

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Integrierte Reaktions- und Trennprozesse erwecken in den letzten Jahren, obwohl sie als solche nicht neu sind, immer stärkeres akademisches wie auch industrielles Interesse [1]. Sie kombinieren eine chemische Reaktion mit einer physikalischen Trennung. Dadurch lassen sich vielfach Investitionskosten minimieren, darüber hinaus aber auch reaktions- und trenntechnische Vorteile erzielen, wie beispielsweise die Unterdrückung von Nebenreaktionen. Aufgrund der Koppelung zweier Funktionen in einer Unit-Operation ist die Auslegung solcher Prozesse wesentlich aufwändiger als bei den einzelnen Prozessen. Ein Großteil der Erzeugnisse der chemischen Industrie durchläuft während seiner Produktion mindestens einen katalytischen Schritt. Dies zeigt die enorme Bedeutung, die den katalytischen Verfahren zukommt. Hierbei ist bemerkenswert, dass über 80% der katalytischen Verfahrensschritte mittels heterogener Katalyse durchgeführt werden, obwohl homogenkatalytische Verfahren einige signifikante Vorteile, wie hohe Selektivitäten und milde Reaktionsbedingungen, bieten. Als Grund hierfür kann die oftmals problematische Abtrennung des häufig teureren Metallkatalysators vom Produkt genannt werden. Neuere Konzepte gehen unter anderem dahin, den homogenen Katalysator in einer zweiten Phase zu heterogenisieren. Ein Beispiel hierfür ist die flüssig-flüssig Zweiphasentechnik, bei der der Katalysator in einer anderen Phase gelöst ist als das Produkt, zumeist in einer polaren oder wässrigen Phase [2]. Hierbei handelt es sich um die Kombination einer Reaktion mit einer Extraktion und gehört somit zu den integrierten Reaktions- und Trennverfahren.

Ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung der flüssig-flüssig Zweiphasentechnik auf ein homogen katalysiertes Reaktionssystem ist die Telomerisation von Butadien mit Ethylenglykol im wässrigen Zweiphasensystem, die von Urschey [3] intensiv im Labormaßstab untersucht worden ist. Hierbei handelt es sich um eine Dimerisierung von Butadien unter gleichzeitiger Anlagerung von Ethylenglykol die zu chemisch interessanten Etheralkoholen führt. Für diese Stoffe ist ein weites Spektrum an Folgechemie möglich, beispielsweise die Synthese von Weichmachern oder die Produktion von Tensiden.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Sowohl Butadien als auch Ethylenglykol basieren auf fossilen Rohstoffen. Ein weiteres innovatives Feld, in welchem ein zunehmendes Interesse zu erkennen ist, ist die Nutzung nachwachsender Rohstoffe für die Erzeugung von chemischen Produkten [4, 5]. Hierbei sind besonders solche Rohstoffe interessant, die als Koppelprodukte bei der Umsetzung von nachwachsenden Rohstoffen anfallen [6]. Hier sei vor allem das Glycerin genannt, das bei der Produktion von Biodiesel als Koppelprodukt anfällt und aufgrund seiner Alkoholgruppen ein großes Potential für chemische Synthesen bietet. Mit Glycerin als Edukt, das sich aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit zum Ethylenglykol gut für diese Reaktion eignet, können ebenfalls für weitere Synthesen interessante Produkte hergestellt werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, das von Urschey untersuchte zweiphasige Reaktionssystem hinsichtlich seiner Durchführbarkeit als Reaktivextraktion im Labor- und Technikumsmaßstab zu untersuchen und zu optimieren. Mit den hierbei gewonnenen Ergebnissen soll ein reaktiver Extraktionsprozess entwickelt und im Miniplantmaßstab realisiert werden. Die vorliegende Arbeit entstand während der Bearbeitung des Teilprojektes 6 *”Reaktive Extraktion”* der DFG-geförderten Forschergruppe *”Integrierte Reaktions- und Trennoperationen”*.

Die aus den durchgeführten Experimenten gewonnenen Erkenntnisse sollen, zusammen mit weiteren Teilprojekten der DFG-Forschergruppe, dazu beitragen, das Verständnis integrierter Reaktion- und Trennoperationen zu vertiefen. Darüber hinaus ist die Untersuchung der Eignung nachwachsender Rohstoffe für den vorliegenden Prozess vorgesehen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Rohstoffe in der industriellen Chemie

Rohstoffe für die Produktion in der chemischen Industrie lassen sich nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Nahe liegende Einteilungen sind diejenigen nach physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel nach Aggregatzustand oder die Einteilung in organische und anorganische Stoffe. Eine Klassifizierung, die vor dem Hintergrund begrenzter Lagerstätten und Umweltaspekten zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die Einteilung organischer Rohstoffe nach ihrer Quelle. Hier unterscheidet man fossile und nachwachsende Rohstoffe.

2.1.1 Fossile Rohstoffe

Unter fossilen Rohstoffen fasst man diejenigen organischen Rohstoffe zusammen, die sich über lange Zeiträume aus abgestorbenen Tier- und Pflanzenteilen gebildet haben. Zu nennen sind hier vor allem Kohle, Erdöl und Erdgas [4].

Erdöl hat sich über Millionen von Jahren aus Meeresorganismen gebildet, die auf den Meeresgrund abgesunken sind und dort aufgrund der geringen Sauerstoffkonzentration nicht oxidativ abgebaut werden konnten. Sie wurden dort durch Bakterien zu Erdöl umgewandelt. Durch physikalische und geologische Prozesse haben sich die heute vorgefundenen Lagerstätten gebildet. Die Zusammensetzung des Erdöls variiert je nach Lagerstätte. Den Hauptteil des Erdöls machen die Kohlenwasserstoffe aus, insbesondere sind hier als Verbindungsklassen die nichtzyklischen und zyklischen Alkane sowie die Aromaten zu nennen. Darüber hinaus findet man auch organische Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen sowie Spuren von Salzen und Metallen.

Die Bildung der **Kohle** setzte vor etwa 400 Millionen Jahren ein. Ihr Ursprung liegt in großen Waldmooren, in denen abgestorbenen Pflanzen unter den Wasserspiegel absanken und anaerob zu Torf umgewandelt wurden. Ein weiteres Absinken der Torfschichten

hatte zur Folge, dass durch Temperatur und Druck ein Inkohlungsprozess begann, der über Weich- und Hartbraunkohle zur Steinkohle führte. Die heute gefundene Braunkohle ist mit etwa 50 Millionen Jahren erst wesentlich später entstanden. Kohle besteht aus verschiedenen hochmolekularen, vorwiegend aromatischen, Kohlenstoffverbindungen. Es finden sich jedoch auch lineare Alkylreste sowie Schwefel- und Sauerstoffverbindungen. Der in der Kohle enthaltene Stickstoff ist meist in den aromatischen Verbindungen gebunden. Alken- und Alkinstrukturen sind nicht vertreten [4].

Das **Erdgas** wird häufig im lokalen Zusammenhang mit Erdölvorkommen gefunden. Stark methanhaltige Vorkommen befinden sich aber auch in der Nähe von Kohlelagerstätten. Diese Erdgasvorkommen wurden vermutlich beim Inkohlungsprozess gebildet. Die Zusammensetzung des Erdgases variiert stark: Hauptbestandteil ist das Methan, gefolgt von höheren Kohlenwasserstoffen. Weiterhin findet man Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid sowie verschiedene Inertgase wie Stickstoff und Helium. In manchen Erdgasen kann der Schwefelwasserstoffanteil bis zu 25% ausmachen.

2.1.1.1 Butadien

Das Hauptedukt für den in der vorliegenden Arbeit entwickelten Prozess ist das 1,3-Butadien (Im Folgenden kurz: Butadien).

Das industriell genutzte Butadien hat Erdöl als Rohstoffbasis. Das destillativ aus dem Erdöl gewonnene Naphtha wird in der petrochemischen Raffinerie einem Steamcracker zugeführt. Nach der Aufarbeitung und Trennung der Crackgase bildet das Butadien etwa 50% des C₄-Schnitts [4]. Hieraus wird es durch Extraktivrektifikation gewonnen. Im Jahr 2000 lag die weltweite Produktion bei 10·10⁶ Tonnen [7].

Butadien ist eine schwach süßlich riechende Substanz, die bei Raumtemperatur als farbloses Gas vorliegt. Bei $p = 1013 \text{ hPa}$ beträgt der Siedepunkt $T_S = -4,5^\circ\text{C}$. Es ist hochentzündlich und bildet mit Luft explosionsfähige Gemische [8]. Nach den Technischen Regeln für Gefahrstoffe 905 (TRGS 905) [9] wird Butadien als krebserzeugend der Kategorie K2 (*Stoffe, die als krebserzeugend für den Menschen angesehen werden sollten*) zugeordnet. Bei nicht ausreichender Stabilisierung des Butadiens können sich in Gegenwart von Luftsauerstoff instabile Peroxide bilden, die sich bei Erwärmung spontan zersetzen. Die beiden vorgenannten Punkte bedingen eine besondere Aufmerksamkeit bei der Konzeption technischer Anlagen. Darüber hinaus neigt Butadien dazu, bei Erwärmung exotherm zu polymerisieren. Die gebildeten Polymere weisen gefährliche Eigenschaften wie Selbstentzündlichkeit an der Luft auf.

Als einfachstes Dien mit konjugierten Doppelbindungen kann es vielseitig chemisch zu anderen Produkten umgesetzt werden. Aufgrund seiner Reaktivität ist es einer der am meisten verwendeten C₄-Bausteinen. Das breite Spektrum an Folgeprodukten wird meist durch Polymerisation, Copolymerisation, lineare und zyklische Oligomerisation sowie Addition an den beiden Doppelbindungen hergestellt. Der größte Teil des Butadiens wird zu Polymeren umgesetzt.

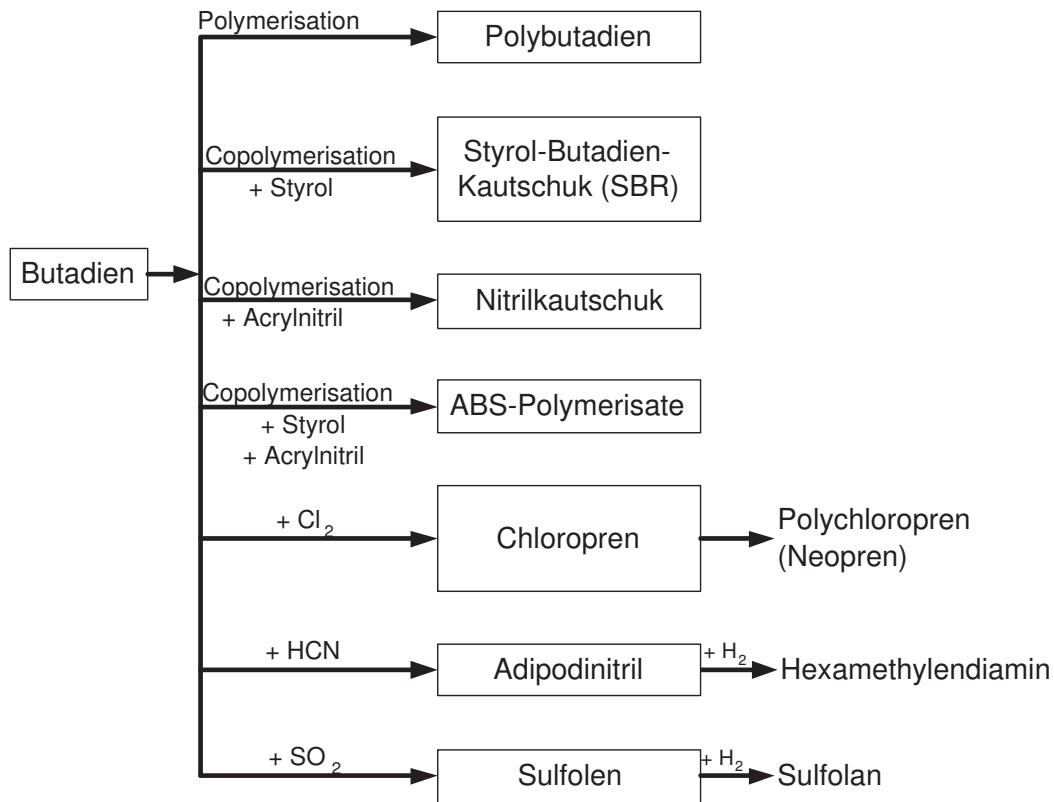


Abbildung 2.1: Verwendung des Butadiens [4]

Neben den eigentlichen Polybutadienen (Butadien-Kautschuk), die in verschiedenen Formen hergestellt werden, wird Butadien häufig mit Styrol sowie Acrylnitril zu Copolymeren umgesetzt. Bei den reinen Butadienpolymeren erhält man sowohl hochkristalline Kunststoffe wie isotaktisches 1,2-Polybutadien und trans-1,4-Polybutadien als auch cis-1,4-Polybutadien, die als Elastomere Verwendung finden. Bei den Copolymeren stellt man vorwiegend Styrol-Butadien-Copolymere, Nitril-Butadien-Copolymere (Nitrilkautschuk), sowie das Terpolymer ABS aus Acrylnitril, Butadien und Styrol her. Außerdem

dient Butadien als Ausgangsstoff zur Herstellung von Polychloropren (Neopren). Das zur Polychloroprenherstellung benötigte Chloropren wird durch Chlorierung des Butadiens mit anschließender Isomerisierung und Dehydrochlorierung hergestellt. Als nichtpolymere Folgeprodukte seien noch Adipodinitril, Tetrahydrofuran sowie Styrol und Sulfolan genannt.

2.1.1.2 Ethylenglykol

Das zweite Edukt der in dieser Arbeit betrachteten Reaktion ist das Ethylenglykol (1,2-Ethandiol). Ethylenglykol ist eine klare, leicht süßliche schmeckende, bei Raumtemperatur flüssige Substanz. Aufgrund seiner beiden Alkoholgruppen ist es in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar. Ethylenglykol ist reizend und wirkt in höheren Dosen toxisch. Es ist Hauptfolgeprodukt des Ethylenoxids [4], welches seinerseits durch katalytische Direktoxidation aus Ethen hergestellt wird. Das Ethylenglykol wird durch Umsetzung des Ethylenoxids mit Wasser hergestellt. Der Prozess kann entweder sauer oder basisch katalysiert oder alternativ unkatalysiert bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Als der einfachste zweiwertige Alkohol wird es in der Hauptsache als Gefrierschutz in Motoren und Kälteanlagen verwendet. Eine andere Anwendung ist die Nutzung als Monomer bei der Synthese von Polyestern. Hier sei insbesondere die Polymerisation von Ethylenglykol mit Terephthalsäure zu Polyethylenterephthalat (PET) genannt.

2.1.2 Nachwachsende Rohstoffe

Unter nachwachsenden Rohstoffen versteht man Stoffe aus der Biomasse lebender Organismen die einer industriellen Nutzung zugeführt werden [6]. Hierbei bezieht man sich vornehmlich auf Stoffe die aus Pflanzen gewonnen werden, aber auch tierische Produkte werden als nachwachsende Rohstoffe angesehen. Historisch gesehen werden nachwachsende Rohstoffe schon lange in der verarbeitenden Industrie, beispielsweise der Textilindustrie, genutzt. Hierbei spricht man jedoch weniger von nachwachsenden, als von natürlichen Rohstoffen. Der Begriff der nachwachsenden Rohstoffe wird vor allem bei der Substitution oder Ergänzung von Verfahren genutzt, die auf Basis fossiler Rohstoffe betrieben werden, beispielsweise der Nutzung als Automobil-Kraftstoffe.