, andererseits wurden reaktive Fünfkomponentensysteme, die alle Komponenten, beteiligt an der Reaktion, plus IF enthalten, bestimmt. Um die experimentellen Daten auf ähnliche, nicht untersuchte, Systeme übertragen zu können wurde systematisch der Einfluss mehrerer Parameter auf das Phasengleichgewicht untersucht, wie z.B. die Länge der Alkylkette am Kation oder am Alkohol und die Temperatur. Aus den Messungen wurde klar, dass mit steigender Alkylkette am Kation die Mischungslücken kleiner werden und gleichzeitig die Löslichkeit der Edukte in der ionischen Phase verbessert wird. Eine längere Alkylkette des Alkohols (und des entsprechenden Esters) bewirkt größere Zweiphasengebiete und verbessert die Löslichkeit der Edukte in der organischen Phase. Da generell eine gewisse Abhängigkeit zwischen Phasengleichgewicht und erreichten Reaktionsumsatz beobachtet wurde, lassen sich die erzielbaren Ergebnisse bei bekanntem Phasengleichgewicht abschätzen. Der Einfluss der Temperatur auf das flüssig-flüssig Gleichgewicht wurde nur für die ternären Systeme untersucht.

Kinetische Versuche mit IF als Katalysator ergaben relativ enttäuschende Ergebnisse. Die Hydrogensulfate erwiesen sich als schwache Katalysatoren für diese Reaktionen. In einem großtechnischen Prozess werden deshalb zusätzliche Katalysatoren, wie Schwefelsäure o.ä., notwendig sein.

Aus den experimentellen Phasengleichgewichtsdaten und den Kinetikmessungen wurden UNIQUAC- bzw. Kinetikansatz-Parameter durch Anpassung gewonnen. Um die reaktiven Systeme zu simulieren, wurde ein mathematisches Modell, das Phasengleichgewicht und Reaktionsgleichgewicht in einer Gegenstromextraktionskaskade berücksichtigt, in Matlab implementiert.

Mehrere vielversprechende Anwendungen der untersuchten ionischen Flüssigkeiten wurden simuliert und diskutiert. Während alle untersuchten Hydrogensulfate in der Lage sind, Wasser aus dem Ester/Reaktionsgemisch zu extrahieren, kann man nur [EMIM][HSO₄] und [BMIM][HSO₄] zur Entfernung von (kürzerkettigen) Alkoholen und Säuren verwenden. Es wurden Reaktivextraktionsverfahren für die Herstellung von Ethylacetat konzipiert, die die Eigenschaften der jeweiligen IF ausnutzen, um im Wesentlichen Wasser aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen und z.B. reinere Produktströme oder höhere Reaktionsumsätze zu erreichen. Beste Aussichten auf Erfolg von allen drei Salzen hat dabei die IF [EMIM][HSO₄], da im hier vorgeschlagenen Verfahren die wenigsten zusätzlichen destillativen Trennschritte zu erwarten sind. Die Simulationen ergeben signifikante Einsparung an Energiekosten gegenüber Reaktivdestillationsverfahren, da hier Energie hauptsächlich nur zum Verdampfen von Wasser notwendig ist.

Abstract

The goal of the present paper was to investigate systems containing reactants and products of esterification reactions in ionic liquids (IL). The reactions of ethanol, 1-propanol and 1-butanol with acetic acid to the corresponding ester: ethylacetate, propylacetate and butylacetate were considered. Three acidic ionic liquids, 1-methylimidazolium hydrogensulfate [HMIM][HSO₄], 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate [EMIM][HSO₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate [BMIM][HSO₄] were used as catalyst and solvent for the extraction of one product (water) to hinder back reaction.

Data on liquid-liquid phase equilibria was obtained. The experiments covered ternary non-reactive systems containing alcohol + an ester + IL and acetic acid + an ester + IL on the one hand and on the other hand 5-component reactive systems, containing all reactants and products of the esterification plus an ionic liquid. In order to be able to estimate the behavior of similar, but not measured systems, the influence of parameters like alkyl chain length on cation, alkyl chain on alcohol and temperature was investigated. The investigations showed that an increase in the alkyl chain length on the cation reduces the size of the two phase region and improves the solubility of the reactants in the ionic liquid. An increase of the alkyl chain length on alcohol (and on the corresponding ester) leads to bigger immiscibility regions and improves the solubility of the educts in the organic phase.

A certain correlation between phase equilibrium and the achieved reaction conversion was observed. This allows for the rough estimation of the expected reaction conversion if the phase equilibrium of the system is known. The influence of temperature on the liquid-liquid equilibrium was investigated only for some ternary systems.

A study of the kinetics of the IL-catalysed esterification of ethanol and acetic acid gave disappointing results. The hydrogensulfate-based ILs proved to be relatively poor catalysts for the reaction under investigation. In industrial-scale processes additional catalysts, e.g. sulfuric acid, will be needed.

The UNIQUAC interaction parameters and rate equation constants were determined from the experimental data. For the simulation of the counter-current reactive extraction cascade a mathematical model, taking account of both the reaction equilibrium and phase equilibrium was implemented in Matlab.

Several promising applications of the studied ILs were simulated and discussed. Whereas all studied ILs are able to extract water from the reaction mixture, only [EMIM][HSO₄] and [BMIM][HSO₄] can be used to extract any non-reacted educts, and this only in the case of lower alcohols and acids. A reactive extraction process utilizing ILs for the production of ethylacetate was investigated in detail. The IL removes the water from the reaction mixture and with appropriate residence times almost complete conversion could be obtained. Best economical prospects of success of all three liquids has [EMIM][HSO₄]. According to the simulations a significant reduction of the energy costs in comparison to a reactive distillation process can be expected since principally only water has to be evaporated.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Assistent am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Kaiserslautern. Für die fachliche Betreuung und Unterstützung, sowie für die aufgebrachte Verständnis und Geduld möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans-Jörg Bart bedanken. Bei meinen Experimenten im Labor wurde ich von unserem Techniker Herr Lothar Drumm unterstützt, wofür ich mich herzlich bedanke. Darüber hinaus gilt mein Dank Fr. Edeltraut Jeblick und Fr. Barbara Schneider, die mir oft bei organisatorischen Fragen geholfen haben. Die Diskussionen mit Dr. H. Kelm vom Fachbereich Chemie haben zu einem schnelleren Einarbeiten auf dem Gebiet NMR beigetragen, deshalb bedanke ich mich ebenfalls. Für die Unterstützung bei verschiedenen Fragenstellungen durch Dr. Katya Sahandzhieva und Dr. Dirk Tuma bin ich sehr dankbar. Mein Dank gilt auch allen anderen Kollegen, die mir hilfreich zur Seite gestanden sind.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	ii
Abstract.....	iii
Danksagung.....	iv
Inhaltsverzeichnis.....	v
Symbolverzeichnis	vii
1. Einleitung	1
1.1. Ionische Flüssigkeiten	1
1.1.1. Geschichte.....	2
1.1.2. Herstellung.....	3
1.1.3. Eigenschaften, Vorteile, Nachteile.....	3
1.1.4. Einsatzmöglichkeiten	5
1.2. Ester und Veresterungen.....	7
1.2.1. Herkömmliche Methoden	8
1.2.2. Reaktivdestillation.....	11
1.3. Literatur über Veresterungen in ionischen Flüssigkeiten.....	13
2. Experimentelle Ergebnisse.....	23
2.1. Auswahl der Systeme, Vorversuche.....	23
2.1.1. Die Modellreaktion	23
2.1.2. Die ionischen Flüssigkeiten.....	23
2.1.3. Vorversuche	26
2.1. Ternäre Gleichgewichte.....	28
2.1.1. Variation des Kations:	33
2.1.2. Variation des Alkohols:	34
2.1.3. Variation der Temperatur:	34
2.1.4. Vorhersage/Abschätzung	36
2.2. Fünfkomponenten-Systeme (Reaktive Systeme).....	39
2.2.1. Variation des Kations	40
2.2.2. Variation des Alkohols.....	41
2.2.3. Fazit 5-Komponentensysteme Systeme.....	41
2.3. Kinetische Versuche.....	42
2.3.1. Methoden und Analytik.....	42
2.3.2. Ergebnisse und Diskussion	43
3. Modellierung und Simulationen	50
3.1. Matlab Programme.....	50
3.2. G^E -Modell (Thermodynamik der Systeme mit ionischen Flüssigkeiten).....	50
3.3. Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter	51

3.4.	Flash-Kalkulation.....	54
3.5.	Modell „Stufe“	55
3.6.	Modell „Extractor“	60
3.7.	Design.....	63
3.8.	Parameter Kinetik.....	63
3.9.	Simulationen und Anwendungsvorschläge.....	66
3.9.1.	Rein extraktive Anwendung	66
3.9.2.	Simulationen (Eine Stufe)	67
3.9.3.	Simulationen (Mehrstufig).....	70
3.9.4.	Berechnungen mit „design“	78
3.10.	Verfahrenstechnische Berechnung einer Anlage zur extraktiven Herstellung von Ethylacetat.....	80
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	86
5.	Literatur.....	89
	Abbildungsverzeichnis	97
	Tabellenverzeichnis.....	99
	Anhang.....	100
	Kapitel 1.....	100
	Kapitel 2.....	115
	Kapitel 3.....	126
	Kapitel 4.....	137

Symbolverzeichnis

a	-	Aktivität
A	m^2	Wärmetausfläche
C	mol/m^3	Stoffmengenkonzentration
C_{alk}, C_{kat}	-	Länge der Alkylkette am Alkohol bzw. Kation
dm	g	Absoluter Fehler der Masse
dm_{LT}	g	Masse des letzten Tropfens
dm_V	g	Verluste durch Verdampfen
dm_W	g	Genauigkeit der Waage
dw	g/g	Absoluter Fehler des Massenanteils
D_i	-	Verteilungskoeffizient, $= x^{OP}/x^{IP} (= x^{II}/x^I)$
e	-	Exponent
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie
F	mol/s	Feedstrom
F_w, F_x	-	Funktion zum Minimieren
$F(s)$	-	Funktion
F'_s	-	erste Ableitung von $F(s)$ nach s
F_i	-	Hilfsfunktion (UNIQUAC)
G	J/mol	Molare Gibbs'sche freie Energie
Δh^V	J/mol	Molare Verdampfungsenthalpie
k_0	-	reaktionsabh. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K_c, K_x	-	Reaktionsgleichgewichtskonstante definiert mit Stoffmengenkonzentrationen bzw. Molanteilen
K	-	Zahl der experimentellen Konoden
K	-	Reaktionsgleichgewichtskonstante (allgemein)
K_i	-	Verteilungskoeffizient, $= x^{OP}/x^{IP} (= x^{II}/x^I)$
L	mol/s, u.a.	Stoffstrom (Flüssigkeit)
m	kg	Masse
m_k	g, kg	Masse des Katalysators
M	kg/kmol	Molare Masse
n	-	Anzahl der experimentellen Punkte
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
N	-	Anzahl der Komponenten
p_n	-	Wechselwirkungsparameter
P	Pa	Druck
P_s	Pa	Sattdampfdruck
P_I	-	Penalty-Term
q	-	Reinstoffparameter
q	mol, mol/s	Reaktionslaufzahl
q^*	mol/mol	Reaktionslaufzahl
Q	-	Konstante im Penalty-Term P_I
Q	J	Wärmemenge
\dot{Q}	J/s	Wärmestrom
r	-	Reinstoffparameter
r	$\text{mol}/(m^3 \cdot s)$	Reaktionsgeschwindigkeit
s	-	Phasenverhältnis
R	J/(mol·K)	Universelle Gaskonstante
t	s, min	Zeit
T	K, °C	Temperatur

$\Delta u_{ij}, \Delta u_{ji}$	K	Wechselwirkungsparameter (UNIQUAC)
U	-	Reaktionsumsatz
ν	-	Rücklaufverhältnis
V	m ³	Volumen
V_i	-	Hilfsfunktion (UNIQUAC)
w	kg/kg	Massenanteil
w	mol/mol	über zwei Phasen gemittelter Molanteil vor der Reaktion
x	mol/mol	Molanteil
\hat{x}	mol/mol	berechneter Molanteil
y	mol/mol	Molanteil (Gasphase)
z	mol/mol	über zwei Phasen gemittelter Molanteil nach Ablauf der Reaktion

Griechische Buchstaben

α	-	Gewichtsfaktor
β	-	Gewichtsfaktor
γ	-	Aktivitätskoeffizient
Δ	-	Differenz
η	-	Wirkungsgrad
ν_i	-	stöchiometrischer Koeffizient
Π	-	Produkt
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	-	Standardabweichung
τ	-	UNIQUAC-Parameter
φ	-	Phasenanteil, Phasenverhältnis

Indizes

0	Feedpunkt
I, ‘	Phase I
II, ‘‘	Phase II
E	Exzess.....
f	forward, Hin....
F	Feed
g	Gesamt.....
i	Komponente i
in	Eingang
j	Komponente j; Reaktion; Phase; Stufe
k	Konode, Katalysator
key1, key2	Schlüsselkomponente 1 bzw. 2
max	Maximum
min	Minimum
mix	Mischungs
old	Wert aus der vorherigen Iteration
out	Ausgang
th	theoretischer Wert

Abkürzungen

BA	Butylacetat
BK	Binodalkurve
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazoliumion
BU	1-Butanol
DPAT	Diphenylammoniumtriflat
EA	Ethylacetat
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazoliumion
ES	Essigsäure
ET	Ethanol
EtNH ₃	Ethylammoniumion
GC	Gaschromatographie
HAc	Essigsäure
HEEMIM	1-[2-(2-Hydroxy-ethoxy)ethyl]-3-methylimidazoliumion
HexMIM	1-Hexyl-3-methylimidazoliumion
HMIM	1-Methylimidazoliumion
IC	Ionenchromatographie
IF	Ionische Flüssigkeit(en)
IL	Ionische Flüssigkeit(en)
IP	Ionische Phase
LLE	Flüssig-flüssig Gleichgewicht
MIM	1-Methylimidazol
MW	Mikrowellenstrahlung
OP	Organische Phase
OMIM	Oktylmethylimidazolium
PA	Propylacetat
PR	1-Propanol
PSPy	Propansulfonpyridinium
pTSA	p-Toluensulfonsäure
R	Alkylrest
RT	Raumtemperatur
RD	Reaktivdestillation
TOA	Trioktylamin
TSIL	Task specific ionic liquids
VLE	Dampf-flüssig Gleichgewicht

1. Einleitung

1.1. Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze, die im Unterschied zu gewöhnlichen anorganischen Salzen wie NaCl ($T_{\text{Schm}} = 801 \text{ °C}$) einen niedrigen Schmelzpunkt ($< 100 \text{ °C}$) haben¹. Ionische Fluide (IF, IL), die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden auch „room temperature ionic liquids“ (RTIL) genannt. Aufgrund ihres ionischen Charakters und ihrer interessanten Eigenschaften haben sie in den letzten Jahren das Interesse der Forscher geweckt², was in einer ständig steigenden Zahl der Publikationen auf diesem Gebiet resultiert^{3,4}.

Ionische Flüssigkeiten bestehen aus einem organischen Kation und häufig aus einem anorganischen Anion. Typische Beispiele für Kationen und Anionen, aus denen IF bestehen sind in Bild 1.1 gezeigt. Mit R wird im Allgemeinen ein Alkylrest bezeichnet. Ein Hauptmerkmal der IF ist, dass ihre Eigenschaften, wie z.B. Löslichkeit, Dichte, Viskosität, Schmelzpunkt, thermische Stabilität usw., durch die geeignete Wahl des Kations, Anions und der Alkylreste variiert werden können, und so an den Anforderungen eines bestimmten Prozesses gezielt angepasst werden können. Aus diesem Grunde werden sie in der Literatur manchmal als „designer solvents“ bezeichnet^{5,6}.

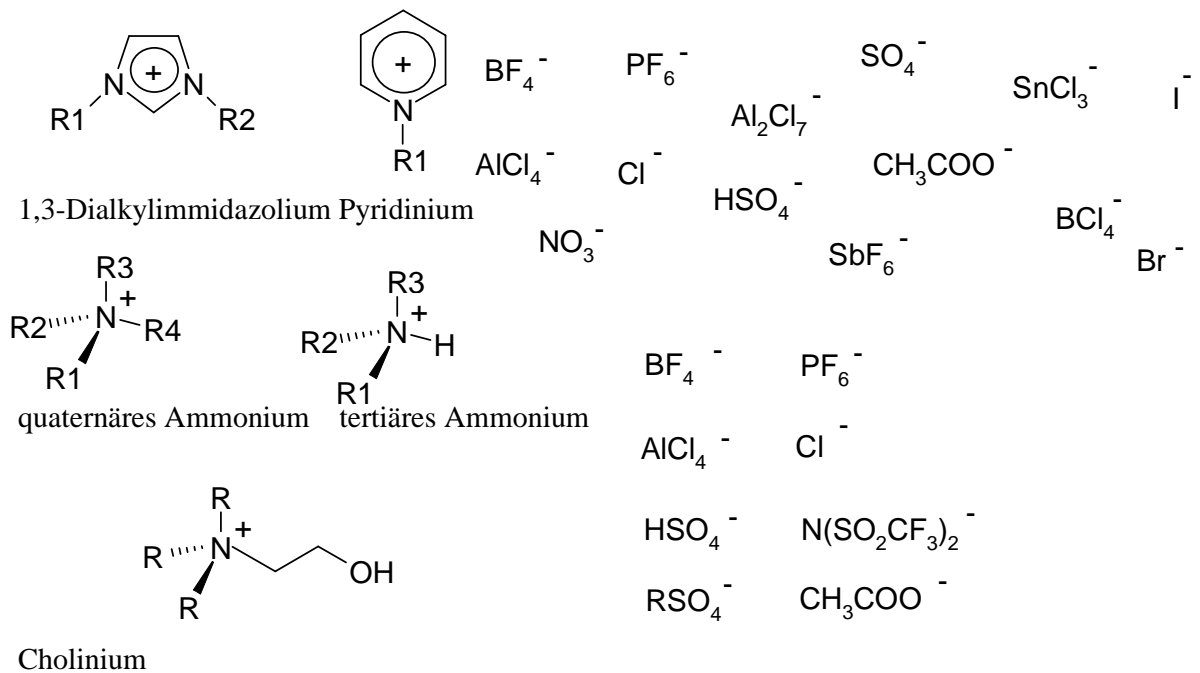


Bild 1.1 Typische Kationen und Anionen

Es variiert z.B. der Schmelzpunkt der IF signifikant mit dem Anion. Während die IF [EMIM][Cl] einen Schmelzpunkt von 80 °C (andere Quellen⁷: 87 °C) hat, schmilzt [EMIM][HSO₄] bei 25 °C und [EMIM][CH₃COO] sogar bei -20 °C . Das Kation beeinflusst auch den Schmelzpunkt. Als Beispiel werden Tetraalkylammoniumbromid-Salze diskutiert⁷: Während Tetramethylammoniumbromid bei über 300 °C schmilzt, liegt die Schmelztemperatur von Tetraäthylammoniumbromid bei 95 bis 98 °C . Ein anderes typisches

Beispiel für den Einfluss von Kation und Anion ist die Mischbarkeit mit Wasser. Sie wird hauptsächlich vom Anion beeinflusst. Typische Imidazolium-basierte IF mit dem Cl^- , Br^- , NO_3^- und CF_3COO^- - Anion sind wasserlöslich, während solche mit BF_4^- und CF_3SO_3^- - Anion eine Mischungslücke mit Wasser aufweisen⁸. Weitere Beispiele über den Zusammenhang von Struktur der IF und ihren Eigenschaften finden sich in der Literatur^{7, 8}. Die Zahl der theoretisch möglichen Kombinationen aus Kation und Anion wird auf etwa 10^6 geschätzt⁴, was das enorme Anpassungspotential dieser Chemikalien deutlich macht.

Obwohl ionische Flüssigkeiten als neue Chemikalien gepriesen werden, gab es schon immer organische Salze, die per Definition ionische Flüssigkeiten sind. Als Beispiel sei hier Aliquat® 336 (Methyl-tri-capryl-ammoniumchlorid) genannt, das in der Reaktivextraktion seit langem als Anionentauscher eingesetzt wird.

Trotz der explodierenden Zahl der Studien über IF in den letzten Jahren, gibt es Bereiche, die noch relativ unerforscht sind. Als Beispiel werden die hier untersuchten IF mit HSO_4^- - Anion genannt, deren Phasenverhalten kaum untersucht/publiziert worden ist. Die Forschung mit IF wird/wurde hauptsächlich durch Chemiker vorangetrieben (Synthese von neuen IF, Charakterisierung der Grundeigenschaften, Anwendung in der Elektrochemie, als Katalysatoren und Lösungsmittel in der chemischen Synthese, usw.). Dies führt dazu, dass die Zahl der Publikationen, die sich mit z.B. Phasengleichgewichten und/oder verfahrenstechnischen Prozessen (Destillation, Extraktion usw.) beschäftigen, relativ klein ist im Vergleich zu der Gesamtzahl an Publikationen über IF.

1.1.1. Geschichte

Die erste bekannte ionische Flüssigkeit, Ethylammoniumnitrat $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, die einen Schmelzpunkt von 12°C hat, wurde schon im Jahre 1914 von P. Walden beschrieben⁴. Andere Quellen⁹ nennen Ethanolammoniumnitrat als die erste IF (synthetisiert 1888 durch Gabriel). Im Jahre 1934 erscheint ein Patent, in dem die Verwendung von flüssigen quaternären Ammoniumsalzen (1-Ethylpyridiniumchlorid, 1-Benzylpyridiniumchlorid) zum Auflösen von Zellulose bei Temperaturen etwas über 100°C beschrieben wird⁴. Erste ionische Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen wurden für die Aluminiumverarbeitung 1948 entwickelt. Ende der siebziger Jahre wurde das System 1-Butylpyridiniumchlorid + AlCl_3 von Osteryoung untersucht und es wurde gezeigt, dass dieses binäre Gemisch flüssig bei Raumtemperatur ist, wenn der AlCl_3 -Gehalt zwischen 60 und 67 Molprozent ist. Wilkes und Hussey ersetzten das Pyridinium-Kation durch 1,3-Dialkylimidazolium-Kation und erreichten einen deutlich größeren Flüssigkeitsbereich. Die Arbeiten in dieser Zeit konzentrierten sich vor allem auf Anwendungen im Bereich der Elektrochemie³. Da die Chloroaluminat-Schmelzen extrem feuchtelabil sind, weil sie mit Wasser unter Entwicklung von HCl reagieren, war ihr Einsatz jedoch eingeschränkt. Erst 1992 wurden hydrolysestabile IF mit Tetrafluoroborat-, Nitrat- usw. Anionen durch Wilkes und Zaworotko synthetisiert¹, was viele neue Einsatzbereiche erschloss. Später wurde gezeigt, dass die meisten dieser IF hygroskopisch waren und dass auch sie unter Umständen sich zersetzen können (bei höheren Temperaturen – Reaktion mit Wasser unter Bildung von HF). Durch das Hinzufügen von funktionellen Gruppen mit speziellen Eigenschaften ($-\text{HSO}_3$ usw.) wird die IF noch besser an den Anforderungen eines bestimmten Prozesses angepasst. Dies führt zu dem Begriff „Task Specific Ionic Liquids“, TSIL.

Während am Anfang nur ganz wenige Forscher sich mit dieser Klasse von Chemikalien beschäftigten, erlebt man in den Jahren seit 2000 ein Boom auf diesem Gebiet, was durch die deutlich gestiegene Zahl der Publikationen indiziert wird. Zur Zeit werden schätzungsweise etwa 300 IF kommerziell angeboten, die Zahl der möglichen (einfachen) IF wird aber auf etwa 10^6 geschätzt⁴. Wenn binäre oder ternäre Gemische aus IF verwendet werden, kommt

man auf etwa 10^{18} Systeme. Im Vergleich zu den nur etwa 600 konventionellen Lösungsmitteln, verwendet in der Industrie, ist das eine unglaublich hohe Zahl und zeigt das Potential und Anpassungsmöglichkeiten der IF. Man kann aus viel mehr Substanzen auswählen um z.B. ein Lösungsmittel an einen bestimmten Prozess anzupassen.

1.1.2. Herstellung

Typische Methoden zur Herstellung von IF sind die Metathese von organischen Halogensalzen mit z.B. Silbersalzen, Ammoniumsalzen u.a. und Neutralisationsreaktionen¹⁰⁻¹². Bei der Synthese der IF wird zunächst durch Quaternisierung von z.B. Aminen ein Salz hergestellt. Je nach verwendetem Alkylierungsmittel (oft Alkylhalogenid) ist dieses Salz bereits eine IF oder hat eine Schmelztemperatur über 100°C . Wenn notwendig, wird in einem zweiten Syntheseschritt (Metathese) das Anion ausgetauscht. Dies geschieht durch Zugabe von einem Metallsalz (od. Ammoniumsalz), Säure oder mit einem Ionentauscher. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, eine Lewis-Säure dazuzugeben, die ein Komplex mit dem Anion bildet. Dies ist der typische Weg zur Synthese von Chloroaluminat-haltigen IF. Die Neutralisation von Aminen mit Säuren ist eine andere, einfache Möglichkeit IF zu synthetisieren, jedoch sind die erhaltenen Salze nicht stabil im alkalischen Milieu. Die ionische Flüssigkeit [HMIM][Cl], die im BASIL-Prozess entsteht (s. Kapitel 1.1.4), ist ein Beispiel für durch Neutralisation hergestellte IF.

Ein Problem bei der Synthese der IF stellt die Reinheit dar⁷, da IF nicht durch Destillation gereinigt werden können. Um möglichst reine IF herzustellen braucht man natürlich sehr reine Ausgangsstoffe in stöchiometrischem Verhältnis. Zu starke Erhitzung des Reaktionsgemisches kann unter Umständen zur Bildung von Nebenprodukten führen, was in niedrigeren Reinheiten resultiert. Verunreinigungen entstehen auch z.B. wenn der Ionentausch nicht zu 100% erfolgt oder durch Reste des Metallsalzes in der IF. Sowohl Metallsalzreste als auch Eduktreste (1-Methylimidazol) sind meistens schwierig zu entfernen, da sie schwer- bzw. nichtflüchtig sind und die Destillation als Trennungsmethode ausscheidet. Extraktion bietet dazu ein großes Aufarbeitungspotential bei vergleichsweise niedrigen Kosten.

Die Herstellung erfolgt heute noch im Labormaßstab, diskontinuierlich und in vergleichsweise kleinen Mengen (einige Gramm bis 100 kg). Dies, neben den hohen Preisen der Ausgangsstoffe, resultiert in relativ teuren Produkten. Typische Preise für IF liegen zurzeit in der Größenordnung von 300 bis 500 €/kg. Mit zunehmenden Produktionsmengen und neuen Synthesewegen erwartet man, dass die Preise einiger IF auf etwa 20-50 €/kg fallen könnten.

1.1.3. Eigenschaften, Vorteile, Nachteile

Ionische Flüssigkeiten haben im Vergleich zu anorganischen Salzen viel niedrigere Schmelztemperaturen. Unglücklicherweise sind die Schmelztemperaturen vieler ionischer Flüssigkeiten nicht genau genug bekannt. Das rührt daher, dass sie einerseits als stark unterkühlte Flüssigkeiten existieren können, je nachdem, ob gekühlt oder geheizt wird, kann die Temperatur des Phasenübergangs variieren¹³. Andererseits haben Verunreinigungen einen bedeutenden Einfluss auf ihre Schmelztemperatur. In der Literatur¹⁴ werden z.B. Schmelztemperaturen der IF [EMIM][BF₄] nach verschiedenen Autoren zusammengestellt, die niedrigste ist 5.8°C , die höchste 15°C ! Der Flüssigkeitsbereich der IF (Differenz zwischen Siede- und Schmelzpunkt) ist breit, etwa über 300°C ⁵ und erlaubt ihren Einsatz auch bei unkonventionellen Prozessbedingungen. Im gesamten Flüssigkeitsbereich haben die meisten IF praktisch keinen messbaren Dampfdruck und verdampfen somit nicht. Probleme, die beim Verwenden von gewöhnlichen Lösungsmitteln auftreten (Verluste durch

Verdampfung oder Explosionsgefahr) können so vermieden werden. Wenn man bedenkt, dass 2/3 der Umweltemissionen der Industrie durch organische Lösungsmittel verursacht wird¹⁵, wird klar, welches ein Vorteil die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit sich bringen kann. Die oben genannten Schwierigkeiten, die durch die Verwendung herkömmlicher organischer Lösungsmittel entstehen, können auch durch die Verwendung von Wasser oder überkritischen Gasen vermieden werden. Dies ist aber nicht in allen Fällen möglich: Wasser hat einen hohen Dampfdruck, und ist nicht mischbar mit einigen organischen Komponenten. Manche Reaktionen, die in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, sind ineffizient oder gar unmöglich in Wasser. Überkritische Fluide erfordern komplexere Apparate und haben einen hohen Energiebedarf¹⁶.

Durch die niedrige Flüchtigkeit der IF wird die destillative Trennung von Flüssigkeitsgemischen stark vereinfacht, es treten auch keine Azeotrope³ auf. Der Energiebedarf bei der einfachen Destillation ($Q = \Delta h_v$) ist niedriger wie der bei der Rektifikation ($Q = \Delta h^v \cdot (1+v)$, mit v dem Rücklaufverhältnis).

Die meisten IF weisen eine hohe thermische Stabilität auf, die Zersetzungstemperaturen liegen in der Regel um 400 °C¹³. IF, die direkt durch Protonierung³ eines Amins gebildet wurden, haben jedoch eine deutlich eingeschränkte thermische Stabilität. Verunreinigungen können bei hohen Temperaturen als Katalysatoren wirken und die thermische Zersetzung der IF beschleunigen¹⁶. So kann Wasser in IF mit PF_6^- Ionen zur Hydrolyse und Entwicklung von HF bei höheren Temperaturen (>100 °C) führen.

Eines der größten Probleme bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten ergibt sich aus ihrer hohen Viskosität¹³. Sie ist höher als die von Wasser und vergleichbar mit der von Öl. Wenn IF als Reaktionsmedien eingesetzt werden, kann eine hohe Viskosität zu langsamem Reaktionsablauf oder niedrigen Diffusionsgeschwindigkeiten führen. Auch Extraktionen oder andere heterogene Prozesse mit ionischer Phase werden durch hohe Viskositäten erschwert. Es muss aber erwähnt werden, dass die Viskosität der IF bereits durch geringe Temperaturerhöhung oder Zugabe von Kosolventien deutlich herabgesetzt werden kann³. Während beispielsweise reines [BMIM][BF₄] eine Viskosität von etwa 160 mPa.s bei 40°C aufweist¹⁴, bewirken bereits 10 Ma.-% Wasser eine Verringerung auf unter 20 mPa.s. Selbst kleine Mengen an Chloriden aber erhöhen die Viskosität dieser IF signifikant.

Die Dichte ist eine der am häufigsten dokumentierten Eigenschaften der IF und ist leicht zugänglich. Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass die IF dichter als Wasser sind¹³. Die Dichte ionischer Fluide kann deutlich durch die Wahl des Kations und Anions beeinflusst werden³. Durch die Dichtedifferenz zwischen typischen organischen Lösungsmitteln und IF wird die schnelle Phasentrennung begünstigt, was z.B. bei der Extraktion erwünscht ist.

Je nach verwendetem Kation und Anion ändert sich die Löslichkeit der IF in Wasser. Während IF wie [C_nMIM][PF₆]/[(CF₃SO₂)₂N] in Wasser unlöslich sind, mischen sich solche mit [Cl], [NO₃] oder Trifluoroacetate - Anionen vollständig mit Wasser¹⁴. Die meisten IF, auch die hydrophoben, sind mehr oder weniger hygroskopisch, im Kontakt mit Luft wird ein Anstieg der Wasserkonzentration¹⁴ um 1 Ma.-% in 3 Stunden berichtet.

Als Lösungsmittel sind IF einzigartig. Sie weisen Eigenschaften auf, die sowohl für polare als auch für nichtpolare Spezies typisch sind¹⁵. Sie können gleichzeitig gute Lösungsmittel für eine große Zahl von anorganischen und organischen Stoffen sein^{5, 17}, deshalb sind ungewöhnliche Kombinationen von Reaktanden in einer Phase möglich. Reaktionen, die normalerweise homogen sind, können heterogen durchgeführt werden und umgekehrt. Die Löslichkeiten von verschiedenen Stoffen in IF sind aber relativ wenig untersucht¹⁵ oder modelliert worden.

Die Reinheit der IF stellt manchmal ein Problem¹⁴ dar. Es ist allgemein bekannt dass die Eigenschaften der IF dadurch stark beeinflusst werden können. (Schmelzpunkte, Viskosität, usw. variieren) Oft sind IF nicht mit ausreichender Reinheit vorhanden, da man zwischen Preis und Qualität der IF wählen muss. IF mit hoher Qualität können im Labormaßstab

hergestellt werden indem man mit sehr reinen oder vorbehandelten Chemikalien arbeitet. Dies führt aber allgemein zu hohen Herstellkosten, viele kommerziell erhältlichen IF haben immer noch Preise in der Größenordnung von 300-500 €/kg. Es wurden aber auch schon IF synthetisiert, die billig in Tonnenmaßstab hergestellt werden können, ein Beispiel sind IF mit der Formel [RMIM][R'SO₄] (Alkylsulfate). Die Preise von solchen im Tonnenmaßstab hergestellten ionischen Fluiden werden schätzungsweise 20 bis 30 €/kg betragen.

Als Hauptverunreinigung bei den Imidazolium-basierten IF findet man oft 1-Methylimidazol, der als Ausgangsstoff zur Herstellung verwendet wurde. Wegen der hohen Siedetemperatur (198 °C) und seines polaren Charakters kann es sehr schwer sowohl durch Destillation als auch durch Extraktion abgetrennt werden. Die Reinigung durch Kristallisation ist durch die niedrigen Schmelzpunkte begrenzt. Oft findet man Chloride oder Bromide als Verunreinigungen, da die IF aus den entsprechenden Salzen durch Metathese hergestellt wurden.

1.1.4. Einsatzmöglichkeiten

Die ionischen Flüssigkeiten haben Eigenschaften, die sie interessant für elektrochemische Anwendungen machen, wie breites elektrochemisches Fenster, gute elektrische Leitfähigkeit, niedrigere Dielektrizitätskonstanten usw.. Wegen des breiten elektrochemischen Fensters von bis zu 6 Volt im Vergleich zu 1,23 V für Wasser ist es möglich, Substanzen, die edler sind als Sauerstoff zu oxidieren und Stoffe, die unedler sind als Wasserstoff durch Elektrolyse herzustellen. So kann man aus in IF gelösten Al-Salzen reines Aluminium elektrolytisch herstellen. Dies ist in wässrigen Elektrolyten nicht möglich, deshalb wird Aluminium gewöhnlich aus Salzschnmelzen (Kryolith) bei hoher Temperatur gewonnen. Weiter wird die Anwendung der IF in Brennstoffzellen^{18, 19}, als Elektrolyte in Batterien, Lösungsmittel für elektrochemische Reaktionen usw. beschrieben. Die Anwendungen der IF in der Elektrochemie sind wahrscheinlich die am häufigsten und zählen auch historisch zu den ersten Untersuchungen^{1, 4}.

Die heutzutage verwendeten konventionellen Lösungsmittel bestehen alle aus Reinstoffen oder deren Mischungen und sind molekular. Im Unterschied zu denen bestehen die IF nur aus Ionen, was sie sehr interessant für Chemiker macht. Es wird berichtet, dass sowohl die Kinetik als auch das Reaktionsgleichgewicht der Reaktionen in IF anders sind als in normalen Lösungsmitteln⁶, andere Selektivitäten und Umsätze sind zu erreichen. Die Auswahl der IF kann den Reaktionsmechanismus beeinflussen und zu unterschiedlichen Produkten führen. Bei der Reaktion von Toluol mit Salpetersäure entstehen, je nachdem welche IF verwendet wird, drei unterschiedliche Produkte⁴. Die oben genannten Eigenschaften machen die IF attraktiv als Reaktionsmedium für verschiedene Umsetzungen und eine Vielzahl von Reaktionen^{1-4, 12, 20-22} sind in IF schon untersucht worden. Durch die ungewöhnlichen Lösemitelegenschaften der IF wurden sie oft in der Zweiphasenkatalyse als Katalysatoren, als Reaktionsmedium und/oder Lösungsmittel für den Katalysator verwendet. IF sind oft gute Lösemittel für eine große Zahl von Übergangsmetallkatalysatoren^{12, 23} und wurden deshalb in der Zweiphasenkatalyse eingesetzt, dabei wird oft eine aktivierende Wirkung auf den Edelmetallkatalysator berichtet. Solche Katalysatoren sind oft sehr teuer und deren Zurückgewinnung ist für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses oft entscheidend. Dabei spielt auch das Phasenverhalten und die Mischbarkeit der Produkte/Edukte mit der IF eine wichtige Rolle für die erreichten Umsätze, für die Zurückgewinnung des Katalysators, für die Produktgewinnung aus der katalytischen (ionischen) Phase durch z.B. Extraktion usw.¹².

Eine andere wichtige Anwendung können IF in der Extraktion^{15, 23-25} finden. So wurden IF z.B. als Extraktionsmittel zur Trennung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen^{26, 27} oder zur Entschwefelung von Dieselkraftstoffen^{28, 29} diskutiert. Es wurde

gefunden, dass bei der Trennung von Hexan + Benzol mit einigen IF die Selektivität konventioneller Extraktionsmittel (z.B. Sulfolan) übertroffen wird³⁰. Marsh et al.²³ untersuchten die Eignung der IF [BMIM][PF₆] zur Extraktion von Ethanol aus wässrigen Lösungen. In einem Review beschreiben Zhao et al.²⁵ verschiedene potentielle Anwendungen der IF als „grüne“ Lösungsmittel für die Extraktion. Die Extraktion von Metallionen wird begünstigt, da IF oft bessere Lösungsmittel für Kronen-Ether oder ähnliche Chemikalien sind als konventionelle Solventien. Die Verteilungskoeffizienten für aromatische Stoffe, sowie Karbonsäuren, Aminosäuren, Kohlenhydrate, Alkohole und andere zwischen Wasser und IF wurden bestimmt um die Eignung der IF zur Behandlung wässriger Produktlösungen abzuschätzen²⁵.

IF können als Ersatz herkömmlicher Extraktionsmittel dienen^{15, 23}. Durch die vernachlässigbaren Dampfdrücke der IF können die extrahierten Stoffe leicht (mit Energieeinsparung) abdestilliert werden und die IF erneut verwendet werden. Wenn auch die extrahierte Komponente nichtflüchtig oder thermisch instabil ist, und die destillative Trennung nicht möglich ist, kann man überkritischen CO₂ zur Zurückgewinnung der IF verwenden³¹. Deshalb gibt es in den letzten Jahren Studien über das Phasenverhalten von IF+scCO₂, die gegenseitige Löslichkeit der beiden Substanzen und vieles mehr²⁵. IF, die wenig oder nicht löslich in Wasser sind, können als Extraktionsmittel für die Produkte von enzymkatalysierten Reaktionen (in Wasser) dienen, z.B. Fermentationen. Solche Reaktionen können auch direkt in IF durchgeführt werden. Als Beispiel kann man die Rückgewinnung von Butanol³² aus Fermentationsbrühen nennen.

Die Anwendung von verschiedenen IF als Entrainer^{33, 34} für die extraktive Destillation von Tetrahydrofuran + Wasser und Methylcyclohexan + Toluol wurde auch diskutiert. Potentielle Anwendungen in der analytischen Chemie als stationäre oder mobile Phase in der Chromatographie, als Additive für HPLC, als Elektrolyte in der Kapillarelektrophorese^{16, 35, 36} sind auch berichtet worden. Weiter ist deren Verwendung als nicht verdampfbare Lösungsmittel für die Headspace-Gaschromatographie³⁷ oder für die ¹H-NMR-Spektroskopie³⁸ vorgeschlagen worden. Vor kurzem ist sogar ein Buch⁸ erschienen, das gänzlich der Anwendung der IF in der analytischen Chemie gewidmet ist.

Die gute Löslichkeit von Wasser oder CO₂ in einigen IF eröffnet die Möglichkeit, diese Chemikalien zur Trennung von Gasgemischen anzuwenden¹⁵. Weyershausen und Lehmann³⁹ berichteten über den kommerziellen Einsatz der IF als Dispergiermittel für Farben. Brennecke und Maginn¹⁵ erwähnen die IF als geeignete Heiz- oder Kühlmedien wegen den größeren Flüssigkeitsbereich, der günstigen Wärmekapazitäten und der thermischen Stabilität.

Natürlich können hier nicht alle Anwendungen der IF aufgezählt werden und weitere Beispiele findet man in der Literatur^{4, 7, 12, 15, 40}. Obwohl es schon sehr viele Vorschläge für den Einsatz der IF gibt und die Zahl der Publikationen über IF mit jedem Jahr steigt, sind die in der Fachliteratur bekannten großtechnischen Anwendungen relativ begrenzt. Als Gründe dafür kann man z.B. deren immer noch hohen Preise nennen, der Mangel an Phasengleichgewichtsdaten und dass an bestehenden Prozessen selten etwas geändert wird.

Der BASILTM-Prozess (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) der Fa. BASF ist die erste bekannte großtechnische Anwendung dieser Chemikalien unter dem Namen IF⁴. Bei diesem Prozess entsteht im Verlaufe einer Reaktion eine Säure (HCl), die früher mit der organischen Base Triethylamin neutralisiert und als Feststoff vom Gemisch separiert wurde. Dies war jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da das Salz Triethylammoniumchlorid eine dicke Paste mit dem Zielprodukt bildete. Durch den Ersatz von Triethylamin durch 1-Methylimidazol entsteht 1-Methylimidazoliumchlorid (Schmelzpunkt ca. 75 °C), flüssig unter den Reaktionsbedingungen. Bei diesem neuen Prozess war die Trennung der Phasen deutlich besser und es wurde für die gleiche Produktmenge ein wesentlich kleinerer Reaktor benötigt. Ein anderes bedeutendes Beispiel ist der sogenannte „ionische Kompressor“ von Linde⁴¹. Hier ersetzen speziell entwickelte IF den Kolben der normalen Kompressoren. Dabei werden

deutlich weniger bewegte Teile benötigt und der Wartungsaufwand reduziert sich erheblich, hiermit ist auch eine reduzierte Geräusentwicklung verbunden. Mit Hilfe der ionischen Flüssigkeit wird auch die während der Kompression entstehende Wärme direkt abgeführt, somit erreicht man einen fast isothermen Prozess. Die ionischen Kompressoren werden überwiegend dort eingesetzt, wo hohe Reinheit der zu komprimierenden Gase notwendig ist, z.B. Wasserstoff für Brennstoffzellen. In diesem Fall stellen herkömmliche Schmiermittel, die in den normalen Kompressoren eingesetzt werden, eine Verunreinigungsquelle. Weitere Beispiele finden sich in der einschlägigen Literatur⁴.

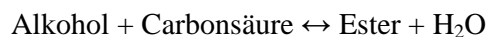
Streng genommen sind die genannten Anwendungen nicht die ersten Beispiele für den großtechnischen Einsatz der IF. So werden z.B. Trioktylmethylammoniumchlorid (Aliquat[®] 336) u.a., die per Definition ionische Flüssigkeiten sind, seit Jahrzehnten im Tonnenmaßstab hergestellt und als flüssige Ionentauscher bei der Reaktivextraktion eingesetzt, eben nicht unter dem Namen IF. Fabos et. al.⁴² berichten, dass die ionische Flüssigkeit ϵ -Caprolactamium-hydrogensulfat in sehr großen Mengen als Zwischenprodukt bei der Herstellung von ϵ -Caprolactam entsteht. Dieser Prozess ist seit Jahrzehnten bekannt. Die Eastman Chemical Company setzte seit etwa 1996 die ionische Flüssigkeit [P₈₈₈₁₈][I]⁴ zur Isomerisierung von 3,4-Epoxybutyl-1-en zu 2,5-Dihydrofuran ein.

1.2. Ester und Veresterungen

Ester sind wichtige Chemikalien mit industrieller Bedeutung. Neben Polyethylenterephthalat (PET, verwendet z.B. in den Pfand-Flaschen) und Polyacrylaten (z.B. Methylmethacrylat), den in größten Mengen hergestellten Estern⁴³, spielen Acetate eine wichtige Rolle. Die Acetate werden oft als Lösungsmittel (z.B. für Nitrozellulose), als Aromen oder Zusätze in der Parfümerie eingesetzt.

Die Veresterung von Alkoholen mit Carbonsäuren und die sogenannte Tischtschenko-Reaktion⁴⁴ stellen wichtige Methoden zur Herstellung von Estern (in diesem Falle Acetate) dar. Welche Reaktion besser geeignet zur Herstellung des entsprechenden Esters ist, hängt vor allem von den vorhandenen Rohprodukten und deren Preise ab. So ist z.B. für die Herstellung von Ethylacetat in Ländern, wo billiges Ethanol vorhanden ist, die Veresterung der Tischtschenko-Reaktion vorzuziehen. Speziell für die Herstellung von Ethylacetat ist jedoch das Avada-Verfahren⁴⁵ (Fa. BritishPetroleum, 2001), bei dem Essigsäure mit Ethen in der Gasphase reagiert, wirtschaftlicher als die beiden genannten Methoden, da dabei nur ein Produkt entsteht.

Für unsere Zwecke wurden Veresterungen von Alkoholen mit organischen Säuren als Modellreaktionen gewählt, deshalb werden nur sie im Folgenden näher betrachtet.



Diese Umsetzungen sind klassische Beispiele für gleichgewichtslimitierte Reaktionen. Typische Werte für die Umsätze⁴⁴⁻⁴⁷, die man bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte erreichen kann, liegen zwischen 60 bis 80%. Nach Ablauf der Reaktion finden sich deshalb sowohl Produkte (Ester und Wasser) als auch Edukte (Alkohol und Säure) im Reaktionsgemisch.

Oft wird mit Überschuss eines der Edukte gearbeitet oder eines der Produkte wird aus dem System entfernt, um höhere Umsätze zu erzielen. Um eines der Produkte zu entfernen gibt es verschiedene Möglichkeiten, je nach Siedepunkt und Phasenverhalten. Die niedrigeren Ester

entfernt man aus dem System durch Destillation, da sie niedrigere Siedepunkte haben als die Alkohole. Die mittleren Ester entfernt man oft als azeotrope Gemische mit Wasser. Wenn sowohl die Edukte als auch der Ester nichtflüchtig sind, bietet sich die Möglichkeit, Wasser durch Destillation bei höherer Temperatur (z.B. 200 °C) aus dem Gemisch zu entfernen. Dies ist die typische Vorgehensweise für die Veresterung von Glykolen usw..⁴⁷

Um reinen Ester zu erhalten (das gewünschte Zielprodukt) sind normalerweise mehrere Trennstufen notwendig, da man es hier mit einem Mehrstoffgemisch zu tun hat, außerdem treten oft Azeotrope auf, was die Trennungen zusätzlich erschwert. Im Allgemeinen weisen solche Verfahren deshalb relativ hohe Energie- und Investitionskosten auf. Um diesen Nachteil zu reduzieren kann man die Reaktion und die Trennung in einem Apparat kombinieren, das ist das Prinzip der reaktiven Trennungen⁴⁸⁻⁵³ (z.B. Reaktivdestillation). Beide Gruppen von Verfahren werden im Folgenden näher beschrieben. Die Veresterungen werden durch Säuren katalysiert. Typisch werden Schwefelsäure oder andere günstig zur Verfügung stehende anorganische Säuren verwendet. Da in diesem Fall der Katalysator meistens im Sumpfprodukt enthalten ist, muss er durch Neutralisation mit z.B. NaOH behandelt werden, was zusätzliche Kosten verursacht. Alternativ kann man Feststoffkatalysatoren (z.B. saure Ionenaustauscherharze, Zeolithe usw.) nehmen⁵⁴⁻⁵⁹. Diese haben ihre eigenen Vor- und Nachteile, wie z.B. Temperaturempfindlichkeit, mechanischer Abrieb, Schwierigkeiten beim Austauschen des Katalysators usw..

1.2.1. Herkömmliche Methoden

Beispiele für die Herstellung von verschiedenen Estern finden sich z.B. in der einschlägigen Literatur^{43, 46, 47}. Hier wird nur die Herstellung von Ethylacetat näher betrachtet, andere Ester werden nur kurz diskutiert.

Die Reaktion ist gleichgewichtslimitiert, mit einem Umsatz von etwa 66%, wenn die Edukte in stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt werden. Die Normalsiedepunkte der Komponenten sind wie folgt: Ethanol (78 °C), Essigsäure (118 °C), Wasser (100 °C), Ethylacetat (77 °C). Deshalb kann die Reaktion unter Atmosphärendruck nicht bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Da nach der Reaktion ein Gemisch aus allen Produkten und Edukten entsteht, das durch z.B. Destillation weiter getrennt werden muss, wird hier auch das VLE beschrieben. Das 4-Komponenten System Ethanol + Essigsäure + Ethylacetat + Wasser weist drei binäre (Ethanol + Wasser, Ethanol + Ethylacetat, Ethylacetat + Wasser) und ein ternäres Azeotrop (Ethanol + Ethylacetat + Wasser) auf⁶⁰, wobei Ethylacetat + Wasser ein Heteroazeotrop aufweist. Die Azeotropdaten sind in der Tabelle 1 enthalten. Auffallend ist, dass Essigsäure als höchstsiedende Komponente an keinem der Azeotrope beteiligt ist. Die ternären flüssig-flüssig Gleichgewichte für dieses System, sowie die Rückstandslinien sind in Bild 1.2 bis Bild 1.4 gezeigt.

Tabelle 1 Experimentelle Azeotrop-Daten für das quaternäre System Ethanol+Essigsäure+Ethylacetat+Wasser⁶⁰ bei $p = 1 \text{ atm}$

System	Zusammensetzung des azeotropen Gemisches, mol/mol	Temperatur des Azeotropes/°C
Ethanol+Ethylacetat	0,462 0,538	71,81
Ethanol+Wasser	0,9037 0,0963	78,17
Ethylacetat+Wasser ^a	0,6885 0,3115	70,38
Ethanol+Ethylacetat+Wasser	0,1069 0,6073 0,2858	70,09

^aHeteroazeotrop

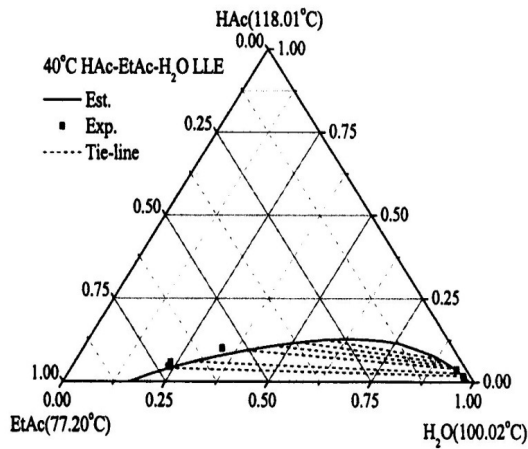


Bild 1.2 Ternäres flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems H_2O +Ethylacetat+Essigsäure bei 40 °C (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. *J.Chem.Eng.Jap.* 2003⁶⁰)

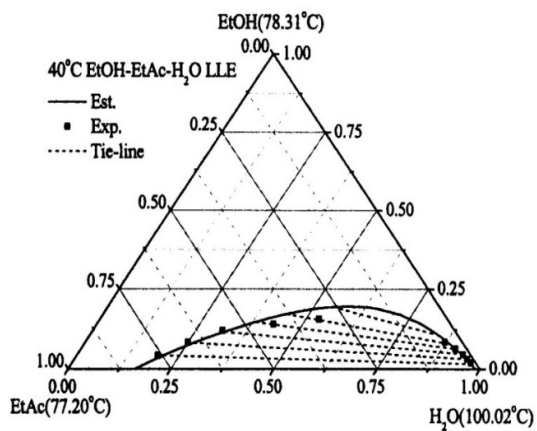


Bild 1.3 Ternäres flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems H_2O +Ethylacetat+Ethanol bei 40 °C (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. *J.Chem.Eng.Jap.* 2003⁶⁰)

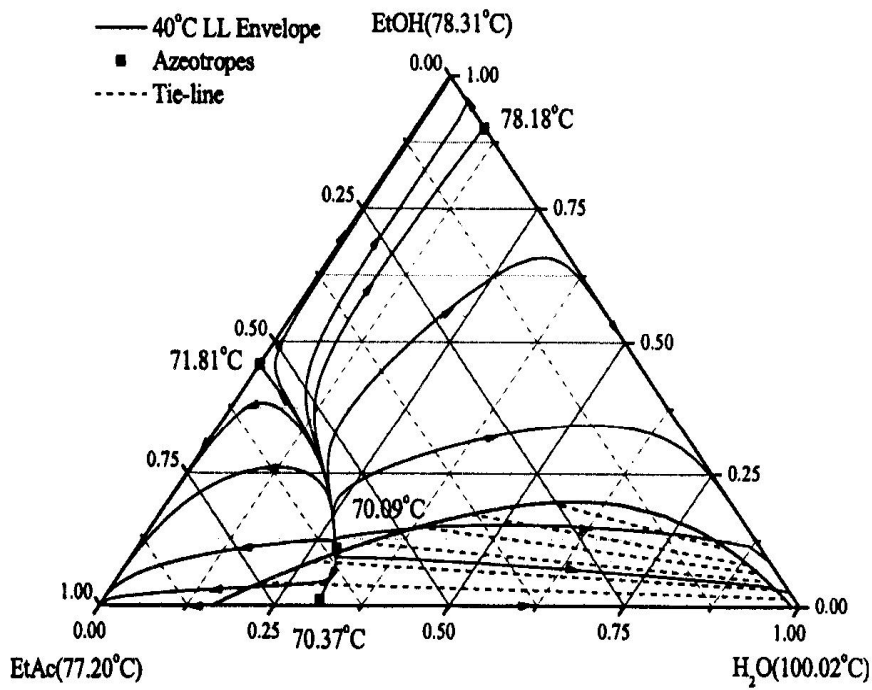


Bild 1.4 Rückstandslinien bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure bei $p = 1 \text{ atm}$ (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. *J.Chem.Eng.Jap.* 2003⁶⁰)

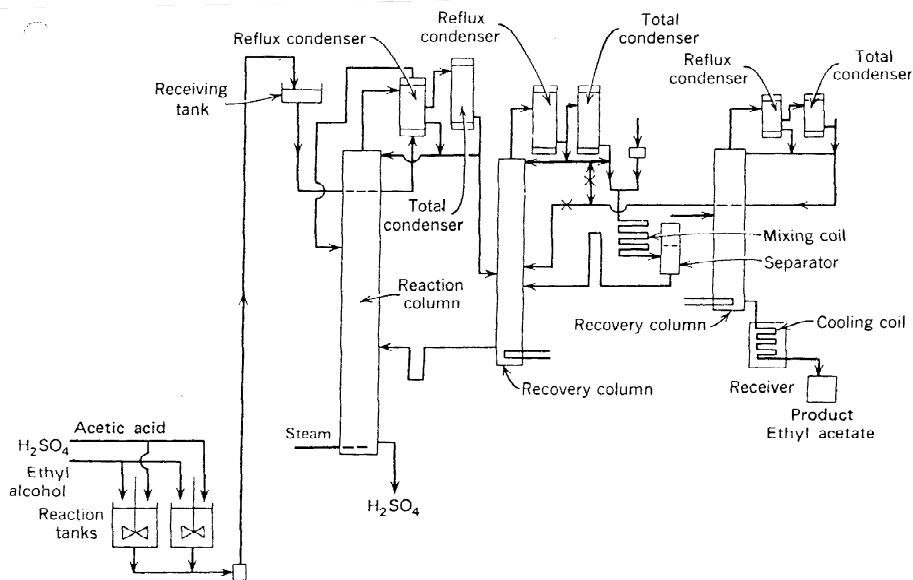


Bild 1.5 Kontinuierliche Anlage zur Herstellung von Ethylacetat aus Ethanol und Essigsäure (Abbildung übernommen aus Othmer and Kirk *Encyclopedia of Chemical Technology*⁴³)

Die von Keyes entwickelte Methode zur Herstellung und Aufarbeitung von Ethylacetat ist in Bild 1.5^{43, 47} skizziert. Streng genommen ist das auch ein Reaktivdestillationsverfahren, da in einer der Kolonnen Destillation und Reaktion kombiniert werden. Im Unterschied zu den neueren Reaktivdestillationsverfahren^{49, 60, 61} werden hier aber mehr Trennapparate benötigt. Essigsäure, H₂SO₄ und Ethanol in Überschuss werden in Reaktionsgefäßen gerührt bis das Gleichgewicht erreicht ist. Danach kommt das Gemisch in ein Sammelgefäß und anschließend in den oberen Teil einer Rektifikationskolonne. Dort wird der Katalysator (H₂SO₄) abgetrennt, das den Kopf der Kolonne (bei 80 °C) verlassende Destillat (70% Alkohol+20% Ester+10% Wasser (Massenprozent)) wird einer zweiten Kolonne zugeführt. In dieser Kolonne erhält man als Kopfprodukt (70 °C) das ternäre Azeotrop (83% Ester, 9% Alkohol, 8% Wasser). Diesem Produkt wird zusätzlich H₂O zugegeben, dadurch erhält man ein Zweiphasengemisch. In einem Dekanter wird dieses in eine wässrige Phase und eine organischen Phase (mit 93% Ethylacetat, 5% Wasser und 2% Alkohol) zerlegt. Die organische Phase wird in einer dritten Kolonne entwässert und verlässt sie als Sumpfprodukt mit einer Esterreinheit von 95-100%. Als Kopfprodukt erhält man ein Dreikomponentengemisch, das zur zweiten Kolonne zurückgeführt wird.

Dieses Verfahren ist durch mehrere Rückführungen charakterisiert. Es wird ein Hilfsstoff benötigt (Wasser). Neben den Destillationskolonnen wird auch ein Dekanter benötigt (zweiphasiges System). Als Sumpfprodukt der ersten Kolonne erhält man ein Gemisch aus Wasser und Schwefelsäure⁴³. Dieses Gemisch muss weiter aufgearbeitet werden (Neutralisation von Schwefelsäure), was in Bild 1.5 nicht gezeigt ist. Die Rektifikation in der dritten Kolonne ist bei den kleinen Konzentrationen der abzutrennenden Stoffe (5% Wasser und 2% Alkohol) unwirtschaftlich.

Die Auslegung solcher Prozesse erfordert sowohl die Kenntnis des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes (incl. azeotrope Punkte) als auch des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes. Da sich diese Phasengleichgewichte mit dem Wechsel von Edukten/Produkten stark ändern, sind beim Übergang auf andere Edukte/Produkte häufig auch andere Hilfsmittel (z.B. Benzol/Toluol) zum Überwinden des Azeotrops erforderlich.

1.2.2. Reaktivdestillation

Bei der Reaktivdestillation (RD) werden Reaktion und Trennung der Produkte idealerweise in einem einzigen Apparat kombiniert⁵². Dadurch entstehen niedrigere Investitions- und Energiekosten, da weniger Apparate benötigt werden. Außerdem kann man eventuelle Reaktionswärmeeffekte zur Verdampfung des Gemisches nutzen. Da aber Reaktion und Trennung gemeinsam erfolgen, ergibt sich eine starre Kopplung der Prozessparameter (z.B. Temperatur und Druck können nicht unabhängig voneinander gewählt werden). Oft ist die Regelung solcher Prozesse schwierig. Es ergeben sich manchmal mehrere stationäre Punkte („Multiple Betriebszustände“) was zu Hysterese-Verhalten führen kann⁵². Die Entwicklung von Reaktivdestillationsprozessen ist auch schwieriger. Z.B. sind erste Arbeiten, die sich mit der Reaktivdestillation zur Herstellung von Ethylacetat beschäftigt haben, zu dem Schluss gekommen, dass es unmöglich ist, auf diese Weise reines Produkt herzustellen. Erst spätere Arbeiten haben gezeigt, dass dies doch möglich ist⁶⁰.

Erste Arbeiten über die Herstellung von Ethylacetat durch Reaktivdestillation lieferten unbefriedigende Ergebnisse⁶⁰. Entweder wurde kein reiner Ester hergestellt, oder die Prozesskonfiguration enthielt viele Apparate neben der RD Kolonne. In anderen Arbeiten wurde reiner Ester erhalten aber das wässrige Produkt enthielt Ethanol und musste weiter aufgearbeitet werden. Von Tang et al.^{49, 60, 61} wurde ein Reaktivdestillationsprozess entwickelt, bei dem akzeptable Produktreinheiten erzielt werden. Das Schema besteht aus

einer Reaktivdestillationskolonne, einem Dekanter und einen Stripper. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass für dieses System die Herstellung in einer einzigen Reaktivdestillationskolonne nicht möglich ist. Dem Kopfprodukt der RD Kolonne wird zusätzlich Wasser zugegeben, um eine Phasentrennung zu erreichen. Ein Teil der organischen Phase aus dem Dekanter wird im Stripper behandelt, dort erhält man reines Ethylacetat als Sumpfprodukt.

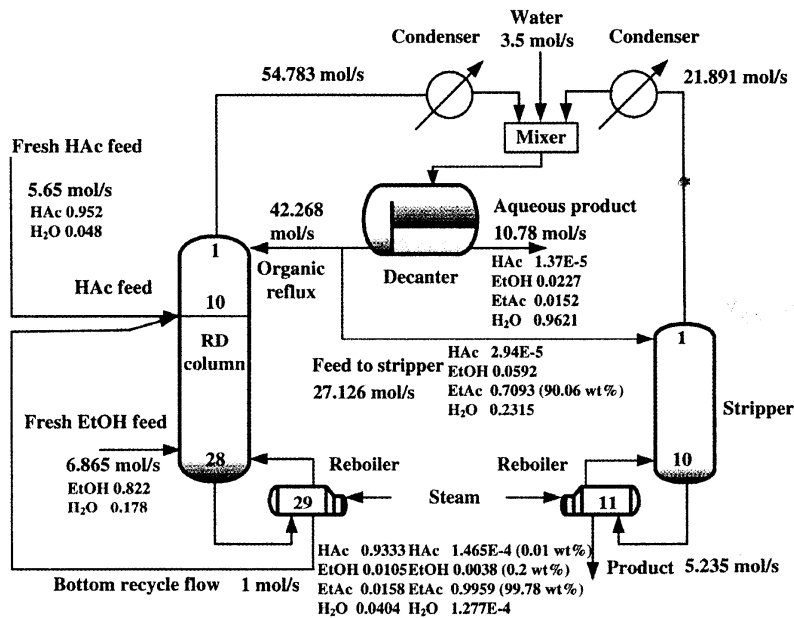


Bild 1.6 Reaktivdestillationsverfahren von Tang^{60, 61} (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. *J.Chem.Eng.Jap.* 2005⁶¹)

Im Vergleich zu früheren Verfahren erreichten Tang et. al.^{60, 61} bessere Produktreinheiten und niedrigeren Energiebedarf. Bei näherem Betrachten aber erweist sich der Stripper als sehr unwirtschaftlich. Der Feedstrom des Strippers (27,13 mol/s) wird in Esterstrom (5,24 mol/s) und ein Dampfstrom (21,89 mol/s) zerlegt, d.h. 80% des Feeds wird verdampft! Der Dampfstrom am Kopf der Reaktivdestillationskolonne ist 52,6 mol/s, was fast das Fünffache des ursprünglichen Feeds ist (5,65 mol/s Essigsäure + 6,86 mol/s Ethanol + 1 mol/s recycelte Essigsäure). Eine hohe Reinheit des Produkts wird mit hohem Energieaufwand erreicht!

Eine grobe Schätzung der benötigten Energie hier ergibt: Für die Erzeugung der Dampfphase in der Reaktivdestillationskolonne und im Stripper wird zum Heizen $Q = (52,65 + 21,89)/5,25 \cdot \Delta h^v = 14,2 \cdot \Delta h^v$ pro Mol Ester benötigt (Annahme: alle Stoffe haben näherungsweise die gleiche molare Verdampfungsenthalpie Δh^v); Etwa der gleiche Wärmestrom muss in den Kondensatoren abgeführt werden. Mit $\Delta h^v \approx 40$ kJ/mol ist $Q = 568$ kJ/mol. (Die Verdampfungsenthalpien der einzelnen Komponenten sind wie folgt: Wasser $\Delta h^v = 40,66$ kJ/mol (100°C); Ethylacetat $\Delta h^v = 35$ kJ/mol; Ethanol $\Delta h^v = 42$ kJ/mol; Essigsäure $\Delta h^v = 51,6$ kJ/mol) Für die Anlage von Keyes ist keine solche Abschätzung möglich, da die Stoffmengenströme usw. nicht angegeben wurden, aber der Energieverbrauch dürfte noch höher sein.

Das wässrige Produkt wird von den Autoren als „high purity“⁶⁰ bezeichnet: Molanteile: $x_{H_2O} = 0,9621$; $x_{EA} = 0,0152$; $x_{ET} = 0,0227$; $x_{ES} = 1,37 \cdot 10^{-5}$, umgerechnet in Massenanteilen ist es jedoch etwa $w_{H_2O} = 0,8792$; $w_{EA} = 0,0670$; $w_{ET} = 0,0538$. Dies ergibt sich, weil H₂O eine

sehr niedrige molare Masse hat. Hier ist also eine Aufarbeitung des Produktwasser-Stroms notwendig. Dies wurde aber von den Autoren nicht berücksichtigt.

In einem weiteren Artikel⁴⁹ betrachten die gleichen Autoren andere Veresterungsreaktionen (Methylacetat, Propylacetat, Butylacetat). Man kommt zum Schluss, dass die Prozesskonfiguration von Fall zu Fall variiert. Dies ist bedingt durch die Änderung der Phasengleichgewichte: Methylacetat ist die tiefsiedendste Komponente; Ethylacetat und Ethanol haben etwa die gleiche Siedetemperatur, Butylacetat ist die am höchsten siedende Komponente. Dadurch ändert sich die Reihenfolge der Stoffe beim Sieden und der Ester ist Kopfprodukt oder Sumpfprodukt, je nach dem Siedepunkt. Die Anzahl und Lage der Azeotrope variiert mit dem System. Auch das LLE ändert sich. Die Mischungslücken (LLE) werden grösser mit höherem Ester, die höheren Alkohole (Butanol) sind nicht mischbar mit Wasser. Eine Prozesskonfiguration für z.B. Methylacetat ist somit nicht anwendbar für Ethylacetat usw.. Jeder Fall muss einzeln analysiert werden. Es wird auch auf Schwierigkeiten bei der Regelung solcher Prozesse hingewiesen.

Der Vergleich von allen dort dargestellten Prozessen (für Methylacetat, Ethylacetat usw.) ergibt, dass der Prozess für Ethylacetat am kompliziertesten und teuersten von allen ist, bedingt durch das komplexe Phasenverhalten. Das ist auch der einzige Prozess von allen vier, für den eine zusätzliche Kolonne benötigt wird (Stripper).

1.3. Literatur über Veresterungen in ionischen Flüssigkeiten

Der Begriff Veresterung (esterification) wird allgemein für Reaktionen, bei denen ein Ester entsteht, verwendet. Von Interesse hier sind aber nur Reaktionen von Alkoholen mit organischen Säuren in IF. In der Literatur finden sich auch solche Veresterungen, katalysiert durch Enzyme (Lipasen), die hier nicht betrachtet wurden. Von besonderem Interesse sind hier Literaturdaten über die maximal möglichen Reaktionsumsätze (Gleichgewichtsumsätze) in IF und die eventuell durch die IF verursachten Gleichgewichtsumsatzverschiebungen.

Wakasugi et al.⁶² berichten über den Einsatz von Diphenylammoniumtriflat (DPAT, hergestellt durch Neutralisation, mp. 172 °C, 1-10 mol%) bei der Veresterung von unterschiedlichen Säuren und Alkoholen in stöchiometrischem Verhältnis. Dabei diente DPAT als Katalysator. Als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet. Alle Reaktionen wurden bei 80°C durchgeführt. Ein Vergleich mit anderen Stoffen zeigte, dass DPAT die besten katalytischen Eigenschaften besitzt. Die Autoren beobachteten eine Verbesserung der Ergebnisse wenn die Basizität des Amins niedriger ist. Nach Ablauf der Reaktion entfernte man das Toluol von den anderen Stoffen durch Vakuumdestillation und der Ester wurde durch Chromatographie (von DPAT) gereinigt. Die beschriebene Trennung ist relativ aufwändig.

Deng et al.⁶³ untersuchten die Veresterung verschiedener Alkohole mit Carbonsäuren in der IF [1-Butylpyridinium][Cl]+AlCl₃ (Bildung von AlCl₄⁻) als „grünes Reaktionsmedium“ und in katalytischen Mengen. Diese Autoren sind wahrscheinlich die ersten, die über Veresterungen in IF berichten. Die Autoren stellten fest, dass obwohl die AlCl₃-basierten IF in der Regel mit H₂O reagieren (unter anderem mit Bildung von HCl), wenn das Verhältnis AlCl₃/[BuPy][Cl] kleiner eins ist, sind sie doch stabil genug. Deshalb wurde dieses Verhältnis auf 0,5 eingestellt. 0,25 mol Alkohol und die entsprechende Menge an Carbonsäure wurden in einem 100 ml Kolben platziert. Die Versuche wurden mit 1 ml der IF durchgeführt und zum Vergleich mit 0,25 ml konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator. Die Reaktionszeit war typischerweise 2 Stunden bei Temperaturen von 30 bis 110 °C, in Abhängigkeit von der Reaktion. Produkte und Edukte wurden dann mit GC analysiert.

Für die gleiche Reaktionszeit wurden höhere Umsätze mit der IF als mit H₂SO₄ gefunden, die IF kann auch wiederverwendet werden, jedoch sinken die Umsätze dann (für Benzylacetat

von 79,6 auf 66%). Im Falle der Veresterung von iso-Octanol mit Nonandisäure wurden deutlich bessere Umsätze mit der IF (80,3%) als mit Schwefelsäure (55,8%) gemessen. Zwei Vorteile der IF gegenüber Schwefelsäure werden von den Autoren genannt: 1. Die gebildeten Ester sind nicht löslich in der IF und konnten leicht getrennt werden. 2. Die IF konnte leicht, durch Verdampfen des gebildeten Wassers unter Vakuum bei 110 °C für etwa 10 min, regeneriert werden. Als einen Grund für die Ergebnisse wird von den Autoren die Lewis-Basizität der IF genannt. Obwohl nicht näher untersucht, vermuten die Autoren verschiedene Reaktionsmechanismen bei der Verwendung von IF.

Bei unserer Recherche nach Veresterungen in verschiedenen Säuren fanden wir Beispiele⁶⁴, wo der Katalysator Wasser in Form von Hydraten binden kann. Die Bildung von HCl und dann $\text{HCl}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ könnte den Umsatz verschieben, was leider nicht erläutert wurde. Es wird berichtet, dass diese IF nichtmischbar mit dem Ester ist. Die Löslichkeit der Edukte in der IF wird aber nicht diskutiert. „Green“ und HCl-Bildung passen ebenso nicht zusammen.

Fraga-Dubreuil et al. (2002) untersuchten auch mehrere Veresterungen⁶⁵ in sauren IF. Verwendet wurden Essigsäure, Methoxyessigsäure, Methylmalonsäure, mit neo-Pentanol, Hexanol, Heptanol und Decanol in drei IF mit Hydrogensulfat- und Dihydrogenphosphatanionen und zwei IF mit HPF_6 als Katalysator. Die IF mit HSO_4^- und H_2PO_4^- -Anionen wurden gewählt weil:

- sie nicht mischbar mit einigen organischen Stoffen sind
- sie mischbar mit einer Reihe von anorganischen und organischen Stoffen sind
- die Brønsted-Azidität des Anions zu „rate enhancements and yield improvements“ beitragen könnte
- die ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$, $[\text{HexMIM}][\text{HSO}_4]$, $[\text{BMIM}][\text{H}_2\text{PO}_4]$, $[\text{HEEMIM}][\text{HSO}_4]$ recycelt werden können.

Zum Vergleich wurden Experimente mit Schwefelsäure in sehr hohen, unwirtschaftlichen, Mengen (Alkohol: H_2SO_4 . 1:1 oder 1:3) durchgeführt und die Umsätze nach 1 h wurden verglichen. Oft war die IF besser wie Schwefelsäure, da mit H_2SO_4 mehr Nebenprodukte gebildet werden (Dipenthyylether). IF mit HSO_4^- -Anion wiesen höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber jenen mit H_2PO_4^- -Anion, was durch die Brønsted-Acidität der Anionen zu erklären ist. Die IF mit kürzerer Alkylkette am Kation (BMIM) oder höherer Polarität (HEEMIM) zeigten in der Regel bessere Reaktionsraten und Umsätze im Vergleich zu jenen mit HexMIM-Kation. Die Autoren erwähnen die Nichtmischbarkeit von IF und Ester als eine der möglichen Ursachen für die Umsatzverschiebung (und Vorteil gegenüber H_2SO_4). Leider machen sie keine weiteren Angaben dazu.

Da die Schwefelsäure in sehr hohen, für einen technischen Prozess unüblichen, Mengen verwendet wurde, wird dabei die Nebenreaktion (Etherbildung) begünstigt, dies ergibt etwa 82% Umsatz der Säure zu Ester und 18% Umsatz des Alkohols (im Falle von neo-Pentanol) zu Ether. Es wurden leider keine Daten über die Reaktion mit wenig Schwefelsäure geliefert, deshalb wird nicht klar, ob die IF hier ein Vorteil gebracht hat. Es könnte nämlich sein, dass mit wenig H_2SO_4 fast 100% Umsatz ohne Ether-Bildung erreicht wird. Leider ist die Chemikalie neo-Pentanol selten und teuer und es finden sich wenige Daten in der Literatur.

Zhu et al.⁶⁶ untersuchten verschiedene Veresterungen in der IF $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$, hergestellt durch simple Neutralisation aus 1-Methylimidazol und HBF_4 . Die Reaktionstemperatur war 110 °C, die Reaktionszeiten 2 bis 10 h. Es wurde mit sehr kleinen Mengen an Edukten (z.B. 2 ml Butanol+1,6 ml Essigsäure+2 ml IF) in einem Reaktor mit Rückflusskühler gearbeitet. In fast allen von den 16 untersuchten Reaktionen wurden große Umsätze (>93%) und Selektivitäten (für Ester nahezu 100%) oft in nur 2 bis 5 h Reaktionszeit erreicht. Fast alle Reaktionen liefen vollständig ab. Die Ester konnten einfach durch Dekantieren getrennt werden und Wasser durch Destillation unter Vakuum von der IF entfernt werden. Diese IF hatte, so die Autoren, bessere katalytische Eigenschaften (kürzere Reaktionszeiten) als die IF

verwendet von Fraga-Dubreuil et al.⁶⁵ Der Grund für die sehr guten Ergebnisse erreicht von Zhu et al. mit dieser ionischen Flüssigkeit wurde leider nicht diskutiert.

Cole et al.⁶⁷ (2002) untersuchten mehrere Reaktionen in IF, unter anderem die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure. In mehreren Zyklen erreichten die Autoren für diese Reaktion Umsätze von 82% bis 96%. Die ungewöhnlichen Ergebnisse (zuerst Anstieg des Umsatzes von 82% auf 96% und dann Sinken auf 81%) werden im Artikel mit der Akkumulation von Wasser in der ionischen Flüssigkeit, die wiederverwendet wurde, erklärt.

Den Beschreibungen im Artikel und in der „Supporting Information“-Datei nach bleibt neben Wasser auch etwas Essigsäure in der IF nach jedem Zyklus. Dies könnte der eigentliche Grund für diesen „Anstieg“ des Umsatzes sein. Nach genauem Lesen wird auch klar, dass dieser Prozess eigentlich keine „einfache“ Veresterung ist, sondern eine Kombination aus Reaktion und Destillation darstellt. Dabei wird Ethylacetat kontinuierlich aus dem System entfernt, was zur Umsatzverschiebung beiträgt. Obwohl von den Autoren das Destillat als „pure ethylacetate without any appreciable amounts of starting material“ postuliert wird, ist es klar, dass das nicht sein kann, da von „<7% assuming loss of EtOH due to an EtOH/EtOAc azeotrope (31% by weight and b.p. of 78 °C)“ gesprochen wird. Die berichteten Umsätze sind nicht immer 100%-ig. Laut Bild 1.4, hat das ternäre Azeotrop (ET+EA+H₂O) die niedrigste Siedetemperatur (70,09 °C) und sollte somit immer oben als Destillat kommen. Reines Ethylacetat erhält man eigentlich nur wenn das Ausgangsgemisch viel Ethylacetat enthält, und dieses kommt als **Sumpfprodukt**, da seine Siedetemperatur 77,2 °C beträgt. Es ist schwierig abzuschätzen, ob z.B. die IF irgendwie das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht beeinflusst hat (z.B. als Entrainer, s. York, Beste u.a.^{33, 34}), da dieser Aspekt nicht so detailliert beschrieben wurde. Der Artikel von Forbes und Weaver⁶⁸ (2004) ist eine Fortsetzung der Arbeit von Cole et al.⁶⁷ Die verwendete IF war Triphenyl(propyl-3-sulphonyl)phosphonium-toluensulfonat. Hier wird der Anstieg des Umsatzes bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure berichtet, wenn Wasser zur IF dazugegeben wird. Obwohl die Akkumulation von einer gewissen Menge an Essigsäure in der IF (beim Recyceln der IF nach jedem Versuch) anerkannt wird, wird sie als „secondary and not contributing to the rise in isolated yield upon iterative use of the material“ bezeichnet. Die Autoren setzten auf die niedrigere Viskosität der IF als Grund für die Ergebnisse.

P.Izak et al.⁶⁹ untersuchten eine Veresterung in der IF [BMIM][BF₄], kombiniert allerdings mit Pervaporation. Die IF diente hier nur als Reaktionsmedium.

Jiang et al.⁷⁰ (2004) studierten Veresterungen in [EMIM][PF₆], [BMIM][PF₆] und [BMIM][BF₄], wobei Schwerpunkt die Gleichgewichtsumsatzverschiebung war. Diese IF dienten nur als Reaktionsmedium, die Reaktion wurde katalysiert durch p-Toluensulfonsäure im Verhältnis 1:0,01 (Alkohol:pTSS). Die meisten Reaktionen liefen bei 60 °C ab.

Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass der Gleichgewichtsumsatz durch einige IF erhöht werden kann. Während bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure mit p-Toluensulfonsäure als Katalysator etwa 63% Umsatz erreicht wurden, konnte dieser durch Zugabe von [BMIM][PF₆] auf etwa 73% gesteigert werden. Dabei war der gemessene Umsatz eine Funktion der Masse der zugegebenen IF. Mit [EMIM][PF₆] wurden für die gleiche Reaktion Umsätze bis zu 84,9% erreicht. Im Unterschied zu den oben genannten IF, führte die [BMIM][BF₄] zu niedrigeren Umsätzen (Ethanol+Essigsäure: 38,2%). Dies wurde von den Autoren mit der Mischbarkeit von [BMIM][BF₄] mit Wasser, im Gegensatz zu den anderen IF, erklärt. Als wahrscheinliche Ursache für diese Ergebnisse nennen die Autoren: „some water produced in the reaction comes out from the solvent as [BMIM][PF₆] is used which shifts the equilibrium to higher conversions“. Dies ist übrigens einer der wenigen Fälle in der Literatur über Veresterungen in IF, wo die ionische Flüssigkeit nichtmischbar mit Wasser war.

Gui et al.⁷¹ untersuchten mehrere Veresterungsreaktionen in IF, unter anderem die Herstellung von Ethylacetat. Die ionischen Fluide, verwendet in dieser Arbeit, waren zum

ersten Mal synthetisiert und in der Literatur beschrieben worden ([1-(4-Sulfonsäure)BMIM][HSO₄], [1-(4-Sulfonsäure)butylpyridinium][HSO₄], [N-(4-Sulfonsäure)triethylammonium][HSO₄]). Reaktionsbedingungen: Reaktionszeiten 4 bis 16 h, Temperaturen von 40 bis 120 °C. Bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure wurden bei 60 °C und ein molares Verhältnis Ethanol:IF 5:1 Umsätze bis zu 92,3% in 4 h erreicht. Mit H₂SO₄ wurde dagegen nur ein Umsatz von 60,3% erreicht. Es wird berichtet, dass nach Ablauf der Reaktion keine Edukte oder Ester in der IF vorhanden waren. Die Autoren berichten über mögliche Verunreinigung der HSO₄⁻-haltigen IF durch Schwefelsäure (aus der Herstellung). Sie kommen aber zum Schluss, dass die IF und nicht die Verunreinigungen die Reaktion katalysieren, da die gemessenen Umsätze in einigen Fällen viel höher sind als mit H₂SO₄ als Katalysator. Auch hier wird leider nicht diskutiert, was der Grund für die deutlich besseren Umsätze, erreicht mit den IF, ist.

Über den Einfluss des Phasengleichgewichts auf die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure in [BMIM][HSO₄]⁷² mit oder ohne überkritischen CO₂ berichten Zhang et al. Die Autoren haben gefunden, dass das System bei 60 °C ohne CO₂ einphasig bleibt (Umsatz 64%). Durch Zugabe von CO₂ und erhöhen des Druckes beobachtete man zuerst zwei Phasen, dann ab etwa 3,5 MPa drei Phasen und bei weiterem erhöhen des Druckes über 9 MPa wieder zwei Phasen. Bei über 9 MPa wurden Umsätze etwa 80% oder höher erreicht.

Xing et al.⁷³ (2005) untersuchten die Veresterung von Benzoesäure mit Methanol, Ethanol und Butanol, meistens in nichtstöchiometrischen Verhältnissen (1:2 oder 1:3). Die verwendeten IF waren alle Derivate von N-Propansulfonpyridin, hergestellt durch Neutralisation mit der entsprechenden Säure. Alle IF hatten das gleiche Kation, [PSPy], und die Anionen [BF₄], [HSO₄], [pTSA] (p-Toluensulfonat). Alle IF waren mischbar mit Wasser und Methanol und nichtmischbar mit Estern, Alkanen und Aromaten. Dadurch bilden sich zwei Phasen während der Veresterungsreaktion. Die Esterphase wurde leicht durch Dekantieren getrennt. Die untere Phase, die H₂O, nichtreagierte Edukte und etwas Ester enthielt, wurde mit Ethylacetat behandelt um diese zu extrahieren.

Die Umsätze variierten in den meisten Fällen von 85 bis 95%, je nach Reaktion und IF. Die Autoren stellten einen klar definierten Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Esters in der ionischen Phase und dem Reaktionsumsatz. Je niedriger die Estermenge in der ionischen Phase war, desto höher war der Reaktionsumsatz. Bei der Herstellung von Ethylbenzoat in [PSPy][HSO₄] bei 85 °C wurde ein Umsatz von 91,5% erreicht (der höchste aus allen Experimenten), dabei war die Löslichkeit des Ethylbenzoats in der IP die niedrigste. Nur 3,1% der Estermenge waren in der IF gelöst.

Es wurde kein Vergleich mit der homogenen Reaktion gemacht und eine eventuelle Umsatzverschiebung nicht diskutiert. Laut anderen Quellen⁷⁴ hat die Reaktion von Ethanol mit Benzoesäure eine Gleichgewichtskonstante $K_c = 3,37$ bei 353 K (80 °C) und 1,6 bis 1,8 bei 60 °C. Die Simulation mit Matlab (s. Kapitel 3) bei 80 °C und ein molares Verhältnis der Edukte 2:1 ergibt einen Umsatz (homogen) von 82,7% und für ein Verhältnis der Edukte von 3:1 einen Umsatz von 88,9%. D.h. für die meisten Versuche in der Arbeit von Xing et al.⁷³ wurde keine Umsatzverschiebung durch die Verwendung der IF erzielt. Tatsächliche Umsatzverschiebung ist nachweisbar nur für die Veresterung von Ethanol mit Benzoesäure (molares Verhältnis der Edukte 2:1) bei 85 °C in [PSPy][HSO₄], und sie beträgt etwa 8-9%.

Nguyen et al.⁷⁵ (2004) untersuchten die Veresterung von α -Bromessigsäure, Propansäure, Laurinsäure und Benzoesäure mit mehreren Alkoholen (C₄ bis C₁₈). Als Reaktionsmedium diente [OMIM][BF₄] und als Katalysator wurde p-Toluensulfonsäure (pTSA) verwendet. Die Autoren wollten eine Verbesserung gegenüber bisher publizierte Daten erreichen „we considered improving the process by a specific choice of IL in which the ester formed would be insoluble (shifting the equilibrium.....) in conjunction with the use of a strong acid catalyst...“ „We felt that these requirements could be satisfied by using 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate coupled ...with pTSA...“

Es wurden zwei Varianten der Veresterung in IF untersucht, mit und ohne Mikrowellenstrahlung (MW). Ohne MW wurden beeindruckende Umsätze, oft über 90%, in nur einer Stunde bei 80 °C erreicht. Mit MW (75 W) für 1 bis 3 Minuten wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt.

Leider wurden keine genaueren Angaben über die Zusammensetzung der beiden Phasen gemacht. Die Autoren haben die Experimente mit IF nicht solchen ohne IF gegenübergestellt (mit einer Ausnahme: Laurinsäure+Oktanol) und es ist nicht klar, ob eine Gleichgewichtsumsatzverschiebung vorliegt. Deshalb war eine zusätzliche Literaturrecherche notwendig: Zaidi et al.⁷⁶ (1995) geben Umsätze von über 90% für die Reaktion von Butanol mit Laurinsäure in n-Hexan an. Die Ergebnisse wurden nach etwa 10-15 h Reaktionszeit, bei 25 °C und einem molaren Verhältnis der Edukte 1:1 erreicht. Da weitere Daten fehlen, kann man nur grob abschätzen, dass in der Arbeit von Nguyen et al. entweder das Gleichgewicht nicht verschoben wurde oder dass die Verschiebung relativ klein ist, nur wenige Prozent. Die Autoren erreichten für die Veresterung von Butanol mit Laurinsäure einen Umsatz von 95% bei 80 °C nach 1 h Reaktionszeit. Die Konzentrationen des verwendeten Katalysators pTSA sind relativ hoch (je 0,003 mol Edukte und IF und 0,0005 mol pTSA, d.h. fast 8-9 mol% Säure bezogen auf die Edukte). Dies erklärt die hervorragenden Reaktionszeiten von nur 1 h, die Mengen sind aber wahrscheinlich nicht üblich/wirtschaftlich.

Sato et al.⁵⁹ verwendeten mehrere Imidazolium-basierte IF als Lösungsmittel und Extraktionsmittel für den Katalysator (verschiedene Zr-, Fe-, Ga- und Sn-Komplexe). Das während der Reaktion gebildete Wasser wurde durch Destillation in einem Wasserabscheider (*Dean-Stark apparatus*) kontinuierlich getrennt. Die katalytische Aktivität der Zr-Komplexe wurde signifikant durch die IF beeinflusst, denn [EMIM][BF₄] und [BMIM][PF₆] inhibierten die Katalysatoren.

Arfan und Bazureau⁷⁷ (2005) untersuchten die Veresterung von neo-Pentanol mit Carbonsäuren in einer Fortsetzung des Papers⁶⁵ aus 2002 (s. weiter oben). Die IF hatten ein HSO₄⁻ - Anion und dienten als Katalysator. Bei einigen Versuchen wurden bis zu 15% Schwefelsäure der IF zugegeben, was zu einer deutlichen Verbesserung der Reaktionsrate führte. Die Autoren zählen zu den wenigen, die einen wahrscheinlichen Mechanismus der Veresterungsreaktion in ionischen Flüssigkeiten vorstellen und diskutieren.

Joseph et al.⁷⁸ (2005) untersuchten die Veresterung von Benzylalkohol mit Essigsäure und andere Reaktionen in vier ionischen Fluiden: [HMIM][BF₄], [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆] und [BMIM][PTSA]. Mit den letzten zwei IF wurden 100% Umsatz in 2 h bei 110 °C und ein Verhältnis von Benzylalkohol zu Essigsäure 1:2 erreicht. Für die Veresterung in [HMIM][BF₄] wurde auch der Einfluss des Verhältnisses von Methylimidazol zu BF₄⁻ untersucht.

Die Bemerkung „all the IL were easily recyclable after removing water“ ist fraglich, da beim 2:1 Verhältnis der Edukte ist nicht klar, wo die Essigsäure geblieben ist. Nicht angegeben ist, ob Gleichgewichtsverschiebung erreicht wurde. Die Ergebnisse sind mit Literaturdaten schwer zu vergleichen: Kirumakki⁵⁵ (2004, zitiert im Paper) erreichte über 80% Umsatz in 1 h bei einem molaren Verhältnis der Edukte 2:1. Auch dort sind keine Gleichgewichte vorgestellt, sondern Ergebnisse nach einer bestimmten Reaktionszeit. Im Paper von D'Souza⁵⁴ (2006) wurde ein Umsatz von 90% nach 12 h Reaktionszeit mit einem der Katalysatoren erreicht (Edukte 2:1). Man kann deshalb vermuten, dass die Umsatzverschiebung, verursacht durch die IF, gering war.

Sakakura et al.⁷⁹ berichten über den Einsatz unterschiedlicher organischer Salze in katalytischen Mengen (typisch 5%) und vergleichen diese mit Alkansulfonsäuren (1%). Es ist klar erkennbar, dass die Sulfonsäuren meistens die besseren Ergebnisse liefern. Die organischen Salze führten meistens auch zur Bildung von Nebenprodukten (d.h. sie weisen niedrigere Selektivität auf). In wenigen Fällen erhielten die Autoren für die Kinetik etwas

bessere Ergebnisse mit den Salzen als mit den Sulfonsäuren. Dies wurde mit der hohen Hydrophobizität des Kations erklärt.

Barahona et al.⁸⁰ (2006) untersuchten die Veresterung von Geraniol mit Essigsäure und die Verseifung von Geranylacetat mit H₂O in [BMIM][PF₆]. Beide Reaktionen wurden durch Lipasen bei 30 °C katalysiert. Da diese IF mit nichtpolaren Stoffen mischbar ist (Geraniol+Geranylacetat), wurde dabei keine zweite Phase beobachtet. Obwohl gut bekannt als hydrophob, kann diese IF beträchtliche Mengen H₂O aufnehmen (etwa 23000ppm bei 30 °C). Der Effekt der IF auf die Reaktionsrate ist eher negativ, die erzielten Umsätze waren etwa 80% (ohne Zugabe von H₂O), während die gleiche Reaktion in n-Hexan (Bartling⁸¹ 2001) über 90% Umsatz liefert (30 °C). Dieser negative Effekt wird von den Autoren mit der unterschiedlichen Natur der Wechselwirkungen zwischen Substraten und Lösungsmitteln in IF und Hexan erklärt.

Haibo Zhang et al.⁸² (2007) untersuchten Veresterungen in N-Methyl-2-pyrrolidonium-methylsulfonat. Umsätze von über 90% in 4 h bei Raumtemperatur für fast alle untersuchte Reaktionen und 100 % Selektivität für alle Reaktionen wurden erreicht. Keine Edukte und Ester wurden in der IF mit GC-MS gefunden.

Dong Fang (2006) et al.⁸³ setzten ionische Flüssigkeiten mit Trialkylammonium-Kation (butyl-, ethyl-, methyl-) mit SO₃H-Gruppe am Kation ein. Viele der Reaktionen wurden bei Raumtemperatur bei Reaktionszeiten von 1,5 bis 3 h durchgeführt. In mehreren Fällen waren die molaren Verhältnisse Alkohol:Säure nichtstöchiometrisch (1:1,3 oder 1:2 bzw. 1:3).

Die Autoren sprechen die Beziehung zwischen Alkylkette am Kation und Umsatz an: Kürzere Alkylkette führt zu niedrigerer Löslichkeit vom Ester in der IF und höheren Umsatz. Leider werden auch hier keine konkreten Phasengleichgewichtsdaten genannt. Es wird nur berichtet, dass die untere Phase (die) unreaktierte(n) Edukte und ein Teil des Esters enthielt. Dabei wäre das Phasengleichgewicht wichtig für die nachfolgende Trennung der nichtreagierten Edukte von den Produkten der Reaktion.

Li et al.⁸⁴ (2008) beschrieben die Veresterung von Benzoesäure mit verschiedenen Alkoholen und die Veresterung von Benzylalkohol mit verschiedenen Karbonsäuren unter der Einwirkung von Mikrowellenstrahlung. Die ionischen Flüssigkeiten waren Imidazolium- oder Pyridinium-basiert und wiesen HSO₄⁻ oder H₂PO₄⁻-Anionen auf. Das molare Verhältnis Alkohol:Säure:IF war üblicherweise 1:1:0,5. Die Autoren verglichen die Ergebnisse (mit IF als Solvent und Katalysator) mit Umsätzen erhalten in Hexan als Lösungsmittel und H₂SO₄ oder NaHSO₄·H₂O als Katalysator. Je nach Reaktion war keine bis eine moderate Umsatzverschiebung (bis max.7%) durch die IF nachweisbar. Die Ergebnisse wurden teilweise mit der Nichtmischbarkeit von Ester und IF erklärt.

Xinzhong Li und Wumanjiang Li⁸⁵ (2008) untersuchten die Veresterung von Carbonsäuren mit längeren Alkylketten mit Alkoholen wie Methanol oder Ethanol bei Raumtemperatur in maximal 10% ionischer Flüssigkeit. In vielen Fällen erreichten die Autoren Reaktionsumsätze über 90% bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte und nur 10 Molenprozent der IF, die Reaktionszeiten waren 3 bis 5 h. In allen Fällen enthielt die organische Phase mehr als 95% Ester nach Ablauf der Reaktion. Die untere Phase enthielt neben der IF auch H₂O, nichtreagierte Stoffe und etwas Ester. Ionische Flüssigkeiten mit einer (-SO₃H)-Gruppe (Sulfonsäuregruppe) am Kation wiesen deutlich bessere Umsätze als vergleichbare IF ohne diese Gruppe auf. Leider wird aus den Beschreibungen nicht klar, ob es sich in allen Fällen um Gleichgewichtsumsätzen handelt (und somit z.B. eine Gleichgewichts-umsatzverschiebung vorliegt), oder diese Unterschiede nur auf die unterschiedliche Säurestärke der IF beruhen.

Wells et al.⁸⁶ (2008) ermittelten welche Eigenschaften der IF als Lösungsmittel zu einer schnelleren Reaktionskinetik beitragen. Die untersuchte Reaktion war die Veresterung von Methoxyessigsäure mit Benzylalkohol. Für die Experimente verwendeten die Autoren p-Toluensulfonsäure (pTSA, 1 mol.-%) als Katalysator. Es wurde nachgewiesen, dass die

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante eine Funktion der „hydrogen bond basicity“ β des Lösungsmittels ist. Lösungsmittel mit niedriger β sind bevorzugt, da sie zu besseren Reaktionsraten führen. Solche Solventien binden weniger Protonen, und verlangsamen die Reaktion weniger. Zusätzlich korreliert β mit der Hydrophobie des Lösungsmittels, niedrige Werte bedeuten eine höhere Löslichkeit in Wasser. Die Autoren schlussfolgerten deshalb, dass hydrophobe Lösungsmittel auch zu einer Gleichgewichtsumsatzverschiebung führen und umgekehrt. Diese Überlegungen wurden durch die experimentellen Daten von Jiang et al.⁷⁰ bestätigt.

Ganeshpure et al.⁸⁷ (2007) untersuchten Veresterungen in drei IF, basierend auf Triethylamin (Hydrogensulfat, Dihydrogenphosphat, Tetraborat). Die Salze hatten einen hohen Schmelzpunkt, alle über 85 °C. Der stöchiometrische Einsatz der Edukte bei der Veresterung von Essigsäure mit 1-Oktanol lieferte 77% Umsatz, während bei nicht-stöchiometrischem Einsatz 81% (1:1,2) bzw. 98% (1:2) erreicht wurden. IF mit einem HSO_4^- -Anion lieferten allgemein bessere Ergebnisse, was auf die höhere katalytische Aktivität dieses Anions zurückzuführen war. Das BF_4^- -Salz lieferte sehr schlechte Umsätze in 4 h (18%), die Zugabe von p-Toluensulfonsäure verbesserte die Ergebnisse deutlich (90% Umsatz). In den Fällen, wo aromatische Edukte verwendet wurden, wurde keine Zweiphasenbildung berichtet und die erreichten Umsätze waren niedrig.

Die gleichen Autoren publizierten im nächsten Jahr (2008) eine systematische Studie⁸⁸ über die Veresterung von Essigsäure mit 1-Oktanol in ionischen Fluiden unter Variation des Kations und Anions. Als Anionen dienten HSO_4^- , H_2PO_4^- , BF_4^- , $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$. Die IF wurden hergestellt aus Amininen, wie z.B. tri-n-Ethylamin, durch Neutralisation mit der entsprechenden Säure und waren meistens Salze mit relativ hohem Schmelzpunkt über 80 °C, einige sogar über 110 °C. Für die Versuche wurden immer 20 mmol Essigsäure (1,2 g), 24 mmol 1-Octanol (3,12 g) und 1 g IF genommen. Das Gemisch wurde in Kolben mit 25 ml Volumen platziert und 4 h bei 90 °C mit Magnetrührer gerührt. Nach Ablauf der Reaktion lagen meistens zwei Phasen vor, aber nicht immer. Das Wasser und die IF bildeten die untere Phase, Ester und unreactiertes Oktanol bildeten die obere Phase. Aus Tabelle 2 und den Beschreibungen im Paper ist zu erkennen, dass mit längerer Alkylkette am Kation die Löslichkeit der IF im Ester steigt. Ionische Fluide mit längerer Alkylkette, wie z.B. [tri-n-Butylammonium][HSO_4^-], sind deshalb wahrscheinlich vollständige mischbar mit Estern oder die Mischungslücken sind sehr klein. Mit [EtNH₃]-Kation erzielte man höhere Umsätze wie mit [Et₃NH], die Zahl der Alkylketten war also auch von Bedeutung. Im Fall wo relativ hohe Umsätze erreicht wurden (> 85%) zeigten NMR- Untersuchungen der Phasen kein Ester und Alkohol in der IP, und keine IF in der organischen Phase. 55% der Essigsäure waren in der OP und 45% in der IP. Auch im Fall „niedrigere Umsätze“ fanden die Autoren Ester und Alkohol nur in der organischen Phase, auch kleine Mengen an IF waren in der organischen Phase vorhanden. Die gegenseitige Löslichkeit von Ester und IF wurde wahrscheinlich von den hohen Mengen an nichtreagierten Edukten etwas verbessert.

Dies ist eine der wenigen Studien über Veresterungen in IF, wo auch der Effekt der Alkylkette auf Phasengleichgewicht und Reaktionsumsatz erkannt wird. Die Kationen mit längeren Alkylketten (oder mit mehr Alkylgruppen) führten wie erwähnt zu niedrigeren Reaktionsumsätzen. Als Erklärung dafür findet man im Paper: „.....the yield of ester increases with decrease of the size of the cation. Better solvation of the water ... is probably responsible for their higher activity.“ Es wird aber auch erwähnt, dass die Abtrennung des Esters die Hinreaktion begünstigt. „The IL is used in catalytic amount“ ist nicht ganz nachvollziehbar, da die IF etwa 15-20 Massenprozent vom Reaktionsgemisch darstellt.

Chen et al.⁸⁹ (2008) untersuchten IF basiert auf Benzimidazol. Die 1-Butylbenzimidazolium-tetrafluoroborat wurde synthetisiert von den Autoren durch Neutralisation von 1-Butylbenzimidazol mit HBF_4 . Sie war mischbar mit Wasser, Ethanol, Aceton, Acetonitril und nichtmischbar mit Benzen, Toluol oder Estern. Diese IF diente als Katalysator für die

Veresterung von Essigsäure, Oxalsäure und Benzoesäure mit 1-Butanol, iso-, tert- und sec-Butanol und Ethanol. Die Autoren erreichten in mehreren Fällen hohe Umsätze (96%) bei der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol und 1-Butanol im Verhältnis 1:2. Diese Ergebnisse wurden mit der guten Löslichkeit der Alkohole und Säuren in der IF und der Nichtmischbarkeit mit dem Ester erklärt, obwohl keine experimentellen Löslichkeiten aufgeführt sind. Die Ergebnisse mit iso-, tert- und sec-Butanol waren, absteigend in dieser Reihenfolge, weniger gut. Dies wurde auf sterische Gründe zurückgeführt.

Zusammenfassung der Literatur:

Die vorhandene Literatur zeigt, dass IF vorteilhafte „grüne“ Lösungsmittel und/oder Katalysatoren für Veresterung sein können. Die Vorteile sind wie folgt:

- in einigen Fällen bessere Ergebnisse (Reaktionsraten bzw. Umsätze/Gleichgewichtsumsätze) gegenüber homogenkatalysierter Reaktionen,
- Vermeiden organischer Lösungsmittel (reduzierte Emissionen, reduzierte Brandgefahr),
- leichtere Trennung der IF (od. des Katalysators) von der Produktphase (Ester),
- Wiederverwendbarkeit der IF, oft ohne Verlust der katalytischen Aktivität,
- geringe Verluste der IF durch Querlöslichkeit im Ester.

Die verwendeten IF unterteilten sich in 2 Hauptgruppen: solche mit katalytischen Eigenschaften, meistens mit sauren Anionen wie HSO_4^- oder H_2PO_4^- und solche ohne katalytische Eigenschaften. In den letzteren Fällen war die Zugabe eines Katalysators notwendig, die IF diente lediglich als Reaktionsmedium. Manchmal wurde auch ionischen Flüssigkeiten mit katalytischen Eigenschaften (z.B. untersuchten Arfan und Bazureau⁷⁷ IF mit $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4$) kleine Menge an Katalysator zugegeben. Die Menge der IF war in der Regel relativ hoch, 20 oder mehr Massenprozent des Reaktionsgemisches, nur in seltenen Fällen⁶³ wurden katalytische Mengen eingesetzt. Die Auswahl der IF wurde kaum besprochen. Man kann annehmen, dass in den meisten Fällen die IF, neben der Azidität, hauptsächlich wegen der leichten Verfügbarkeit (Herstellung) ausgewählt wurde.

Es wurden hauptsächlich chemische Aspekte, wie Reaktionsrate bzw. katalytische Eigenschaften der IF oder erreichter Umsatz, untersucht. Die meisten beschriebenen Versuche waren diskontinuierliche (Ausnahmen: Cole et al.⁶⁷, Gubicza et al.⁹⁰, Izak et al.⁶⁹). Meistens wurden die Umsätze nach einer gegebenen Zeit bestimmt, ohne dabei immer Reaktionsgleichgewicht zu erreichen. Nur wenige Autoren⁷⁰ untersuchten ausdrücklich die Gleichgewichtsverschiebung. In verschiedenen Quellen wurden Anion der IF, Kation, und die Edukte variiert um deren Einfluss auf die katalytische Aktivität/Umsatz zu erhalten. Es wurde gefunden, dass oft die Anionen Hauptverursacher und maßgeblich für die katalytische Aktivität waren (als Säuren). Die Aktivität der meistuntersuchten Anionen nahm ab wie folgt^{65, 83, 88}: $\text{HSO}_4^- > \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{BF}_4^-$. Jiang⁷⁰ et al. beobachteten bessere Ergebnisse mit PF_6^- als mit BF_4^- . Der Einfluss des Kations war nicht eindeutig. Laut Fraga-Dubreuil et al.⁶⁵ bestimmte es die Polarität und die Lösungsmitelegenschaften der IF. Laut Gui et al.⁷¹ hatte es einen sehr geringen Einfluss auf die katalytische Aktivität. Auf der anderen Seite fanden Ganeshpure et al.⁸⁸ einen Zusammenhang zwischen Struktur des Kations und Aktivität, dies aber nur in Fällen wo das System heterogen ist. Kationen mit längerer Alkylkette oder mit mehr Alkylketten führten in der Regel zu niedrigeren Umsätzen, ähnliches wird auch von anderen Autoren^{77, 83} berichtet. Die Ursachen dafür wurden nicht vollständig geklärt, meistens wurden die Löslichkeit der Edukte/Produkte in der IF oder Solvation von H_2O vermutet. Der Typ des Kations hat einen Einfluss auf die Veresterung, Li et al.^{84, 85} erhielten bessere Umsätze für Veresterungen von kürzerkettigen Säuren mit Imidazolium-Kation und schlechtere mit Pyridinium-Kation. Für längerkettigen Säuren war

das Verhalten umgekehrt. Die Ursache dafür wird nicht kommentiert. In einigen Fällen wird der Effekt der Alkoholstruktur⁹¹ (n-, i-, sec-, tert- usw.) auf die Reaktion untersucht, mit sinkenden Umsätzen in der genannten Reihenfolge. Ganeshpure et al.⁸⁷ und Zhu et al.⁶⁶ fanden niedrigere Umsätze für aromatische Karbonsäuren verglichen mit aliphatischen. Aromatische Edukte ergaben oft homogene Systeme, was auf bessere Mischbarkeit der aromatischen Ester mit den IF im Vergleich zu aliphatischen Produkten hinweist. In mehreren Fällen wurde die katalytische Aktivität der IF nach mehrmaligem Recyceln untersucht und nachgewiesen, dass sie für die meisten IF nur wenig abnimmt.

In den meisten Literaturstellen wurde erwähnt, dass die untersuchten IF üblicherweise nichtmischbar mit Estern und mischbar mit Wasser waren. Die leichte Phasentrennung der IF von der Produktphase (Esterphase) war eine Konsequenz davon. Durch diese Nichtmischbarkeit wurde ein Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt, was als Ursache für die in einigen Fällen besseren Ergebnissen erwähnt wurde.

In seltenen Fällen war die IF mischbar mit dem gebildeten Ester (und wahrscheinlich nichtmischbar mit H₂O). So beobachteten Ganeshpure et al.^{87, 88} keine zweite Phase bei einigen Versuchen. Diese Fälle scheinen schwieriger zu sein, da wahrscheinlich nur in seltensten Fällen oder nur nach Wasserzugabe eine Phasentrennung zu erreichen ist.

Wenn überhaupt Zusammenhang zwischen Phasengleichgewicht und Umsatz betrachtet wurde, wurde hauptsächlich nur die Löslichkeit vom Ester und Wasser in der IP erwähnt. Die Löslichkeit der Edukte wurde, mit wenigen Ausnahmen⁸⁸, nicht untersucht und diskutiert, oder es wurde vereinfachend gesagt, dass keine Edukte in der oberen/unteren Phase enthalten waren. Das Phasenverhalten der untersuchten Systeme ist somit meistens nicht ausreichend bekannt.

Die erreichten guten/besseren Ergebnisse bezüglich Katalysatoraktivität und/oder (Gleichgewichts-) Umsätze wurden einerseits mit chemischen Ursachen erklärt (Azidität, Solvation⁸⁸ von H₂O, Beeinflussung des Reaktionsmechanismus^{77, 79, 86} durch die IF, Unterdrückung von Nebenreaktionen^{65, 79} usw.), auf der anderen Seite mit physikalischen Gründen (LLE - Phasengleichgewicht^{65, 70, 83-85}: Löslichkeit des Esters oder der Edukte in der IF, die die Rückreaktion minimieren; Viskosität der IF⁸⁵). Nur in wenigen Quellen^{77, 79, 86} gingen die Autoren über Vermutungen hinaus und untersuchten/diskutierten den Mechanismus ausführlicher. Die Art, wie die meisten Versuche durchgeführt wurden (zweiphasig), erlaubte nicht immer die physikalischen und chemischen Ursachen zu trennen. Als Beispiel sei hier die Arbeit von Ganeshpure et al.⁸⁸ erwähnt: Die Autoren vermuteten, dass das Kation durch Beeinflussung der Solvation (chemische Ursache) die Reaktion beeinflusst, und bewiesen das mit den sinkenden Umsätzen bei größeren Kationen (alles Zweiphasenreaktionen! Effekt des LLE hier möglich). Bei genauerem Hinschauen findet man aber ein Kontrabeispiel: (in Tabelle 2, Eintrag 3 und 5 im genannten Artikel) im Fall, wo die Reaktionen einphasig verliefen (kein Einfluss des LLE-Phasengleichgewichts!), erreichte man mit zwei unterschiedlich großen Kationen gleiche Umsätze (70%), dies spricht eher gegen die chemischen Ursachen. Leider sind die vorhandenen Daten nicht ausreichend, um zu beurteilen ob das nur ein Zufall ist.

In einigen Fällen wurden zwar hohe (Gleichgewichts-)Umsätze mit IF (über 90-95%) berichtet aber wurden nicht mit anderen Ergebnissen (ohne IF) verglichen, oder es wurde nicht die eventuelle Umsatzverschiebung durch die IF besprochen. In solchen Fällen ist gar nicht klar, ob das Gleichgewicht verschoben wurde und die IF einen Vorteil brachten. Die entsprechenden Daten muss man in der Literatur finden, was für exotischere Fälle (neopentanol mit Essigsäure^{65, 77}) nicht immer leicht oder überhaupt nicht möglich ist. In einigen Fällen scheint es so, als wäre der Gleichgewichtsumsatz gar nicht verschoben, da die Reaktionen sowieso eine hohe Gleichgewichtskonstante (und Umsatz) haben oder die Edukte im Verhältnis 1:2 oder ähnlich eingesetzt wurden⁸⁹.

Einige Beschreibungen sind nicht ausführlich genug. In Fällen, wo sehr kleine Mengen (3-5g) an Edukten und IF in einem Kolben mit *Rückflusskühler* gerührt wurden, ist nicht klar ob das Dampf-Flüssig Gleichgewicht die Reaktion beeinflusst hat (z.B. hohe Mengen an Ester in der Dampfphase oder als Kondensat im Rückflusskühler). Die Reinheit der eingesetzten IF (Gehalt an H_2SO_4 oder andere Säuren durch die Herstellung) wird kaum besprochen.

Die Veresterungen von Alkoholen mit Säuren stellen als Reaktion meistens keine große Herausforderung dar. Sie benötigen in der Regel keine speziellen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur), preisgünstige homogene (Säuren) und heterogene (Harze) Katalysatoren sind einsetzbar. Die im Kapitel 1.2 zitierten Veresterungsverfahren kommen meistens ohne zusätzliche Lösungsmittel/Reaktionsmedien aus. Auch sind keine hohen Energiemengen zuzuführen, da diese Veresterungen meistens moderate Wärmeeffekte aufweisen. Die hohen Kosten und Aufwand werden durch die Nachbehandlung, die Trennung der Produkte/Edukte/Katalysatoren durch Rektifikation u.a., verursacht. Die Zugabe von IF erhöht den Aufwand (da mehr Stoffe getrennt werden müssen) und ist nur sinnvoll, wenn dies durch zusätzliche Effekte wie bessere Katalysatortrennung, bessere Separation von Edukten/Produkten (z.B. durch Phasenzерfall), deutlich höhere Reaktionsumsätze u.a. kompensiert wird. Wie in der Literatur gezeigt wurde, haben viele IF das Potential dies zu tun. Ob aber der Einsatz einer IF, auch wenn z.B. der Katalysator leichter separiert wird, ökonomisch ist, ist nicht so offensichtlich und hängt von Faktoren wie VLE-, LLE-Phasengleichgewicht, Preis und Eigenschaften der IF, Katalysatoraktivität, u.a. ab. Obwohl die Zahl der Artikel über Veresterungen in IF gestiegen ist, fehlen hier die Daten, um dies abzuschätzen. Es fehlt oft der Vergleich mit konventionellen Katalysatoren (homogen, ob bessere Aktivität oder Umsatzverschiebung). In Fällen, wo die Umsätze nicht so hoch sind oder die Edukte nicht 1:1 genommen wurden, sind nach Reaktionsablauf signifikante Mengen an Edukten vorhanden und sie müssen (von den Produkten und von der IF) aufwändig getrennt werden. Die (LLE-)Phasengleichgewichte wurden leider meistens nicht beschrieben oder nur vereinfacht dargestellt (Edukte „nur“ in der oberen Phase/unteren Phase, Ester und IF „nichtmischbar“). Aus der Literatur kann man kaum Nutzbringendes über den praktischen Einsatz der IF in einem realen Prozess ableiten.

2. Experimentelle Ergebnisse

2.1. Auswahl der Systeme, Vorversuche

2.1.1. Die Modellreaktion

Aus Gründen der einfachen Analytik eines Modellsystems und der Erfahrung⁹² am Lehrstuhl wurden Veresterungsreaktionen ausgewählt. Sie sind von hoher technischer Relevanz und werden üblicherweise mittels Reaktivdestillation durchgeführt, mit dem Nachteil der thermischen Belastung der Produkte und dem Auftreten von Azeotropen. Die Analytik kann bei Veresterungen besonders einfach sein. Z.B. bei (homogenen) Kinetik-Messungen kann man im Prinzip nur den Wassergehalt bestimmen, die anderen Konzentrationen ergeben sich durch Bilanzieren.

Das Augenmerk in dieser Arbeit lag auf Veresterungen von Essigsäure mit Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol zu den entsprechenden Azetaten, insbesondere die erste Reaktion wurde hier intensiv untersucht.

Veresterungen sind gleichgewichtslimitiert, aus diesem Grund müssen bei den konventionellen Prozessen Produkt(e) aus dem System entfernt werden, um das Gleichgewicht zu verschieben. Da es sich dabei um Mehrstoffgemische handelt, ist die Trennung aufwändig. Häufig werden destillative Trennschritte für die Produktaufarbeitung benötigt. Klassische Destillationen sind, wie bekannt, sehr energieintensiv und eine Alternative dazu ist die Reaktivdestillation, wobei Reaktion und Trennung in einem Apparat kombiniert werden. Dabei werden die Rückreaktion verhindert und Umsätze erhöht und die Energiekosten generell gesenkt. Die Methode kann aber auch einige Nachteile aufweisen. So kann z.B. das Vorhandensein von mehreren Azeotropen (typisch bei Veresterungen: das System Ethanol+Essigsäure+Ethylacetat+Wasser hat 3 binäre und ein ternäres Azeotrop) die Aufarbeitung komplizierter machen. Da hier die Parameter Temperatur und Druck miteinander gekoppelt sind, sind die Betriebsbedingungen in der Kolonne durch das Dampf-Flüssiggleichgewicht bestimmt. Die Herstellung von z.B. Hexylacetat (Siedepunkt 169°C) muss deshalb entweder bei höheren Temperaturen erfolgen (Zersetzung) oder unter Vakuum (höhere Kosten).

2.1.2. Die ionischen Flüssigkeiten

Aufgrund der immer noch hohen Preise der meisten ionischen Flüssigkeiten (ca. 300-500€/kg) und der in der Regel niedrigen Reinheiten (oft nur 95%), sowie der (relativ) begrenzten Zahl der kommerziell erhältlichen Produkte (zum Zeitpunkt des Beginns dieser Arbeit), gestaltete sich die Auswahl von ionischen Flüssigkeiten relativ schwierig.

Die meisten der in der Literatur beschriebenen IF, die als Katalysator oder Reaktionsmedium für Veresterungen verwendet wurden, waren entweder Brønsted- oder Lewis-Säuren, meistens mit einem sauren Anion wie z.B. HSO_4^- oder H_2PO_4^- . Nur selten wurden IF untersucht, die ausschließlich als Lösungsmittel agierten (z.B. $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]/[\text{BF}_4]$) und in diesen Fällen wurden zusätzlich Säuren, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure, als Katalysator benutzt. In einigen Fällen waren die verwendeten ionischen Flüssigkeiten zum ersten Mal überhaupt synthetisiert^{67, 71, 73} und beschrieben worden und werden im Prinzip immer noch nicht kommerziell angeboten.

Einer der Synthesewege zur Herstellung von IF ist die Neutralisation von organischen Basen (Aminen) mit Säuren (ein Beispiel ist die $[\text{HMIM}][\text{Cl}]$ der Fa. BASF, die im bekannten

BASIL™-Verfahren der Firma Anwendung findet). Obwohl die auf diese Weise hergestellten IF den Nachteil haben, dass sie durch starke Basen (z.B. NaOH) zersetzt werden (da die organischen Amine in der Regel schwache Basen sind), können sie leicht und billig hergestellt werden. Salze von Trioktylamin (TOA) mit z.B. H₂SO₄ sind bekannt aus der Extraktionspraxis⁹³, deshalb wurden zuerst solche in Betracht gezogen. Durch Neutralisation wurden Salze von TOA mit H₂SO₄ bzw. HCl hergestellt. Aber es zeigte sich, dass sie löslich in Ester sind und dass keine zweite Phase bei einer Veresterung erzeugt wird. Deshalb wurden sie als ungeeignet für weitere Versuche eingestuft.

Andere, leicht zu synthetisierende IF auf Basis von Cholinchlorid, sind von Abbott et al.^{94, 95} beschrieben. Das Produkt aus Cholinchlorid und ZnCl₂ ist zudem eine Lewis-Säure und somit geeignet als Katalysator für die Modellreaktion. Leider wurde nach der Herstellung festgestellt, dass dieses Salz *extrem* viskos bei Raumtemperatur und ungeeignet zum Experimentieren ist.

Als vielversprechende Alternative wurden Salze von 1-Methylimidazol (MIM) betrachtet, da die meisten bekannten ionischen Flüssigkeiten ja Derivate von MIM sind. Am interessantesten erwies sich [HMIM][HSO₄], das durch den sauren Anion auch als Katalysator für Veresterungen geeignet sein kann. Dieses organische Salz wird kommerziell von der BASF angeboten. Es hat eine Schmelztemperatur von 39°C, kann aber (wie viele andere IF) unter dem Schmelzpunkt als unterkühlte Flüssigkeit existieren.

Für die ersten Versuche wurden kleine Mengen dieser IF durch Neutralisation von stöchiometrischen Mengen MIM (≥99%) und H₂SO₄ (p.A.) in Wasser hergestellt. Da die Reaktion stark exotherm ist, war es notwendig mit Eis zu kühlen. Das so erhaltene Gemisch wurde dann mehrere Tage unter Vakuum behandelt, um Wasser und eventuell vorhandene flüchtige Verunreinigungen zu entfernen. Auf ähnliche Weise wurden auch IF mit HCl und HNO₃ hergestellt. Das letztere Produkt war nach Entfernen des Wassers fest bei Raumtemperatur, das Chloridsalz flüssig. (Herstellerdaten aber zeigten, dass [HMIM][Cl] einen Schmelzpunkt von etwa 75 °C hat, nach tagelangem Trocknen im Exikator hatten sich Kristalle gebildet, die an der Luft gelassen, schnell Feuchte aufnehmen und sich verflüssigen). Als geeignet für systematische Untersuchungen haben sich weiter die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HSO₄] und [BMIM][HSO₄] erwiesen. Zusammen mit [HMIM][HSO₄] bilden sie eine homologe Reihe mit unterschiedlicher Alkylkettenlänge am Kation, somit ist es möglich, aus den experimentellen Daten Schlüsse über den Einfluss des Kations zu ziehen. Wegen der obengenannten Gründe wurden für die Versuche hauptsächlich die Hydrogensulfat-Salze verwendet. Ein weiterer Grund für die Auswahl dieser ionischen Flüssigkeiten war die Tatsache, dass diese IF, im Unterschied zu anderen, auch kommerziell erhältlich waren (zu Beginn dieser Untersuchungen nur von BASF, später auch von anderen Firmen).

Die von der Fa. BASF erhaltenen ionischen Flüssigkeiten hatten eine Reinheit von 95% und mussten weiter gereinigt werden. Einige der Versuche wurden aber mit ionischen Fluiden in technischer Qualität durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass sich die Masse der IF bei Trocknen unter Vakuum bei ca. 75 °C auch nach Tagen nicht oder kaum ändert. Das bedeutet, dass die Verunreinigungen wenig flüchtig sind (1-Methylimidazol, H₂SO₄, andere IF z.B. [RMIM][Cl]). Die IF wurden deshalb mit Ethylacetat gewaschen, auf diese Weise können aber bekanntlich nur nichtpolare Verbindungen extrahiert werden. Die Umkristallisation scheiterte an der Tatsache, dass diese IF schwer aus Lösung kristallisierten (obwohl alle Schmelzpunkte über 25 °C haben). Die letztendlich verwendete Methode zur Reinigung der IF ist ausführlich in ⁹⁶ beschrieben (s. Anhang Kapitel 1). Es wurde festgestellt, dass das Gehalt der im ¹H NMR Spektrum sichtbaren organischen Verunreinigungen generell sinkt. Das Cl⁻ – Gehalt (IC) ist auch in einigen Fällen gesunken.

Um nachzuweisen, dass tatsächlich der IF-Gehalt höher ist bzw. der Gehalt an Verunreinigungen niedriger ist, wurden die Proben mit ¹H-NMR analysiert. Diese Methode wird oft in der Literatur über IF erwähnt und war für uns zugänglich. Für die Auswahl des

Lösungsmittels, der $^1\text{H-NMR}$ -Parameter/Einstellungen und die Konsultationen bedanken wir uns bei Herr Dr. H. Kelm vom Fachbereich Chemie an der TU Kaiserslautern.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wird hauptsächlich zur Aufklärung chemischer Strukturen verwendet. Sie kann aber auch für quantitative Untersuchungen angewendet werden. Nützlich dabei ist die Tatsache, dass die Fläche der Peaks im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum direkt proportional der Zahl der ^1H -Atome ist, die sie verursachen. Wenn die Fläche der Peaks bekannt ist, sowie die Zahl der die Peaks verursachenden Kerne, kann man das molare Verhältnis zweier Verbindungen in einer Probe bestimmen. Darauf beruht die Methode zur Bestimmung der Reinheit⁹⁷: Zur Probe mit IF wurde eine bekannte Menge an Standard dazugegeben, in unserem Falle war das Ethanol. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Methanol (D4) verwendet. Aus dem durch die $^1\text{H-NMR}$ -Messung erhaltenen Verhältnis von IF zu Ethanol und der Menge an Ethanol wurde dann die Masse der ionischen Flüssigkeit in der Probe berechnet. Bei unseren IF waren nur die Protonen am Kation im Spektrum sichtbar (S. Bild 2.1). Die meisten Spektren wurden mit dem Programm MestRe-C 2.3 (freie Version) bearbeitet und integriert.

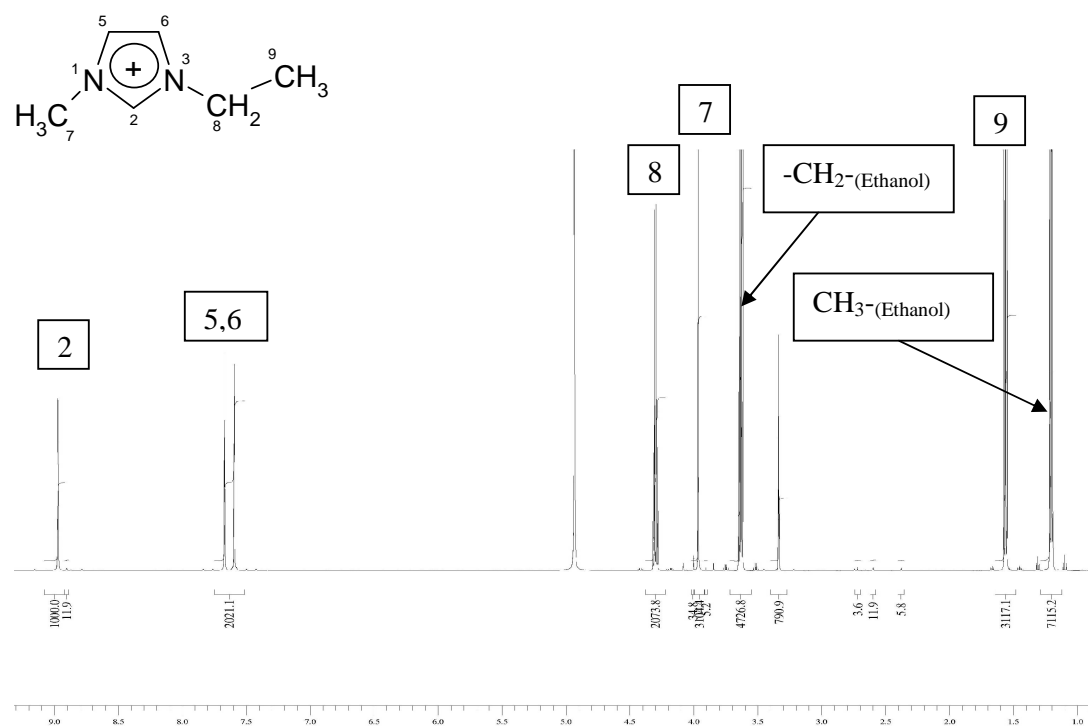


Bild 2.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ (98% von SolventInnovation/Merck) mit Ethanol als Standard

Die Aussagen über die Genauigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in der Literatur waren nicht eindeutig. Während einige Autoren Fehlern von ca. 0,4-1% Prozent bei der Analyse der Proben berichten^{98,98, 99} und die Methode sogar als Referenzverfahren in der analytischen Chemie untersucht wurde⁹⁷ sprechen andere Quellen^a von deutlich größeren Fehlern, z.B. 5 bis 10%.

^aPersönliche Mitteilung Dr. H. Kelm

2.1.3. Vorversuche

Die Literaturwerte der Gleichgewichtskonstante für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure variieren signifikant mit dem verwendeten Katalysator^{64, 100}. Dafür sind wahrscheinlich unter anderem auch Effekte wie das Quellen von Ionenaustauscherharz-Katalysatoren¹⁰¹ (Edukte im Harz nicht im gleichen Verhältnis wie in der Lösung) oder Binden von H₂O (Hydrate wie H₂SO₄·xH₂O oder HCl·2H₂O) verantwortlich. Blanchard und Brennecke¹⁰² und Jiang et al.⁷⁰ geben einen Gleichgewichtsumsatz von 63% für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure an, während Kirk und Othmer⁴³ das Gleichgewicht mit 66% angeben. Im Paper von Tang et al.⁶⁰ findet sich folgende Gleichung für die Gleichgewichtskonstante K_C (definiert mit den Konzentrationen C_i in mol/m³, T in K):

$$K_C = 7,558 - 0,012 \cdot T \quad 2.1$$

Laut der Definition von K_X und K_C gilt für diese Reaktion:

$$K_X = \frac{x_{EA} \cdot x_{H_2O}}{x_{ET} \cdot x_{ES}} = K_C = \frac{C_{EA} \cdot C_{H_2O}}{C_{ET} \cdot C_{ES}} \quad 2.2$$

Der Reaktionsumsatz (hier bezogen auf Essigsäure) U_{ES} ist definiert als:

$$U_{ES} = \frac{x_{ES}^0 - x_{ES}}{x_{ES}^0} = \frac{x_{EA}}{x_{ES}^0} \text{ usw.} \quad 2.3$$

Mit den Anfangsmolanteilen $x_{ES}^0 = x_{ET}^0 = 0,5$ ($x_{EA}^0 = x_{H_2O}^0 = 0$) ergibt sich der Umsatz

$$U_{1,2} = \frac{2K \pm \sqrt{4K^2 - 4(K-1)K}}{2(K-1)} \quad 2.4$$

Unter diesen Annahmen ist der Gleichgewichtsumsatz in Abhängigkeit von K_X in Bild 2.2 aufgetragen. Bei 60 °C (333 K) ergibt sich aus den Daten von Tang et. al ein Wert für K_C von 3,56, der einem Umsatz von 65,4% entspricht (Edukte 1:1). Bei einem Wert der Gleichgewichtskonstante von 4 (Kirbaslar et al.⁵⁸, $4 \pm 0,2$ konstant in einem breiten Bereich; Jones and Lapworth⁶⁴ $K = 4$ bis 8, Variation von K mit der Menge an HCl da sich HCl·2H₂O bildet) ist der berechnete Umsatz dann 66,7%. Trimble und Richardson¹⁰⁰ berichten Werte von K von 3.45 (65%), bis 13, variierend mit dem Gehalt an HClO₄. Zhang et al.⁷² zitieren einen Umsatz von 64% und Turner und Gubbins¹⁰³ 66-68%.

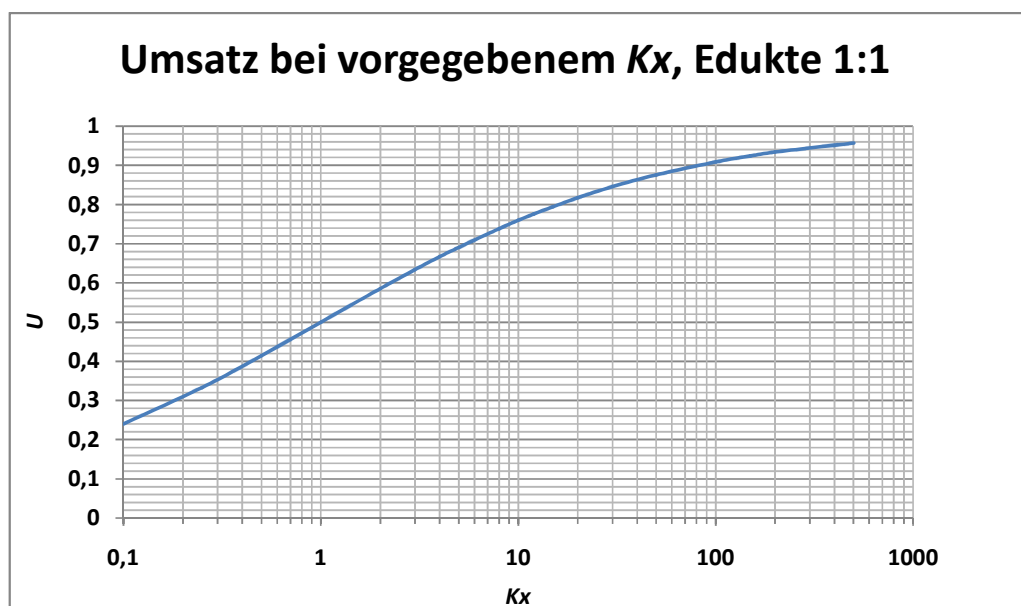


Bild 2.2 Reaktionsumsatz bei vorgegebenem K_x (molares Verhältnis der Edukte 1:1)

Weitere mögliche Komplikationen bestehen an der Bildung von Ether + H_2O und der von Leyes und Othmer¹⁰⁴, Dhauka, Malshe und Chandalia¹⁰⁵ beschriebenen Bildung von Alkylschwefelsäure + H_2O :



Auch bei der Veresterung von z.B. 1-Butanol mit Essigsäure sind ähnliche Unstimmigkeiten zu finden. Während Reid, Peterson und Way⁴⁷ einen Wert von $K_x=4,24$ bei 155 °C berichten, berechneten Leyes und Othmer¹⁰⁴ $K_x = 2,35$ bei 100 °C und niedrigen Katalysatorkonzentrationen (<0,2 wt%), obwohl (da die Wärmetönung der Reaktion sehr gering ist) K_x eigentlich bei diesen Reaktionen nur wenig von der Temperatur abhängen sollte.

Um zu klären ob bei den Versuchen mit IF (zweiphasig) tatsächlich eine Umsatzverschiebung erreicht wird, wurden eigene Gleichgewichtsversuche durchgeführt. Um den Einfluss äußerer Parameter auszuschließen wurde unter gleichen Versuchsbedingungen, mit der gleichen Apparatur und nach Möglichkeit mit den gleichen Chemikalien (KF-Titrant, NaOH) wie bei den Versuchen mit IF (zweiphasig) gearbeitet.

Versuche mit EMIM

Um zu untersuchen, ob tatsächlich eine Umsatzverschiebung durch den Einsatz der IF EMIM stattfindet, und die Ergebnisse nicht nur auf den experimentellen Fehler zurückzuführen sind, wurden Gleichgewichtsversuche durchgeführt. Dabei wurde einem Gemisch von Ethanol und Essigsäure (1:1) Katalysator zugegeben und gewartet, bis sich das Gleichgewicht einstellt (60 °C, s. Bild 2.3). Dabei wurden H_2O mit Karl Fischer Titration und Essigsäure durch Titration mit 0,1M NaOH analysiert.

Bei den Versuchen mit EMIM (ca. 4 Massenprozent des Reaktionsgemisches) als Katalysator wurde festgestellt, dass der Essigsäureumsatz nicht mit dem H_2O -Gehalt korreliert. Nach 7-8 Tagen bei 60 °C unterscheiden sich die berechneten Umsätze: 64% berechnet aus dem ES-Gehalt bzw. 70-71% berechnet aus dem H_2O -Gehalt des Reaktionsgemisches. Die Erklärung dafür sind wahrscheinlich Nebenreaktionen wie die Bildung von Alkylsulfat-Anion und

Wasser. Deshalb ist die Verwendung des Wassergehalts zur Berechnung des Reaktionsumsatzes, besonders nach längerer Reaktionszeit, problematisch.

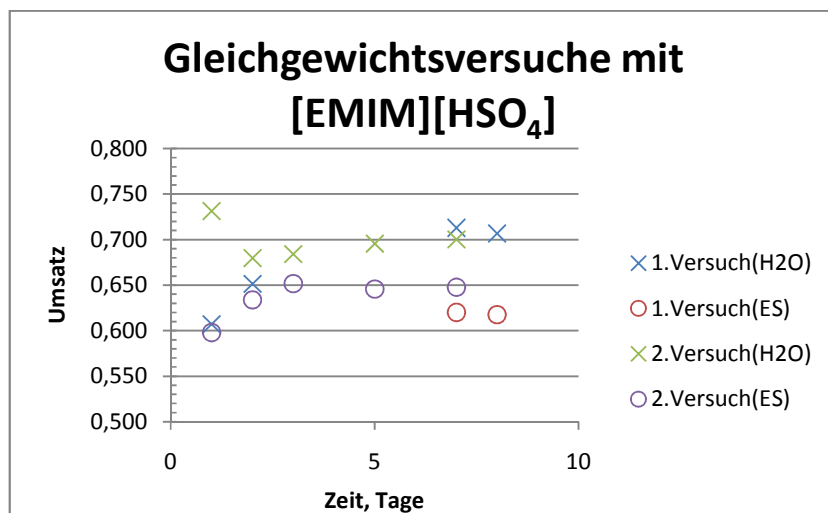


Bild 2.3 Gleichgewichtsumsatz für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure. Als Katalysator dient 4% [EMIM][HSO₄]

Versuche mit Schwefelsäure:

Bei den Gleichgewichtsversuchen mit Schwefelsäure als Katalysator (Bild 2.4) wurden Umsätze zwischen 65 und 66% (berechnet aus der Konzentration der Essigsäure) und zwischen 68 und 70% (berechnet aus dem gebildeten Wasser). Obwohl die Katalysatorkonzentration absichtlich niedrig gewählt wurde (etwa 0,5 Massenprozent), um die in der Literatur beschriebene Bildung von Alkylschwefelsäure und Wasser in Grenzen zu halten (und andere Effekte wie Wasserbindung durch H₂SO₄ oder Veretherung), ist der Umsatz berechnet aus der Wasseranalytik etwas höher als der Stöchiometrie zufolge mit Essigsäure. Auch hier wird ein Trend einer leichten Steigerung der Wasserkonzentration mit der Zeit beobachtet. Die Werte, berechnet aus der Essigsäurekonzentration, stimmen mit den Daten aus Groggings⁴⁷ oder Kirk und Othmer⁴³ überein und sollten bevorzugt zum Vergleich mit weiteren Experimenten verwendet werden. Als Vergleichswert wird somit 67% Reaktionsumsatz bei stöchiometrischem Einsatz der Edukte Ethanol und Essigsäure angenommen.

2.1. Ternäre Gleichgewichte

In keiner der eingangs zitierten Literaturquellen wurde besprochen, wie die ionischen Flüssigkeiten ausgewählt wurden/werden können, um einen hohen Umsatz zu erzielen. Es war zu vermuten, dass neben den katalytischen Eigenschaften auch das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht eine entscheidende Rolle spielt (s. Kapitel 1.3). Leider ist wenig über das Phasenverhalten von den in der Literatur untersuchten Systemen bekannt. Die Autoren berichten in den meisten Fällen nur, dass Ester und IF nicht mischbar waren, und dass nach Ablauf der Reaktion das Wasser in der ionischen Phase vorliegt. Auch ist bekannt, dass das Ausgangsgemisch aus Reaktanten und IF homogen war und erst später sich eine zweite Phase gebildet hat.

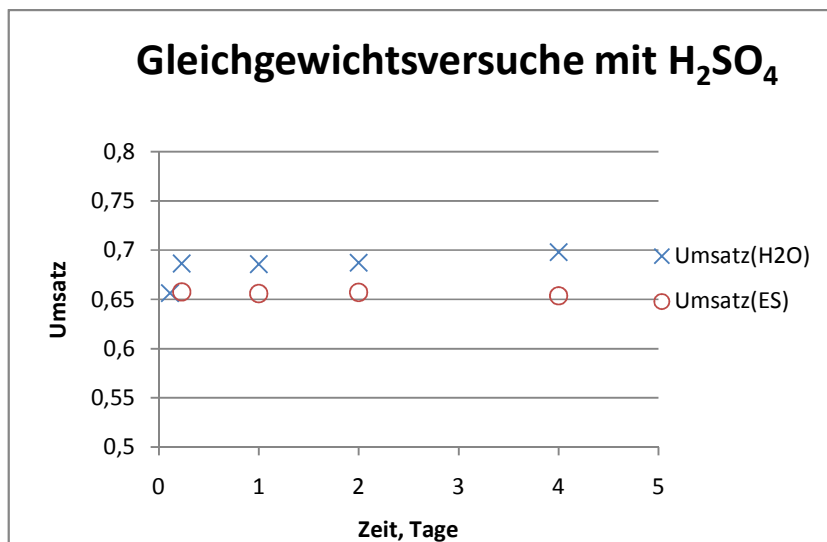


Bild 2.4 Gleichgewichtsumsatz für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure. Als Katalysator dient 0,5% Schwefelsäure

Es ist klar, dass in solchen Fällen die Nichtmischbarkeit eines der Produkte (oder beider Produkte) mit der ionischen Phase und die gute Löslichkeit der Edukte in der Katalysatorphase (IF) Voraussetzung für eine Umsatzverschiebung ist. Leider sind die publizierten Ergebnisse nicht sehr umfangreich und reichen für eine systematische Entwicklung von Reaktivextraktionsprozessen nicht aus. Zum einen ist es nicht klar, nach welchen Kriterien die Autoren die IF und die Reaktionen ausgewählt haben, zum anderen mangelt es an systematischen Untersuchungen der Phasengleichgewichte von Systemen mit IF und Edukten/Produkten dieser Reaktionen.

Daten über die flüssig-flüssig Gleichgewichte sind essentiell, wenn man einen Reaktivextraktionsprozess entwickeln will. Neben den Gleichgewichten an sich sind insbesondere bei den IF, wo umfangreiche Datensammlungen fehlen, Daten über die generellen „Trends“ notwendig. Ein Beispiel wäre der Einfluss von Parametern, wie die Alkylkettenlänge am Kation auf die Phasengleichgewichte. Auch, obwohl es schon systematische Untersuchungen der Phasengleichgewichte für binäre oder ternäre Systeme gibt, findet man in der Literatur keine LLE-Daten über Systeme mit IF mit HSO_4^- -Anion. Aus den gewonnenen experimentellen Daten soll es möglich sein, Phasengleichgewichte für ähnliche aber noch nicht untersuchte IF/Reaktionen abzuschätzen. Auf diese Weise soll z.B. die Auswahl einer geeigneten IF für eine neue, im industriellen Umfeld interessante Reaktion erleichtert werden.

Es wurden ternäre Phasengleichgewichte, die das heterogene binäre System Ethylacetat+IF enthalten, gemessen (Ethylacetat + IF + Ethanol oder Essigsäure bei 40 °C). Die Systeme mit Wasser sind entweder homogen oder reaktiv (Rückreaktion des Esters mit Wasser möglich) und wurden hier nicht weiter betrachtet. Aus Reaktionsversuchen ist aber bekannt, dass sich Wasser viel besser in der ionischen Phase löst, was das Potential zur Umsatzverschiebung mit sich bringt. Es ist notwendig, die Verteilung der Edukte zwischen Ester und IF zu untersuchen.

Das Analysieren von Mischungen mit IF mit konventionellen Methoden wie GC ist schwierig, da die ionischen Flüssigkeiten bekanntlich einen sehr niedrigen Dampfdruck haben. Deshalb können sie nicht im Inlet-System des GC verdampft werden und verbleiben

dort. Eine Möglichkeit die Probleme umzugehen ist es die IF vor dem Messen zu entfernen, wie Meindersma et al.^{26, 27} berichten. Dort wurde eine Vorsäule verwendet um die IF von den flüchtigen Komponenten zu trennen, die letzteren wurden dann durch normale GC analysiert. Ein großer Teil der publizierten Daten über ternäre LLE mit IF (zu der Zeit als diese Arbeit begann) war mit Hilfe sogenannter „Property-Methoden“ gewonnen worden. Darauf hatte sich die Gruppe um Trevor Letcher¹⁰⁶⁻¹¹² (Südafrika) spezialisiert. Das Gemeinsame der genannten Methoden ist, dass eine leicht messbare physikalische Eigenschaft, meistens Dichte oder Brechungsindex, entlang der Binodalkurve bestimmt wird. Es werden dann Kalibrationspolynome aufgestellt, die die Abhängigkeit der Zusammensetzung (entlang der Binodalkurve) von dieser Eigenschaft beschreiben. Diese Polynome dienen dann der Berechnung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen und der Bestimmung der Konoden. Solche Methoden waren besonders vor dem zweiten Weltkrieg verbreitet und wurden damals sogar zur Bestimmung von Systemen aus flüchtigen Komponenten verwendet Beispiel: Ethanol+Glycerol+Benzen 25 °C (McDonald 1940), gemessen: Viskosität¹¹³; Isopropanol+Cyclohexen+Wasser u.a. (Washburn 1940), gemessen: Brechungsindex¹¹⁴. Bei diesen Methoden wird eher Wert auf der schnelleren Gewinnung von experimentellen Daten und nicht auf der hohen Genauigkeit gelegt. Diese Methoden gelten für binäre oder ternäre Systeme, bei komplexeren Systemen werden sie aber unbrauchbar. Eine Voraussetzung ist auch, dass sich die physikalische Eigenschaft ausreichend mit der Konzentration der Stoffe ändert.

Andere Methoden, die Anwendung für ternäre flüssig-flüssig Gleichgewichte mit IF fanden, basieren auf NMR-Messungen^{98, 99}. Arce et al. wiesen nach, dass mit ihrer Methode eine Genauigkeit von ca. 0,004 mol/mol erreichbar ist.⁹⁸ Da an der TU Kaiserslautern nur wenige NMR Geräte vorhanden waren (Fachbereich Chemie), war es uns nicht möglich, diese Methode für umfangreiche Messungen anzuwenden.

In den letzten Jahren erschienen Veröffentlichungen, die über den Einsatz der GC zur Bestimmung der flüchtigen Komponenten in der ionische Phase berichten. Da die IF als nichtflüchtige Komponente im Einlassdes Gaschromatographen bleibt und sich ansammelt, wird dieses einfach öfters gewechselt.

Theoretisch sind verschiedene gängige analytische Methoden (HPLC mit entsprechendem Detektor, IC u.a.) geeignet um IF zu vermessen. Die IC Systeme erfordern aber sehr verdünnte Proben (in der Größenordnung von einigen mmol/l) und sind nach oben durch Nichtlinearitäten begrenzt. Wenn sich die Konzentration der IF entlang der Binodalkurve stark ändert (z.B. von 0 bis 50 Massenprozent) ergibt sich ein sehr hoher Aufwand für das Abschätzen der ungefähren Konzentration und das (zig)tausendfache Verdünnen der Proben. Dadurch sinkt auch die Genauigkeit.

Für unsere Zwecke waren die „Property Methoden“ zugänglich und gut geeignet. Die am besten messbare Eigenschaft war die Dichte, zumal sie sich auch sehr stark mit dem Gehalt an IF ändert. Viskositäten sind deutlich schwieriger und langwieriger zu messen und Brechungsindizes waren durch die hohe Flüchtigkeit von Ethylacetat bei 40 °C nur sehr ungenau mit der vorhandenen Apparatur zu messen. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden kurz beschrieben, und Details besprochen, die nicht in Kapitel 1 im Anhang zu finden sind.

Property-Methode

Die Binodalkurve (BK) wurde mittels der sogenannten „Trübungstitation“ („cloud point“ method) bestimmt. Dabei wird tropfenweise eine der Komponenten zu einem homogenen Gemisch der beiden anderen Komponenten zugegeben bis es zweiphasig wird. Je kleiner die letzte Zugabe und je näher der Startpunkt an der Binodalkurve liegt, desto genauere

Ergebnisse erhält man. Die Zusammensetzung der Proben auf der BK wurde aus den Massen der drei Komponenten berechnet.

$$w_i = \frac{m_i}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{m_i}{m_{gesamt}} \quad 2.5$$

Der absolute Fehler dw_i bei der Bestimmung der Massenanteile der Proben hängt hauptsächlich von der Masse des letzten zugegebenen Tropfens dm_{LT} , der Genauigkeit der Waage dm_w und den Verlusten durch Verdampfen dm_v ab:

$$dw_i = \frac{dm_{LT} + dm_w + dm_v}{m_{gesamt}} \quad 2.6$$

Die Masse des „letzten Tropfens“ war meistens kleiner als 0,030 bis 0.040 g wobei bei der Berechnung der Massenanteile die Hälfte genommen wird um den Fehler zu minimieren. Die Genauigkeit bei der Einwaage ist ca. 0,0001 g, hier wird zur Sicherheit ein zehn Mal größerer Wert angenommen um z.B. zu berücksichtigen, dass mehrere Tropfen zugegeben wurden bis die Binodalkurve (BK) erreicht wurde. Verluste durch Verdampfen werden wie folgt geschätzt: Es wird angenommen, dass im Probenfläschchen (20ml) ca. 5 ml Dämpfe enthalten sind. Die maximale Masse bei vollständiger Verdampfung ist (als Beispiel: Ethylacetat):

$$dm_v = M \cdot \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = 88,11 \cdot \frac{101325 \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 313} = 0,0171 \text{ g} \quad 2.7$$

Zu berücksichtigen ist, dass unter den gegebenen Bedingungen keine vollständige Verdampfung erfolgt und sich maximal der Sättigungsdampfdruck einstellt, was den Fehler kleiner werden lässt. Deshalb wird angenommen, dass dieser berechnete Wert auch die Verluste durch Diffusion deckt, die nicht ermittelt wurden. Die Gesamtmasse der Proben war größer als 8 bis 10 g. Der Fehler ist somit:

$$dw_i = \frac{0,5 \cdot 0,040 + 0,001 + 0,0171}{8} = 0,0048 \frac{\text{g}}{\text{g}} \quad 2.8$$

Es kann also angenommen werden, dass die absoluten Fehler dw_i bei der Bestimmung der Massenanteile für die Binodalkurve kleiner sind als 0,5 Massenprozent. Dies ist eine obere Grenze für den Fehler, da es auch Proben mit einer Masse von z.B. 14 g gab, der „letzte Tropfen“ war auch oft kleiner als der hier angenommene Wert. Typisch für die angewendete Methode ist, dass z.B. der absolute Fehler entlang der Binodalkurve relativ konstant ist (bei gleicher Probenmasse und gleichem „letzten Tropfen“). Der relative Fehler für niedrige Werte von w kann deshalb deutlich höher sein als mit anderen Methoden. Um dieses Problem zu vermindern wurden bei Proben mit niedrigeren Gehalten einer der Komponenten (insbesondere Proben mit hohem Estergehalt bzw. sehr niedrigem Gehalt der IF unter 1 Massenprozent) die Massen der Proben nach Möglichkeit in der Größenordnung von 40-50g gewählt.

Die experimentell gemessenen Dichten wurden über die Zusammensetzung der Probe aufgetragen und mit einem Polynom korreliert. Um die Konoden zu bestimmen wurden Proben mitten im Zweiphasengebiet liegend vorbereitet. Deren Zusammensetzungen wurden nach Möglichkeit in der Mitte der (a priori geschätzten) Konode genommen, damit das Massenverhältnis der zwei Phasen nach dem Einstellen des Gleichgewichts etwa eins ist. Nach Trennung der Phasen wurden Proben genommen und die entsprechende Eigenschaft

(Dichte usw. gemessen). Mit Hilfe der Kalibrationspolynome wurde dann die Zusammensetzung der jeweiligen Phase berechnet.

Eine analytische Berechnung des Fehlers dw_i für die Konoden ist schwierig, da hier sowohl der Massenanteil w als auch die physikalische Eigenschaft r mit Fehlern behaftet sind. Der Fehler wurde geschätzt, indem Proben mit bekannter Zusammensetzung (auf der BK) vorbereitet wurden und ihre Zusammensetzung mit den Kalibrationspolynomen berechnet wurde. Die Differenzen der tatsächlichen und berechneten Massenanteile dienen dann als Schätzung des absoluten Fehlers. Sie betragen maximal ca. 1 bis 1,2 Massenprozent. Für einige der Kalibrationsgleichungen wurde auch der sogenannte „standard error of the estimate“ σ_i^{est} berechnet nach der Formel

$$\sigma_i^{est} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (w_{ij} - w_{ij}')^2}{n}} \quad 2.9$$

mit w_{ij} dem experimentellen Wert für den Massenanteil und w_{ij}' dem mit dem Kalibrationspolynom berechnete Wert. Der höhere von beiden Werten wurde dann als Schätzung für den experimentellen Fehler genommen.

Für flüssig-flüssig Gleichgewichte gibt es keine theoretische Möglichkeit die Richtigkeit der Messdaten zu überprüfen, wie z.B. die Gibbs-Duchem Gleichung für VLE. Die Messwerte für flüssig-flüssig Gleichgewichte wurden mit Hilfe von Massenbilanzen überprüft. Zu diesem Zweck wurden die Gesamtzusammensetzung des heterogenen Gemisches und die zwei Phasen im Gleichgewicht im ternären Diagramm aufgetragen. Idealerweise, wenn die Massenbilanz erfüllt ist, sollten die drei Punkte auf einer Geraden liegen.

Headspace-Methode

Bei den oben beschriebenen „Property-Methoden“ wird vorausgesetzt, dass die gemessene Eigenschaft entlang der Binodalkurve ausreichend variiert. Da sich die Dichten der IF (ca. 1,3-1,4 g/cm³) und der anderen Komponenten (ca. 0,8-1 g/cm³) deutlich unterscheiden, war das in praktisch allen Fällen für die ionische Phase gegeben. Für die Alkohol-Systeme war es typisch, dass die Dichte für die organische Phase mit steigendem Alkoholgehalt zuerst sinkt (Dichte von Ethanol ist niedriger als die Dichte von Ethylacetat) und dann wieder steigt (mit zunehmendem IF-Gehalt in der organischen Phase). D.h. die Dichte wies ein Minimum für die organische Phase auf und in der Nähe des Minimums war die Änderung der Dichte mit dem Massenanteil klein. Dies führte zu einem Versagen der Methode in der Nähe dieses Minimums wie in Kapitel 1 im Anhang beschrieben. Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die in Kapitel 2 genannte Bildung von Ethylsulfat-Ionen, sowie das Vorhandensein von Verunreinigungen. Deshalb haben wir auch eine andere Methode, Headspace-GC verwendet. Dabei wird statt der flüssigen Phase der im Gleichgewicht stehende Dampf analysiert. Auf diese Weise werden die Probleme, verbunden mit der Nichtflüchtigkeit der IF, umgangen und es kann die Analytik mit klassischen GC-Methoden erfolgen. Typische Eigenschaft der Headspace – Methode ist, dass die Dampfzusammensetzung y_i nicht gleich der Flüssigkeitszusammensetzung ist und stark vom Aktivitätskoeffizienten γ_i abhängt:

$$y_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^s / P \quad 2.10$$

Dieser ist seinerseits von den Konzentrationen der anderen Stoffe in der Probe abhängig (sog. Matrix-Effekt¹¹⁵).

In Analogie zu den „Property-Methoden“ wurden hier Proben entlang der Binodalkurve zur Kalibration herangezogen. Auf diese Weise haben die Kalibrationsproben und die zu untersuchenden Proben identische Matrix und die Matrix-Effekte werden neutralisiert. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen deutlich zu verbessern wurden nicht die Peakflächen, sondern deren Verhältnis r genommen. Mehr Details findet man im Anhang, in Kapitel 2.

Die Methode hat in allen Fällen für die organische Phase sehr gut geklappt, und wies eine sehr geringe Streuung der Messwerte auf. Für die ionische Phase (Alkohol-Systeme) gab es manchmal Probleme bei der Kalibration, wegen der höheren Streuung der Messpunkte oder der sehr komplizierten Verläufe der Kalibrationskurven, deshalb war es manchmal notwendig, die ionische Phase durch Titration mit NaOH zu analysieren und die Ergebnisse zu vergleichen. Für die Essigsäure-Systeme hat der Vergleich mit den Daten aus der Titration in der Regel übereinstimmende (im Rahmen der angenommenen Genauigkeit) Ergebnisse geliefert.

Auf der einen Seite, wenn die Probleme durch sich nur wenig ändernden Verhältnisse von Alkohol zu Ester verursacht werden, sollte das Problem durch das Hinzufügen eines internen Standards gelöst werden.

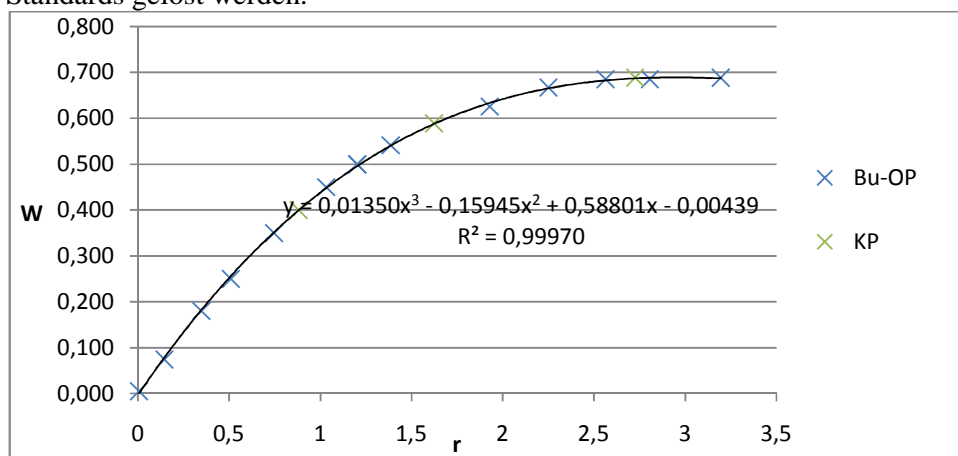


Bild 2.5 Kalibrationspolynom für den Massenanteil von Butanol in der organischen Phase des Systems 1-Butanol+1-Butylacetat+[EMIM][HSO₄] bei 50°C; KP-Kontrollpunkte

Die ausführliche Beschreibung der Versuche und der experimentellen Ergebnisse für die Dreikomponentensysteme findet man im Anhang in Kapitel 1 (Variation des Kations) und Kapitel 2 (Variation des Alkohols). Im Folgenden findet man eine Zusammenfassung der Ergebnisse und der wichtigsten Konsequenzen daraus. Alle untersuchten IF sind mischbar mit dem Alkohol und der Essigsäure und bei den Versuchsbedingungen (30 bis 50 °C) nichtmischbar mit dem Ester.

2.1.1. Variation des Kations:

Alle untersuchten IF sind kaum löslich im Ester bei niedrigem Ethanol- bzw. Essigsäuregehalt, dies bedeutet keine bzw. geringe IF-Verluste bei einem Extraktionsprozess. Der Ester ist jedoch etwas besser löslich in der ionischen Flüssigkeit als die ionische Flüssigkeit im Ester. Es fällt auch auf, dass die Größe des Zweiphasengebiets für die Ethanol- und Essigsäuresysteme (R=Ethyl) etwa gleich sind. Wenn man die Diagramme betrachtet, findet man eine klare Abhängigkeit der Phasengleichgewichte von der Art der IF. Die Größe des Zweiphasengebiets nimmt mit steigender Alkylkettenlänge am Kation ab. Die HMIM-Systeme weisen die größten Mischungslücken auf und sind am besten für einen (Reaktiv-) Extraktionsprozess geeignet. Die Mischungslücken für die EMIM-Systeme sind kleiner (Binodalpunkt bei etwa 35-40 Massenprozent Ethanol bzw. Essigsäure) und die für die

BMIM-Systeme sind am kleinsten. Die letzteren sind wenig für Extraktionsprozesse geeignet, da dort nur bei sehr niedrigen Ethanol- bzw. Essigsäuregehalten gearbeitet werden kann (max. ca. 25% Ethanol bzw. Essigsäure). Für die Verteilung der Edukte zwischen den zwei Phasen gibt es folgende Abhängigkeit: Für die HMIM-Systeme sind beide Edukte besser löslich in der organischen Phase, bei den BMIM-Systemen sind beide Edukte besser löslich in der ionischen Phase. Die EMIM-Diagramme liegen dazwischen, Ethanol ist besser löslich im Ester und Essigsäure in der IF. Essigsäure ist in allen Fällen etwas besser als Ethanol in der ionischen Phase löslich.

2.1.2. Variation des Alkohols:

Als nächster Schritt der systematischen Studie der ternären Diagramme wurde der Alkohol variiert: Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol mit den entsprechenden Acetaten: Ethylacetat, 1-Propylacetat und 1-Butylacetat. Somit soll es möglich sein, die Phasengleichgewichte für Veresterungen mit weiteren höheren Alkoholen abzuschätzen.

Für die Alkohol + Ester + EMIM Systeme wurde eine klare Abhängigkeit des Phasengleichgewichts vom Alkohol beobachtet: Mit steigender Alkylkettenlänge (Alkohol + Ester) wird das Zweiphasengebiet deutlich grösser (Wir haben hier einen doppelten Effekt, da gleichzeitig Alkohol und Ester verändert werden). Die Konoden für die höheren Alkohole werden steiler, der Alkohol wird immer weniger löslich in der ionischen Flüssigkeit. Diesem Trend nach ist zu erwarten, dass Alkohole mit etwa 6 und mehr C-Atome nicht mehr mischbar mit der IF [EMIM][HSO₄] sind (bei 40 °C), und die ternären Systeme Alkanol + Alkylacetat + EMIM entsprechend vom Typ II sind (mit 2 nicht mischbaren Paaren). Bei den Essigsäure + Alkylacetat + EMIM Systemen wurde auch eine Vergrößerung der Mischungslücke beobachtet, jedoch geringer als bei den Alkohol-Systemen. Die Steigung der Konoden ist fast unabhängig vom Ester, es wurde aber eine Änderung der Steigung im oberen Bereich nah am kritischen Punkt (für höhere Essigsäuregehalte) gefunden. Diese lässt vermuten, dass die ternären Essigsäure-Systeme mit höheren Estern ein solutropes Verhalten aufweisen könnten, mit der Säure besser löslich in der ionischen Phase bei niedrigen Säuregehalten und besser löslich in der organischen Phase bei höheren Säuregehalten.

Als Zusammenfassung dieser Studie lässt sich sagen: höhere Alkohole (und Ester) werden kaum oder nicht mischbar mit IF mit HSO₄⁻ Anion sein. Ähnliches wird auch für höhere Säuren erwartet, obwohl nicht gemessen. Bei Systemen mit höherem Alkohol und Säure wird es möglich sein, nur Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu extrahieren. Bei höherem Alkohol und niedrigkettiger Säure (z.B. Essigsäure) wird es möglich sein, Wasser und Säure zu extrahieren. Alkohole aus der Ester-Phase mit den untersuchten IF zu extrahieren wird nur in seltenen Fällen möglich sein (Methanol, Ethanol und das nur bei niedrigen Gehalten) meistens mit BMIM. Für niedrigere Alkohole und Säuren (z.B. die bis jetzt untersuchten) ist es möglich, durch die Wahl der Alkylkette am Kation, das Phasenverhalten stark zu beeinflussen (alle 3 Typen von Verteilungen möglich). Für höhere Alkohole und Säuren (z.B. ab Hexyl-) wird erwartet, dass alle Systeme vom gleichen Typ sind (beide Edukte besser löslich in der organischen Phase). Eine Variation der Alkylkette wird in diesem Fall wahrscheinlich die Mischungslücke und Steigung der Konoden etwas beeinflussen, nicht aber die grundsätzliche Verteilung der Edukte (besser löslich nur in der OP).

2.1.3. Variation der Temperatur:

Als letzter Schritt der Studie der ternären Systeme wurde der Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten der Systeme 1-Butanol+1-Butylacetat+EMIM und Essigsäure+1-

Butylacetat+EMIM untersucht (Bild 2.6 und Bild 2.7). Diese Systeme wurden bei 30°C und 50°C vermessen und die Ergebnisse werden mit den schon bekannten Daten für 40°C zusammengestellt. Ausführlichere Beschreibung der Experimente findet man in der Diplomarbeit¹¹⁶ von Juan Bautista García Sánchez „Influence of Temperature on Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Acetic Acid or 1-Butanol + 1-Butyl acetate+ [EMIM][HSO₄]“, angefertigt am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik.

Die Temperatur hat einen deutlichen Einfluss auf das flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems 1-Butanol+1-Butylacetat+EMIM. Mit sinkender Temperatur wird das Zweiphasengebiet grösser, und die Konoden steiler (besonders im oberen Teil des Zweiphasengebiets), d.h. der Alkohol wird schlechter löslich in der ionischen Phase. Für das Essigsäure + 1-Butylacetat + EMIM System wurde auch eine Vergrößerung des Zweiphasengebiets mit sinkender Temperatur gefunden. Jedoch ist dieser Effekt sehr schwach. Die Punkte auf der Binodalkurve bei 30 °C und 50 °C unterscheiden sich nur um 2 bis 3 ma.% und es lässt sich kaum eine Veränderung in der Steigung der Konoden feststellen. Die experimentellen Daten für die Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen sind in Bild 2.6 und Bild 2.7 zusammengefasst.

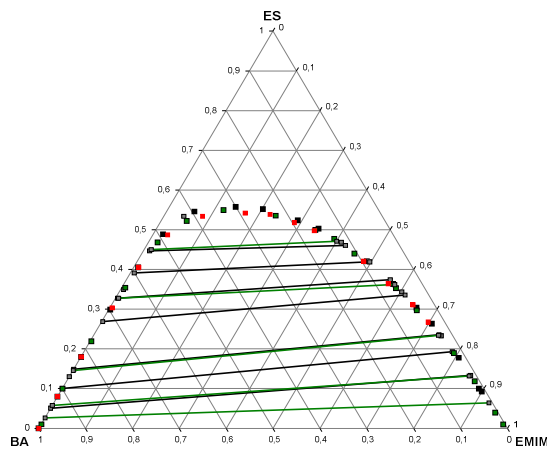


Bild 2.6. Effekt der Temperatur auf das System Essigsäure (1) + Butylacetat (2) + [EMIM][HSO₄] (3). Schwarz: 30°C, Grün: 40°C, Rot: 50°C

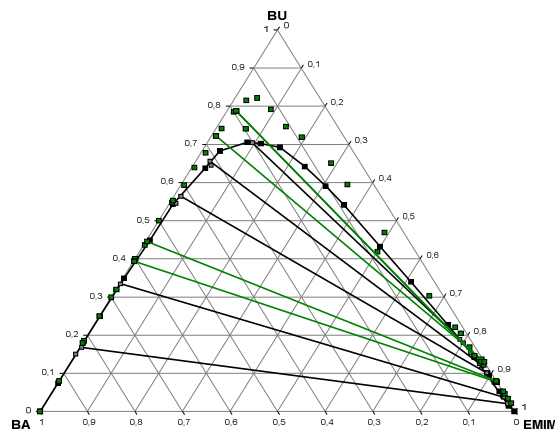


Bild 2.7 Effekt der Temperatur auf das System 1-Butanol (1) + Butylacetat (2) + [EMIM][HSO₄] (3). Schwarz: 40°C, Grün: 30°C

2.1.4. Vorhersage/Abschätzung

Die experimentellen Daten und die untersuchten Trends erlauben, den Verlauf der Binodalkurve und der Konoden für ähnliche, aber nicht experimentell untersuchte Systeme, wenigstens halbquantitativ, abzuschätzen. Wenn wir die obengenannten Regeln für die [HMIM][HSO₄] - Systeme anwenden ergibt sich folgendes Bild:

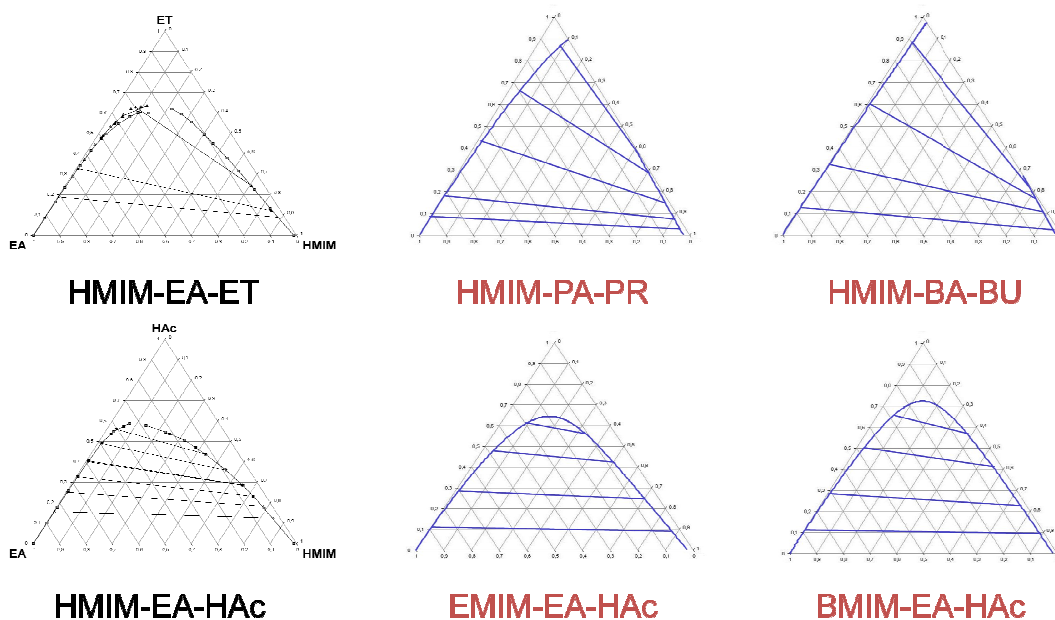


Bild 2.8 Vermuteter Verlauf der Diagramme mit HMIM (40°C) anhand der experimentell ermittelten „Trends“

Die Zweiphasengebiete werden mit zunehmender Länge der Alkylkette am Alkohol/Ester größer, die Steigung der Konoden wird höher. Die Löslichkeit des Alkohols in der leichteren Phase (d.h. der esterhaltigen Phase) nimmt zu. Wie experimentell gefunden, erwartet man keine signifikante Änderung der Steigung der Konoden für die Essigsäure-Systeme. Das hier gezeichnete Diagramm für das System HMIM+1-Butylacetat+1-Butanol stellt ein Grenzfall dar, in den alle anderen Systeme mit [RMIM][HSO₄]+Edukt+Ester übergehen werden. (Hier sind Alkohole und Säuren mit mehr als z.B. etwa 6 oder 8 Kohlenstoffatomen gemeint).

Die gleichen Regeln angewendet auf die [BMIM][HSO₄]-Systeme ergeben die Diagramme, die im Bild 2.9 dargestellt sind. Hier sind die Zweiphasengebiete deutlich kleiner als bei den HMIM-Systemen. Die Diagramme für BMIM + Butylacetat + Butanol/Essigsäure entsprechen vermutlich den experimentell gemessenen Diagrammen für EMIM + Ethylacetat + Ethanol/Essigsäure. D.h. einige der Typen von Verteilungen werden sich wahrscheinlich wiederholen (höhere Alkylkette am Kation+Alkohol). Für noch höhere Alkohole (und Säuren) erreichen wir vermutlich den oben beschriebenen Grenzfall, bei dem die Edukte besser in der organischen Phase als in der ionischen Phase löslich sind.

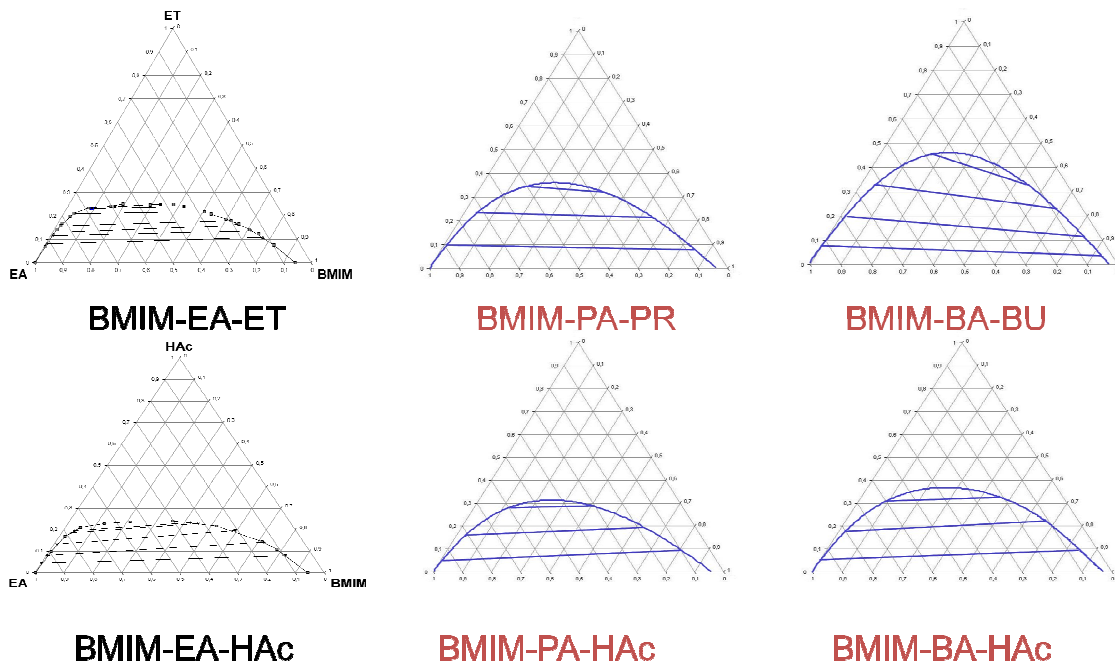


Bild 2.9 Vermuteter Verlauf der Diagramme mit BMIM (40°C) anhand der experimentell ermittelten „Trends“

IF mit längerer Alkylkette (Oktyl-) können ein ganz anderes Phasenverhalten aufweisen: mischbar mit nichtpolaren Stoffen (Estern und höheren Alkoholen) und vermutlich nichtmischbar mit Wasser. Damit wären sie die idealen Reaktionsmedien für die (höheren) Veresterungen (in einer Stufe), vorausgesetzt die Mischungslücken sind ausreichend groß: Edukte+Ester in der ionischen Phase, Wasser in der zweiten Phase. Eine Verlängerung der Alkylkette am Kation ist wahrscheinlich jedoch nicht unbegrenzt möglich. Bei den IF mit höheren Alkylketten am Kation steigen wahrscheinlich die Schmelztemperaturen und (deutlich) die Viskositäten, z.B. EMIM: Schmelztemperatur 25 °C, (Visk. 1650 mPa·s bei RT, 105 mPa·s bei 80 °C), BMIM: Schmelztemperatur 28 °C (Visk: 4320 mPa·s bei RT, 164,3 mPa·s bei 80 °C). Dadurch wird der Umgang mit den IF, wenigstens bei Raumtemperatur, schwieriger sein. Uns ist nicht bekannt, wie sich IF mit 1-Alkyl-3-Alkylimidazolium z.B. 1-Ethyl-3-ethylimidazolium ([EEIM]) verhalten. Laut den Daten aus Kapitel 1.3 sind vermutlich noch kleinere Mischungslücken und bessere Löslichkeit der Edukte in der ionischen Flüssigkeit in diesem Fall zu erwarten.

Es gibt bis dato (2010) nur wenige Messdaten von Systemen mit ionischen Fluiden und Estern. Unsere Studie ist auch die einzige, die den Einfluss des Kations auf die Mischungslücke untersucht¹¹⁷ (s. dazu¹¹⁷(in Russisch)).

Den obersten Punkt auf der Binodalkurve im ternären Diagramm (der Punkt mit höchstem Alkohol bzw. Essigsäuregehalt) und somit auch die ungefähre Größe des Zweiphasengebiets kann man anhand folgender Korrelationen grob schätzen:

$$w_{Alk}^{Top} = 0,315 - 0,093C_{Kat.} + 0,14C_{Alk./Ester}$$

$$w_{ES}^{Top} = 0,449 - 0,085C_{Kat.} + 0,066C_{Alk./Ester}$$

Den Verteilungskoeffizienten des Alkohols bzw. der Essigsäure kann man mit Hilfe folgender Gleichungen grob schätzen.

$$D_{Alk} = \frac{W_{Alk}^{OP}}{W_{Alk}^{UP}} = -2,721 - 0,3C_{Kat.} + 2,326C_{Alk./Ester}$$

$$D_{ES} = \frac{W_{ES}^{OP}}{W_{ES}^{UP}} = 1,608 - 0,168C_{Kat.} - 0,168C_{Alk./Ester}$$

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten der Essigsäure vom Alkylrest am Alkohol/Ester wird hier nicht richtig wiedergeben, experimentell wurde nämlich keine Abhängigkeit gefunden.

2.2. Fünfkomponenten-Systeme (Reaktive Systeme)

Die experimentellen Daten für die Fünfkomponenten-Systeme sind in Kapitel 4 im Anhang ausführlich beschrieben. Zum Vergleich findet man in der nächsten Tabelle Literaturwerte der Reaktionsgleichgewichtskonstante und der Gleichgewichtsumsätze für mehrere Veresterungsreaktionen. Da die Reaktionswärmen sehr gering sind, sind die Gleichgewichtskonstanten K_x praktisch unabhängig von der Temperatur.

Tabelle 2 Gleichgewichtsumsätze⁴⁷ und Gleichgewichtskonstanten K_x für die Veresterung von Alkoholen mit Essigsäure bei 155 °C

Alkohol	Umsatz, %	K_x , -
Methanol	69,6	5,24
Ethanol	66,6	3,96
Propanol	66,8	4,07
Butanol	67,3	4,24

Das eigentliche Ziel der Untersuchungen war, Phasengleichgewichte für bestimmte Mehrkomponentensysteme zu ermitteln (Verteilung der Komponenten zwischen den Phasen) sowie Trends (Änderung der Verteilung mit Parametern wie Alkylkettenlänge am Kation usw.) für die 5-Komponenten Systeme (reaktive Systeme) zu bestimmen, da diese bei der Auslegung von Prozessen benötigt werden. Die 5-Komponenten Systeme (bestehend aus Alkohol + Essigsäure + Alkylacetat + Wasser + IF) sind aber schwieriger zu untersuchen. Dies liegt zum einen an der Analytik (auf der einen Seite organische Komponenten, auf der anderen Wasser und die IF, die nichtflüchtig ist), zum anderen an der ablaufenden Veresterung. Messungen sind erst im Reaktionsgleichgewicht sinnvoll. Durch die Reaktion sind systematische Studien erschwert. Parameter können unter Umständen nicht oder sehr schwierig variiert werden, da die Anfangswerte der zu untersuchenden Parameter vorgegeben werden können, nicht aber deren Endwerte (nach Ablauf der Reaktion und Einstellen des Gleichgewichts). Z.B. ist es schwierig bis unmöglich, ein reaktives System mit hohem Gehalt an Edukten und sehr niedrigem Gehalt an Produkten zu messen, da die Edukte zu Produkten reagieren und sich die Zusammensetzung ständig bis zum Erreichen des Gleichgewichts ändert. Deshalb haben wir zuerst mit den Untersuchungen der nichtreaktiven 3-Komponentensysteme begonnen, die im vorigen Kapitel diskutiert wurden. Erst dann folgten die systematischen Untersuchungen der reaktiven 5-Komponentensysteme.

Weiter war es wichtig, die Trends für die 3- und 5-Komponenten Systeme zu vergleichen, um zu sehen, ob sie übereinstimmen und entsprechende Schlüsse für das Phasenverhalten nicht untersuchter 5-Komponenten Systeme zu ziehen, nach Möglichkeit den Zusammenhang zwischen Phasengleichgewicht und Reaktionsumsatz zu ermitteln und Aussagen über den Umsatz/Umsatzverschiebung nicht gemessener Systeme zu machen. Es wurden die drei IF [HMIM][HSO₄], [EMIM][HSO₄], [BMIM][HSO₄] und mehrere Veresterungsreaktionen (Veresterung von Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol mit Essigsäure zu Ethylacetat, 1-Propylacetat und 1-Butylacetat) ausgewählt und alle Kombinationen aus IF und Veresterungsreaktion wurden untersucht. Dadurch, dass 3 IF und 3 Reaktionen (3 Alkohole) betrachtet wurden, kann hier einerseits der Effekt des Kations und andererseits der Effekt des Alkohols auf das Phasengleichgewicht des 5-Komponentensystems und auf den Reaktionsumsatz untersucht werden.

Diese IF sind relativ schwache Katalysatoren, und die Reaktion läuft langsam ab. Die angemessene Reaktionszeit hier ist 12-24 h, und nicht 2-6 Stunden wie oft in der Literatur erwähnt wird. Die Batch-Experimente liefen wie folgt ab: normalerweise wurden Alkohol und

Carbonsäure (unter Umständen auch Ester und/oder H₂O) mit der entsprechenden IF gut vermischt/homogenisiert und in einem Dreihalskolben, der sich in einem Thermostaten befindet, platziert. Durch intensives Rühren wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches der des Thermostaten angeglichen, zudem haben diese Veresterungsreaktionen relativ niedrige Wärmeeffekte. Nach einiger Zeit bildete sich eine zweite Phase, abhängig vom System nach 15 min bis mehrere Stunden. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Versuch unterbrochen, es wurden Proben der Esterphase und der ionischen Phase genommen und analysiert. Die organische Phase mit GC, Karl-Fischer bzw. Säure-Base-Titration mit 0,1M NaOH; die ionische Phase mit Karl-Fischer bzw. Säure-Base-Titration. Da Alkohol und Ester in der ionischen Phase nicht direkt analysiert werden können, ermittelt man deren Konzentrationen aus der Massenbilanz. Dazu ist es notwendig, die Massen der zwei Phasen durch Wiegen zu bestimmen. Mit dem aus dem Wassergehalt oder Essigsäuregehalt berechneten Reaktions-umsatz erhält man die Masse des gebildeten Esters. Gesamtstermasse minus der Masse in der organischen Phase ergibt dann die Masse des Esters in der ionischen Phase. Auf analoge Weise wird das Ethanolgehalt in der ionischen Phase bestimmt. Für vorläufige Experimente wurde nur der Wassergehalt der Phasen bestimmt, und daraus der erreichte Umsatz berechnet. Resultierend aus den Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Konzentrationen in der organischen und ionischen Phasen, sowie aus den Verlusten durch Verdampfen, sind die Zahlenwerte für die Massenanteile vom Alkohol und Ester in der ionischen Phase mit höheren Fehlern behaftet und sind als ungefähre Werte zu verstehen. Trotzdem ist deren Kenntnis wichtig. Es wurde meistens ein Startverhältnis der Edukte (Alkohol:Essigsäure) 1:1 oder 1:2, und eine Reaktionstemperatur zwischen 60 °C und 80 °C gewählt. Der Einfluss der Temperatur auf die 5-Komponentensysteme wurde nicht systematisch untersucht.

2.2.1. Variation des Kations

Durch die Variation der IF (bei vorgegebener Veresterungsreaktion) wurde der Einfluss des Kations untersucht. Unter Verwendung der IF [HMIM][HSO₄] wurden in der Regel die höchsten Umsätze erreicht, und mit [BMIM][HSO₄] wurden die niedrigsten Umsätze für die jeweilige Reaktion erreicht. Dies ist vermutlich bedingt durch die gegenseitige Löslichkeit von Ester und ionischer Flüssigkeit (bzw. Größe des Zweiphasengebiets). Bei den [HMIM][HSO₄]-Systemen haben wir den niedrigsten Estergehalt in der ionischen Phase. Bei den [BMIM][HSO₄]-Systemen haben wir den höchsten Estergehalt (oft über 20ma% Ester in der ionischen Phase). Hier wird also weniger Ester aus dem Reaktionsgleichgewicht „gezogen“ im Vergleich zu den anderen IF. Diese Messungen korrespondieren mit den experimentell gefundenen Trends für die Drei-Komponentensysteme, wo z.B. auch eine Verkleinerung des Zweiphasengebiets mit steigender Alkylkettenlänge des Kations beobachtet wurde. Das gleiche gilt teilweise auch für die Verteilung der Edukte zwischen den zwei Phasen.

Bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure (1:1) in [BMIM][HSO₄] wurde die Bildung einer zweiten Phase und dann ihr Verschwinden nach mehreren Stunden beobachtet! Am plausibelsten erscheint für uns folgende Erklärung: Wie aus den ternären Diagrammen bekannt, weisen die [BMIM][HSO₄]-Systeme die kleinsten Mischungslücken auf. Obwohl schon relativ viel Ester gebildet ist, befindet sich dieses Gemisch am Rande des Zweiphasengebiets. Mit der Zeit bildet sich aber auch etwas Ethylsulfat durch die oben beschriebene Nebenreaktion. Dies beeinflusst das Phasengleichgewicht, so dass das Zweiphasengebiet kleiner wird und die Mischung nun außerhalb des Zweiphasengebiets liegt. Eine andere Möglichkeit: durch die Nebenreaktion sinkt der Umsatz was in etwas weniger Ester resultiert und somit gerät das Gemisch außerhalb des Zweiphasengebiets. Eine

heterogene Mischung nach Ablauf der Reaktion hatten wir bei diesem System (Veresterung von Ethanol mit Essigsäure in [BMIM][HSO₄], 60 °C) nur, wenn eine gewisse Mindestmenge Ester in der Ausgangsmischung enthalten war oder erst bei Raumtemperatur.

2.2.2. Variation des Alkohols

Hier wurden generell ähnliche Trends gefunden, wie sie bei den 3-Komponentensystemen zu beobachten waren: das Zweiphasengebiet wird grösser bzw. die gegenseitige Löslichkeit von Ester und IF nimmt mit der C-Zahl ab. Ein höherer Alkohol wird etwas besser löslich in der OP. Diese Effekte sind jedoch schwieriger zu erkennen. Einerseits durch den experimentellen Fehler (Alkohol in der ionischen Phase nur durch Bilanzierung bestimmbar), andererseits ist der direkte Vergleich der Systeme mit gleicher IF und anderer Reaktion (Veresterung von Ethanol, Propanol und Butanol in [EMIM][HSO₄]) schwieriger, da hier auch die Reaktionsumsätze etwas variieren. Es gibt einen leichten Anstieg des erreichten Umsatzes mit höheren Alkoholen, so liegen z.B. die Umsätze für Ethylacetat in [HMIM][HSO₄] bei etwa 77% und für Butylacetat in [HMIM][HSO₄] bei 83%. Am deutlichsten ausgeprägt ist dieser Anstieg bei [BMIM][HSO₄]. Ein Vergleich des Estergehalts in der ionischen Phase für die 5-Komponentensysteme mit [BMIM][HSO₄] ergibt einen Abfall, der mit dem Anstieg des Reaktionsumsatzes korrespondiert. Obwohl sich die Gleichgewichtskonstanten K_x der Reaktionen etwas unterscheiden, liegen die theoretischen Umsätze (homogen) für alle Reaktionen sehr nah, zwischen 67 und 69%. Außerdem ist allgemein bekannt, dass K_x für diese Reaktionen sehr schwach abhängig von der Temperatur ist. Wir glauben deshalb, dass dieser Anstieg des Umsatzes (6% bei den Veresterungen in [HMIM][HSO₄]) mit dem Ester/Alkohol teilweise durch die geringere Löslichkeit der Ester in der ionischen Phase mitverursacht wird ($w_{IP}^{EA} > w_{IP}^{PA} > w_{IP}^{BA}$). Insgesamt waren die experimentell erreichten Umsätze um max. 10-15% höher wie der Gleichgewichtsumsatz ohne IF.

2.2.3. Fazit 5-Komponentensysteme Systeme

In Batch-Versuchen erreichten wir mit den untersuchten IF mit HSO₄⁻ - Anion keine bis moderate Umsatzverschiebungen (bis max.10-15%). Eine (fast) vollständige Umsetzung der Edukte, wie sie mehrmals in der Literatur beschrieben wird, wurde nicht erreicht. Mit diesen IF ist das wahrscheinlich nur möglich bei Reaktionen, die ohnehin schon einen hohen Umsatz aufweisen (z.B. 90-95%).

Die Trends gewonnen aus den ternären Diagrammen werden durch die Trends für die 5-Komponenten Systeme bestätigt. Dies gilt sowohl für den Einfluss der Alkylkettenlänge des Kations, als auch für den Einfluss der Alkylkette des Alkohols. Damit sollte es generell möglich sein, das Phasenverhalten von nichtgemessenen 5-Komponenten-systemen (IF mit HSO₄⁻-Anion) grob abzuschätzen (und somit für die ganze Klasse der Veresterungsreaktionen in IF mit 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kation und HSO₄⁻-Anion).

Signifikante Änderungen des Phasenverhaltens bei Variation des Kations (Verteilung der Edukte, Größe des Zweiphasengebiets) erwarten wir nur im Bereich niedriger Alkohole und Säuren, was auch untersucht wurde. Systeme mit einem oder beiden Edukten in der ionischen Phase sind nur für niedrigere Alkohole und Säuren (und nur mit [EMIM][HSO₄] und [BMIM][HSO₄]) möglich. Deshalb ist es nur mit diesen ionischen Flüssigkeiten möglich, Edukte aus dem Ester zu extrahieren. Für höhere Alkohole (ab Hexanol) und Säuren (z.B. ab Buttersäure) erwarten wir ein einheitliches Bild: beide Edukte sind wenig oder nicht mischbar mit den IF mit HSO₄⁻ Anion und entsprechend besser löslich in der Ester-Phase. Somit scheidet die Anwendung dieser IF z.B. als Extraktionsmittel zur Entfernung von Alkoholen oder Säuren aus dem Reaktionsgemisch generell aus. Ester sind kaum löslich in der ionischen

Phase und Wasser wird immer weniger löslich in der Esterphase. Diese bessere Trennung der Produkte voneinander wird sich positiv auf den Umsatz auswirken. Dies ist, wie wir glauben, der Hauptgrund für das Erreichen der etwas höheren Umsätze mit der IF [HMIM][HSO₄], im Vergleich zu den anderen ionischen Flüssigkeiten. Edukte in der organischen Phase wirken sich aber zweifach negativ auf die Reaktion aus: erstens, durch die niedrigeren Gehalte an Edukten in der katalytischen Phase erwarten wir eine langsamere Reaktionskinetik, zweitens werden Edukte aus dem Gleichgewicht gezogen (Annahme: Reaktion läuft nur in der ionischen Phase ab), wodurch auch der Umsatz negativ beeinflusst wird. Die katalytische Reaktion kann dann nur mehr an der Phasengrenze IF/organische Phase ablaufen, und es ist dann notwendig Extraktionsapparate einzusetzen, die große Stoffaustauschflächen erzeugen lassen.

2.3. Kinetische Versuche

Für die genaue Abschätzung der Realisierbarkeit eines neuen Prozesses, sowie für die Auslegung von Apparaten, sind Informationen über die homogene Kinetik der durch IF katalysierten Veresterung notwendig. Ziel der durchgeführten Versuche war es, die Reaktionskinetik bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure experimentell zu ermitteln und daraus die Kinetikparameter zu bestimmen.

2.3.1. Methoden und Analytik

Die Bestimmung der Reaktionskinetik erfolgte, indem die Änderung des Wassergehalts (in Massenprozent) des Reaktionsgemisches über der Zeit vermessen wurde. Die Probe wurde mit Spritze gezogen, schnell gewogen und mit einem Karl Fischer-Titrator gemessen. Wenn die Proben heterogen wurden, waren die Messungen sehr ungenau und streuten sehr, da man bei jeder Messung ein anderes Verhältnis der beiden Phasen in der Spritze hat (dann ist die bestimmte Wassermenge sehr ungenau). In heterogenen Gemischen verteilt sich das Wasser auf beide Phasen. Um den Gesamtwassergehalt zu bestimmen, benötigt man neben dem Wassergehalt der Phasen auch deren Massen. Das Ganze ist aber eine relativ aufwändige Prozedur und erfordert viel Zeit. Probleme könnten hier bei relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten, da in diesem Fall die Proben gekühlt werden müssen, um die Reaktion zu stoppen. Experimentelle Untersuchungen können zuverlässig nur bei relativ niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Es wurden deshalb nur kinetische Experimente in homogenen Phasen durchgeführt.

Als Reaktionsgefäß wurde ein Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, benutzt. Der Kolben befand sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur auf $\pm 0,1$ K genau eingestellt werden kann. Es wurde festgestellt, dass einige Gramm Kondensat im Kühler verbleiben, was bei ca. 50-100 g Reaktionsgemisch nicht ohne Bedeutung ist. Die Reaktionstemperatur war deshalb praktisch immer unter der Normalsiedetemperatur des Gemisches gewählt und auf den Rückflusskühler konnte verzichtet werden.

Die Versuche verliefen wie folgt: meistens stöchiometrische Mengen von Ethanol und Essigsäure (separat, vorgewärmt auf Reaktionstemperatur) wurden mit der verwendeten IF vermischt und in den Dreihalskolben gefüllt. Das Gemisch wurde intensiv gerührt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben genommen, die dann durch Karl-Fischer-Titration analysiert wurden. Wenn die Reaktion lange genug verlief, (und sich genug Ester gebildet hatte, wurde eine Phasentrennung beobachtet. In diesem Fall wurden die Messungen abgebrochen.

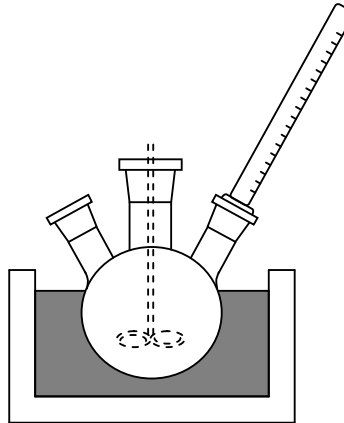


Bild 2.10 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

2.3.2. Ergebnisse und Diskussion

Als erstes wurde die Katalyse durch die IF $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ untersucht und der Einfluss unterschiedlicher Parameter, wie Masse des Katalysators, Temperatur und Verhältnis von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik bestimmt.

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nachzuweisen und den experimentellen Fehler abzuschätzen, wurden einige der Versuche wiederholt. Die Ergebnisse sind in Bild 2.11 und Bild 2.12 zusammengefasst. Die relativen Abweichungen betragen ca. 10-15% für die ersten 15 Minuten des Versuchs (was mit den sehr kleinen Messwerten zu erklären ist) und max. ca. 3% bei längeren Reaktionszeiten (d.h. höheren Wassergehalten).

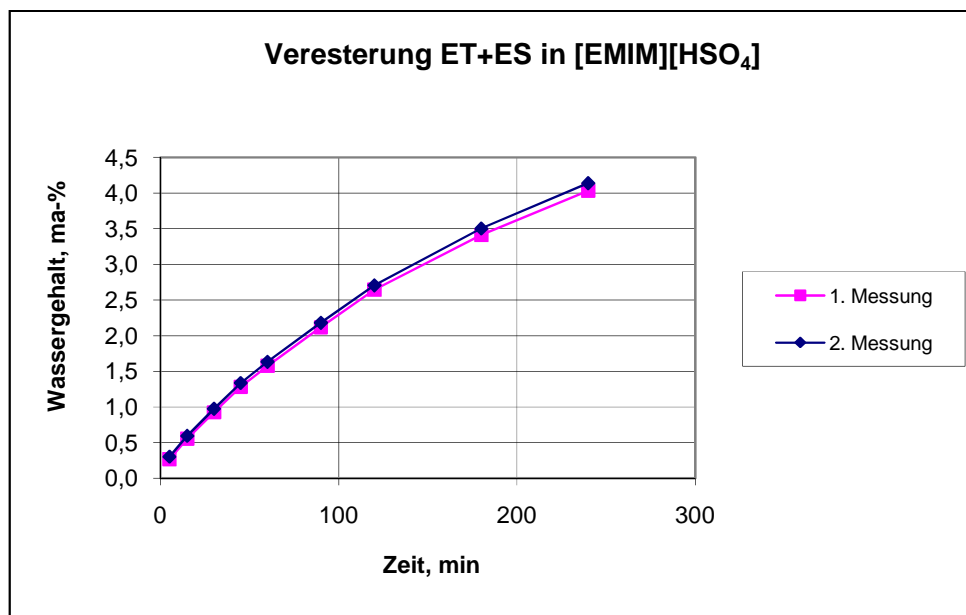


Bild 2.11 Versuche zur Reproduzierbarkeit der kinetischen Experimente (mit 2 ma.-% $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$, bei 60 °C)

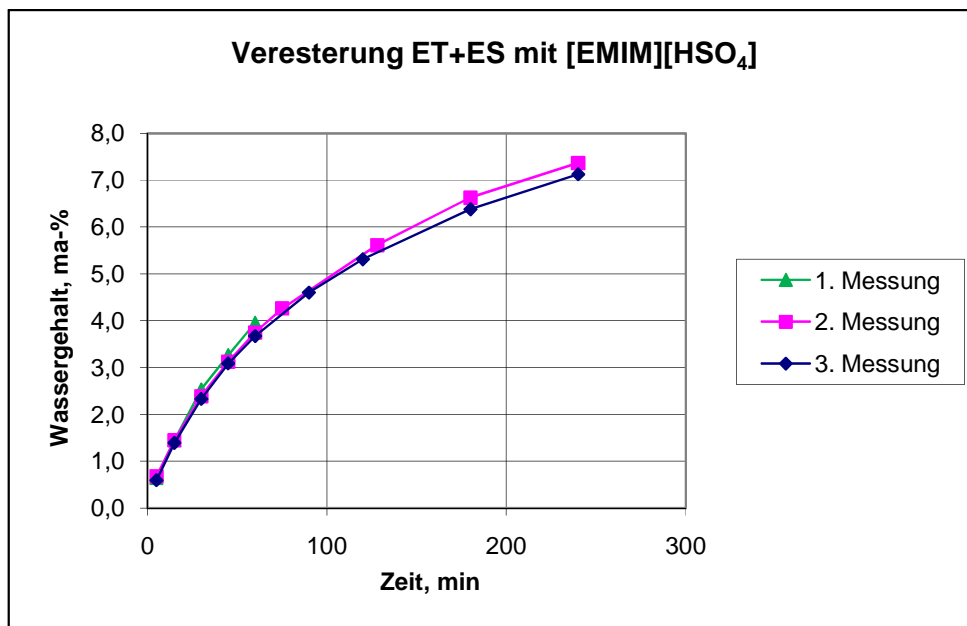


Bild 2.12 Versuche zur Reproduzierbarkeit der kinetischen Experimente (mit 10 ma.-% [EMIM][HSO₄], bei 60 °C)

Da die IF auch als Lösungsmittel/Extraktionsmittel dienen soll und in größeren Mengen vorhanden sein soll, wurde ein breiter Konzentrationsbereich, bis zu 30 ma.-% der IF, untersucht. Die Versuche dauerten in der Regel 4 Stunden, in einigen Fällen weniger, wenn das Reaktionsgemisch heterogen wurde. Der Einfluss der Katalysatormasse wurde bei 60 °C und einem Verhältnis von Ethanol zu Essigsäure von 1:1 untersucht.

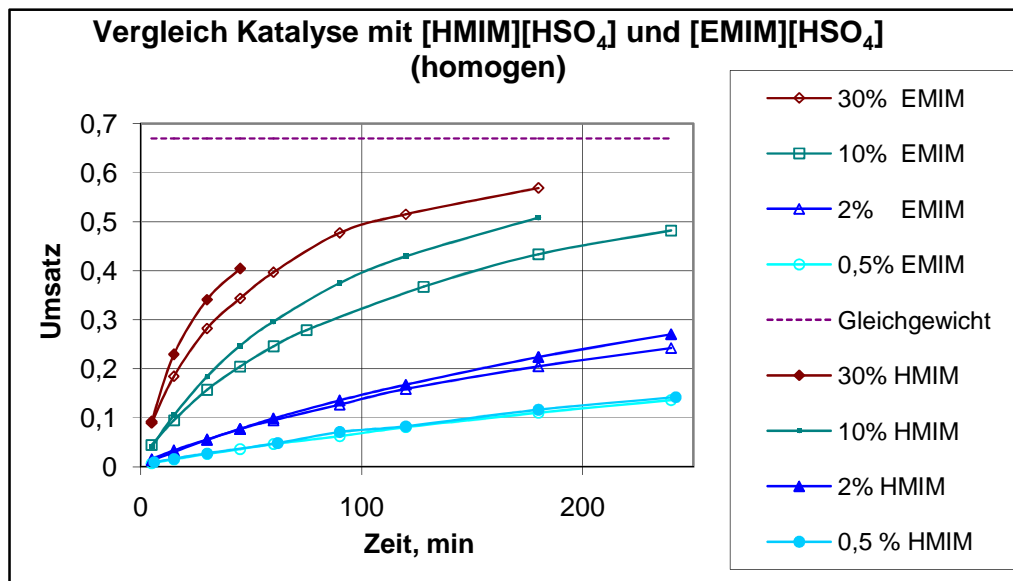


Bild 2.13 Vergleich der Katalyse mit [HMIM][HSO₄] und [EMIM][HSO₄] bei 60 °C und einem Verhältnis der Edukte von 1:1

Im Bild 2.13 sind die Ergebnisse für die IF [HMIM][HSO₄] und [EMIM][HSO₄] zusammengestellt. Die ionische Flüssigkeit [HMIM][HSO₄] lieferte etwas bessere Ergebnisse bei hohen Katalysatormengen, bei niedrigen sind die Umsätze für beide IF fast identisch. Bei niedrigen IF – Gehalten läuft die Reaktion langsam ab, die Kinetikkurve ist fast eine Gerade.

Erst bei höheren Gehalten an IF sind die Reaktionsgeschwindigkeiten akzeptabel. Die Umsätze mit z.B. 30% IF gleichen denen mit einigen Prozent H_2SO_4 , was bis dato nicht so in der Literatur zu finden war. Die Literatur beschreibt ähnliche, hydrogensulfathaltige IF oft als gute Katalysatoren, die in einigen Fällen sogar bessere Ergebnisse als Schwefelsäure liefern sollen. Ein Problem ist, dass die Reinheit der IF und eine mögliche Katalyse durch Verunreinigungen (Schwefelsäure) kaum diskutiert werden. Eine analytische Bestimmung von kleinen Mengen an Schwefelsäure neben Hydrogensulfat (H_2SO_4 dissoziiert in der ersten Stufe auch zu Hydrogensulfat) war mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich. Eine Erklärung für die langsame Kinetik könnte sein, dass Hydrogensulfat eine schwächere Säure ist als Schwefelsäure, weiter ist die Molmasse der verwendeten IF relativ hoch (180 bzw. 208 g/mol), d.h. in der gleichen Masse an Katalysator sind weniger Protonen enthalten. Ein anderer Grund könnte der niedrige Dissoziationsgrad der IF im Gemisch mit Ethylacetat, Ethanol und Essigsäure sein. Bei höheren IF-Gehalten wird das Reaktionsgemisch durch die Nichtmischbarkeit mit dem Ester schnell zweiphasig und die Versuche wurden abgebrochen. Mit der Temperatur hat man einen weiteren wirkungsvollen Parameter, mit dem man die Reaktionsführung beeinflussen kann. Den Effekt der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann man Bild 2.16 entnehmen. Die Versuche wurden mit konstantem Verhältnis der Edukte von 1:1 bei einem Massengehalt von $[HMIM][HSO_4]$ von 2 % durchgeführt. Bei Raumtemperatur kommt es fast zum Stillstand der Reaktion, während bei 70 °C die Geschwindigkeiten akzeptabel sind.

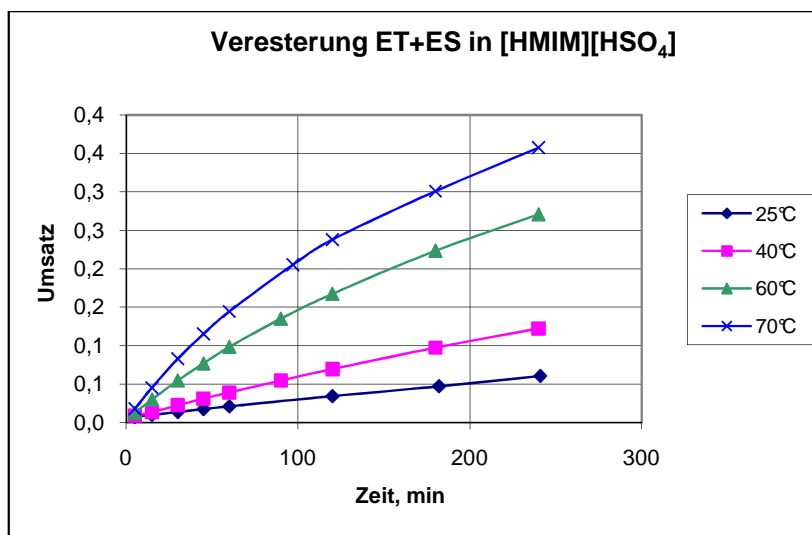


Bild 2.14 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% $[HMIM][HSO_4]$, Ethanol:Essigsäure 1:1)

Weiter von Bedeutung ist das Verhältnis der Edukte. Es wurden molare Verhältnisse von Ethanol zu Essigsäure von 1:4 bis 4:1 eingestellt. Die Ergebnisse sind in Bild 2.15 und Bild 2.16 dargestellt. Der Umsatz wurde jeweils auf die stöchiometrisch limitierende Komponente bezogen.

Ähnliche Ergebnisse für den Einfluss des molaren Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure, diesmal mit $[EMIM][HSO_4]$ als Katalysator, findet man in Bild 2.17 bis Bild 2.18.

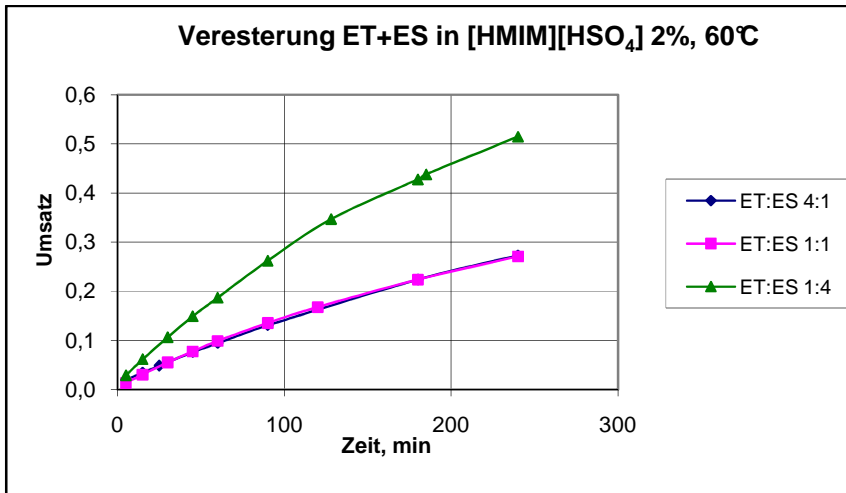


Bild 2.15 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% [HMIM][HSO₄], 60 °C)

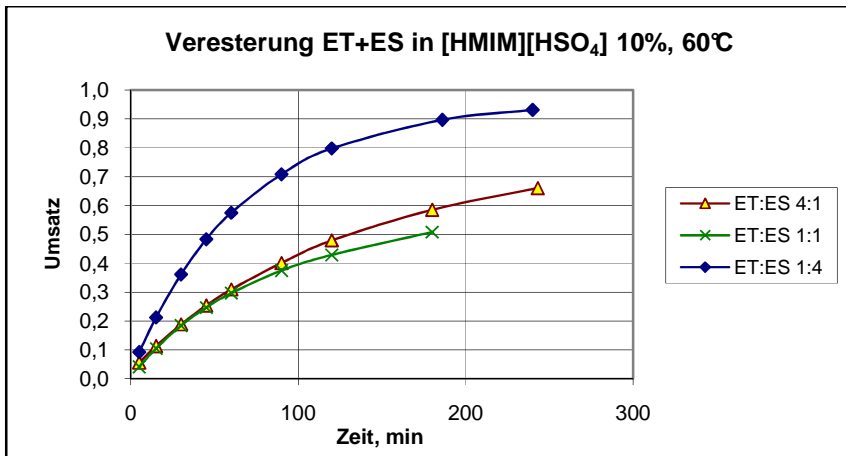


Bild 2.16 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (10 ma.-% [HMIM][HSO₄], 60 °C)

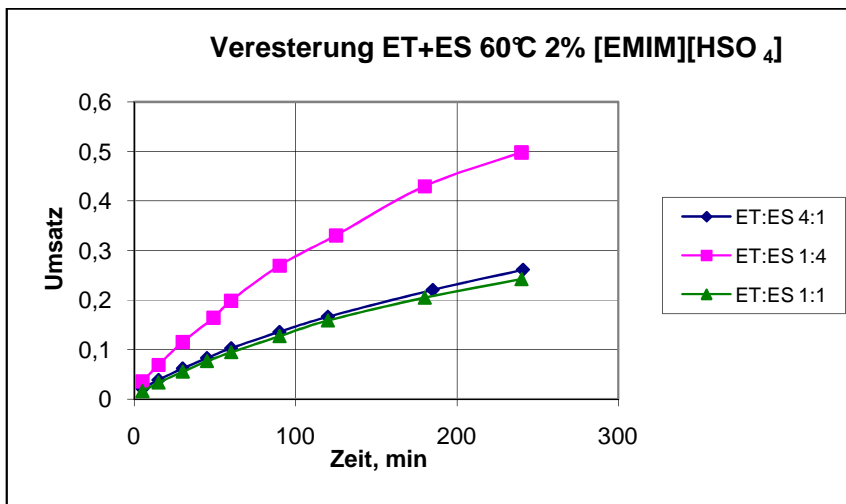


Bild 2.17 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% [EMIM][HSO₄], 60 °C)

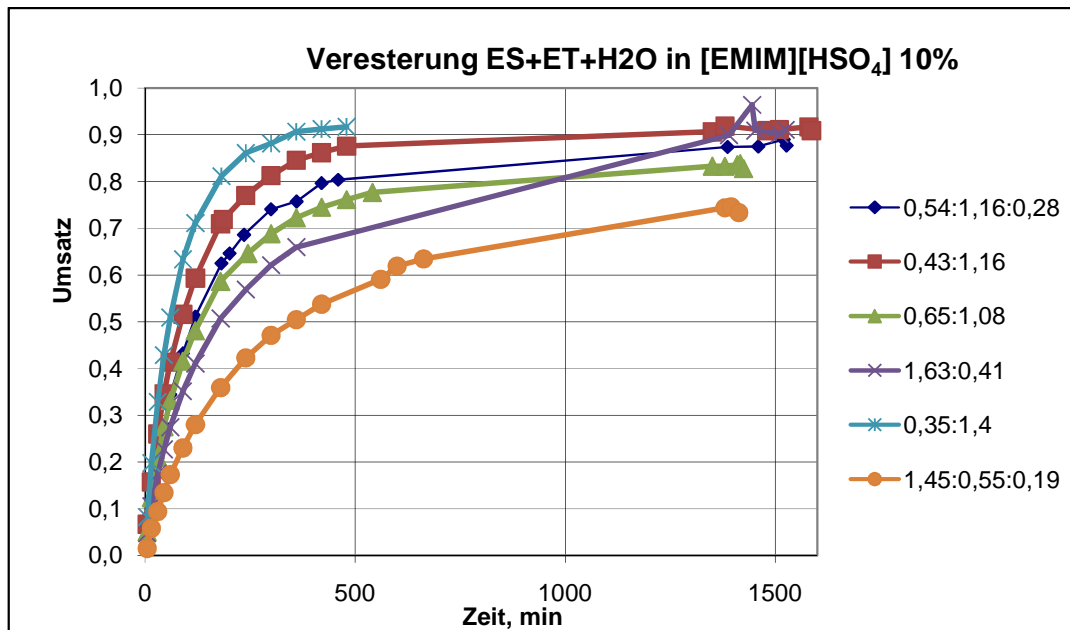


Bild 2.18 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (10 ma.-% [EMIM][HSO₄], 60 °C)

Im Laufe der Versuche zeigte ein Vergleich der Kinetik mit [EMIM][HSO₄] aus unterschiedlichen Quellen (BASF, SolventInnovation) relativ hohe Abweichungen. Dies ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein kleiner Mengen an Schwefelsäure und auf die in Kapitel 2.1.3 und Kapitel 2 beschriebene Bildung von Ethylsulfat zurückzuführen. Weitere Experimente und Anpassung der Parameter, wie anfangs geplant, wurden deshalb nicht durchgeführt.

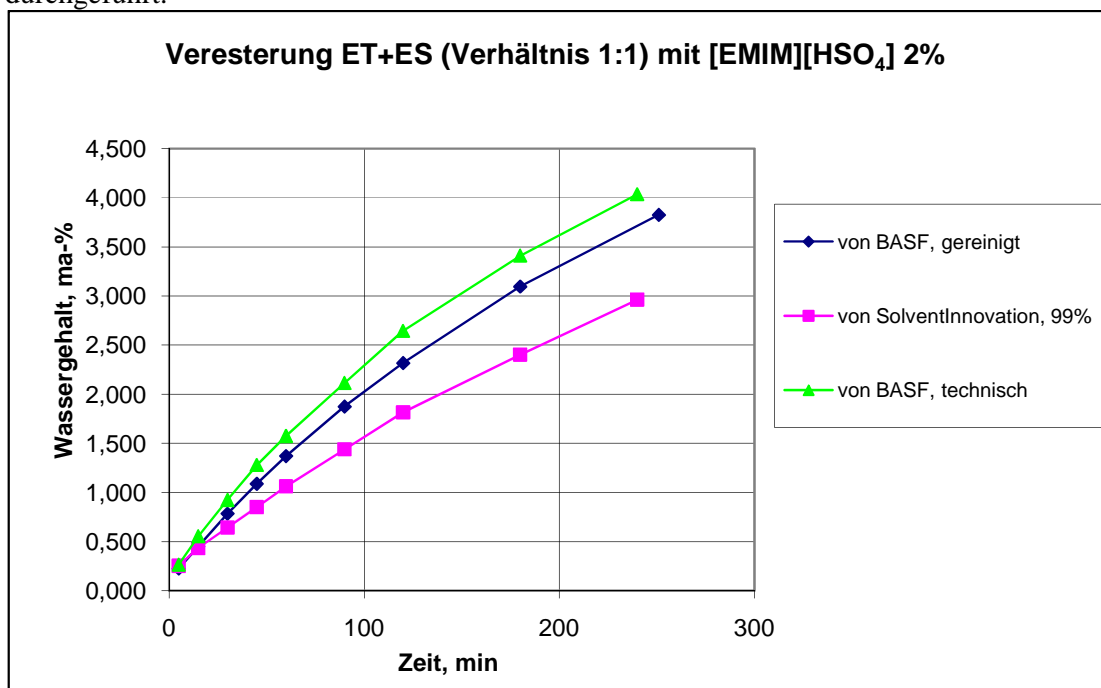


Bild 2.19 Veresterung von Ethanol mit Essigsäure mit EMIM aus zwei unterschiedlichen Lieferanten. Versuchstemperatur 60 °C

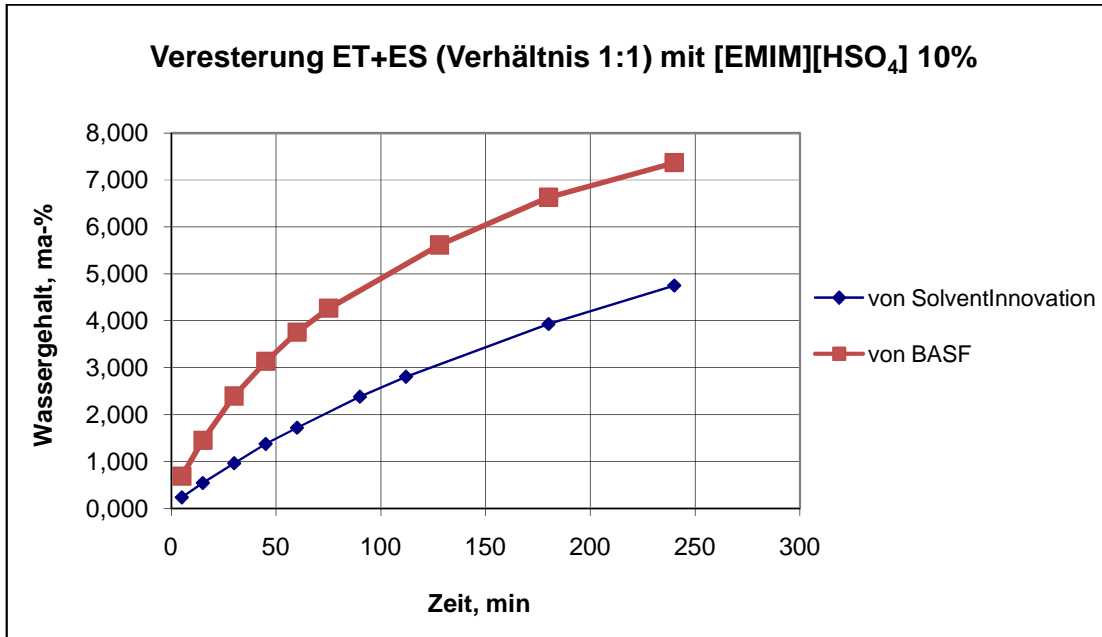


Bild 2.20 Veresterung von Ethanol mit Essigsäure mit EMIM aus zwei unterschiedlichen Lieferanten. Versuchstemperatur 60 °C

Mehrmals wurden wir darauf hingewiesen, dass eine gewisse Menge an Wasser in der IF im Startgemisch die katalytische Eigenschaften beeinflussen könnte (bessere Dissoziation vom Hydrogensulfat und entsprechend mehr freie Protonen für die Katalyse). Versuche mit Zugabe von Wasser im Startgemisch sprechen aber dagegen, wie Bild 2.3 und Bild 2.4 zeigen.

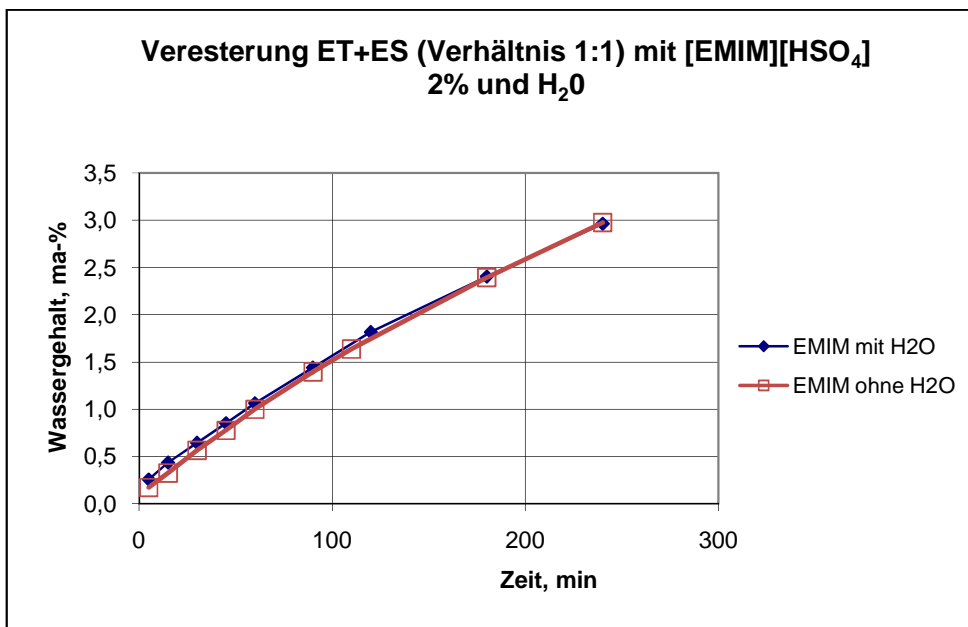


Bild 2.21 Veresterung mit 0,1 ma.-% Wasser im Startgemisch. EMIM ist von SolventInnovation/Merck. 60 °C

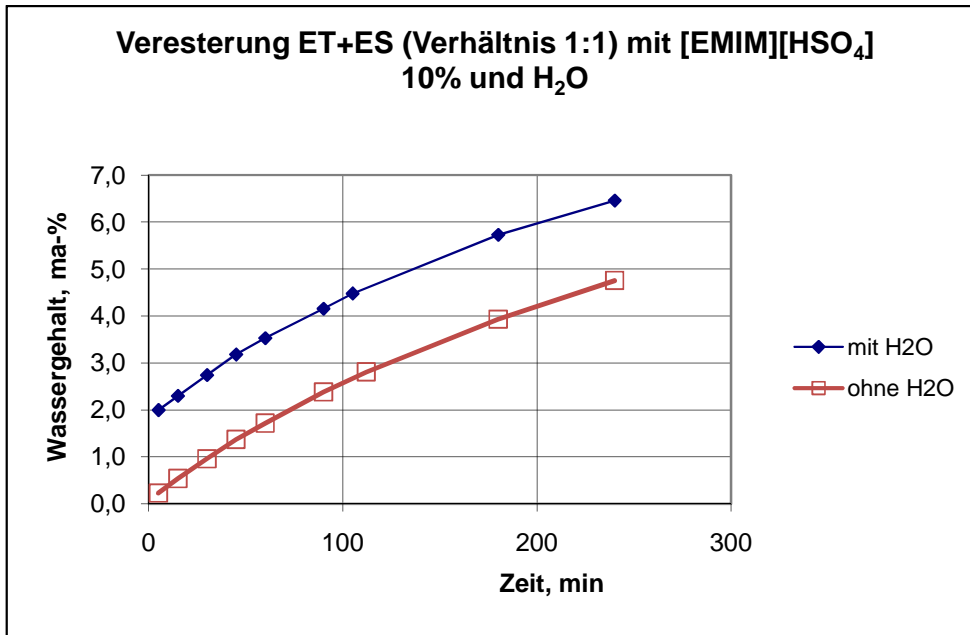


Bild 2.22 Veresterung mit 1,8 ma.-% Wasser im Startgemisch. EMIM ist von SolventInnovation/Merck. 60 °C

Alle Versuche bestätigen die Annahme, dass die Reaktion nur in der ionischen Phase ablaufen kann, da in der Esterphase normalerweise nur wenige Prozent IF gelöst sind. Dies führt zu einer vernachlässigbaren Reaktionsgeschwindigkeit in der organischen Phase. In einem industriellen Prozess wird es von Vorteil sein, kleine Mengen an Schwefelsäure zuzugeben, um die Kinetik zu verbessern.

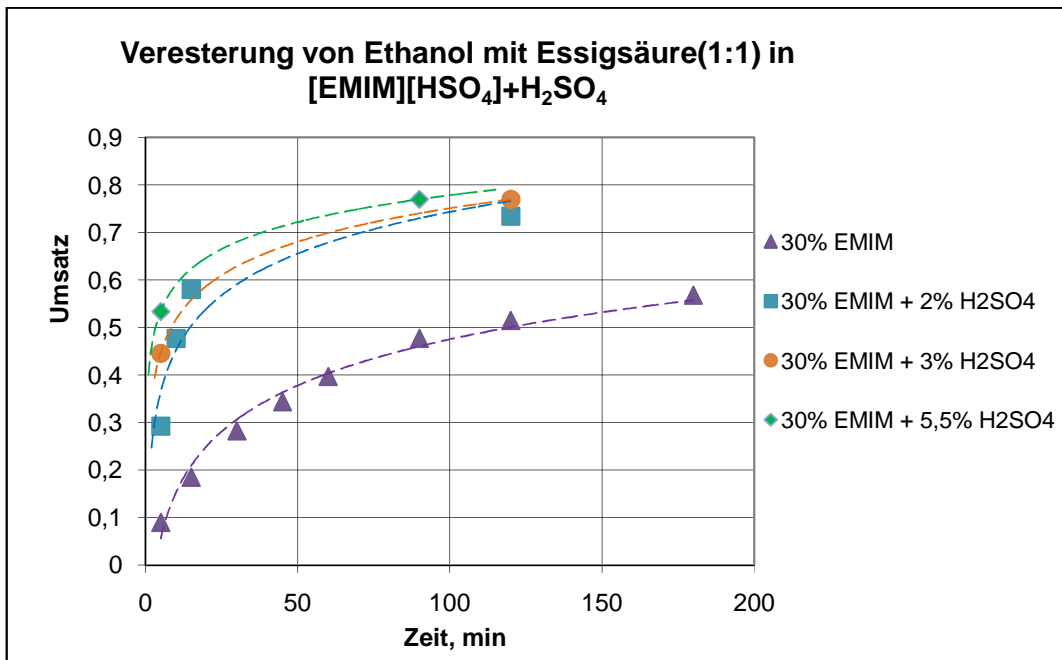


Bild 2.23 Veresterung mit zusätzlicher Schwefelsäure als Katalysator

3. Modellierung und Simulationen

3.1. Matlab Programme

Alle Programme zur Simulation der zweiphasigen Reaktion und zur Anpassung der experimentellen LLE-Daten wurden in Matlab geschrieben. Die Programmiersprache Matlab ist auf die schnelle Lösung von mathematischen Problemen optimiert. Sie enthält standardmäßig Routinen zur Lösung von Systemen linearer oder nichtlinearer Gleichungssysteme, Optimierungsroutinen, Funktionen zur Lösung von gewöhnlichen Differentialgleichungssystemen usw.. Durch die vereinfachte Syntax ist es oft möglich, viele Probleme unkomplizierter und schneller als z.B. mit Fortran zu programmieren. Hier werden die wichtigsten Momente/Programme vorgestellt. Für weitere Informationen siehe die Kommentare im Code und besonders die mehreren Anwendungsbeispiele (Dateien „beispiel_*.m“)

3.2. G^E-Modell (Thermodynamik der Systeme mit ionischen Flüssigkeiten)

Die Modellierung von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten stellt einen problematischen Fall dar. Wie der Name schon sagt, bestehen sie aus Ionen und können dissoziieren. Man könnte vermuten hier sind Elektrolytmodelle (Ionenwirkungsmodell von Pitzer, E-NRTL usw.) angemessen. In einem Paper von Simoni et al.¹¹⁸ wurde die Qualität der Anpassungen und Vorhersagen mit verschiedenen Modellen, sowohl Standard-NRTL als auch E-NRTL und andere verglichen. Die Autoren kommen zum Schluss, dass unter Umständen eine gute Anpassung und Vorhersage mit beiden Typen von Modellen möglich ist. Die beste/passendste Möglichkeit ist aber laut den Autoren eine Kombination aus beiden Typen von Modellen, wo der Dissoziationsgrad der IF berücksichtigt wird. Simoni et al.¹¹⁸ geben an, dass der Dissoziationsgrad einer typischen reinen IF etwa 30% bis 50% beträgt. In einem Gemisch mit molekularen Lösungsmitteln wie Ethylacetat könnte der fast auf 0% sinken, in einer verdünnten wässrigen Lösung fast auf 100% steigen. Näheres darüber findet man in der Literatur¹¹⁹ (erschieden erst nachdem diese Arbeit praktisch abgeschlossen war). Eine Berücksichtigung des Dissoziationsgrades würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Zu der Zeit, als mit den Anpassungen begonnen wurde, gab es schon Literaturquellen^{106, 120-123} in denen UNIQUAC oder NRTL zur Anpassung (und in einigen Fällen zur Vorhersage verwendet wurden). Für unsere Zwecke (hauptsächlich Anpassung an experimentellen Daten) wurde deshalb die UNIQUAC-Methode verwendet. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i werden mit folgenden Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i &= \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \\ \ln \gamma_i^C &= 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \\ \ln \gamma_i^R &= q_i \left(1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right) \end{aligned} \quad 3.1$$

mit $\ln \gamma^C$ dem kombinatorischen Anteil, der nur von den Reinstoffdaten abhängt und $\ln \gamma^R$ dem Restanteil. Die Funktionen V_i und F_i und τ_{ij} werden nach Gleichungen 3.2 berechnet. Die Konstanten Δu_{ij} und Δu_{ji} (beide in K) sind die binären Wechselwirkungsparameter für das Komponentenpaar i-j. Deren Wert zu bestimmen ist das Hauptziel der Anpassung.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad 3.2$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{T}\right)$$

Die Parameter r_i und q_i sind die sogenannten Reinstoffparameter. Sie lassen sich entweder in Stoffdatensammlungen¹²⁴ finden oder berechnen^{125, 126}.

3.3. Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter

Ziel der Anpassung ist es, die Wechselwirkungsparameter des G^E -Modells (hier UNIQUAC) so zu bestimmen, dass die experimentellen LLE-Daten gut wiedergeben werden. Die Anpassung basiert auf das sogenannte Isoaktivitäts-Kriterium, bei dem Gleichheit der Aktivitäten a_i aller Komponenten i in den zwei flüssigen Phasen I und II vorausgesetzt wird:

$$a_i^I = a_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad 3.3$$

Für ein binäres System ($n=2$ Komponenten, zwei Wechselwirkungsparameter) reicht somit ein einziger Datensatz um die Werte der Parameter zu bestimmen, da der Isoaktivitäts-Kriterium zwei Gleichungen liefert. Für ein ternäres System ($n= 3$, sechs Wechselwirkungsparameter) werden mindestens zwei experimentelle Konoden benötigt, die insgesamt sechs Gleichungen ergeben (also exakte Lösung). In der Regel werden aber mehr Konoden zur Anpassung herangezogen. In diesem Fall haben wir ein überbestimmtes Gleichungssystem und die Parameter werden durch nichtlineare Optimierung gewonnen.

Als erster Schritt der Anpassung der Parameter wird die Zielfunktion F_a (Gl 3.4) minimiert (nach Sørensen und Arlt¹²⁴). Dabei wird die Differenz der Aktivitäten aller Komponenten i in beiden Phasen für jede Konode j minimiert.

$$F_a = \sum_j \sum_i (a_{ij}^I - a_{ij}^{II})^2 + P_1 \quad i = 1, 2, 3 \quad 3.4$$

Die Aktivitäten in dieser Gleichung werden mit den *experimentellen* Molanteilen x_{ij} und den Aktivitätskoeffizienten γ_{ij} berechnet: $a_{ij} = \gamma_{ij} * x_{ij}$. Hier wird meistens Konvergenz erreicht, auch ohne gute Startwerte für die Wechselwirkungsparameter. Problematisch ist aber, dass die Anpassung in der Regel nicht so gut ist. Die mit den angepassten Parametern *berechneten* Molanteile können sich deutlich von den experimentellen Daten unterscheiden. Der erste Schritt der Minimierung erfolgt im Modul `anpassen_a.m`. Die Ergebnisse aus diesem Modul dienen als Startwerte für den zweiten Schritt der Anpassung, bei dem die Funktion F_x (Gl. 3.5) minimiert wird.

$$F_x = \sum_j \sum_i \left[(x_{ij}^I - \hat{x}_{ij}^I)^2 + (x_{ij}^{II} - \hat{x}_{ij}^{II})^2 \right] + P_1 \quad i = 1, 2, 3 \quad 3.5$$

Die erzielte Anpassung hier ist deutlich besser, Konvergenz wird aber nur bei guten Startwerten für die Wechselwirkungsparameter erreicht (die durch den ersten Schritt geliefert werden). Eine Besonderheit hier ist, dass bei jeder Iteration die Zusammensetzungen \hat{x}_{ij} der koexistierenden Phasen durch eine sogenannte Flash-Kalkulation berechnet werden (s. Kapitel 3.4). Dadurch wird entsprechend mehr Rechenzeit benötigt. Die Minimierung der Gl. 3.5 erfolgt in ‚anpassen_x.m‘.

Das Ganze ist in Bild 3.1 veranschaulicht, wobei mit dicken durchgezogenen Linien die experimentellen Ergebnisse dargestellt sind und mit dünnen gestrichelten Linien die berechneten Werte. Zur Berechnung wird ein Feed mit Zusammensetzung in der Mitte der experimentellen Konode angenommen (Punkt 0) mit den Molanteilen:

$$x_{ij}^0 = 0.5(x_{ij}^I + x_{ij}^{II}) \quad 3.6$$

Je nach den aktuellen Werten der Parameter Δu_{ij} und Δu_{ji} liegen die berechneten Molanteile weniger oder weit weg entfernt vom experimentellen Wert. Die Summe der Differenzen Δx_i wird minimiert.

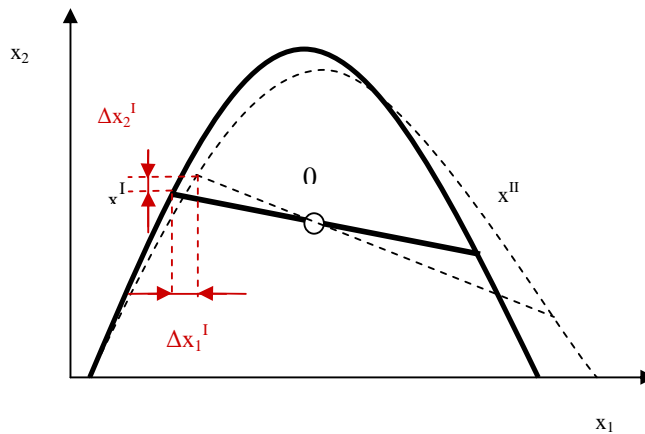


Bild 3.1 Skizze zur Minimierung der Funktion F_x . Durchgezogene dicke Linien: experimentelle Daten; gestrichelte (schwarze) Linien: berechnete Werte.

Der sogenannte „Penalty term“¹²⁴ P_1 wird eingeführt, um die Werte der Wechselwirkungsparameter p_n (= alle Δu_{ij} und Δu_{ji}) klein zu halten:

$$P_1 = Q \sum_n p_n^2 \quad 3.7$$

Durch die passende Wahl der Konstante Q wird erreicht, dass die Werte der Parameter kleiner sind als z.B. 1000. Das ist notwendig, da es bei höheren Werten zu multiplen Lösungen des Isoaktivitätskriteriums kommen kann, was die weitere Verwendung der Parameter zur Berechnung von Phasengleichgewichten erschweren kann. Im Unterschied zu Mehrkomponentensystemen kann man bei einer Anpassung an binären LLE-Daten direkt visuell untersuchen, ob sich mehrere Lösungen für die Zusammensetzungen der Phasen ergeben. Dazu wird die molare Gibbs'sche Mischungsenthalpie (Gl. 3.8) als Funktion des Molanteils aufgetragen¹²⁴ (s. als Beispiel Bild 3.2).

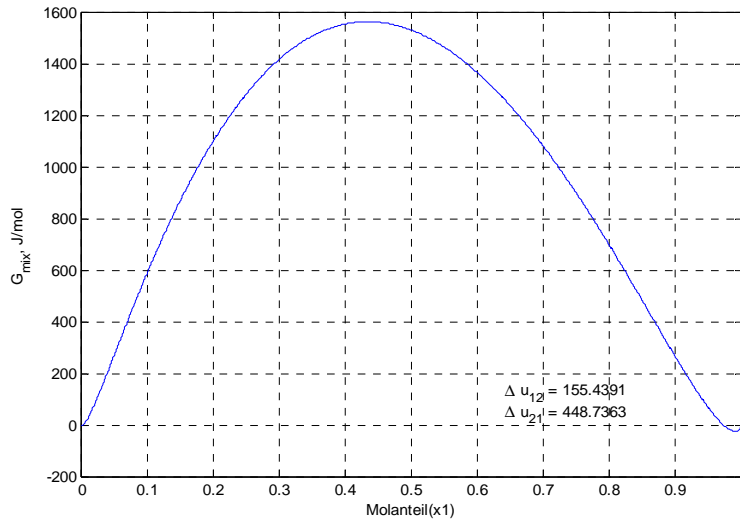


Bild 3.2 Molare Gibbs'sche Mischungsenthalpie für das binäre System [EMIM][HSO₄]+Propylacetat bei 40°C

Der Verlauf der Kurve in Bild 3.2 entspricht nur einer Lösung, bei komplizierterem Verlauf (lokaler Minimum in der Mitte usw.) ergeben sich mehrere Lösungen.

$$G^{mix} = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i \cdot x_i) \quad 3.8$$

Da die Funktionen F_x und F_a mehrere Minima aufweisen können, die verwendeten Algorithmen aber nur lokale Minima finden, ist es notwendig die Anpassung mehrmals zu wiederholen. Dabei werden bei jedem Start zufällige Zahlen vom Programm generiert, die als Startwerte für die Optimierung (von F_a) dienen usw. Für die gefundenen Optima wird der „root mean square deviation“ RMSD berechnet, definiert als:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_i \sum_j \sum_l (x_{ijl} - \hat{x}_{ijl})^2 / 6K} \quad 3.9$$

Mit i den Komponenten, j der Zahl der Phasen (bei uns immer 2) und l die Konoden (von 1 bis K). Die Parameter Δu_{ij} und Δu_{ji} für die sich der kleinste Wert vom RMSD ergibt werden als beste Anpassung genommen.

Es ist allgemein bekannt, dass wenn alle sechs Parameter eines G^E -Modells an ternären LLE-Daten angepasst werden es passieren kann, dass die binären Randsysteme (z.B. das nichtmischbare Paar) nicht gut wiedergeben werden, obwohl das ternäre System gut wiedergeben wird. Aus diesem Grunde wurden die Wechselwirkungsparameter für das nichtmischbare Paar aus binären Daten gewonnen und nur die anderen vier Parameter an das ternäre Gleichgewicht angepasst.

Zur Anpassung der Parameter dient die Funktion `anpassung_experimete.m`, die dann die Funktionen zur Minimierung von F_x und F_a aufruft. Das Programm ist so geschrieben, dass es die Auswahl der zu minimierenden Parameter erlaubt. Es ist somit möglich bei einem ternären System entweder alle sechs Parameter oder z.B. nur vier oder zwei von denen anzupassen, wobei die übrigen Parameter konstant gehalten werden. Die Anpassung an Mehrkomponenten-Zweiphasengleichgewichtsdaten ist auch möglich.

3.4. Flash-Kalkulation

Bei der Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter des G^E -Modells wird ein Modul zur Berechnung der Molanteile im Phasengleichgewicht benötigt. Zu diesem Zweck werden die Gleichungen 3.10 gelöst (sogenannte Flash-Kalkulation). Hier sind die Molanteile des Feeds x_i^0 und die Molmenge/Molenstrom n^0 (zur Vereinfachung = 1 mol) gegeben, gesucht wird die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen \hat{x}_i^I und \hat{x}_i^{II} nach Einstellen des Phasengleichgewichts (s. Bild 3.3). Bei 3 Komponenten in jeder Phase ergeben sich insgesamt 7 Gleichungen mit 7 Unbekannten: die Molanteile in den Phasen *I* und *II* (insg. 6) und der Phasenanteil $\varphi = n^I / (n^I + n^{II})$. Die Gleichungen basieren auf der Annahme, dass nur zwei flüssige Phasen, *I* und *II*, vorhanden sind. Deshalb können mit dem Modul `flash.m` keine Mehrphasengleichgewichte berechnet werden. Dieses Gleichungssystem stellt ein stark nichtlineares Problem dar.

$$\hat{x}_i^I \cdot \gamma_i^I(\hat{x}^I) = \hat{x}_i^{II} \cdot \gamma_i^{II}(\hat{x}^{II}) \quad i = 1, 2, 3$$

$$(1 - \varphi) \cdot \hat{x}_i^I + \varphi \cdot \hat{x}_i^{II} = x_i^0 \quad i = 1, 2$$

3.10

$$\sum_i \hat{x}_i^I = 1$$

$$\sum_i \hat{x}_i^{II} = 1$$

Standard-Algorithmen zur Lösung von nichtlinearen Gleichungssystemen, wie die in Matlab eingebauten `fsolve` etc. haben in der Regel Probleme, eine nichttriviale Lösung zu finden. Als Haupt-Solver dient deshalb im Modul `flash.m` ein einfacher Flash-Algorithmus nach Gmehling und Kolbe¹²⁷, bei dem durch geschickte Iterationen meistens eine Konvergenz zu einer nichttrivialen Lösung erreicht wird.

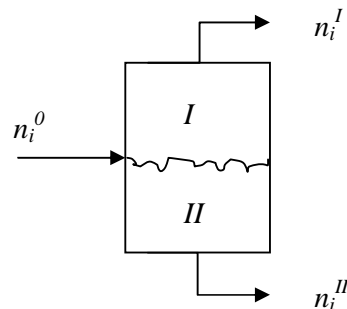


Bild 3.3 Skizze zum Flash-Algorithmus

Vereinfacht dargestellt sieht der Algorithmus so aus (s. Bild 3.3): Bei der ersten Iteration werden die Molmengen n_i^I in der Phase *I* geschätzt, diese in der zweiten Phase ergeben sich aus der Massenbilanz $n_i^{II} = n_i^0 - n_i^I$. (Wenn zur Vereinfachung angenommen wird $\sum n_i^0 = 1$ dann gilt $n_i^0 = x_i^0$). Mit den Aktivitätskoeffizienten γ_i werden die neuen Molmengen in der Phase *I* aus der Gleichung 3.11 berechnet:

$$n_i^I = \frac{n_i^0}{1 + \gamma_i^I \sum n_i^{II} / (\gamma_i^{II} \sum n_i^I)} \quad 3.11$$

Die Prozedur wird wiederholt, bis die Aktivitäten der Komponenten in den beiden Phasen (im Rahmen einer vorgegebenen Genauigkeit) gleich sind. Die Molanteile lassen sich jederzeit aus der Gl.3.12 berechnen:

$$x_i^I = \frac{n_i^I}{\sum_i n_i^I} \quad 3.12$$

Für die Fälle, dass dieser Algorithmus versagt, ist auch die Möglichkeit vorgesehen, 'fsolve' für die Lösung zu verwenden. In diesem Fall ist aber immer eine gute Startlösung für die Zusammensetzungen der zwei Phasen notwendig (z.B. die experimentelle bestimmten Konoden an denen die Parameter angepasst werden). Ausgefeiltere Flash-Algorithmen findet man z.B. im Buch von Novak et al.¹²⁸. Diese verwenden aber analytische Ausdrücke, z.B. für die partiellen Ableitungen der Aktivität nach den Molanteilen $\partial \ln(a)/\partial x$, und sind schwieriger zu programmieren. Auch, bei einem Wechsel des G^E -Modells muss das Modul praktisch neu geschrieben werden. Auch die Algorithmen von Novak¹²⁸ benötigen gute Startwerte für die Lösung, was nicht immer möglich ist. So kann es passieren, dass während der Optimierung (s. Bild 3.1) die mit den aktuellen Wechselwirkungsparameter kalkulierbaren Molanteile sehr von den experimentellen Molanteilen abweichen. Dies könnte dann zu Problemen bei der Konvergenz führen und den Vorteil der besseren Algorithmen zunichte machen. Deshalb wurde auf Einfachheit und Schnelligkeit beim Programmieren gesetzt.

3.5. Modell „Stufe“

Die Berechnung von Phasengleichgewichten mit gleichzeitiger chemischer Reaktion ist nicht neu. Grundsätzlich gibt es zwei Typen von Modellen die hier zur Anwendung kommen: K -Value und G -Minimum Modelle. Bei den ersteren werden die Phasengleichgewichte mit Verteilungskoeffizienten (in der englischsprachigen Literatur oft mit $K_i = \gamma_i^{II} / \gamma_i^I$ bezeichnet, deshalb „ K -Value“-Modell) beschrieben. Bei der zweiten Gruppe von Modellen wird die Gibbs'sche Energie des Systems minimiert, hier ist die Kenntnis der Wechselwirkungsparameter eines G^E -Modells wie UNIQUAC für *alle* Komponenten *immer* vorausgesetzt^{129, 130}.

Beim vorliegenden Modell wird (s. Bild 3.4) angenommen, dass das Gemisch auf der Stufe in zwei flüssige Phasen zerfällt I und II , die im Phasengleichgewicht stehen. In einer der Phasen läuft die Veresterungsreaktion ab (hier als Beispiel die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure in Phase I), und es wird Reaktionsgleichgewicht in dieser Phase erreicht. Da sich Phasen- und Reaktionsgleichgewicht gegenseitig beeinflussen, kann dieses Problem nur als gekoppeltes Gleichungssystem gelöst werden:

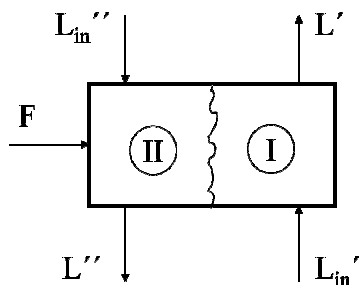
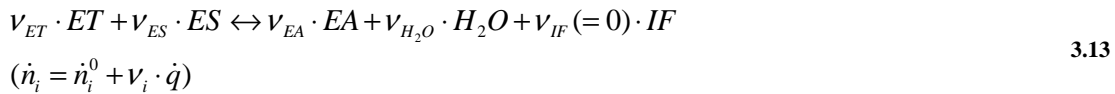


Bild 3.4 Skizze zum Modell „Stufe“

Die folgende Gleichung gibt die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure in der ionischen Flüssigkeit wieder.



Die Modellgleichungen lauten:

$$L_m' \cdot x_{m,i}' + L_m'' \cdot x_{m,i}'' + F \cdot x_{F,i} = L' \cdot x_i' + L'' \cdot x_i'' - v_i \cdot \dot{q} \quad 3.14$$

$$x_i' = D_i \cdot x_i'' \quad (\text{oder} \quad x_i' \cdot \gamma_i'(x') = x_i'' \cdot \gamma_i''(x'') = a_i) \quad 3.15$$

$$K' = \frac{x_{EA}' \cdot x_{H_2O}'}{x_{ET}' \cdot x_{ES}'} \quad 3.16$$

$$\sum_i x_i' = 1$$

$$\sum_i x_i'' = 1 \quad 3.17$$

Gl. 3.13 stellt die Reaktion dar, mit v_i dem stöchiometrischen Koeffizienten. Gl. 3.14 ist die Komponenten-Massenbilanz für die Stufe. Laut der Formulierung hier ist das eine nichtlineare Gleichung, da sowohl L als auch x_i unbekannt sind und deren Produkt ($L' \cdot x_i'$ und $L'' \cdot x_i''$) in der Gleichung auftritt. Gl. 3.15 repräsentiert das Phasengleichgewicht, wobei entweder konstante Verteilungskoeffizienten oder die Aktivitätskoeffizienten, berechnet mit einem G^E -Modell (UNIQUAC), verwendet werden. Diese Gleichung verursacht die meisten Schwierigkeiten. Sie ist erfüllt für beliebige Werte von x_i , für die gilt $x_i' = x_i''$, da in diesem Fall die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i'(x_i)$ und $\gamma_i''(x_i)$ auch gleich sind. Außerdem ist das Produkt $x_i' \cdot \gamma_i'(x_i)$ eine relativ komplizierte nichtlineare Funktion von x_i . Zusätzliche Komplikation ergibt sich hier durch die Nichtidealität der beiden Phasen, während bei den Reaktivdestillationsmodellen meistens nur die eine (flüssige) Phase nichtideal ist. Gleichung 3.16 drückt das Pseudoreaktionsgleichgewicht aus, und Gln. 3.17 stellen die Summationsgleichungen dar. Ähnliche Modelle sind bekannt aus der Reaktivdestillation, wobei dort nur eine Phase als nichtideal angenommen wird. Bekannt hier sind die stöchiometrischen Koeffizienten v_i , die Reaktionsgleichgewichtskonstante, die Eingangsströme L' und L'' , deren Molanteile x' und x'' , der Seitenfeed F und die Zusammensetzung x_F , entweder die konstanten Verteilungskoeffizienten D_i oder die UNIQUAC-Parameter. Für ein 5-Komponenten-System ergeben sich insgesamt 13 Gleichungen pro Stufe (5xMassenbilanz, 5xPhasengleichgewicht, 1xReaktionsgleichgewicht und 2xSummation).

Dieses Problem ist eigentlich das in Kap. 3.4 beschriebene Flash-Problem, erweitert mit der Reaktionsgleichgewichtsbedingung. Die dort beschriebenen Schwierigkeiten (triviale Lösungen, hohe Nichtlinearität usw.) gelten auch hier, deshalb gibt es spezielle Algorithmen zur Lösung von solchen Problemen.

Für unsere Modellierung wurde der von Chen et al.¹³¹ vorgestellte Algorithmus mit kleinen Modifikationen verwendet. Andere, vergleichbare Modelle, vorgestellt von Hollander et al.¹³², treffen Annahmen, wie konstanter Phasenverhältnis (d.h. $L_{in}' = L'$ usw.) oder ähnliche, die die Lösung vereinfachen, aber in unserem Fall nicht akzeptabel sind. Der Algorithmus ist im Bild 3.5 dargestellt.

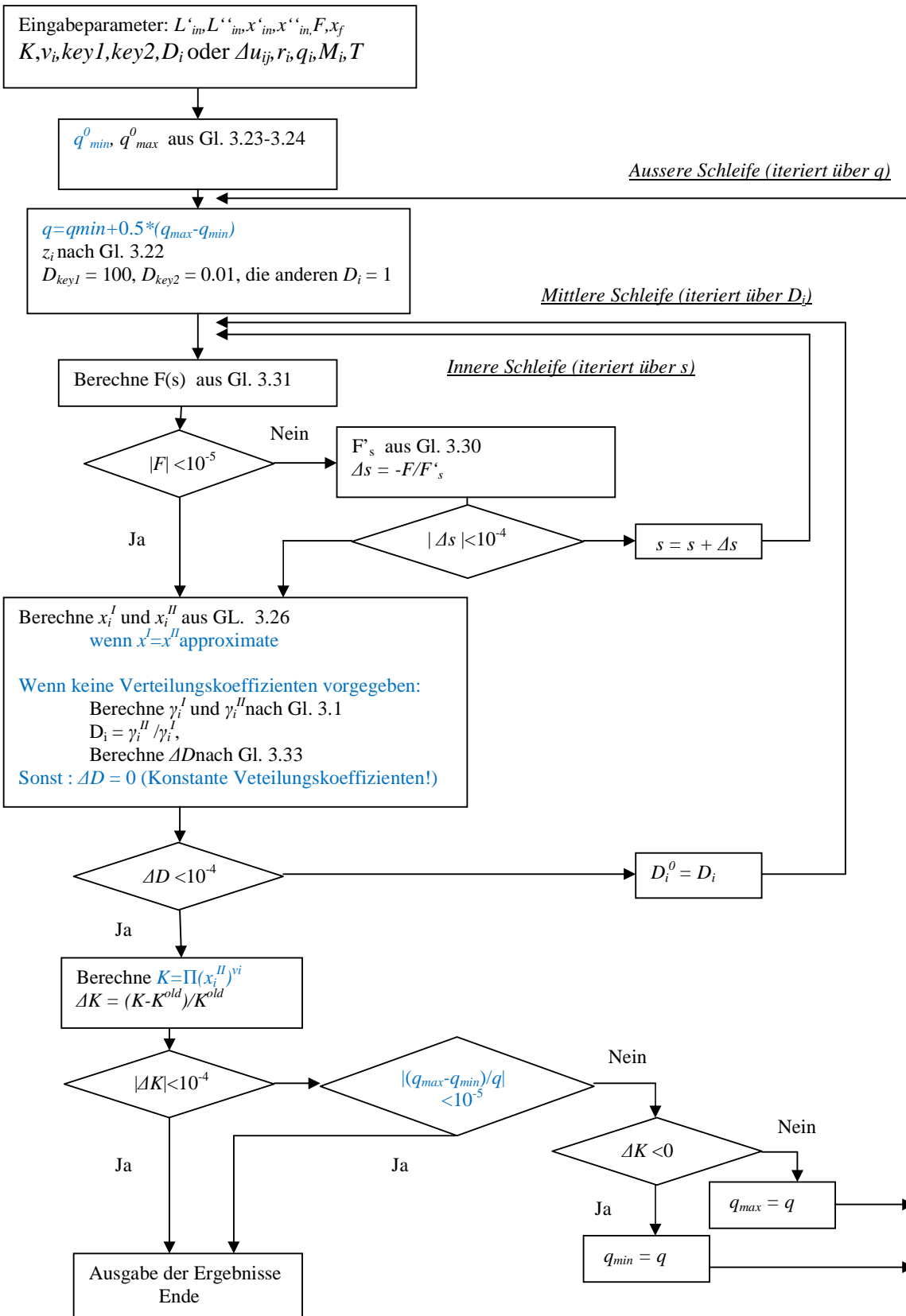


Bild 3.5 Skizze zum Algorithmus

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt in drei Schleifen¹³¹. Die innere und mittlere Schleife entsprechen prinzipiell dem Flash-Verfahren aus Kapitel 3.4, auch wenn hier die einzelnen Schritte anders formuliert sind. Die äußere Schleife berechnet die Reaktion. Mit q^* wurde in den oberen Gleichungen die (extensive) Reaktionslaufzahl bezeichnet (in mol oder mol/s)

$$q^* = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i0}}{\nu_i} \quad 3.18$$

$$\dot{n}_i = \dot{n}_i^0 + \nu_i \cdot \dot{q} \quad 3.19$$

In den folgenden Gleichungen verwendet man die intensive Reaktionslaufzahl q (mol i/mol gesamt)

$$q = \frac{q^*}{\sum n_i^0} \quad 3.20$$

w_i ist der über beide Phasen gemittelte Molanteil *vor* der Reaktion. Die ursprüngliche Gleichung wurde mit dem Feed F erweitert.

$$w_i = \frac{F \cdot x_{F,i} + L'_i \cdot x'_{in,i} + L''_i \cdot x''_{in,i}}{F + L'_i + L''_i} \quad 3.21$$

Die Größe z_i entspricht hier einem mittleren Molanteil (über beide Phasen) *nach* Ablauf der Reaktion

$$z_i = \frac{w_i + \nu_i \cdot q_i}{\sum_{j=1}^N (w_j + \nu_j \cdot q_j)} \quad 3.22$$

Die Iteration in der äußeren Schleife erfolgt nach einem Intervallhalbierungsverfahren. Dabei werden immer die obere und untere Grenze des Intervalls q_{max} und q_{min} benötigt. Bei der ersten Iteration werden die theoretisch maximal möglichen Werte wie folgt bestimmt:

$$q_{max} = \min\{-w_i / \nu_i\}; \quad (\nu_i < 0) \quad 3.23$$

Im originalen Algorithmus wird hier $q_{min} = 0$ gesetzt, d.h. q ist immer ≥ 0 und es wird keine Rückreaktion berücksichtigt. In Fällen, wo deutlich mehr Produkte als Edukte vorhanden sind, wird das zu falschen Ergebnissen führen und wurde deshalb geändert. In der neuen Variante kann q auch Werte < 0 annehmen.

$$q_{min} = \max\{-w_i / \nu_i\}; \quad (\nu_i > 0) \quad 3.24$$

Das Abbruchkriterium für die äußere Schleife ändert sich deshalb (es wird der Betrag genommen, da auch negative Werte für diesen Ausdruck möglich sind).

$$\left| \frac{(q_{max} - q_{min})}{q} \right| < 10^{-5} \quad 3.25$$

Die Molanteile x_i der Komponenten in beiden Phasen ergeben sich bei jeder Iteration nach:

$$x_i^I = \frac{D_i \cdot z_i}{s \cdot D_i + (1-s)} \quad 3.26$$

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{s \cdot D_i + (1-s)} \quad 3.27$$

Die Verteilungskoeffizienten D_i sind entweder vorgegeben (konstant), oder berechnen sich aus den Aktivitätskoeffizienten γ_i nach folgender Gleichung:

$$D_i = \frac{\gamma_i^{II}(x)}{\gamma_i^I(x)} \quad 3.28$$

Mit s wurde hier das Phasenverhältnis bezeichnet.

$$s = L^I / (L^I + L^{II}) \quad 3.29$$

$F(s)$ ist im ursprünglichen Algorithmus eine Zielfunktion, die in der inneren Schleife gelöst wird (nicht mit dem Feed F verwechseln!). Diese erfolgt nach einem Newton-ähnlichen Verfahren unter Ausnutzung der ersten Ableitung der Funktion:

$$\frac{dF(s)}{ds} = F(s)'_s = - \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_i - 1}{s \cdot D_i + (1-s)} \right)^2 \cdot z_i \quad 3.30$$

wobei F auf folgende Weise definiert ist:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{D_i - 1}{s \cdot D_i + (1-s)} \cdot z_i \quad 3.31$$

Der Wert von s wird bei jeder Iteration aus dem alten Wert s^{old} nach folgender Gleichung bestimmt

$$s = s^{old} + \Delta s = s^{old} - F(s) / F(s)'_s \quad 3.32$$

Das ist das Abbruchkriterium für die mittlere Schleife. Wenn mit konstanten Verteilungskoeffizienten D_i gerechnet wird, ist ΔD automatisch gleich null und die Schleife wird nur ein Mal durchlaufen.

$$\Delta D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{D_i^{old} - D_i}{D_i} \right| \quad 3.33$$

Die Molenströme für beide Phasen ergeben sich nach folgenden Gleichungen zu:

$$\dot{L}_j^I = s_j (\dot{L}_{j+1}^I + \dot{L}_{j-1}^I + F_j) \sum_i (w_{i,j} + v_i \cdot q_j) \quad 3.34$$

$$\dot{L}_j^{II} = (1-s_j) (\dot{L}_{j+1}^{II} + \dot{L}_{j-1}^{II} + F_j) \sum_i (w_{i,j} + v_i \cdot q_j) \quad 3.35$$

Das Modell von Chen¹³¹ für eine Stufe wurde als selbständige Klasse (*stage*) in Matlab implementiert. Dadurch wird die Wiederverwendbarkeit des Codes verbessert. Die Methode *approximate* der Klasse *stage* wird dazu verwendet um eine Näherungslösung zu finden wenn die Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten keine sinnvolle Ergebnisse liefert (z.B. $x^I = x^{II}$, negative Konzentrationen, Phasenanteil s grösser als eins oder kleiner als null usw.). Dies kann z.B. passieren, wenn während einer Iteration zur Berechnung einer Extraktor-Kaskade (s. Klasse *extractor*, Kapitel 3.6) die Gesamtzusammensetzung (z_i oder w_i in den oberen Gleichungen) durch Zufall im Einphasengebiet liegt. Es muss aber geprüft werden, dass bei der letzten Iteration keine Stufen mit *approximate* berechnet wurden, sonst wurde auf einigen Stufen mit Aktivitätskoeffizienten gerechnet und auf anderen mit konstanten Verteilungskoeffizienten! Im Paper von Chen und Kawasaki¹³¹ wird dieses Problem umgegangen, indem man die Ausgangsströme den Eingangsströmen gleich setzt ($L^I = L^I_{in}$, $x^I = x^I_{in}$ usw.). Bei uns ist zusätzlich ein Seitenfeed auf der Stufe, der irgendwie auf die zwei flüssigen Phasen verteilt werden muss, deshalb kann diese einfache Methode nicht direkt angewendet werden. Außerdem, bei den komplizierteren Kaskadenprofile, die wir haben, wird auf diese Weise die Konvergenz auf den anderen Stufen negativ beeinflusst (Zusammensetzungen landen oft im Einphasengebiet o.ä.). Aus unserer Erfahrung konvergiert das Modell mit konstanten Verteilungskoeffizienten leicht und fast immer, deshalb war es die eleganteste Lösung für dieses Problem.

3.6. Modell „Extractor“

Basierend auf das Modell für eine Stufe¹³¹ wurde von den gleichen Autoren ein Algorithmus für die Berechnung einer reaktiven Gegenstrom-Extraktionskaskade vorgestellt (COMER: countercurrent multistage extraction-coupled reaction process, s. Bild 3.6)¹³³ das hier übernommen und adaptiert wurde.

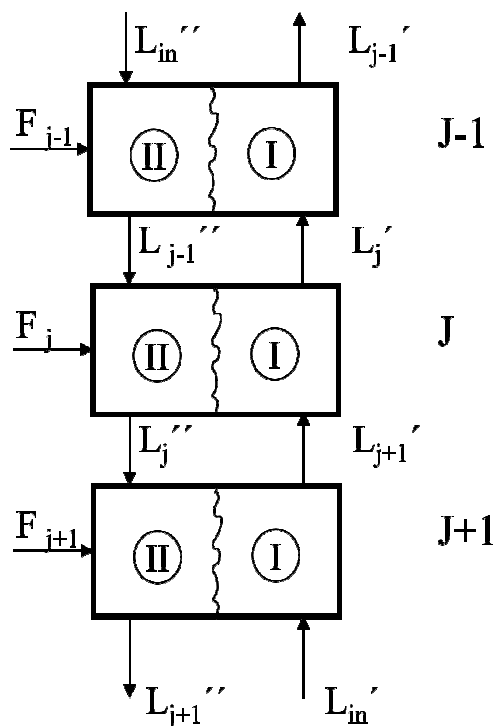


Bild 3.6 Skizze zum Modell „Extractor“

COMER

- basiert auf dem Algorithmus für eine Berechnung „von Stufe zu Stufe“

Änderungen:

- Seitenfeeds,
- andere Anfangslösungen für x_i ,
- Verteilungskoeffizienten auch konstant für alle Stufen,
- es kann für jede Stufe angegeben werden ob reaktiv oder nicht (reine Extraktion)

Die Lösung des Problems mit konstanten Verteilungskoeffizienten ist viel einfacher, deshalb wird sie als Startlösung für das Modell mit Aktivitätskoeffizienten verwendet.

Die Klasse `Extractor` (s. Ordner `..work\@Extractor`) repräsentiert eine reaktive Gegenstrom-Extraktionskaskade. Ein Objekt der Klasse `Extractor` kann mehrere Objekte der Klasse `Stufe` enthalten. Die Methode „Calculate“ der Klasse „Extractor“ enthält den eigentlichen Kaskadenalgorithmus. Das `Extractor`-Objekt berechnet die Eingangsströme für die jeweilige Stufe und verwendet die Methode „Calculate“ des `Stufe`-Objekts, um die Ausgangsdaten zu berechnen. Die Berechnung der Kaskade erfolgt nach einem typischen „von Stufe zu Stufe“ Verfahren, wobei immer mit der ersten Stufe angefangen wird. Zusätzlich wird in der Methode „Design“ mit vorgegebener Reaktionslaufzahl $q_{vorgegeben}$ gerechnet (s. auch nächstes Kapitel).

Die „weight factors“ (Gewichtsfaktoren) α und β repräsentieren den „Gewicht“ des mit „Stufe“ berechneten Wertes von $x_{i,j}$ in dem endgültigen Wert $x_{i,j}$. Diese Faktoren können beliebig zwischen 0 und 1 gewählt werden und beeinflussen die Konvergenz des Algorithmus. Hohe Werte (z.B. eins) führen zu einer schnelleren Simulation (größere Schritte), aber manchmal leidet das Konvergenzverhalten. Die Autoren¹³³ empfehlen einen Wert von 0,5 für beide Parameter. Bei Nichterreichen der Konvergenz sind diese Parameter die erste Stelle wo variiert werden kann¹³³.

$$\begin{aligned}x_{i,j}^I &= \alpha \cdot x_{i,j}^I + (1 - \alpha) \cdot x_{i,j}^{I(old)} \\x_{i,j}^{II} &= \alpha \cdot x_{i,j}^{II} + (1 - \alpha) \cdot x_{i,j}^{II(old)} \\L_j^I &= \beta \cdot L_j^I + (1 - \beta) \cdot L_j^{I(old)} \\L_j^{II} &= \beta \cdot L_j^{II} + (1 - \beta) \cdot L_j^{II(old)} \\0 < \alpha \leq 1; \quad 0 < \beta \leq 1;\end{aligned} \tag{3.36}$$

Als Abbruchkriterium für den Kaskadenalgorithmus dienen folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\left| x_{i,j}^{I(old)} - x_{i,j}^I \right| &< 10^{-3} \\ \left| x_{i,j}^{II(old)} - x_{i,j}^{II} \right| &< 10^{-3} \\ \left| \frac{L_j^{I(old)} - L_j^I}{L_{1,in}^I - L_{n,in}^I} \right| &< 10^{-4} \\ \left| \frac{L_j^{II(old)} - L_j^{II}}{L_{1,in}^{II} - L_{n,in}^{II}} \right| &< 10^{-4}\end{aligned} \tag{3.37}$$

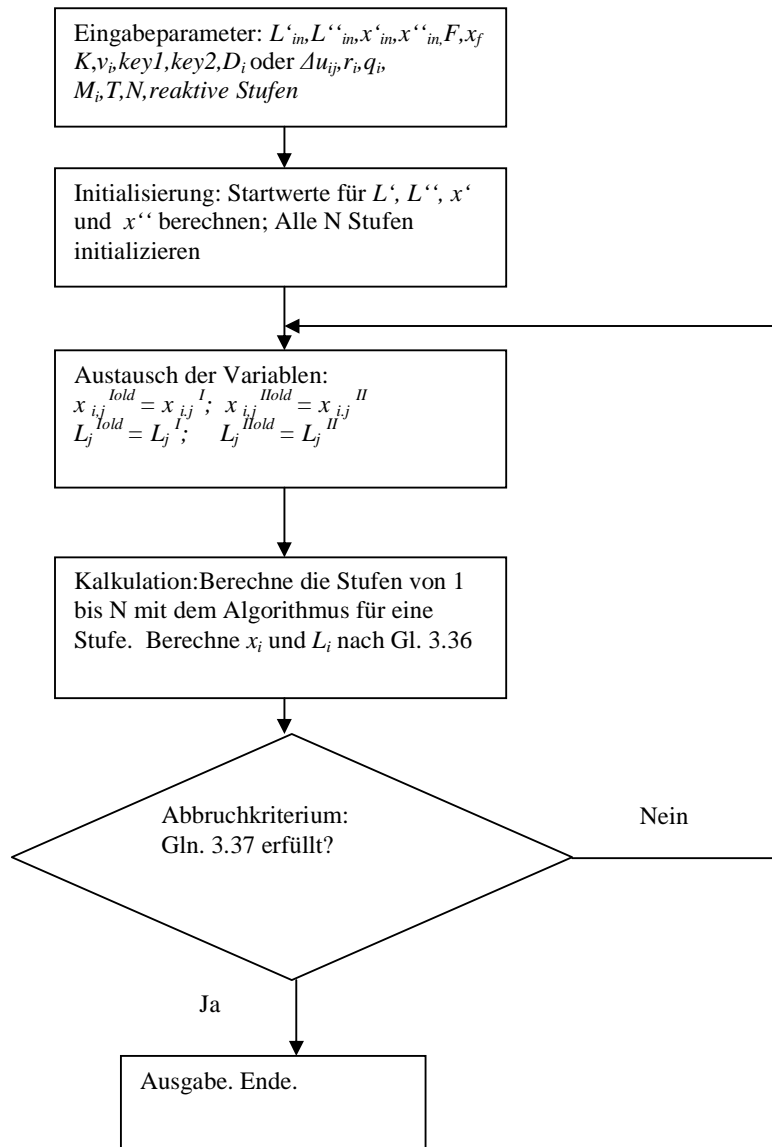


Bild 3.7 Skizze zum Kaskadenalgorithmus

Als Startlösung für die Konzentrationen und Molenströme auf allen Stufen werden im originellen Algorithmus die Werte der Eingangsströme (Kaskade) verwendet. In unserem Fall führen die Seitenfeeds und der kompliziertere Verlauf der Konzentration entlang der Kaskade zu Problemen mit der Konvergenz, wenn die Phasengleichgewichte mit Aktivitätskoeffizienten gerechnet werden. Da bekanntlich das Modell mit konstanten Verteilungskoeffizienten viel leichter konvergiert (weniger Gleichungen sind nichtlinear; das Modell hat dann praktisch immer eine Lösung, auch wenn das reale Gemisch homogen wäre), ist es hier angemessen zuerst eine Rechnung mit konstanten Verteilungskoeffizienten durchzuführen und die Ergebnisse als Startwerte für die Berechnungen mit Aktivitätskoeffizienten zu benutzen (Siehe dazu die Datei „beispiel_extractor_EMIM.m“).

3.7. Design

Die mit dem Gleichgewichtsmodell berechneten Konzentrationsprofile und Umsätze stellen das maximal Erreichbare dar. In der Praxis kommt eine Reaktion nahe dem Gleichgewicht nahezu zum Stillstand oder es sind sehr hohe Reaktorvolumina notwendig. Aus diesem Grund ist es notwendig, entweder die Reaktionskinetik im Modell zu berücksichtigen, oder aber mit Umsätzen, die einen Bruchteil des Gleichgewichtsumsatzes betragen, zu simulieren. Im Kaskadenmodell, wie es zurzeit existiert, wird die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt. Es besteht nur die Möglichkeit, den simulierten Umsatz durch die Verweilzeiten (indirekt durch die Kinetik) einzustellen.

Um zu berücksichtigen, dass auf den Stufen kein Reaktionsgleichgewicht erreicht werden kann, wurde eine zusätzliche Methode der Klassen `stage` und `extractor` implementiert: `design`. Dies erfolgte durch das Einführen eines „Reaktionswirkungsgrades“ η ($0 \leq \eta \leq 1$) mit dem die theoretisch erreichbare Reaktionslaufzahl q_{th} multipliziert wird. Die Berechnung für jede Stufe erfolgt bei diesem Modell in zwei Schritten: im ersten Schritt wird aus den Eingangsdaten der Gleichgewichtsumsatz U_{max} (bzw. q) für die jeweilige Stufe berechnet. Im zweiten Schritt wird mit vorgegebener Reaktionslaufzahl $q_{vorgegeben} = \eta \cdot q_{th}$ gerechnet. Das Ganze wiederholt sich, bis die Iteration über die ganze Kaskade konvergiert. Es wird weiterhin Phasengleichgewicht auf den Stufen angenommen.

Der vorgeschlagene Algorithmus um das Nichterreichen des Reaktionsgleichgewichts zu berücksichtigen basiert auf dem Algorithmus von Chen et al.^{131, 133} wurde aber nicht ausreichend auf sein Konvergenzverhalten getestet. Es scheint so, als wäre er etwas schwieriger zum Konvergieren zu bringen, deshalb ist es hier immer von Vorteil zuerst eine Startlösung mit den anderen Modellen zu bestimmen (s. als Beispiel `testextractor_design.m` und `beispiel_extractor_EMIM.m`).

3.8. Parameter Kinetik

Zur Anpassung der Parameter eines kinetischen Ansatzes an experimentellen Daten wurden Routinen in Matlab implementiert (s. z.B. `anpassung_kinetik.m`, `anpassung_kinetikemim.m` u.a.). Diese Anpassung basiert auf einer nichtlinearen Minimierung der Abweichungsquadrate zwischen experimentell bestimmten (x_{ij}) und berechneten (\hat{x}_{ij}) Molanteilen.

$$\min F = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \hat{x}_{ij})^2 \quad 3.38$$

Es ist auch die Möglichkeit vorgesehen, die absolute Differenz der Molanteile bzw. die relative Differenz usw. zu verwenden (s. `deviation.m`).

Die berechneten Werte der Molanteile erhält man aus einem System von Differentialgleichungen der Form:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{m_k^{e1}}{n_g} \cdot v_i \cdot r; \quad i = A, B, C, D \quad 3.39$$

Hier ist m_k die Masse des Katalysators, v_i der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i und n_g die Gesamtmolzahl. Die Reaktionsgeschwindigkeit r berechnet sich aus folgendem Ansatz:

$$r = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \cdot \left(x_A^{e_2} \cdot x_B^{e_3} - \frac{1}{K} x_C^{e_4} \cdot x_D^{e_5}\right)$$

3.40

Anpassbare Parameter hier sind k_0 , E_A und die Exponenten e_1 , e_2, \dots . Welche und wieviele angepasst werden definiert man in der Datei `rrates.m`.

Bei der Anpassung der experimentellen Daten wurde festgestellt, dass sie nicht so gut wiedergeben werden, wenn der Exponent $e_1 = 1$ gewählt wird. So werden z.B. die Daten für 0,5% [EMIM][HSO₄] tendenziell unterschätzt und die Daten für 30% [EMIM][HSO₄] überschätzt (s. Bild 3.8). Bessere Ergebnisse wurden mit nichtlinearer Abhängigkeit der Kinetik von der Katalysatormasse ($e_1 \neq 1$) erzielt. Bei Anpassung nur an den Experimenten mit Variation der Katalysatormasse wurde abgeschätzt, dass e_1 einen Wert von 0,6 bis 0,8 haben sollte, der wurde letztendlich auf 0,75 festgelegt (s. Bild 3.9). Ähnliche Probleme traten auf, wenn die Daten mit nichtstöchiometrischem Verhältnis der Edukte zur Anpassung herangezogen wurden. Nach Variation der Exponenten e_2 , e_3 usw. ergaben sich bessere Anpassungen nur mit gebrochenem Exponenten für Essigsäure.

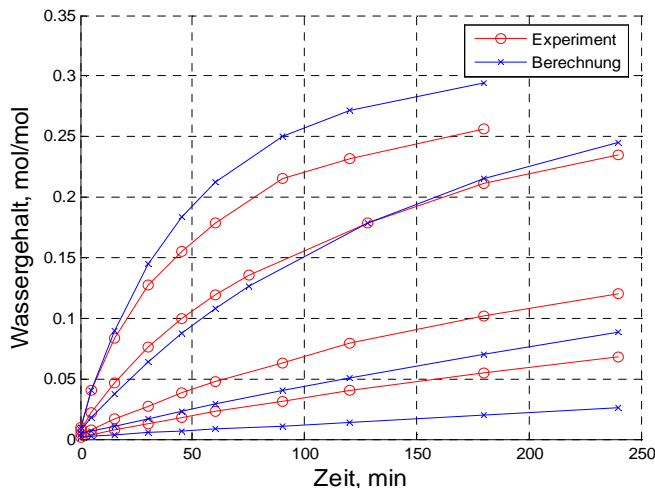


Bild 3.8 Anpassung der [EMIM][HSO₄]-Kinetik mit einem Exponenten $e_1 = 1$ (nur Experimente mit Variation der Katalysatormenge, Edukte 1:1)

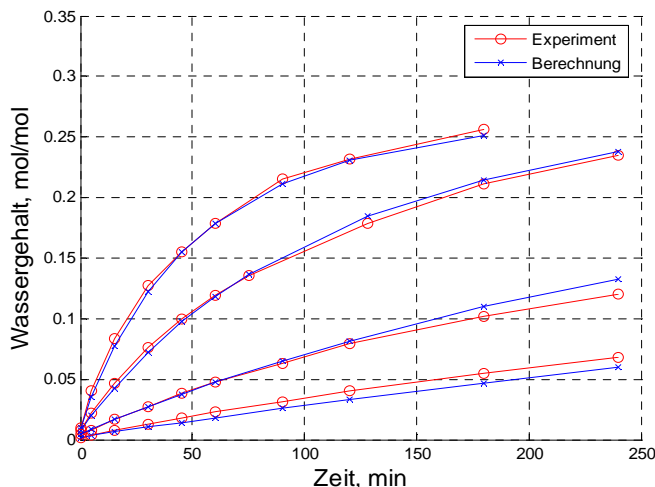


Bild 3.9 Anpassung der [EMIM][HSO₄]-Kinetik mit einem Exponenten $e_1 = 0,75$ (nur Experimente mit Variation der Katalysatormenge, Edukte 1:1)

Für die Kinetik mit [EMIM][HSO₄] ergaben sich die Parameter $k_0 = 322,59 \text{ mol/g}^{0,75}/\text{min}$ und $E_A = 30660 \text{ J/mol}$. Für die Exponenten wurden folgende Werte angenommen $e1 = 0,75$, $e3 = 1,5$ (Essigsäure). Für die [HMIM][HSO₄] -Kinetik ergaben sich die Werte $k_0 = 30584 \text{ mol/g}^{0,85}/\text{min}$ und $E_A = 43535 \text{ J/mol}$ mit $e1 = 0,85$ und $e3 = 1,32$ (Essigsäure). Die Anpassungen an HMIM-Experimenten sind in Bild 3.10 bis Bild 3.12 dargestellt. Die experimentellen Daten dazu findet man in Kapitel 2.3.

$$\frac{n_g}{V_i} \cdot \frac{dx_i}{dt} = m_k^{0,85} \cdot k_{f0} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (x_{ET} \cdot x_{ES}^{1,32} - x_{EA} \cdot x_{H_2O} / K)$$

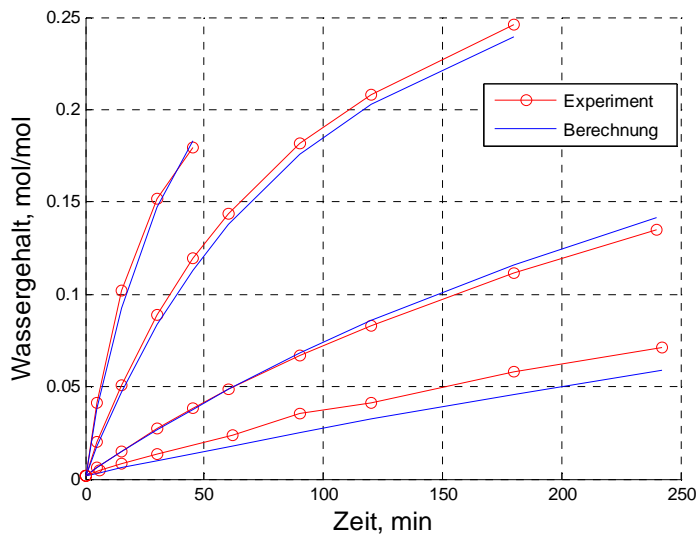


Bild 3.10 Vergleich von Experiment und Simulation für die [HMIM][HSO₄] -Kinetik (Variation der Katalysatormenge)

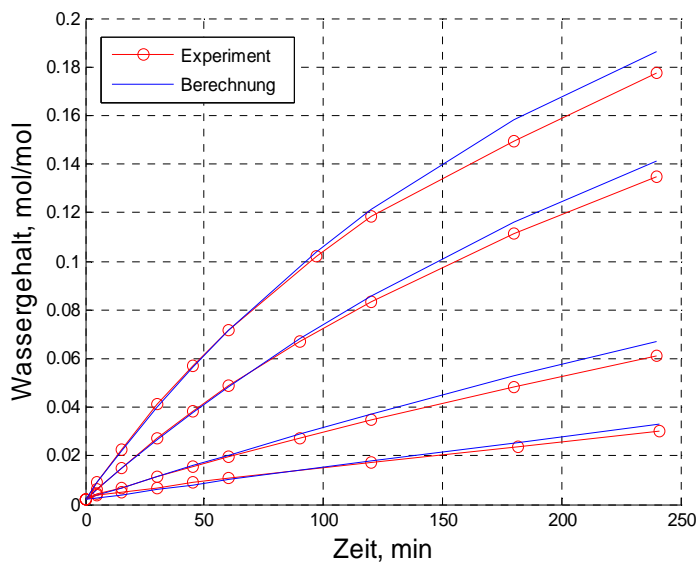


Bild 3.11 Vergleich von Experiment und Simulation für die [HMIM][HSO₄] -Kinetik (Variation der Temperatur)

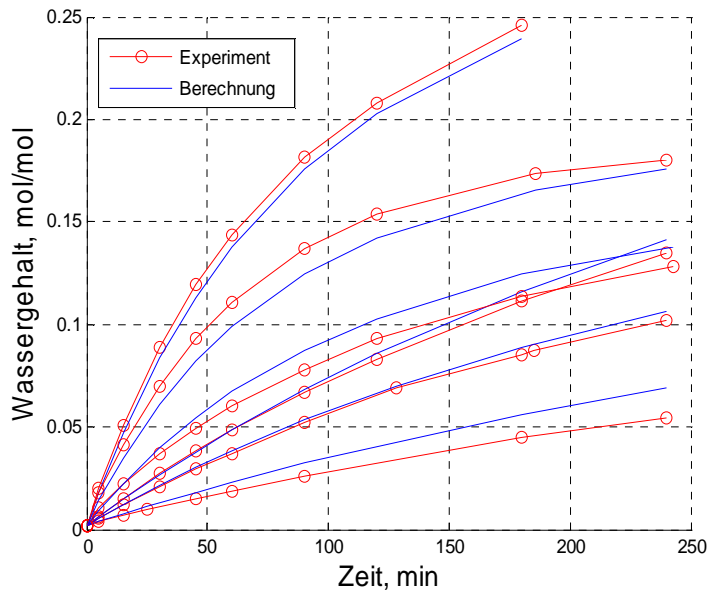


Bild 3.12 Vergleich von Experiment und Simulation für die [EMIM][HSO₄]-Kinetik (Variation des Verhältnisses Ethanol:Essigsäure)

3.9. Simulationen und Anwendungsvorschläge

Die Simulationen in diesem Kapitel beziehen sich auf die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure als Beispielsystem.

3.9.1. Rein extractive Anwendung

Aus den experimentellen Daten in den vorherigen Kapiteln ergibt sich, dass prinzipiell alle untersuchten IF zur Extraktion von Wasser aus der Produktmischung geeignet sind. [EMIM][HSO₄] kann auch zur extraktiven Trennung von Ethylacetat+Essigsäure-Gemischen verwendet werden. Da sowohl Wasser als auch die Edukte besser in [BMIM][HSO₄] löslich sind, kann man diese IF zur Herstellung von reinem Ester aus dem Rohprodukt verwenden. Der Einsatz dieser IF ist, wie schon beschrieben, durch die kleinen Mischungslücken begrenzt. Trotzdem ergeben sich hier interessante Anwendungsfälle. Von Tang et al.^{49, 60, 61} wird ein Reaktivdestillationsverfahren für die Herstellung von Ethylacetat aus Ethanol und Essigsäure beschrieben (s. auch Kapitel 1.2.2, Bild 1.6). Dabei benötigt man mindestens zwei Kolonnen, die eigentliche Reaktivdestillationskolonne und einen Stripper. In diesem wird ein Gemisch, bestehend aus etwa 90 ma.-% Ethylacetat und kleinen Mengen Ethanol und Wasser, destillativ behandelt. Dabei werden größere Mengen an Energie benötigt, da etwa 80% des Feeds verdampft wird. Da der Ethanolgehalt niedrig ist, könnte man durch den Einsatz der IF [BMIM][HSO₄] den Stripper durch einen Extraktor ersetzen. Dadurch ist es theoretisch möglich, den Energiebedarf signifikant zu reduzieren, da Energie hauptsächlich nur zum Verdampfen von Wasser und Ethanol notwendig ist (nur ca. 30% des Feeds!).

Im Allgemeinen ist die destillative Aufarbeitung von Strömen mit hohem Ethylacetatgehalt aufwändig wegen der komplizierten Destillationsgrenzlinien (Bild 1.4), die eine vollständige Trennung z.B. in reines Ethylacetat und Ethanol/Essigsäure mit nur einer Kolonne nicht

erlauben. Als Kopfprodukt in einer Destillationskolonne erhält man bestenfalls binäres oder ternäres Azeotrop, das signifikante Mengen an Ester (ca. 60 Molenprozent) enthält. Dieses Gemisch muss natürlich in einer weiteren Kolonne getrennt werden. In einem extraktiven Verfahren, wie in Bild 3.13 gezeigt, lässt sich die vollständige Trennung des Ethylacetats von den anderen Komponenten erreichen.

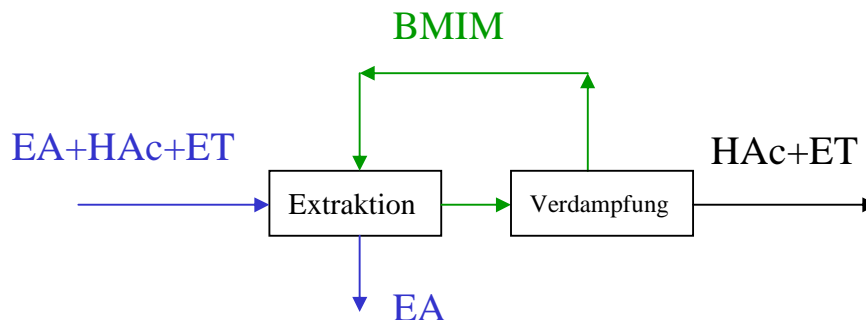


Bild 3.13 Extraktives Verfahren zur Reinigung eines Gemisches mit relativ hohem Gehalt an Ethylacetat

Rein extraktive Anwendungen der ionischen Flüssigkeiten wurden nicht simuliert, da die Ergebnisse offensichtlich sind.

3.9.2. Simulationen (Eine Stufe)

Einige experimentelle Ergebnisse (reaktive 5-Komponentensysteme) wurden mit Simulationen mit dem einfachen Gleichgewichtsmodell verglichen (s. Kapitel 4 im Anhang). Die Annahmen des Modells wurden generell bestätigt, da Experiment und Simulation in den meisten Fällen relativ gut übereinstimmten. Bei guter Kenntnis des Phasengleichgewichts kann man also den erwarteten Gleichgewichtsumsatz abschätzen. Ziel der folgenden Parameterstudie ist es abzuschätzen, wie sich das Phasengleichgewicht (also die Verteilungskoeffizienten der Edukte/Produkte) auf die Reaktion auswirken und zu ermitteln, welches Phasenverhalten eine IF haben muss, um gute Reaktionsumsätze zu erhalten

Parameterstudie

Die Simulationen von nur einer (reaktiven) Stufe entsprechen den Batch-Experimenten die man in der Literatur findet und helfen diese besser zu verstehen. Gleichzeitig entsprechen sie rechnerisch dem kontinuierlichen einstufigen Prozess.

Es werden drei Grundfälle betrachtet:

- beide Edukte besser löslich in der organischen Phase
- beide Edukte besser löslich in der ionischen Phase
- eines der Edukte in der organischen, das andere in der ionischen Phase

Die Berechnungen erfolgten im Allgemeinen mit dem Gleichgewichtsmodell (Phasengleichgewicht + Reaktionsgleichgewicht in der ionischen Phase) und mit konstanten Verteilungskoeffizienten, um deren Einfluss auf die Reaktion zu untersuchen. Die Simulationen für die einzelnen Fälle erfolgten mit „teststageEMIM.m“ und es gelten somit die in Kapitel 3.5 genannten Annahmen. Die Verteilungskoeffizienten wurden, wenn nicht anders beschrieben, als konstant angenommen.

Fall 1: Ethanol besser löslich in der OP, Essigsäure besser löslich in der IP

Es wird von folgenden Startwerten ausgegangen: Startmenge an Ethanol und Essigsäure je 0,6565 mol (1:1); IF 0,144 mol (etwa 30 Massenprozent des Reaktionsgemisches), wobei zur Vereinfachung immer mit den Stoffdaten (z.B. Molmasse) von [EMIM][HSO₄] gerechnet wird; Verteilungskoeffizienten $D = x_{op}/x_{ip} = [1,6 (ET); 0,65(ES); 15(EA); 0,18(H_2O); 0,01(IF)]$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; Diese Daten entsprechen in etwa den Systemen mit [EMIM][HSO₄]. Die Reaktionsgleichgewichtskonstante wurde in allen Fällen als $K_x = 4$ angenommen.

Für die [EMIM][HSO₄] – Systeme, mit den oben genannten Daten, ergibt sich eine Umsatzverschiebung von etwa 13-14%, der berechnete Umsatz ist etwa 80,7%. Er kommt dadurch zustande, dass die Produkte voneinander getrennt werden.

Hier sind nicht nur die Umsätze wichtig sondern auch die Effekte des Phasengleichgewichts auf den Umsatz. Um den Einfluss der Verteilungskoeffizienten P_i auf das Gleichgewicht zu untersuchen wurden numerische Parameterstudien durchgeführt, dabei wurden die Verteilungskoeffizienten variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten. Wie im Bild 3.14 zu sehen ist, sinkt der berechnete Umsatz mit steigendem Verteilungskoeffizienten von Ethanol und umgekehrt. Mit sinkender Löslichkeit von Ethanol in der katalytischen Phase wird er dem Gleichgewicht entzogen, das wirkt sich negativ auf den Umsatz aus. Mit $P_{ET} < 1$ gehen wir in den nächsten Fall über, der später betrachtet wird. Die gleichen Überlegungen gelten auch für Essigsäure.

Ethylacetat als Produkt der Reaktion sollte in sehr kleinen Mengen oder gar nicht in der katalytischen Phase vorhanden sein, sonst wird der Umsatz verringert. Umgekehrt es ist vorteilhaft, wenn ein Teil des Wassers in der OP (nichtkatalytische Phase) gelöst ist, was man am steigenden Umsatz erkennt. Die Verteilung der ionischen Flüssigkeit hat rechnerisch keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz im untersuchten Bereich $P_{EMIM} = 0,001$ bis 1 (außer dass durch die IF erst die Phasentrennung möglich ist). Die berechnete Umsatzverschiebung hier ist nicht so hoch, etwa 14% (mit UNIQUAC nur 9-10%, tatsächliche etwa 6-7%). Hier sind theoretische Umsätze über 90% in einer Stufe möglich, jedoch nur wenn der Ester eine sehr geringe Löslichkeit in der ionischen Phase hat (z. B. < 1%). Obwohl die Esterlöslichkeit in den reinen IF gering ist, steigt sie mit dem Gehalt an Ethanol und Essigsäure, dies wird deshalb nur in seltenen Fällen zu erreichen sein.

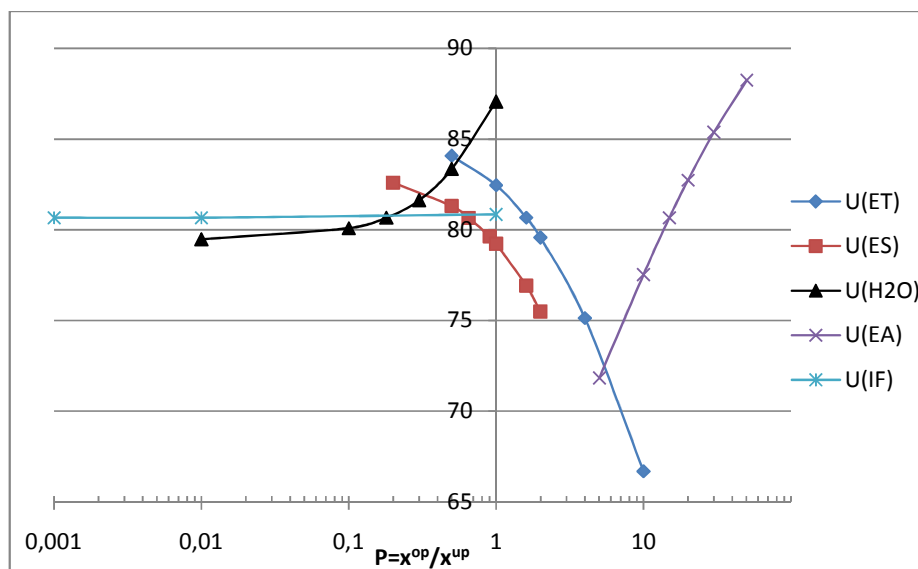


Bild 3.14 Einfluss der Verteilungskoeffizienten auf das berechnete Reaktionsumsatz

Fall 2: beide Edukte besser löslich in der organischen Phase

Es wurde mit $D = 1.6$ für beide Edukte gerechnet, alle anderen Parameter sind wie im Fall 1. Für den Fall, wenn beide Edukte besser in der organischen Phase löslich sind, ergibt sich auch eine Umsatzverschiebung. Die theoretischen Umsätze sind allerdings etwas niedriger, ca. 76,9 %, weil ein Teil der Edukte aus der reaktiven Phase extrahiert wird. Aus kinetischer Sicht ist es besser, wenn die Reaktion in der organischen Phase abläuft, da dort die Konzentrationen der Edukte höher sind. Eine Rechnung mit der Annahme, dass die Reaktion in der Esterphase abläuft (z.B. Ionentauscherharz als Katalysator) und nicht in der IP, ergibt auch eine Umsatzverschiebung (76,4%). Im zweiten Fall (Reaktion in OP) erhält man höhere Umsätze (>90%) nur wenn in der OP vernachlässigbare Mengen an Wasser vorhanden sind, z.B. <1%mol.

Fall 3: beide Edukte besser löslich in der ionischen Phase

Wenn beide Edukte besser in der ionischen Phase löslich sind, ergibt sich ein höherer Umsatz (ca. 84%, $P_{ET} = 0,5$, $P_{ES} = 0,65$, alle anderen Startwerte wie im Fall1), die berechnete Umsatzverschiebung hier ist mit ca. 16-17% etwas größer als in den beiden anderen Fällen. Dieser Fall ist der beste auch aus kinetischer Sicht, da die Edukte in der katalytischen Phase sind (schnellere Reaktion).

In allen 3 Fällen kann man theoretisch eine gewisse Umsatzverschiebung erhalten, dabei ist eigentlich nicht nur die Verteilung der Edukte zwischen den Phasen von Bedeutung sondern auch die vollständige Trennung der Produkte (z.B. kein Ester in der katalytischen Phase). Diese Rechnungen verallgemeinern den Einfluss des Phasengleichgewichts auf den Reaktionsumsatz und geben erste Anhaltspunkte bei der Wahl einer geeigneten IF für ähnliche Veresterungen: Um hohe Umsätze und gute Kinetik in einer Stufe (Batch) zu erreichen sollte die IF:

- Die Edukte besser als die organische Phase lösen
- Eine große Mischungslücke für das 5-Komponentensystem aufweisen und somit gute Trennung von IF+H₂O auf der einen Seite und Ester auf der anderen Seite verursachen (oder umgekehrt IF+Ester und H₂O).

Die Kombination aus beiden Eigenschaften ist aber, wie in Kapitel 2.1 und 2.2 beschrieben, für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten und Veresterungen nicht gegeben. Mit der besseren Löslichkeit der Edukte in der IF ([BMIM][HSO₄]) schrumpft die Mischungslücke, was in den Experimenten sogar zu einer Verschlechterung des Reaktionsumsatzes mit [BMIM][HSO₄] führte. Auf der anderen Seite, mit der Größe der Mischungslücke sinkt die Löslichkeit der Edukte in der IF ([HMIM][HSO₄]). In diesem Fall werden die Produkte zwar getrennt, was zu einem höheren Reaktionsumsatz führen sollte, auf der anderen Seite extrahiert man die Edukte aus der katalytischen Phase, was schlecht für die Kinetik und den Umsatz ist (s. Bild 3.14). Die Experimente mit [HMIM][HSO₄] zeigten die höchsten Umsätze, somit muss die bessere Trennung der Produkte die negativen Effekte überkompensiert haben. Siehe dazu auch die Nachrechnung der Experimente mit dem einstufigen Modell in Kapitel 4 im Anhang.

Im Allgemeinen sollte man mit keinen bis moderaten Umsatzverschiebungen verursacht durch die IF in einem einstufigen (Batch) Prozess rechnen. Die zwei Phasen werden in den meisten Fällen Mehrkomponentengemische sein und eine Aufarbeitung benötigen. Die Mehrheit der Veresterungen in IF wird, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, zum [HMIM][HSO₄]-Typ gehören: mit sehr großen Mischungslücken und Edukte deutlich besser löslich in der Esterphase.

Von den Teilnehmern des AiF-Treffens am 26.11.2009 in Kaiserslautern wurde das folgende Prinzip eines semikontinuierlichen Verfahrens beschrieben (Bild 3.15): Die ionische Flüssigkeit bewegt sich hier im Kreis und extrahiert kontinuierlich Wasser aus der organischen Phase bis das Gleichgewicht ganz nach rechts verschoben wird und die Edukte praktisch vollständig umgesetzt werden. Das Produktwasser wird in einem Verdampfer kontinuierlich von der IF getrennt. Dieses Prinzip ist praktikabel bei relativ niedriger Löslichkeit der Edukte in der IF und bei relativ hohen Siedetemperaturen der Edukte, deutlich über 100 °C, damit sie im Verdampfer nicht in die Dampfphase übergehen und so die Trennung erschweren. In diesem Fall kann aber das Wasser meistens auch direkt durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden (s. Kapitel 1.2), ohne eine IF als Hilfsmittel zu verwenden.

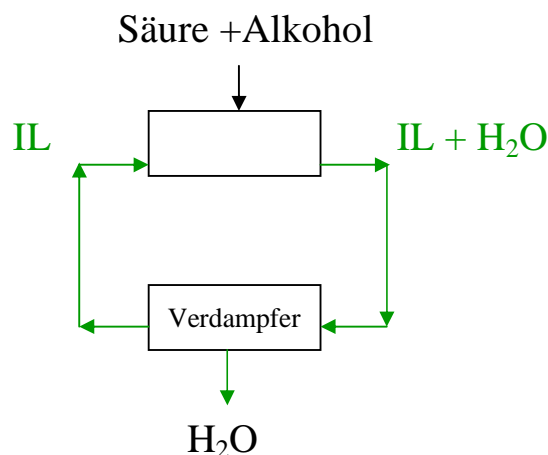


Bild 3.15 Prinzip eines semikontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Estern in ionischer Flüssigkeit

3.9.3. Simulationen (Mehrstufig)

In diesem Kapitel werden kontinuierliche mehrstufige Reaktions/Extraktions-Prozesse betrachtet, die die extraktiven Eigenschaften der IF ausnutzen, um bessere Ergebnisse gegenüber dem einstufigen Fall zu erreichen.

Die folgenden Überlegungen basieren ausschließlich auf der Verteilung der Edukte/Produkte zwischen den zwei Phasen und gelten nicht nur für die hier untersuchten IF, sondern sind im Zuge einer Verfahrensentwicklung auch für IF mit ähnlichem Phasenverhalten anwendbar. Die Simulationen erfolgten in den Dateien `testextractor_HMIM.m`, `testextractor_EMIM.m` und `testextractor_BMIM.m`. Die Rechnungen wurden meistens mit konstanten Verteilungskoeffizienten durchgeführt, da auf diese Weise der entsprechende Phasengleichgewichtstyp einfacher einzustellen ist.

HMIM-Typ

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche konnte gezeigt werden, dass sich unter Verwendung der IF [HMIM][HSO₄] eines der Produkte (Wasser) aus dem Reaktionsgemisch (teilweise) entfernen lässt, was zu einer Umsatzverschiebung führen kann. Die in der IF eventuell vorhandenen Edukte können durch Extraktion mit Ethylacetat zurückgewonnen werden, da sie beide besser löslich im Ester sind. Ein kontinuierlicher mehrstufiger Prozess ist

in Bild 3.16 dargestellt. Ethylacetat wird auf der letzten Stufe zugeführt um die Edukte aus der IF zu extrahieren und auf der reaktiven Stufe zurückzuführen.

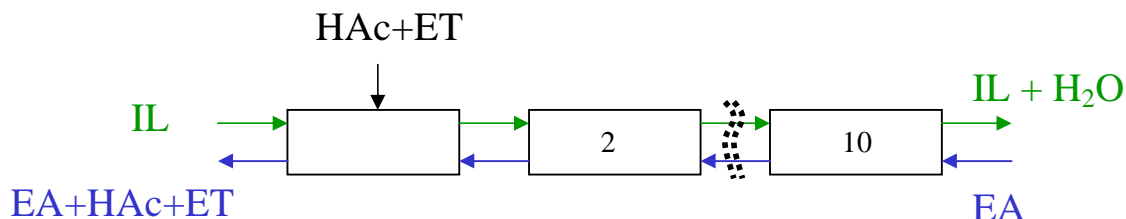


Bild 3.16 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [HMIM][HSO₄]

Eine Besonderheit ist hier, dass die Edukte in der organischen Phase gelöst sind. Die katalytische Reaktion kann dann nur mehr an der Phasengrenze der IF-Tropfen erfolgen (heterogene Katalyse) und die IF dient vornehmlich als Extraktionsmittel. Wie im Bild 3.16 zu sehen ist, entsteht hier ein Gemisch aus Produkt und Edukten (Ethylacetat+Essigsäure+Ethanol), das durch zusätzliche Trennsequenzen (Rektifikation) getrennt werden muss.

Die Eingangsparameter sind wie folgt: Feed aus Ethanol und Essigsäure je 0,6565 mol/s (1:1, 30,23 g/s Ethanol und 39,43 g/s Essigsäure); Ethylacetat 30 g/s = 0,3405 mol/s, IF 30 g/s = 0,1665 mol/s, $M_{IF} = 180,8 \text{ g/mol}$, Verteilungskoeffizienten $D = x_{op}/x_{ip} = [1,6 \text{ (ET)}; 1,6 \text{ (ES)}; 15 \text{ (EA)}; 0,18 \text{ (H}_2\text{O)}; 0,01 \text{ (IF)}]$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Reaktionsgleichgewichtskonstante ist $K_x = 4$. Zuerst zum Vergleich: für einen kontinuierlichen einstufigen Prozess mit Edukten im Verhältnis 1:1 und kein zusätzliches Ethylacetat ergibt sich ein Umsatz von 76,98%. Obwohl Umsatzverschiebung gegenüber dem homogenen Fall berechnet wird, ist dieser Fall ungünstig. Da beide Phasen Mehrkomponentengemische sind, sind weitere (destillative) Trennstufen notwendig. Dies wird mit hohen Energiekosten verbunden sein und es sind keine signifikanten Vorteile gegenüber ein Prozess ohne IF zu erwarten.

Mehrstufiger Prozess: Da beide Edukte besser löslich in der OP sind, könnte man in weiteren extraktiven Stufen die ionische Phase aufarbeiten, so dass idealerweise am Ende ein Gemisch aus IF+H₂O bleibt (real: ein wenig Edukte + Ethylacetat werden immer vorhanden sein). Für die Trennung der organischen Phase ist immer noch eine destillative Trennung notwendig.

Simulationen von einem Prozess mit 10 theoretischen Stufen mit Reaktion nur auf Stufe 1 und Zugabe der beiden Edukte auf diese Stufe ergeben einen Umsatz von 75,5%. Die Massenströme und Konzentrationen entlang der Kaskade sind in Bild 3.17 gezeigt. Die ionische Phase nach Stufe 10 enthält neben Wasser auch 0,46% Ethanol und 0,6wt% Essigsäure, die Edukte werden durch den Ester extrahiert und gelangen in der reaktiven Zone (Stufe 1). Trotz des Einsatzes von EA und der zusätzlichen Extraktionsstufen erhält man fast den gleichen Umsatz wie in einer einzigen theoretischen Stufe, dafür aber eine ionische Phase, die kaum Edukte enthält. Der hohe Gehalt an Ethylacetat (7,3%) in der IP ist nicht realistisch und ergibt sich durch den konstanten Verteilungskoeffizienten P_{EA} : je mehr EA in der organische Phase desto mehr auch in der ionischen Phase. In der Realität ist die gegenseitige Löslichkeit von Ethylacetat und [HMIM][HSO₄] gering, max. ca. 1 ma-% EA in der IF. Die organische Phase ist ein Gemisch aus ca. 78wt%EA 10,4% ES, 8% ET, 2,5% H₂O und muss weiter aufgetrennt werden. Wegen des ternären Azeotropes wird die destillative Trennung aufwändig sein. Eine Variante wäre die Trennung in Essigsäure (als Sumpfprodukt) und alle anderen Komponenten als Destillat und dessen weitere Separation in einer zweiten Kolonne in Ethylacetat (Sumpf) und ternäres Azeotrop als Destillat.

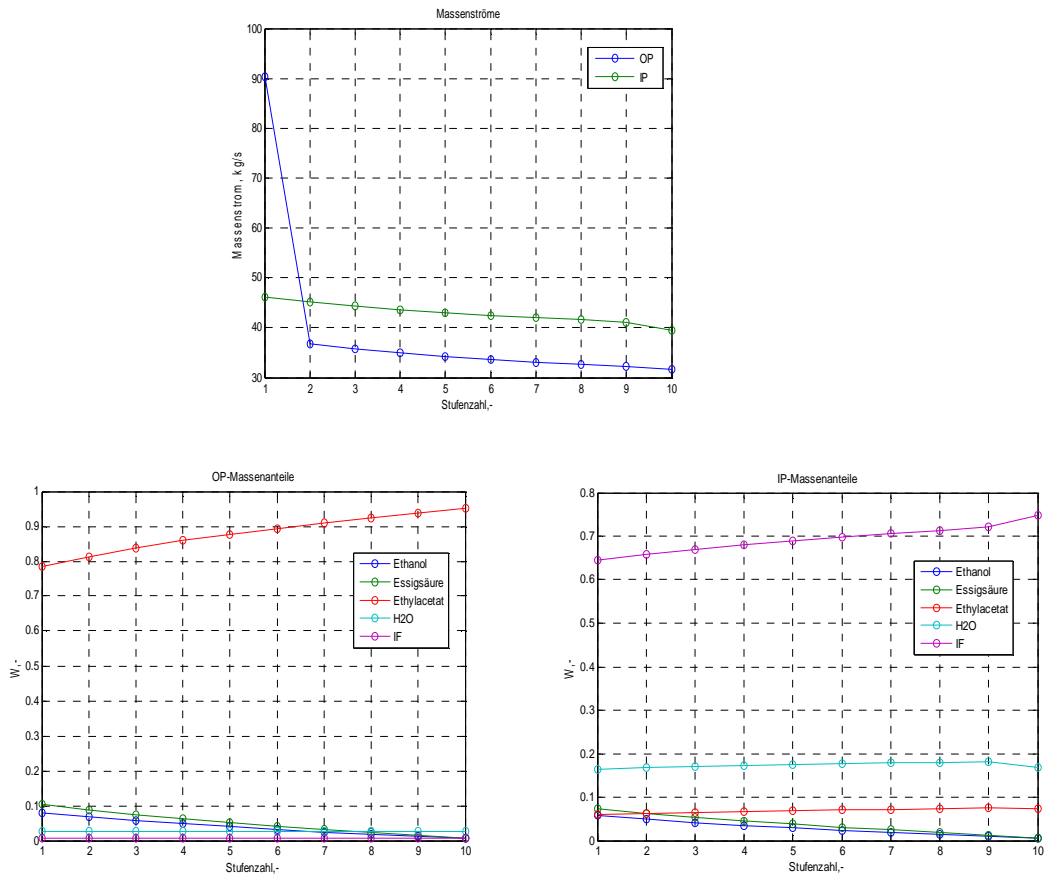


Bild 3.17 Simulationsergebnisse für stöchiometrischen Feed

Um das Problem zu vereinfachen, kann mit nichtstöchiometrischem Einsatz der Edukte gearbeitet werden. Bei einer Feedzusammensetzung $x_{et} = 0,333$, $x_{es} = 0,667$ (Ethanol zu Essigsäure 1:2) und einem Feed $1,313 \text{ mol/s}$ (bei gleichen anderen Eingangsdaten) erhält man für den Ethanolumsatz $U_{et} = 90,47\%$ und für die Essigsäure $U_{es} = 45,15\%$; Die organische Phase enthält hauptsächlich Ethylacetat, 29,91% Essigsäure und 1,99% Ethanol (Bild 3.18). Im Allgemeinen ist es günstiger die Essigsäure in Überschuss zuzuführen, da diese einen hohen Siedepunkt aufweist (ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}$) und leicht von den anderen Komponenten zu trennen ist. Die Trennung hier kann in Essigsäure als Sumpfprodukt und Ethylacetat mit ca. 3% Ethanol als Destillat erfolgen, s. dazu Bild 3.19.

Der Berechnung für den homogenen Fall (ohne IF) für Edukte 1:2 ergibt ca. 84,5% Ethanolumsatz (mit umsatzverschiebung 2.m). Die IF verbessert hier also etwas den Umsatz. Ein weiterer Vorteil ist die Extraktion von H_2O aus der OP, was die Trennung leichter macht (wegen der Vermeidung der H_2O -Azeotrope).

Es ist schwierig abzuschätzen, ob sich in diesem Beispiel der Einsatz der IF und der überschüssigen Essigsäure tatsächlich lohnt. Das sollte weiter als klassisches Optimierungsproblem betrachtet werden: Essigsäure im Überschuss verbraucht fast das ganze Ethanol, dies führt einerseits zu leichterem Trennung da weniger Azeotrope auftreten, andererseits nimmt die Menge des zu trennenden Gemisches zu, was zu einem höheren Energiebedarf führt.

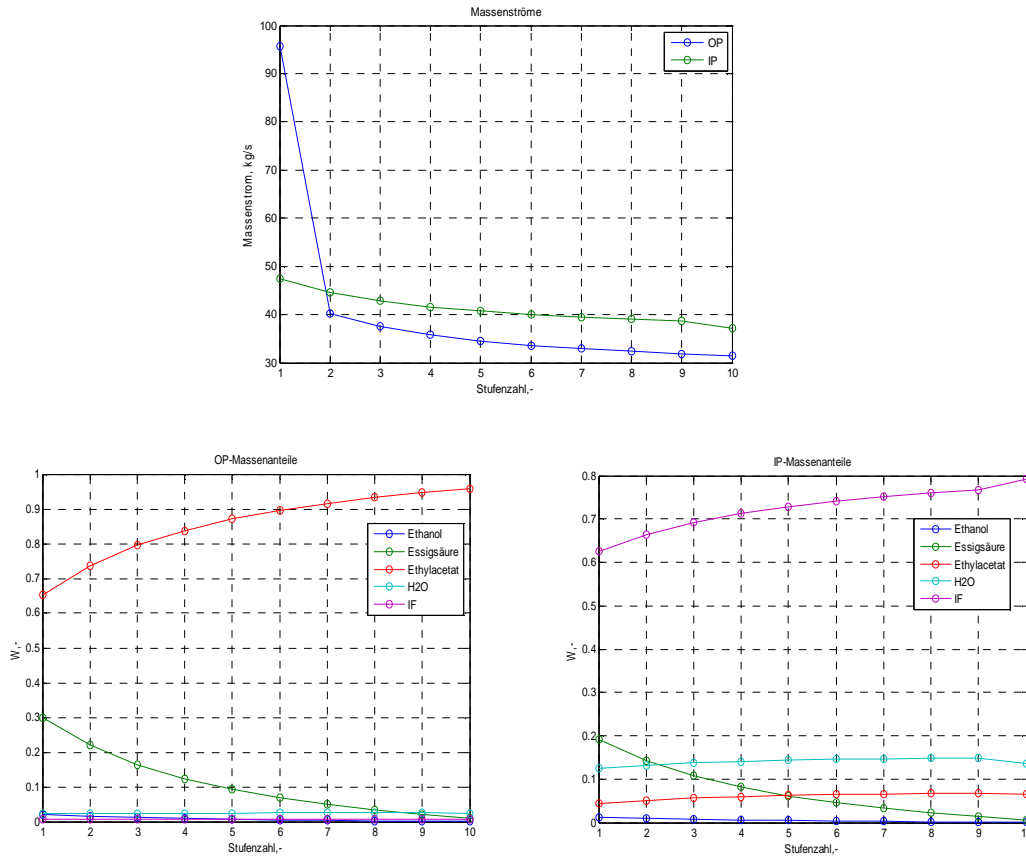


Bild 3.18 Simulationsergebnisse für Ethanol : Essigsäure 1:2 im Feed

Simulationen mit Annahme der Reaktion in der OP (hier nicht gezeigt) ergeben in etwa ähnliche Ergebnisse (Umsätze) bei gleichem Fließbild. Ein molares Verhältnis der Edukte im Feed Ethanol:Essigsäure = 1:3 führt zu einem Reaktionsumsatz von 93% und einer organischen Phase mit 55,3% Ethylacetat, 41% Essigsäure und 1 % Ethanol (hier nicht gezeigt).

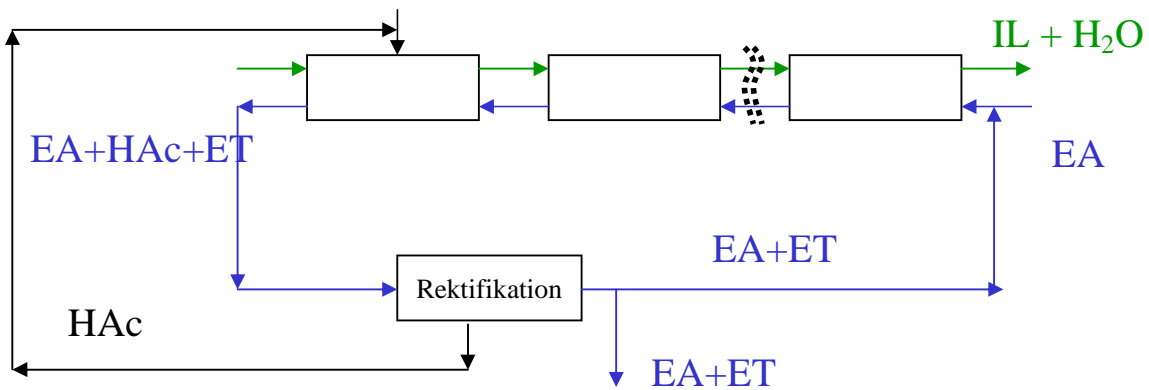


Bild 3.19 Vereinfachtes Fließbild mit Aufarbeitung der organischen Phase. Die Trennung von IF und Wasser ist hier nicht dargestellt.

Die kontinuierliche Alternative des in Kapitel 3.9.2 dargestellten Prozesses wäre, wie im nächsten Bild dargestellt, eine Kreuzstrom-Anlage:

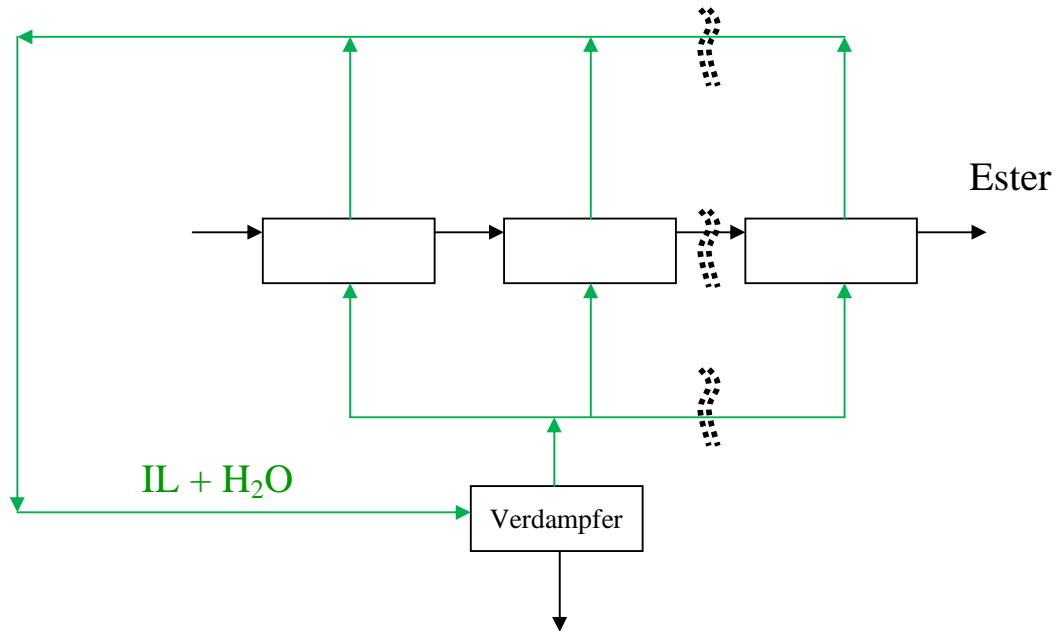


Bild 3.20 Verfahren für Veresterungen, wo H_2O die tiefsiedendste Komponente ist

Dieses Schema ist, wie schon erwähnt, bei geringer Löslichkeit der Edukte in der IF und bei schwerverdampfenden Edukten sinnvoll. Für den konkreten Fall der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure in $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ ist es nicht gut geeignet, da die Edukte auch vergleichsweise gut in der IF löslich sind und deren Trennung vom Wasser dann aufwändig ist.

BMIM-Typ

Für die $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ (und andere IF mit ähnlichem Phasenverhalten) gelten folgende Überlegungen: Da hier sowohl Wasser als auch die Edukte in der IF löslich sind, kann man einfach einige extractive Stufen der reaktiven Stufe vorschalten. Im linken Teil der Kaskade könnte man dann die IF ausnutzen um die Restmengen an Edukten aus dem Ester zu extrahieren und in die Reaktionszone zurückzubringen. Auf diese Weise sollte ein reines Produkt (Ester) zu erzielen sein, aber die ionische Phase ist immer noch ein Vierkomponentengemisch (IF+Ethanol+Essigsäure+ H_2O) und muss aufgearbeitet werden.

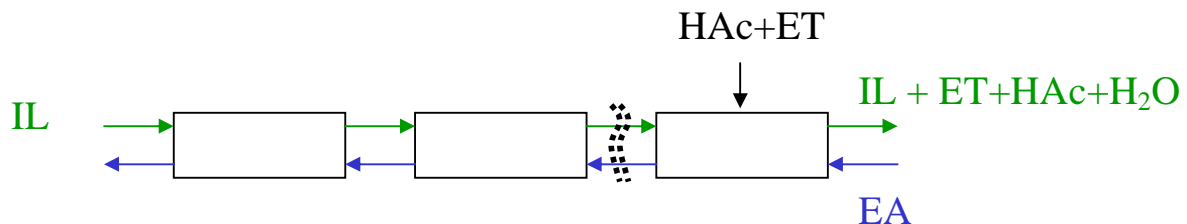


Bild 3.21 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$

Systeme in denen beide Edukte besser in der ionischen Flüssigkeit als im Produkt löslich sind, sind aus kinetischer Sicht bevorzugt, da die Edukte in der katalytischen Phase sind. Dies bedeutet in der Regel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit solchen ionischen Flüssigkeiten kann man sowohl Wasser als auch Ethanol und Essigsäure aus dem Reaktionsgemisch extrahieren. Somit sind hohe Esterreinheiten durch reine Extraktion erreichbar. Ein praktisches Problem mit [BMIM][HSO₄] besteht darin, dass die Löslichkeit von Ethylacetat in der IF relativ hoch ist (Rückreaktion) und die Mischungslücken klein sind. Somit ist die Extraktion nur bei hohen Gehalten an Ethylacetat im Gemisch (oder umgekehrt bei niedrigen Gehalten an Ethanol und Essigsäure) sinnvoll.

Die Eingangsparameter sind wie folgt: Feed an Ethanol und Essigsäure insgesamt 1,313 mol/s; Ethylacetat 30 g/s = 0,3405 mol/s, IF 30 g/s = 0,127 mol/s, $M_{IF} = 236,29$ g/mol, Verteilungskoeffizienten $D = x_{op}/x_{ip} = [0,4(ET); 0,4(ES); 15(EA); 0,18(H_2O); 0,01(IF)]$; $T = 60$ °C; Die Reaktionsgleichgewichtskonstante ist $K_x = 4$.

Analog zu den Überlegungen im Fall „beide Edukte besser löslich in OP“ kann man hier versuchen durch nichtstöchiometrischen Einsatz der Edukte eine der Komponenten vollständig umzusetzen und somit die Zahl der zu trennenden Komponenten zu reduzieren. Bei einem molaren Verhältnis Ethanol:Essigsäure 1:2 ergeben die Berechnungen für ein 5-Stufen-Prozess einen Umsatz : $U_{ET}=96,9\%$, $U_{ES}=48,4\%$ (siehe dazu Bild 3.22). Das sind rein theoretische Überlegungen, da das reale 5-Komponenten System mit [BMIM][HSO₄] unter diesen Bedingungen homogen ist. Die Größe der Mischungslücke kann mit konstanten Verteilungskoeffizienten leider nicht richtig wiedergeben werden.

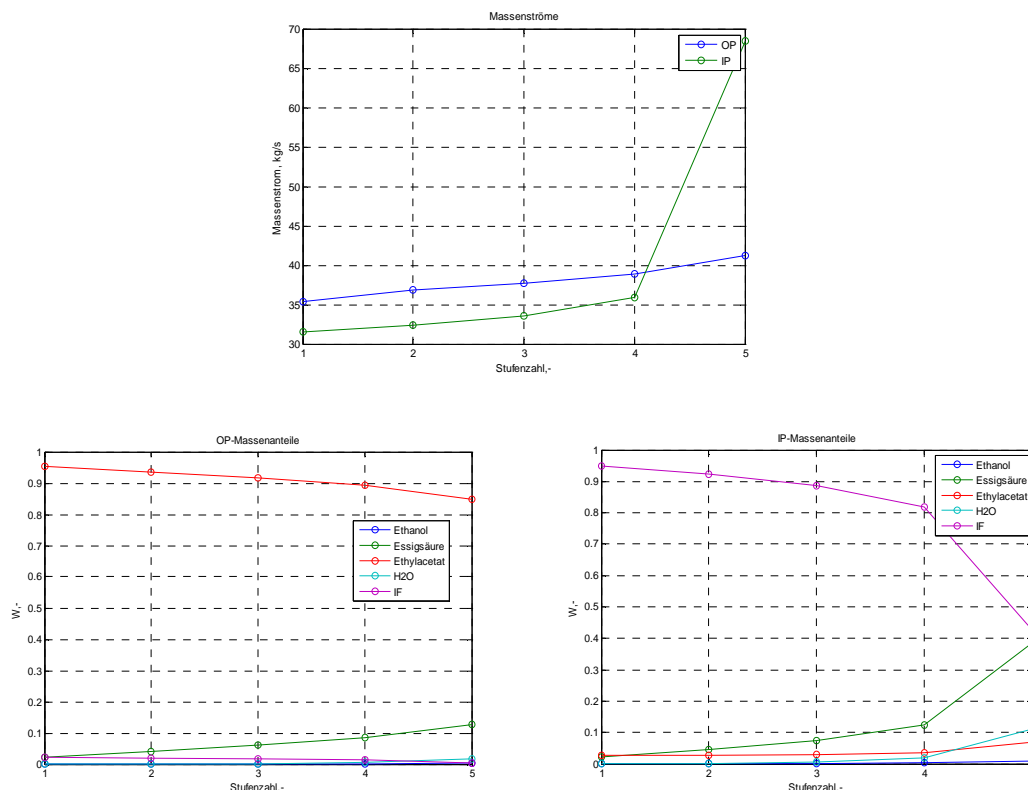


Bild 3.22 Simulationsergebnisse für Ethanol : Essigsäure 1:2 im Feed

Das Konzept für einen Prozess mit zusätzlichen Destillationsstufen zur Aufarbeitung der ionischen Phase ist in Bild 3.23 gezeigt. Je nach Produktspezifikation ist hier keine weitere Aufarbeitung des Esters notwendig. Die IF wird wie folgt aufgearbeitet: durch einfache

Destillation trennt man die flüchtigen Stoffe (Ethylacetat, Wasser und Essigsäure) von der IF, und diese wird zurückgeführt. In einer Rektifikationskolonne trennt man dann die organischen Stoffe in Essigsäure (Sumpf) und Ethylacetat + Wasser (Kopf). Das Kopfprodukt liegt im heterogenen Gebiet, da Wasser und Ethylacetat nur teilweise mischbar sind. Eine Alternative wäre Essigsäure nicht von der IF zu trennen. Dies sollte möglich sein, da sie weniger flüchtig ist wie die anderen Komponenten. Dies würde dann die Trennung deutlich vereinfachen, da nur eine Destillation und nachfolgende Dekantation des Gemisches notwendig wären.

In beiden bisher behandelten mehrstufigen Prozessen (IF vom [HMIM][HSO₄] oder [BMIM][HSO₄]-Typ) ist eine Umsatzverschiebung theoretisch erreichbar, sie ist jedoch meistens nicht viel besser als im einstufigen Fall. Dies ergibt sich weil z.B. zusätzlicher Ester als Extraktionsmittel gebraucht wird, welches die positiven Effekte durch die Rückführung der Edukte kompensiert. Auf der anderen Seite wird die weitere destillative Aufarbeitung der Phasen vereinfacht: Im ersten Fall erhält man relativ reines Wasser als Produkt im zweiten reiner Ester und die Zahl der durch Destillation zu trennenden Komponenten wird reduziert. In beiden Fällen ist trotzdem eine der Phasen immer noch ein Mehrkomponentengemisch und muss weiter aufgearbeitet werden z.B. durch Rektifikation oder Extraktion. Die Trennung ist aber sehr vom konkreten dampf-flüssig und flüssig-flüssig Gleichgewicht abhängig und wird von System zu System stark variieren.^{49, 60} Deshalb kann es hier nicht verallgemeinert werden. Das Problem kann etwas vereinfacht werden, wenn eines der Edukte im Überschuss auf der/den Reaktionsstufe/n zugegeben wird um die andere Komponente weg zu reagieren. Eine Kombination der beiden Prozesse ([HMIM][HSO₄] + [BMIM][HSO₄] ist auch denkbar, mit einer ionischen Flüssigkeit vom [HMIM][HSO₄]-Typ im Hauptprozess (wie oben beschrieben) und einer zweiten IF vom [BMIM][HSO₄]-Typ, mit der die organische Phase aufgearbeitet wird. Ein solcher Prozess ist in Bild 3.24 dargestellt.

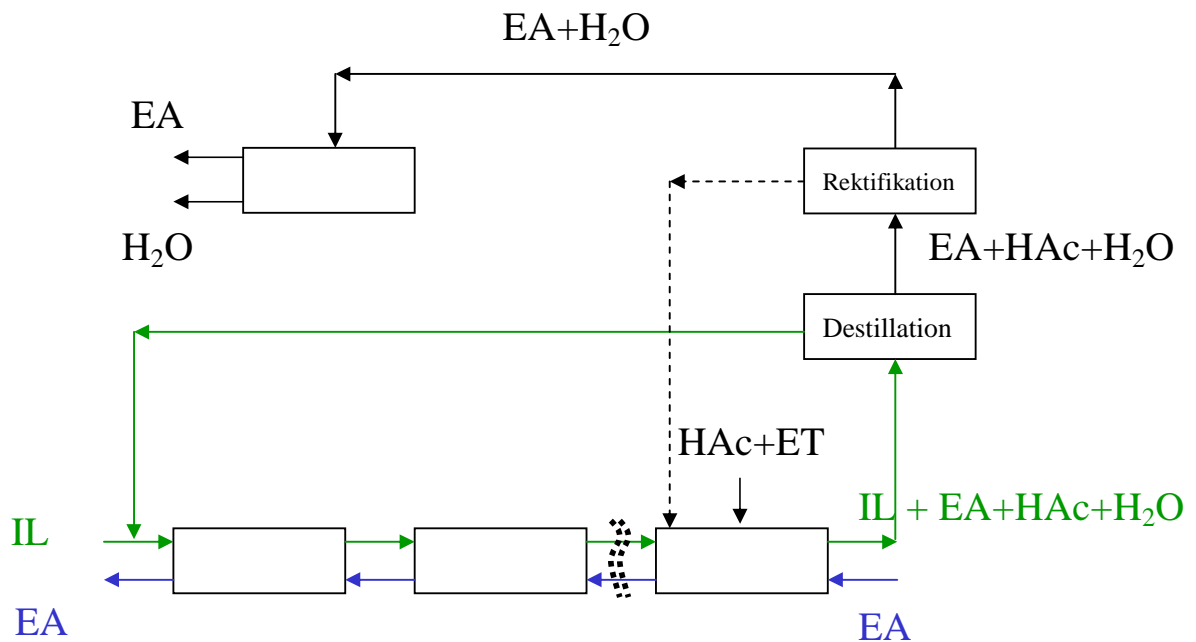


Bild 3.23 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [BMIM][HSO₄] mit Aufarbeitung der ionischen Phase

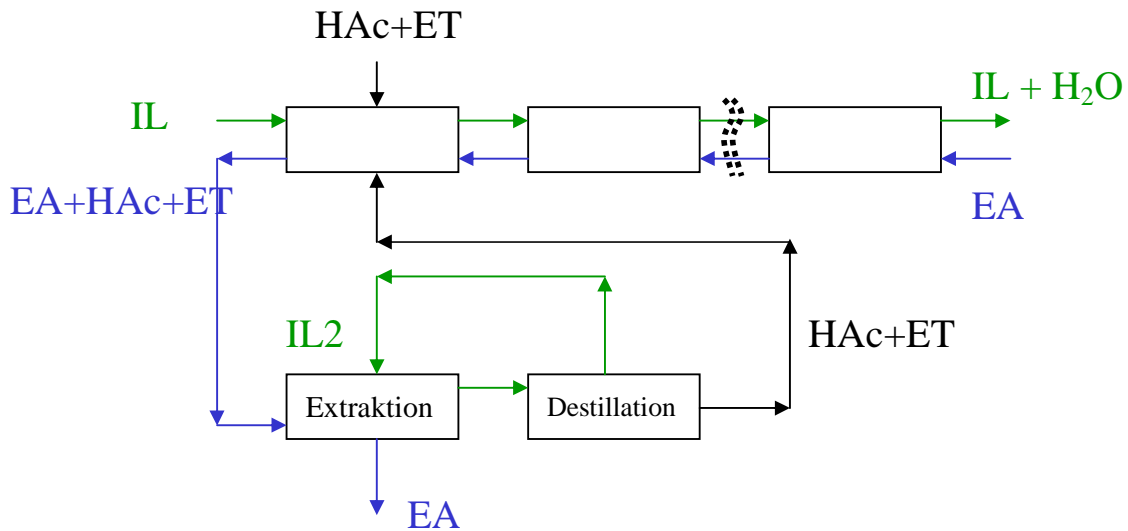


Bild 3.24 Verfahren mit zwei ionischen Flüssigkeiten

EMIM-Typ

Die Systeme mit $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$ weisen, wie oben beschrieben, eine Besonderheit auf: Die Edukte sind unterschiedlich verteilt, Ethanol im Ester und Essigsäure in der IF. Auf den ersten Blick wirkt sich das nachteilig auf die Umsetzung aus, da die Edukte in verschiedenen Phasen vorliegen. Wenn aber die Edukte getrennt gespeist werden, ergibt sich bei dem in Bild 3.25 gezeigten Schema laut Simulationen trotzdem ein sehr hoher Umsatz:

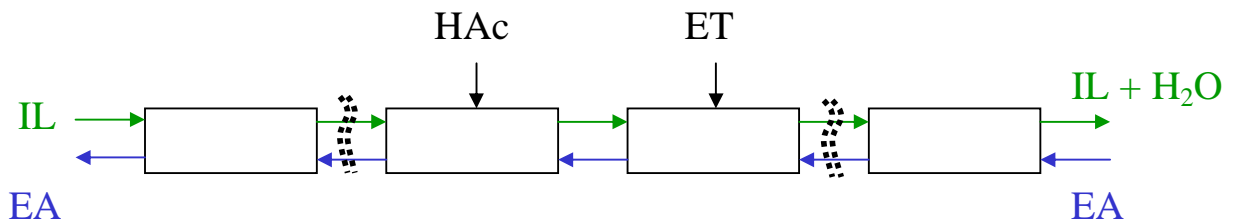


Bild 3.25 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4]$

Das kann wie folgt erklärt werden: auf der jeweiligen Feedstufe ergibt sich ein Überschuss an Ethanol bzw. Essigsäure, d.h. das andere Edukt wird theoretisch fast vollständig verbraucht. Im linken Teil der Kaskade wird dann Essigsäure aus dem Ester, im rechten Teil Ethanol aus der IF extrahiert, so dass die Edukte in der Reaktionszone verbleiben. Auf diese Weise verlassen links „reiner“ Ester und rechts ein Gemisch aus IF und Wasser die Kaskade. Dieses Gemisch kann dann durch einfache Destillation aufgearbeitet und die IF wieder zurückgeführt werden. Im rechten Teil der Kaskade muss durch Einstellung der Verweilzeiten dafür gesorgt werden, dass keine Rückreaktion abläuft. Dort kann, da viel Wasser in der IF vorhanden ist, die Rückreaktion ablaufen. Simulationen mit dem Feed der Edukte auf der gleichen Stufe (hier nicht gezeigt) ergaben keine sinnvollen Ergebnisse, da die Edukte von der Reaktionszone weg extrahiert werden. Mehr Details zu den Simulationen für diesen Fall findet man im Anhang in Kapitel 3.

Hier wird noch einmal darauf hingewiesen, dass die Betrachtungen lediglich auf der prinzipiellen Verteilung der Edukte/Produkte basieren und nur Gleichgewichte betrachtet werden. Komplexere Fälle, wie zum Beispiel nichtstöchiometrische Mengen an Edukten und Berücksichtigung der Kinetik, wurden hier nicht betrachtet. Auf einigen Stufen sind die simulierten Konzentrationen der Edukte in der ionischen Phase sehr niedrig, was für die praktische Reaktionsführung unwirtschaftlich sein kann (niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten, hohe Verweilzeiten). Auf der anderen Seite dürfen die Gesamtkonzentrationen der Edukte auf den Stufen nicht sehr hoch sein, da sonst eventuell ein einphasiges Gemisch auftreten könnte. Denkbare Alternativen sind, (homogene) Reaktoren vorzuschalten, in denen der Hauptumsatz erzielt wird. Diese Reaktionsgemische sollen dann als Feed für die simulierte Kaskade dienen. Die Berechnungen gelten unter der Bedingung, dass das Reaktionsgleichgewicht erreicht wird und zeigen uns das „thermodynamisch Erreichbare“.

3.9.4. Berechnungen mit „design“

Von allen oben beschriebenen Verfahren ist nur unter Verwendung der IF [EMIM][HSO₄] sowohl ein hoher Reaktionsumsatz als auch relativ hohe Reinheit der Produktströme (ohne aufwändige destillative Aufarbeitung) zu erwarten. Dies sollte zu einer Energieeinsparung gegenüber bestehenden destillativen Verfahren führen, deshalb wird diese Variante in den nächsten Kapiteln weiterverfolgt.

Die Gleichgewichtskaskade wurde unter Verwendung des Nichtgleichgewichtsmodells simuliert, mit der Annahme, dass nur 50% des Gleichgewichtsumsatzes erreicht wird. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte mit Aktivitätskoeffizienten. Obwohl der berechnete Umsatz für die Kaskade (90%) und die Esterreinheit (97%-Masse) etwas niedriger sind als mit dem Gleichgewichtsmodell (96%, bzw. 99%-Masse), ergab sich ein prinzipiell ähnliches Bild der Konzentrationsprofile. Dadurch dass die Reaktion auf den Stufen nicht vollständig abläuft, sind die Konzentrationen der Edukte etwas höher. Die Simulationen zeigen, dass dieses Verfahren in der Praxis realisierbar ist und nicht nur eine Fiktion. Die Erkenntnisse gewonnen mit dem Gleichgewichtsmodell sind generell auch hier gültig. Hier wurde mit folgenden Eingangsdaten gerechnet: $F_{et} = 0,435 \text{ kg/s}$, $F_{es} = 0,565 \text{ kg/s}$, $L_{IF} = 1 \text{ kg/s}$, $L_{EA} = 1,75 \text{ kg/s}$. Simulationen mit einem Reaktionswirkungsgrad η von 0,6 bzw. 0,75 ergeben einen Umsatz von 92 bzw. 94% (hier nicht gezeigt).

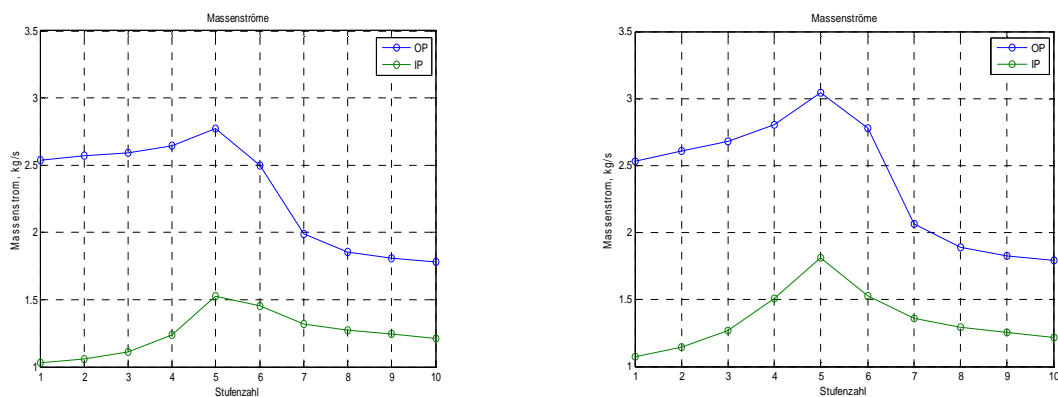


Bild 3.26 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts)

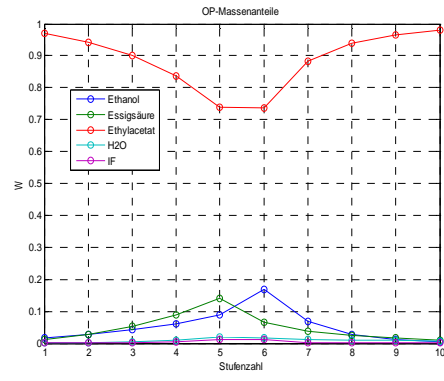
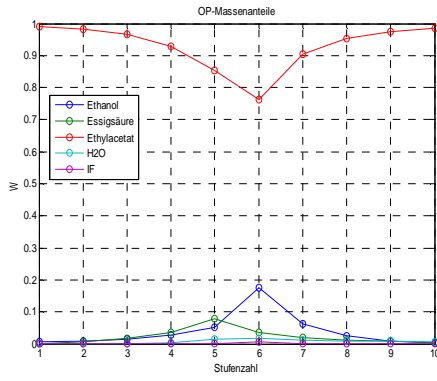


Bild 3.27 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts)

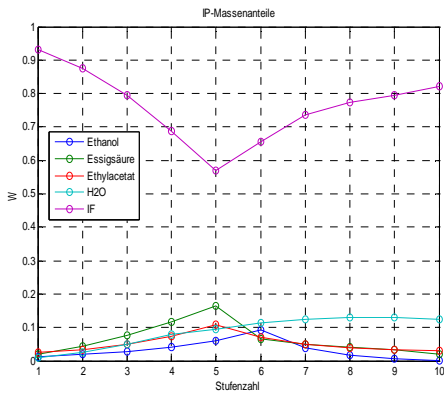
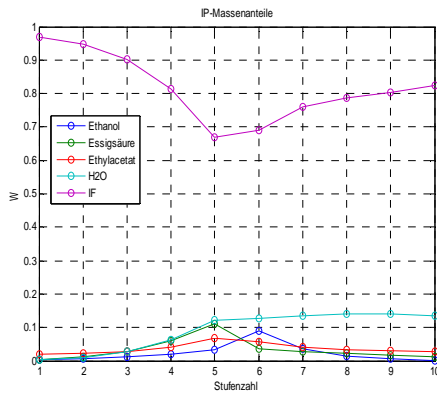


Bild 3.28 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts)

3.10. Verfahrenstechnische Berechnung einer Anlage zur extraktiven Herstellung von Ethylacetat

Ein Verfahren zur Herstellung von Ethylacetat mit der IF [EMIM][HSO₄] könnte wie folgt aussehen (Bild 3.29): als Produkt verlässt auf der linken Seite ein Ethylacetatstrom die Kaskade. Ein Teil des Ethylacetats wird zurückgeführt, um die Phasentrennung in den letzten Stufen der Kaskade zu gewährleisten. Rechts verlässt die Kaskade die ionische Flüssigkeit mit der entsprechenden Menge an Wasser und etwas flüchtige Komponenten (EA+ES+ET). In einer Destillationsblase erfolgt die Trennung der IF von den flüchtigen Komponenten durch einfache Destillation. Die IF wird zurückgeführt und das Destillat gelangt, nach Kondensation, in einem Dekanter. Dieser Strom liegt in der Nähe des Zweiphasengebiets und zerfällt in zwei Phasen (hier ist eventuell die Zugabe einer gewissen Menge an Ethylacetat notwendig um einen Phasensplit zu erzeugen). Das wässrige Produkt hat eine vergleichbare Qualität wie bei von Tang et al.⁶¹ und wird direkt abgezogen. Die eventuelle Nachbehandlung vom wässrigen Produkt wird die Kosten (auch im Prozess von Tang um den gleichen Betrag) erhöhen. Für den Vergleich beider Methoden ist das somit nicht wesentlich und wird deshalb nicht betrachtet. Die organische Phase, reich an Ethylacetat, wird in die Kaskade zurückgeführt.

Eine andere Variante entsteht, wenn in der Destillationsblase H₂O+Ethanol+Ethylacetat verdampft wird und Essigsäure in der IF verbleibt. Dies ist vorteilhafter, da die Essigsäure von allen flüchtigen Stoffen die höchste Siedetemperatur hat (ca. 120 °C). Dabei werden die Überlegungen für den Dekanter weiter gültig sein, da sich das LLE-Gleichgewicht für die ternären Systeme H₂O + Ethylacetat + Essigsäure und H₂O + Ethylacetat + Ethanol nur wenig unterscheidet. Diese Variante wurde hier nicht behandelt.

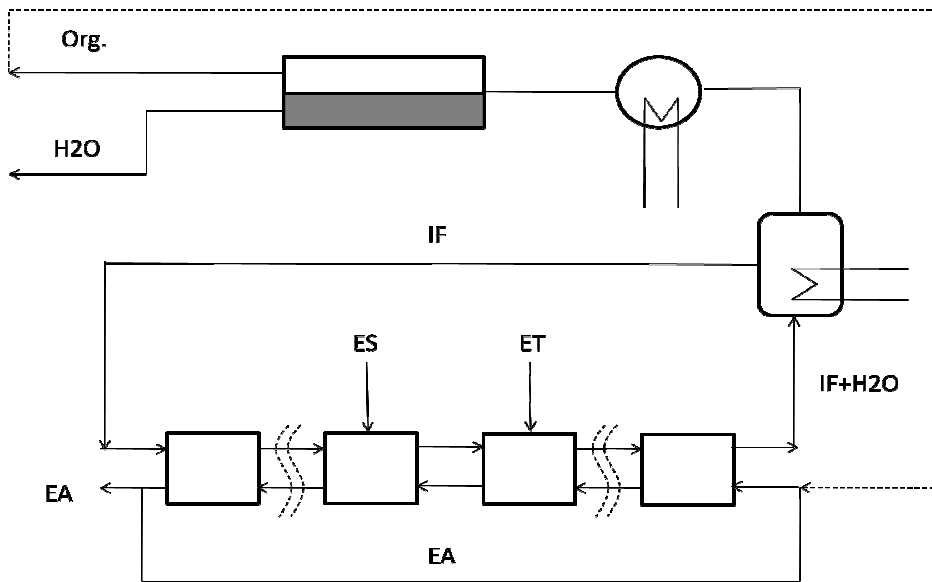


Bild 3.29 Verfahrensfliessbild des vorgeschlagenen Reaktivextraktionsprozesses

Um die Simulationsergebnisse der 10-stufigen Kaskade aus den letzten Kapiteln für die Berechnung des ganzen Verfahrens verwenden zu können und die manuellen Berechnungen zu erleichtern werden einige Vereinfachungen angenommen:

- Rückstrom EA enthält reines Ethylacetat,
- organische Phase enthält reines Ethylacetat bei der Rückführung in der Kaskade,
- die flüchtigen Komponenten werden vollständig verdampft,
- die Siedetemperatur im Verdampfer ist 100 °C,
- der Destillatstrom enthält kein Ethanol.

Somit können das Diagramm und Wechselwirkungsparameter von Tang et al.⁶⁰ für das ternäre System H₂O+Ethylacetat+Essigsäure für die Berechnung des LLE im Dekanter verwendet werden.

Das Verfahrensfließbild (s. Bild 3.30) wurde von den Studenten Alexander Thiel, Susanne Mühle, Steffen Wollny, Marie-Christin Scheller, Zou Jie und Zhang Ming innerhalb ihres Projekts „Herstellung von Ethylacetat mittels eines Reaktivextraktionsverfahrens“ erstellt.¹³⁴ Als Eingangsdaten wurden Simulationsergebnisse der zehnstufigen Kaskade mit dem Gleichgewichtsmodell (da die Simulationen mit „Design“ noch nicht verfügbar waren) verwendet. Nur für die Auslegung der reaktiven Stufen (Kinetik+Verweilzeiten) wurden die Ergebnisse aus „Design“ verwendet. Um die Ergebnisse mit denen von Tang et al. vergleichen zu können, wurden die Eingangsströme skaliert. Durch die Ungenauigkeiten bei der Berechnung und der getroffenen Annahmen war die Einführung eines fiktiven [EMIM][HSO₄]-Stromes von 2,5 kmol/h notwendig, um die Massenbilanz auszugleichen. Die Berechnungen wurden mit 5% Schwefelsäure als Katalysator durchgeführt, da wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, die kinetische Wirkung der IF relativ gering ist. In einer industriellen Anlage wird die Zugabe von Schwefelsäure oder andere starke Säure unvermeidbar sein um sinnvolle Reaktionsumsätze zu erreichen.

Das Zielprodukt (Ethylacetat) verlässt die Kaskade mit einem Molanteil von 0,957, gegenüber 0,996 bei Tang⁶¹. Die Reinheit kann durch Erhöhung der Kaskadenstufenzahl erhöht werden. Der Wasserstrom im Dekanter hat eine Qualität vergleichbar mit der im Verfahren von Tang (Molanteil von H₂O ca. 0,96). Eine Behandlung dieser Ströme würde Kosten in gleicher Höhe für beide Verfahren verursachen, und wurde im Weiteren nicht berücksichtigt.

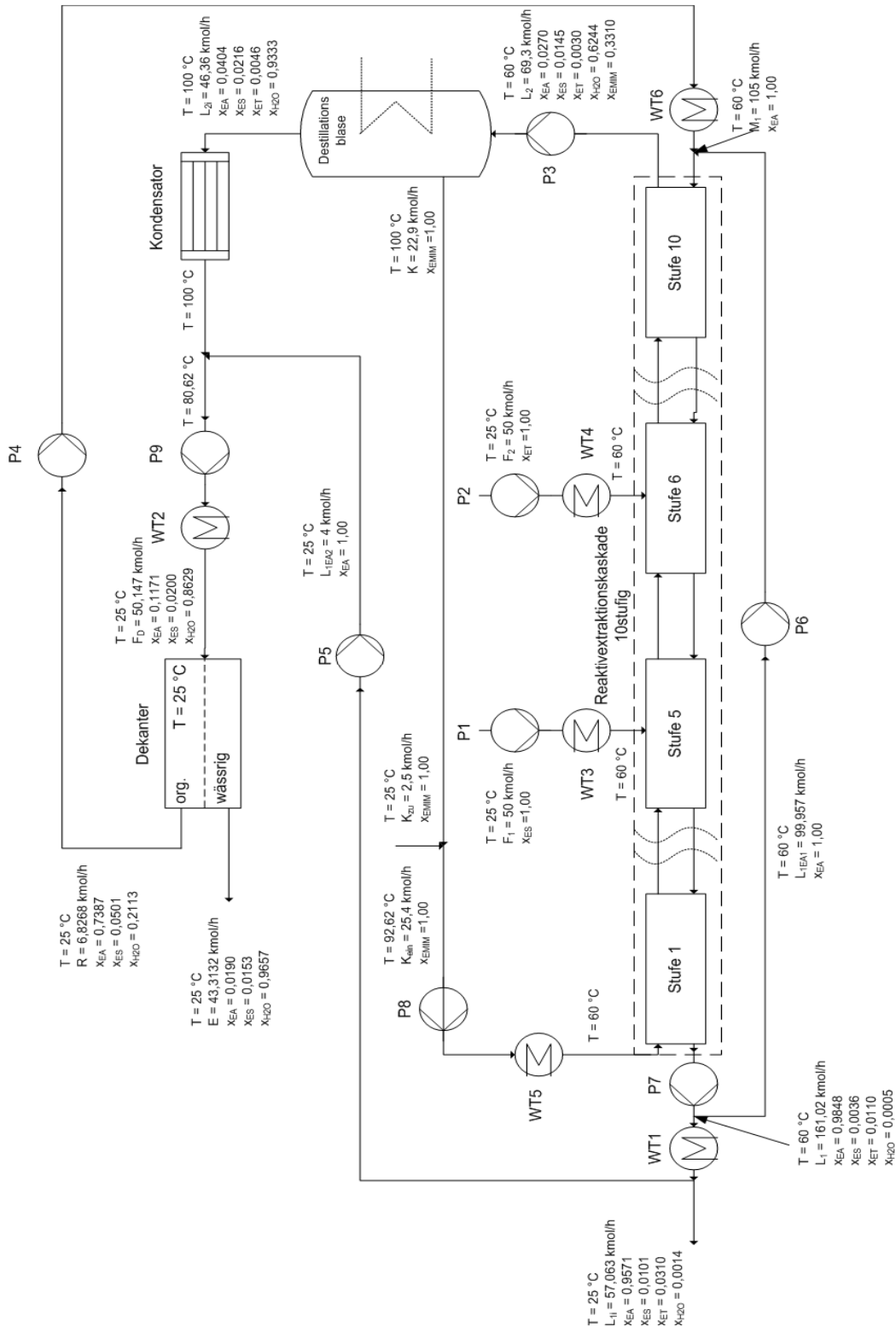


Bild 3.30 Verfahrensfließbild des vorgeschlagenen Prozesses

Die verfahrenstechnische Auslegung¹³⁴ der Anlage beinhaltet Massen und Energiebilanzierung, Auslegung von Pumpen und Wärmetauscher, Dimensionierung der Kaskade, Mess- und Regeltechnik und Kostenrechnung.

Vergleich Investitionskosten

Die Investitionskosten (*Total capital costs*) von Tang et. al⁴⁹ belaufen sich auf 2051,44 Tsd. \$. Sie bestehen aus folgenden Positionen:

- *Column* 512 Tsd. \$.
- *Column trays* 88 Tsd. \$.
- *Heat exchangers* 1452 Tsd. \$.

Die im Projekt berechneten Investitionskosten sind 8353 Tsd. \$ und setzen sich aus Anlagenkosten (7201 Tsd. \$) und Umlauf- und Betriebskosten (1152 Tsd. \$). Die Anlagenkosten sind wie folgt:

Tabelle 3 Anlagenkosten

Position	Abkürzung	Lang-Faktor	Basis	Prozess-typ	Faktor	Kosten [Tsd. \$]
Direkte Kosten (Total Physical Plant Costs)						
Hauptposition	$K_{A,HP/Stahl}$	f_0	---	fluid		2717
Aufstellungskosten	K_{Auf}	f_1	AK_{HP}	fluid	0,40	375
Rohrleitungen	$K_{A,RL}$	f_2	AK_{HP}	fluid	0,70	656
Mess- und Regelungstechnik	$K_{A,MSR}$	f_3	AK_{HP}	fluid	0,20	187
Elektrizität	$K_{A,EL}$	f_4	AK_{HP}	fluid	0,10	94
Prozessgebäude	$K_{A,PG}$	f_5	AK_{HP}	fluid	0,15	141
Hilfsmittel	$K_{A,HM}$	f_6	AK_{HP}	fluid	0,50	469
Lager	$K_{A,L}$	f_7	AK_{HP}	fluid	0,15	141
Erschließung	$K_{A,Esg}$	f_8	AK_{HP}	fluid	0,05	47
Hilfsgebäude	$K_{A,HG}$	f_9	AK_{HP}	fluid	0,15	141
Summe direkter Kosten	$K_{A,direkt}$	---	---	---	---	4966
Indirekte Kosten (indirect Costs)						
Design & Konstruktion	$K_{A,D\&K}$	f_{10}	AK_{direkt}	fluid	0,30	1490
Honorar	$K_{A,Hon}$	f_{11}	AK_{direkt}	fluid	0,05	248
Sicherheitszuschlag	$K_{A,SZ}$	f_{12}	AK_{direkt}	fluid	0,10	497
Summe indirekter Kosten	$K_{A,indirekt}$	---	---	---	---	2235
Gesamte Anlagenkosten $K_{A,direkt} + K_{A,indirekt}$	$K_{A,ges}$	---	---	---	---	7201

Die Hauptpositionen enthalten unter anderem:

Tabelle 4 Hauptpositionen

Bezeichnung	Materialkosten in 1992 [Tsd. £]	Anschaffungskosten 2008 [Tsd. £]
Reaktivextraktionskaskade	117	199
Wärmetauscher	45	77
Kondensatoren	6	11
Destillationsblase	27	47
Pumpen	87	148
Behälter	56	95
Dekanter	1,5	2,6

Mit einem Umrechnungskurs 1 £ = 1,62 \$. Die Umlauf- und Betriebskosten sind:

Tabelle 5 Umlauf- und Betriebskapital

Position	Basis	Faktor	Kosten [Tsd.\$]
Umlauf- und Betriebskapital (Working Capital)			
Erstbefüllung	$K_{A,ges}$	0,05	360
Personalkosten	---	---	792
<i>Summe</i>	---	---	1152

Da die Berechnung anders erfolgt, kann man eigentlich die *total capital cost* von Tang nur mit den Hauptpositionen im PAT-Projekt vergleichen, weil diese die Apparate und Maschinen beinhalten. Die Summe für das extraktive Verfahren ist um ca. 30% höher.

Die jährlichen Umlauf- und Betriebskosten kann man nicht den *total operating costs* (621 Tsd. \$/a) von Tang gleichsetzen (wie im Projekt geschehen), da diese andere Positionen enthalten:

- *Catalyst costs* 65 Tsd. \$/a
- *Energy costs* 548 Tsd. \$/a
- *Wastewater treatment cost* 8 Tsd. \$/a

Hier ist es am besten den Energiebedarf der beiden Verfahren zu vergleichen

Vergleich Energiebedarf

Der im Verdampfer zuzuführende Wärmestrom ist 124,88 kW (Aufheizen von 60 auf 100 °C) plus 514,3 kW (Verdampfung), das ergibt insgesamt 639,2 kW. Im Kondensator werden - 514,3 kW abgeführt. Eine kurze Zusammenfassung der Wärmetauscherdaten findet man in der nächsten Tabelle. Es sind insgesamt ca. 130 kW zuzuführen und ca. -241 kW abzuführen.

Tabelle 6 Spezifikation der Wärmetauscher

	\dot{n} [kmol/h]	\dot{Q} [W]	A [m ²]
WT1	57,06	-96975,40	5,03
WT2	50,15	-68989,09	2,87
WT3	50,00	62559,10	3,06
WT4	50,00	57295,77	2,80
WT5	25,40	-74776,10	1,82
WT6	5,87	10121,29	0,49

Die Gesamtleistung der Pumpen P1 bis P9 ist 1,55 kW (Tabelle 7). Da bei der Berechnung im PAT-Projekt der Druckverlust der Wärmetauscher nicht berücksichtigt wurde, und es keine Pumpen zwischen den Stufen der Kaskade berechnet wurden, wird eine Gesamtpumpenleistung von ca. 10 kW angenommen.

Tabelle 7 Pumpendaten (mit Abkürzungen)

Pumpe	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
erforderliche Förderhöhe der Pumpe $H_{P,sicher}$ [m]	9,47	9,71	2,54	3,08	8,64	15,38	47,22	23,25	0,99
Sicherheitsfaktor S	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Wirkungsgrad η	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
erforderlicher Leistungsbedarf der Pumpe P [W]	103,31	81,14	51,41	9,61	11,07	492,28	309,66	446,88	47,14

Die erforderliche Rührleistung pro Stufe wird grob in Anlehnung an ein Beispiel in der Literatur¹³⁵ (Propellerrührer mit $d = 0,4$ m, Drehzahl $3,5$ s⁻¹, Dichte und Viskosität des Arbeitsmediums 1600 kg/m³ bzw 20 mPa*s) auf 1 kW geschätzt, das ergibt ca. 10 kW Rührleistung insgesamt.

Der Energiebedarf der hier beschriebene Anlage ist: $Q_{zu} = 639,2 + 130 = 769$ kW; $10 + 10 = 20$ kW Pumpen + Rührer (insgesamt $789,2$ kW); $Q_{ab} = 514,3 + 241 = 755,3$ kW. Laut Pinch-Analyse lassen sich ca. 113 kW durch Austausch zwischen den heißen und kalten Strömen sparen, da die Temperaturniveaus der Ströme dies erlauben. Dabei wurden Verdampfer und Kondensator nicht berücksichtigt.

Die von Tang et. al⁴⁹ beschriebene Anlage benötigt: $Q_{zu} = 4524$ (RD Kolonne) + 2196 (Stripper) = 6720 kW; $Q_{ab} = 4266$ (RD) + $834 + 1861$ (Stripper) = 6961 kW. Pumpenkosten werden nicht erwähnt. Die zu- und abzuführenden Wärmeströme sind ca. 9 Mal höher wie beim extraktiven Verfahren. Durch energiesparende Massnahmen¹³⁶ (z.B. Wärmepumpe mit Brüdenkompression oder externem Hilfsstoff) lässt sich der Wärmebedarf deutlich reduzieren, das gilt aber auch für das extraktive Verfahren.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ionische Flüssigkeiten sind eine vergleichsweise neue Klasse von Chemikalien mit Eigenschaften, die interessant für verschiedene Anwendungen sind. Ziel dieser Arbeit war es, ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium und als Extraktionsmittel zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen in Reaktivextraktionsprozessen zu untersuchen, um ihre vorteilhaften Eigenschaften auszunutzen.

Als Modellreaktionen wurden Veresterungen von Alkoholen mit Essigsäure ausgewählt. Zum einen wegen der milden Reaktionsbedingungen und der relativ einfachen Analytik, zum anderen weil diese Reaktionen (ohne ionische Flüssigkeiten) gut untersucht sind, und somit eine gute Vergleichsbasis vorliegt. Die betrachteten Reaktionen waren die Veresterungen von Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol mit Essigsäure zu den entsprechenden Estern: Ethylacetat, Propylacetat und Butylacetat. Es wurden drei saure ionische Flüssigkeiten, Methylimidazoliumhydrogensulfat [HMIM][HSO₄], 1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat [EMIM][HSO₄] und 1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogensulfat [BMIM][HSO₄], untersucht. Durch das saure Anion können sie Veresterungsreaktionen katalysieren, wie mehrmals in der Literatur beschrieben. Alle drei ionische Flüssigkeiten sind nichtmischbar mit Estern und vollständig mischbar mit Wasser. Bei der Zugabe einer dieser IF zum Reaktionsgemisch bilden sich meistens zwei Phasen, eine organische (Ester-) Phase und eine ionische Phase, die das Produktwasser enthält. Durch diese Produkttrennung ist im Prinzip das Potential zur Umsatzverschiebung gegeben. Auch ein Einsatz der IF als Extraktionsmittel zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und zum Erzielen von reineren Produkten ist möglich. Die vorhandene Literatur über Veresterungen in IF beschränkt sich auf chemische Fragestellungen, deshalb reichen die vorhandenen Daten meistens nicht aus, um z.B. einen Prozess/Anlage zu konzipieren und auszulegen. Unter anderem mangelt es an Phasengleichgewichtsdaten (flüssig-flüssig Gleichgewichte) und Daten über den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die Kinetik der Veresterung. Solche Daten wurden in dieser Arbeit experimentell bestimmt und zum Konzipieren von Reaktivextraktionsprozessen mit ionischen Flüssigkeiten eingesetzt.

Die Experimente umfassten einerseits Untersuchungen zum flüssig-flüssig Gleichgewicht ternärer nichtreaktiver Systeme bestehend aus Alkohol + Ester + IF und Essigsäure + Ester + IF, die insgesamt leichter zu messen sind und eine einfachere Gewinnung von UNIQUAC-Wechselwirkungsparametern erlauben. Andererseits wurden reaktive Fünfkomponentensysteme, die alle Komponenten, die an der Reaktion beteiligt sind, plus IF untersucht. Diese sind komplizierter zu analysieren, da sowohl das Phasen- als auch das Reaktionsgleichgewicht erreicht werden mussten. Um die experimentellen Daten auch auf ähnliche, aber nicht experimentell untersuchte, Systeme übertragen zu können wurden systematisch mehrere Parameter variiert.

Die Auswahl der ionischen Flüssigkeiten, mit gleichem Anion und unterschiedlicher Alkylkette am Imidazolium-Kation, erlaubte eine systematische Untersuchung des Einflusses der Alkylkette auf das flüssig-flüssig Phasengleichgewicht. Durch die Veresterung der drei Alkohole (Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol) mit Essigsäure wurde deren Einfluss auf die Phasengleichgewichte untersucht. Mit steigender Alkylkette am Kation wurden die Mischungslücken kleiner und die Löslichkeit der Edukte in der ionischen Phase verbessert sich. Eine längere Alkylkette des Alkohols (und des Esters) bewirkt eine Zunahme des Zweiphasengebietes und verbessert die Löslichkeit der Edukte in der organischen Phase. Durch die auf diese Weise ermittelten „Trends“ lässt sich grob z.B. die Größe der Mischungslücke oder die Verteilung der Edukte zwischen den Phasen abschätzen. Es wurden alle drei möglichen Verteilungen der Edukte zwischen den Phasen beobachtet: Beide Edukte bevorzugen die organische Phase, beide Edukte bevorzugen die ionische Phase und die

einzelnen Edukte bevorzugen unterschiedliche Phasen. Aus den Daten lässt sich schließen, dass für die Mehrheit der Veresterungsreaktionen (Edukte höher als z.B. Hexanol bzw. Hexansäure) die Edukte die Esterphase bevorzugen werden. Nur bei den niedrigeren Alkoholen und Säuren sind Systeme mit beiden Edukten in der ionischen Phase oder eins bevorzugt die organische und das andere Edukt bevorzugt die ionische Phase zu erwarten. Da generell eine gewisse Abhängigkeit zwischen dem Phasengleichgewicht und dem erreichten Reaktionsumsatz (bei gleichzeitigem Reaktions- und Phasengleichgewicht) beobachtet wird, lassen sich die erzielbaren Ergebnisse für andere Systeme bei bekanntem Phasengleichgewicht abschätzen.

Der Einfluss der Temperatur auf das flüssig-flüssig Gleichgewicht wurde nur für ternäre Systeme untersucht. Während das ternäre System Essigsäure + Butylacetat + [EMIM][HSO₄] kaum von der Temperatur beeinflusst wird, werden die Mischungslücke und der Verteilungskoeffizient von Butanol größer im System Butanol + Butylacetat + [EMIM][HSO₄] mit sinkender Temperatur.

Die kinetischen Versuche mit IF als Katalysator ergaben relativ enttäuschende Ergebnisse. Die Hydrogensulfat-Salze erwiesen sich (anders als in der Literatur beschrieben) als schwache Katalysatoren. Um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten, müssen in einem großtechnischen Prozess meistens zusätzliche Katalysatoren wie Schwefelsäure o.ä. zugegeben werden.

Aufgrund der ermittelten Phasengleichgewichtsdaten und der daraus erhaltenen Trends im Phasengleichgewicht wurden potentielle Anwendungen betrachtet. Während alle untersuchten IF in der Lage sind, Wasser aus dem Ester/Reaktionsgemisch zu extrahieren, kann man nur die IF [EMIM][HSO₄] und [BMIM][HSO₄] zur Entfernung von (kürzerkettigen) Alkoholen und Säuren verwenden. Für die drei Typen von Verteilungen der Edukte wurden Reaktivextraktionsverfahren (Herstellung von Ethylacetat) konzipiert, die die Eigenschaften der jeweiligen IF ausnutzen um z.B. reinere Produktströme oder höhere Reaktionsumsätze zu erreichen. Verschiedene Varianten, z.B. mit nichtstöchiometrischem Einsatz der Edukte, wurden in Matlab simuliert. Die Simulationen erfolgten meistens mit einem Gleichgewichtstufenmodell (Reaktionsgleichgewicht + Phasengleichgewicht), in einigen Fällen wurde auch ein Nichtgleichgewichtsmodell, bei dem kein Reaktionsgleichgewicht erreicht wird, verwendet.

Von allen drei Salzen hat die IF [EMIM][HSO₄], oder eine IF mit ähnlichem Phasenverhalten, die besten Aussichten auf Erfolg, da im vorgeschlagenen Verfahren die wenigsten zusätzlichen destillativen Trennschritte zu erwarten sind. Da dieses Verfahren signifikante Energieeinsparung gegenüber destillative Verfahren aus der Literatur verspricht, wurde es weiterverfolgt. Aufgrund der Matlab-Simulationen einer zehnstufigen Reaktor-Extraktor Kaskade wurde das Verfahrensfließbild einer Anlage erstellt und die Investitions- und Energiekosten grob abgeschätzt. Diese wurden mit Literaturdaten über ein Reaktivdestillationsverfahren zur Herstellung von Ethylacetat aus Ethanol und Essigsäure verglichen. Während die Kosten für Apparate und Maschinen im extraktiven Verfahren um mindestens 30% höher sind, sind die erwarteten Energiekosten ca. 8-9 mal niedriger, da Energie hauptsächlich nur zum Verdampfen von Wasser notwendig ist.

Wegen der erwarteten signifikanten Energieeinsparung sollte dieses System auf jeden Fall weiter untersucht werden. In zweiphasigen kinetischen Versuchen mit IF+H₂SO₄ sollte geklärt werden ob die hier geschätzten Verweilzeiten für die Reaktion ausreichen. Da Schwefelsäure offensichtlich auch die Bildung von Alkylsulfaten als Nebenreaktion katalysiert, sollte das genaue Ausmaß dazu überprüft werden. Bei einigen der 5-Komponentenversuchen war der Verteilungskoeffizient für Essigsäure zwischen Ethylacetat und [EMIM][HSO₄] fast eins, was Schwierigkeiten bei der Extraktion aus der organischen Phase bereiten könnte und noch detaillierter betrachtet werden müsste. Anschließend sollten

Simulationen mit dem Nichtgleichgewichtsmodell in einer kontinuierlichen Kaskade im Labormaßstab experimentell validiert werden.

Ein weiteres vielversprechendes Beispiel ist die Veresterung von 1-Butanol zu Butylacetat in [EMIM][HSO₄]. Es ist vom gleichen Typ wie das Ethylacetatsystem (Alkohol besser löslich in der organischen Phase, Essigsäure besser löslich in der ionischen Phase), dies wurde in allen ternären und 5-Komponenten-Versuchen bestätigt. Somit sind die hier dargestellten Überlegungen auch für dieses System gültig. Außerdem weist dieses System deutlich größere Mischungslücken auf. Dies erlaubt den zweiphasigen Betrieb bei höheren und somit wirtschaftlicheren Konzentrationen der Edukte auf den reaktiven Stufen, bei nichtstöchiometrischem Einsatz der Edukte und bei höheren Reaktionstemperaturen. Es ist dadurch auch weniger wahrscheinlich, dass entlang der Kaskade ein homogenes Gemisch auftritt und es sind weniger Probleme wegen gegenseitiger Löslichkeit von Ester und IF zu erwarten. Durch den höheren Verteilungskoeffizienten für Butanol ist weniger Ester für die Extraktion notwendig, wodurch sich das Rücklaufverhältnis reduziert und somit die Betriebskosten.

5. Literatur

1. Wilkes, J. S., A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **2002**, 4, (2), 73-80.
2. Wasserscheid, P., Ionische Flüssigkeiten: Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, (1), 52-63.
3. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionische Flüssigkeiten-neue "Lösungen" für die Übergangsmetallkatalyse. *Angewandte Chemie* **2000**, 112, (21), 3926-3945.
4. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, (5), 123-150.
5. Seddon, K. R. Ionic Liquids: "Designer" Solvents For Green Synthesis. <http://www.ch.qub.ac.uk/krs/krs.html>
6. Earle, M. J.; Seddon, K. R., Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, 72, (7), 1391-1398.
7. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. 2.nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
8. Koel, M., *Ionic Liquids in Chemical Analysis*. CRC Press: Boca Raton, 2009.
9. Unknown Ionic liquid. http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid
10. Böwing, A.; Jess, A.; Wasserscheid, P., Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese ionischer Flüssigkeiten. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, (9), 1430-1439.
11. Holbrey, J. D.; Seddon, K. R., Ionic Liquids. *Clean Products and Processes* **1999**, 1, (4), 223-236.
12. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*. 1 ed.; Wiley-VCH: 2002.
13. Chiappe, C.; Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 18, (4), 275-297.
14. Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J., Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, (12), 2275-2287.
15. Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Ionic Liquids: Inovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE Journal* **2001**, 47, (11), 2384-2389.
16. Poole, C. F., Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids. *Journal of Chromatography A* **2004**, 1037, (1-2), 49-82.
17. Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, 99, (8), 2071-2083.
18. Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M., Bronsted Acid-Base Ionic Liquids as Proton-Conducting Nonaqueous Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, (17), 4024-4033.
19. Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M., Bronsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chem. Commun.* **2003**, (8), 938-939.
20. Wasserscheid, P., Continuous Reactions Using Ionic Liquids as Catalytic Phase. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, (3), 325-338.
21. Seddon, K. R., Ionic liquids for Clean Technology. *J. Chem. Techn. Biotechnol.* **1997**, 68, (4), 351-356.
22. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., Ionic Liquids. Perspectives for Organic and Catalytic Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, 182-138, 419-437.
23. Marsh, K. N.; Deev, A.; Wu, A. C.-T.; Tran, E.; Klamt, A., Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Conventional Solvents - A Review. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2002**, 19, (3), 357-362.

24. Marsh, K. N.; Boxall, J. A.; Lichtenthaler, R., Room temperature ionic liquids and their mixtures - a review. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219, (1), 93-98.
25. Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P., Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, 80, (10), 1089-1096.
26. Meindersma, G. W.; Podt, A.; Haan, A. B. d., Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2006**, 51, (5), 1814-1819.
27. Meindersma, G. W.; Podt, A. J. G.; Haan, A. B. d., Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, 247, (1-2), 158-168.
28. Uerdingen, M., Ionische Flüssigkeiten: Entschwefelung von Dieseldieselkraftstoff. *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, (3), 212-213.
29. Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z. C., Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, (2), 614-622.
30. Heintz, A., Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, (6), 525-535.
31. Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F., Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2001**, 40, (1), 287-292.
32. Fadeev, A. G.; Meagher, M. M., Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *Chem. Commun.* **2001**, 1, (3), 295-296.
33. Jork, C.; Seiler, M.; Beste, A.; Arlt, W., Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2004**, 49, (4), 852-857.
34. Beste, Y. A.; Jork, C.; Schoenmakers, H., Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Entrainer in der Extraktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, 75, (8), 1148-1149.
35. Berthod, A.; Carda-Broch, S. Uses of Ionic Liquids in Analytical Chemistry. Université de Lyon, Villeurbanne, France.
36. Baker, G. A.; Baker, S. N.; Pandey, S.; Bright, F. V., An analytical view of ionic liquids. *Analyst* **2005**, 130, (6), 800-808.
37. Andre, M.; Loidl, J.; Laus, G.; Schottenberger, H.; Bentivoglio, G.; Wurst, K.; Ongania, K.-H., Ionic Liquids as Advantageous Solvents for Headspace Gas Chromatography of Compounds with Low Vapor Pressure. *Anal. Chem.* **2005**, 77, (2), 702-705.
38. Giernoth, R.; Bankmann, D.; Schlörer, N., High performance NMR in ionic liquids. *Green Chem.* **2005**, 7, (5), 279-282.
39. Weyershausen, B.; Lehmann, K., Industrial application of ionic liquids as performance additives. *Green Chem.* **2005**, 7, (1), 15-19.
40. Brennecke, J.; Rogers, R.; Seddon, K., *Ionic Liquids IV: Not Just Solvents Anymore*. ACS: Washington DC, 2007.
41. Mobilität unter Hochdruck.
[http://www.linde.de/International/Web/Linde/like35lindede.nsf/repositorybyalias/linde_technology_januar_2006_de/\\$file/Linde_Technology_januar_2006_DE.pdf](http://www.linde.de/International/Web/Linde/like35lindede.nsf/repositorybyalias/linde_technology_januar_2006_de/$file/Linde_Technology_januar_2006_DE.pdf)
(25.03.09),
42. Fabos, V.; Lantos, D.; Bodor, A.; Balint, A.-M.; Mika, L.; Sielcken, O.; Cuiper, A.; Horvath, I., e-Caprolactamium Hydrogen Sulfate: An Ionic Liquid Used for Decades in the Large-Scale Production of e-Caprolactam. *ChemSusChem* 1, 189-192.

43. Othmer, T.; Kirk, R., Esterification. In *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley: New York, 1984; Vol. 9.
44. Starck, D., Ethyl Acetate. In *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, McKetta, J. J., Ed. Dekker: New York, 1984; Vol. 20, pp 62-68.
45. Arpe, H.-J.; Weissermel, K., *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. Wiley-VCH: 2007; p 206-207.
46. Weber, H., Ester. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1974; Vol. 11, pp 89-97.
47. Reid, E.; Peterson, M.; Way, J., Esterification. In *Unit processes in organic synthesis*, 5. ed.; Groggings, P., Ed. McGraw-Hill: New York, 1958; pp 694-749.
48. Bock, H.; Jimoh, M.; Wozny, G., Analysis of Reactive Distillation Using the Esterification of Acetic Acid as an Example. *Chemical Engineering and Technology* **1997**, 20, (3), 182-191.
49. Tang, Y. T.; Chen, Y.-W.; Huang, H.-P.; Yu, C.-C.; Hung, S.-B.; Lee, M.-J., Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification. *AIChE Journal* **2005**, 51, (6), 1683-1699.
50. Steinigeweg, S.; Gmehling, J., n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetic, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, (22), 5483-5490.
51. Krishna, R., Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chemical Engineering Science* **2002**, 57, (9), 1491-1504.
52. Sundmacher, K.; Ivanova, M., Moderne Trenn- und Reaktionstechniken: Die Reaktivdestillation. *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, (4), 268-278.
53. Vu, T. D.; Seidel-Morgenstern, A.; Grüner, S.; Kienle, A., Analysis of Ester Hydrolysis Reactions in a Chromatographic Reactor Using Equilibrium Theory and a Rate Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (25), 9565-9574.
54. D'Souza, J.; Nagaraju, N., Catalytic activity of anion-modified zirconia, alumina and silica in the esterification of benzyl alcohol with acetic acid. *Indian Journal of Chemical Technology* **2006**, 13, 605-613.
55. Kirumakki, S. r.; Nagaraju, N.; Narayanan, S., A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites Hbeta, HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General* **2004**, 273, (1-2), 1-9.
56. Peters, T. A.; Benes, N. E.; Holmen, A.; Keurentjes, J. T. F., Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 297, (2), 182-188.
57. Iglesia, Ó. d. I.; Mallada, R.; Menéndez, M.; Coronas, J., Continuous zeolite membrane reactor for esterification of ethanol and acetic acid. *Chemical Engineering Journal* **2007**, 131, (1-3), 35-39.
58. Kirbaslar, S. I.; Baykal, Z. B.; Dramur, U., Esterification of Acetic Acid with Ethanol Catalysed by an Acidic Ion-Exchange Resin. *Turk. J. Engin. Environ. Sci.* **2001**, 25, (6), 569-577.
59. Sato, A.; Nakamura, Y.; Maki, T.; Ishihara, K.; Yamamoto, H., Zr(IV)-Fe(III), -Ga(III), and -Sn(IV) Binary Metal Complexes as Synergistic and Reusable Esterification Catalysts. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, 347, (10), 1337-1340.
60. Tang, Y. T.; Huang, H.-P.; Chien, I.-L., Design of a Complete Ethyl Acetate Reactive Distillation System. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2003**, 36, (11), 1352-1363.
61. Tang, Y.-T.; Huang, H.-P.; Chien, I.-L., Plant-Wide Control of a Complete Ethyl Acetate Reactive Distillation Process. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2005**, 38, (2), 130-146.

62. Wakasugi, K.; Misaki, T.; Yamada, K.; Tanabe, Y., Diphenylammonium triflate (DPAT): efficient catalyst for esterification of carboxylic acids and for transesterification of carboxylic esters with nearly equimolar amounts of alcohols. *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, (27), 5249-5252.
63. Deng, Y.; Shi, F.; Beng, J.; Qiao, K., Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 165, (1-2), 33-36.
64. Jones, W. J.; Lapworth, A., Equilibrium in the System: Ethyl Alcohol, Acetic Acid, Ethyl Acetate and Water, and its Apparent Displacement by Hydrogen Chloride. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1911**, (99), 1427-1432.
65. Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J.-P.; Hamelin, J., Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catalysis Communications* **2002**, 3, (5), 185-190.
66. Zhu, H.-P.; Yang, F.; Tang, J.; He, M.-Y., Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification. *Green Chemistry* **2003**, 5, (1), 38-39.
67. Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H., Novel Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, (21), 5962-5963.
68. Forbes, D. C.; Weaver, K. J., Bronsted acidic ionic liquids: the dependence on water of the Fischer esterification of acetic acid and ethanol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 214, (1), 129-132.
69. Izak, P.; Mateus, N. M. M.; Afonso, C. A. M.; Crespo, J. G., Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation. *Separation and Purification Technology* **2005**, 41, (2), 141-145.
70. Jiang, T.; Chang, Y.; Zhao, G.; Han, B.; Yang, G., Effect of Ionic Liquids on the Chemical Equilibrium of Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols. *Synthetic Communications* **2004**, 34, (2), 225-230.
71. Gui, J.; Cong, X.; Liu, D.; Zhang, X.; Hu, Z.; Sun, Z., Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catalysis Communications* **2004**, 5, (9), 473-477.
72. Zhang, Z.; Wu, W.; Han, B.; Jiang, T.; Wang, B.; Liu, Z., Phase Separation of the Reaction System Induced by CO₂ and Conversion Enhancement for the Esterification of Acetic Acid with Ethanol in Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, (33), 16176-16179.
73. Xing, H.; Wang, T.; Zhou, Z.; Dai, Y., Novel Bronsted-Acidic Ionic Liquids for Esterifications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (11), 4147-4150.
74. Lee, M.-J.; Chou, P.-L.; Lin, H.-m., Kinetics of Synthesis and Hydrolysis of Ethyl Benzoate over Amberlyst 39. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (4), 725-732.
75. Nguyen, H.-P.; Znifèche, S.; Baboulène, M., An Improved Greener Esterification of Fatty Alcohols Using a Renewable Acid - Ionic Liquid Couple as Catalyst-Solvent. *Synthetic Communications* **2004**, 34, (11), 2085-2093.
76. Zaidi, A.; Gainer, J. L.; Carta, G., Fatty Acid Esterification Using Nylon-Immobilized Lipase. *Biotechnology and Bioengineering* **1995**, 48, (6), 601-605.
77. Arfan, A.; Bazureau, J.-P., Efficient Combination of Recyclable Task Specific Ionic Liquid and Microwave Dielectric Heating for the Synthesis of Lipophilic Esters. *Organic Process Research & Development* **2005**, 9, (6), 743-748.
78. Joseph, T.; Sahoo, S.; Halligudi, S. B., Bronsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 234, (1-2), 107-110.

79. Sakakura, A.; Nakagawa, S.; Ishihara, K., Bulky diarylammonium arenesulfonates as mild and extremely active dehydrative ester condensation catalysts. *Tetrahedron Letters* **2006**, 62, (2-3), 422-433.
80. Barahona, D.; Pfromm, P. H.; Rezac, M. E., Effect of Water Activity on the Lipase Catalyzed Esterification of Geraniol in Ionic Liquid. *Biotechnology and Bioengineering* **2006**, 93, (2), 318-324.
81. Bartling, K.; Thompson, J. U. S.; Pfromm, P. H.; Czermak, P.; Rezac, M. E., Lipase-Catalyzed Synthesis of Geranyl Acetate in n-Hexane with Membrane-Mediated Water Removal. *Biotechnology and Bioengineering* **2001**, 75, (6), 676-681.
82. Zhang, H.; Xu, F.; Zhou, X.; Zhang, G.; Wang, C., A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification. *Green Chemistry* **2007**, 9, (11), 1208-1211.
83. Fang, D.; Zhou, X.-L.; Ye, Z.-W.; Liu, Z.-L., Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts for Fischer Esterifications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, (24), 7982-7984.
84. Li, X.; Eli, W.; Li, G., Solvent-free synthesis of benzoic esters and benzyl esters in novel Bronsted acidic ionic liquids under microwave irradiation. *Catalysis Communications* **2008**, 9, (13), 2264-2268.
85. Li, X.; Eli, W., A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 279, (2), 159-164.
86. Wells, T. P.; Hallett, J. P.; Williams, C. K.; Welton, T., Esterification in Ionic Liquids: The Influence of Solvent Basicity. *Journal of Organic Chemistry* **2008**, 73, (14), 5585-5588.
87. Ganeshpure, P. A.; George, G.; Das, J., Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification. *ARKIVOC* **2007**, 2007, (Issue in Honor of Prof. Waldemar Adam), 273-278.
88. Ganeshpure, P. A.; George, G.; Das, J., Bronsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study of structure-activity relationship. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 279, (2), 182-186.
89. Chen, S.-H.; Zhao, Q.; Xu, X.-W., Preparation and characterization of a novel benzimidazolium bronsted acidic ionic liquid and its application in esterifications. *Journal of Chemical Sciences* **2008**, 120, (5), 481-483.
90. Gubicza, L.; Bélafi-Bakó, K.; Fehér, E.; Fráter, T., Waste-free process for continuous flow enzymatic esterification using a double pervaporation system. *Green Chemistry* **2008**, 10, (12), 1284-1287.
91. Chen, S.-H.; Zhao, Q.; Xu, X.-W., Preparation and characterization of a novel benzimidazolium bronsted acidic ionic liquid and its application in esterifications. *Journal of Chemical Sciences* **2008**, 120, (5), 481-483.
92. Bart, H.-J.; Kaltenbrunner, W.; Landschützer, H., Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Propyl Alcohol by Heterogeneous Catalysis. *International Journal of Chemical Kinetics* **1996**, 28, (9), 649-656.
93. Bart, H.-J.; Stevens, G. W., Reactive Solvent Extraction. In *Ion Exchange and Solvent Extraction*, M. Kertes, A. K. S., Ed. New York, 2003; Vol. 17, pp 37-43.
94. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Munro, H. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V., Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chem. Commun.* **2001**, 1, (19), 2010-2011.

95. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K.; Tambyrajah, V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.* **2003**, (1), 70-71.
96. Naydenov, D.; Bart, H.-J., Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 2375-2381.
97. Malz, F. Quantitative NMR-Spektroskopie als Referenzverfahren in der analytischen Chemie. Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin, 2003.
98. Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A., Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-Octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, (3), 514-517.
99. Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A., tert-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, (26), 8323-8327.
100. Trimble, H. M.; Richardson, E. L., Equilibrium in an Esterification Reaction with Perchloric Acid as Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, (5), 1018-1019.
101. Mazzotti, M.; Neri, B.; Gelosa, D.; Kruglov, A.; Morbidelli, M., Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, (1), 3-10.
102. Blanchard, L. A.; Brennecke, J. F., Esterification of acetic acid with ethanol in carbon dioxide. *Green Chemistry* **2001**, 3, (1), 17-19.
103. Turner, C. H.; Gubbins, K. E., Effects of supercritical clustering and selective confinement on reaction equilibrium: A molecular simulation study of the esterification reaction. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, (12), 6057-6067.
104. Leyes, C. E.; Othmer, D. F., Esterification of Butanol and Acetic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry* **1945**, 37, (10), 968-977.
105. Dhauka, V. R.; Malshe, V. C.; Chandalia, S. B., Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: Re-interpretation of published data. *Chemical Engineering Science* **1977**, 32, 551-556.
106. Letcher, T.; Reddy, P., Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate of hexafluorophosphate) + ethanol + an alkene at T = 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 219, 107-112.
107. Letcher, T. M.; Reddy, P., Ternary (liquid + liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate) + benzene + an alkane at T=298.2 K and p=0.1 MPa. *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, (5), 415-421.
108. Letcher, T. M.; Wootton, S.; Shuttleworth, B.; Heyward, C., Phase equilibria for (n-heptane + water + an alcohol) at 298.2 K. *J. Chem. Thermodynamics* **1986**, 18, (11), 1037-1042.
109. Deenadayalu, N.; Ngcongco, K. C.; Letcher, T. M.; Ramjugernath, D., Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at T=298,2 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, (3), 988-991.
110. Letcher, T. M.; Siswana, P. M., Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25° C. *Fluid Phase Equilibria* **1992**, 74, 203-217.
111. Letcher, T. M.; Bricknell, B. C.; Sewry, J. D.; Radloff, S. E., Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Alkanol + Hept-1-ene + Water at 25° C. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, (2), 320-323.

112. Letcher, T. M.; Ravindran, S.; Radloff, S., Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + diisopropyl ether + water at 25° C. *Fluid Phase Equilibria* **1992**, 71, (1-2), 177-188.
113. McDonald, H. J., The System Ethyl Alcohol-Glycerol-Benzene at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, (11), 3183-3184.
114. Washburn, E. R.; Graham, C. L.; Arnold, G. B.; Transue, L. F., The Ternary Systems Involving Cyclohexene, Water, and Methyl, Ethyl, and Isopropyl Alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, (6), 1454-1457.
115. Kolb, B.; Ettre, L. S., *Static Headspace-Gas Chromatography: Theory and Practice*. 2.nd ed.; John Wiley & Sons: 2006.
116. Garcia-Sanchez, J. Influence of temperature on ternary liquid-liquid Equilibria for systems containing acetic acid or 1-butanol + 1-butyl acetate + [EMIM][HSO₄]. Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, 2009.
117. Решетов, С. А.; Фролкова, А. К., Влияние некоторых структурных свойств ионных жидкостей на гомогенные и гетерогенные свойства их смесей с органическими веществами (Reshetov, S.A.; Frolkova, A.K., Der Einfluss der Struktur von ionischen Fluiden auf den Eigenschaften ihrer Gemische mit organischen Stoffen). *Вестник МИТХТ (Zeitung des MITHT)* **2010**, 5, (1), 73-80.
118. Simoni, L. D.; Lin, Y.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A., Modeling Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. **2007**.
119. Simoni, L. D. Predictive Modeling of Fluid Phase Equilibria for Systems Containing Ionic Liquids. Dissertation, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, 2009.
120. Kato, R.; Krummen, M.; Gmehling, J., Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, 224, (1), 47-54.
121. Kato, R.; Gmehling, J., Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and Gamma[∞] data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(Ol). *J. Chem. Thermodynamics* **2005**, 37, (6), 603-619.
122. Selvan, M. S.; McKinley, M. D.; Dubois, R. H.; Atwood, J. L., Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, (5), 841-845.
123. Vasil'tsova, T. V.; Verevkin, S. P.; Eckard Bich, A. H.; Bogel-Lukasik, R.; Domanska, U., Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. Activity Coefficients of Ethers and Alcohols in 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Bis(Trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using the Transpiration Method. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, (1), 142-148.
124. Sorensen, J. M.; Arlt, W., *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection: Ternary Systems*. DECHEMA: 1980; Vol. 2.
125. Domanska, U.; Marciniak, A., Solubility of Ionic Liquid [emim][PF₆] in Alcohols. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, (7), 2376-2382.
126. Bondi, A., *Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses*. Wiley: 1968.
127. Gmehling, J.; Kolbe, B., *Thermodynamik*. VCH: 1992.
128. Novak, J. P.; Matous, J.; Pick, J., *Liquid-Liquid Equilibria*. Elsevier: Amsterdam, 1987.
129. Zeleznik, F. J.; Gordon, S., Calculation of Complex Chemical Equilibria. *Applied Thermodynamics Symposium* **1968**, 60, (6), 27-57.

130. Gani, R.; Jepsen, T. S.; Pérez-Cisneros, E. S., A Generalized Reactive Separation Unit Model. Modelling and Simulation Aspects. *Computers in chemical Engineering* **1998**, 22, (Suppl. pp. 1), S363-S370.
131. Chen, F.; Sun, H.; Naka, Y.; Kawasaki, J., Reaction and Liquid-Liquid Distribution Equilibria in Oleic Acid/Methanol/Methyl Oleate/Water System at 73°C. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **2001**, 34, (12), 1479-1485.
132. Hollander, J. L. d.; Straathof, A. J. J.; Wielen, L. A. M. v. d., Performance of fractionating reactors in the absence of rate limitations. *J. Chem. Techn. Biotechnol.* **2004**, 79, (9), 1025-1035.
133. Chen, F.; Kawasaki, J.; Naka, Y., Computational Studies of the Countercurrent Multistage Extraction-Coupled Esterification Process of Oleic Acid with Methanol Using Excess Methanol as Extractant. *Chemical Engineering Research and Design* **2004**, 82, (5), 599-604.
134. Thiel, A.; Mühle, S.; Wollny, S.; Scheller, M.-C.; Jie, Z.; Ming, Z. Herstellung von Ethylacetat mittels eines Reaktivextraktionsverfahrens. PAT-Projekt, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, 2008.
135. Павлов, К.; Романков, П.; Носков, А., *Примери и задачи по процеси и апарати в химическата технология (Pavlov, K; Romankov, P.; Noskov, A., Beispiele und Übungsaufgaben zur chemischen Verfahrenstechnik)*. 3 ed.; Издателство Техника (Technika-Verlag): София (Sofia), 1990.
136. Sattler, K., *Thermische Trennverfahren*. 3 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, New York u.a.

Abbildungsverzeichnis

Bild 1.1 Typische Kationen und Anionen	1
Bild 1.2 Ternäres flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems H ₂ O+Ethylacetat+Essigsäure bei 40 °C (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. <i>J.Chem.Eng.Jap.</i> 2003 ⁶⁰)	9
Bild 1.3 Ternäres flüssig-flüssig Gleichgewicht des Systems H ₂ O+Ethylacetat+Ethanol bei 40 °C (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. <i>J.Chem.Eng.Jap.</i> 2003 ⁶⁰)	9
Bild 1.4 Rückstandslinien bei der Veresterung von Ethanol mit Essigsäure bei $p = 1$ atm (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. <i>J.Chem.Eng.Jap.</i> 2003 ⁶⁰)	10
Bild 1.5 Kontinuierliche Anlage zur Herstellung von Ethylacetat aus Ethanol und Essigsäure (Abbildung übernommen aus Othmer and Kirk <i>Encyclopedia of Chemical Technology</i> ⁴³)	10
Bild 1.6 Reaktivdestillationsverfahren von Tang ^{60, 61} (Abbildung übernommen aus der Arbeit von Tang et. al. <i>J.Chem.Eng.Jap.</i> 2005 ⁶¹)	12
Bild 2.1 ¹ H-NMR-Spektrum von [EMIM][HSO ₄] (98% von SolventInnovation/Merck) mit Ethanol als Standard	25
Bild 2.2 Reaktionsumsatz bei vorgegebenem K_x (molares Verhältnis der Edukte 1:1)	27
Bild 2.3 Gleichgewichtsumsatz für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure. Als Katalysator dient 4% [EMIM][HSO ₄]	28
Bild 2.4 Gleichgewichtsumsatz für die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure. Als Katalysator dient 0,5% Schwefelsäure	29
Bild 2.5 Kalibrationspolynom für den Massenanteil von Butanol in der organischen Phase des Systems 1-Butanol+1-Butylacetat+[EMIM][HSO ₄] bei 50°C; KP-Kontrollpunkte.....	33
Bild 2.6 Effekt der Temperatur auf das System Essigsäure (1) + Butylacetat (2) + [EMIM][HSO ₄] (3). Schwarz: 30°C, Grün: 40°C, Rot: 50°C	35
Bild 2.7 Effekt der Temperatur auf das System 1-Butanol (1) + Butylacetat (2) + [EMIM][HSO ₄] (3). Schwarz: 40°C, Grün: 30°C	35
Bild 2.8 Vermuteter Verlauf der Diagramme mit HMIM (40°C) anhand der experimentell ermittelten „Trends“	36
Bild 2.9 Vermuteter Verlauf der Diagramme mit BMIM (40°C) anhand der experimentell ermittelten „Trends“	37
Bild 2.10 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung	43
Bild 2.11 Versuche zur Reproduzierbarkeit der kinetischen Experimente (mit 2 ma.-% [EMIM][HSO ₄], bei 60 °C)	43
Bild 2.12 Versuche zur Reproduzierbarkeit der kinetischen Experimente (mit 10 ma.-% [EMIM][HSO ₄], bei 60 °C)	44
Bild 2.13 Vergleich der Katalyse mit [HMIM][HSO ₄] und [EMIM][HSO ₄] bei 60 °C und einem Verhältnis der Edukte von 1:1	44
Bild 2.14 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% [HMIM][HSO ₄], Ethanol:Essigsäure 1:1)	45
Bild 2.15 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% [HMIM][HSO ₄], 60 °C).....	46
Bild 2.16 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (10 ma.-% [HMIM][HSO ₄], 60 °C).....	46
Bild 2.17 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (2 ma.-% [EMIM][HSO ₄], 60 °C).....	46
Bild 2.18 Einfluss des Verhältnisses von Ethanol zu Essigsäure auf die Reaktionskinetik (10 ma.-% [EMIM][HSO ₄], 60 °C).....	47
Bild 2.19 Veresterung von Ethanol mit Essigsäure mit EMIM aus zwei unterschiedlichen Lieferanten. Versuchstemperatur 60 °C	47
Bild 2.20 Veresterung von Ethanol mit Essigsäure mit EMIM aus zwei unterschiedlichen Lieferanten. Versuchstemperatur 60 °C	48

Bild 2.21 Veresterung mit 0,1 ma.-% Wasser im Startgemisch. EMIM ist von SolventInnovation/Merck. 60 °C	48
Bild 2.22 Veresterung mit 1,8 ma.-% Wasser im Startgemisch. EMIM ist von SolventInnovation/Merck. 60 °C	49
Bild 2.23 Veresterung mit zusätzlicher Schwefelsäure als Katalysator	49
Bild 3.1 Skizze zur Minimierung der Funktion F_x . Durchgezogene dicke Linien: experimentelle Daten; gestrichelte (schwarze) Linien: berechnete Werte.	52
Bild 3.2 Molare Gibbs'sche Mischungsenthalpie für das binäre System [EMIM][HSO ₄]+Propylacetat bei 40°C	53
Bild 3.3 Skizze zum Flash-Algorithmus.....	54
Bild 3.4 Skizze zum Modell „Stufe“	55
Bild 3.5 Skizze zum Algorithmus	57
Bild 3.6 Skizze zum Modell „Extractor“	60
Bild 3.7 Skizze zum Kaskadenalgorithmus	62
Bild 3.8 Anpassung der [EMIM][HSO ₄]-Kinetik mit einem Exponenten $eI = 1$ (nur Experimente mit Variation der Katalysatormenge, Edukte 1:1).....	64
Bild 3.9 Anpassung der [EMIM][HSO ₄]-Kinetik mit einem Exponenten $eI = 0,75$ (nur Experimente mit Variation der Katalysatormenge, Edukte 1:1).....	64
Bild 3.10 Vergleich von Experiment und Simulation für die [HMIM][HSO ₄] -Kinetik (Variation der Katalysatormenge).....	65
Bild 3.11 Vergleich von Experiment und Simulation für die [HMIM][HSO ₄] -Kinetik (Variation der Temperatur).....	65
Bild 3.12 Vergleich von Experiment und Simulation für die [EMIM][HSO ₄] -Kinetik (Variation des Verhältnisses Ethanol:Essigsäure)	66
Bild 3.13 Extraktives Verfahren zur Reinigung eines Gemisches mit relativ hohem Gehalt an Ethylacetat	67
Bild 3.14 Einfluss der Verteilungskoeffizienten auf das berechnete Reaktionsumsatz.....	68
Bild 3.15 Prinzip eines semikontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Estern in ionischer Flüssigkeit.....	70
Bild 3.16 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [HMIM][HSO ₄].....	71
Bild 3.17 Simulationsergebnisse für stöchiometrischen Feed.....	72
Bild 3.18 Simulationsergebnisse für Ethanol : Essigsäure 1:2 im Feed.....	73
Bild 3.19 Vereinfachtes Fließbild mit Aufarbeitung der organischen Phase. Die Trennung von IF und Wasser ist hier nicht dargestellt.	73
Bild 3.20 Verfahren für Veresterungen, wo H ₂ O die tiefsiedendste Komponente ist	74
Bild 3.21 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [BMIM][HSO ₄]	74
Bild 3.22 Simulationsergebnisse für Ethanol : Essigsäure 1:2 im Feed.....	75
Bild 3.23 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [BMIM][HSO ₄] mit Aufarbeitung der ionischen Phase.....	76
Bild 3.24 Verfahren mit zwei ionischen Flüssigkeiten	77
Bild 3.25 Reaktivextraktionsprozess unter Verwendung der IF [EMIM][HSO ₄]	77
Bild 3.26 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts).....	78
Bild 3.27 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts).....	79
Bild 3.28 Vergleich einer Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (links) und mit einem Reaktionswirkungsgrad von 0,5 (rechts).....	79
Bild 3.29 Verfahrensfließbild des vorgeschlagenen Reaktivextraktionsprozesses.....	80
Bild 3.30 Verfahrensfließbild des vorgeschlagenen Prozesses.....	82

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Experimentelle Azeotrop-Daten für das quaternäre System Ethanol+Essigsäure+Ethylacetat+Wasser ⁶⁰ bei $p = 1 \text{ atm}$	9
Tabelle 2 Gleichgewichtsumsätze ⁴⁷ und Gleichgewichtskonstanten K_x für die Veresterung von Alkoholen mit Essigsäure bei 155 °C	39
Tabelle 3 Anlagenkosten	83
Tabelle 4 Hauptpositionen	84
Tabelle 5 Umlauf- und Betriebskapital	84
Tabelle 6 Spezifikation der Wärmetauscher	85
Tabelle 7 Pumpendaten (mit Abkürzungen)	85

Anhang

Kapitel 1

Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K

Deyan Naydenov and Hans-Jörg Bart

J. Chem. Eng. Data **2007**, *52*, 2375-2381

Abstract

Liquid-liquid phase equilibria study of systems containing acidic ionic liquid (IL)+ethylacetate+ethanol or acetic acid are reported and the influence of the alkyl chain length on the cation on the LLE was measured. The IL used are 1-methylimidazolium hydrogen sulphate [HMIM][HSO₄], 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate [EMIM][HSO₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate [BMIM][HSO₄]. The experimental data was obtained at (313.2±0.5) K and correlated with the UNIQUAC model to obtain the binary interaction parameters. All studied systems were of type I, with ethylacetate+IL as immiscible pairs.

Introduction

Room temperature ionic liquids (IL) are a class of new green solvents. Due to their unique properties they can be an alternative to conventional organic solvents for different industrial applications.^{1,2} The majority of literature about IL is concerned with their synthesis, applications in electrochemistry and as solvents or catalysts for chemical reactions.¹⁻⁴ Another potential application of the ionic liquids is as solvents for extraction processes. Due to their low volatility they can be easily recycled through removing volatile solutes by simple distillation. Examples for their potential use for extractive separation processes can be found elsewhere.⁵⁻¹¹

By combining reaction and liquid-liquid separation, also known in the literature as reactive extraction or extractive reaction, improved conversion can be achieved, when some of the products are removed from the system and back reaction is prevented. There is some data about the use of IL, particularly acidic IL with, e.g. hydrogen sulphate or hydrogen phosphate anions, which act simultaneously as catalyst and as solvent for biphasic esterifications.¹²⁻¹⁴ In some cases the conversions of the esterification reactions could be improved, combined with an easy separation of products and recycling of the ionic liquid catalyst. Unfortunately, such studies are mainly focused on the chemical activity, additional data on phase behaviour of the systems and its influence on the reaction equilibrium is usually not provided.

Though the use of IL as solvents and catalysts for (reactive) extraction processes is promising, the development of an industrial process or the choice of an appropriate IL is prevented by the lack of information on the liquid-liquid phase equilibrium for the corresponding compounds. There are some systematic investigations on binary and ternary systems containing, e.g. mixtures of IL and alcohols or water,¹⁵⁻¹⁸ nevertheless the data available on liquid-liquid phase behaviour of IL is still scarce. It should also be mentioned

that the studies already published are conducted with relatively few “common” ionic liquids, compared to the possible combinations of anions and cations. Binary and ternary LLE data, e.g. for hydrogen sulphate-containing IL, is rare in the literature. The liquid-liquid phase behaviour of systems containing IL and esters is only marginally studied, too.

As a representative esterification reaction the reaction of ethanol with acetic acid was chosen. Due to their availability and Brønsted acidity the ionic liquids 1-methylimidazolium hydrogen sulphate [HMIM][HSO₄], 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate [EMIM][HSO₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulphate [BMIM][HSO₄] seemed most suitable for a systematic study from a chemical point of view, although they are highly viscous liquids, which is not favored in an extraction process. However, these IL are commercially available, which is not always granted with other IL, reported for esterifications in the literature.¹²⁻¹⁴

All the above IL are totally miscible with water and partly miscible with the ester (ethylacetate) at 313 K. Initially tests showed that after reaction completion, two phases are present: an organic phase, containing mainly ester, and an ionic phase with most of the water. Therefore, these IL are in principle suited for separating the products of the esterification reaction from each other. It is to evaluate how the reactants (alcohol, acetic acid) are distributed between the two phases and whether the IL can be used for processing the reaction mixture. The model system, ethanol + acetic acid \leftrightarrow ethylacetate + water in an IL, is a five-component system which is difficult to graphically present in any diagram. In addition, since acidic ILs are used, which catalyze the reaction, measurements can only be performed when both phase and reaction equilibrium are reached. For this reason measurements on ternary nonreactive systems are more appropriate and the information gained from them should be used to estimate the phase equilibrium for the quinary system.

The experimental liquid-liquid equilibria of ternary systems containing ethylacetate+ethanol+an acidic IL or ethylacetate+acetic acid+ acidic IL at (313.2 \pm 0.5) K are presented here and the influence of the alkyl chain length of the cation on the phase behaviour is discussed. Additionally, the experimental LLE data is used to obtain the binary interaction parameters of excess Gibbs energy models like UNIQUAC. The results of experiments and simulations are presented.

Experimental Section

Materials

The chemicals used were as follows: ethanol (\geq 99.8 %), acetic acid (\geq 99.8 %), ethyl acetate (\geq 99.5 %). These chemicals were used without further purification. The ionic liquid [HMIM][HSO₄] was produced by direct reaction of aqueous solution of 1-methylimidazole (\geq 99 %) with aqueous solution of H₂SO₄ p.a and its purity is estimated to be \geq 98 %. The ionic liquids [EMIM][HSO₄] and [BMIM][HSO₄] were from BASF with a purity of \geq 95 %. For further purification the ionic liquids were washed repeatedly with a mixture of ethylacetate and ethanol. Then they were left for several hours in a refrigerator at approximately 258.2 K to crystallize. The solid was ground into small pieces and then treated with a mixture of ethylacetate and + ethanol (mass fraction of ethanol < 5 %). A second viscous liquid phase is formed, containing mainly IL. However, we believe that the ratio of impurities to ionic liquid contents in this liquid phase was higher than in the solid phase, since after filtration we obtained a less coloured solid product. In order to improve the yield, the solvents were removed from the “extract” followed by crystallisation. This time consuming procedure was repeated several times. The above mentioned technique could not be performed with pure

ethanol or with a mixture with higher ethanol content since all the solids dissolved in the liquid. Purification through recrystallisation from solution was also impossible since the IL used did not crystallize in the presence of more than (5 to 10) % of other compounds even at approx. 258.2 K (m.p. 298 K, 301 K, respectively, as stated by the producer). The solid products were further purified by crystal aging.

The ionic liquids were dried under vacuum at about 343 K. Their mass fractions were estimated by $^1\text{H-NMR}$ to be $\geq 98.5\%$, $\geq 97\%$, respectively. The mass fraction of water was determined by Karl Fischer titration and was always $\leq 0.1\%$. During the experiments the IL were repeatedly used after removing the solvents in a rotary evaporator under reduced pressure.

Apparatus and Procedure

The composition determination of mixtures containing IL, e.g. by GC, is laborious because of their negligible vapour pressure. For example, Meindersma et al. used a GC with a precolumn to separate IL from volatile compounds.¹¹ Other non-conventional techniques are often applied to determine liquid-liquid phase equilibria. Arce et al.¹⁹ used $^1\text{H-NMR}$ to determine phase equilibria for systems with IL, a method which is unfortunately not always easily accessible. However, for ternary liquid-liquid equilibria, there are such methods that allow the determination of the compositions of coexisting phases if some easily achieved physical properties along the binodal curve are known.²⁰⁻²⁴ Such properties can be for example refractive index, density, viscosity or surface tension. For the studied systems refractive indices were nearly impossible to measure due to high evaporation losses at 313 K, so density measurements were chosen.

The method(s) used are mainly those described by Letcher et al.²²⁻²⁴ and are explained for the system $[\text{EMIM}][\text{HSO}_4] + \text{ethanol} + \text{ethylacetate}$. All other diagrams are obtained in the same manner. The binodal curve was determined by a “cloud point”-titration. The homogeneous mixtures of two compounds (ethylacetate+ethanol or IL+ethanol) were prepared gravimetrically in small flasks and crimped in order to limit losses due to evaporation. Thereafter the third compound (IL or ethylacetate) was added dropwise with a syringe, initially relatively large portions at a temperature close to, but below, 313 K and near the binodal curve only several drops per addition, until the second phase appeared, which gives one point on the binodal curve. The cloud point was observed visually. As the cloud point was approached the samples were left for at least (20 to 30) min in the water bath at 313.2 K in order to ensure that equilibrium is reached (e.g. no change in homogeneity). At lower ethanol concentrations relatively large droplets of the second phase were observed, both phases could be easily separated. Approaching the critical point the mixtures were cloudy and then an addition of several drops of ethanol was necessary in order to obtain homogeneous mixtures. The amount of the added compounds was determined by weighing using an Sartorius R300S balance (precision 0.1 mg). Then the density of each sample, practically lying on the binodal curve, was measured. In order to obtain the entire two-phase region several samples with different initial ratios of ethanol to ethylacetate (or ethanol to IL) were prepared as described above.

Analytical expressions for the relationship between mass fraction w_i and density ρ_i of each component in the organic and ionic phases (along the binodal curve) were obtained by fitting polynomials to the experimental data points (w_i , ρ_i). The plots for the systems containing ethanol had a minimum in density (for the organic phase). For that reason the experimental data for the organic phase was separated into two data sets: on the left and on the right of the minimum and each set was fitted separately. The calibration polynomials cannot be used to calculate the concentrations w_i from ρ_i near the density minimum. Here a small change (error) in density causes a high difference (error) in composition and the

calibration becomes difficult and inaccurate. We believe that the impurities play a certain role here, too.

To obtain the tie lines, a series of ternary mixtures in the two-phase region was prepared. The samples were brought to equilibrium by shaking in a constant temperature bath at (313.2 ± 0.1) K for at least 2 hours and then left to settle for at least one hour. Samples of each phase were taken with a syringe and their density was determined. Using the calibrating polynomials the mass fractions w_i of the organic and ionic phases were calculated from the density. As a measure of goodness it was checked whether the compositions of the organic and ionic phases and the overall composition lie on a straight line (within the limits of the experimental accuracy). Tie lines, which did not do so (usually near the density minimum), were excluded. Densities along the binodal curve were measured by means of Anton Paar DMA 55 density meter (accuracy $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³). The density meter was calibrated with distilled water and air at 313.2 K. Samples of about 4 ml were transferred quickly from the sealed vials to the density meter using a syringe with a needle in order to reduce the loss of volatile components. Densities measured had an estimated uncertainty of $\pm(0.0001$ to $0.0005)$ g/cm³ (the higher values are for the ionic phases).

In some cases the results obtained by the above mentioned technique were not satisfactory, i.e. compositions were not on a straight line. This was typical for the ethanol-systems near the density minimum for the organic phase. In particular, for the system [HMIM][HSO₄] + ethylacetate + ethanol this region was unusually large. For several tie lines an alternative method proposed by Newsham²⁵ was used. It goes without any property measurements and is based on the graphical application of the lever rule. It must be noted that this method was not always applicable and the experimental uncertainties were higher than with the density method. The results obtained by this method are marked in italic script.

The uncertainty of the binodal curve compositions is estimated to be ≤ 0.005 mass fractions, the uncertainty for the tie lines is somewhat above 0.01 mass fractions in the worst case, what is acceptable for industrial applications. Highest errors are expected for the systems containing [BMIM][HSO₄], lowest for the systems with [EMIM][HSO₄]. Our experience indicates that the standard deviations of densities for the ionic phase are, as a rule, higher than that of the organic phase. On the other hand the slope of the standard plots $\Delta w_i / \Delta \rho_i$ is usually 5 to 10 times smaller for the ionic phase. Generally we believe that the compositions of the ionic phase are more accurate than those of the organic phase.

Results and Discussion

The experimental binodal curves and tie lines for the IL+ethylacetate+ethanol/acetic acid systems are plotted in Figures 1 to 6 and the numerical data is presented in Tables 1 to 12. All data is reported in mass fractions. All investigated ionic liquids are totally miscible with ethanol and acetic acid. The only immiscible pairs are IL+ethylacetate. In all systems studied there is a negligible amount of the IL present in the organic phase (ester) at low concentrations of the third compound (ethanol or acetic acid). This indicates that in an extraction process there will only be negligible losses of the IL due to the low solubility of IL in the ester.

If the slopes of the tie lines for systems with IL+ethylacetate+ethanol and IL+ethylacetate+acetic acid are compared, one observes that with increasing alkyl chain length on the cation the solubility of both ethanol and acetic acid in the ionic phase noticeable increases. Due to the higher polarity, there is always a little more acetic acid in the ionic phase than ethanol and vice versa, more ethanol than acetic acid is in the ester phase. A comparison of the diagrams shows that with increasing alkyl chain length on the cation the size of the immiscibility region decreases, and its size is nearly equal for both systems with ethanol and acetic acid. While the top of the binodal curve for systems containing [HMIM][HSO₄]

(Figures 1 and 2) lies at about 0.6 mass fraction of ethanol or acetic acid, the systems with [EMIM][HSO₄] (Figures 3 and 4) are homogeneous at $w_{Ethanol/Acetic\ acid} > 0.35$ to 0.4 and the systems with [BMIM][HSO₄] even at compositions above 0.25 mass fractions (Figures 5 and 6). Thus, of all studied IL [HMIM][HSO₄] is most suited for extraction processes due to the large immiscibility region and low solubility in the ester. On the other hand both reactants are more soluble in the organic phase than in the ionic liquid. That means when [HMIM][HSO₄] is used as a reaction medium the ionic liquid will mainly extract water, only small amounts of reactants and ethylacetate will be present there. For the [EMIM][HSO₄]-systems the reactants are distributed differently between the organic and ionic phases: there is more ethanol in the organic phase and more acetic acid in the ionic phase. This IL will probably not lead to high conversions (in one stage), when used as solvent/catalyst for (biphasic) esterifications, as the educts are separated. On the other hand it can be used for separating mixtures of ethylacetate+acetic acid or ethylacetate+acetic acid+water (e.g purifying of raw ethylacetate). For the BMIM systems in Figures 5 and 6 it can be seen that both reactants are slightly more soluble in the ionic phase. However it must be noted that there is a significant amount of ester present in the IL, up to 30-40 %. Also the two-phase region for these systems is much smaller than for the others, so biphasic reaction or extraction processes are only possible at low ethanol/acetic acid concentrations.

All IL are, as mentioned in the introduction, well suited for extracting water from the ester phase. With EMIM acetic acid can be extracted efficiently. As already reported¹³ the mutual solubility of IL and alcohols decreases with increasing alkyl chain length of the alcohols. Simple preliminary tests showed that the HSO₄⁻-containing ionic liquids are only partly miscible with 1-butanol. We expect the systems containing higher alcohols and carbon acids (e.g. the reaction 1-butanol+butyric acid<->butyl butyrate+water) to be of type II²⁷ (two immiscible pairs: ester/IL, alcohol/IL) with low IL content in the organic phase and low concentrations of alcohol/acid in the ionic phase. Thus for these systems the above ILs, especially [HMIM][HSO₄], are expected to be a well suited solvent for extracting H₂O from the reaction mixture.

Tie line correlation

The well known UNIQUAC model²⁶ was used to correlate the experimental tie lines. The pure compound volume and surface parameters r_i and q_i were calculated as follows¹⁴:

$$r_i = 0.02928 V_m$$

$$q_i = \frac{(z-2)r_i}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (1)$$

with V_m / (cm³·mol⁻¹) the molar volume of the pure compounds at 298.15 K, $z = 10$ (coordination number) and $l_i = 1$ (bulk factor). A program written in Matlab was used to calculate the binary interaction parameters Δu_{ij} . This program minimizes two objective functions, F_a and F_x ²⁷:

$$F_a = \sum_j \sum_i (a_{ij}^I - a_{ij}^{II})^2 + P_1 \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$F_x = \sum_j \sum_i \left[(x_{ij}^I - \hat{x}_{ij}^I)^2 + (x_{ij}^{II} - \hat{x}_{ij}^{II})^2 \right] + P_1 \quad i = 1, 2, 3 \quad (3)$$

$$P_1 = Q \sum_n p_n^2 \quad (4)$$

where i denotes the compound, j is the tie line, a denotes the activity in phase I or II, x, \hat{x} are the experimental and calculated mole fractions respectively. The second term of the functions

F_a and F_x , the so-called penalty term P_l , reduces the size of the interaction parameters, which ensures that no multiple solutions appear²⁷.

The minimization starts with the first function, F_a , since no calculation of molar fractions is required and the minimization converges fast without a good initial approximation of the interaction parameters. The parameters obtained from the first objective function are used as initial guesses for the second function F_x which improves the fits of the experimental compositions. The parameter estimation was started for each system several times with different initial guesses delivering different sets of UNIQUAC interaction parameters. The parameter set that had the smallest root mean square deviation (RMSD) value was finally chosen. The RMSD is defined as:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_i \sum_j \sum_l (x_{ijl} - \hat{x}_{ijl})^2 / 6K} \quad (5)$$

where i is the compound, l the phase and j the tie line. K is the number of tie lines. The pure compound parameters and the fitted binary interaction parameters are presented in Table 13 and Table 14, respectively. The calculated tie lines are compared to experimental tie lines in Figures 1 to 6.

Conclusions

The liquid-liquid phase equilibria for ternary systems containing acidic IL with HSO_4^- anion and educts/products of the esterification reaction ethanol+acetic acid \leftrightarrow ethylacetate+water are studied at 313 K. The used IL are [HMIM][HSO_4], [EMIM][HSO_4] and [BMIM][HSO_4]. All six systems are of type I, one immiscible pair: IL and ester with low mutual solubility of both compounds. The size of the immiscibility region decreases, both for systems with ethanol and acetic acid, when the alkyl chain length on the cation increases. The distribution of educts between the ionic and organic phases is also very much dependent on the cation, while acetic acid and ethanol are better soluble in the ester than in [HMIM][HSO_4], they are both more soluble in [BMIM][HSO_4] than in ethylacetate. Acetic acid is always a little more soluble in the ionic phase than ethanol. The ionic liquids [HMIM][HSO_4] and [EMIM][HSO_4] are suitable for (reactive) extraction processes due to the large immiscibility region and can be used for processing the reaction mixture in order to remove the other compounds from the ester. The experimental data was well correlated with the UNIQUAC model.

Acknowledgements

We would like to thank BASF for providing the ionic liquids [EMIM][HSO_4] and [BMIM][HSO_4]. We also thank Dr. H. Kelm for taking the $^1\text{H-NMR}$ spectra and Mr. D. Liu for performing some of the LLE measurements. We are grateful for the financial support of AIF and BMWI.

Literature Cited

- (1) Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945
- (2) Wasserscheidt, P. Ionische Flüssigkeiten : Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 52-63
- (3) Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398
- (4) Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083
- (5) Marsh, K.; Deev, A.; Wu, A. C-T.; Tran, E.; Klamt, A. Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents - a review *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 357-362
- (6) Uerdingen, M. Entschwefelung von Dieselmotorkraftstoff *Chem. Unserer Zeit* **2004**, *38*, 212-213
- (7) Selvan, M.; McKinley, M.; Dubois, R.; Atwood, J. Liquid-liquid Equilibria for Toluene+Heptane+1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene+Heptane+1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide *J. Chem. Eng. Data.* **2000**, *45*, 841-845
- (8) Fadeev, A. G.; Meagher, M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels *Chem. Commun.* **2001**, *1*, 295-296
- (9) Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, Z. C. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 614-622
- (10) Zhao, H.; Xia, S.; Ma, P. Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions *J. Chem. Tech. Biotech.* **2005**, *80*, 1089-1096
- (11) Meindersma, G. W.; Podt, A.; de Haan, A. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an aromatic + an aliphatic hydrocarbon + 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1814-1819
- (12) Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J. P.; Hamelin, J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 185-190
- (13) Gui, J.; Cong, X.; Liu, D.; Zhang, X.; Hu, Z.; Sun, Z. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 473-477
- (14) Zhu, H.-P.; Yang, F.; Tang, J.; He, M.-Y. Bronsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification *Green Chem.* **2003**, *5*, 38-39
- (15) Heintz, A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 525-532
- (16) Crosthwaite, J. M.; Aki, S.N.V.K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Liquid phase behaviour of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5113-5119
- (17) Domanska, U.; Marciniak, A. Solubility of ionic liquid [emim][PF6] in alcohols *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 2376-2382
- (18) Wu, C.-T.; Marsh, K. N.; Deev, A. N.; Boxall, J. A. Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 486-491
- (19) Arce, A.; Rodriguez, O.; Soto, A. tert-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 8323-8327
- (20) Treybal, R. E. *Liquid Extraction, 2nd edition*; McGraw-Hill: New York, 1963
- (21) Novák, J. P.; Matouš, J.; Pick, J. *Liquid-Liquid Equilibria*; Elsevier: Amsterdam 1987
- (22) Letcher, T. M.; Wooton, S.; Shuttleworth, B.; Heyward, C. Phase equilibria for (n-heptane+water+an alcohol) at 298.2 K *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 1037-1042
- (23) Letcher, T. M.; Reddy, P. Ternary (liquid+liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate)+benzene+an alkane at T = 298.2 K and p = 0.1MPa *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 415-421
- (24) Deenadayalu, N.; Ngcongco, K. C.; Letcher, T. M.; Ramjugernath, D. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid+Benzene+Heptane or Hexadecane) at 298.2 K and Atmospheric Pressure *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, *51*, 988-991
- (25) Newsham, D. M.; Ng, S. B. Liquid-Liquid Equilibria in Mixtures of Water, n-Propanol and n-Butanol *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 205-207,
- (26) Gmehling, J.; Kolbe, B.; *Thermodynamik; 2.überarb. Aufl*; VCH: Weinheim, 1992
- (27) Sørensen, J. M.; Arlt, W. *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 1,2,3*; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1979

Table 1. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[HMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$
0.998	0.000	0.87639	0.010	0.000	1.46294
0.913	0.085	0.86580	0.019	0.052	1.40296
0.850	0.148	0.85793	0.029	0.128	1.32482
0.833	0.164	0.85670	0.034	0.133	1.31709
0.762	0.235	0.84892	0.031	0.149	1.29952
0.749	0.248	0.84726	0.041	0.211	1.24011
0.651	0.342	0.83914	0.043	0.219	1.23135
0.646	0.348	0.83753	0.047	0.225	1.22522
0.572	0.416	0.83373	0.059	0.286	1.16334
0.540	0.444	0.83109	0.078	0.358	1.09549
0.502	0.478	0.82940	0.141	0.512	0.96152
0.451	0.519	0.82924	0.170	0.565	0.91877
0.417	0.546	0.83046	0.182	0.577	0.90707
0.363	0.579	0.83410	0.194	0.595	0.89457
0.340	0.589	0.83738	0.221	0.586	0.88552
0.321	0.602	0.83991	0.211	0.600	0.88295
0.317	0.602	0.84016	0.235	0.615	0.86652
0.282	0.614	0.84803			
0.265	0.618	0.85306			

Table 2. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[HMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$
0.741	0.256	0.84627	0.025	0.108	1.34578
0.204	0.590	0.89092	0.060	0.296	1.15479
0.896	0.102	0.86389	0.016	0.056	1.40256
<i>0.331</i>	<i>0.595</i>	-	<i>0.045</i>	<i>0.213</i>	-
0.938	0.060	0.86914	0.014	0.036	1.42326
0.818	0.180	0.85454	0.022	0.094	1.36170

Table 3. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[HMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$
0.999	0.000	0.87646	0.010	0.000	1.46294
0.897	0.101	0.89151	0.025	0.071	1.41143
0.819	0.178	0.90294	0.025	0.088	1.40977
0.735	0.261	0.91510	0.037	0.173	1.36451
0.665	0.330	0.92572	0.048	0.232	1.32863
0.586	0.406	0.93855	0.061	0.284	1.29483
0.543	0.446	0.94579	0.090	0.365	1.24029
0.481	0.499	0.95755	0.126	0.435	1.18679
0.420	0.549	0.97214	0.171	0.507	1.12841
0.339	0.589	1.00190	0.224	0.546	1.07974
			0.282	0.579	1.03632

Table 4. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[HMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$
0.841	0.156	0.89972	0.027	0.125	1.39255
0.586	0.405	0.93836	0.063	0.287	1.29295
0.667	0.328	0.92542	0.048	0.231	1.32848
0.494	0.489	0.95520	0.087	0.359	1.24435
0.403	0.560	0.97667	0.125	0.438	1.18569
0.745	0.251	0.91373	0.038	0.182	1.35827
0.591	0.401	0.93762	0.063	0.286	1.29384
0.943	0.055	0.88474	0.019	0.053	1.42911

Table 5. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$
1.000	0.000	0.87665	0.017	0.000	1.340
0.893	0.107	0.86289	0.039	0.103	1.24938
0.785	0.211	0.85221	0.075	0.192	1.16494
0.734	0.256	0.84918	0.119	0.243	1.10720
0.687	0.294	0.84850	0.171	0.286	1.05419
0.628	0.332	0.85086	0.277	0.337	0.97867
0.606	0.342	0.85390			
0.537	0.368	0.86703			
0.455	0.375	0.89146			

Table 6. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$
0.771	0.223	0.85161	0.058	0.159	1.19753
0.883	0.116	0.86161	0.033	0.085	1.26657
0.508	0.375	0.87379	0.187	0.295	1.04157
0.584	0.351	0.85784	0.134	0.257	1.09020

Table 7. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + acetic acid(2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
1.000	0.000	0.87665	0.017	0.000	1.34
0.907	0.092	0.89034	0.036	0.096	1.29657
0.791	0.202	0.90833	0.057	0.165	1.26191
0.694	0.284	0.92453	0.129	0.285	1.18684
0.642	0.325	0.93569	0.178	0.333	1.14225
0.571	0.368	0.95597	0.257	0.364	1.09574
0.482	0.383	0.99049	0.314	0.380	1.06409
0.424	0.390	1.01263			

Table 8. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0.926	0.073	0.88751	0.044	0.122	1.28410
0.838	0.158	0.90070	0.080	0.217	1.23322
0.767	0.223	0.91182	0.120	0.278	1.19174
0.667	0.307	0.93047	0.197	0.340	1.13241
0.610	0.347	0.94386	0.249	0.363	1.09927
0.578	0.364	0.95294	0.287	0.373	1.07879

Table 9. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[BMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0.998	0.000	0.87700	0.057	0.000	1.24238
0.927	0.069	0.86779	0.097	0.076	1.17467
0.848	0.143	0.86092	0.151	0.143	1.10987
0.752	0.211	0.86291	0.215	0.187	1.05863
0.688	0.235	0.87131	0.258	0.208	1.03065
0.604	0.242	0.89436	0.372	0.249	0.96708
0.556	0.251	0.90516	0.128	0.124	1.12802
0.555	0.250	0.90641	0.179	0.167	1.08246
0.816	0.169	0.85967			
0.773	0.199	0.86079			
0.675	0.235	0.87490			
0.599	0.242	0.89543			

Table 10. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + ethanol (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[BMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0.915	0.081	0.86660	0.120	0.109	1.14401
0.877	0.116	0.86324	0.147	0.138	1.11498
0.670	0.240	0.87434	0.339	0.238	0.98470
0.826	0.016	-	0.200	0.620	-
0.753	0.037	-	0.281	0.505	-

Table 11. Mass fractions w_i and densities ρ along the binodal curve for ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[BMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$
0.998	0.000	0.87700	0.057	0.000	1.24238
0.894	0.099	0.89277	0.098	0.083	1.19892
0.811	0.169	0.90748	0.109	0.109	1.18664
0.736	0.212	0.92434	0.142	0.145	1.16514
0.645	0.229	0.95164	0.264	0.218	1.10135
0.550	0.238	0.98270	0.403	0.242	1.03697
0.757	0.203	0.91908			
0.895	0.100	0.89289			
0.647	0.237	0.95175			

Table 12. Equilibrium phase mass fractions w_i and densities ρ for ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[BMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$	w_1	w_2	$\rho/(g\cdot cm^{-3})$
0.955	0.044	0.88307	0.094	0.079	1.20116
0.857	0.133	0.89884	0.209	0.197	1.12719
0.782	0.186	0.91377	0.320	0.230	1.07622
0.917	0.081	0.88881	0.138	0.142	1.16741
0.764	0.196	0.91783	0.346	0.234	1.06426

Table 13. UNIQUAC structural (volume and area) parameters

	r_i	q_i
HMIM	3.555	2.844
EMIM	4.460	3.568
BMIM	5.418	4.334
Ethanol	2.1055	1.972
Acetic Acid	2.2024	2.072
Ethylacetate	3.4786	3.116

Table 14. Fitted binary interaction parameters Δu_{ij} for UNIQUAC and RMSD as defined by equation 5

ij	$\Delta u_{ij}/K$	$\Delta u_{ij}/K$	100*RMSD
ethylacetate (1) + ethanol (2) + [HMIM][HSO ₄] (3)			
12	292.6695	-71.1243	0.96
13	653.9290	121.5941	
23	363.6379	-71.1633	
ethylacetate (1) + acetic acid (2) + HMIM HSO ₄ (3)			
12	173.7422	-63.0010	0.7897
13	653.9290	121.5941	
23	486.3055	-234.2659	
ethylacetate (1) + ethanol (2) + [EMIM][HSO ₄] (3)			
12	328.0143	-164.2832	0.7281
13	876.3176	38.2675	
23	92.5553	-55.6644	
ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [EMIM][HSO ₄] (3)			
12	396.8879	-163.8889	0.5255
13	876.3176	38.2675	
23	134.0382	-147.7932	
ethylacetate (1) + ethanol (2) + [BMIM][HSO ₄] (3)			
12	24.1167	23.0650	0.8968
13	552.3468	-38.1940	
23	-107.4003	-6.8460	
ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [BMIM][HSO ₄] (3)			
12	187.7898	-182.9794	0.9041
13	552.3468	-38.1940	
23	-107.1235	-194.0583	

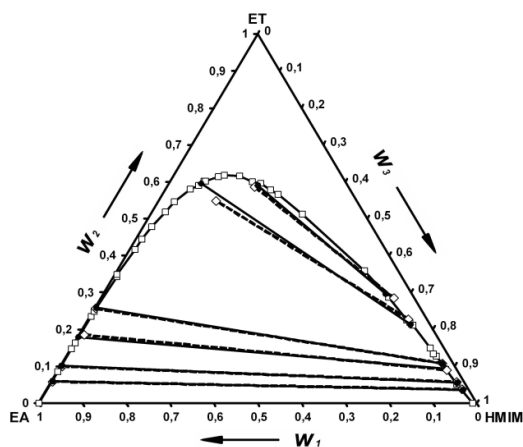


Figure 1. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + ethanol (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: \square , solid line; experimental tie lines: \bullet , solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: \diamond , dashed lines.

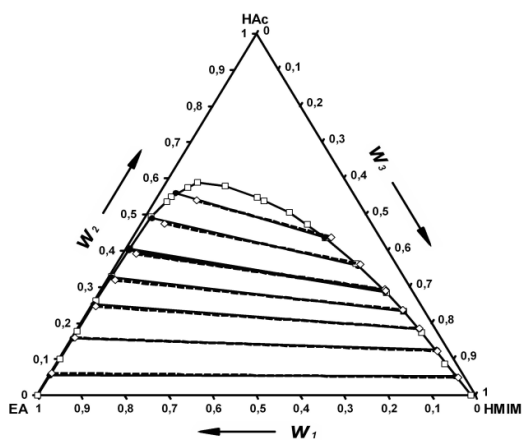


Figure 2. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [HMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: □, solid line; experimental tie lines: ●, solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: ◇, dashed lines.

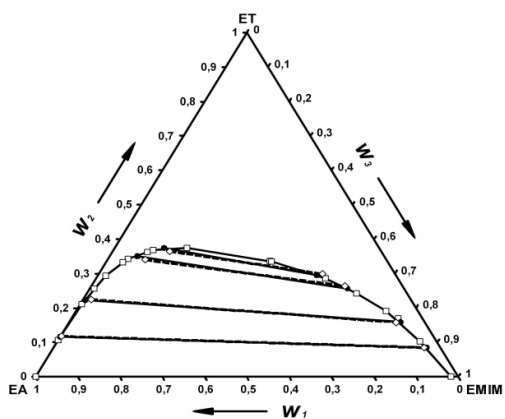


Figure 3. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + ethanol (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: □, solid line; experimental tie lines: ●, solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: ◇, dashed lines.

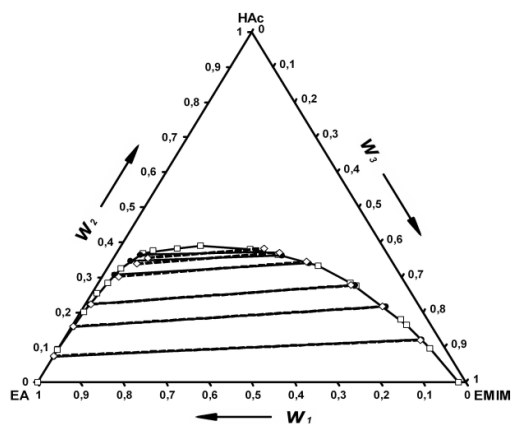


Figure 4. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: □, solid line; experimental tie lines: ●, solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: ◇, dashed lines.

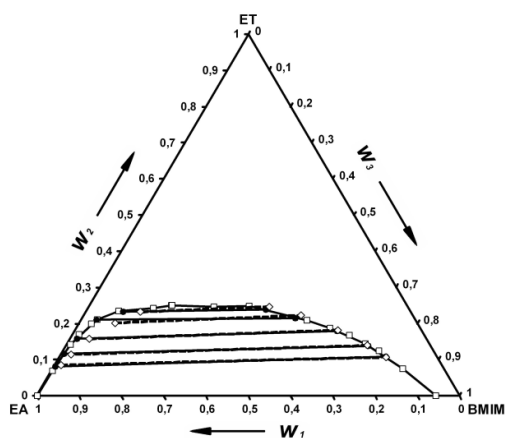


Figure 5. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + ethanol (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: □, solid line; experimental tie lines: ●, solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: ◇, dashed lines.

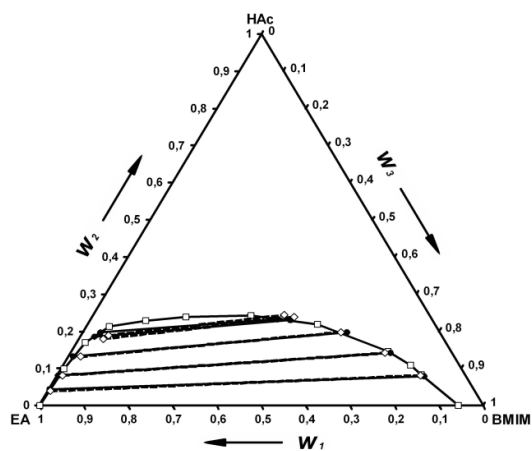


Figure 6. Liquid-liquid equilibria for the system ethylacetate (1) + acetic acid (2) + [BMIM][HSO₄] (3) at 313 K. Experimental binodal curve: □, solid line; experimental tie lines: ●, solid lines; tie lines calculated from UNIQUAC: ◇, dashed lines.

Kapitel 2

Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography

Deyan Naydenov and Hans-Jörg Bart

J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 43–47

Abstract

The ternary liquid–liquid equilibria for four systems containing an alcohol (1-propanol or 1-butanol) or acetic acid + ester + the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [EMIM][HSO₄] were studied at (313.2 ± 0.5) K. In this paper we investigated the effect of the alkyl chain on the alcohol and ester on the phase equilibria for these systems containing reactants and products of esterification reactions. The measurements were done by headspace gas chromatography. All studied systems are of type I, with ester and [EMIM][HSO₄] as the only immiscible pair. The increase of the alkyl chain length on alcohol and ester leads to bigger immiscibility regions and better solubility of the alcohol in the ester phase. The distribution of the acetic acid between the two phases is almost independent on the esters for the measured systems and is dependant mainly on the ionic liquid. The obtained information on the influence of the alkyl chain on the equilibrium can be used to roughly estimate the behaviour of unknown systems as illustrated on several examples.

Introduction

Ionic liquids (IL) are relatively new organic compounds which attract the attention of the scientists during the last years due to their specific properties. Besides their application in the chemistry as solvents and catalysts^{1–3} they may be used in many different fields. Examples are with extraction⁴ or other separation processes,⁵ respectively also in the analytical chemistry.⁶ In order to develop processes using ionic liquids information on their physical properties and phase equilibria of the corresponding systems are essential. The data for (ternary) liquid–liquid phase equilibria (LLE) with ionic liquids is relatively scarce and limited to few “commonly used” liquids. Since there is a very high number of possible combinations of cation and anion (estimated at about 10¹⁸), they cannot be all measured. This is why not only data on the phase equilibrium is important but also the knowledge of general trends e.g.: how the equilibrium changes with the alkyl chain length on the cation. This is decisive in respect to process design in an early stage. Though there are systematic studies,^{7–10} few of the known ionic liquids have been extensively investigated.

We have previously investigated¹¹ the influence of the alkyl chain length on the cation for systems containing reactants/products of the esterification reaction of ethanol with acetic acid and three imidazolium–based ionic liquids (ILs) with hydrogen sulfate anion: 1-methylimidazolium hydrogen sulfate, 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate. Such ILs are often reported for esterification reactions since they exhibit Brønsted acidity and can be used both as catalysts and solvents.¹² As a continuation of this study here is investigated the phase behaviour of ternary systems containing products/reactants of two further esterification reactions (esterification of 1-propanol and 1-butanol with acetic acid to propylacetate and butylacetate) and the IL 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ([EMIM] [HSO₄]) at 313.2 K. The results of this study in combination with a previous one¹¹ should reveal more general trends for the LLE of esterification systems with ILs.

Due to the nonvolatility of IL, the ternary LLE are often measured using methods referred to as “property methods”, where a physical property along the binodal curve is determined¹³ and

used to calculate the tie lines. These methods require that the measured property changes sufficiently along the binodal curve, which limits their application. A more sophisticated analytical alternative is headspace gas chromatography, which is applied here.

Experimental Section

Materials. The chemicals used were acetic acid (HAc; $\geq 99.8\%$), 1-butylacetate (BA; $\geq 99.5\%$), 1-butanol (BU; $\geq 99.5\%$), 1-propylacetate (PA; Kosher, $\geq 98\%$), 1-propanol (PR; $\geq 99.8\%$). They were used as received. The ionic liquid [EMIM] [HSO₄] ($\geq 95\%$) was supplied by BASF and purified as described elsewhere.¹¹ Its purity was estimated to be ≥ 0.98 mass fraction (¹H NMR). The mass fraction of water in the ionic liquid was determined by Karl Fischer titration and was $\leq 0.05\%$.

Calibration curve. Headspace–gas chromatography¹⁴ (HS–GC) is usually applied, when there are non–volatile compounds in the sample to be analysed, that will remain in the inlet system of a conventional gas chromatograph. The principle of this method is that the (liquid or solid) sample is not analysed, only the vapour in equilibrium with it. The composition of the vapor is strongly influenced by the matrix composition of the sample. For this reason the calibration curve should best match this matrix and reflect the change of compositions along the binodal curve. Dilution is favourable in order to gain linearity but introduces some error and reduces the sensitivity, as observed with the acetic acid containing samples. In respect to this, all samples were analysed without dilution and in the nonlinear range with a calibration curve closely reflecting the binodal curve compositions. In order to gain higher reliability the ratio $r = A_1/A_2$ of the peak areas A_i of the two volatile compounds was used for calibration. We found that this parameter changes sufficiently along the binodal curve, and the standard deviation of r for a sample is usually very low (< 2 to 3%), thus allowing quantitative analysis. The calibration curves were obtained by fitting the mass fractions of the calibration samples at the binodal curve versus the ratio r with polynomials for the organic and ionic phases. Problems with this method may arise, if the boiling points of the volatile compounds differ too much. Since the temperature at which the samples are equilibrated in the headspace–sampler is determined by the lowest boiling compound, the sensitivity for the higher boiling compound may suffer.

The experimental uncertainty for the binodal curve compositions is estimated to be less than 0.005 mass fraction and the compositions of the tie lines have an uncertainty about 0.01 mass fraction, which is acceptable for industrial uses. The uncertainty of the tie line compositions was estimated with the standard error of estimate σ_i^{est} for the calibration polynomials calculated by the following equation:

$$\sigma_i^{est} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (w_{ij} - w_{ij}')^2}{n}} \quad (1)$$

Here w_{ij} is the experimental mass fraction for the compound i , w_{ij}' is the calculated mass fraction and n is the number of samples. The standard error of estimate was usually lower than 0.01 mass fraction, the highest value was 0.012 mass fraction for the IL content in the ionic phase of the system 1-propanol + 1-propylacetate + [EMIM][HSO₄]. In some cases additional samples were prepared and their known composition was compared to the results from the headspace analysis.

Apparatus and Procedure. The HS–GC measurements were done with a HP–7694 headspace sampler and an Agilent 6890 gas chromatograph with a DB–5–column (30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m) operated at 363.2 K and a FID–detector. Helium was used as carrier gas at 1.5 ml/min.

The inlet heater temperature was 503.2 K and the inlet pressure 1.3 bar. Details for the headspace autosampler can be found in Table 1.

The binodal curve was determined at (313.2 ± 0.5) K by the cloud point method.¹¹ In order to get higher precision its position was roughly estimated with chemicals of lower purity, to get good starting points. For all systems the determination of the binodal curve at high IL content was complicated, since the ionic liquid [EMIM][HSO₄] is highly viscous and there is hardly any ester dissolved in it. The samples prepared this way were analysed by HS-GC in order to obtain the calibration curves. About 2 mL (\pm approx. 0.1 mL) of undiluted sample were taken with a syringe and placed in a glass vial of 20 ml. The vials were crimped immediately in order to minimize the evaporation losses. They were sealed with an aluminium cap with butyl/PTFE-septum (3 mm). Usually two separate samples were taken from each mixture and were equilibrated in the HS-autosampler at the desired temperature (see Table 1) for 90 min.

A high equilibration temperature of 363.2 K for propylacetate and 373.2 K for butylacetate systems in the headspace sampler were necessary, since otherwise acetic acid could not be detected in samples below 0.015 mass fraction. However, the equilibration temperature was always chosen to be below the boiling point of the lowest boiling compound. It turned out that there occurs a side reaction at these conditions ($\text{alcohol} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{alkylsulfate}^- + \text{H}_2\text{O}$) and a prolonged time is needed to reach both phase and reaction equilibrium. In samples with high IL and 1-propanol content (and low ester content) it was found that about 15 % of the initial HSO₄⁻ reacted to RSO₄⁻ at 363.2 K. However, since both analytical and calibration samples undergo the same procedure, the effect of this side reaction was neutralized. It was estimated that this reaction is very slow at 313 K, and in the time needed for the preparation of the binodal samples less than about 0.5 % of the HSO₄⁻ is converted. Thus, the influence on the liquid-liquid phase equilibrium of the alcohol-systems is negligible.

A series of mixtures lying in the two-phase region were prepared in order to obtain the tie lines as described elsewhere.¹¹ The ratio r was measured for each sample phase and the calibration polynomials were then used to calculate its composition.

Results and Discussion

The results of the experiments are presented in Figures 1 to 4 and in Tables 2 to 9. All data is reported in mass fractions. In all studied cases the ionic liquid [EMIM][HSO₄] and the ester are the immiscible pair. Comparing the diagrams containing acetic acid (Figure 4, published elsewhere,¹¹ and Figures 2 and 4 from this paper) one can observe, that with increasing the alkyl chain length on the ester, the size of the two-phase region increases slightly and the top of the binodal curve rises with about (7 to 10) % per carbon atom. In any case the acetic acid is more soluble in the ionic liquid than in the ester phase. Interestingly, there is hardly any change in the slope of the tie lines with the ester. It seems, that the distribution of the acetic acid between the ester and ionic phases varies considerably only with the IL.¹¹

For the alcohol + ester + IL systems (Figure 3 published elsewhere¹¹ and Figures 1 and 3 from this paper) one cannot easily separate the two effects on the LLE, since we have here both a change in the alcohol and the ester chain length. The size of the immiscibility region rises dramatically (top rises (15 to 20) %) compared to the acetic acid containing systems (only (7 to 10) %), where only the ester induces the rise. This makes us believe that ester and alcohol contribute equally to that increase of the immiscibility region. Typical for these systems is that the alcohol is always better soluble in the organic phase than in the IL and the slope of the tie lines increases with the alkyl chain on both alcohol and ester.

Summarizing this experimental information obtained at 313 K we can conclude, that for higher esters, e.g hexyl-, octyl- etc. acetate, the immiscibility regions for the ternary systems become bigger allowing thus biphasic operation at higher alcohol and acid concentrations.

Bigger immiscibility region means on the one hand lower solubility of the IL in the ester phase and thus lower loss of the IL in a biphasic process. On the other hand, there will be less ester present in the IL, thus the prospects for achieving higher conversion in a biphasic reactor are better. With increasing the alkyl chain length of the alcohol, alcohols are expected to be better soluble in the ester phase. We suppose, that even for higher esters the acetic acid will be better soluble in the ionic liquid [EMIM][HSO₄].

Using this experimental information one could roughly estimate the phase behaviour of an unknown system of the same type (alcohol or acid + ester + [RMIM][HSO₄]). This could be useful for choosing an IL for an extraction or reactive extraction process and will be illustrated on two examples:

Example 1: As we already know,¹¹ the two phase region for systems with alcohol and alcanoic acid with the same carbon atom number (e.g. *ethanol* and *ethanoic* (acetic) acid) is nearly the same. Further, the alcohol is always better soluble in the organic phase than the acid. Using this information one could roughly estimate the phase behaviour of the system ethanol + 1-butylacetate + [EMIM][HSO₄], which is a reactive system and cannot be directly measured. The two phase region will be approximately as big as the two phase region for the system acetic acid + 1-butylacetate + [EMIM][HSO₄] presented in this paper. The alcohol is expected to be somewhat better soluble in the ester phase than acetic acid. This information may be useful if one wishes to use this IL as catalyst or solvent for e.g. a transesterification reaction in the early process design.

Example 2: In case of an extractive separation of a mixture of higher ester CH₃COOR₁ + alcohol R₁OH, using [EMIM][HSO₄] is most probably not suitable. Since the higher alcohols are expected to have a much higher solubility in the ester phase an extraction process will be ineffective or even impossible. However, the opposite is true, if water or other polar solutes (acetic acid) have to be extracted.

Tie-Line Correlation

The experimental results were used to obtain the UNIQUAC¹⁵ binary interaction parameters. The pure compound volume and surface parameters r_i and q_i were calculated as follows:

$$r_i = 0.029281V_m$$

$$q_i = \frac{(z-2)r_i}{z} + \frac{2(1-l_i)}{z} \quad (2)$$

More details on the correlation can be found elsewhere.¹¹ The root mean square deviation RMSD is defined as:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\sum_i \sum_j \sum_l (x_{ijl} - \hat{x}_{ijl})^2 / 6K} \quad (3)$$

where i is the compound, l the phase and j the tie line. K is the number of tie lines. The pure compound parameters and the correlated binary interaction parameters are presented in Table 10 and Table 11, respectively. The calculated tie lines are compared to experimental tie lines in Figures 1 to 4.

Conclusions

The liquid-liquid equilibria for four ternary systems were determined at (313.2±0.5) K. The systems under investigation are 1-propanol + 1-propylacetate + [EMIM][HSO₄], acetic acid +

1-propylacetate + [EMIM][HSO₄], 1-butanol + 1-butylacetate + [EMIM][HSO₄], acetic acid + 1-butylacetate + [EMIM][HSO₄]. This paper is a continuation of our systematic study¹¹ on the phase equilibrium for IL with products and reactants of esterification reactions. The measurements were done by headspace gas chromatography and the UNIQUAC binary interaction parameters were determined.

All studied systems are of type I, with ester and [EMIM][HSO₄] as the only immiscible pair. The increase of the alkyl chain length on alcohol and ester leads to bigger immiscibility regions and better solubility of the alcohol in the ester phase. Interestingly the distribution of the acetic acid between the two phases is almost independent on the esters for all the measured systems. The obtained information on the influence of the alkyl chain on the equilibrium can be used to roughly estimate the behaviour of systems that have not been measured yet. This information can be useful for the development of reactive extraction processes with HSO₄⁻ containing ionic liquids.

Acknowledgements

The research project is supported by funds of the Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) through the Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), project #14995 N/2. The authors are grateful for the financial support. We would like to thank BASF for the ionic liquid [EMIM][HSO₄].

Supporting Information Available

Calibration curves for the system acetic acid + 1-butylacetate + 1-ethyl-3-methylimidazolium. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.asc.org>.

Literature Cited

- (1) Wasserscheidt, P. Ionische Flüssigkeiten : Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse. *Chem. unserer Zeit* **2003**, *37*, 52–63.
- (2) Earle, M. J.; Seddon, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- (3) Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- (4) Han, X.; Armstrong, D. W. Ionic liquids in separations *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079–1086.
- (5) Marsh, K.; Deev, A.; Wu, A. C-T.; Tran, E.; Klamt, A. Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents – a review. *Korean J. Chem. Eng.* **2002**, *19*, 357–362.
- (6) Andre, M.; Loidl, J.; Laus, G.; Schottenberger, H.; Bentivoglio, G.; Wurst, K.; Ongania, K. Ionic Liquids as Advantageous Solvents for Headspace Gas Chromatography of Compounds with Low Vapor Pressure. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 702–705.
- (7) Heintz, A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 525–532.
- (8) Crosthwaite, J. M.; Aki, S.N.V.K.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F. Liquid phase behaviour of imidazolium-based ionic liquids with alcohols. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5113–5119.
- (9) Domanska, U.; Marciniak, A. Solubility of ionic liquid [emim][PF₆] in alcohols. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 2376–2382.
- (10) Wu, C.-T.; Marsh, K. N.; Deev, A. N.; Boxall, J. A. Liquid-liquid equilibria of room-temperature ionic liquids and butan-1-ol. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 486–491.
- (11) Naydenov, D.; Bart, H.-J. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 2375–2381.

- (12) Fraga–Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J. P.; Hamelin, J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 185–190.
- (13) Letcher, T. M.; Reddy, P. Ternary (liquid+liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate)+benzene+an alkane at T = 298.2 K and p = 0.1MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 415–421.
- (14) Kolb, B.; Ettre, L. S. *Static Headspace–Gas Chromatography: Theory and Practice*; 2nd ed.; Wiley–Interscience, 2006.
- (15) Gmehling, J.; Kolbe, B.; *Thermodynamik*; 2.überarb. Aufl; VCH: Weinheim, **1992**.

Table 1. Settings of the HS–Autosampler

	Propylacetate– systems	Butylacetate– systems
Oven Temperature/K	363.2	373.2
Loop Temperature/K	398.2	
Transfer Line Temperature/K	398.2	
Vial equilibration time/min	363.2	
Pressurization time/min	1.5	
Loop fill time/min	0.1	
Loop equilibration time/min	0.01	
Inject time/min	1	

Table 2. Equilibrium Phase Mass Fractions w_i for 1-Propanol (1) + 1-Propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.085	0.914	0.002	0.024	0.012	0.963
0.117	0.881	0.002	0.038	0.013	0.949
0.182	0.816	0.002	0.054	0.011	0.934
0.262	0.736	0.002	0.074	0.016	0.910
0.367	0.627	0.007	0.137	0.029	0.834
0.440	0.541	0.019	0.179	0.039	0.782
0.520	0.429	0.051	0.233	0.059	0.708

Table 3. Mass Fractions w_i along the Binodal Curve for 1-Propanol (1) + 1-Propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.000	1.000	0.000	0.010	0.003	0.987
0.020	0.980	0.000	0.015	0.015	0.969
0.080	0.920	0.000	0.033	0.012	0.954
0.150	0.850	0.000	0.053	0.012	0.935
0.202	0.796	0.002	0.076	0.015	0.909
0.289	0.708	0.003	0.117	0.022	0.862
0.330	0.665	0.005	0.135	0.028	0.837
0.405	0.585	0.010	0.179	0.039	0.782
0.427	0.557	0.015	0.181	0.041	0.778
0.447	0.531	0.022	0.200	0.049	0.751
0.473	0.503	0.023	0.221	0.055	0.724
0.507	0.457	0.036	0.245	0.065	0.689
0.513	0.304	0.183	0.259	0.071	0.670
0.514	0.425	0.061	0.288	0.084	0.628
0.527	0.385	0.088	0.364	0.136	0.500
0.528	0.345	0.127	0.456	0.226	0.318

Table 4. Equilibrium Phase Mass Fractions w_i for Acetic Acid (1) + 1-Propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.046	0.954	0.000	0.145	0.026	0.829
0.141	0.857	0.002	0.231	0.046	0.723
0.235	0.760	0.004	0.308	0.074	0.618
0.320	0.669	0.010	0.382	0.124	0.494

Table 5. Mass Fractions w_i along the Binodal Curve for Acetic Acid (1) + 1-Propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.000	1.000	0.000	0.013	0.010	0.977
0.010	0.990	0.000	0.078	0.017	0.906
0.080	0.920	0.000	0.149	0.028	0.822
0.140	0.859	0.001	0.187	0.037	0.776
0.175	0.822	0.002	0.241	0.053	0.705
0.230	0.766	0.004	0.246	0.047	0.707
0.271	0.722	0.007	0.287	0.071	0.642
0.336	0.652	0.012	0.327	0.092	0.581
0.390	0.590	0.020	0.352	0.108	0.541
0.414	0.559	0.028	0.357	0.104	0.538
0.462	0.467	0.071	0.391	0.140	0.469
			0.447	0.213	0.339
			0.468	0.273	0.258
			0.475	0.376	0.149

Table 6. Equilibrium Phase Mass Fractions w_i for 1-Butanol (1) + 1-Butylacetate(2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.168	0.828	0.004	0.021	0.006	0.974
0.334	0.661	0.005	0.037	0.005	0.958
0.564	0.424	0.015	0.101	0.010	0.889
0.656	0.314	0.030	0.125	0.013	0.863
0.704	0.201	0.095	0.189	0.022	0.789

Table 7. Mass Fractions w_i along the Binodal Curve for 1-Butanol (1) + 1-Butylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.000	0.999	0.001	0.000	0.002	0.998
0.074	0.925	0.001	0.014	0.006	0.979
0.150	0.850	0.000	0.036	0.005	0.959
0.250	0.750	0.001	0.041	0.006	0.954
0.298	0.701	0.001	0.050	0.007	0.944
0.349	0.649	0.002	0.076	0.006	0.917
0.400	0.599	0.002	0.091	0.008	0.901
0.449	0.544	0.007	0.097	0.009	0.894
0.544	0.448	0.008	0.138	0.015	0.847
0.546	0.441	0.013	0.154	0.017	0.830
0.637	0.334	0.029	0.180	0.020	0.800
0.645	0.317	0.038	0.226	0.028	0.745
0.682	0.280	0.037	0.341	0.047	0.612
0.705	0.212	0.084	0.433	0.066	0.500
			0.540	0.090	0.370
			0.590	0.104	0.306
			0.641	0.122	0.237
			0.691	0.149	0.159
			0.702	0.185	0.114

Table 8. Equilibrium Phase Mass Fractions w_i for Acetic Acid (1) + 1-Butylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.026	0.974	0.001	0.064	0.006	0.928
0.058	0.941	0.001	0.132	0.011	0.853
0.145	0.851	0.001	0.234	0.028	0.736
0.328	0.668	0.007	0.362	0.064	0.579
0.450	0.534	0.015	0.471	0.125	0.400

Table 9. Mass Fractions w_i along the Binodal Curve for Acetic Acid (1) + 1-Butylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K

Ester-rich phase			[EMIM][HSO ₄]-rich phase		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.010	0.989	0.001	0.010	0.004	0.986
0.100	0.899	0.001	0.040	0.006	0.954
0.219	0.778	0.003	0.119	0.011	0.871
0.354	0.638	0.008	0.153	0.015	0.833
0.468	0.512	0.020	0.190	0.019	0.792
0.496	0.438	0.067	0.297	0.044	0.659
0.524	0.421	0.055	0.353	0.061	0.586
			0.391	0.071	0.539
			0.440	0.107	0.453
			0.478	0.131	0.392
			0.500	0.160	0.341
			0.535	0.227	0.238
			0.549	0.331	0.120

Table 10. UNIQUAC Structural (Volume and Area) Parameters

	r_i	q_i
[EMIM][HSO ₄]	4.46	3.568
1-propanol	2.7799	2.512
1-propylacetate	4.153	3.656
1-butanol	3.4543	3.052
1-butylacetate	4.8274	4.196
acetic acid	2.2024	2.072

Table 11. Binary Interaction Parameters Δu_{ij} for UNIQUAC and RMSD as Defined by Equation 3

ij	$\Delta u_{ij}/K$	$\Delta u_{ij}'/K$	100*RMSD
1-propanol(1) + 1-propylacetate(2) + [EMIM][HSO ₄](3)			
12	-228.8	239.7	0.963
13	2002.3	298.0	
23	448.74	155.44	
acetic acid(1) + 1-propylacetate(2) + [EMIM][HSO ₄](3)			
12	35.86	-41.36	1.15
13	-148.69	-177.05	
23	448.74	155.44	
1-butanol(1) + 1-butylacetate(2) + [EMIM][HSO ₄](3)			
12	-353.45	833.82	1.094
13	408.61	-110.26	
23	745.45	133.95	
acetic acid(1) + 1-butylacetate(2) + [EMIM][HSO ₄](3)			
12	-111.73	381.61	0.928
13	197.31	-132.31	
23	745.45	133.95	

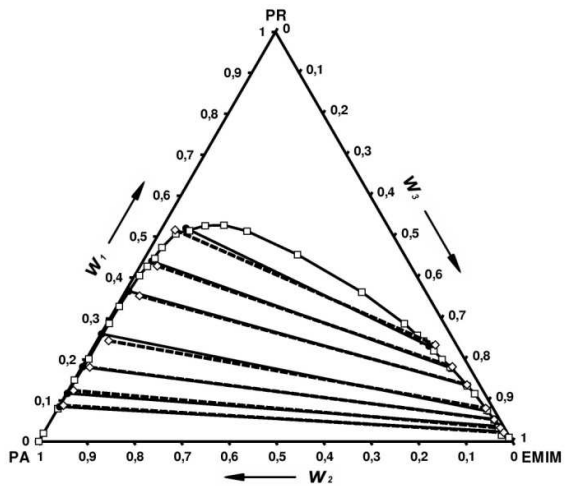


Figure 1. Liquid-liquid equilibria for the system 1-propanol (1) + 1-propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K: □, solid line, experimental binodal curve; ●, solid lines, experimental tie lines; ◇, dashed lines, tie lines calculated from UNIQUAC.

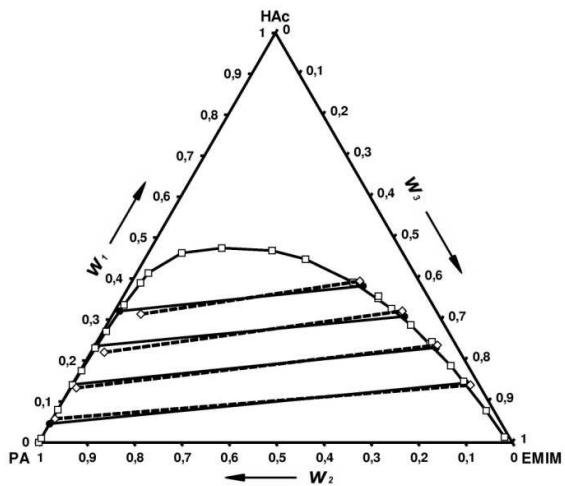


Figure 2. Liquid-liquid equilibria for the system acetic acid (1) + 1-propylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K: □, solid line, experimental binodal curve; ●, solid lines, experimental tie lines; ◇, dashed lines, tie lines calculated from UNIQUAC.

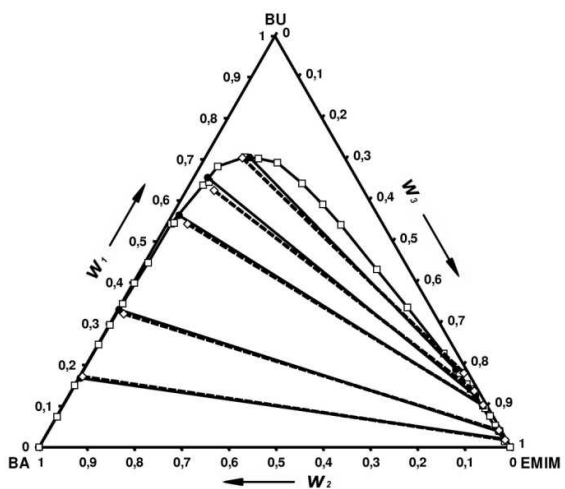


Figure 3. Liquid-liquid equilibria for the system 1-butanol (1) + 1-butylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K: □, solid line, experimental binodal curve; ●, solid lines, experimental tie lines; ◇, dashed lines, tie lines calculated from UNIQUAC.

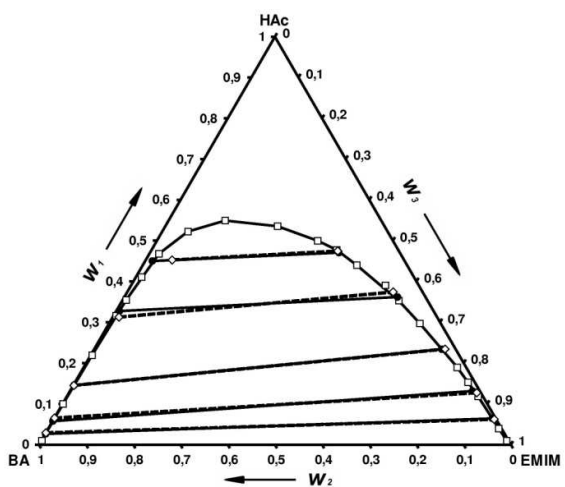


Figure 4. Liquid-liquid equilibria for the system acetic acid (1) + 1-butylacetate (2) + [EMIM][HSO₄] (3) at 313 K: □, solid line, experimental binodal curve; ●, solid lines, experimental tie lines; ◇, dashed lines, tie lines calculated from UNIQUAC.

Kapitel 3

Untersuchungen zur Reaktivextraktion mit ionischen Flüssigkeiten

Deyan Naydenov und Hans-Jörg Bart

Chemie Ingenieur Technik 2008, 80, No. 1-2

Die zweiphasige Veresterung mit ionischen Flüssigkeiten (IL), wo eines der Edukte besser in der organischen Phase und das andere besser in der ionischen Phase löslich ist, wurde untersucht. Experimente und Simulationen ergaben, dass die IL [EMIM][HSO₄] als Katalysator und Lösungsmittel für die zweiphasige Veresterung von Ethanol mit Essigsäure verwendet werden kann. Bei Gegenstromführung der organischen und ionischen Phasen in einem mehrstufigen Prozess und Einspeisen der Edukte auf benachbarten Stufen ergaben sich hohe Reaktionsumsätze (96%). Vorteile des vorgeschlagenen Prozesses sind das Potential zur Kostenreduktion gegenüber herkömmlichen Methoden und Rückführbarkeit des Katalysators. Die Ergebnisse lassen sich auf Systeme mit ähnlichem Phasenverhalten übertragen.

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind neuartige Stoffe, die, bedingt durch ihre interessanten und einzigartigen Eigenschaften, das Interesse der Forscher anziehen. Neben den am meisten untersuchten Anwendungen der IL in der Elektrochemie und als Katalysatoren und Lösungsmittel für zahlreiche Reaktionen [1,2] finden sich weitere interessante Einsatzgebiete. Beispiele sind Untersuchungen der IL als Extraktionsmittel [3] und potentielle Anwendungen in der analytischen Chemie [4], z.B. als stationäre Phasen in Chromatographie-Säulen, Lösungsmittel für die Headspace-GC [5] oder NMR Spektroskopie [6]. Weiterhin wurden IL als Wärmeträger, Schmierstoffe und Zusatzstoffe für die Extraktivdestillation vorgeschlagen [7,8].

Gegenüber den üblichen Extraktionsmitteln bieten die IL die Möglichkeit des leichteren Recyclens aus Gemischen mit flüchtigen Komponenten durch einfache Destillation, da sie keinen messbaren Dampfdruck besitzen, was mit Kostenreduktion verbunden sein kann. Weiter von Vorteil sind die Nichtbrennbarkeit einiger IL, die Abwesenheit von Verlusten, verursacht durch Verdunsten, und damit verbundene Probleme für die Umwelt. Viele IL sind schwerer als Wasser oder die meisten organischen Lösungsmittel, was eine leichtere Separation der Phasen bei der Extraktion bedeuten kann.

Es ist gezeigt worden, dass saure IL, z.B. solche mit Hydrogensulfat oder Hydrogenphosphat-Anionen, erfolgreich als Katalysator für (zweiphasige) Veresterungsreaktionen eingesetzt werden können [9-12]. In einigen Fällen ist von einer Erhöhung des Reaktionsumsatzes berichtet worden, kombiniert mit einer leichten Trennung des Katalysators. Es ist klar, dass in solchen Fällen die Nichtmischbarkeit eines der Produkte (oder beider Produkte) mit der ionischen Phase und die gute Löslichkeit der Edukte in der Katalysatorphase (IL) Voraussetzung für eine Umsatzverschiebung ist. Leider sind die publizierten Ergebnisse nicht sehr umfangreich und reichen für eine systematische Entwicklung von Reaktivextraktionsprozessen nicht aus. Zum einen ist es nicht klar, nach welchen Kriterien die Autoren die IL und die Reaktionen ausgewählt haben, zum anderen mangelt es an systematischen Untersuchungen der Phasengleichgewichte von Systemen mit IL und Edukten/Produkten dieser Reaktionen. Bis jetzt sind auch kaum Überlegungen über den praktischen Einsatz von IL in solchen Prozessen bekannt. Um die genannten potentiellen Vorteile der IL als Katalysator und Lösungsmittel für zweiphasige Veresterungsreaktionen auszunutzen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Experimentelle flüssig-flüssig Phasengleichgewichte bilden die Grundlage für die Entwicklung von Reaktivextraktionsprozessen [13, 14]. Ternäre flüssig-flüssig Gleichgewichte für Systeme mit sauren IL ([HMIM][HSO₄], [EMIM][HSO₄], [BMIM][HSO₄]) + Ethylacetat + Ethanol/Essigsäure sind von uns bei 40 °C vermessen worden [15]. Alle untersuchten Systeme wiesen eine Nichtmischbarkeit von Ester und IL auf. Es ergaben sich 3 Fälle, je nachdem wie sich die Edukte der Veresterungsreaktion zwischen Ester und IL verteilen: a) beide Edukte besser löslich in der Esterphase (HMIM-Systeme); b) beide Edukte besser in der ionischen Phase (BMIM-Systeme); c) Ethanol besser in der Esterphase, Essigsäure besser in der IL (EMIM-Systeme). Im Prinzip ist Fall b) bevorzugt, da dann eine Umsatzverschiebung (in einer Stufe) zu erwarten ist. Die sehr kleinen Mischungslücken der untersuchten BMIM-Systeme machen aber einen technischen Reaktivextraktionsprozess praktisch unmöglich. Im Fall a) kann man die IL als Extraktionsmittel zum Entfernen von Wasser aus dem Gleichgewicht benutzen, nicht aber als Katalysator für die (zweiphasige) Veresterung, da die Edukte in der „falschen“ Phase sind. Im Fall c) ist es schwer vorauszusagen, ob die IL zur Umsatzverschiebung führen wird. Überlegungen zeigen aber hier, dass dieser Fall bei geeigneter Prozessführung zu hohen Umsätzen führen könnte und wird deshalb näher untersucht.

Unser Ziel ist es, ein System vom Typ c), die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure zu Ethylacetat und Wasser in der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HSO₄], zu untersuchen und Aussagen über den praktischen Einsatz der IL zu treffen. In einem ersten Schritt werden anhand von experimentellen LLE-Daten mögliche geeignete Alternativen ausgewählt, die weiter mit Hilfe von mathematischen Modellen betrachtet werden. Vorteile und Nachteile der vorgeschlagenen Konfiguration(en) gegenüber herkömmlichen Methoden zur Esterherstellung werden diskutiert.

2 Experimentelles

Die Reinheiten der verwendeten Chemikalien waren wie folgt: Ethanol (≥ 99,8 %), Essigsäure (≥ 99,8 %), 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Hydrogensulfat ([EMIM][HSO₄]) (≥ 95 %). Das Gemisch aus 37,44 g [EMIM][HSO₄], 30,5 g Ethanol und 40,19 g Essigsäure (Molverhältniss 1:1) wurde in einem Dreihalskolben platziert, und in der ersten Stunde bei 60°C gerührt, um die Reaktion zu beschleunigen. Dann wurde weiter 16 h bei 25 °C gerührt. Nach Ablauf der Reaktion lagen zwei Phasen vor. Proben der organischen Phase wurden mit GC gemessen, um die Konzentrationen der flüchtigen organischen Komponenten zu bestimmen. Die Analysen wurden mit einem Agilent 6890 – Gaschromatograph mit einer DB-5 Trennsäule (30 m × 250 µm × 0,25 µm), split/splitless Injektor (200:1) und FID-Detektor durchgeführt. Als Trägergas diente Helium (1,5 ml/min). Die Ofentemperatur betrug 90 °C, die des Inlets 230 °C. Methanol wurde als interner Standard verwendet. Der Wassergehalt der beiden Phasen wurde durch Karl-Fischer Titration bestimmt. Ionische Flüssigkeit und Essigsäure wurden in beiden Phasen durch Titration mit 0,1M NaOH bestimmt. Aus dem während der Reaktion gebildeten Wasser ließ sich der Reaktionsumsatz berechnen (67 %). Die Konzentrationen von Ethanol und Ethylacetat in der ionischen Phase ergaben sich aus der Massenbilanz (Massen der beiden Phasen wurden dazu separat bestimmt.). Die experimentellen Daten sind in Tabelle 1 zu finden, die Summe aller Konzentrationen ist nicht exakt eins, bedingt durch den experimentellen Fehler, der zwischen 2 bis 4 % liegt.

3 Modellierung

Die Modellierung der gleichzeitigen Reaktion und Phasenseparation ist nicht neu, es gibt aber relativ wenige Arbeiten, die sich mit der Beschreibung von

Reaktivextraktionsprozessen beschäftigen. Die Schwierigkeiten hier sind meistens dadurch verursacht, dass man zwei nichtideale flüssige Phasen hat, was in ein nichtlineares Gleichungssystem resultiert. Um die numerische Lösung zu erleichtern, werden oft vereinfachende Annahmen, wie konstante Verteilungskoeffizienten oder konstante Stoffströme, getroffen.

Das Modell besteht aus der Massenbilanz für jede Komponente i (Gl. 1), den Phasengleichgewichtsbeziehungen (Gl. 2), die die Stoffmengenanteile in der organischen Phase (Esterphase) x_i' und ionischen Phase x_i'' verknüpfen und den Summationsgleichungen (Gln. 4,5):

$$L_{in}' \cdot x_{in,i}' + L_{in}'' \cdot x_{in,i}'' + F \cdot x_{F,i} = L' \cdot x_i' + L'' \cdot x_i'' - m_i \cdot \dot{q}^* \quad (1)$$

$$x_i' = P_i \cdot x_i'' \quad (\text{oder} \quad x_i' \cdot \gamma_i'(x') = x_i'' \cdot \gamma_i''(x'') = a_i) \quad (2)$$

$$K = \frac{x_{EA}'' \cdot x_{H_2O}''}{x_{ET}'' \cdot x_{ES}''} \quad (3)$$

$$\sum_i x_i' = 1 \quad (4)$$

$$\sum_i x_i'' = 1 \quad (5)$$

Mit der Reaktionslaufzahl definiert als:

$$q^* = \frac{\dot{n}_i - \dot{n}_{i0}}{m_i} \quad (6)$$

Die Modellannahmen sind: Die die Stufe verlassenden Ströme L' und L'' stehen im thermodynamischen Gleichgewicht und Reaktionsgleichgewicht wird in der Katalysatorphase (IL) erreicht (Gl. 3). Für ein 5-Komponenten-System ergeben sich insgesamt 13 Gleichungen pro Stufe, die Variablen x_i' , x_i'' , L' , L'' und die Reaktionslaufzahl q^* sind hier unbekannt. Zur Lösung dieses Problems wurden in Anlehnung an Chen et.al. [16, 17] zwei Algorithmen in Matlab geschrieben. Der erste löst iterativ eine Gleichgewichtsstufe, der zweite verknüpft die einzelnen Stufen miteinander.

Der originale Algorithmus wurde mit einigen Änderungen übernommen, welche die Besonderheiten unseres Prozesses berücksichtigen. Die extensive Reaktionslaufzahl q (definiert als q^*/n_{g0}) wird in [16] iterativ mit der Bisektion bestimmt. Als untere Intervallgrenze wird dort $q_{min}^0 = 0$ angenommen, was die Rückreaktion (Verseifung) nicht berücksichtigt. Der originale Algorithmus berechnet im Fall, wenn die Produkte im Überschuss sind, die (intensive) Reaktionslaufzahl $q = 0$. Um dieses Problem zu beheben, wurde die untere Grenze neu definiert als $q_{min}^0 = \max(-w_i/m_i)$ für alle Produkte der Reaktion ($m_i > 0$). Da jetzt sowohl q_{min} als auch q negativ sein können, ändert sich das

Abbruchskriterium für die Iterationen zu $\left| \frac{q_{max} - q_{min}}{q} \right| < 10^{-5}$. Jede Stufe j kann zusätzlich ein

Feed F haben. Dadurch ändert sich auch die Vorschrift für den Gesamtstoffmengenanteil vor der Reaktion w_i , und die Stoffmengenströme L' und L'' der die Stufe verlassenden Phasen zu:

$$w_i = \frac{F \cdot x_{F,i} + L_{in}' \cdot x_{in,i}' + L_{in}'' \cdot x_{in,i}''}{F + L_{in}' + L_{in}''} \quad (7)$$

$$L_j' = s_j (L_{j+1}' + L_{j-1}' + F_j) \sum_i (w_{i,j} + m_i \cdot q_j) \quad (8)$$

$$L_j'' = (1 - s_j) (L_{j+1}'' + L_{j-1}'' + F_j) \sum_i (w_{i,j} + m_i \cdot q_j) \quad (9)$$

Bei Anwesenheit von Seitenfeeds sind die Konzentrationsprofile entlang der Kolonne (oder Reaktorkaskade) komplizierter. Mit den bei Chen et. al. [17] vorgeschlagenen Startwerten der Konzentrationen auf jeder Stufe wurde oft keine Konvergenz erreicht. Das Problem wurde hier dadurch umgangen, dass das Modell zuerst mit abgeschätzten konstanten Verteilungskoeffizienten P_i gelöst wurde (Phasengleichgewichtsbeziehung wird zu $x_i' = P_i * x_i''$) und die berechneten Werte als Startwerte für die Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten verwendet wurden. Dies führte zu einer deutlichen Verbesserung, obwohl die Konvergenz immer noch nicht in allen Fällen gesichert ist.

Traditionelle G^E -Modelle wie UNIQUAC oder NRTL sind im Prinzip nicht für Elektrolyte gedacht. Es finden sich aber in der Literatur Beispiele, wo solche Modelle erfolgreich zur Berechnung von ternären Gleichgewichten mit ionischen Flüssigkeiten aus binären Daten angewendet werden [18]. Dem Literaturbeispiel folgend wird hier angenommen, dass UNIQUAC unser System ausreichend gut beschreiben kann. Die binären Wechselwirkungsparameter wurden entweder durch Anpassung an experimentelle Drei- und Mehrkomponenten-Gleichgewichte gewonnen oder aus der Literatur entnommen. Sie sind in Tabelle 2 zu finden, wobei die Reinstoffparameter in Tabelle 3 eingetragen sind. Folgende Parameter wurden weiter in den Simulationen verwendet: Reaktionsgleichgewichtskonstante $K = 4$ (aus der Literatur [19,20]); Verteilungskoeffizienten ($P_i = x_i'/x_i''$): 1,6 (ET), 0,65 (ES), 15 (EA), 0,18 (H_2O), 0,01 (IL).

4 Resultate und Diskussion

Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, zerfällt das untersuchte 5-Komponentensystem nach Ablauf der Reaktion in zwei Phasen, eine organische und eine ionische Phase, bedingt durch die Nichtmischbarkeit von IL und Ester. Ein großer Teil des Wassers befindet sich in der ionischen Phase, das meiste Ethylacetat ist in der organischen Phase. Dadurch ergibt sich ein hohes Potential von $[EMIM][HSO_4]$ zur Trennung der Produkte.

Für den Fall c) (s. Einleitung), der hier näher untersucht wird, gelten folgende Überlegungen: Man kann Essigsäure aus dem Ester mit Hilfe der IL extrahieren und umgekehrt Ethanol aus der IL mit Ethylacetat extrahieren. Bei einem (mehrstufigen) Prozess, wo sich die organische und die ionische Phase im Gegenstrom bewegen, könnte man bei geeignetem Einspeisen der Edukte in der Mitte erreichen, dass erstens keine oder wenig Edukte den Apparat (oder Reaktorkaskade) verlassen und zweitens eine Reaktionszone in der Mitte, wo die Konzentrationen der Edukte höher sind, ausgebildet wird. Ähnliche Überlegungen sind aus der Reaktivdestillation bekannt.

Es wurde eine Reaktivextraktionskolonne mit 10 theoretischen Stufen (oder Kaskade aus 10 Rührkesselreaktoren) simuliert. Ionische Flüssigkeit wird auf der ersten und Ethylacetat auf der letzten Stufe zugeführt. Die Rolle des zugeführten Ethylacetats besteht darin, Ethanol aus der ionischen Phase im rechten Teil der Kaskade zu extrahieren (s. Abb. 1). In einem realen Prozess würde man einen Teil des Ethylacetat-Produkts zurückführen, vereinfachend wurde hier mit reinem Ethylacetat und ohne Rückstrom gerechnet. Die organische und die ionische Phase bewegen sich im Gegenstrom, die Edukte, Essigsäure und Ethanol werden in der Mitte zugeführt. Die IL extrahiert Essigsäure aus der organischen Phase im linken Teil der Kaskade, so dass die ES in der Reaktionszone bleibt.

Die ersten Rechnungen wurden mit konstanten Verteilungskoeffizienten durchgeführt und dienten hauptsächlich dem schnellen Abschätzen von verschiedenen Varianten (Lage der Seitenfeeds, Stufenzahl usw.). Der Vorteil hier war neben der geringen CPU-Zeit in praktisch allen Fällen auch die Konvergenz, sogar in Fällen, wo die Konzentration der Edukte so hoch war, dass man ein homogenes System auf der entsprechenden Stufe erwarten würde. Die Konfigurationen mit Zulauf der beiden Edukten auf der gleichen Stufe oder Ethanol vor Essigsäure (von links nach rechts in Abb. 1) ergaben niedrigere Umsätze, da hier die Edukte

aus der mittleren (Reaktions-) Zone entfernt werden. Nur mit der in Abb. 1 dargestellten Eduktzufuhr lassen sich höhere Reaktionsumsätze simulieren. Auf der jeweiligen Feedstufe ist ein Maximum der Konzentration des entsprechenden Eduktes zu finden, es ist im Überschuss vorhanden und sorgt dafür, dass das andere Edukt praktisch verbraucht wird. Im ersten und im letzten Teil der Kolonne (oder Reaktorkaskade) findet hauptsächlich die Extraktion der Edukte aus den Produktströmen statt, so dass sie in der Reaktionszone bleiben. Bei den Simulationen wurde festgestellt, dass im letzten (rechten) Teil der Kaskade so viel Ester in der ionischen Phase vorhanden ist, dass dort eigentlich die Rückreaktion ablaufen kann, was sich negativ auf den Umsatz auswirkt. Wenn aber auf den Stufen 7 bis 10 reine Extraktion angenommen wird (durch Verweilzeiten einstellbar), ergeben sich höhere Umsätze. Die Ergebnisse einer Simulation mit konstanten Verteilungskoeffizienten für folgende Eingangsströme: $F^{Et} = 0,435$ kg/s, $F^{ES} = 0,565$ kg/s, $L^{IL} = 1$ kg/s, $L^{EA} = 1,75$ kg/s sind in Abbildung 2 und 3 dargestellt. Der berechnete Umsatz hier war $U = 85,9$ % und der Ethylacetat-Gehalt im Produktstrom 92,8 Ma.-%, wobei Stufen 7 bis 10 nichtreaktiv waren.

Die Approximation der Phasengleichgewichte mit konstanten Verteilungskoeffizienten ist nicht immer realitätsnah. So würde man vermuten, dass je mehr Edukte in der ionischen Phase vorhanden sind, umso mehr Ethylacetat dort löslich ist (siehe dazu [15]), was man aber in Abbildung 3 nicht sieht. Wenn die Phasengleichgewichte mit UNIQUAC berechnet werden, konvergiert der Algorithmus nicht in allen Fällen, die ansonsten mit konstanten Verteilungskoeffizienten simulierbar sind. Die gleiche Simulation wie in Abb. 2 und 3 mit Aktivitätskoeffizienten aus UNIQUAC ist in den Abbildungen 4 bis 6 dargestellt. Der berechnete Umsatz lag hier bei 96,1 % und der Ethylacetat-Gehalt bei 99,1 Ma.-%. Die Simulationen mit konst. Verteilungskoeffizienten wie mit UNIQUAC lieferten im Prinzip ähnliche Ergebnisse und sind für schnelle Vorabschätzungen gut geeignet.

Die vorgeschlagene Konfiguration könnte einige Vorteile gegenüber der Veresterung mit herkömmlichen Methoden oder mit Hilfe der Reaktivdestillation bieten. Es sind aufgrund der hohen berechneten Umsätze und niedrigen Gehalte an Edukten in den beiden Produktströmen niedrigere Kosten zu erwarten (betrifft Apparate und Energie zur Trennung von Edukten und Produkten). Mit Reaktivextraktion mit IL ließen sich auch die Probleme, verbunden mit der Bildung von einem oder mehreren Azeotropen vermeiden und insgesamt die Zahl der Trennsequenzen verringern. Aus der Nichtmischbarkeit der IL [EMIM][HSO₄] mit dem Ester ergibt sich ein leichteres Recyceln, der Katalysator kann im Kreislauf gefahren werden und muss nicht neutralisiert werden mit dem Potential zur Kostenreduktion.

Im Unterschied zur Reaktivdestillation ist hier das Phasengleichgewicht nicht vorgegeben, sondern kann durch die IL eingestellt werden. Eine Variation der Alkylkettenlänge oder des Anions („designer solvents“) kann dazu verhelfen. Daraus resultiert, dass man im Prinzip immer die gleiche Konfiguration für ähnliche Reaktionen benutzen kann, anders als bei der Reaktivdestillation, wo z.B. die Änderung der Reaktion von Methylacetat auf Ethylacetat ein Umdenken des Verfahrensfließbildes erfordert [21]. Da hier das flüssig-flüssig und nicht das dampf-flüssig Gleichgewicht von Bedeutung ist, gibt es keine starre Kopplung der Parameter T und p , die Temperatur kann somit frei variiert werden. Für höhersiedende Stoffe (z.B. Herstellung von Hexylacetat) muss deshalb nicht unter Vakuum gearbeitet werden.

Auf einigen Stufen sind die simulierten Konzentrationen der Edukte in der ionischen Phase sehr niedrig, was für die praktische Reaktionsführung unwirtschaftlich sein kann (niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten, hohe Verweilzeiten). Auf der anderen Seite dürfen die Gesamtkonzentrationen der Edukte auf den Stufen nicht sehr hoch sein, da dann eventuell ein einphasiges Gemisch auftreten könnte. Denkbare Varianten hier sind (homogene) Reaktoren vorzuschalten, wo der Hauptumsatz erzielt wird, diese Reaktionsgemische sollen dann als Feed für die simulierte Kaskade dienen. Wegen der hohen Viskosität der IL [EMIM][HSO₄] könnten hier praktische Probleme auftreten, jedoch sinken die Werte drastisch mit der

Temperatur, und die Viskositäten im Gemisch mit Wasser, Ethanol oder Essigsäure sind deutlich niedriger.

Die Berechnungen gelten unter der Bedingung, dass Reaktionsgleichgewicht erreicht wird und zeigen uns das thermodynamisch Machbare. Für eine exakte Detailabschätzung im technischen Anwendungsfall sind Kinetikinformationen notwendig, um die Verweilzeiten korrekt einstellen zu können.

5 Zusammenfassung

Als Beispiel einer Prozessentwicklung wurde die zweiphasige Veresterung mit IL, wo eines der Edukte besser in der organischen Phase und das andere besser in der ionischen Phase löslich ist, untersucht. Experimente und Simulationen einer Gegenstrom-Extraktionskaskade bei Berücksichtigung der Nichtidealitäten ergaben, dass die IL [EMIM][HSO₄] als Katalysator und Lösungsmittel für die zweiphasige Veresterung von Ethanol mit Essigsäure verwendet werden kann. Bei Gegenstromführung der organischen und ionischen Phasen in einem mehrstufigen Prozess und Einspeisen der Edukte auf benachbarten Stufen ergaben die Simulationen hohe Reaktionsumsätze (bis zu 96%). Vorteile des vorgeschlagenen Prozesses sind das Potential zur Kostenreduktion gegenüber herkömmlichen Methoden, aufgrund der einfacheren Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Rückführbarkeit des Katalysators. Der extraktive Prozess kann unterhalb der Siedetemperatur der Systemkomponenten durchgeführt werden und durch die Vielzahl an IL auf den spezifischen Anwendungsfall angepasst werden. Die dargestellte Systematik lässt sich leicht auf Systeme mit ähnlichem Phasenverhalten übertragen und es konnte gezeigt werden, dass für Trendabschätzungen einfache Berechnungen mit konstanten Verteilungskoeffizienten geeignet sind.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben Nr. 14995 N/2 der GVC wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert.

Symbolverzeichnis

a_i	[-]	Aktivität der Komponente i
F	[mol/s]	Stoffmengenstrom (Feed)
i	[-]	Komponente
j	[-]	Stufe
K	[-]	Gleichgewichtskonstante
L', L''	[mol/s]	Stoffmengenströme der organischen und ionischen Phasen
m_i	[-]	Stöchiometrische Koeffizienten
P_i	[-]	Verteilungskoeffizient der Komponente i
q^*	[mol/s]	Reaktionslaufzahl
q	[s ⁻¹]	intensive Reaktionslaufzahl
q_i	[-]	Reinstoffparameter
r_i	[-]	Reinstoffparameter
s	[-]	Phasenanteil
U	[-]	Umsatz
w_i	[-]	(Gesamt-)Stoffmengenanteil der Komponente i vor der Reaktion
x', x''	[-]	Stoffmengenanteil in der organischen bzw. ionischen Phase

γ	[-]	Aktivitätskoeffizient, -
Δu_{ij}	[K]	binäre Wechselwirkungsparameter

Abkürzungen

IL	Ionische Flüssigkeit
ET	Ethanol
ES	Essigsäure
EA	Ethylacetat

Literatur

- [1] J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4(2), 73
- [2] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes*, **1999**, 1(4), 223
- [3] K. Marsh et al., *Korean J.Chem.Eng.*, **2002**, 19, 357
- [4] G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright, *Analyst*, **2005**, 130(6), 800
- [5] M. Andre et al., *Anal. Chem.*, **2005**, 77(2), 702
- [6] R. Giernoth, D. Bankmann, N. Schlörer, *Green Chem.*, **2005**, 7(5), 279
- [7] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *AIChE Journal*, **2001**, 47(11), 2384
- [8] C. Jork et al., *J. Chem. Thermodynamics*, **2005**, 37(6), 537
- [9] J. Fraga-Dubreuil et al. , *Catalysis Communications*, **2002**, 3, 185
- [10] J. Gui et al., *Catalysis Communications*, **2004**, 5, 473
- [11] H.-P. Zhu, F. Yang, J. Tang, M.-Y. He, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 38
- [12] P. Izak, N. M.M. Mateus, C. A.M. Afonso, J. G. Crespo, *Separation and Purification Technology*, **2005**, 41, 141-145
- [13] K. D. Samant, K. M. Ng, *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, 22, 877
- [14] H.-J. Bart, *Reactive extraction*, Springer, Berlin **2001**.
- [15] D.Naydenov, H.-J. Bart, *Journal of Chemical and Engineering Data*, submitted, je-2007-00342k
- [16] F. Chen, H. Sun, Y. Naka, J. Kawasaki, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **2001**, 34(12), 1479
- [17] F. Chen, J. Kawasaki, Y. Naka, *Chem.Eng.Res.&Design*, **2004**, 82, 599
- [18] M. Döker, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 227(2), 225
- [19] H. M. Trimble, E. L. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1018
- [20] S. I. Kirbaslar, Z. B. Baykal, U. Dramur, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, **2001**, 25, 569
- [21] Y. T. Tang et al., *AIChE Journal*, **2005**, 51, 1683

Vortrag anlässlich des ProcessNet-Fachausschusses PAT und FVT, 11-13.02.2007, Karlsruhe

Dipl.-Ing. D. Naydenov, Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart
 TU Kaiserslautern, Thermische Verfahrenstechnik, Postfach 3049, 67653 Kaiserslautern
 Tel.: +49 (0)631/205-2414, E-mail: bart@mv.uni-kl.de, <http://www.uni-kl.de/LS-Bart>

Tabelle 1. Zusammensetzung der Organischen und ionischen Phasen im Reaktions- und Phasengleichgewicht (25°C) (Massenprozent)

	Ethanol	Essigsäure	Ethylacetat	Wasser	EMIM
Org.Phase	10,3	11,1	76	2,66	0,8
Ionische Phase	8,7*	11,1	0,3*	13,3	64

* - Durch Massenbilanzierung berechnet

Tabelle 2. Binäre Wechselwirkungsparameter $\Delta u_{ij}/K$ für UNIQUAC

i\j	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(1)Ethanol	-	310.5331 ^b	-164.2832	79.5461	92.4953
(2)Essigsäure	-312.1698 ^b	-	-163.8889	-259.4600 ^a	134.0382
(3)Ethylacetat	328.0143	396.8879	-	301.6700 ^a	876.3176
(4)Wasser	226.7743	188.7700 ^a	249.1500 ^a	-	-95.3013
(5)[EMIM][HSO ₄]	-55.6644	-147.7932	38.2675	-358.6572	-

a- J.M. Sørensen, W. Arlt, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection 1,2,3*; DECHEMA: Frankfurt/ Main, 1979

b- J.Gmehling, U.Onken, W.Arlt, *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol I,Part 2c*

Tabelle 3. Reinstoffparameter

	$r/-$	$q/-$
Wasser	0,92	1,4
EMIM	4.460	3.568
Ethanol	2.1055	1.972
Essigsäure	2.2024	2.072
Ethylacetat	3.4786	3.116

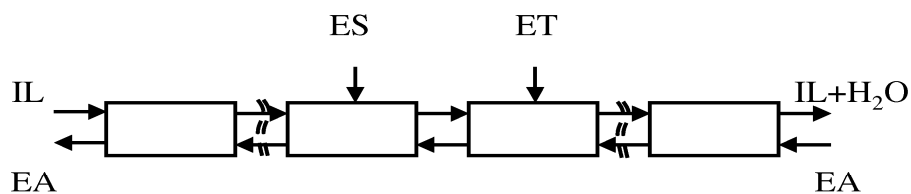


Abbildung 1. Simulierte Reaktorkaskade

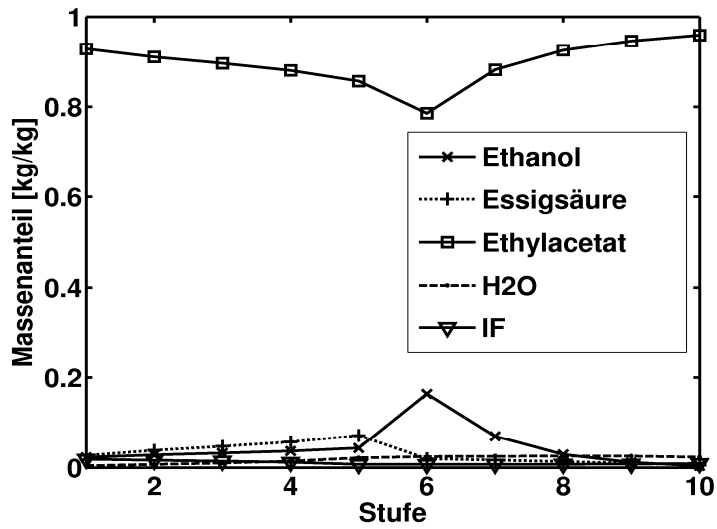


Abbildung 2. Zusammensetzung der organischen Phase (konst. Verteilungskoeffizienten)

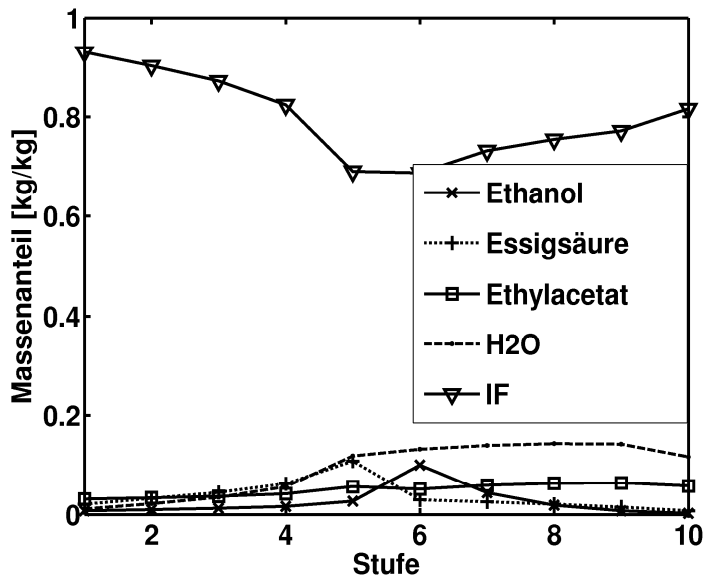


Abbildung 3. Zusammensetzung der ionischen Phase (konst. Verteilungskoeffizienten)

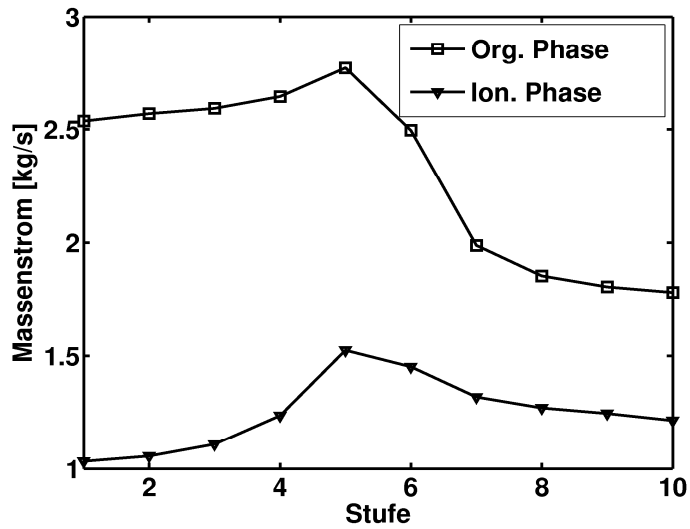


Abbildung 4. Massenströme entlang der Kaskade (Phase1 = organische Phase)

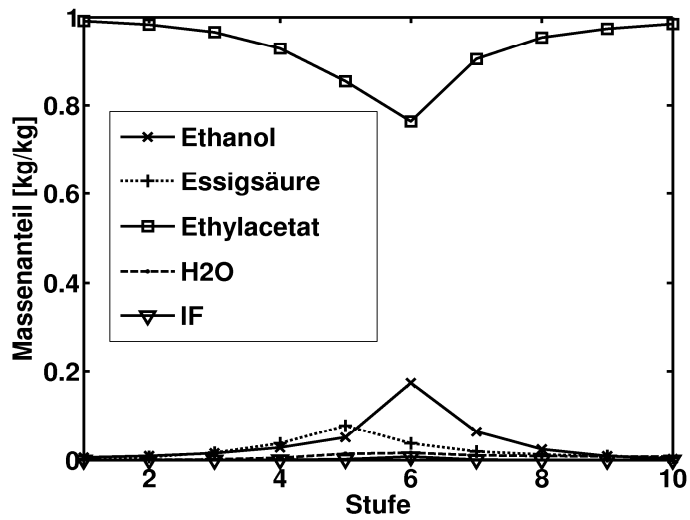


Abbildung 5. Zusammensetzung der organischen Phase

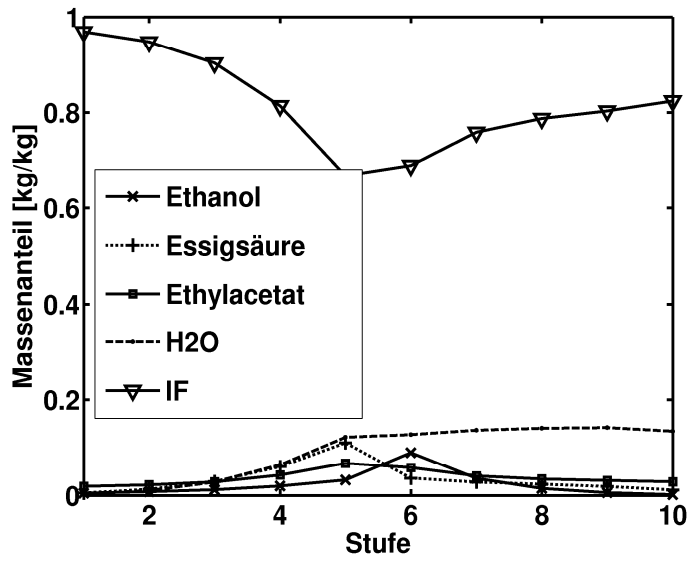


Abbildung 6. Zusammensetzung der ionischen Phase

Kapitel 4

Esterifications in Ionic Liquids with 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cation and Hydrogen Sulfate Anion: Conversion and Phase Equilibrium

Deyan Naydenov, Hans Hasse, Gerd Maurer and Hans-Jörg Bart

The Open Chemical Engineering Journal, 2009, 3, 17-26

Abstract: The esterification of ethanol, 1-propanol and 1-butanol with acetic acid in three ionic liquids with HSO_4^- anion and 1-alkyl-3-methylimidazolium cation was investigated. The ionic liquids are 1-methylimidazolium hydrogen sulfate [HMIM][HSO_4], 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [EMIM][HSO_4] and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [BMIM][HSO_4], which have catalytic activity. Data and modeling on the reaction conversions and the distribution of the compounds between the phases is reported here. Trends for the change in the liquid-liquid equilibrium, with parameters like alkyl chain length on the cation or the alcohol, are discussed and used to estimate the phase behavior of similar esterification systems.

INTRODUCTION

Esterifications are industrially important reactions and have been widely studied. In the recent years there are a number of publications concerning the use of ionic liquids (IL) as catalyst and/or solvent for esterification reactions [1-21]. It was stated that IL can be beneficial compounds for these reactions, reducing the need for volatile solvents and allowing easier separation of the ester and catalyst [2, 21]. In the majority of published literature the IL used exhibited Brønsted acidity and were used as both catalyst and solvent in bulk quantities. Typical examples are IL with HSO_4^- or H_2PO_4^- anion, otherwise the IL were only solvents and an additional catalyst [4, 5] was added (e.g. p-toluenesulfonic acid). In most cases the miscibility of the used IL with the corresponding esters is reported, when the IL were used in bulk quantities. The upper phase contained most of the ester and the lower phase the ionic liquid and most of the water. This phase splitting is beneficial for the separation of the ester and offers the opportunity to shift the equilibrium conversion towards products as reported in literature [2, 7, 16]. However, often the effect of the ionic liquid on the conversion shift is not quite clear, since no comparison was made with the homogeneous reaction without it. In few cases no phase separation was observed, as the IL used was miscible with esters. The latter cases were not suited for biphasic operation, as even the addition of water did not induce phase splitting [15].

The distribution of the compounds between the phases or more detailed information on the phase equilibrium is scarcely mentioned [7,15], although it is expected to be important for achieving higher conversions. In general there are few publications on liquid-liquid equilibria for systems with ionic liquids and it is nearly impossible to conclude a priori whether an IL is suited for a given esterification reaction. Besides the effect on reaction conversion, the phase equilibrium will be important for processing the products of the reaction. Since the reaction is seldom completed in one stage the unreacted alcohol and acid need to be separated. Also, the loss of IL, due to solubility in the organic product phase, is usually neglected.

We already published [22] the phase equilibria for ternary systems containing products/reactants of the esterification reaction of ethanol with acetic acid and several ionic liquids at 40°C. Furthermore, we investigated the effect of the alcohol/ester on the LLE in ternary systems [23]. In this paper we expand our study to five component systems. The focus is on the conversion of esterification reactions in ionic liquids with differently substituted methylimidazolium cation and hydrogen sulfate anion and the distribution of the compounds

between the two phases for the five component systems containing alcohol + acetic acid + ester + water + IL.



The investigated ionic liquids are 1-methylimidazolium hydrogen sulfate [HMIM][HSO₄], 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [EMIM][HSO₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate [BMIM][HSO₄]. Also in the experiments the alkyl chain on the alcohol is varied (esterification of ethanol, 1-propanol and 1-butanol with acetic acid). The change in phase equilibrium is discussed and the obtained trends are used to make a rough estimate of the behaviour of systems with higher alcohols. Combining the results with previous studies the relationship between reaction conversion and phase equilibrium is discussed and remarks on the choice of ILs for esterifications of aliphatic alcohols with acids in ionic liquids are made.

EXPERIMENTAL

The ionic liquids [EMIM][HSO₄] and [BMIM][HSO₄] were provided by BASF with a purity of $\geq 95\%$ and were used without further purification. The ionic liquid [HMIM][HSO₄] was synthesized from 1-methylimidazole ($> 99.5\%$) and sulfuric acid. Its purity was estimated to be 98% [22]. The water content of the ionic liquids was usually less than 0.1% . Otherwise the initial water quantity is indicated in the Tables 2a to 4a. Ethanol (99.8%), n-propanol (99.8%), n-butanol (99.5%), acetic acid (99.8%), n-propylacetate (98%), n-butylacetate (99.5%) and methanol (99.8%) were used without additional purification.

The desired amounts of the alcohol, acetic acid and the ionic liquid were placed in a 100 ml flask, which was immersed in a water (or oil) bath at the desired temperature ($T \pm 0.1\text{ K}$). The reaction mixture was mechanically stirred. Although some of the (alcohol + IL) systems reveal miscibility gap at room temperature, all starting mixtures were homogeneous at the temperature of the reaction experiments ($60\text{ }^\circ\text{C}$ or $80\text{ }^\circ\text{C}$). After some time, depending on the system (usually between 15 min and 2 hours), the formation of a second liquid phase was observed. Methanol was added (used as internal standard) to the organic phase sample, and it was analysed by GC to determine the volatile compounds (alcohol, acetic acid and ester). The organic phase, when placed in the GC vial at room temperature, usually becomes milky and methanol also acts as a modifier to yield a single phase. Water (in both phases) was measured by Karl-Fischer titration. Acetic acid and the IL (in both phases) were determined by titration with 0.1 M NaOH . The reaction conversion was calculated from the water and/or acetic acid content. For this purpose the mass of both phases had to be determined as well. For some preliminary experiments only the water content of the phases was determined and used to calculate the conversion. Since the alcohol and the ester in the IL were not directly measured, their concentration was calculated by a mass balance. Due to experimental uncertainties the calculated values for alcohol and ester in the IL have a high relative error (approx. $10\text{-}20\%$). When these concentrations are low, e.g. below 0.05 mass fractions, the relative error can be much higher. However, the knowledge of alcohol and ester in the ionic phase is, in any case, useful when calculating the reaction conversion.

RESULTS AND DISCUSSION

Esterifications are relatively well studied reactions. Typical values of the equilibrium ratio $K_x = x_{\text{ester}} \cdot x_{\text{water}} / (x_{\text{alcohol}} \cdot x_{\text{acid}})$ found in the literature for the investigated reactions using conventional catalysts, e.g. H_2SO_4 , are presented in Table 1. These values are very close and the theoretically obtained conversions are in the range of $66\text{-}69\%$ (except [5] and [29], see

Table 1). It is generally stated that these esterifications have negligible heat of reaction and the K_x is, therefore, almost independent of the temperature for all reactions.

The experimental conditions and the conversions, based on the reaction limiting reactant, for the three reactions are listed in Tables 2a, 3a and 4a. The composition of the phases in mass fractions is presented in Tables 2b, 3b and 4b. The results for the esterification of acetic acid with ethanol at 60°C are presented in Tables 2a and 2b, with n-propanol in Tables 3a and 3b and with n-butanol in Tables 4a and 4b. The cation ([HMIM], [EMIM], [BMIM]) and the alcohol was varied (ethanol, n-propanol and n-butanol) allowing to study the effect of the alkyl chain length. The reaction temperatures were chosen so that they are below the boiling point of the lowest boiling compound at atmospheric pressure and are 60°C for the ethylacetate and 80°C for the propylacetate and butylacetate systems. In a typical experiment the mass of the ionic liquid is about 1/3 of the overall mass, higher or lower IL quantities showed only a weak influence on the conversion in the studied range. Reaction times were mostly kept at 24h to achieve both phase and reaction equilibrium in all cases. These reaction times are high compared to the ones reported in the literature for other IL and esterification systems, though it is clear that often even 8 to 12h would be sufficient (see e.g. Table 3a). The obtained results indicate that these IL act as weak catalysts. For shorter reaction times in an industrial application the addition of e.g. H_2SO_4 , would be helpful.

It was found, that in some cases, particularly when the alcohol is better soluble in the ionic phase, it may react with the HSO_4^- anion to produce an alkylsulfate anion:



This reaction is accelerated by higher temperatures and free acids like H_2SO_4 . Its presence is indicated by the higher quantities of produced water in comparison to the consumed acetic acid. This side reaction is not mentioned so far in the available literature on esterifications in IL with HSO_4^- anion.

Variation of the Cation of the IL

The [HMIM][HSO_4] systems exhibited about 10 % increased conversion compared to homogeneous systems without IL and was the best of all IL being investigated. Similar to the results obtained for the ternary systems [22] we also observe the largest miscibility gaps here. This is verified by the fact that the mutual solubilities of ester and IL are low and that for the [HMIM][HSO_4] systems the formation of a relatively small amount of the ester through reaction already leads to phase splitting. The most of the formed ester (85-90 %) is found in the organic phase, since its solubility in the ionic phase is lower, compared to the other IL systems. This is, as we believe, the main reason for the better results achieved with this IL. Both ethanol and acetic acid, are somewhat better soluble in the organic phase than in the ionic phase, which was expected, taking into account the ternary systems with [HMIM][HSO_4] [22]. Typical for this IL is the slightly lower distribution ratio of water between the two phases, $D_{H_2O} = w^{OP}/w^{IL}$ compared to the other systems. When less IL is used (e.g. entry 4 in Table 2a) only slightly lower conversion is achieved. Thus, there is a potential for optimizing the IL quantity and lowering the costs. A two-fold excess of acetic acid can shift the conversion to 92 % of the alcohol (an improvement of ca. 7 % compared to the case without IL) at the expense of higher purification costs.

Lower conversion shifts were achieved for the [EMIM][HSO_4] systems, compared to the [HMIM][HSO_4]. The ethanol conversion is 72 to 73 % (about 5-6 % shift compared to systems without IL) compared to about 78 % conversion (corresponding to ca. 10-11 % shift) with [HMIM][HSO_4]. A surplus of acetic acid to ethanol (2:1) gave 88 % conversion, which is hardly any improvement to the case without IL. With a ratio of ethanol to acetic acid of 2:1

only 84 % conversion was achieved, attributed to the side reaction. Any nonstoichiometrical ratio of the reactants typically leads to significantly higher solubilities of the IL in the organic phase. While there is only 0.9 % EMIM in the ester phase (Table 2b, entry 10), about 5-6 % IL are found for ratios lower or higher than unity (entries 11 and 12 (1:2 and 2:1)). Interestingly the distribution coefficient of acetic acid between the two phases is near unity, and (entry 12 in Table 2b) it is slightly better soluble in the organic phase than in the IL. This was not expected, as already published elsewhere [22], acetic acid in the ternary system acetic acid + ethylacetate + [EMIM][HSO₄] is better soluble in the IL at 40 °C.

The [BMIM][HSO₄] experiments differ from the HMIM and EMIM systems, here the addition of ethylacetate was needed to induce phase separation at 60°C. Addition of ester to induce phase separation was not needed for the systems with n-propylacetate and n-butylacetate. Due to the very small two-phase region for the [BMIM][HSO₄] systems, there is a significant amount of ester present in the IL (in some cases up to 2/3 of the formed ester is in the IL-phase), as well as a high IL amount in the organic phase (up to 8 % BMIM in ethylacetate). The high ester content in the ionic phase is, as we believe, the main reason for the lower conversions achieved with BMIM, compared to the other two IL. At lower temperatures the miscibility gap widens (Table 2a, entry 15 to 17) and there was a second phase (entry 17) without addition of ester. The obtained conversion in this case was about 67-68%, corresponding to that without IL. Especially for the experiments with BMIM at 60°C, it was found that in some cases the conversions based on water (63 %) and acetic acid (51 %) differ significantly, which means that there is more water in the system than produced by the esterification reaction. The side reaction is not observed or passes only to a low extent in the cases where the alcohol is better soluble in the ester than in the IL.

The phase behavior of the five component systems corresponds to that experimentally determined for the ternary systems [22]. A decrease in the size of the two phase region with increasing the alkyl chain length on cation is found. HMIM systems have the largest miscibility gaps with the lowest mutual solubility of ester and IL and the reactants are better soluble in the organic phase. For the [BMIM][HSO₄] + ethylacetate systems the two-phase region is so small at 60 °C, that the system remains homogeneous at reaction equilibrium. The distribution of the reactants between the two-phases corresponds to that of the ternary systems, as the reactants are better miscible with the IL than with the ester. Additionally, there is a clearly recognizable trend in the reaction conversion with the cation of the IL. Increasing the alkyl chain length of the cation leads to lower conversion for all three reactions. This may be explained with the better solubility of the ester in the catalytic phase, promoting the back reaction and leading to lower reaction conversions. These observations are in agreement with literature [14], where similar effects are observed for IL with an alkylammonium cation.

Variation of the Alkyl Chain of the Alcohol

The increase of the alkyl chain length of the alcohol and the ester leads to an increase of the miscibility gap for the ternary systems alcohol + ester + IL and acetic acid + ester + IL [23]. The same is true for the five component reactive systems. For example, as mentioned above, with BMIM (entry 13 in Table 2a) the formation of second phase is only observed if ethylacetate is added, with butylacetate (entry 5 in Table 4a) addition was not necessary. As a general rule, the less ester is found in the ionic liquid the longer the alkyl chain of the alcohol is. During the experiments the formation of second phase is observed earlier, compared to the ethanol-ethylacetate systems. As a consequence of this bigger miscibility gap, the biphasic esterification of the higher alcohols (propanol, butanol) is possible at higher concentrations of the reactants. This also allows the operation at a nonstoichiometric feed ratio and the use of less IL to induce the phase separation. Due to the smaller miscibility gaps in the ethanol/ethylacetate systems it is disadvantageous to have nonstoichiometric ratios

(particularly with [EMIM][HSO₄] and [BMIM][HSO₄]), since the mutual solubility of ester and IL may increase significantly. In some cases biphasic operation would be impossible as the operating points may lie outside the immiscibility region. When increasing the alkyl chain length, the solubility of alcohol in the ionic (catalytic) phase is decreased and, for higher alcohols (and esters), this could lead to slower kinetics and minor conversions.

The reaction conversions in one stage were at maximum 10-15% higher than the values for the homogeneous esterifications without IL. Values over 85% were obtained only if the reactants were in a nonstoichiometrical ratio. Higher conversion (> 90%, 1:1) for similar reactions in these ionic liquids may only be expected if they exhibit anyway high K_x values. Although all three IL are almost fully immiscible with the studied esters, the size of the two phase region differs markedly with the cation of the IL. Systems with shorter alkyl chain on the cation exhibit sufficiently big miscibility gaps. Biphasic operations with [BMIM][HSO₄] and lower alcohols are only possible in a very limited concentration range. For all systems most of the water formed is found in the IL phase and typical distribution ratios $D_{H_2O} = w^{OP}/w^{IL}$ are about 0.2. Generally it is observed that the distribution ratio rises slightly with increasing alkyl chain length on the alcohol/ester and decreases with the alkyl rest on the cation of the IL.

Modeling

We simulated the reaction conversion using a mathematical model presented elsewhere [30]. It is assumed that the reaction occurs only in the ionic phase. The reaction equilibrium is approximated for all three reactions by an equilibrium constant $K_x = 4$. The side reaction was neglected and the phase equilibrium was approximated by the distribution coefficients obtained from the corresponding experiment. A comparison of the experimental and calculated conversions is presented in Figures 1 to 3. With these assumptions we obtained good results for the esterifications of ethanol and 1-propanol with acetic acid, but high deviations for 1-butanol. It is obvious, however that when the ratio of 1-butanol to acetic acid is 1:2 the match is much better. Also, for the esterifications in BMIM we obtained better compliance than for the other ionic liquids. The highest deviations in the conversion are usually observed when the concentrations of the alcohol and ester in the ionic phase are low. So we suppose that this higher difference is caused by the higher error in the calculation of the alcohol and ester mass fractions giving inaccurate values of the distribution ratio.

Using this model we performed a parameter study, varying the distribution ratios $D = w^{OP}/w^{IL}$ of the compounds to obtain the influence of the phase equilibrium on the conversion. The simulations gave higher conversions when there is a good separation of the products. The more ester removed from the ionic phase (high D_{ester} values) the better the calculated conversions. Under similar other conditions (D_{ester} , D_{H_2O} and D_{IL} constant) somewhat higher conversions are simulated, if both reactants (alcohol and acid) are better soluble in the catalytic phase ($D_{reactant} < 1$) compared to being better soluble in the organic phase ($D_{reactant} > 1$). Also the calculated ester content of the organic phase is higher when the reactants are better miscible with the ionic phase, giving higher product purity. If the value of $D_{reactant}$ is much higher than 1, this may lead to the decrease of conversion. It is obvious that in this case the reactants are extracted from the ionic (catalytic) phase, which may have a negative effect on the reaction conversion.

Summary

The miscibility gaps for esterification of lower alcohols with lower acids are small (particularly when BMIM is used), so that the biphasic operation is almost impossible or the addition of ester is necessary to induce phase separation. The two-phase region increases by

decreasing the alkyl chain length of the cation and increasing the alkyl chain of the alcohol. Thus, for higher alcohols biphasic operation is always possible using any of the studied IL, also in the cases of a nonstoichiometric feed ratio. The distribution of the reactants between the ester and IL is also dependent on the cation and alkyl chain length of alcohol or acid (See figures 4 and 5). Only for the esterification of the lower alcohols (up to propanol) with lower acids (up to acetic acid), one can expect to have one or both reactants in the catalytic (ionic) phase and this only for cations with longer alkyl chain ([EMIM] and [BMIM]). For all other cases we expect to have both the alcohol and the acid in the organic phase with the distribution ratio $D_{reactant}$ rising when the alkyl chain length of the alcohol or acid is increased. The results from this study, combined with the experimental data from ternary liquid-liquid equilibria studies presented elsewhere [22, 23], lead to following conclusions in respect to the reaction conversion. For esterifications of aliphatic alcohols with acids, the most decisive parameter is the size of the immiscibility region. As shown, there is a relationship between the reaction conversion and the miscibility gap. A bigger one leads to better separation of the products and higher conversion. As mentioned, when increasing the alkyl rest R (both of alcohol and acid), it is guaranteed that the immiscibility region will rise, having a positive effect on the reaction conversion for the esterification of higher alcohols or acids. A second aspect is the distribution of the reactants between the phases. An unsuitable one (reactants less soluble in the catalytic phase, which will be typical for alcohols higher than butanol and acids higher than butyric acid) may lead to lower conversions or slower kinetics. In such cases it will be better to have the catalyst in the organic phase or a higher mass transfer area will be needed to promote kinetics. The preference is, when a larger miscibility gap is combined with the presence of both reactants in the catalytic phase. As shown, a longer alkyl chain of the cation improves the solubility of the reactants in the IL but leads to a smaller miscibility gap. For this reason we will not observe this case for esterifications of aliphatic alcohols with carbon acids using IL with 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hydrogen sulfate anion. This may explain the obtained moderate conversions compared to values reported in literature [11, 13, 16, 20].

CONCLUSIONS

Although all studied ionic liquids are immiscible with esters, the size of the two-phase region for the systems varies significantly with, e.g. the cation of the IL. Thus, from the immiscibility of the IL with esters it cannot be simply concluded that the system will allow optimal biphasic operation. While the systems with a shorter alkyl chain of the cation (e.g. [HMIM][HSO₄]) generally exhibit bigger miscibility gaps, the systems with [BMIM][HSO₄], especially these with lower alcohols, have very small ones, thus biphasic operation is only possible in a limited concentration range. For all systems, most of the formed water is found in the ionic phase and the formed ester usually generates a second phase. However, depending on the size of the miscibility gap up to 2/3 of the ester may remain in the ionic phase. A better separation of the products leads to better conversion and, for this reason, the systems with bigger two-phase regions ([HMIM][HSO₄]) gave higher reaction conversions than those with a smaller one ([BMIM][HSO₄]). The obtained conversion shift, in one stage, was not higher than 10-15% in the best case. Values over 85% were obtained only if the reactants were used in a nonstoichiometrical ratio. Higher conversions (> 90%, 1:1) for similar reactions in these ionic liquids can only be expected if anyway higher K_x values are involved.

The phase equilibrium (both the size of the two-phase region and the distribution of the compounds between the phases) varies with the cation of the ionic liquid or with the alcohol. Ionic liquids with a longer alkyl chain of the cation are better miscible with one or both reactants, while e.g. for [HMIM][HSO₄] in all studied cases, both the alcohol and the acid were better miscible with the organic phase. The trends in phase equilibrium obtained for the

five-compound-systems agree, in general, with the results from the three-compound-systems. These results allow the estimation of the phase behavior in esterification systems with IL with 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and hydrogen sulfate anion.

NOTATION

D	Distribution ratio, -
K_x	Reaction equilibrium ratio defined with mole fractions, -
w	mass fraction, kg/kg
x	mole fraction, mol/mol
OP	Organic Phase
IL	Ionic liquid

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank BASF for providing the ionic liquids [EMIM][HSO₄] and [BMIM][HSO₄]. The research project is supported by "NanoKat" at TU Kaiserslautern and by funds of the Bundesministerium für Wirtschaft and Technologie (BMWi) through the Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), project Nr.14995 N/2. The authors are grateful for the financial support.

REFERENCES

- [1] Y. Deng, F. Shi, J. Beng, K. Qiao, "Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications", *J. Mol. Catalysis A*, vol. 165, pp. 33-36, 2001.
- [2] J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J. P. Bazureau, J. Hamelin, "Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media", *Catal. Commun.*, vol. 3, pp. 185-190, 2002.
- [3] H.-P. Zhu, F. Yang, J. Tang, M.-Y. He, "Brønsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification", *Green Chem.*, vol. 5, pp. 38-39, 2003.
- [4] H.-P. Nguyen, S. Znifeche, M. Baboulène, "An improved greener esterification of fatty alcohols using a renewable acid – ionic liquid couple as catalyst – solvent", *Synth. Commun.*, vol. 34, pp. 2085-2093, 2004.
- [5] T. Jiang, Y. Chang, G. Zhao, B. Han, G. Yang, "Effect of ionic liquids on the chemical equilibrium of esterification of carboxylic acids with alcohols", *Synth. Commun.*, vol. 34, pp. 225-230, 2004.
- [6] J. Gui, X. Cong, D. Liu, X. Zhang, Z. Hu, Z. Sun, "Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification", *Catal. Commun.*, vol. 5, pp. 473-477, 2004.
- [7] H. Xing, T. Wang, Z. Zhou, Y. Dai, "Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, pp. 4147-4150, 2005.
- [8] T. Joseph, S. Sahoo, S. B. Halligudi, "Brønsted acidic ionic liquids: a green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification", *J. Mol. Catalysis A*, vol. 234, pp. 107-110, 2005.
- [9] P. Izàk, N. Mateus, C. Alfonso, J. Crespo, "Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation", *Sep. Purif. Tech.*, vol. 41, pp. 141-145, 2005.
- [10] Z. Zhang, W. Wu, B. Han, T. Jiang, B. Wang, Z. Liu, "Phase separation of the reaction system induced by CO₂ and conversion enhancement for the esterification of acetic acid with ethanol in ionic liquid", *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 16176-16179, 2005.
- [11] D. Fang, X.-L. Zhou, Z.-W. Ye, Z.-L. Liu, "Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts for Fischer esterifications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 7982-7984, 2006.
- [12] D. Barahona, P. H. Pfromm, M. E. Rezac, "Effect of water activity on the lipase catalysed esterification of geraniol in ionic liquid [bmim]PF₆", *Biotech. Bioeng.*, vol. 93, pp. 318-324, 2006.
- [13] H. Zhang, F. Xu, X. Zhou, G. Zhang, C. Wang, "A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification", *Green Chem.*, vol. 9, pp. 1208-1211, 2007.
- [14] P. A. Ganeshpure, G. George, J. Das, "Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification", *ARKIVOC*, vol. 8, pp. 273-278, 2007.
- [15] P. A. Ganeshpure, G. George, J. Das, "Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study on structure-activity relationship", *J. Mol. Catalysis A*, vol. 279, pp. 182-186, 2008.
- [16] X. Li, W. Eli, "A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature", *J. Mol. Catalysis A*, vol. 279, pp. 159-164, 2008.
- [17] X. Li, W. Eli, G. Li, "Solvent-free synthesis of benzoic esters and benzyl esters in novel Brønsted acidic ionic liquids under microwave irradiation", *J. Catal. Commun.*, vol. 9, pp. 2264-2268, 2008.

- [18] T. P. Wells, J. Hallett, C. K. Williams, T. Welton, "Esterifications in ionic liquids: The influence of solvent basicity", *J. Org. Chem.*, vol. 73, pp. 5585-5588, 2008.
- [19] L. Gubicza, K. Bélafi-Bakó, E. Fehér, T. Fráter, "Waste-free process for continuous flow enzymatic esterification using a double pervaporation system", *Green. Chem.*, vol.10, pp 1284-1287, 2008
- [20] S.-H. Chen, Q. Zhao, X.-W. Xu, "Preparation and characterization of a novel benzimidazolium bronsted acidic ionic liquid and its application in esterifications", *J. Chem. Sci.*, vol. 120, pp. 481-483, 2008
- [21] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, X. Ren, H. Ge, L. Shen, "Heteropolyanion-Based Ionic Liquids: Reaction-Induced Self-Separation Catalysts for Esterification", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, pp. 168-171, 2009
- [22] D. Naydenov, H.-J. Bart, "Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K", *J. Chem. Eng. Data*, vol.52, pp. 2375-2381, 2007.
- [23] D. Naydenov, H.-J. Bart, "Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 43-47, 2009.
- [24] E.E. Reid, M. Peterson, John Way, "Esterification" in *Unit processes in organic synthesis*, P. H. Groggings, Ed., McGraw-Hill/Kōgakusha, 1958, pp. 694-749
- [25] S. I. Kirbaslar, Z. Baykal, U. Dramur, "Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchange resin", *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, vol. 25, pp. 569-577, 2001.
- [26] W. J. Jones, A. Lapworth, "Equilibrium in the system: ethyl alcohol, acetic acid, ethyl acetate and water, and its apparent displacement by hydrogen chloride", *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 99, pp. 1427-1432, 1911.
- [27] Y. T. Tang, H.-P. Huang, I.-L. Chien, "Design of a complete ethyl acetate reactive distillation system", *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 36, pp. 1352-1363, 2003.
- [28] W. Kaltenbrunner, "Kinetik der durch das Ionenaustauscherharz Dowex Monosphere 650 C katalysierten Veresterungsreaktion von Essigsäure mit n-Propanol im diskontinuierlichen Rührkessel", Diploma thesis, University of Linz, Linz, Austria, 1994.
- [29] L. A. Blanchard, J. F. Brennecke, "Esterification of acetic acid with ethanol in carbon dioxide", *Green Chemistry*, vol. 3, pp. 17-19, 2001.
- [30] D. Naydenov, H.-J. Bart, "Untersuchungen zur Reaktivextraktion mit ionischen Flüssigkeiten", *Chem. Ing. Technik*, vol. 80, pp. 137-143, 2008.

Table 1. Literature values of the equilibrium ratio K_x and the corresponding equilibrium conversions

System	Ref.	K_x	Conversion	Temperature
Ethylacetate	[24-26]	4(3.96)	66.7 %	155 °C, n.d.*
	[27]	3.56	65.4 %	60 °C
	[5]	-	63.3 %	60 °C
	[29]	-	63 %	60 °C
1-Propylacetate	[28]	4.9	68.9 %	80 °C**
	[24]	4.07	66.9 %	155 °C
1-Butylacetate	[24]	4.24	67.3 %	155 °C
	[5]	-	69.2 %	60 °C

*-not dependent on temperature, **-extrapolated

Table 2a. Esterification of acetic acid with ethanol in different ionic liquids at T=60°C: initial conditions

Entry		IL	Ethanol	Acetic Acid	Ethylacetate	H ₂ O	Molar Ratio alcohol:acid	Duration	Conversion
		Mass/g					-	h	%
1	HMIM	34.347	30.097	39.293			1:1	6	66
2		39.975	30.004	39.401			1:1	8	70
3		39.474	30.033	39.436			1:1	25	79
4		25.264	30.789	40.128			1:1	24	77
5		39.322	19.43	50.285			1:2	24	92
6	EMIM	39.868	30.255	39.232			1:1	8	71
7		29.407	29.988	39.217			1:1	8.5	67
8		29.984	30.000	39.100			1:1	25	71
9		29.987	30.238	39.436			1:1	26	73
10		30.213	30.188	39.436		0.2	1:1	24	72
11		30.401	19.314	50.348		0.2	1:2	24	88
12		30.122	42.237	27.625		0.2	2:1	24	84
13	BMIM	35.277	27.068	35.355	26.04		1:1	24	58;65
14		40.528	18.4	24.044	31.11		1:1	23	51.3;62.6
15 ^a		36.027	27.053	35.319	26.04		1:1	24	62; 66
16 ^a		36.212	27.047	35.306	26.09		1:1	24	65.9
17 ^a		38.85	30.342	39.568	0		1:1	45	68

^a-at room temperature 25°C

Table 2b. Esterification of acetic acid with ethanol in different ionic liquids at T=60°C: composition of the coexisting phases (in mass fractions)

Entry		Organic Phase					Ionic Phase				
		Ethanol	Acetic Acid	Ethylacetate	H ₂ O	IL	Ethanol ^a	Acetic Acid	Ethylacetate ^a	H ₂ O	IL
1	HMIM				0.0326					0.1252	
2					0.0283					0.1243	
3		0.076	0.101	0.799	0.0249	0	0.043	0.058	0.086	0.148	0.71
4		0.098	0.118	0.747	0.038	0.005	0.04	0.069	0.057	0.189	0.66
5		0.026	0.31	0.67	0.0264	<0.001	0.005	0.214	0.078	0.0944	0.6
6	EMIM	0.119	0.098	0.752	0.0275		0.058	0.114	0.108	0.1172	
7					0.0345					0.1310	
8					0.0347					0.1450	
9			0.114		0.0355			0.113		0.15	
10		0.101	0.112	0.746	0.0346	0.009	0.063	0.112	0.089	0.151	0.607
11		0.03	0.297	0.62	0.0365	0.051	0.022	0.295	0.225	0.0845	0.396
12		0.291	0.052	0.58	0.0447	0.061	0.196	0.044	0.088	0.111	0.554
13	BMIM	0.089	0.106	0.71	0.0337	0.079	0.092	0.127	0.437	0.0605	0.288
14		0.062	0.075	0.858	0.015	0.024	0.083	0.119	0.330	0.0495	0.390
15 ^a		0.083	0.091	0.78	0.0235	0.02	0.082	0.123	0.267	0.0855	0.520
16 ^a		0.076	0.085	0.794	0.020	0.012	0.072	0.113	0.221	0.0902	0.570
17 ^a		0.094	0.102	0.751	0.0284	0.029	0.089	0.127	0.258	0.0899	0.468

^a-calculated by mass balance

Table 3a. Esterification of acetic acid with propanol in different ionic liquids at T=80°C: initial conditions

Entry	IL	Propanol	Acetic Acid	H ₂ O	Molar Ratio alcohol:acid	Duration	Conversion	
								Mass/g
1	HMIM	37.36	21.559	21.694		1:1	6	77
2		39.427	21.587	21.461		1:1	12	81
3		39.429	21.588	21.462		1:1	24	80.5(74.8;81.9)
4		39.758	21.557	21.491		1:1	24	83
5		25.076	21.561	21.508		1:1	24	81
6		25.33	14.352	28.667		1:2	24	92
7	EMIM	31.066	30.395	30.289	0.217	1:1	24	74
8		31.691	20.227	40.424	0.222	1:2	24	91
9	BMIM	31.093	30.119	30.197		1:1	8	66
10		31.651	30.392	30.329		1:1	24	64
11		31.645	30.408	30.363		1:1	12	66

Table 3b. Esterification of acetic acid with propanol in different ionic liquids at T=80°C: composition of the coexisting phases (in mass fractions)

Entry		Organic Phase					Ionic Phase				
		Propanol	Acetic Acid	Propylacetate	H ₂ O	IL	Propanol*	Acetic Acid	Propylacetate*	H ₂ O	IL
1	HMIM				0.014					0.115	
2		0.089	0.05	0.846	0.011					0.106	
3			0.054		0.01	0		0.04		0.096	
4		0.072	0.054	0.89	0.011	0	0.031	0.035	0.032	0.099	0.81
5		0.085	0.069	0.87	0.016	0.002	0.053	0.046	0.008	0.134	0.8
6		0.023	0.265	0.75	0.018	0.002	0.013	0.191	0.027	0.089	0.703
7	EMIM	0.108	0.074	0.785	0.02	<0.002	0.069	0.091	0.027	0.138	0.666
8		0.015	0.264	0.76	0.02	0	0.024	0.216	0.111	0.085	0.529
9	BMIM				0.025					0.084	
10		0.1	0.103	0.699	0.027	0.042	0.119	0.125	0.296	0.073	0.33
11		0.105	0.087	0.74	0.027	0.037	0.113	0.126	0.283	0.078	0.346

*-calculated by mass balance

Table 4a. Esterification of acetic acid with butanol in different ionic liquids at T=80°C: initial conditions

Entry		IL	Butanol	Acetic Acid	Molar Ratio alcohol:acid	Duration	Conversion
1	HMIM	30.033	33.141	26.862	1:1	24	83
2		30.01	22.904	37.115	1:2	24	94.6
3	EMIM	30.171	33.151	26.859	1:1	24	78
4		30.105	22.921	37.185	1:2	24	91
5	BMIM	30.114	33.149	26.864	1:1	24	71
6		30.138	22.937	37.199	1:2	24	88

Table 4b. Esterification of acetic acid with butanol in different ionic liquids at T=80°C: composition of the coexisting phases (in mass fractions)

Entry		Organic Phase					Ionic Phase				
		Butanol	Acetic Acid	PButylacetate	H ₂ O	IL	Butanol*	Acetic Acid	Butylacetate*	H ₂ O	IL
1	HMIM	0.096	0.054	0.85	0.013	<0.002	0.032	0.040	0	0.151	0.825
2		0.015	0.241	0.73	0.016	<0.002	0.012	0.191	0.012	0.103	0.712
3	EMIM	0.122	0.055	0.84	0.014	<0.002	0.041	0.078	0	0.142	0.719
4		0.024	0.184	0.80	0.016	<0.006	0.021	0.256	0.04	0.093	0.61
5	BMIM	0.119	0.059	0.81	0.016	<0.002	0.095	0.114	0.1	0.106	0.563
6		0.029	0.176	0.77	0.017	<0.002	0.031	0.262	0.172	0.072	0.47

*-calculated by mass balance

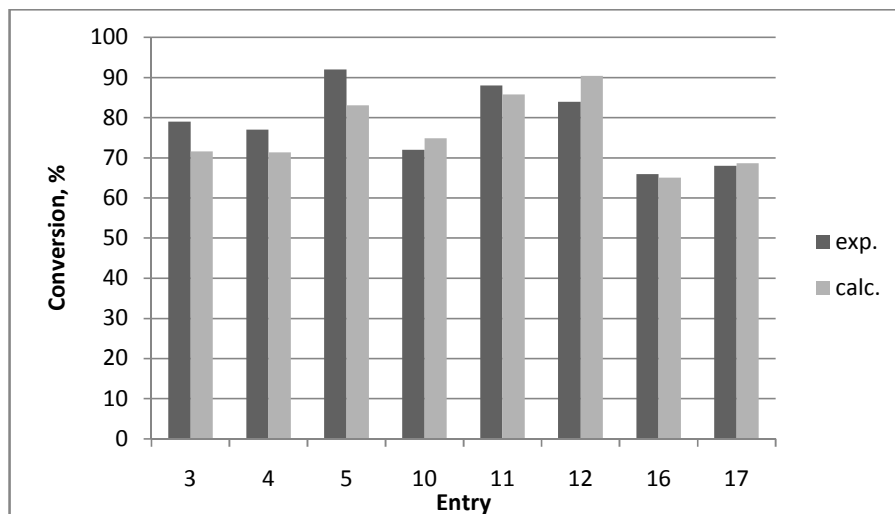


Figure 1: Comparison of the calculated and experimental reaction conversions for the esterification of ethanol with acetic acid at 60°C. (s. Tables 2a and 2b)

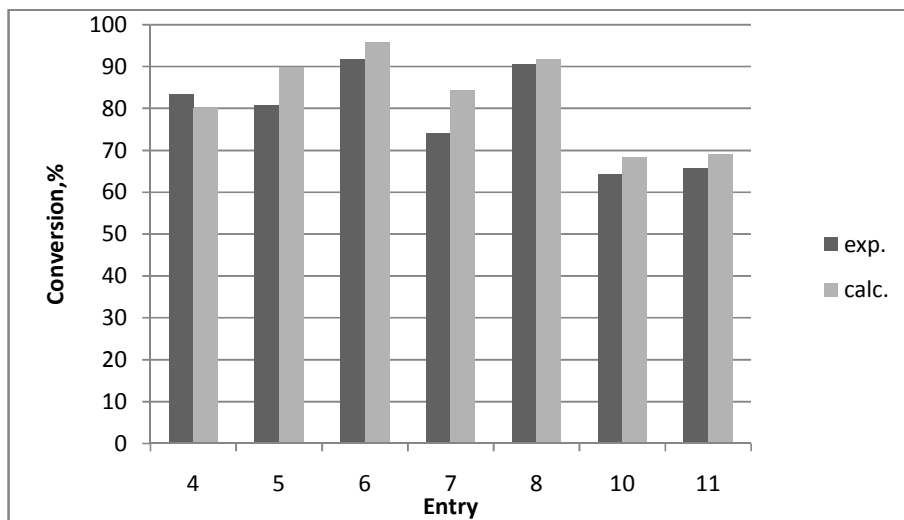


Figure 2: Comparison of the calculated and experimental reaction conversions for the esterification of 1-propanol with acetic acid at 80°C. (s. Tables 3a and 3b)

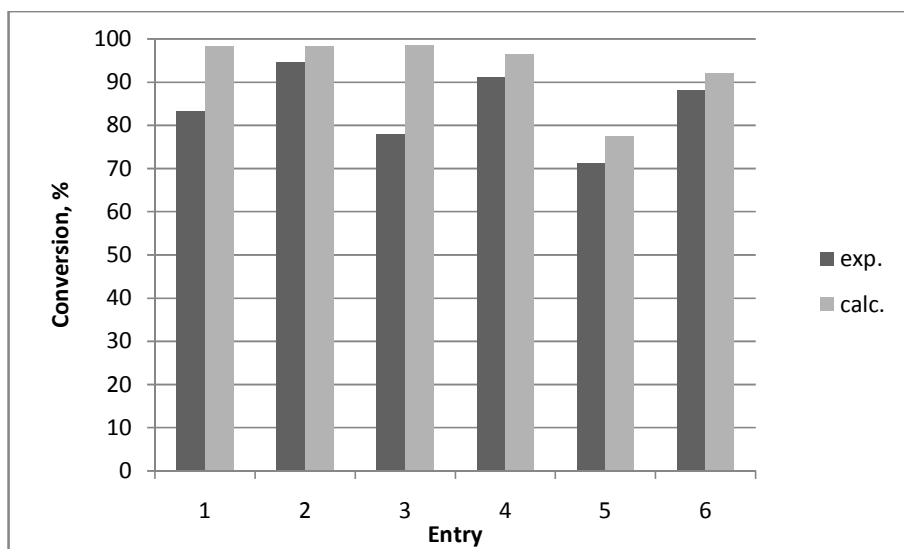


Figure 3: Comparison of the calculated and experimental reaction conversions for the esterification of 1-butanol with acetic acid at 80°C. (s. Tables 4a and 4b)

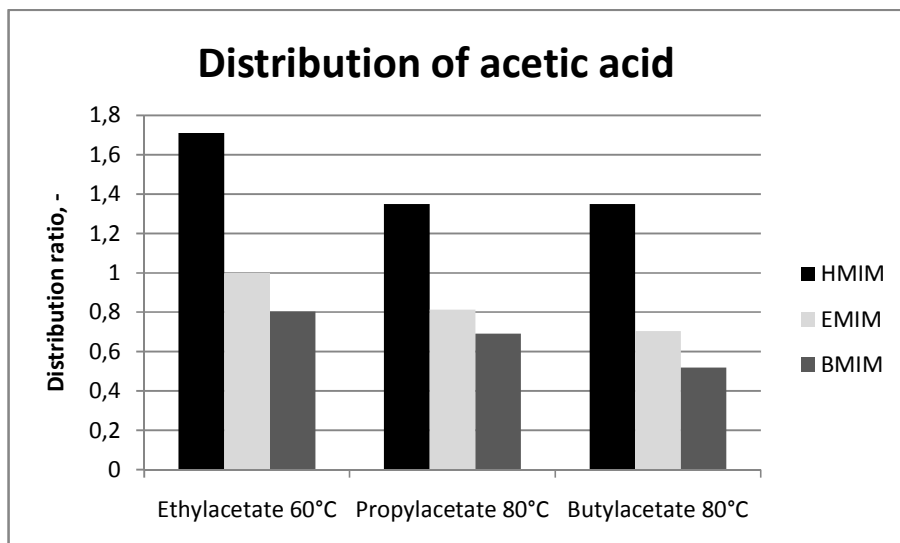


Figure 4: Distribution ratio $D = w^{OP}/w^{IL}$ for acetic acid. The data for esterification of ethanol with acetic acid in BMIM is at room temperature.

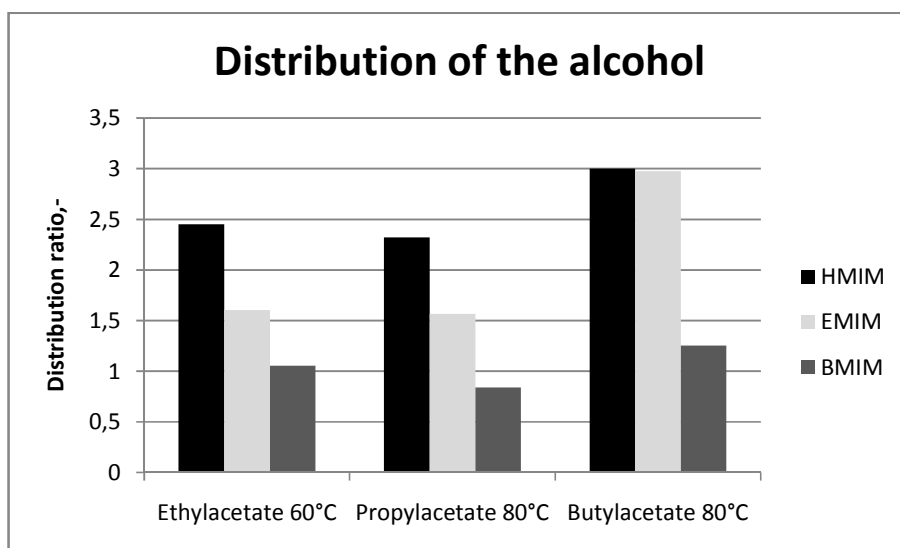


Figure 5: Distribution ratio $D = w^{OP}/w^{IL}$ for ethanol. The data for esterification of ethanol with acetic acid in BMIM is at room temperature.

Liste der Vorträge und Veröffentlichungen

Veröffentlichungen

- Naydenov,D.; Hasse,H.; Maurer,G.; Bart,H.-J.; Esterifications in Ionic Liquids with 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Cation and Hydrogen Sulfate Anion: Conversion and Phase Equilibrium; The Open Chemical Engineering Journal, 2009, 3, 17-26
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography; Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 54, 43-47
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion at 313.2 K; Journal of Chemical and Engineering Data, 2007, 52, 2375-2381
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Untersuchungen zur Reaktivextraktion mit ionischen Flüssigkeiten; Chemie Ingenieur Technik, 2008, 80(1-2), 137-143

Vorträge

- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Reaktivextraktion mit ionischen Flüssigkeiten; ProcessNet-FA PAT und FVT, 11-13.02.2007, Karlsruhe
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für Veresterungen; ProcessNet-Jahrestagung 2007, 16-18.10.2007, Aachen
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Reaktivextraktion mit sauren ionischen Fluiden; ProcessNet-FA Extraktion, 16-18.04.2008, Clausthal-Zellerfeld
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Reactive Extraction in Acidic Ionic Liquid Systems; ISEC 2008, 14.09-20.09.2008, Tucson, Arizona USA

Poster

- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Esterification in ionic liquids; 1st International Congress on Ionic Liquids, COIL 19-22.06.2005, Salzburg, Austria
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Extraktionsgleichgewichte bei Veresterungsreaktionen mit ionischen Flüssigkeiten; DECHEMA GVC-FA Extraktion, 22-24.05.2006, Würzburg
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Esterification with Ionic Liquids - Phase Equilibria; Green Solvents for Processes, 8-11.10.2006, Friedrichshafen
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Conceptual design of esterifications with ionic liquids; Green Solvents Progress in Science and Application, 28.9-1.10.2008, Friedrichshafen
- Naydenov,D.; Bart,H.-J.; Studie zur Veresterung bei der Reaktivextraktion mit ionischen Flüssigkeiten; ProcessNet Jahrestagung 2008, 7.10-9.10.2008, Karlsruhe

Betreute Diplom und Studienarbeiten

- Sánchez, Juan Bautista García; Influence of Temperature on Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Acetic Acid or 1-Butanol + 1-Butyl acetate + [EMIM][HSO₄], Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, 2009

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Deyan Naydenov
Geburtsdatum:
Geburtsort:
Staatsangehörigkeit:

Schulbildung:

Studium:

1997-2002	Universität „Prof. Dr. Asen Zlatarov“-Burgas, Bulgarien Fachrichtung: „Verfahrenstechnik/Chemieingenieurwesen“ Bachelorarbeit: „Modellieren der Bildung von Nanoteilchen aus CaCO ₃ in Mikroemulsion Wasser/Öl“
2002-2003	Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg Fachrichtung: „Verfahrenstechnik“ Diplomarbeit: „Analyse des dynamischen Verhaltens von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen“
2004-2009	Promotion an der TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik;
05.2009-12. 2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermodynamik, TU Kaiserslautern.