

Abschlussbericht an die Max-Buchner-Forschungstiftung (FKZ: 2771)
Messung der Gleichgewichtslage und der Kinetik ausgewählter
Veretherungsreaktionen und Überprüfung der Vorhersagbarkeit der
Lösungsmittelleffekte mit Hilfe thermodynamischer Modelle

Prof. Dr. J. Gmehling

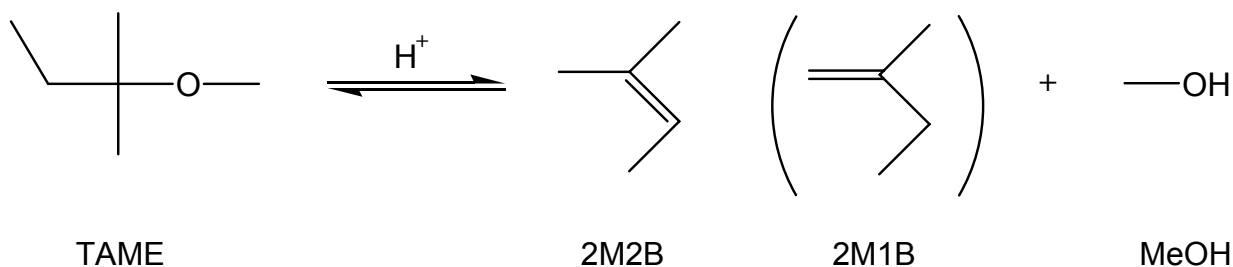
Universität Oldenburg, Institut für Reine und Angewandte Chemie,
Technische Chemie, D-26111 Oldenburg

Abstract

Es wurde die reversibel verlaufende und heterogen katalysierte Veretherungsreaktion von Isoamylen mit Methanol zum *tert*-Amyl-methyl-ether (TAME) untersucht. Die Reaktion wurde in Gegenwart unterschiedlicher Lösungsmittel (n-Pentan, THF und Benzol) durchgeführt. Dabei sollte der Lösungsmiteinfluss auf den Gleichgewichtsumsatz und die Kinetik der Reaktion mit Hilfe thermodynamischer Modelle vorhergesagt werden.

Darstellung von TAME

Die Darstellung von *tert*-Amyl-methyl-ether (TAME) ist eine reversibel verlaufende Reaktion von Isoamylen und Methanol (MeOH), die in der flüssigen Phase durchgeführt wird. Die Reaktion erfolgt dabei säurekatalysiert mit Amberlyst 36 als Katalysator. Hierbei handelt es sich um ein makroporöses Ionenaustauscherharz mit Sulfonsäuregruppen, die katalytisch aktiv sind. Da es zwei reaktive Isoamylen gibt (2-Methyl-1-buten (2M1B) und 2-Methyl-2-buten (2M2B)), treten auch simultan zwei reversibel verlaufende Veretherungsreaktionen auf. Allerdings tritt bei der Spaltung von TAME fast ausschließlich 2M2B auf. 2M1B liegt nur zu einem geringen Prozentsatz vor.



Reaktionsdurchführung

In der Abb. 1 ist schematisch der Aufbau des Autoklaven (BüchiGlasUster; Modell 0618) dargestellt, in dem sowohl die Spaltung, als auch die Synthese von TAME durchgeführt worden ist.

Im Folgenden soll das Messprinzip kurz erläutert werden. Nachdem die Edukte und der zuvor getrocknete Katalysator in den Autoklaven eindosiert worden sind, wird ein Arbeitsdruck von etwa 10 bar mit Hilfe von Argon in der Apparatur eingestellt. Dadurch wird die Probenahme am unteren Ende des Autoklaven erleichtert. Nachdem das Rührwerk auf die gewünschte Geschwindigkeit eingestellt worden ist, kann die Probenahme erfolgen, wobei die Probenentnahmevorrichtung auf 263,15 K gekühlt wird, um Verdampfungsverluste der Reaktionsmischung zu vermeiden. Darüber hinaus ist eine Metallfritte im Inneren des Autoklaven installiert, um den Austrag des Katalysators während der Probenahme zu vermeiden. Im Anschluss daran werden die Proben gaschromatografisch analysiert. Der Aufbau und die Durchführung wurden bereits detailliert von Liebert et al. [1] beschrieben.

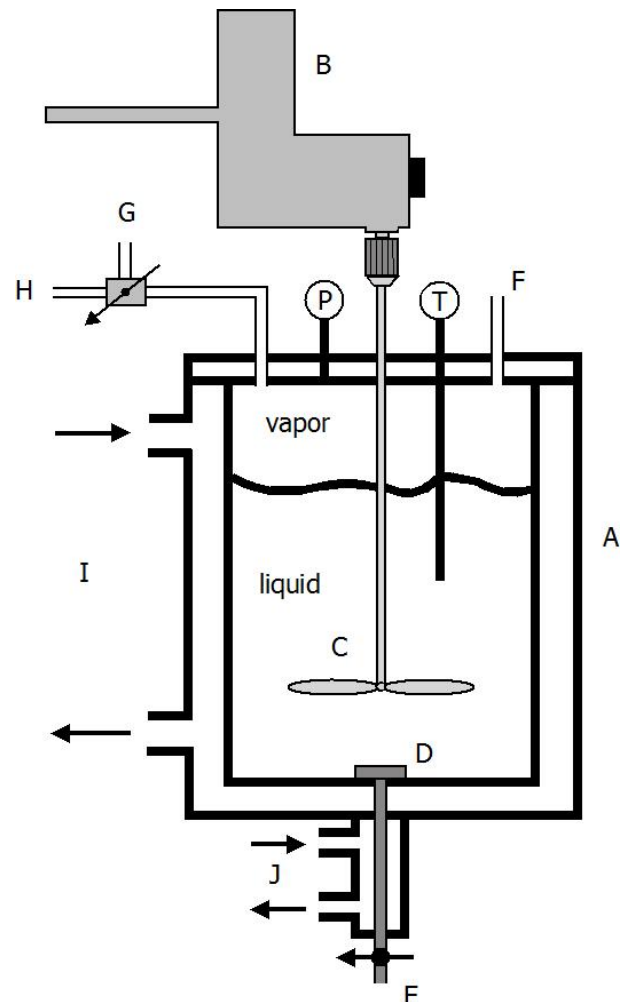


Abb.1: Schema des Autoklaven mit Probenentnahmevorrichtung: (A) Autoklav; (B) Motor; (C) Rührwerk; (D) Metallfritte; (E) Probenentnahmevorrichtung; (F) Feed; (G) Argon; (H) Vakuumpumpe; (I) Thermostat; (J) Kryostat.

Standardreaktionsenthalpie (ΔH_R^0) und Gibbssche Standardreaktionsenthalpie (ΔG_R^0)

Die Größen ΔH_R^0 und ΔG_R^0 können experimentell bestimmt werden. Dazu wird die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_a benötigt. Im Folgenden ist K_a für die TAME-Synthese in Gegenwart von 2M2B definiert. Die Definition von K_a für die Reaktion mit 2M1B verläuft analog.

$$K_a = K_x \cdot K_\gamma = \frac{X_{TAME}}{X_{2M2B} \cdot X_{MeOH}} \cdot \frac{\gamma_{TAME}}{\gamma_{2M2B} \cdot \gamma_{MeOH}} \quad (Gl.1)$$

Die Molenbrüche sind dabei experimentell zugänglich und geben die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gleichgewicht an. Die benötigten Aktivitätskoeffizienten γ_i wurden mit der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) [2] bzw. mit dem Wilson-Modell [3] vorhergesagt. Durch Integration der van't Hoff-Gleichung erhält man folgenden Ausdruck

$$\ln K_a = \frac{\Delta H_{R,L}^0 - \Delta G_{R,L}^0}{RT_0} - \frac{\Delta H_{R,L}^0}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (Gl.2)$$

mit $T_0 = 298,15$ K und $R =$ allgemeine Gaskonstante.

Durch eine grafische Auftragung von $\ln K_a$ gegen $1/T$ kann direkt aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt $\Delta H_{R,L}^0$ und $\Delta G_{R,L}^0$ in der flüssigen Phase ermittelt werden. Die dazu verwendeten experimentellen Daten in Abb.2 und 3 sind alle auf die Synthese der Veretherungsreaktion bezogen und beinhalten alle Messungen. Dazu gehören die Reaktionen bei denen n-Pentan, THF und Benzol als Lösungsmittel eingesetzt wurde, aber auch die Reaktionen ohne Lösungsmiteleinfluss. Es werden die beiden Hauptreaktionen (2M1B und 2M2B) und die Isomerisierung von 2M1B und 2M2B berücksichtigt.

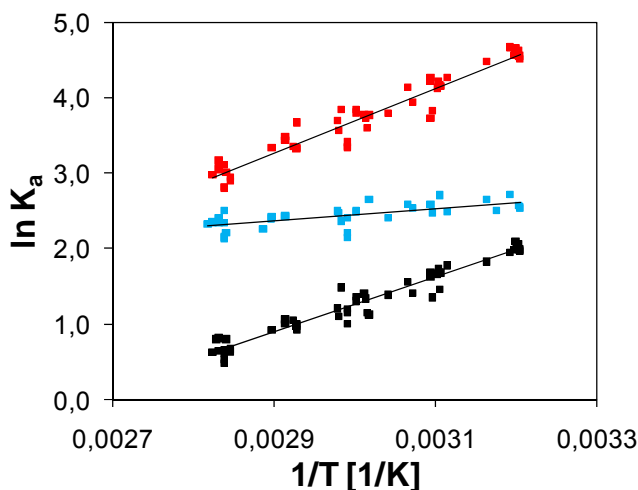


Abb.2:
Gleichgewichtskonstante K_a für die Reaktion mit 2M1B (■), 2M2B (■) und die Isomerisierung (■). γ -Bestimmung mit mod. UNIFAC (Do).

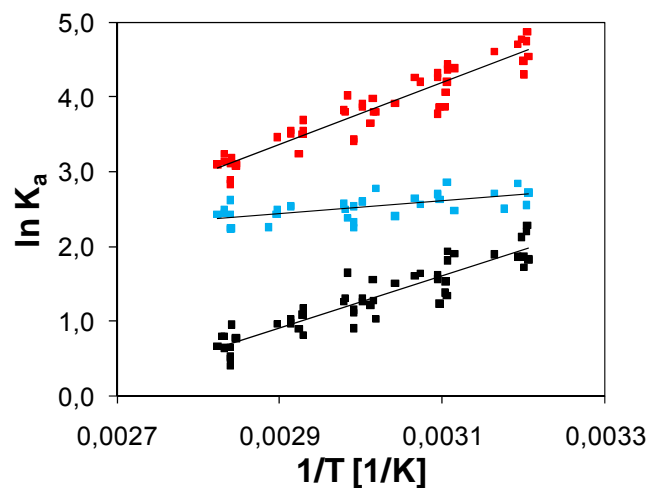


Abb.3:
Gleichgewichtskonstante K_a für die Reaktion mit 2M1B (■), 2M2B (■) und die Isomerisierung (■). γ -Bestimmung mit Wilson.

In Tab.1 werden die exp. Ergebnisse mit berechneten Werten aus tabellierten thermodynamischen Standardgrößen verglichen.

Reaktion	$\Delta H_{R,exp,W}^0$	$\Delta H_{R,exp,U}^0$	$\Delta H_{R,ber}^0$ [1]	$\Delta G_{R,exp,W}^0$	$\Delta G_{R,exp,U}^0$	$\Delta G_{R,ber}^0$ [1]
mit 2M1B	-34,47	-35,83	-32,98	-13,00	-12,94	-11,84
mit 2M2B	-28,81	-30,27	-25,74	-6,16	-6,31	-5,23
Isomerisierung	-7,25	-6,58	-7,24	-7,03	-6,76	-6,61

Tab.1: Experimentelle und berechnete ΔH_R^0 - und ΔG_R^0 - Werte [kJ/mol] in der flüssigen Phase.
W – Wilson; U – mod. UNIFAC (Do).

Es wird ersichtlich, dass die Synthese von TAME exotherm verläuft und dass das Gleichgewicht auf Seiten des Produktes (TAME) liegt.

Kinetik

In den Abb.4 bis 10 sind die experimentell ermittelten Werte der heterogen katalysierten TAME-Spaltung bzw. -Synthese mit Lösungsmiteleinfluss dargestellt. Es werden dabei die Molenbrüche der Komponenten gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Sobald die Hin- und die Rückreaktion gleich schnell verlaufen ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Die Molenbrüche der beteiligten Komponenten ändern sich dann nicht mehr.

Zur Beschreibung der Kinetik werden eine ideale und eine reale Anpassung an die experimentellen Werte durchgeführt. Zu diesem Zweck wird ein mod. Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem nur die polareren Komponenten auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren, in der in Excel programmierten Anpassungsroutine berücksichtigt. Der Mechanismus wurde im Detail von Rihko et al. [4] beschrieben.

Aufgrund des stark realen Verhaltens des betrachteten Systems werden im reaktionskinetischen Ansatz Aktivitäten a_i anstelle von Konzentrationen c_i eingesetzt.

Im realen Fall werden dazu Aktivitätskoeffizienten γ_i benötigt, die mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) [2] vorhergesagt werden (—). Im idealen Fall werden nur die Molenbrüche der Komponenten verwendet (– –).

In fast allen Fällen wird der kinetische Verlauf durch das reale Modell etwas besser beschrieben als durch das ideale. Die Gleichgewichtslage kann ebenfalls sehr gut wiedergegeben werden.

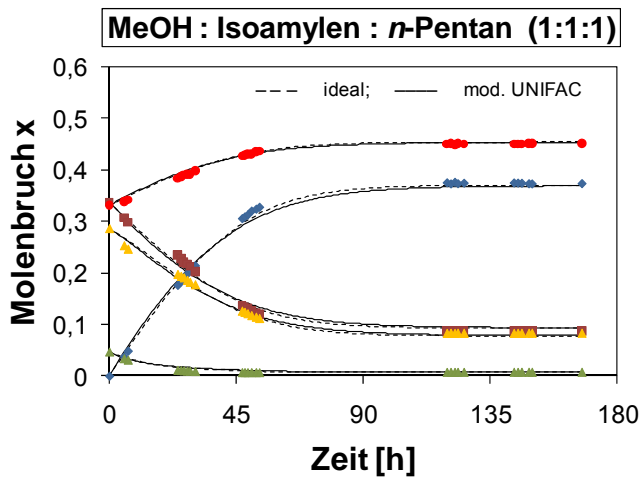


Abb.4:
TAME-Synthese bei 312,15 K und 10,3 g
Katalysator: (●) *n*-Pentan; (◆) TAME; (■) MeOH;
(▲) 2M2B; (▲) 2M1B.

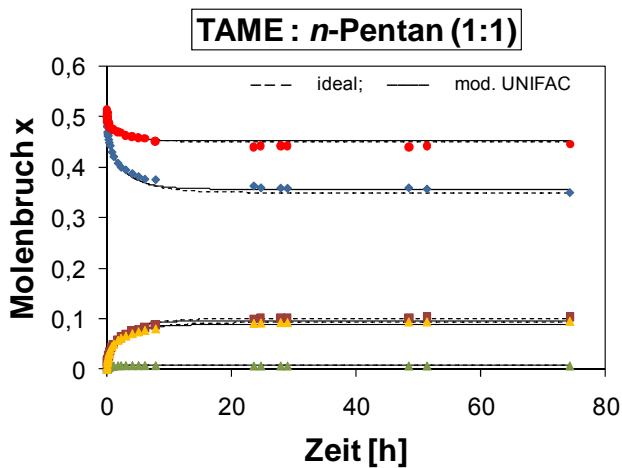


Abb.5:
TAME-Spaltung bei 315,95 K und 10,8 g
Katalysator: (●) *n*-Pentan; (◆) TAME; (■) MeOH;
(▲) 2M2B; (▲) 2M1B.

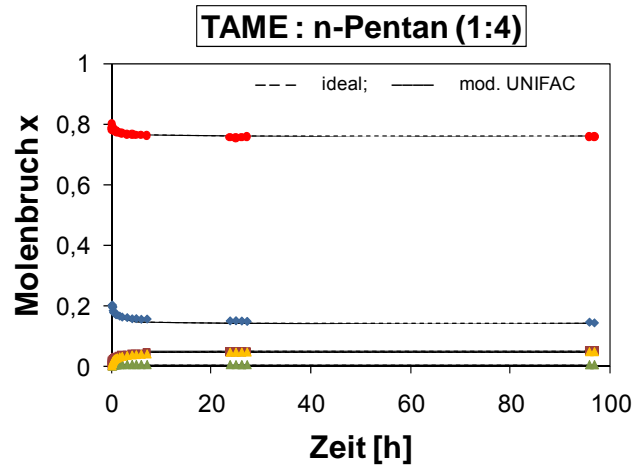


Abb.6:
TAME-Spaltung bei 315,65 K und 10,7 g
Katalysator: (●) *n*-Pentan; (◆) TAME; (■) MeOH;
(▲) 2M2B; (▲) 2M1B.

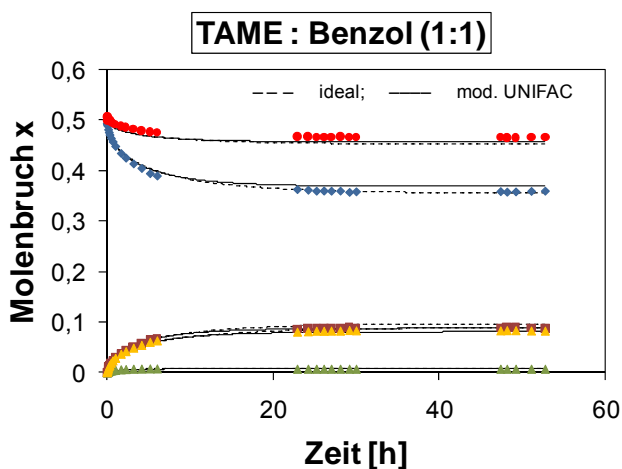


Abb.7:
TAME-Spaltung bei 312,71 K und 10,4 g
Katalysator: (●) Benzol; (◆) TAME; (■) MeOH; (▲)
2M2B; (▲) 2M1B.

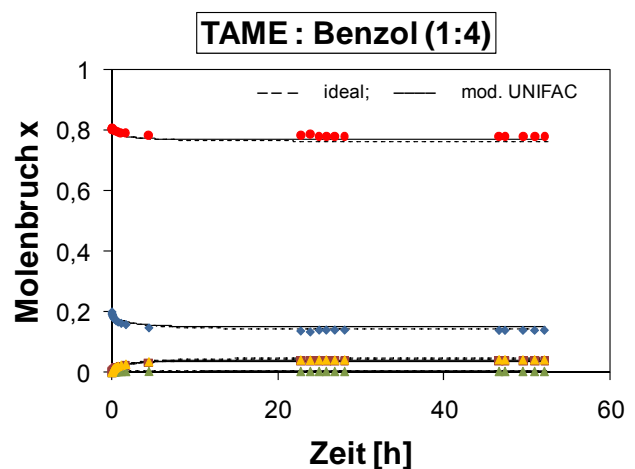


Abb.8:
TAME-Spaltung bei 312,07 K und 10,4 g
Katalysator: (●) Benzol; (◆) TAME; (■) MeOH; (▲)
2M2B; (▲) 2M1B.

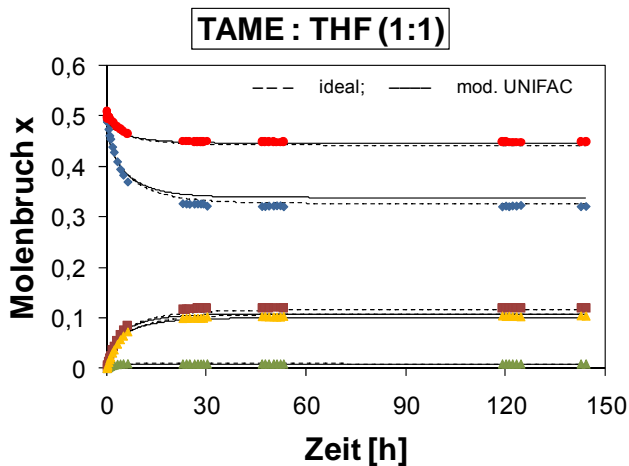


Abb.9:
TAME-Spaltung bei 312,54 K und 11,8 g
Katalysator: (●) THF; (◆) TAME; (■) MeOH; (▲) 2M2B; (▲) 2M1B.

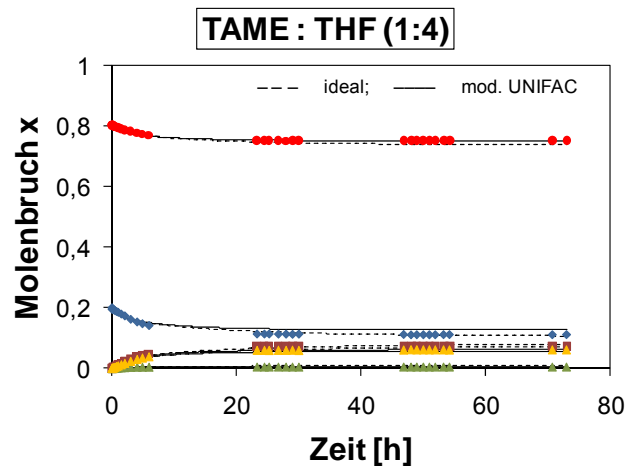


Abb.10:
TAME-Spaltung bei 312,40 K und 10,6 g
Katalysator: (●) THF; (◆) TAME; (■) MeOH; (▲) 2M2B; (▲) 2M1B.

Gleichgewichtsumsatz

Der Gleichgewichtsumsatz der TAME-Reaktion, bezogen auf die Schlüsselkomponente MeOH, kann direkt aus den Anfangsmolmengen der beteiligten Komponenten und dem Molenbruch von MeOH im Gleichgewicht ermittelt werden. Der Gleichgewichtsumsatz X_i ist dann wie folgt definiert:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,e}}{n_{i,0}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Dabei ist $n_{i,0}$ die Anfangsmolmenge von Komponente i und $n_{i,e}$ die Molmenge von Komponente i im chemischen Gleichgewicht.

Die experimentell ermittelten Umsätze werden alle auf die Synthese von TAME bezogen um diese untereinander besser vergleichen zu können (Abb.11 bis 13). Bei der idealen und realen Vorhersage werden tabellierte thermodynamische Standardgrößen bei 298,15 K im idealen Gaszustand ($\Delta H_B^0; \Delta G_B^0$), sowie Sättigungsdampfdrücke P_i^S benötigt. Wird die Realität hinzugezogen sind Aktivitätskoeffizienten γ_i erforderlich, die mit mod. UNIFAC (Do) [2] oder Wilson [3] bestimmt werden können.

Aus den Abb.11 bis 13 wird ersichtlich, dass, aufgrund der starken Nichtidealität des Systems, immer der reale Einfluss berücksichtigt werden muss um die experimentellen Gleichgewichtsumsätze richtig beschreiben zu können. Die verschiedenen Lösungsmittel haben einen starken und unterschiedlichen Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten von Methanol. Je größer der Aktivitätskoeffizient γ_{MeOH} wird, desto mehr TAME ist im

Gleichgewicht vorhanden. Das wird anhand von Gl.1 ersichtlich, da mit größer werdendem Aktivitätskoeffizienten γ_{MeOH} das K_y kleiner wird. Daraus resultierend muss das K_x steigen, da das K_a konstant bleiben muss.

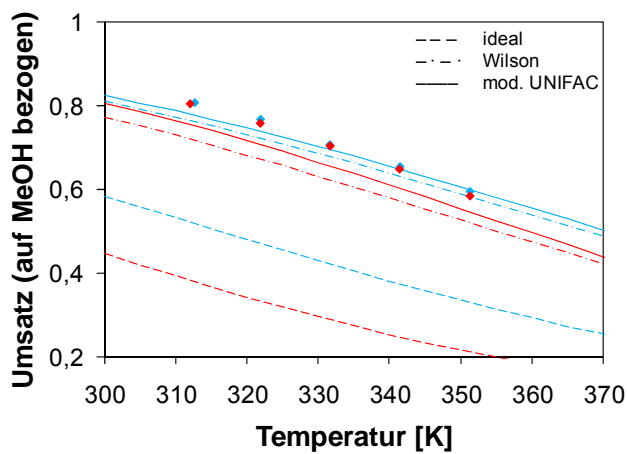


Abb.11:
Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von Benzol (TAME : Benzol (1:1) bzw. (1:4)).

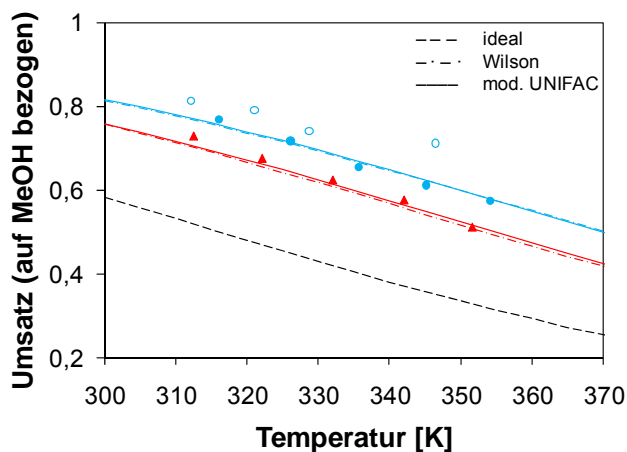


Abb.12:
Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von *n*-Pentan bzw. THF (TAME : Lösungsmittel (1:1)); (o) Synthese von TAME (1:1).

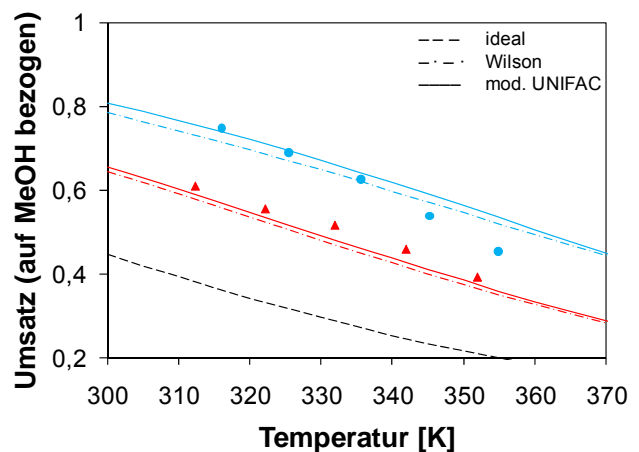


Abb.13:
Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von *n*-Pentan bzw. THF (TAME : Lösungsmittel (1:4)).

In Abb.11 bspw. sollte der Gleichgewichtsumsatz bei erhöhter Lösungsmittelzugabe (1:4) steigen, da das γ_{MeOH} größer wird. Allerdings wirkt das Prinzip von Le-Chatelier, aufgrund der bei Lösungsmittelzugabe auftretenden höheren Verdünnung, dem entgegen.

Anhand der Abb.11 bis 13 wird deutlich, dass die Vorhersage der experimentellen Ergebnisse nur erfolgen kann wenn die Realität, also die Verwendung von Aktivitäten, berücksichtigt wird. Dabei zeigt sich, dass sowohl das mod. UNIFAC (Do)-Modell [2] als auch das Wilson-Modell [3] die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze gut beschreiben kann. Eine ideale Vorhersage vermag das nicht.

Literatur

- [1] Liebert V., Hector T., Gmehling J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 4412.
- [2] Weidlich U., Gmehling J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1372.
- [3] Wilson G.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127.
- [4] Rihko L.K.; Krause A.O.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1172.