

Kontinuierliche Isobutan/2-Buten Alkylierung in einem Tropfensäulenreaktor unter Verwendung von aciden ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren

**Von der Fakultät für Angewandte Naturwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Stephan Josef Aschauer
aus
Bad Brückenau

Referent: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Koreferent: Prof. Dr. Peter Wasserscheid
Tag der mündlichen Prüfung: 30/07/2012

Lehrstuhl *Chemische Verfahrenstechnik*
Universität Bayreuth
(2012)

Teile dieser Dissertation wurden bereits veröffentlicht

Beiträge in Fachzeitschriften

- Stephan Josef Aschauer, Andreas Jess: Verbesserung der Reaktionstechnik der homogenen Zweiphasen-Katalyse am Beispiel der Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten. *Chemie Ingenieur Technik* 81 (2009), S. 1041. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.200950236.
- Stephan Josef Aschauer, S. Fritschi, Andreas Jess: Kontinuierliche Isobutan/Buten-Alkylierung in einem Tropfensäulenreaktor mit ionischen Flüssigkeiten als azide Katalysatoren. *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010), S. 1353–1354. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201050567.
- Stephan Josef Aschauer, Lisa Schilder, Wolfgang Korth, S. Fritschi, Andreas Jess: Liquid-phase Isobutane / Butene-alkylation using promoted Lewis-acidic IL-catalysts. *Catalysis Letters* 141 (2011), S. 1405–1419. ISSN: 1011-372X. DOI: 10.1007/s10562-011-0675-2.

Tagungsbeiträge

- Stephan Josef Aschauer, Andreas Jess: Alkylation of light olefins by using ionic liquids as catalyst. *Preprints of the DGMK Conference Production and Use of Light Olefins*. Hrsg. von Stefan Ernst. Bd. 1. Hamburg: DGMK, 2009, S. 233–238. ISBN: 3936418934.
- Stephan Josef Aschauer, Andreas Jess: Verbesserung der Reaktionstechnik der homogenen Zweiphasenkatalyse am Beispiel der Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten (Vortrag). *ProcessNet-Jahrestagung*. Mannheim, 10.09.2009.
- Stephan Josef Aschauer, Susanne Fritschi, Andreas Jess: Kontinuierliche Isobutan/Buten Alkylierung In einem Tropfensäulenreaktor (Poster). *ProcessNet-Jahrestagung*. Aachen, 21.09.2010 - 23.09.2010.
- Stephan Josef Aschauer, Andreas Jess, Sebastian Willmes, Peter Wasserscheid, Marco Haumann: Einsatz der Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Technologie bei der Isobutan/Buten-Alkylierung im Festbettreaktor (Poster). *Jahrestreffen Reaktionstechnik*. Würzburg, 10.05.2010 - 12.05.2010.
- Stephan Josef Aschauer, Sebastian Seidl, Andreas Jess: Einsatz eines Tropfensäulenreaktors bei der Alkylierung von Isobutan und 2-Buten in der flüssigen Phase (Poster). *Jahrestreffen Reaktionstechnik*. Würzburg, 10.05.2010 - 12.05.2010.
- Stephan Josef Aschauer, Andreas Jess: Influence of Mass Transport towards Deactivation in Tert-butyl-source Driven Isobutane/2-Butene Alkylation. *Preprints of the DGMK Conference Catalysis - Inovative Applications in Petrochemistry and Refining*. Hrsg. von Stefan Ernst, Ulrich Balfanz, Andreas Jess, Johannes A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna, F. Ness, E. Santacesaria. Bd. 1. Hamburg: DGMK, 2011, S. 141–146. ISBN: 9783941721173.
- Stephan Josef Aschauer, Susanne Fritschi, Wolfgang Korth, Andreas Jess: Continuous Brønsted acid free Isobutane/2-Butene Alkylation in a droplet-reactor using Lewis acidic ionic liquids promoted with tert-butyl-halides as catalysts (Poster). *8th European Congress of Chemical Engineering*. Berlin, 25.09.2011 - 29.09.2011.

Stephan Josef Aschauer, Susanne Fritschi, Lisa Schilder, Wolfgang Korth, Andreas Jess: Alkylierung von Isobutan mit 2-Buten mit aciden Ionischen Flüssigkeiten und tert-Butylhalogeniden als effektive Promotoren (Vortrag). *Jahrestreffen Reaktionstechnik*. Weimar, 18.03.2011.

Stephan Josef Aschauer, Ferdinand Pöhlmann, Lisa Schilder, Andreas Jess: Solubility of 1-olefins, 2-olefins, n-paraffins and iso-paraffins in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquids (BMIM- AlCl_4) (Poster). *8th European Congress of Chemical Engineering*. Berlin, 25.09.2011 - 29.09.2011.

Summary	1
1 Einleitung	7
2 Grundlagen	9
2.1 Isobutan-Alkylierung	9
2.1.1 Industrielle Alkylierungsverfahren	9
2.1.2 Alternative Alkylierungsverfahren und Katalysatoren	18
2.1.3 Reaktionsmechanismen der Isobutan/Olefin-Alkylierung	27
2.2 Ionische Flüssigkeiten	34
2.2.1 Chloroaluminatschmelzen	35
2.3 Membranemulsifikation	38
2.3.1 Membraneigenschaften	38
2.3.2 Strömung durch poröse Medien	40
2.3.3 Tropfenbildung, -ablösung und -aufstieg	42
2.3.4 Bestimmung des Tropfendurchmessers	48
3 Ziel und Umfang der Untersuchungen	55
4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung	57
4.1 Anlagenaufbau	57
4.1.1 Aufbau der Versuchsanlage	57
4.1.2 Aufbau des Tropfensäulenreaktors	59
4.1.3 Probenanalyse	59
4.1.4 Tropfencharakterisierung / -aufstiegsverhalten	62
4.1.5 Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenreaktionsrate	64
4.2 Versuchsdurchführung (Alkylierung, Löslichkeitsbestimmung)	66
4.2.1 Alkylierungsversuche	66
4.2.2 Löslichkeitmessungen	67
4.3 Versuchsauswertung	69
4.3.1 Interner Standard	69

4.3.2	Allgemeine Berechnungen	69
4.3.3	Deaktivierungsverhalten	71
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	73
5.1	Stoff- und Systemcharakterisierung	73
5.1.1	Löslichkeitsuntersuchungen	73
5.1.2	Charakterisierung der Reaktion und des Stofftransportes	81
5.1.3	Aufstiegsverhalten von organischen Tropfen in ionischen Flüssigkeiten	96
5.1.4	Bestimmung der Grenzflächenspannung	99
5.2	Hydrodynamische Untersuchungen zum Tropfensäulenreaktor	104
5.2.1	Frittencharakterisierung	104
5.2.2	Tropfengrößen	106
5.2.3	Strömungsverhalten	108
5.3	Kinetische Untersuchungen	113
5.3.1	Flüssigphasen-Experimente	113
5.3.2	SILP-Experimente	131
5.3.3	Deaktivierung	136
5.3.4	Industrielles Konzept zur Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten	141
6	Zusammenfassung und Ausblick	143
6.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung des Reaktionssystems	144
6.2	Anlagentechnische Untersuchungen	144
6.3	Reaktionstechnische Untersuchungen	145
6.4	Ausblick	147
	Symbole und Abkürzungen	149
	Literatur	155
	A Geräteeinstellungen und Arbeitsdaten	175
	B Erweiterte Methoden	181
B.1	Extraktionsmethode nach Eichmann	181
	C Simulation	185
C.1	Stofftransport in der organischen Phase zur Phasengrenzfläche	185
C.2	Stofftransport von der Phasengrenzfläche in die Ionische Flüssigkeit	187
	Curriculum vitae	189
	Danksagung	191

Background and objective of this work

The alkylation of light olefins with isobutane to highly branched paraffins is an important process to produce high octane gasoline. Until today, the reaction, which is technically established since 1940, is carried out with HF or H₂SO₄ as catalyst. However, both catalysts show significant disadvantages. They are either highly toxic, volatile and corrosive (HF), or highly consumed during the reaction (H₂SO₄). Many attempts have been made to replace both acids by acidic solid catalysts, i.e. by zeolites or acidic Al₂O₃, but their rapid deactivation by formation of carbonaceous deposits is still an important drawback and an unsolved problem. A promising way to overcome the drawbacks of HF, H₂SO₄, and solid catalysts is offered by highly Lewis acidic ionic liquids (ILs) promoted with different additives which is described in this thesis.

Scope of the work

The work is divided into three main aspects. First, the most important physical and chemical experimental data, such as solubility of isoparaffins and olefins in chloroaluminat ionic liquids, surface tension and kinetics and mass transport characterization is determined. Second, a detailed description of the new droplet column reactor, regarding pressure drop, droplet-size and -movement is given. Finally, the isobutane/2-butene alkylation with ionic liquids with different additives and the use of a so-called Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalyst are described.

Main results

Solubility of iso-/ n-paraffins and olefins in ionic liquids

To understand product-distributions in continuous alkylation and to describe reaction kinetics, the solubility of 1-olefins (C₅-C₉), 2-olefins (C₅-C₈), n-paraffins (C₅-C₁₀) and i-paraffins (C₅, C₆, C₈) were measured in ionic liquids with different Lewis-acidities by an extraction/re-extraction technique. The results can be summarized as follows:

- Exponential increase in solubility with decreasing chain length (Fig. 5.1, p. 74),

- olefins 2-3 times more soluble than corresponding n- or i-paraffins,
- constant partition coefficient over the complete concentration range (*Nernst* equation valid; Fig. 5.5, p. 80),
- high AlCl₃-amounts lead to cracking reaction above C₈ (Fig. 5.2, p. 75), and
- solubility is not describable by dielectric constants ϵ_r .

Droplet rise velocity in ionic liquids

In order to describe the droplet behaviour in the column, droplet rise experiments were performed in a glass reactor with different ionic liquids (Isohexane-droplets in [C₄mim][AlCl₄], [C₄mim][BF₄] and [C₄mim][Ntf₂]) as continuous phase. The experiments were done in an experimental setup where a motor driven syringe generates a defined isohexane-droplet on the top of the capillary-syringe (Fig. 4.5, p. 62). The droplet is detached by a small force and the droplet rise velocity is measured by different camera based techniques. It could be shown that the droplet rise velocity in all ionic liquids could be described by the *Stokes* law with the *Hadamard*-extension (Fig. 5.18, p. 96).

The surface tension between both phases was determined with the same apparatus by slowly increasing the droplet volume to the maximum droplet volume, which depends on the surface tension. The measured surface tensions for isohexane in [C₄mim][AlCl₄] is in the same order than literature values of different ionic liquids (Fig. 5.21, p. 100).

Mass transport and reaction kinetics

To describe the mass transport and reaction kinetics, different types of experiments were performed. First, the reactive phase transition area was varied in the bottom flask by adding different amounts of ionic liquid-catalyst (Fig. 4.7, p. 65). For isohexane/1-hexene and isopentene/1-pentene mixtures the effective reaction constant k_{eff} is proportional to the phase transition area between both phases (Fig. 5.8a, p. 84).

Second, the reaction rate was described by measuring and modelling the mass transport from the organic phase to the phase boundary and from the phase boundary into the ionic liquid catalyst (Fig. 5.13, p. 90 and Fig. 5.17, p. 95) in a motion free mass transport, i.e. controlled only by diffusion. The concentration profiles for different amounts of *tert*-butyl-chloride were measured and the thickness of the boundary layer in the organic layer was calculated. The concentration profiles at different reaction times show that the alkylation of isohexen/1-hexene and also the alkylation of isobutane/2-butene is a very fast reaction. The reaction takes place in a very thin boundary layer of around 1 bis 3 μm in the ionic liquid. This is caused by the high (observed) and calculated reaction rate and the low solubility of the olefin in the ionic liquid.

Characterization of the droplet reactor

A detailed description of the developed reactor system, a droplet column, is given (chapter 4.1.2). The design of the droplet column reactor is closely related to the well-known bubble column reactor. However, the crucial difference is that a liquid-liquid process is performed. Here, products/unreacted feed are rapidly separated from the ionic liquid catalyst due to the significant difference in both

density ($\Delta\rho = \rho_{\text{ionic liquid}} - \rho_{\text{organic}} > 0,5 \text{ g cm}^{-3}$) and polarity of the organic and catalytic (IL) phase.

The tubular reactor with a volume of about 30 mL is equipped with two borosilicate-frits (P4, Robu Glas) on the bottom and on the top (Fig. 4.2, p. 60). The ionic liquid catalyst is immobilized by the bottom frit in the reactor because of small pore diameters (from 10 bis 16 μm) and high ionic liquid viscosities ($\geq 20 \text{ mPa s}$). The bottom frit also guarantees fine dispersion and mixing of feed and catalyst. The upper frit prevents the ionic liquid from being spouted out of the reactor if high feed rates are adjusted. Unfortunately, the high density difference tends also to low residence times because of the high bounce force.

This droplet movement is described by a camera system (Fig. 5.29, p. 109). With increasing feed-rate, the droplet diameter is increasing proportionally and the droplet rise velocity is increasing as well. Measuring the pressure drop over the column while varying the feedrate shows the same dependency. To increase the mass transport, a magnetic impeller is introduced into the reaction system resulting in a decrease of droplet diameter and residence time because of the circulation flow in the column.

Isobutane/2-Butene Alkylation in the droplet column using acidic ionic liquids

The IL catalysts described in literature have proven their ability as alternative catalysts. However, highly acidic protons, i.e. Brønsted acids, are needed to initialize the reaction by forming the active species *tert*-butyl cation indirectly. To avoid unwanted side reactions a Lewis-acidic catalyst with different additives is used in this work.

Four different additives were tested and compared to a system without additive (Fig. 5.32, p. 114). The Lewis acidic system without additives showed no or just a low alkylation activity. When using water, the reaction showed high selectivity to heavy ends. MTBE produces an insolvable solid. In contrast to this additives, *tert*-butyl-cation containing substances showed high activity and selectivity and were therefore used for further detailed studies.

The use of Lewis acidic tetrachloroaluminate ionic liquids promoted with *tert*-butyl halides as catalysts opens a new field of isobutane alkylation by direct abstraction of the halide leading directly to the *tert*-butyl cation. This catalytic system promises higher reaction rates and better trimethylpentane (TMP) selectivity due to lowering side reactions and oligomerisation since highly reactive *n*-butyl carbenium ions are not formed initially. Unfortunately, with increasing time-on-stream, the alkylation mechanism changes from a direct Lewis-acidic *tert*-butyl-cation driven alkylation to a Brønsted-acidic (HCl) driven alkylation by *sec*-butyl-cations. A clear shift to heavy-end products from light-end products could be observed. In contrast, the TMP-selectivity remains constant at 30 wt.-%.

When the additive is added only once in the beginning of the experiment, a rapid deactivation is also observed, which increases with increasing feedrate. This is a result of a massive foaming behaviour when feedrates over 1 g min^{-1} are set (Fig. 5.39, p. 122). At high feedrates, the quick accumulation of Acid Soluble Oil (ASO) decreases the low initial surface tension of 8 mN m^{-1} , so foaming could occur. In the foam, the complete ionic liquid catalyst is fixed as an interlamellar continuous phase. Consequently, the hydride shift from isobutane could not occur. Because of the fixed IL in the foam, fresh feed entering the reactor could not be emulsified by the catalyst phase.

An impeller decreased the foaming behaviour resulting in a lowered deactivation. When the promoter is added continuously together with the reaction mixture, an activation process is observed, in contrast to one-time addition (Fig. 5.44, p. 128).

Applying the SILP-Concept to Isobutane/2-Butane Alkylation in gas and liquid phase shows a behaviour similar to Brønsted-acidic zeolite alkylation. It could be shown by Headspace-Gaschromatographie that heavy-ends (C_{12+}) absorb on or in the IL-layer, blocking the active sites (Fig. 5.48, p. 133).

In both phases a quick deactivation is observed. The deactivation constant, which could be calculated for most of the experiments (using *Levenspiel* equations and assuming first order kinetics), is a magnitude higher than in liquid/liquid alkylation.

Conclusions

With the developed droplet column reactor, the isobutane/2-butane alkylation could be performed continuously. Adding the promoter *tert*-butyl-chloride continuously to the chloroaluminate ionic liquid produces a good quality alkylate comparable to industrial alkylate produced by HF or H_2SO_4 .

A possible concept for an industrial alkylation plant utilizing continuous addition of the *tert*-butyl chloride promoter could be developed from the experimental results (Fig. 5.55, p. 141). A small isobutene stream from the mtbe unit is fed into a pre-reactor, where it is converted with neat HCl to *tert*-butyl chloride. For the production of around 1 t of alkylate, only 5 kg of promoter (2 kg HCl) are needed. The current price of HCl is around 0,1 Euro/kg, which equals 1,5 Euro/t of alkylate. Hence, the additional production costs per liter of alkylate (density 700 kg m^{-3}) are only 0,1 cents, which should be reasonably low to justify the use of *tert*-butyl chloride.

With the determined physical and chemical properties (surface tension, *Nernst* coefficients etc.) an optimization of the ionic liquid and the reaction could be easily done. The possibility to do other liquid/liquid reactions in the droplet column with ionic liquids as catalyst have to be proven in the future.

Die industrielle Alkylierung von Isobutan mit kurzkettigen Olefinen erzeugt einen Anteil von etwa 10 % des gesamten Ottokraftstoffs und ist deshalb ein wichtiger Raffinerie-Prozess zur Herstellung von hochoktanigem, aromaten- und schwefelfreiem Kraftstoff. Die bisher in der Industrie verwendeten homogenen Katalysatoren, Schwefelsäure und wasserfreie Flusssäure, weisen jedoch erhebliche Nachteile auf, wie zum Beispiel hohes Gefährdungspotential von Mensch und Umwelt, einem hohen Katalysator-Verbrauch und eine technisch aufwendige Produkttrennung. Daher werden Genehmigungen neuer Anlagen in Industrienationen voraussichtlich nicht mehr erteilt werden und die bestehenden Anlagen, die seit ca. 40 Jahren oder länger in Betrieb sind, müssen langfristig ersetzt werden. Alternative, heterogene Katalysatorsysteme, die seit 1960 erforscht und erprobt werden, wie beispielsweise saure Zeolithe, sind bis heute noch nicht in der Lage, dauerhaft ein hochwertiges Alkylat herzustellen.

Eine vielversprechende Alternative stellen ionische Flüssigkeiten dar, in denen Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid gelöst sind, um die bisher rein durch Brønsted-Säuren katalysierte Reaktion zu ermöglichen. Das Verfahren auf Basis ionischer Flüssigkeiten tatsächlich auch im industriellen Maßstab erprobt werden, zeigen Pilotanlagen in China und den USA. Informationen über diese Anlagen liegen jedoch nur spärlich vor, so dass eine wissenschaftliche und unabhängige Untersuchung der kontinuierlichen Isobutan-Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten nötig ist.

Ionische Flüssigkeiten finden seit ihrer Entdeckung neben der erwähnten Katalyse eine Vielzahl von Anwendungen wie z.B. als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel, Elektrolyt oder Separationsmittel. Die niedrig schmelzenden Salze können durch geschickte Wahl der Kationen und Anionen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften für das jeweilige Einsatzgebiet optimal gewählt werden. Dies wiederum bedeutet aber auch einen hohen Forschungsbedarf hinsichtlich der Wahl und Tauglichkeit für die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Isobutan-Alkylierung.

1 Einleitung

2.1 Isobutan-Alkylierung

Die Isobutan-Alkylierung mit kurzkettigen Olefinen zur Erzeugung von hochoktanigen Treibstoffkomponenten wurde erstmals 1935 von *Ipatieff und Grosse* [1] durchgeführt. Der hohe Bedarf an hochwertigem Flugbenzin während des zweiten Weltkriegs führte zur Entwicklung unterschiedlicher industrieller Verfahren auf der Basis von H_2SO_4 und HF [2]. Eine gute Gesamtübersicht über die industriellen Verfahren bieten *Corma und Martinez* [2–4] und *Albright* [5–10]. Der Stand der Forschung kann bei *Feller und Lercher* [11] und *Weitkamp und Traa* [12] und auch in einer Reihe von Doktorarbeiten [13–18] nachgelesen werden.

2.1.1 Industrielle Alkylierungsverfahren

Die Isobutan-Alkylierung wird bereits seit den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts erforscht, um aus Nebenprodukten der Rohölverarbeitung hochwertige Kraftstoffkomponenten herzustellen. Die Einsatzstoffe der Alkylierung werden vorwiegend beim katalytischen Cracken von Schweröl (v. a. von Vakuumdestillat) in der FCC-Anlage produziert. Vor allem im Hinblick auf den II. Weltkrieg und den dadurch sprunghaft angestiegenen Bedarf an klopfestem Flugbenzin wurden die notwendigen Verfahren und Anlagen für eine effizientere Nutzung des Rohöls entwickelt und die ersten Anlagen in Betrieb genommen.

Seit Ende der 1930er Jahre wird konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4) als Katalysator eingesetzt. Wenig später wurde auch wasserfreie Fluorwasserstoffsäure (HF) als Katalysator verwendet. HF erweist sich hinsichtlich des Olefin-Feeds als wesentlich robuster, da auch mit Propen und Pentenen hochoktaniger Kraftstoff hergestellt werden kann. Aus diesem Grund wurden in den nachfolgenden Jahren bevorzugt HF-Anlagen gebaut und betrieben [2]. In Abb. 2.1 ist die Entwicklung der Alkylat-Kapazität seit den 1930er Jahren bis 2010 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Produktion von Alkylatbenzin stetig angestiegen ist. Dabei halten sich die beiden Katalysatoren gemessen an ihrer Produktionskapazität in etwa die Waage. Dem Trend folgend werden in den nächsten Jahren immer noch wachsende Kapazitäten erwartet [19].

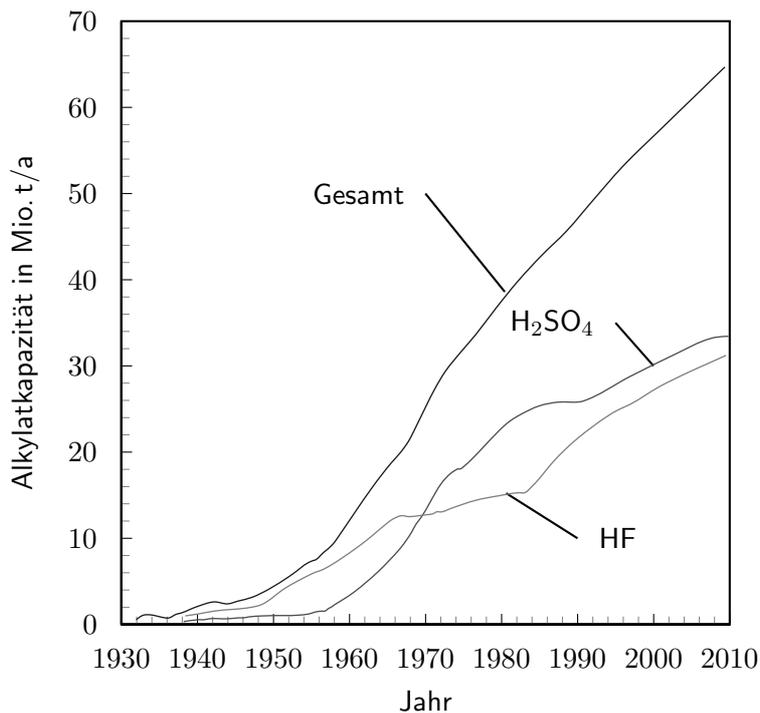


Abbildung 2.1: Entwicklung der weltweiten Alkylat-Kapazitäten insgesamt und bezogen auf die Katalysatoren nach *Chunming* [19]

2.1.1.1 Alkylierung mit Flusssäure

Bei den Alkylierungsprozessen mit wasserfreier Flusssäure hat sich das Verfahren der Universal Oil Products Co. (UOP) durchgesetzt. Dieses Verfahren wird zum Beispiel von den Oberrheinischen Mineralölwerken in Karlsruhe seit 1979 eingesetzt [20]. Abb. 2.2 zeigt das Verfahrensfliessbild des UOP-Prozesses. Bei diesem Verfahren wird der getrocknete Feedstrom, bestehend aus Isobutan und verschiedenen Olefinen, über mehrere Düsen in den gekühlten Reaktor (Reactor) eingespritzt, wodurch eine homogene Temperaturverteilung erreicht wird, während die Flusssäure am Boden des Reaktors eingedüst wird. Ein kontinuierlicher Strom wird aus dem Reaktor in den Abscheider (Settler) geleitet. Durch Dichteunterschiede kann ein großer Teil der Flusssäure zurückgewonnen und wieder in den Reaktor geführt werden. Im Vergleich zum Stratco-Verfahren (Abb. 2.3) wird beim UOP-Verfahren die Separier-Einheit vor der Säurewäsche angeordnet. Das heißt, dass der Kohlenwasserstoff-Strom, der am Kopf des Abscheiders entnommen wird, direkt in den Isostripper geleitet und dort in Säurereste, Isobutan, n-Butan und Alkylat aufgetrennt wird. HF wird am den Kopf der Kolonne abgezogen und nach einer Aufreinigung wieder als Katalysator genutzt. Das Isobutan wird im oberen Bereich aus der Kolonne ausgeschleust und in den Feedstrom zurück geleitet. Das n-Butan wird mittig der Kolonne entzogen und nach einer Wäsche zur Neutralisierung von Säureresten als unerwünschtes Nebenprodukt aus der Anlage geleitet. Im Sumpf wird schließlich das Alkylat abgezogen und nach einer Kalilauge-Wäsche als Produkt aus dem Prozess gewonnen [2, 20].

2.1.1.2 Alkylierung mit Schwefelsäure

Als großtechnisches Verfahren zur Alkylierung mittels Schwefelsäure (H₂SO₄) hat sich in den letzten Jahrzehnten das Stratco-Verfahren der Stratford/Graham Engineering Corporation etabliert [20].

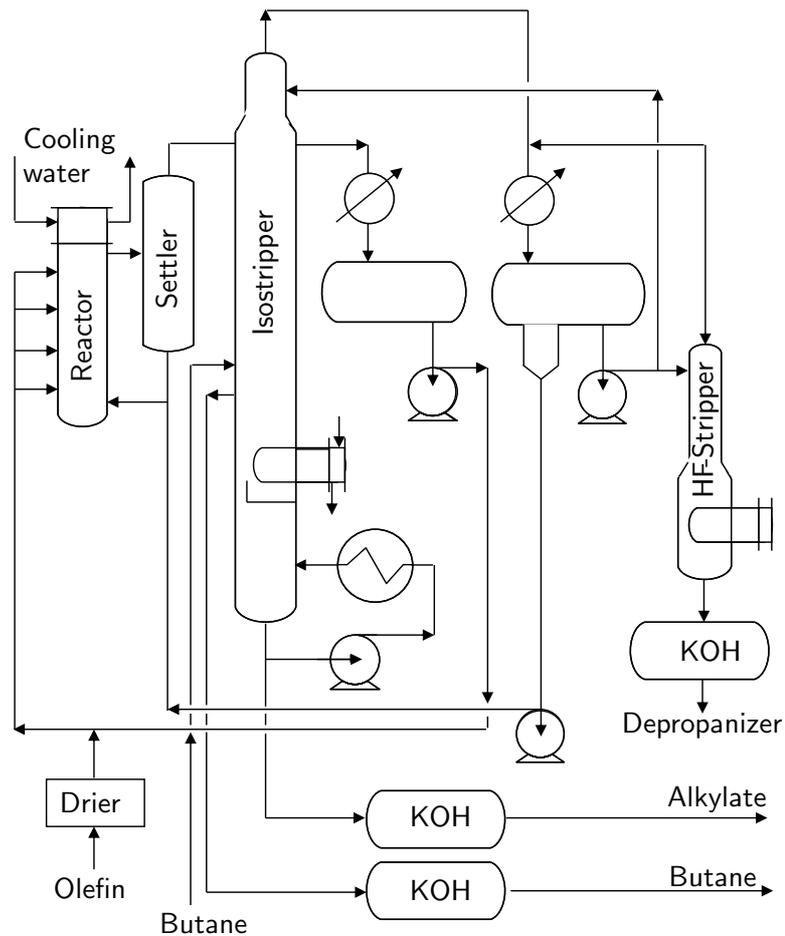


Abbildung 2.2: Fließbild der Flußsäure-Alkylierung nach dem UOP-Prozess nach *Corma und Martinez* [2]

Abb. 2.3 zeigt das Anlagenfließbild dieses Prozesses, der von *Corma und Martinez* [2] als „time-tank“-Prozess bezeichnet wird. Der Reaktionskreislauf besteht aus einem Wärmetauscher (Chiller), dem eigentlichen Reaktor (time tank) und einer Pumpe. Während die Kreislaufzeit nur 1 bis 2 min beträgt, liegt die durchschnittliche Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe (KWSt) bei 20 bis 30 min. Der Feedstrom, bestehend aus Isobutan und C_3 bis C_5 -Olefinen, trifft kurz vor der Pumpe auf das zirkulierende Gemisch aus Feed, Produkt und Schwefelsäure. Die Pumpe gewährleistet eine gute Durchmischung und Emulsionsbildung. Durch ein hohes Säure zu KWSt-Verhältnis von etwa 10 zu 1 werden eine frühzeitige Reaktion, hohe Temperaturen und vor allem unerwünschte Aufbaureaktionen zu höheren KWSt (C_{12+}) unterdrückt. Zusätzlich wird das Gemisch im anschließenden Wärmetauscher gekühlt. Die Alkylierungsreaktion selbst findet in der vertikalen Kolonne („time tank“) statt. Vom austretenden Produktstrom wird ein Teilstrom kontinuierlich in den Abscheider (Settler) geleitet. Aufgrund von Dichteunterschieden setzt sich die Schwefelsäure ab und kann aus dem Sumpf wieder in den Kreislauf zurück gepumpt werden.

Die KWSt-Produkte durchlaufen zwei Wäscher, um Wasser und Säurereste aus dem Produktstrom zu entfernen. Anschließend erfolgt die Auftrennung der Produkte in Isobutan, n-Butan, Propan und Alkylat. Isobutan wird als Edukt in den Feedstrom zurückgeführt und n-Butan und Propan werden als unerwünschte Nebenprodukte ausgeschleust. Übrig bleibt ein Alkylat bestehend aus C_5 bis C_{11} -KWSt, das in zwei Fraktionen aufgetrennt wird.

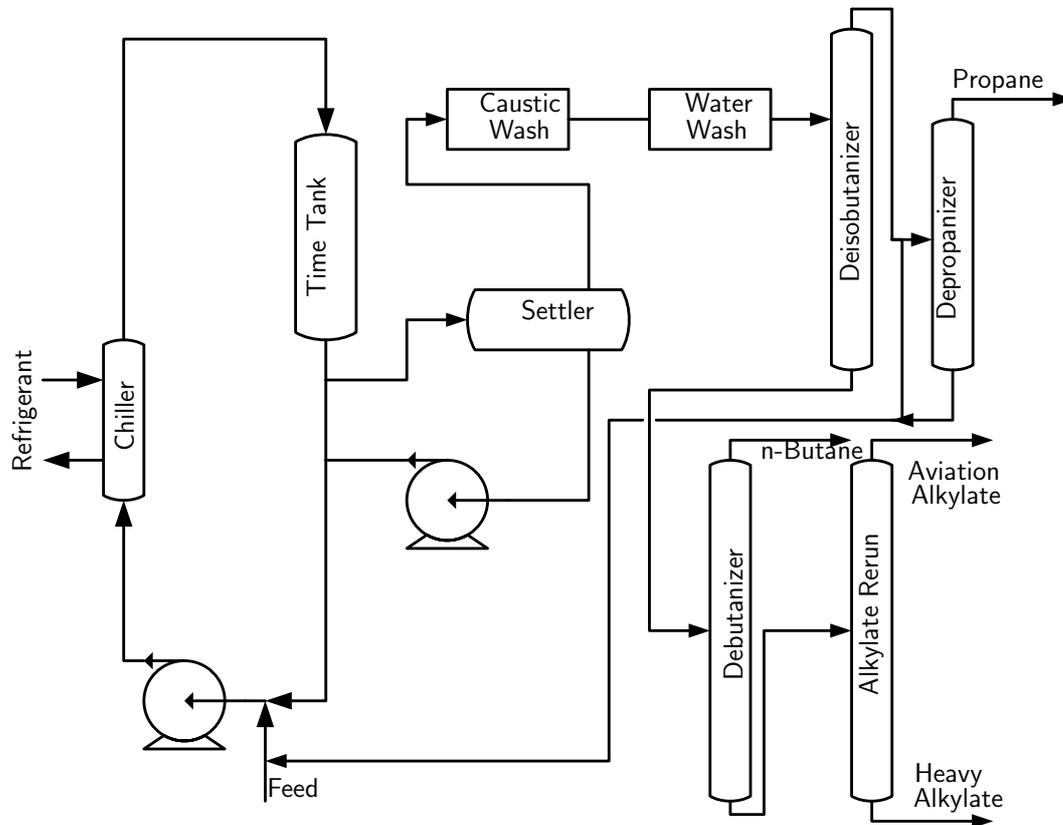


Abbildung 2.3: Verfahrensfließbild der Schwefelsäure-Alkylierung nach dem „time tank“-Prozess nach *Corma und Martinez* [2]

2.1.1.3 Alkylierung mit Ionischen Flüssigkeiten (Ionikylation)

Seit 2006 wird in Lanzhou (China) eine umgerüstete H_2SO_4 -Alkylierungsanlage mit einer Ionischen Flüssigkeit (IL) als Katalysator betrieben. Der von *Liu et al.* [21] und PetroChin entwickelte Prozess wird seitens der Entwickler als Ionikylation bezeichnet. Als Katalysator wird eine nicht näher beschriebene Ionische Flüssigkeit auf Chloroaluminat-Basis mit Additiven (u.a. $CuCl$) verwendet, die im Folgenden als Composite-IL bezeichnet wird. Ein ähnlicher Katalysator wurde laut *Liu et al.* von *Roebuck und Evering* [22] zur Isobutan-Alkylierung eingesetzt (Aluminiumchlorid Dialkylether-Komplex mit Kupferchlorid). Abb. 2.4 zeigt das Anlagenfließbild der Pilotanlage.

Im Vergleich zur H_2SO_4 -Anlage wurde lediglich ein IL-Recyclingkreislauf zur IL-Regenerierung installiert. Frischer Einsatzfeed, recyceltes Isobutan, eine Mischung von Isobutan im Überschuss und Alkylat, wird vom Kopf des Settlers in den ersten statischen Mischer gefördert. Der Strom aus dem ersten Mischer wird mit der regenerierten IL in den zweiten statischen Mischer gepumpt, wo die Reaktion stattfindet. Das zweiphasige Gemisch wandert in den Settler und die schwere Composite-IL wird separiert und aus dem Sumpf des Settlers abgezogen. Aus dem Kopf wird ein Teilstrom wieder zurück zum ersten Mischer geführt. Der Großteil des Isobutan-Alkylat-Gemisches wird in den

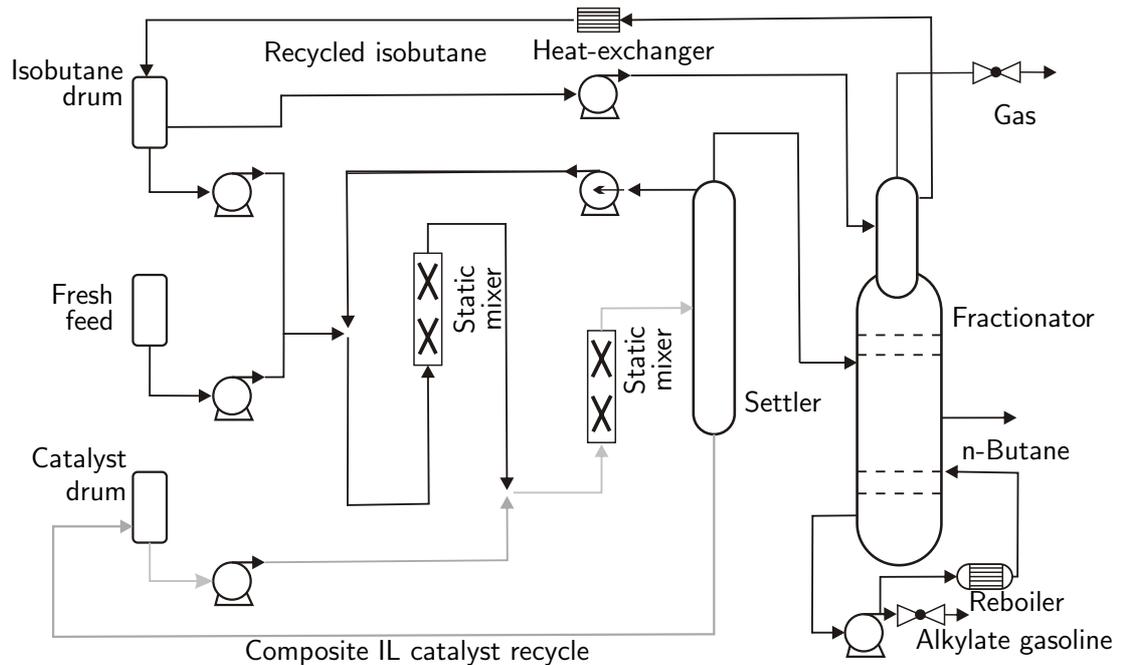


Abbildung 2.4: Verfahrensfließbild der Composite-IL-Alkylierung (Ionikylation) nach *Liu et al.* [21]

Fraktionierer überführt und in die einzelnen Bestandteile aufgetrennt. Das Isobutan aus dem Kopf wird gekühlt und flüssig wieder in den ersten Mischer zurückgeführt. Die Produkte, n-Butan und das Alkylat werden in der Mitte der Kolonne abgezogen.

Das PetroChin-Verfahren wird bereits von mehreren Autoren als industrielles Verfahren zitiert [23, 24]. *Welton* [25] spricht sogar von der einzigen industriellen Anwendung ionischer Flüssigkeiten als Katalysator. Es sollte jedoch auf die für eine Industrieanlage geringe Anlagenkapazität von $65\,000\text{ t a}^{-1}$ hingewiesen werden.

2.1.1.4 Vergleich der Industriellen Alkylierungsverfahren

Die beiden wichtigsten grundlegenden Parameter der Isobutan-Alkylierung sind die Säurestärke, die in der Regel in Form der Hammett-Säure-Funktion (H_0) dargestellt wird, und die Löslichkeit der Edukte im Katalysator. Die Unterschiede der Alkylierungsverfahren beruhen in erster Linie auf den unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der Katalysatoren, die in Tab. 2.1 gegenübergestellt sind.

Durch die niedrige Viskosität von HF und die hohe Löslichkeit von Isobutan in HF ist die Konzentration und Beweglichkeit des Isobutans im Vergleich zum H_2SO_4 deutlich höher, was höhere Reaktionsraten zur Folge hat. Die dadurch geringeren Kontaktzeiten vermindern das Risiko von Nebenreaktionen, was wiederum höhere Reaktionstemperaturen zulässt. Die höhere Betriebstemperatur von 10 bis $40\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglicht den Einsatz einer Wasserkühlung. Im Gegensatz dazu führt bei H_2SO_4 die hohe Viskosität zu einer schlechten Durchmischung, was über intensives Rühren des Feed / Säure-Gemisches kompensiert werden muss. Die hohen Verweilzeiten führen zu vermehrten Nebenreaktionen, was durch tiefere Reaktionstemperaturen ausgeglichen wird. Allerdings ist die minimale Temperatur bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ durch den Schmelzpunkt, die Dichte und die Viskosität von H_2SO_4 limitiert. *Li et al.* [26] konnten bestätigen, dass die Alkylat-Qualität im H_2SO_4 -System maßgeblich von der Rührerdrehzahl beeinflusst wird. Im HF-System ist das Eindüsen des Katalysators ohne weiteres

Tabelle 2.1: Physikalische Eigenschaften der industriell eingesetzten Katalysatoren [4, 19]

Katalysator		HF	H ₂ SO ₄	Composite-IL
Molekulare Masse	g mol ⁻¹	20,0	98,1	
Siedepunkt	°C	19,4	290	5
Schmelzpunkt	°C	-82,8	10,4	
Dichte	kg m ⁻³	1,0	1,8	1,4
Kinematische Viskosität	Pa s	2,6 · 10 ⁻⁴	33 · 10 ⁻³	80 · 10 ⁻³
Grenzflächenspannung	N m ⁻¹	8,1 · 10 ⁻³	9,4 · 10 ⁻³	
Hammet Funktion bei 25 °C		-10	-11,1	
Dielektrische Konstante		84	114	
Löslichkeit von Isobutan	K _{w,i}	2,7 · 10 ⁻²	0,1 · 10 ⁻²	8,9 · 10 ⁻²
Diffusionskoeffizient von Isobutan ¹	cm ² s ⁻¹	3,6 · 10 ⁻⁶	2,1 · 10 ⁻⁷	1,1 · 10 ⁻⁷

mechanisches Rühren zur Vermischung der beiden Phasen ausreichend. Durch die tieferen Temperaturen steigt der Kühlaufwand bei H₂SO₄ enorm an, was sich in deutlich höheren Betriebskosten im Vergleich zu HF bemerkbar macht. Typische Prozessparameter sind in Tab. 2.2 dargestellt.

Tabelle 2.2: Prozessparameter der H₂SO₄, HF- und Ionikylation-Anlage [2, 19–21, 27, 28]

Parameter		Stratco (H ₂ SO ₄)	UOP (HF)	PetroChin (IL)
Katalysator		>96 % H ₂ SO ₅	wasserfreie HF	Composite IL
Temperatur	°C	0 bis 10	10 bis 40	15 bis 25
Druck	bar	4 bis 6	8 bis 20	4
Verweilzeit	min	20 bis 30	10	10
Isobutan/Olefin	mol mol ⁻¹	5 bis 8	10 bis 15	250 bis 500
Kat.-Verbrauch	kg _{Kat} /t _{Alkylat}	70 bis 100	0,4 bis 1	
Katalysator/KWst		1,5	2 bis 4	1,2 bis 1,5
Kapazität	t a ⁻¹	300000	300000	65000

Ein weiterer verfahrenstechnischer Vorteil, der sicherheitstechnisch ein Nachteil ist, ergibt sich aus dem niedrigen Siedepunkt von HF, der eine leichte Produktabtrennung durch Destillation ermöglicht. Um Flusssäure, die aufgrund der Reaktionswärme leicht verdampft, im Prozess flüssig zu halten, wird ein Überdruck von 4 bis 8 bar gewählt. Der niedrige Siedepunkt führt, bezogen auf die Sicherheitstechnik, die bei HF einen viel größeren Stellenwert als bei H₂SO₄ einnimmt, zu einem leichten Verdampfen der Flusssäure. Weitaus problematischer ist aber die Bildung von HF-Aerosolen im Falle einer Leckage.

Im Jahr 1986 wurden Experimente in der Wüste Nevada durchgeführt, bei denen rund 3,7 m³ HF in die Atmosphäre entlassen wurden. In einem Umkreis von 10 km konnte eine für den Menschen letale Konzentration gemessen werden [30]. Die üblichen HF-Volumina in US-Anlagen betragen zu diesem Zeitpunkt 80 bis 500 m³ [6]. Ein Unfall in Texas City im Jahr 1987, bei dem gasförmiges HF

¹Berechnet nach der Wilke-Chang Gleichung (Gl. (5.14)) [29]

austrat, führte zu einer Schädigung von ca. 1000 Personen, die zum Teil stationär behandelt werden mussten [6]. Weiterhin kamen zwei Arbeiter in Corpus Christi bei einem HF-Unfall ums Leben [6].

Während bei der Verwendung von H_2SO_4 eine große Menge des Katalysators verbraucht wird bzw. regeneriert werden muss, was ca. 30 % der Betriebskosten ausmacht und auf die Bildung von SO_3 und säurelöslichen Polymeren zurückzuführen ist, ist der Katalysatorverbrauch bei Verwendung von HF gering. Durch die hohe Viskosität von H_2SO_4 muss zusätzlich ein hohes Säure- zu Kohlenwasserstoffverhältnis von 2 zu 1 bis 4 zu 1 gewählt werden, was von *Am Ende et al.* [31] und *Sprow* [32] gezeigt wurde.

Tab. 2.3 zeigt die Alkylat-Zusammensetzung bei Verwendung von H_2SO_4 , HF und der Composite-IL als Alkylierungskatalysatoren. Bei allen Katalysatoren überwiegt der C_8 -Anteil mit 60 bis 80 %, wobei die verschiedenen Trimethylpentane (TMPs) die Hauptkomponenten darstellen. Während mit H_2SO_4 und der Composite-IL auch das 2,3,3-TMP und das 2,3,4-TMP in größerem Maße gebildet wird, stellt bei HF das 2,2,4-TMP den größten Anteil innerhalb der TMP-Verteilung dar (75 %), was auf eine vermehrte Selbstalkylierung zurückzuführen ist. Die sogenannten Light- (C_5 - C_7) und Heavy-Ends (C_{9+}) werden bei allen drei Katalysatoren nur in geringen Mengen gebildet.

Tabelle 2.3: Typische Produktzusammensetzung in Vol.-% und RON eines H_2SO_4 -, HF- und Composite-IL Alkylats nach [2, 19] (*Corma und Martinez* [2] geben für HF und H_2SO_4 keine geschlossene Bilanz an, wahrscheinlich handelt es sich beim fehlenden Anteil um die Heavy-End-Fraktion)

Katalysator	H_2SO_4	HF	Composite-IL
Propan	0,1	-	-
n-Butan	0,9	4,9	-
Isopentan	8,8	5,1	2,0
Dimethylbutan	5,4	2,4	2,3
Methylpentan	1,9	1,3	-
Dimethylpentan	6,0	3,4	-
Trimethylpentan (TMP)	50,4	57,1	78,4
2,2,4-TMP	24,2	38,0	45,2
2,2,3-TMP	1,5	1,4	0,1
2,3,4-TMP	13,2	9,6	15,8
2,3,3-TMP	11,5	8,1	17,3
Dimethylhexan	11,5	13,3	11,3
Trimethylhexan	7,2	3,2	3,1
Summe	92,1	90,7	100
RON	96	96	94,6

Während HF-Anlagen deutlich größer dimensioniert sind und sicherheitstechnisch aufwendiger ausgeführt werden (hohe Investkosten), sind Anlagen mit H_2SO_4 deutlich kompakter, sie weisen dafür aber einen hohen Säureverbrauch auf (hohe Betriebskosten).

2.1.1.5 Einfluss der Prozessparameter

Um ein möglichst hochwertiges Alkylat mit hoher Research Oktanzahl (RON/ROZ) bei geringen Kosten zu erzeugen, können verschiedene Prozess-Parameter variiert werden. Während der wichtigste Einflussfaktor, die Isobutan-Löslichkeit, durch die Wahl des Katalysators determiniert ist, können die Prozessparameter

1. Säurestärke und -zusammensetzung,
2. Reaktortemperatur,
3. Isobutan/Olefin-Verhältnis,
4. Feedzusammensetzung und
5. Phasenaustauschfläche

beim Alkylierungsverfahren modifiziert werden.

Säurestärke und -zusammensetzung

H₂SO₄: Bei einer Säurekonzentration größer 99 % kommt es zur Reaktion von SO₃ mit Isobutan, während bei einer Säurekonzentration kleiner 88 % die Aktivität des Katalysators stark nachlässt.

Die beste Säurezusammensetzung bezüglich Umsatz und Alkylat-Qualität ergibt sich nach *Corma und Martinez* [2] und *Albright* [33] zu:

- Säurekonzentration von 95 bis 97 %
- 5 % säurelösliche KWSt (Acid Soluble Oil)
- bis 1 % H₂O

Einen großen Einfluss auf die Alkylatqualität hat das Säure zu KWSt-Verhältnis. Abb. 2.5 zeigt den Tropfendurchmesser in Abhängigkeit des Säureanteils in der Dispersion für unterschiedliche Wasser- und Acid Soluble Oil-Anteile [31]. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass für praktisch jede Zusammensetzung die Tropfengröße, die die Phasenaustauschfläche definiert, proportional zum Säureanteil⁻³ ist. Je größer der Säureanteil gegenüber dem KWSt Anteil ist, desto kleiner sind die erzeugten Tropfen.

HF: HF-Anlagen entsprechen bezüglich ihrer Säurekonzentration der H₂SO₄-Anlage, aber schon geringe Konzentrationen an säurelöslichen KWSt oder H₂O deaktivieren den Katalysator.

Reaktortemperatur

H₂SO₄: Bei einer Reaktionstemperatur größer 10 °C treten vermehrt Oxidationsreaktionen auf und der Säureverbrauch steigt an, während unter 0 °C die Viskosität der Säure steigt, wodurch die Löslichkeit der KWSt in der Säure sinkt (sinkende Effektivität). Es fallen dadurch hohe Kühlkosten für die Bereitstellung der optimalen Reaktionstemperatur durch eine extra installierte Kühleinheit an.

HF: Nur moderate Kühlkosten wegen vergleichsweise hoher Betriebstemperaturen. Abschätzung: RON sinkt um eine Oktanzahl bei einer Temperaturerhöhung um 11 °C.

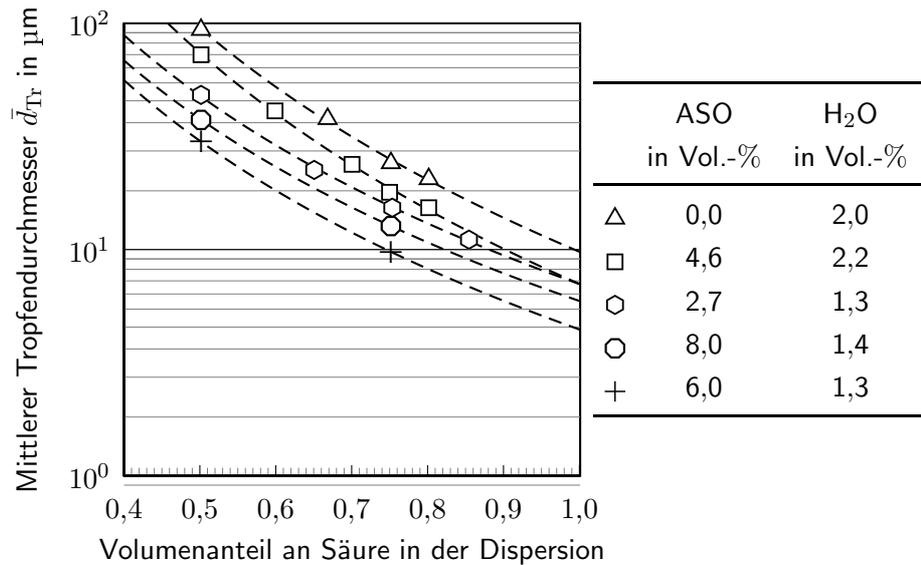


Abbildung 2.5: Mittlerer Tropfendurchmesser in Abhängigkeit des Säureanteils in der Dispersion für unterschiedliche Wasser- und Acid Soluble Oil-Anteile nach *Am Ende et al.* [31]

Isobutan/Olefin-Verhältnis Das molare I/O-Verhältnis ist einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf Säureverbrauch, Umsatz und Alkylat-Qualität, da bei einem hohen I/O-Verhältnis die Polymerisationsneigung der Olefin-Moleküle gesenkt wird und somit eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Reaktion von Olefin mit Isobutan zum gewünschten Produkt besteht. Im Gegenzug führt ein niedriges I/O-Verhältnis zu einer verstärkten Bildung höherer KWSt und zu steigendem Säureverbrauch.

Feedzusammensetzung Der Einfluss verschiedener Buten-Isomere als Feed auf die Alkylat-Qualität, beschrieben durch die Oktanzahl, ist in Tab. 2.4 dargestellt. Die gute Alkylatqualität bei Verwendung von H₂SO₄ und 1-Buten liegt an der katalytischen Wirkung der Schwefelsäure für die Isomerisierung zu 2-Buten, was bei HF nicht beobachtet wird [4]. Im Allgemeinen stellt die Alkylierung mit Schwefelsäure deutlich höhere Anforderungen an die Reinheit der Olefine.

Tabelle 2.4: Research-Oktanzahl bei unterschiedlichen Einsatzolefinen und Katalysatoren [2]

Feed	HF	H ₂ SO ₄
2-Buten	96 bis 98	96 bis 98
1-Buten	87 bis 89	96 bis 98
Isobuten	93 bis 95	91 bis 92
Buten + Propen	ca. 92	88 bis 89

2.1.1.6 Weiterentwicklungen der industriellen Verfahren auf Basis von HF und H₂SO₄

Die wichtigsten Weiterentwicklungen des HF-Katalysators finden in Bezug auf die Sicherheitstechnik und Minimierung des Gefährdungspotenzials der HF-Anlagen statt. Dabei wird durch Zugabe von verschiedenen Verbindungen der Versuch unternommen, die Flüchtigkeit von HF zu reduzieren bzw. die Aerosolbildung zu verringern.

2 Grundlagen

Folgende Verbindungen werden von *Martínez et al.* [4] genannt:

- perfluorierte Verbindungen [34],
- Pyridin [35],
- Trifluoressigsäure [36] und
- Sulfolan [4]

Beim H_2SO_4 -Verfahren wurden im Gegensatz zu HF überwiegend Verbesserungen hinsichtlich der Katalysatorvermischung [37, 38] und -aufbereitung [39, 40] erreicht, da sich wie bereits erwähnt bis zu $\frac{1}{3}$ der Anlagengesamtkosten auf Katalysatorverbrauch und -regeneration belaufen.

Bei beiden Katalysatoren können zur technischen Prozessoptimierung Additive zugegeben werden. *Scheuch* [27] untersuchte die Zugabe von kationischen Tensiden bei der kontinuierlichen HF-Alkylierung im Labor und in der Großanlage PCK-Schwedt. Die eingesetzten Tenside, darunter verschiedene n-Alkylpyridinium- und Trimethyl-n-Alkylammoniumsalze, die bei genauerer Betrachtung auch ionische Flüssigkeiten darstellen (vgl. Abb. 2.11b und 2.11d), führten zu einer Verbesserung des Hydrid-Transfers vom Isobutan und zu einer erhöhten TMP-Ausbeute, was in einer höheren Alkylatqualität resultiert. Dabei stiegen die Anteile des 2,3,4-TMP und 2,3,3-TMP überdurchschnittlich an. Durch das deutlich verbesserte Alkylat konnte das I/O-Verhältnis der Anlage gesenkt werden. Erstaunlich dabei ist, dass die Ergebnisse der Großanlage die Ergebnisse im Labor bei weitem übertreffen und den Schluss nahelegen, dass die Alkylierungsergebnisse im kommerziellen Maßstab generell besser bzw. die Verfahren robuster sind, was auch an dem erzeugten Alkylat der PetroChin-Anlage deutlich zu sehen ist (vgl. Tab. 2.3).

Neben der technischen Weiterentwicklung der Katalysatoren ist die Industrie stark an einer Heterogenisierung der Katalysatoren interessiert, da sich dadurch die Produkttrennung deutlich vereinfachen würde. Ein weiterer wichtiger Faktor stellt das Gefährdungspotenzial insbesondere der HF-Anlagen dar. So ist HF nicht nur äußerst korrosiv, was hohe Anforderungen an Material und Personal stellt, sondern auch extrem toxisch und bildet, wie schon erwähnt, in der Luft Aerosole.

Die zukünftige Entwicklung und Verwendung von HF als Alkylierungskatalysator bleibt, nicht zuletzt aufgrund der geschilderten Unfälle, die in der Öffentlichkeit große Skepsis hervorrufen, offen. Die Auflagen zum Bau und Betrieb der HF-Anlagen werden mit Sicherheit weiter verschärft werden, so dass sich die Industrie aufgrund des politischen Drucks nach alternativen Alkylierungsverfahren umsehen muss. Aus den genannten Gründen wird schon seit den 50er Jahren intensiv nach Alternativen geforscht, die bisher allerdings nicht in der Lage sind, Alkylatbenzin auf einem konstant hohen Niveau zu erzeugen.

2.1.2 Alternative Alkylierungsverfahren und Katalysatoren

2.1.2.1 Feste Katalysatoren

Neben den etablierten Brønsted-sauren homogenen Katalysatoren gibt es seit etwa 50 Jahren Bestrebungen, die Isobutan-Alkylierung an heterogenen Katalysatoren durchzuführen. *Weitkamp und Traa* [12] geben einen allgemeinen Überblick über die Alkylierung an festen Katalysatoren bis 1999, *Martínez et al.* [3, 4] bis 2002 und *Costa und Querini* [41, 42] bis 2010. Dabei können die meisten Arbeiten in vier Gebiete aufgeteilt werden:

- saure Zeolithe

Bei den sauren X- ($\frac{n_{Si}}{n_{Al}} < 1,5$) bzw Y-Zeolithen ($\frac{n_{Si}}{n_{Al}} > 1,5$) entstehen durch Aluminiumatome negative Gerüstladungen im Gitter, die durch Kationen in den Hohlräumen ausgeglichen werden. Durch einen Austausch der vorhandenen Kationen gegen polyvalente Kationen, insbesondere aus der Gruppe der Erdalkali- oder Seltenerdmetalle (z.B. La^{3+}), spalten sich bei Temperaturen von 200 bis 500 °C Wassermoleküle der Hydrathülle der mehrwertigen Kationen ab und erzeugen dadurch Brønsted-Säurezentren [43, 44]. Zur Verbesserung der Aktivität und zur Reduzierung der Reaktionstemperatur wurden auch Zeolithe mit Lewis-Säuren wie beispielweise BF_3 getestet. Es werden TMP-Ausbeuten von über 90 % erreicht [45, 46].

- sulfatisierte Metalloxide

Durch Zugabe von Schwefelsäure kann die Aktivität verschiedener Metalloxide wie z.B. ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 deutlich gesteigert werden, sodass die Reaktionstemperatur unter 0 °C gesenkt werden kann, was die Bildung von Oligomeren unterdrückt. Außerdem weisen die sulfatisierten Metalloxide gute Hydrid-Transfer-Eigenschaften auf. Ein weiterer Vorteil dieser Katalysatoren ist die einfache Regenerierung durch Kalzinieren an Luft [4]. Diese heterogenen Katalysatoren sind bereits seit den 1980er Jahren bekannt, wurden aber erst in den 90er Jahren systematischer untersucht [47–50]. Aktuell finden sie auch wieder vermehrt Beachtung als alternative Katalysatoren [51, 52].

- Heteropolysäuren

Bei den Heteropolysäuren als Alkylierungskatalysatoren handelt es sich i.d.R. um Dodekawolframatophosphorsäure ($H_3[PW_{12}O_{40}]$) auf verschiedenen Trägern wie SiO_2 oder Al_2O_3 , die von unterschiedlichen Gruppen untersucht wurden [53–56]. Sie weisen aufgrund der geringen Anzahl aktiver Zentren nur eine geringe Aktivität auf und liefern mit einer TMP-Ausbeute von 25 % kein qualitativ hochwertiges Alkylat.

- Nafionmembranen

Bei Nafion® handelt es sich um ein modifiziertes PTFE-Polymer mit periodisch auftretenden Sulfonsäuregruppen als Seitenketten, die als Brønsted-Säuren agieren können. Nafionschichten werden dabei z.B. auf Zeolithen aufgebracht [57, 58].

Ein generelles Problem der festen Säuren ist die schnelle Deaktivierung der aktiven Zentren [2, 12]. Abb. 2.6 zeigt den Umsatz von 2-Buten sowie die Isooktan-Selektivität gegen die Anlagenbetriebszeit. Dabei ist erkennbar, dass der 2-Buten-Umsatz (Abb. 2.6a) ab 30 min schlagartig auf ein Endniveau von 30 % absinkt. Abb. 2.6b verdeutlicht dabei, dass sich zusätzlich die Zusammensetzung des gewonnenen Alkylats hin zu 90 % C_8 -Olefinen verändert (Dimersierung) und sich demnach deutlich verschlechtert. Aufgrund der schnellen Deaktivierung wurden einige Arbeiten [59–62] und Dissertationen [14–18] verfasst, die sich mit der Deaktivierung der festen Katalystoren, hauptsächlich von sauren Zeolithen, beschäftigen.

Sherwood et al. zeigten, dass in Nebenreaktionen gebildete langkettige KWSt an der inneren Oberfläche der Poren adsorbieren und die Poren nicht mehr verlassen. Sie blockieren die sauren Zentren, die für die Alkylierungsreaktion notwendig sind und deaktivieren den Katalysator [18, 63]. *Sherwood et al.* [63] fanden außerdem viele Einflussfaktoren der Deaktivierung, wie z. B. die Porosität, die Porengröße, die Größe der Katalysatorpartikel, die Größe des Katalysatorbetts, das Isobutan-Olefin

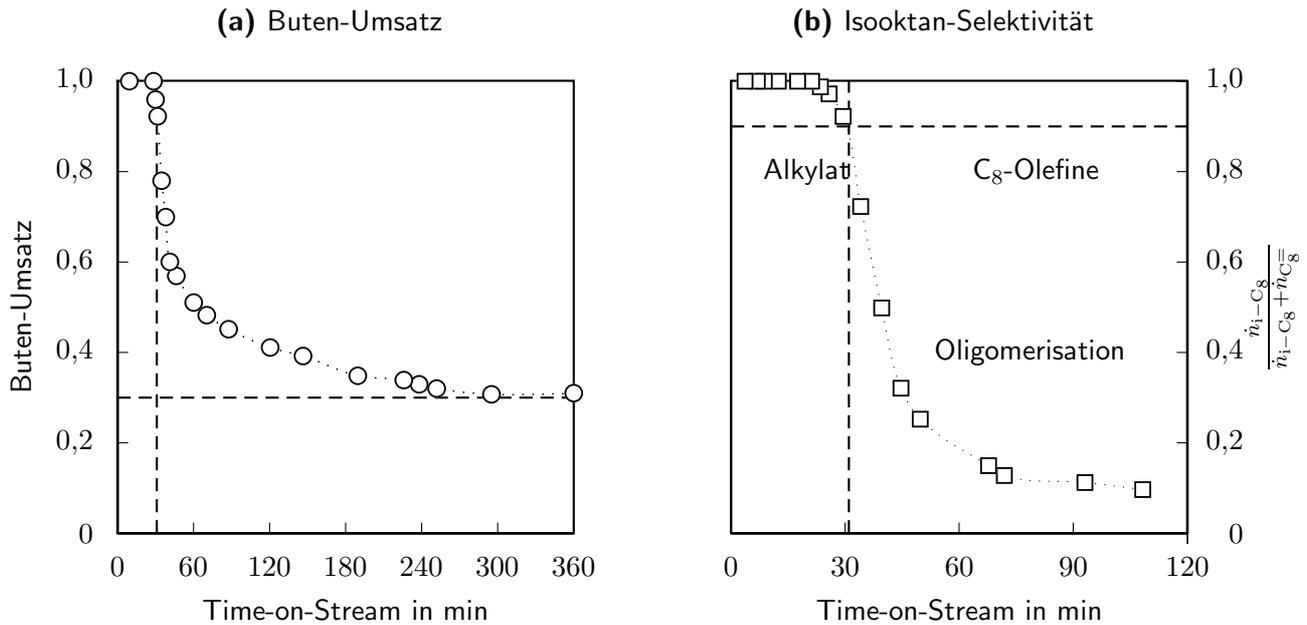


Abbildung 2.6: Umsatz einer flüssigen Isobutan/1-Buten Mischung an einem CeY-98 Zeolithen in einem Festbettreaktor nach *Weitkamp und Traa* [12] ($T_{\text{Reaktion}} = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 31 \text{ bar}$, $\dot{V}_{\text{Feed}} = 7,5 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$, $m_{\text{Kat}} = 1,4 \text{ g}$, I/O-Verhältnis 11/1)

Verhältnis und auch das eingesetzte Olefin, woraufhin Regenerierungskonzepte entwickelt wurden. Die langkettigen und teilweise mehrfach ungesättigten KWSt, die für die Deaktivierung verantwortlich sind, werden in der Summe auch als Softcoke bezeichnet.

Einige Konzepte zur heterogenen Alkylierung mit integrierter Regeneration sind in der Entwicklung schon weit bis in den Pilotmaßstab fortgeschritten. Einen Überblick über die Möglichkeiten der Katalysator-Regenerierung bieten z.B. *Klingmann* [17] und *Weitkamp und Traa* [64].

Es existieren bis dato 4 fortgeschrittene Konzepte:

- UOP Alkylene™ Prozess,
- Akzo Nobel/ABB Lummus AlkyClean™ Prozess,
- LURGI EUROFUEL® Prozess und der
- Haldor Topsøe FBA™ Prozess

Beispielhaft soll hier der Alkylclean™-Prozess der Firmen Akzo Nobel, ABB und Fortum Oil genannt werden. Bei diesem Verfahren werden mehrere Reaktoren benötigt, die im Wechsel für die Alkylierung genutzt werden, während in den verkokten Reaktoren der feste Katalysator regeneriert wird. Dafür wird mit Wasserstoff gesättigtes Isobutan unter Reaktionsbedingungen (50 bis 90 °C) zugegeben. Nach 100 bis 200 Alkylierungs- / Regenerierungszyklen wird eine (milde) Regenerierung mit Wasserstoff bei 250 °C durchgeführt. Dabei werden die an den aktiven Zentren chemisch gebundenen ungesättigten KWSt (Softcoke) durch den Wasserstoff zu gesättigten KWSt hydriert, was zu einer Desorption der gesättigten KWSt führt, die dann über den H₂-Stoffstrom aus dem Zeolithen entfernt werden können [65, 66].

Allerdings wird bei keinem bisher erprobten Regenerationsverfahren die katalytische (Ausgangs)-Aktivität wieder vollständig hergestellt, sondern lediglich die Katalysator-Standzeit verlängert [17],

weshalb bisher noch kein heterogener Katalysator kommerzialisiert werden konnte [4].

2.1.2.2 Überkritische Medien

Neben den Untersuchungen an festen Katalysatoren gibt es noch Arbeiten (hauptsächlich von *Sarsani et al.*), bei denen überkritische Lösungsmittel an festen Katalysatoren (SiO_2 -supported Nafion®) eingesetzt werden [13, 55, 67–70]. Zum Teil werden auch die Einsatzstoffe selbst in den überkritischen Zustand überführt [71–73]. Ziel dieser Arbeiten ist hauptsächlich, die schnelle Deaktivierung der festen Katalysatoren zu verhindern oder den Deaktivierungsprozess zu verlangsamen bzw. eine einfache Regeneration zu ermöglichen.

2.1.2.3 Ionische Flüssigkeiten

Die Isobutan-Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten gewinnt seit der Arbeit von *Chauvin et al.* [74] immer mehr an Bedeutung. Neben den heterogenen Katalysatoren bieten starke Lewis-Säuren auf Basis von Chloroaluminatschmelzen die Möglichkeit, Alkylierungsreaktionen durchzuführen [21, 75–85].

Einfluss des Olefins und von Additiven *Huang et al.* [75] untersuchten den Einfluss von HCl und Metallchloriden auf die Zusammensetzung eines Isobutan-Buten-Alkylats mit Triethylammoniumtetrachloroaluminat ($[\text{Et}_3\text{NH}][\text{AlCl}_4]$) als Katalysator. Während sich durch die Zugabe von Metallchloriden der Umsatz nur marginal verändert, steigt der TMP-Anteil bei Verwendung von CuCl deutlich an, was auf ein Unterdrücken von Sekundärreaktionen zurückgeführt wird. Es wird angenommen, dass sich Kupferchloroaluminat-Schmelzen ($[\text{AlCl}_4\text{CuCl}]^-$) bilden.

Zhang et al. untersuchten sowohl den Einfluss von aromatischen Komponenten [83] als auch von organischen Schwefelverbindungen [84]. Tab. 2.5 und Tab. 2.6 zeigen die Alkylatzusammensetzung für drei Butenisomere bei Verwendung unterschiedlicher Additive.

Im Falle von 1-Buten kann kein Einfluss der Additive auf die Alkylatzusammensetzung festgestellt werden. Wie erwartet dominiert für alle Katalysatoren das Dimethylhexan (DMH) mit über 40 %, da dieses nach Reaktion R 2.8 gebildet wird. Es treten vermehrt Crackreaktionen auf, was am hohen Anteil der C_5 - bis C_7 -Produkte erkennbar ist. Die RON ist mit durchschnittlich 79 sehr niedrig.

Bei Verwendung von 2-Buten als Olefin ändert sich die Zusammensetzung des Alkylats deutlich. Während im direkten Vergleich mit 1-Buten auch ohne Additiv gute Alkylatqualitäten (89,1/89,8) erreichbar sind, führt die Zugabe von Butylthioalkohol, CuCl und Benzol zu einer signifikanten Steigerung der Alkylatqualität, was insbesondere auf den drastischen Anstieg der Trimethylpentane zurückzuführen ist. Dabei bleibt das 2,2,3-TMP, welches im Grunde das Hauptprodukt darstellen müsste (Reaktion R 2.7), in allen Versuchen knapp über der Nachweisgrenze. Die Steigerung des TMP-Anteils beruht nur auf 2,2,4-, 2,3,4- und 2,3,3-TMP durch die Isomerisierungsreaktionen R 2.9 bis R 2.11.

Beim Einsatz der Additive sinkt der Anteil an C_{9+} und C_5 bis C_7 deutlich im Hinblick auf die gleichzeitige Steigerung der TMP-Ausbeute, was auf eine deutliche Verringerung von Sekundär- und Crackreaktionen hindeutet. Innerhalb der unterschiedlichen Additive führt die Zugabe von Benzol zum besten Alkylat (RON = 95,9). *Zhang et al.* und *Huang et al.* erklären die drastische Verbesserung der Alkylatqualität mit der Bildung eines $[\text{AlCl}_4]^-$ -Komplexes. Dabei agieren die Additive als Protonen-

Tabelle 2.5: Einfluss der Additive Butylthioalkohol [84], Benzol [83] und Kupfer(I)-Chlorid [75] auf die Alkylatzusammensetzung beim Einsatz von 1-Buten und Isobuten ($T_{\text{Reaktion}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I/O = 10/1$; $t_{\text{Reaktion}} = 40\text{ min}$)

Olefin Additiv /IL-Anion Literatur	1-Buten			Isobuten		
	Thio- alkohol [75]	CuCl [84]	CuCl [75]	Thio- alkohol [75]	CuCl [84]	CuCl [75]
Isopentan	4,9	4,6	4,5	9,5	5,2	5,1
2,3-DM-Butan	3,6	3,7	3,4	6,7	3,6	3,9
C ₆ -C ₇ (andere)	15,9	15,5	14,6	19,2	17,9	17,4
2,2,4-TMP	4,1	4,3	7,2	18,1	31,8	32,8
2,2,3-TMP	0	0	0,1	0,1	0,2	0,2
2,3,4-TMP	1,1	1,2	1,7	2,2	5	4,8
2,3,3-TMP	1,5	1,8	2,3	2,9	7,9	8,2
Total TMP	6,7	7,3	11,3	23,3	44,9	46
Total DMH	42,1	42,8	42,9	13,5	9	8,9
2,2,5-TMH	9,8	10,1	8,5	8,5	6,3	6,6
C ₉₊ (andere)	17	16	14,8	19,3	13,1	12,1
RON (calc.)	78,9	79	79,6	86,9	90,8	91,1

Akzeptor von HCl und ermöglichen so erst die Bildung der Komplexe.



Nach *Evering et al.* [86] wird angenommen, dass der formierte Komplex als starke Brønsted-Säure agiert. Das Alkylat mit Isobuten wird durch die Zugabe von Additiven zwar ebenfalls verbessert, bei weitem jedoch nicht so stark wie bei der Verwendung von 2-Buten. Die hohen Anteile von C₉₊ und C₅ bis C₇ deuten auf Crack-, Polymer- bzw. Sekundärreaktionen auf erhöhtem Niveau hin, wie dies beim Einsatz von Isobuten zu erwarten ist [2].

Isopentan bleibt bei allen Versuchen, bis auf die Verwendung von Isobuten ohne Additiv (9,5%), auf einem Niveau von ca. 5% konstant. Gleiches gilt für 2,3-Dimethylbutan. *Kohlheim* [87] konnte in einem Tensid-additivierten HF-System ebenfalls ein Anstieg der Isopentan- und C₉₊-Fraktion feststellen. Dabei wird Isopentan insbesondere bei Crackreaktionen gebildet, da es thermodynamisch sehr stabil ist.

Für ionische Flüssigkeiten gilt für die Wahl des Olefins bezüglich der Produktqualität demnach die Reihenfolge:

1.2-Buten; 2.Isobuten und 3.1-Buten.

Fraglich bleibt, ob bei der Verwendung von Benzol als Additiv das Additiv an sich nicht selbst zu einem Butyl-Benzol alkyliert wird, da sich insbesondere Benzol und andere Aromaten einfach mit starken Lewis-Säuren wie AlCl₃ alkylieren lassen, was z.B. bei der Herstellung von Ethylbenzol ausgenutzt wird [88].

Tabelle 2.6: Einfluss der Additive Butylthioalkohol [84], Benzol [83] und Kupfer(I)-Chlorid [75] auf die Alkylatzusammensetzung beim Einsatz von 2-Buten ($T_{\text{Reaktion}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; I/O = 10/1; $t_{\text{Reaktion}} = 40\text{ min}$)

Olefin Additiv /IL-Anion Literatur	2-Buten				
	[BMIM] ⁺	[Et ₃ NH] ⁺	Thio- alkohol	CuCl	Benzol
	[84]	[75]	[84]	[75]	[83]
Isopentan	5,9	6,1	2,7	4	4,1
2,3-DM-Butan	4,9	4,3	3,3	2,7	2,6
C ₆ -C ₇ (andere)	11,7	12,4	4,8	6,3	6,7
2,2,4-TMP	24,6	27,8	35,1	35,3	39,6
2,2,3-TMP	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3
2,3,4-TMP	7	6,1	15,6	14	15,9
2,3,3-TMP	5,6	7,4	14,9	15,2	16,2
Total TMP	37,3	41,4	65,9	64,8	72
Total DMH	14,2	14,8	10	10,1	8,9
2,2,5-TMH	7,9	8,1	5,3	5,1	2,1
C ₉₊ (andere)	18,4	12,9	8	7,1	3,6
RON (calc.)	89,1	89,8	94,8	94,7	95,9

Einfluss von Brønsted-sauren Additiven / Recyclierbarkeit Im Arbeitskreis *Jess* wurde von *Bui* die Alkylierung von Isobutan mit 2-Buten mit den Ionischen Flüssigkeiten [C₈mim][AlCl₃Br] und [Et₃NH][AlCl₄] hinsichtlich des AlCl₃-Gehaltes, der Zugabe unterschiedlicher Brønsted-saurer Additive, wie Wasser, sulfonsäurehaltige Verbindungen (ILs mit Sulfonsäuregruppen, saure Ionenaustauscherharze) und Übergangsmetallsalze (CuCl) und der Recyclebarkeit der Ionischen Flüssigkeiten untersucht [82, 89]. Dabei konnte das Optimum des AlCl₃-Anteils auf 60 mol-% bestimmt werden. Mit reinem [Et₃NH][AlCl₄] konnten insgesamt bessere Alkylate erzeugt werden als mit [C₈mim][AlCl₃Br], was auf die höhere Brønsted-Säurekonzentration in [Et₃NH][AlCl₄] zurückgeführt wird.

Die Zugabe von Additiven bei [C₈mim][AlCl₃Br] bewirkte eine Verbesserung der TMP-Selektivität. Hierbei zeigten die sauren Ionenaustauscherharze, auf denen Wasser adsorbiert wurde, die besten TMP-Selektivitäten von 64 Gew.-%. Durch die Zugabe von 90 ppm Wasser konnten die TMP-Selektivität ebenfalls auf über 50 Gew.-% gesteigert werden.

Mit Kupfer(I)chlorid als Additiv konnte nur in [Et₃NH][AlCl₄] eine Verbesserungen der Alkylatqualität beobachtet werden, was die Ergebnisse von *Huang et al.* bekräftigt, der wie bereits erläutert, ebenfalls eine deutliche Steigerung der TMP-Selektivität durch Zugabe von CuCl beobachten konnte. Die maximale TMP-Ausbeute erreicht mit CuCl in [Et₃NH][AlCl₄] einen Wert von 72 Gew.-%.

Bei der Untersuchung der Recyclierbarkeit der IL-Katalysatoren konnte auch nach einer elfmaligen Verwendung nur eine minimale Veränderung des erzeugten Alkylats festgestellt werden, wodurch die getesteten ILs eine hohe Wiederwendbarkeit aufweisen, was insbesondere im Vergleich zum hohen H₂SO₄-Verbrauch bei einem möglichen Einsatz im industriellen Maßstab vorteilhaft ist.

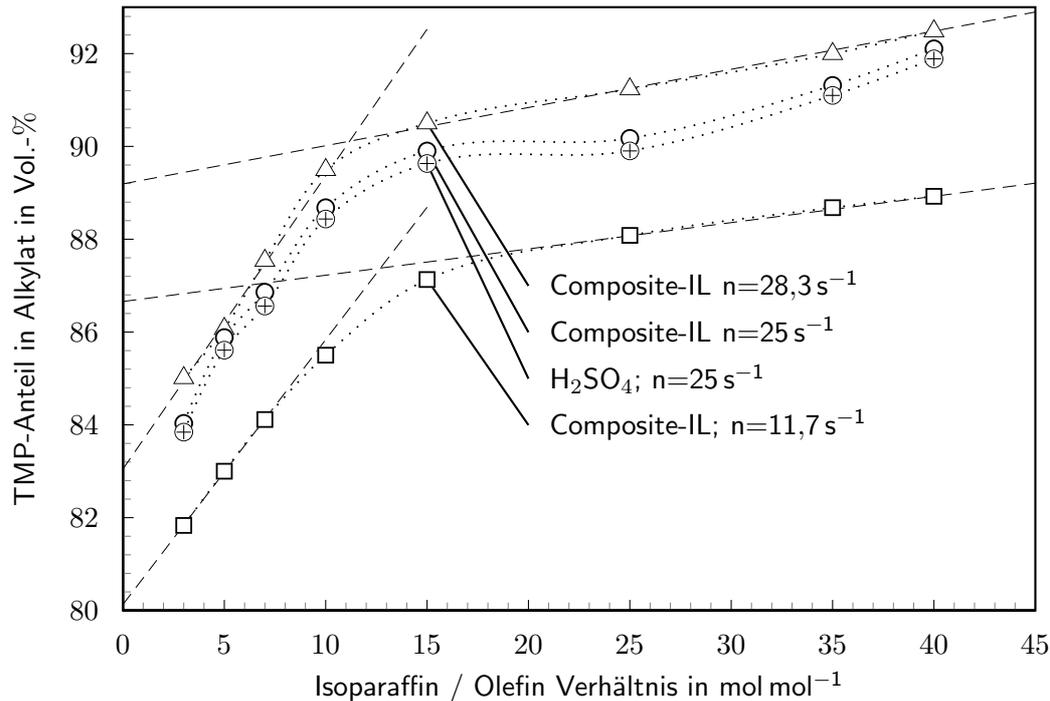


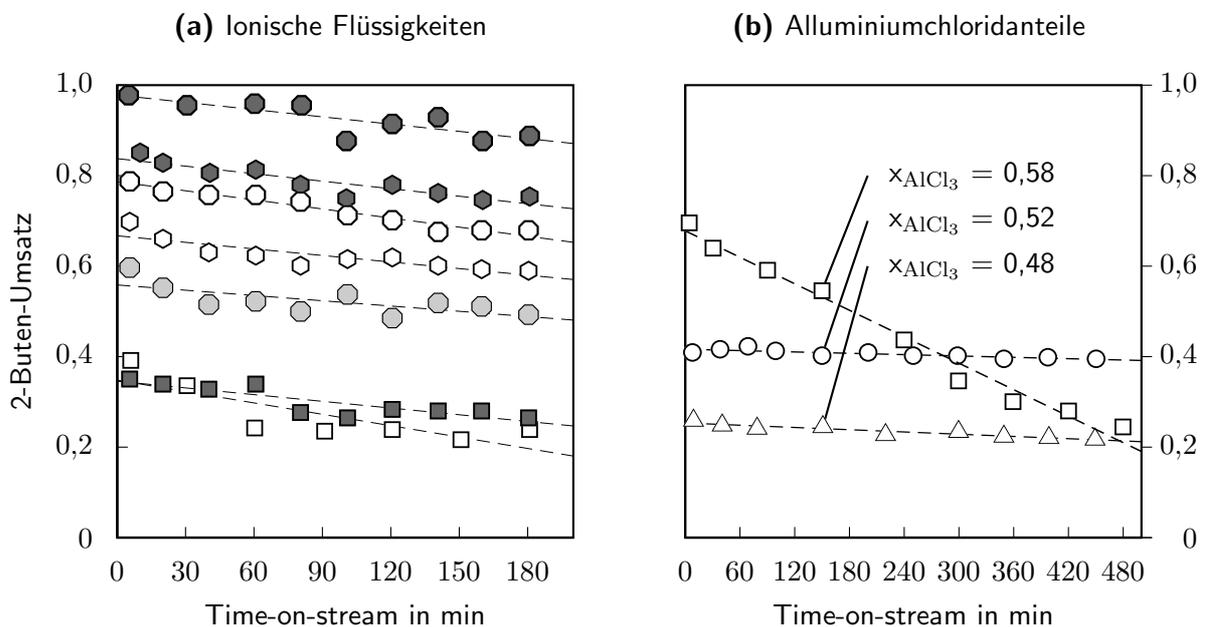
Abbildung 2.7: TMP-Anteil im Alkylat in Abhängigkeit des I/O-Verhältnisses für eine Composite-IL und H₂SO₄ im Vergleich bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen nach *Liu et al.* [78] ($T_{\text{Reaktor}} = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Einfluss des Iso-Paraffin/Olefin Verhältniss Wie bei den klassischen Verfahren spielt das I/O-Verhältnis ebenfalls eine entscheidende Rolle. *Liu et al.* [78] untersuchten den Einfluss des I/O-Verhältnisses bei der Alkylierung mit einem IL-Katalysator bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen (Abb. 2.7).

Der TMP-Anteil im Alkylat steigt fast unabhängig von der Rührerdrehzahl bei kleinen I/O-Verhältnissen bis 12/1 mit einer Steigung von ca. $0,5\% / \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$ linear an. Die TMP-Zunahme verringert sich mit zunehmendem I/O-Verhältnis auf $0,1\% / \frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, was ein Zehntel der Ursprungssteigung bedeutet. Für eine Auslegung ergibt sich daraus, dass unterhalb von einem I/O-Verhältnis von 10 bis 20 zu 1 ein deutlich schlechteres Alkylat zu erwarten ist, was gut mit den I/O-Verhältnissen übereinstimmt, die in industriellen Anlagen gewählt werden (vgl. Tab. 2.2). Ebenfalls ersichtlich ist, dass die IL-Alkylierung gut mit der H₂SO₄-Alkylierung vergleichbar ist. So weisen beide Katalysatoren eine hohe Dichte und Viskosität im Vergleich zu HF auf (Tab. 2.1). Die Alkylatqualität nimmt mit steigender Durchmischung (steigende Rührerdrehzahl) ebenfalls zu, was auf eine bessere Dispergierung in der organischen Phase schließen lässt. *Spro* [32] untersuchte diesen Einfluss der Phasengrenzfläche für die Alkylierung mit H₂SO₄ als Katalysator.

Kontinuierliche Alkylierung Nur wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der kontinuierlichen Isobutan-Alkylierung mit Ionischen Flüssigkeiten. Neben *Scheuch* [27] (System HF-Tensid; vgl. Kapitel 2.1.1.6), gibt die Arbeit von *Yoo et al.* [77] Auskunft über das Verhalten von IL-Katalysatoren, molaren AlCl₃-Anteilen, Verweilzeiten und Temperatur über einen längeren Versuchszeitraum, bei einem kontinuierlichen, stationären Anlagenbetrieb.

Einfluss verschiedener Ionischer Flüssigkeiten: Abb. 2.8a zeigt den 2-Buten Umsatz gegen die Versuchszeit für verschiedene Ionische Flüssigkeiten, bei denen im Methylimidazolium-Kation ($[C_x\text{mim}]^+$ -Kation) die Alkylkette (Abb. 2.11a; $R_2 = \text{Butyl-}, \text{Hexyl-}, \text{Otyl-}$) sowie das Anion ($\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) variiert wurde. Für $[C_4\text{mim}]^+$ -Kationen zeigen sich 2-Buten-Umsätze auf geringem Niveau (35%), die mit der Versuchszeit leicht abfallen. Mit steigender Alkylkettenlänge ($[C_6\text{mim}]^+ / [C_8\text{mim}]^+$) steigt der Umsatz für alle drei Anionen ($\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) deutlich an, was durch die steigende Löslichkeit der Olefine und Isoparaffine bei längererkettiger Alkylkette erklärt wird. Bei der Variation des Anions ist ersichtlich, dass Bromid-Anionen mit Abstand die höchsten 2-Buten-Umsätze liefern, gefolgt von Cl^- und I^- (Tab. 2.7). Dies wird mit erhöhter Acidität der $[\text{AlCl}_3\text{Br}]^-$ -Spezies, die von Yoo *et al.* [77] mittels NMR nachgewiesen wurde, erklärt. Für alle Katalysatoren kann eine konstante Deaktivierung festgestellt werden, die von den Autoren allerdings nicht diskutiert wird.



○	$C_8\text{mim}$	I-AlCl_3	○	$C_8\text{mim}$	Cl-AlCl_3
●	$C_8\text{mim}$	Br-AlCl_3	○	$C_6\text{mim}$	Cl-AlCl_3
⬠	$C_6\text{mim}$	Br-AlCl_3	○	$C_6\text{mim}$	Cl-AlCl_3
■	$C_4\text{mim}$	Br-AlCl_3	□	$C_4\text{mim}$	Cl-AlCl_3

Abbildung 2.8: 2-Buten Umsatz gegen die Versuchszeit für verschiedene Ionische Flüssigkeiten und molare Aluminiumchloridanteile nach Yoo *et al.* [77] (Gl. (2.2); ($T_{\text{Reaktion}} = 80^\circ\text{C}$; $\tau = 150\text{ s}$))

Tab. 2.7 zeigt die Zusammensetzung des Alkylats nach einer Versuchsdauer von 30 min für die bereits erwähnten Ionischen Flüssigkeiten. Bei Bromid-Anionen ist die Zusammensetzung des gewonnenen Alkylats bezogen auf unterschiedliche Alkylkettenlängen konstant. Lediglich der C_5 -Anteil, der wahrscheinlich Isopentan darstellt, aber nicht genauer von Yoo *et al.* [77] aufgeschlüsselt wird, steigt mit längerer Alkylkette. Dies ist womöglich auf vermehrte Crackreaktionen aufgrund des höheren Um-

2 Grundlagen

satzes zurückzuführen. Auffällig am gewonnenen Alkylat für alle untersuchten ILs ist der geringe TMP-Anteil, der extrem hohe DMH-Anteil und der ebenfalls hohe Anteil an C₈-Olefinen. Die von Yoo *et al.* [77] ermittelte Produktverteilung lässt eher auf eine Dimerisierung von 2-Buten als auf eine Isobutan-Alkylierung schließen, durch die Reaktionen R 2.16 bis R 2.18 mit anschließender Deprotonierung zum C₈-Olefin oder mit einem Hydrid-Transfer zum DMH gezeigt werden kann. Weiterhin führt die Variation des Anions zum Chlorid nur zu kleinen Änderungen des DMH- und C₈-Olefingehaltes, die Variation zum Iodid hingegen zu einer nochmals deutlichen Zunahme des C₈-Olefinanteils (34,6%).

Tabelle 2.7: Alkylatzusammensetzung nach 30 min Time-on-Stream in % (vgl. Abb. 2.9a) für verschiedene Ionische Flüssigkeiten [77]

Kation	[C ₄ mim]	[C ₆ mim]	[C ₈ mim]	[C ₈ mim]	[C ₈ mim]
Anion	Br-AlCl ₃	Br-AlCl ₃	Br-AlCl ₃	Cl-AlCl ₃	I-AlCl ₃
U _{2-Buten}	32,1	73,2	91	69,5	52,4
C ₅	13,8	15,2	18,9	11,2	8,7
C ₆	23,4	22,7	20,1	22,5	24,3
C ₇	17,4	15,7	14,7	16,2	15,5
C ₈	45,1	45,9	45,4	50,3	50,5
C ₉₊	0,3	0,5	0,9	0,4	1
C ₈ Zusammensetzung					
Σ TMP	8,8	9,4	9,3	6,9	2,3
2,2,3-TMP	0	0	0	0	0
2,2,4-TMP	5,4	5,8	5,6	0,3	1
2,3,3-TMP	0,9	1	1,1	2,2	0,5
2,3,4-TMP	2,5	2,6	2,6	4,4	0,8
Σ DMH	18,8	18	18,1	22,7	13,6
2,2-DMH	0	0	0	0	0
2,3-DMH	2,2	2,1	2	3,4	1,6
2,4-DMH	6,1	6,2	5,8	8,1	4,6
2,5-DMH	9,9	9,4	9,5	10	6,9
3,3-DMH	0	0	0,1	0	0
3,4-DMH	0,6	0,3	0,5	1,2	0,5
C ₈ -Olefine	17,5	18,5	18,2	20,7	34,6

Ebenfalls variiert wurde der molare Anteil des Aluminiumchlorides, was in Abb. 2.8b zu erkennen ist. Der Umsatz steigt mit steigendem AlCl₃-Gehalt in der Schmelze an. Während der Umsatz allerdings für 0,48 und 0,52 annähernd konstant über die Versuchszeit bleibt, ist bei 0,58 eine deutliche Deaktivierung zu erkennen, die die Autoren mit gesteigerter Empfindlichkeit gegen Wasser erklären. Diese Argumentation würde aber eher zu einer Erhöhung der Brønsted-Säure-Zentren gemäß der Reaktion R 2.27 und R 2.28 und zu einer deutlichen Verbesserung des Alkylats führen, was aus der Arbeit aber nicht ersichtlich ist. Grundsätzlich finden in neutralen ($x_{\text{AlCl}_3} \approx 0,5$) und basischen ($x_{\text{AlCl}_3} < 0,5$) Schmelzen eher Dimerisierungs- als Alkylierungsreaktionen statt, was an den Produktzusammensetzungen gut ersichtlich ist.

Verweilzeitverhalten / Liquid Hourly Space Velocity: Yoo *et al.* [77] untersuchten auch den Einfluss der Verweilzeit bzw. der reziproken Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), welche den Volumenstrom bezogen auf das Reaktorvolumen darstellt. Abb. 2.9a zeigt den 2-Buten Umsatz gegen die Versuchszeit für verschiedene Verweilzeiten. Dabei ist zu sehen, dass die Umsätze bei allen Volumenströmen annähernd konstant bleiben, eine leichte und konstante Deaktivierung aber für alle Verweilzeiten erkennbar ist. Offensichtlich sind die Deaktivierungsraten im Vergleich zueinander ebenfalls gleich. Werden die mittleren, bzw. die Anfangsumsätze gegen die Verweilzeit aufgetragen (Abb. 2.9b) ist eine lineare Abhängigkeit erkennbar, die für eine Verweilzeit von 0 einen unsinnigen Wert von 37 % Umsatz annimmt.

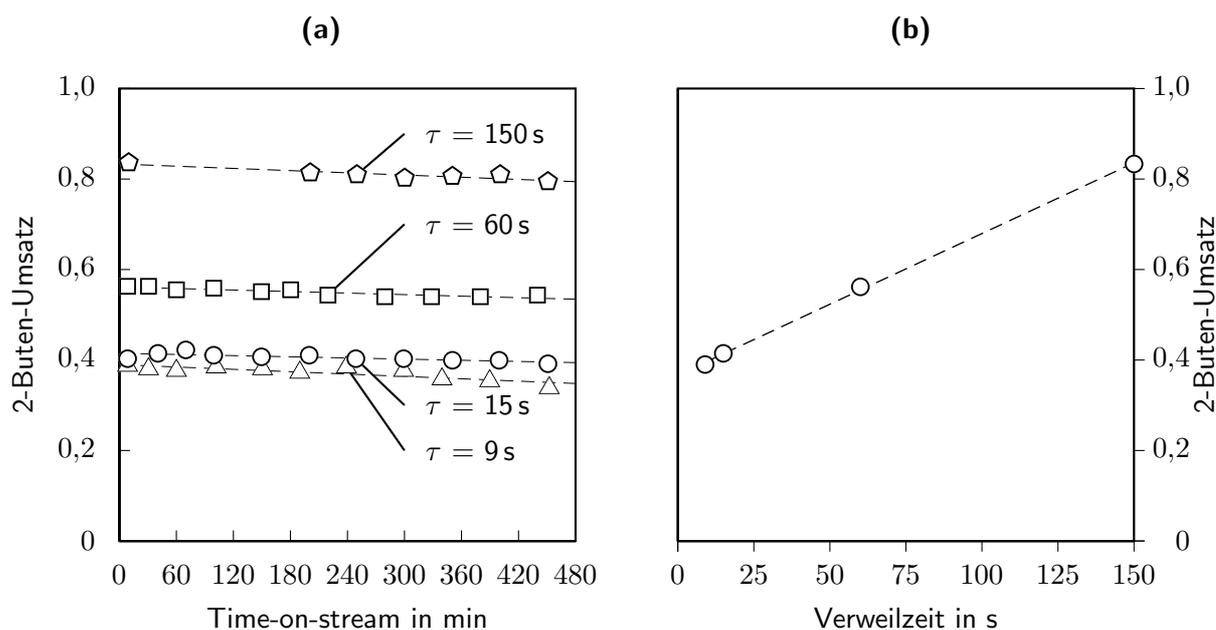


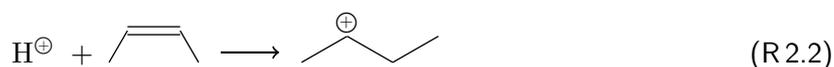
Abbildung 2.9: 2-Buten Umsatz in Abhängigkeit der Versuchszeit und der Verweilzeit nach Yoo *et al.* [77] ($[C_8mim][AlCl_3Br]$; $T_{\text{Reaktion}}=80\text{ }^\circ\text{C}$)

2.1.3 Reaktionsmechanismen der Isobutan/Olefin-Alkylierung

2.1.3.1 Brønsted-Säure Mechanismus

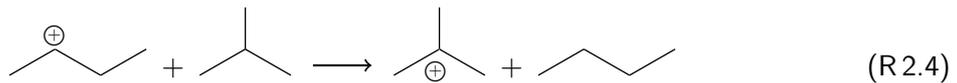
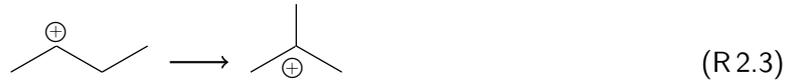
Die Isobutan-Olefin Alkylierung läuft nach einem säurekatalysierten Carbeniumion-Mechanismus ab, der erstmals von *Schmerling* [90] beschrieben wurde und für flüssige und feste Katalysatorsysteme angewendet werden kann [3]. Dabei laufen aufgrund der hohen Anzahl gebildeter Carbokationen eine Vielzahl paralleler und konsekutiver Reaktionen ab, bei denen bis zu 200 unterschiedliche End-Produkte gebildet werden können. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass in allen gängigen Arbeiten das Produkt / Alkylat erst ab C_5 bilanziert wird und die C_1 - C_3 Produkte keine Beachtung finden.

Bildung der aktiven Spezies Ausgangspunkt der Reaktion bildet die Protonierung eines Olefins, z.B. von 2-Buten zum sekundären Butylkation:

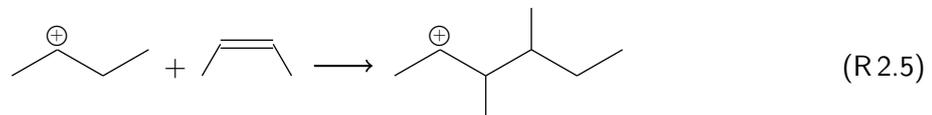


2 Grundlagen

Dieses *sec*-Butylkation ist bestrebt, durch einen intermolekularen Methylshift zu einem *tert*-Butylkation bzw. durch einen Hydrid-Transfer von einem weiteren Isobutan-Molekül die positive Partialladung zu stabilisieren:

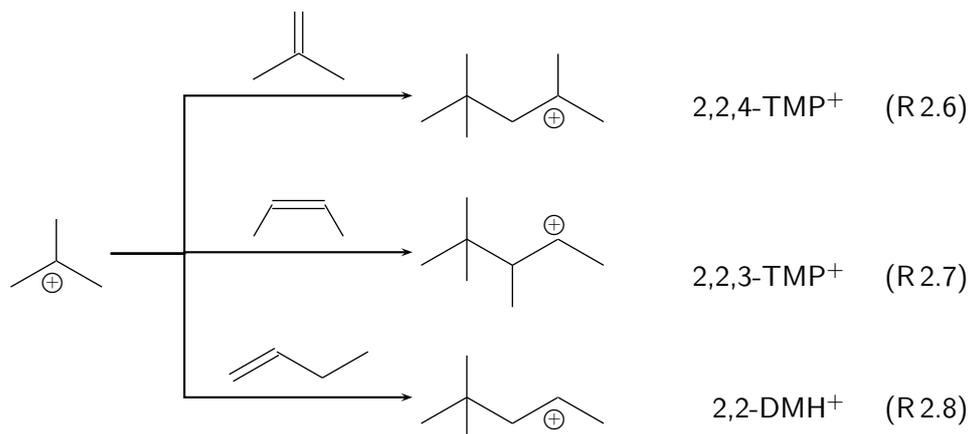


Das *sec*-Butylkation kann auch mit einem weiteren 2-Buten zum Dimethylhexylkation reagieren:

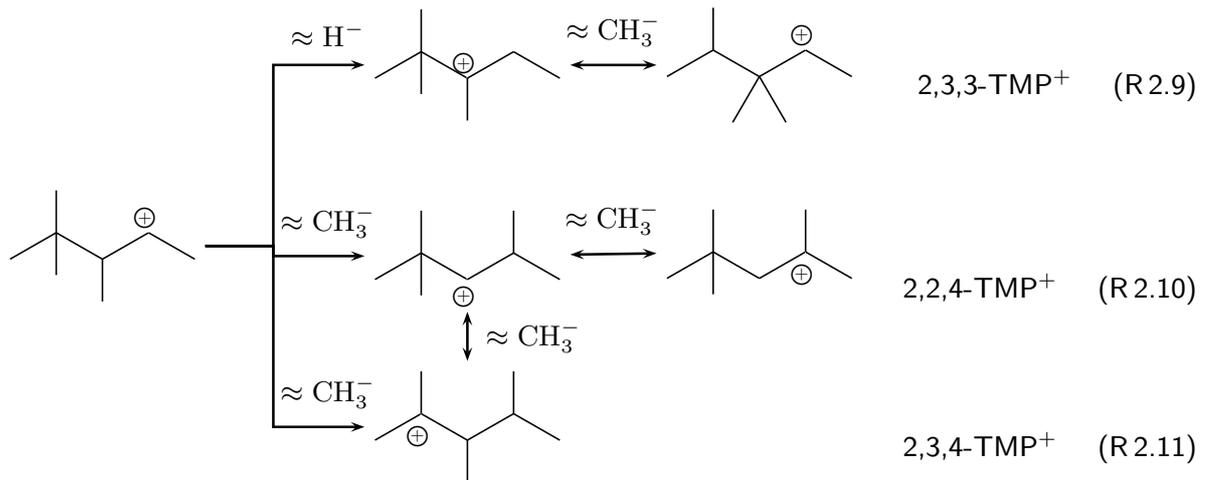


Für eine möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion ist die Konzentration der *tert*-Butylkationen entscheidend. Sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hat, ist die Konzentration nicht mehr entscheidend [2].

Startreaktionen Das *tert*-Butylkation reagiert mit einem Olefin zum entsprechenden C₈-Carbokation:

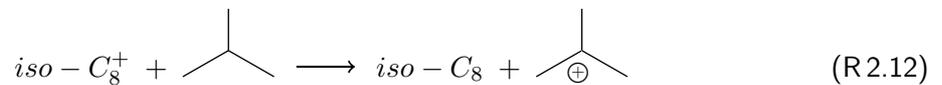


Isomerisierung Während das 2,2,4-TMP⁺ und das 2,2-DMH⁺ über einen direkten Hydrid-Transfer zum entsprechenden C₈-Produkt reagieren können, tendiert das sekundäre 2,2,3-TMP-yl-kation durch schnelle Isomerisierungsreaktionen über Methyl- und Hydrid-Shifts dazu, stabilere Carbokationen zu erzeugen, bevor direkt über einen Hydrid-Transfer vom Isobutan das korrespondierende C₈-Isomer gebildet wird.

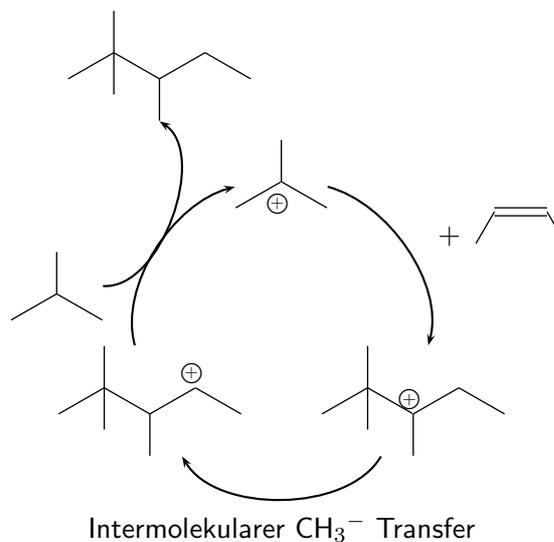


In allen Arbeiten, in denen 2-Butene als Feed verwendet wurden (z.B. [2, 50, 82, 91–93]), fällt das 2,2,3-TMP nur in sehr geringen Mengen an. Bezogen auf die Trimethylpentanverteilung sind dies lediglich 1 bis 2 Gew.-%, was auf sehr schnelle Isomerisierungsreaktionen schließen lässt (R 2.9 bis R 2.11). Die beobachtete Isomerenverteilung der Trimethylpentane bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen unterscheidet sich meist erheblich von der Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht [17].

Hydridtransfer Nach der Erzeugung der C_8^+ -Carbokationen erfolgt im idealen System der Hydrid-Transfer vom Isobutan, wodurch die Primärprodukte der Alkylierungsreaktion gebildet werden:

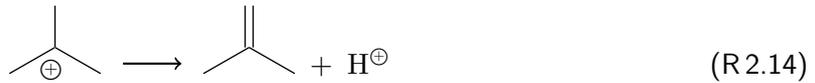


Reaktionszyklus Durch den Hydrid-Transfer wird die aktive Spezies, das *tert*-Butylkation, rückgebildet und der Katalysezyklus ist geschlossen:

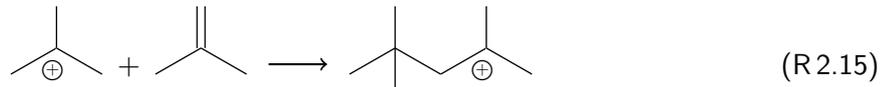


(R 2.13)

Selbstalkylierung Insbesondere in HF-Systemen stellt, unabhängig vom eingesetzten Olefin, das 2,2,4-TMP den größten Anteil am Alkylat dar [2, 27, 87]. Dies ist auf eine Selbstalkylierung des *tert*-Butylkations zurückzuführen. Bei einer hohen *tert*-Butylkonzentration, so wie sie hauptsächlich im HF System vorgefunden wird, kommt es zu einem Zerfall des *tert*-Butylkations in ein Proton und Isobuten [94]:

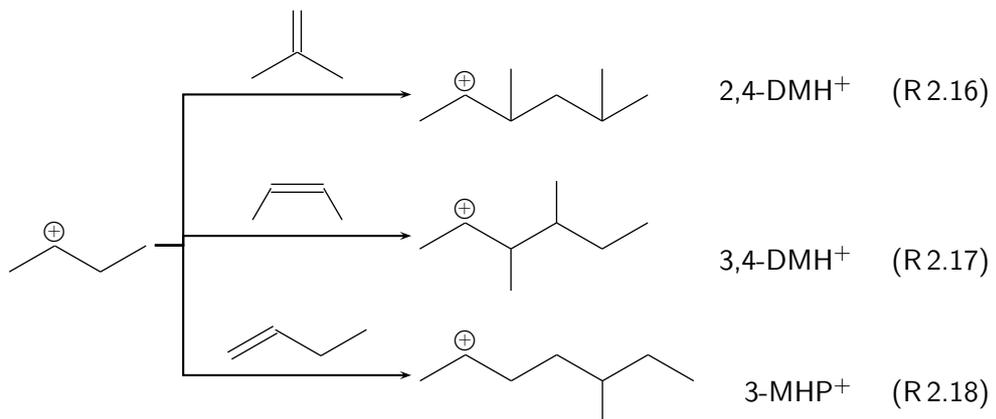


Dieses Isobuten-Molekül steht sofort für eine weitere Reaktion mit noch vorhandenen *tert*-Butylkationen zur Verfügung und reagiert direkt zum 2,2,4-TMP⁺:

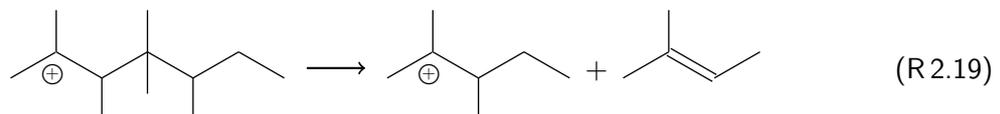


Somit erklärt sich die Robustheit des HF-Systems gegenüber dem Einsatzolefin mit der Möglichkeit der Selbstalkylierung.

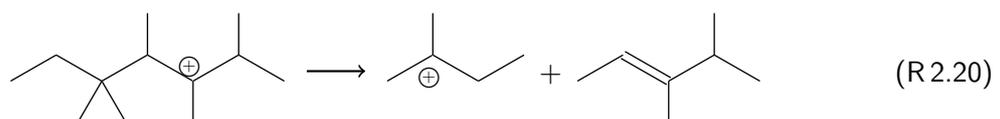
Sekundärreaktionen Neben den Primärreaktionen, die direkt zu den gewünschten Trimethylpentanen führen, treten auch eine große Anzahl von Sekundärreaktionen, wie z.B. Reaktionen des *sec*-Butylkations, auf:



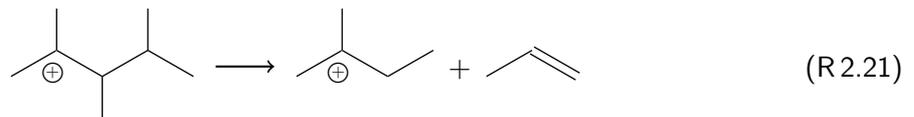
Crackreaktionen Neben den Primärprodukten, den Trimethylpentanen, und den Sekundärprodukten, den Dimethylhexanen, treten auch eine Vielzahl von C₅ bis C₇ und C₉₊-Isoparaffinen auf. Diese Produkte werden durch Crackreaktion höherkettiger Carbeniumionen ($\geq \text{C}_{12}^+$) erklärt [14], da diese vermehrt zur Fragmentierung neigen. Nach *Feller* kann z.B. 2,3-Dimethylpentan durch eine Crackreaktion eines 2,3,4,4,5-Pentamethylheptyl-Kations erklärt werden [14]:



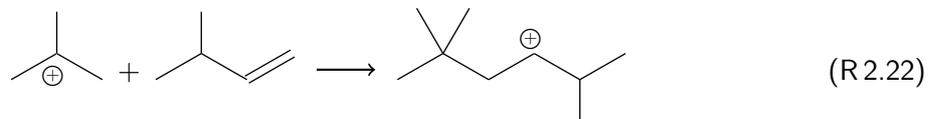
Die C₁₂-Carbokationen können einer Typ A-Umlagerung und einer β -Spaltung unterliegen [64]. Ein weiteres Beispiel einer solchen Umlagerung liefert *Klingmann et al.* [95]:



Dabei entsteht das Isopentylkation, welches per Hydrid-Transfer das Isopentan bildet und insbesondere bei HF-Anlagen [27, 87] und bei Zeolith-Katalysatoren [92, 96] oftmals in größerem Umfang (bis zu 10 Gew.-%) auftritt. Ein weiterer Bildungsweg für Isopentan ist das direkte Cracken von C₈-Carbokationen [97]. Dabei weist das 2,3,4-TMP die höchste Reaktivität und somit auch die höchste Crackneigung auf [98, 99]:



Ein weiteres Produkt, welches in vielen Veröffentlichungen erwähnt wird [74, 100–102] und insbesondere in größeren Mengen bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Katalysator auftritt (≈ 10 Gew.-%) [75, 84], ist das 2,2,5-Trimethylhexan (i-C₉), welches über die Reaktion eines *tert*-Butylkations mit 2-Penten bzw. Isopenten entsteht [2, 87, 103]:



Oligo- und Polymerreaktionen Falls die primär erzeugten Carbokationen keinen Hydrid-Transfer durchführen können, z.B. bei niedriger Isoparaffinkonzentration, können sie wiederum selbst mit vorhandenen Olefinen reagieren und Oligo- und Polymerprodukte bilden. Ein solches Schema ist in Abb. 2.10 dargestellt.

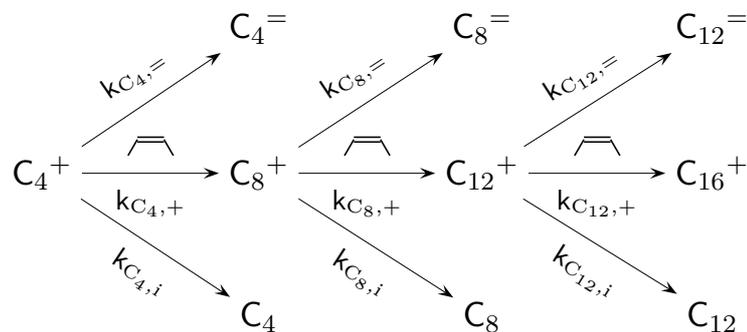


Abbildung 2.10: Reaktionspfade bei der Isobutan/2-Buten Alkylierung (nach *Simpson* [92])

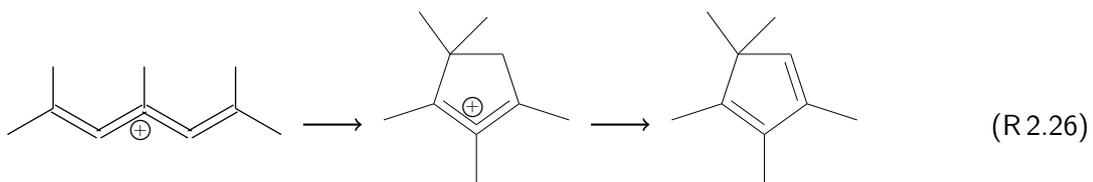
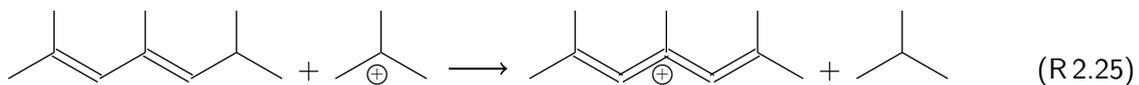
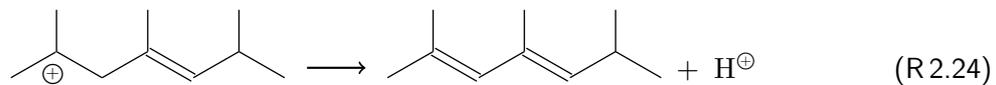
Je länger das Molekül wird, desto besser ist dieses in der Lage die positive Partialladung zu stabilisieren, was sich auf die Reaktivität auswirkt. So nimmt diese entsprechend $k_{\text{C}_4^+} > k_{\text{C}_8^+} > k_{\text{C}_{12}^+}$ etc. ab. Hinzu kommen sterische Effekte, da das Olefin mit steigender Kettenlänge des Carbokations schwieriger angelagert werden kann. Die dabei entstehenden C₈ bzw. C₁₂-Olefine (High-Ends) können nunmehr ebenfalls alkyliert werden, wodurch sich in der Summe aller Primär-, Sekundär-, Oligo-, Polymer- und Crackreaktionen bis 200 verschiedene Verbindungen identifizieren lassen. *Simpson et al.* [104] konnte zeigen, dass insbesondere die Primärreaktionsgeschwindigkeit deutlich größer ist als die Geschwindigkeit der Folgereaktionen und des Hydrid-Transfers:

$$k_{\text{C}_4,+} \gg k_{\text{C}_8,+} > k_{\text{C}_8,i} \quad (2.1)$$

Das bedeutet, dass der Hydrid-Transfer zur gewünschten iso-C₈-Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Bildung von säurelöslichen Verbindungen Die meisten Reaktionsprodukte sind aufgrund ihrer unpolaren Natur nicht in den polaren Katalysatoren löslich. Bei der Alkylierung werden jedoch auch sogenannte ASO, Acid Soluble Oil bzw. „red-oil“-Verbindungen gebildet, die (wie der Name schon sagt) eine rote Färbung aufweisen und in der Lage sind, sich in der Katalysatorphase zu lösen. Diese Verbindungen sind maßgeblich für den hohen Säureverbrauch im H_2SO_4 -System verantwortlich. Die Tensid-ähnlichen Verbindungen lagern sich an der Grenzfläche Katalysator / KWSt an und verbessern aufgrund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften die Löslichkeit der Edukte [31], setzen im Gegenzug jedoch die Protonierungskraft der Katalysatoren deutlich herab, was sich bezogen auf die Alkylierungsqualität negativ auswirkt [27]. ASO werden als Hydrid-Reservoir und Hydrid-Pumpe diskutiert [6]. Sie werden auch als Conjoint Polymers bezeichnet und weisen Dichten von 0,8 bis $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ und molare Massen von 265 bis 360 g mol^{-1} auf [10]. Die mittlere C-Zahl liegt also bei 25. Eine weiterführende Analyse der Conjoint Polymers wurde von *Albright et al.* [100] und *Berenblyum et al.* [105] durchgeführt.

Eine wichtige Acid Soluble Oil-Verbindung ist z.B. das Cyclopentenyl-Kation, ein sehr stabiler Fünfring [106, 107], der aus einem C_{12} -Carbokation gebildet wird und mehrfach im Alkylat nachgewiesen wurde [108–110]:



Die red-oil-Verbindungen gelten als die ersten nachgewiesenen ionischen Flüssigkeiten [4].

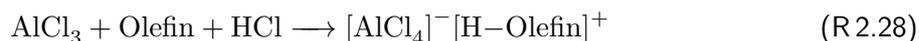
2.1.3.2 Lewis-Saurer Mechanismus der Isobutan/Olefin-Alkylierung

Bildung von Chlorwasserstoff Bei Chloroaluminat-Schmelzen handelt es sich i.d.R. um Lewis-saure Katalysatoren, die im Prinzip Quasi-Brønsted-Säure-Katalysatoren darstellen. Grund hierfür sind geringe protische Verunreinigungen wie Wasser bzw. Alkohole, die durch die Katalysator-Präparation in den Katalysator eingeschleust werden. Eine Vermeidung von protischen Verunreinigungen kann selbst bei sorgfältigster Arbeitsweise nicht vollständig verhindert werden, so dass diese Verunreinigungen zur Reaktion mit dem gelösten AlCl_3 und zur Bildung von HCl führen:



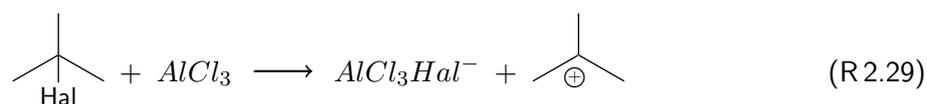
Chauvin et al. [74] machen diese Verunreinigungen für die grundsätzliche Alkylierungsfähigkeit von Lewis-Sauren Chloraluminatschmelzen verantwortlich. Nach *Nenitzescu und Cantuniari* [111] kann eine Alkylierungsfähigkeit reiner Lewis-Säuren ausgeschlossen werden. *Wicelinski et al.* [112] konnten verschiedene Sauerstoff-Chloraluminat-Verbindungen in sauren Chloroaluminatschmelzen mit *Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry* nachweisen.

Das gebildete HCl agiert wiederum wie eine klassische Brønsted-Säure und startet den Reaktionsmechanismus mit Reaktion R 2.2. Das HCl kann in Gegenwart einer Base (z.B. einem Olefin) einen Komplex bilden [75]:



Das entstehende $[\text{AlCl}_4]\text{H}$ wirkt dabei als Supersäure, auf der die guten Alkylierungs-Ergebnisse von PetroChin (vgl. Tab. 2.3) zurückzuführen sind.

Zugabe von *tert*-Butyl-stämmigen Additiven Die Zugabe von *tert*-Butylhalogeniden oder anderen *tert*-butylstämmigen Verbindung führt zu einer Reaktion mit AlCl_3 in Lewis-sauren Schmelzen mit einem molaren AlCl_3 -Anteil von mehr als 50 mol-%:



Dabei wird ein *tert*-Butylkation freigesetzt, welches direkt in den Katalysezyklus (R 2.13) eingreifen kann. Die Halogenid-Abstraktionsgeschwindigkeit folgt der Reihenfolge $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Die Abstraktionsfähigkeit hängt neben dem eingesetzten Halogenid maßgeblich von der Stärke der Lewis-Säure ab. So konnten *Meyer et al.* [113] zeigen, dass eine Erzeugung von *tert*-Butylkationen mit ZnCl_2 nicht möglich ist.

Organische Halogenidverbindungen werden in geringen Mengen z.B. bei der Herstellung von Ethylbenzol als Additiv zugegeben, um die hohen I/O-Verhältnisse von Benzol zu Ethen (ca. 30 zu 1) zu verringern [88].

Die Verwendung von *tert*-Butylhalogeniden bei der Isobutan-Olefin Alkylierung wurde bisher nur in Patenten der Firma Chevron von *Lacheen* [114], *Lacheen und Timken* [115], *Elomari* [116] und *Driver et al.* [117] beschrieben. *Rosenbach und Mota* [118, 119] beschreiben die Brønsted-Säure freie Alkylierung durch Zugabe von *tert*-Butylchlorid lediglich bei Zeolithkatalysatoren, die als Lewis-saure Zentren wirken und das *tert*-Butylkation analog R 2.29 freisetzen.

Die industriellen Konzepte scheinen weit fortgeschritten zu sein, da bereits einige Patente zur Regeneration der IL [120–124] und zur Aufreinigung des Alkylats existieren [117, 125].

2.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten bestehen aus einer Kombination verschiedener Anionen und Kationen, die bei Raumtemperatur noch keine feste Kristallstruktur ausbilden [126].

Als Voraussetzung für die niedrigen Schmelzpunkte können demnach vier Faktoren ausgemacht werden [127]:

- Die Kationen sind organische Verbindungen mit unsymmetrischem Aufbau.
- Die Anionen sind großvolumige anorganische Verbindungen.
- Zwischen den Ionen herrschen nur geringe intermolekulare Wechselwirkungen.
- Die elektrische Ladung ist gut verteilt.

Da eine Vielzahl solcher Anionen und Kationen existieren und diese auch frei kombinierbar sind, ist eine Vielzahl an ionischen Flüssigkeiten mit immer unterschiedlichen anwendungsoptimierten Eigenschaften herstellbar, was sie insbesondere für die Katalyse bzw. als Katalysatorsolvent interessant macht. Typische Kationentypen sind in Abb. 2.11 aufgeführt.

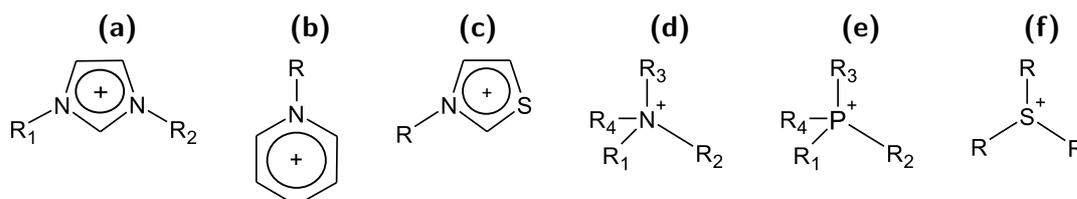


Abbildung 2.11: Beispiele gebräuchlicher Kationen für ionische Flüssigkeiten: Dialkylimidazolium (a), Alkylpyridinium (b), Alkylthiazolium (c), Tetraalkylammonium (d), Tetraalkylphosphonium (e) und Trialkylsulfonium (f)

Bei den Anionen handelt es sich um Moleküle, die eine geringe Ladungsdichte aufweisen und schwach koordinierend wirken (z.B. Halogenide). Demzufolge ist das Anion ausschlaggebend für die Säure-Base-Eigenschaften (Acidität) einer ionischen Flüssigkeit, welche eng mit deren Neigung zu schwach koordinativen Bindungen verknüpft sind. Wenn ein Ion koordinierend wirkt, bedeutet dies, dass die Bindungselektronen bei einer Komplexverbindung nur von ihm stammen. Es fungiert somit als Elektronen-Donator (Lewis-Base). Die Bindung findet dabei immer zwischen dem Zentralatom und dem das Zentralatom umgebenden Liganden statt. Diese Eigenschaft ist beispielsweise bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der Übergangsmetallkatalyse von entscheidender Bedeutung, da hier die aktiven Zentren der Katalysatoren nicht blockiert oder gehemmt werden dürfen. So eignen sich zur Alkylierung nur ionische Flüssigkeiten mit schwach koordinierendem Charakter [126]. Ionische Flüssigkeiten sind demzufolge nach ihrer koordinierenden Wirkung bzw. nach ihrer Acidität einteilbar. Eine Auflistung häufig verwendeter Anionen ist in Tab. 2.8 zu finden.

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass ionische Flüssigkeiten grundsätzlich keine neue Stoffklasse darstellen, da sie schon seit langem z.B. als „Emulgatoren“ bzw. „Tenside“ Anwendung finden (vgl. *Schubert* [129]). Neue vielversprechende Anwendungsgebiete stellen insbesondere die homogene Katalyse, die Möglichkeit der Lösung z.B. von Zellulose oder die Verwendung als Schmiermittel für

Tabelle 2.8: Koordinationsneigung verschiedener Anionen [128]

Acidität	basisch	neutral	sauer
Koordinationsneigung	stark	schwach	schwach
	Cl^-	$[\text{AlCl}_4]^-$	$[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$
	OAc^-	$[\text{CuCl}_2]^-$	$[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$
	NO_3^-	$[\text{SbF}_6]^-$	$[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$
	HSO_4^-	$[\text{BF}_4]^-$	$[\text{FeCl}_4]^-$
	Br^-	$[\text{Ntf}_2]^-$	$[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$

Hochseewindkraftanlagen (IL-WIND) [130] dar. Einen ausführlichen Überblick über die Verwendung von ILs als Katalysatoren und (chemische) Lösungsmittel bieten [23, 24, 128, 131–133]

Es existieren inzwischen diverse industrielle Verfahren auf Basis ionischer Flüssigkeiten, insbesondere auf Chloroaluminat-Basis [23]:

- Olefine Di- und Oligomerisierung (Difasol, Dimerisol [134]),
- Friedel-Crafts Alkylierung (Erzeugung linearer Alkylbenzole, Ethylbenzol-Herstellung [88], Acylierung aromatischer KWSt),
- Isobutane-Alkylierung [21] und
- BASIL[™]-Prozess (Basic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids).

2.2.1 Chloroaluminatschmelzen

Ionische Flüssigkeiten auf Basis von AlCl_3 werden Chloroaluminatschmelzen genannt. Dabei wird der molare Anteil an AlCl_3 wie folgt definiert:

$$x_{\text{AlCl}_3} = \frac{n_{\text{AlCl}_3}}{n_{\text{AlCl}_3} + n_{\text{IL}}} \quad (2.2)$$

Gebräuchlich ist auch eine Definition, die das AlCl_3 -Vielfache bezogen auf die IL-Stoffmenge angibt:

$$\frac{n_{\text{AlCl}_3}}{n_{\text{IL}}} = \frac{x_{\text{AlCl}_3}}{x_{\text{IL}}} = \frac{x_{\text{AlCl}_3}}{1 - x_{\text{AlCl}_3}} \quad (2.3)$$

2.2.1.1 Gleichgewichte in Chloroaluminatschmelzen

Chloroaluminatschmelzen bilden unterschiedliche Anionen aus, die sich im Gleichgewicht befinden (Abb. 2.12):



Die Menge des gelösten AlCl_3 legt fest, ob es sich um eine basische ($0 < x_{\text{AlCl}_3} < 0.5$)

$$x_{\text{Cl}^-} = \frac{1 - 2x_{\text{AlCl}_3}}{1 - x_{\text{AlCl}_3}} \quad (2.4)$$

$$x_{\text{AlCl}_4^-} = \frac{x_{\text{AlCl}_3}}{1 - x_{\text{AlCl}_3}} \quad (2.5)$$

2 Grundlagen

oder eine saure ($0.5 < x_{\text{AlCl}_3} < 0.67$) Schmelze

$$x_{\text{AlCl}_4^-} = \frac{2-3x_{\text{AlCl}_3}}{1-x_{\text{AlCl}_3}} \quad (2.6)$$

$$x_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} = \frac{2x_{\text{AlCl}_3}-1}{1-x_{\text{AlCl}_3}} \quad (2.7)$$

handelt. Eine äquimolare Zusammensetzung führt zu einer Ausbildung einer formal neutralen Schmelze. Die entstehenden Chloraluminatanion-Zusammensetzungen können nach Gl. (2.4) bis Gl. (2.7) berechnet werden [135, 136] (Abb. 2.12). Es existieren neben Cl^- , $[\text{AlCl}_4]^-$ auch $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ Ionen, die in der Lage sind über die Gleichgewichtsreaktion R2.31 AlCl_3 freizusetzen. Man kann bei solchen sauren Chloroaluminat-ILs auch von einem „maskierten“ AlCl_3 sprechen. Die Lewis-Acidität der Schmelze ist auf die Fähigkeit der leichten AlCl_3 -Freisetzung zurückzuführen [74].

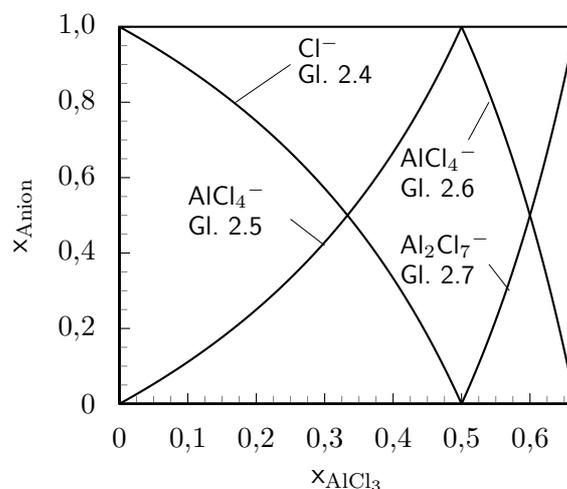


Abbildung 2.12: Verteilung der Anionen-Spezies in einer Chloroaluminat IL in Abhängigkeit des molaren AlCl_3 -Anteils

2.2.1.2 Eigenschaften von Chloroaluminatschmelzen

Fannin *et al.* [135, 136] untersuchte die physikalischen Größen wie Dichte, Siedepunkt und Viskosität für unterschiedliche Imidazoliumbasierende ILs in Abhängigkeit des AlCl_3 -Anteils und der Temperatur der Schmelze.

Abb. 2.13 zeigt diese Abhängigkeit für $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ bei 25, 50 und 75 °C und für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ bei 25 °C. Die Viskosität fällt bis auf 50 mol-% exponentiell stark ab. Bis zur maximalen AlCl_3 -Löslichkeit sinkt die Viskosität dann nur noch geringfügig.

Dieses Verhalten kann sehr gut mit der Zusammensetzung der Schmelze nach Abb. 2.12 erklärt werden. So besitzen die Cl^- -Spezies eine sehr hohe Viskosität. Durch Zugabe von AlCl_3 werden mehr $[\text{AlCl}_4]^-$ -Spezies gebildet (Gl. (R2.30)), deren Anziehung vom Kation deutlich geringer ist und deshalb die Beweglichkeit deutlich höher ist. Beim Wechsel von $[\text{AlCl}_4]^-$ auf die $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ Spezies steigt sich deren Beweglichkeit nur geringfügig, sodass die Viskosität auch nur geringfügig sinkt. Dieses Verhalten kann auch als Mischviskosität der Anteile nach Gl. (2.4) bis Gl. (2.7) charakterisiert werden:

$$\ln \eta_{[\text{C}_x\text{mim}][\text{AlCl}_4]} = \begin{cases} x_{\text{Cl}^-} \ln \eta_{[\text{Cl}^-]} + x_{\text{AlCl}_4^-} \ln \eta_{[\text{AlCl}_4^-]} & 0 < x_{\text{AlCl}_4} \leq 0,5 \\ x_{\text{AlCl}_4^-} \ln \eta_{[\text{AlCl}_4^-]} + x_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} \ln \eta_{[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-]} & 0,5 < x_{\text{AlCl}_4} < 0,67 \end{cases} \quad (2.8)$$

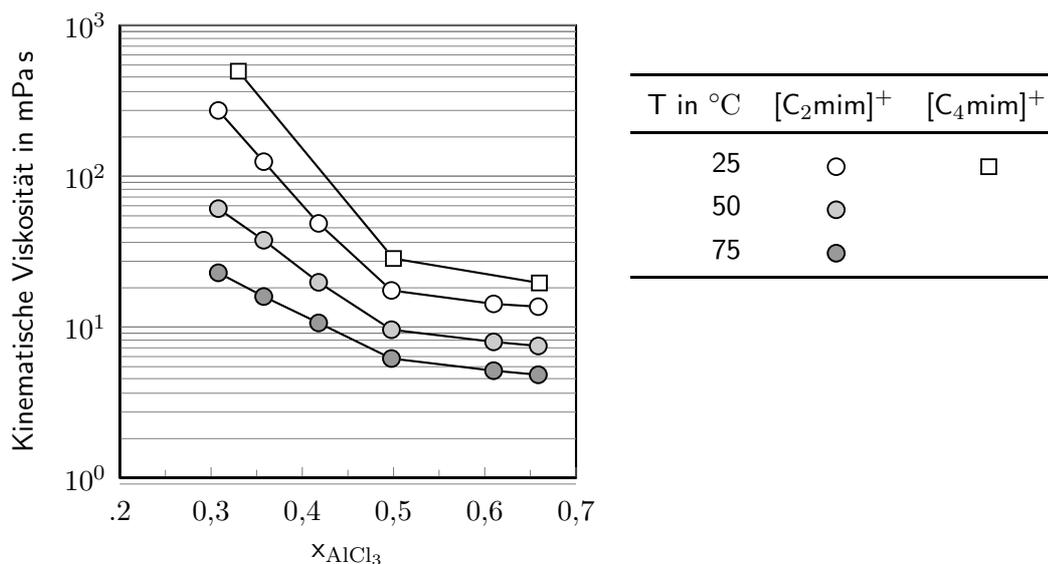


Abbildung 2.13: Einfluss des Aluminiumchlorid-Anteils und der Temperatur auf die Viskosität der Chloroaluminat-Schmelze [135]

Im Vergleich der ILs weist das [C₂mim]-Kation eine geringere Viskosität als das [C₄mim]-Kation auf. Die Erhöhung der Temperatur führt erwartungsgemäß zu einer exponentiellen Absenkung der Viskosität.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das 1-Butyl-3-methyl-imidazolium Kation ([C₄mim]⁺; Abb. 2.11a) mit verschiedenen Anionen ([BF₄]⁻, [AlCl₄]⁻, [Al₂Cl₇]⁻ und [Ntf₂]⁻) verwendet. Tab. 2.9 gibt die wichtigsten Stoffeigenschaften der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten im Reinzustand an.

Tabelle 2.9: Dichte, kinematische Viskosität, molare Masse und Schmelzpunkt verschiedener in der vorliegenden Arbeit verwendeter Ionischer Flüssigkeiten bei 20 °C

Anion	Kation	Summenformel	ρ in kg m ⁻³	η in mPa s	molare Masse in g mol ⁻¹	T _{Siede} in °C	Literatur
[C ₄ mim]	[AlCl ₄]	C ₈ H ₁₅ AlCl ₄ N ₂	1238,1	28,4	308,0	-10	[137]
[C ₄ mim]	[Ntf ₂]	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	1439,9	36,4	419,4	-3	[138]
[C ₄ mim]	[BF ₄]	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂	1210	132	226,0	-71	[139]

2.3 Membranemulsifikation

Poröse Membranen werden aufgrund der geringen Energiedichte (Energie pro Dispergiervolumen), die in das System eingebracht wird, vornehmlich beim Dispergieren von Öl/Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsion) in der Lebensmittelindustrie verwendet. Insbesondere empfindliche Inhaltsstoffe der Emulsion werden durch die Verwendung solcher Membranemulsionen geschont, da die in das System eingebrachte Energiedichte im Bereich von $1 \cdot 10^5$ bis $3 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3}$ liegt. Das Emulgieren im Allgemeinen und die Membranemulsifikation im Speziellen wird von *Schubert* [129] besprochen. Die Dissertation von *Schröder* [140, 141] befasst sich mit dem Herstellen von Öl-in-Wasser Emulsionen mit mikroporösen Membranen. Auch die Arbeiten von *Vladisavljevic* [142–145], der aus der Gruppe von *Schubert* stammt, befassen sich mit der Charakterisierung von O/W-Emulsionen mit mikroporösen Membranen. Einen guten Überblick bieten auch *Charcosset et al.* [146], *Nazir et al.* [147] und die Dissertation von *Zwan* [148]. Die im folgenden dargestellten Abhängigkeiten und Gesetzmäßigkeiten der mikroporösen Membranen lassen sich in fast allen wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf die Arbeiten von *Schubert*, *Schröder* und *Vladisavljevic et al.* zurückführen.

2.3.1 Membraneigenschaften

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten porösen Glasfritten der Firma ROBU-Glas können ebenfalls zur Membranemulsifikation verwendet werden, was durch die Arbeiten an sogenanntem Shirasu-Porous-Glas (SPG; *Nakashima und Shimizu M.* [149] und *Vladisavljevic und Schubert* [143]) gezeigt wurde. SPG-Glas weist, bis auf einen geringeren mittleren Porendurchmesser von 0,5 bis $6 \mu\text{m}$, vergleichbare Eigenschaften zu den Glasfritten von ROBU auf. Bei den porösen Glasfritten handelt es sich um ein gesintertes, spratziges Korn, welches je nach Frittenklasse unterschiedliche Hohlräume und mittlere Porendurchmesser aufweist. In der Arbeit wurden die Frittenklassen 2 bis 5 verwendet, deren charakteristische Kenngrößen in Tab. 2.10 zusammengefasst sind. Abb. 2.14 zeigt dabei, dass die Porengrößenverteilung für Klasse 4, mit welcher in der Arbeit der Großteil der Experimente durchgeführt wurde, sehr scharf eingegrenzt ist und der mittlere Porendurchmesser für ungefähr 95 % aller Poren zutrifft, wodurch auf eine differenzierte Betrachtungsweise bezüglich des Porendurchmessers verzichtet und im Rahmen der Messgenauigkeit der mittlere Porendurchmesser verwendet werden kann. Der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_{Pore} ist somit für alle Fritten gleich dem mengenmäßigen Modaldurchmesser d_{mod} , der angibt, welchen Porendurchmesser die meisten Poren aufweisen.

Tabelle 2.10: Charakteristische Eigenschaften von Borosilikatglasfritten (Daten von ROBU-Glas [150])

Handelsname	Bezeichnung nach ISO 4793	d_{mod} in μm	\bar{d}_{Pore} in μm	ϵ_{Fritte} in %	$\rho_{\text{Pore,i}}$ in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	τ_{m} [151]	R_{m} in m^{-1}
Por. 2	P 100	77	72	36	0,1	-	$2 \cdot 10^9$
Por. 3	P 40	26	27	41	0,4	-	$6 \cdot 10^9$
Por. 4	P 16	11	11	42	0,5	-	$2,4 \cdot 10^{10}$
Por. 5	P 1,6	3	3	48	1,8	1,5	$6,6 \cdot 10^{11}$

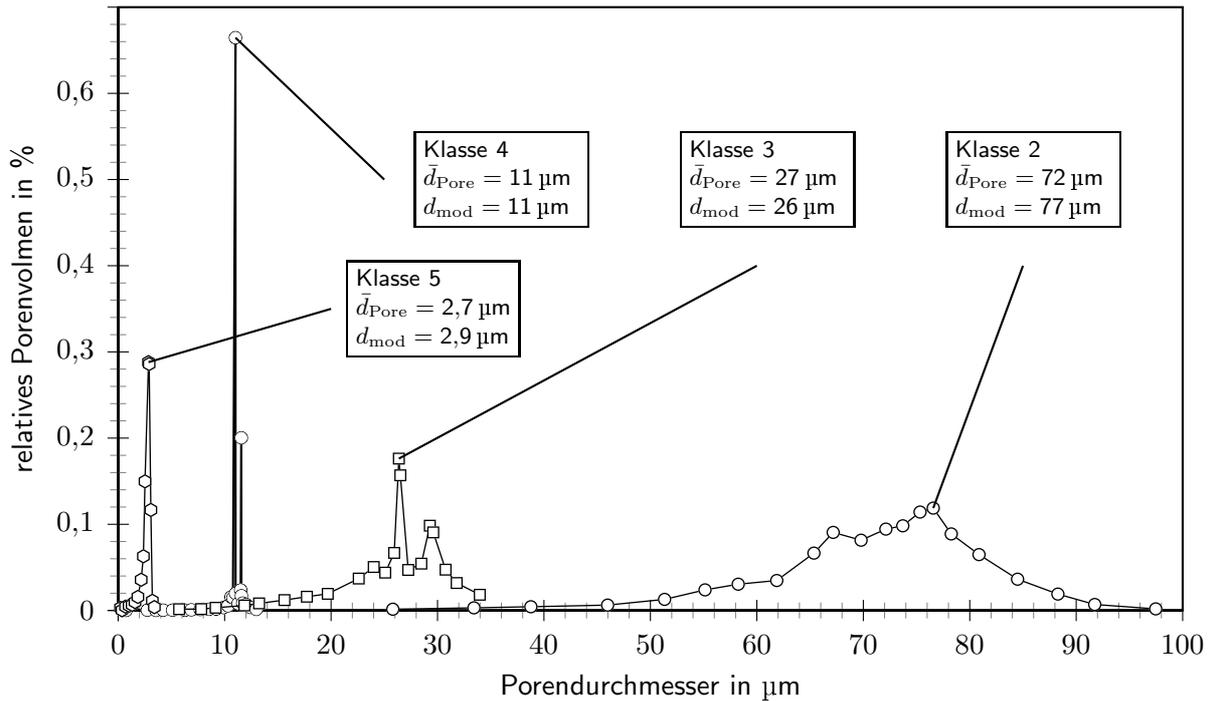


Abbildung 2.14: Porengrößenverteilung verschiedener Borosilikatglasfritten (Daten von ROBU Glas [150])

Membranen können sowohl aus einem System unregelmäßiger geformter und untereinander verbundener Kanäle, als auch aus symmetrisch geordneten Poren bestehen. Einer der wichtigsten Parameter stellt dabei die Porosität dar. Sie gibt das Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen der Membran wieder und wird auch als Hohlraumanteil bezeichnet:

$$\epsilon_m = \frac{V_{\Sigma\text{Pore}}}{V_{\text{ges,m}}} \quad (2.9)$$

Als weitere wichtige Größe wird der hydraulische Widerstand der Membran bei Wasser mit Hilfe der Hagen-Poiseuille-Gleichung bestimmt:

$$R_m = \frac{\Delta p_{\text{tm}}}{J_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{O}}} = 32 \frac{d_m \cdot \zeta}{\epsilon_m \cdot d_{\text{Pore}}^2} \quad (2.10)$$

In Gl. (2.10) ist $\Delta p_{\text{tm,c}}$ die transmembrane Druckdifferenz, $J_{\text{H}_2\text{O}}$ der disperse Reinstwasserfluss, $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ die dynamische Viskosität von Wasser, d_m die Membrandicke und ζ der Druckverlustbeiwert.

Der hydraulische Widerstand gibt den Reinstwasserfluss einer Membran bei einer gegebenen transmembranen Druckdifferenz an, was in Abb. 2.15 gezeigt ist. Dabei ist erkennbar, dass mit steigender Druckdifferenz und steigendem mittlerem Porendurchmesser der Membrandurchfluss steigt. In der Abbildung wird durch die doppelt-logarithmische Auftragung jedoch suggeriert, dass es selbst bei kleinen Druckdifferenzen und feinen Poren ($>$ Klasse 4) noch zu einem Durchfluss kommt. Der Fluss kommt allerdings beim Erreichen des Kapillardrucks, welcher mittels der Young-Laplace-Gleichung aus der Oberflächenspannung σ_{fl} und dem Benetzungswinkel ϑ berechnet werden kann (Gl. (2.11)), zum Erliegen.

$$p_{\text{cap}} = \frac{4 \sigma_{\text{fl}} \cos \vartheta}{d_{\text{Pore}}} \quad (2.11)$$

2 Grundlagen

Bezogen auf die Porenverteilungen bedeutet dies, dass Fritten mit einer weiten Porenverteilung (Klasse 2 oder 3; vgl. Abb. 2.14) ein Durchsickern der stationären bzw. kontinuierlichen Phase begünstigen.

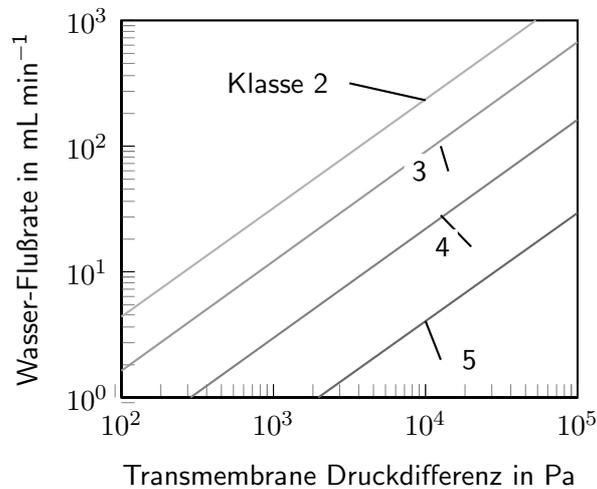


Abbildung 2.15: Flussraten von Wasser durch verschiedene Fritten bei unterschiedlicher transmembraner Druckdifferenz (Daten von ROBU Glas [150])

2.3.2 Strömung durch poröse Medien

Strömungen durch poröse Medien lassen sich im einfachsten Fall durch die *Darcy*-Gleichung beschreiben, welche einen linearen Zusammenhang mit Strömungsgeschwindigkeit und Druckgradient darstellt:

$$-\frac{dp}{dx} = R_m \eta_{fl} u_{Pore} \quad (2.12)$$

Dieser lineare Zusammenhang gilt jedoch nur für geringe Filtergeschwindigkeiten bzw. Reynoldszahlen.

Forchheimer [152] schlägt für höhere Geschwindigkeiten einen quadratischen Ansatz vor:

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{A \eta_{fl}}{d_{Pore}^2} u_{Pore} + \frac{B \rho_{fl}}{d_{Pore}} u_{Pore}^2 \quad (2.13)$$

Nach *Fand et al.* [153] lassen sich Strömungen durch poröse Medien in 6 Bereiche einteilen.

1. Prä-Darcy-Strömung ($Re_{Pore} \leq 10^{-5}$): Bei schleichenden Strömungen besitzt die Darcy-Gleichung (Gl. (2.12)) keine Gültigkeit, was durch ein nicht-Newtonsches Verhalten der Fluide erklärt wird.
2. Darcy-Strömung ($10^{-5} < Re_{Pore} \leq 2,3$): Es gilt das Darcy Gesetz (Gl. (2.12))
3. Übergang Darcy-/Forchheimer-Strömung ($2,3 < Re_{Pore} \leq 5$)
4. Forchheimer-Strömung ($5 < Re_{Pore} \leq 80$): Es gilt die Forchheimer-Gleichung (Gl. (2.13))
5. Übergang Forchheimer-/turbulente Strömung ($80 < Re_{Pore} < 120$)
6. turbulente Strömung ($Re_{Pore} > 120$)

Die in der Arbeit gewählten Glasfritten und Massenströme führen zu Poren-Reynoldszahlen im Bereich von 0,1 bis 0,2, wodurch das System sehr gut mit der Darcy-Gleichung beschreibbar ist.

$$Re_{\text{Pore}} = \frac{u_{\text{Pore}} d_{\text{Pore}} \rho_d}{\eta_d} \quad (2.14)$$

Dabei stellt die Poren-Reynoldszahl das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften der Strömung in den Poren dar.

Die Strömungsgeschwindigkeit in den Poren, die zur Bestimmung der Reynoldszahl (Gl. (2.14)) nötig ist, berechnet sich nach *Kukizaki und Goto* [154] zu

$$u_{\text{Pore}} = \frac{J_d \tau_m}{\epsilon_m km_{\text{Pore}}} \quad (2.15)$$

Dabei ist J_d der dispersiven Phasenflux ($\text{m}^3 \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$), τ_m die Tortuosität, ϵ_m der Porenanteil und km_{Pore} der Anteil offener Poren.

Beim Durchströmen poröser Medien kommt es infolge sich verändernder Druckdifferenzen zu einer unterschiedlichen Anzahl offener Poren (Gl. (2.11)). Mit Hilfe des hydraulischen Widerstandes für Wasser lässt sich die Anzahl der aktiven Poren km_{Pore} bezogen auf die Gesamtzahl der Poren in Abhängigkeit der tatsächlichen Druckdifferenz bzw. des Massenstroms an disperser Phase im Reaktionssystem berechnen. Die Anzahl der aktiven Poren stellt eine weitere charakteristische Eigenschaft der Membran dar [155]:

$$km_{\text{Pore}} = \frac{J_d \eta_d R_m}{\Delta p_{\text{tm},c} - p_{\text{cap}}} \quad (2.16)$$

Mit steigender transmembraner Druckdifferenz $\Delta p_{\text{tm},c}$ bei gegebenem Volumenstrom steigt die Anzahl der offenen Poren an, was von *Abrahamse et al.* [156] und *Kukizaki und Goto* [154] bestätigt wurde. Für SPG-Membranen (Shirasu Porous Glass) liegt der Anteil offener Poren zwischen 1 and 10 % [129].

Für die vereinfachende Annahme, dass die Poren regelmäßig und mit rundem Querschnitt an der Oberfläche angeordnet sind, lässt sich der Abstand z der Porenmittelpunkte berechnen [129]:

$$z = \frac{d_{\text{Pore}}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_m km_{\text{Pore}}}} \quad (2.17)$$

Erzeugte Tropfendurchmesser, die kleiner sind als dieser Abstand z , können ungehindert aufsteigen und werden i.d.R. nicht an der Oberfläche koaleszieren:

$$d_{\text{Tr}} < \frac{d_{\text{Pore}}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_m km_{\text{Pore}}}} \quad (2.18)$$

Daraus ergibt sich ein Maximalwert offener Poren, bei dem es zu keinem Kontakt der sich bildenden Tropfen kommt:

$$km_{\text{max}} = \frac{\pi}{4\epsilon_m} \left(\frac{d_{\text{Tr}}}{d_{\text{Pore}}} \right)^{-2} \quad (2.19)$$

Da die Bestimmung des Durchmessers sich bildender, abreißender und aufsteigender Tropfen schwierig ist und von vielen Einflussfaktoren abhängt, was in Kapitel 2.3.4 genauer erläutert wird, lässt sich die maximale Anzahl offener Poren oftmals nicht oder nur schwer abschätzen.

2.3.3 Tropfenbildung, -ablösung und -aufstieg

2.3.3.1 Tropfenbildung

Die Tropfenbildung und -ablösung an Kapillaren wurde von verschiedenen Autoren, z.B. *Hartland und Kumar* [157], *Kim et al.* [158] oder *Stölting* [159], ausgiebig beschrieben. Dabei gehen alle Autoren von einer Kräftebilanz des sich ausbildenden Tropfens aus. Die durch eine Kapillare gedrückte disperse Phase bildet mit der kontinuierlichen Phase eine Grenzfläche aus. Die Grenzfläche kann in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit verschiedene Formen annehmen. Nach *Stölting* [159] kann dies in vier Bereiche (Abb. 2.16) eingeteilt werden:

1. periodische Tropfenbildung (Abb. 2.16a) ,
2. Übergangsbereich mit Koaleszenz (Abb. 2.16b) ,
3. Strahlzerfall (Abb. 2.16c) und
4. Zerstäubung (Abb. 2.16d).

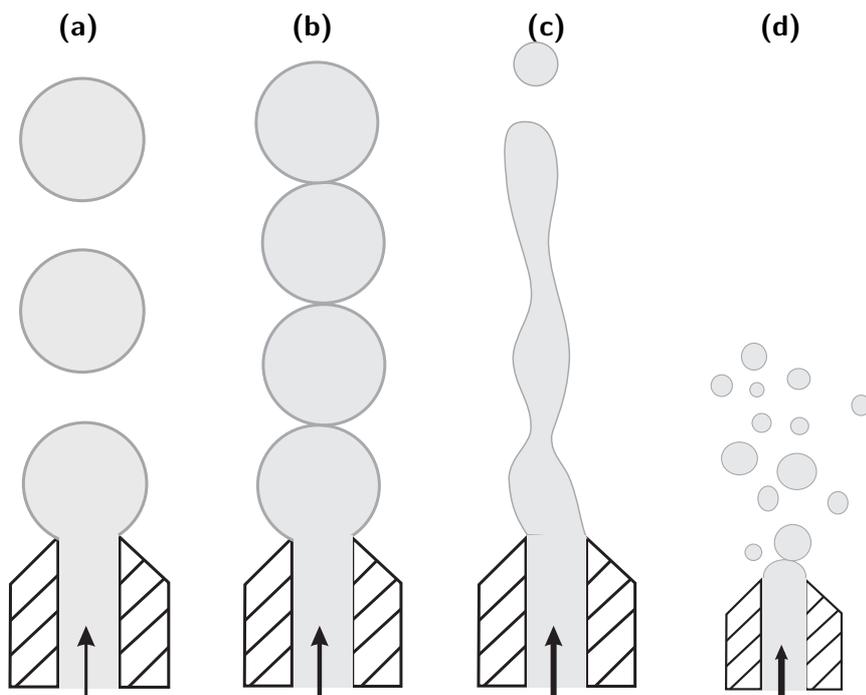


Abbildung 2.16: Bereiche der Tropfenbildung an Einzelporen: Periodische Tropfenbildung (a), Übergangsbereich mit Koaleszenz (b), Strahlzerfall (c) und Zerstäubung (d) nach *Stölting* [159]

Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten und beim Emulgieren mit Membranen erfolgt die Bildung der Tropfen im Bereich 1 bzw. 2 [140]. Die Tropfenbildung kann in zwei Stufen eingeteilt werden. Der erste Bildungsabschnitt, auch als Expansionsstufe bezeichnet, hält an, bis die auf den Tropfen wirkenden Kräfte im Gleichgewicht sind. Abb. 2.17 zeigt den schematischen Druckverlauf eines Tropfens während der Expansionsstufe in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei ist ersichtlich, dass der Kapillardruck (Gl. (2.11)) mit der Zeit abnimmt und der Tropfendurchmesser bis zum Trop-

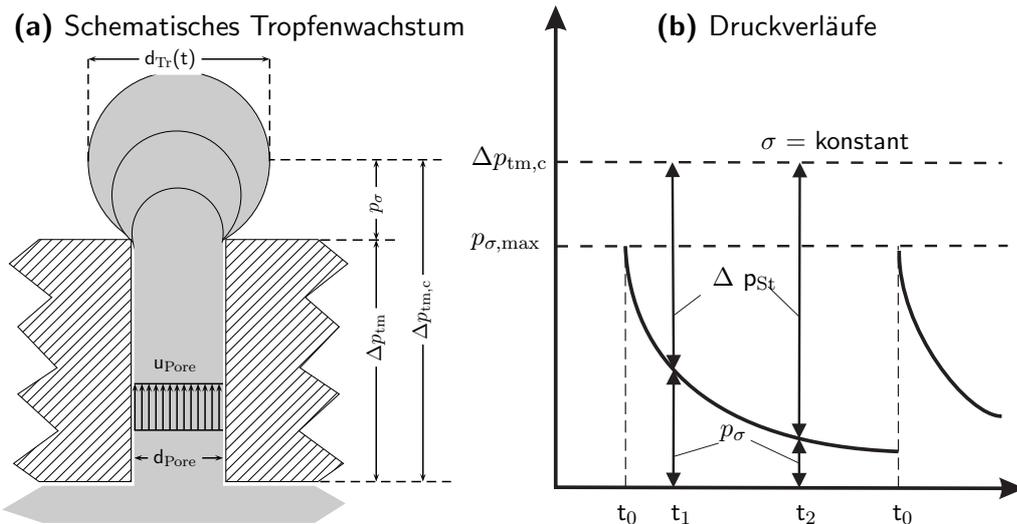


Abbildung 2.17: Druckverluste während der Tropfenbildung nach Schröder *et al.* [141] ($\Delta p_{tm,c}$: transmembrane Druckdifferenz; Δp_{tm} : Druckverlust über die Membran; $p_{\sigma,max}$: maximaler Kapillardruck)

fenabriß zunimmt. Die für beide Bildungsabschnitte maßgebenden Kräfte teilen sich in Halte- und Ablösekräfte ein.

Haltekräfte

1. Für die Kraft bedingt durch die Grenzflächenspannung zwischen kontinuierlicher und disperser Phase $\sigma_{c/d}$ (zeitabhängiger Tropfendurchmesser $d_{Tr}(t)$) gilt:

$$F_{\sigma} = \pi \sigma_{c/d} \cdot d_{Tr}(t) \tag{2.20}$$

2. Die Trägheit ergibt sich wie folgt:

$$F_T = \frac{(\rho_d + 0,5 \rho_c) \cdot \dot{V}_d^2}{3 \pi \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{d_{Tr}(t)}{6}\right)^{\frac{2}{3}}} \tag{2.21}$$

Dabei sind ρ_d und ρ_c die Dichte der dispersen (organischen) bzw. der kontinuierlichen (IL) Phase und \dot{V}_d der Volumenstrom der dispersen Phase.

3. Für den Tropfenwiderstand gilt:

$$F_D = \frac{\pi}{8} \cdot d_{Pore}^2 C_w \rho_d \cdot u_{Tr}^2 \tag{2.22}$$

Ablösekräfte

1. Die Impulsübertragung kann durch folgende Kraft beschrieben werden:

$$F_I = \frac{1}{3} \pi \rho_d \cdot u_{Pore}^2 \cdot d_{Pore}^2 \tag{2.23}$$

Durch das nachströmende disperse Fluid wird im Tropfen ein Impuls induziert, der ablösend wirkt.

2 Grundlagen

2. Für den Auftrieb eines Tropfens gilt:

$$F_A = (\rho_c - \rho_d) g \cdot \frac{1}{6} d_{Tr}(t)^3 \quad (2.24)$$

3. Kontinuierliche Strömung

Infolge des Tropfenaufstiegs wird die umliegende kontinuierliche Phase beschleunigt, so dass es zu einer Ausbildung einer Strömung der kontinuierlichen Phase u_c kommt, die tropfenablösend wirkt:

$$F_{W,c} = \frac{c_W}{2} \rho_c \cdot \bar{u}_c \frac{\pi}{4} \cdot d_{Tr}(t)^2 \quad (2.25)$$

Im Falle einer angeregten Strömung der kontinuierlichen Phase ergibt sich u_c zu

$$u_c = \frac{\dot{V}_c}{A_c} \quad (2.26)$$

Wird die Strömung in der kontinuierlichen Phase induziert, muss diese über die Tropfengeschwindigkeit abgeschätzt werden:

$$\bar{u}_c = f(u_{Tr}) \approx u_{Tr} \quad (2.27)$$

4. Für die dynamische Auftriebskraft (nach [160]) gilt:

$$F_{dA} = 0,76 \frac{\tau_W^{\frac{3}{2}} \sqrt{\rho_c} \cdot d_{Tr}(t)^3}{\eta_c} \quad (2.28)$$

Durch die Anströmung der kontinuierlichen Phase kommt es zu einer dynamischen Auftriebskraft, die stark von der Wandschubspannung abhängig ist.

Für die Wandschubspannung der kontinuierlichen Phase gilt:

$$\tau_W = \eta_c \frac{du_c}{dy} = \eta_c 2 \cdot \frac{\bar{u}_c}{d_{Tr}(t)} \quad (2.29)$$

Der Gleichgewichtszustand (Haltekräfte = Ablösekräfte) bis zur Tropfenablösung ergibt sich demnach zu

$$F_\sigma + F_T + F_D = F_I + F_A + F_{W,c} + F_{dA} \quad (2.30)$$

Für mittlere bis große Tropfen sind lediglich die Auftriebskraft und die Grenzflächenspannung entscheidend, die Beiträge der restlichen Kräfte sind vernachlässigbar. Für kleinere Tropfendurchmesser ($d_{Tr} < 1 \mu\text{m}$) wird der Beitrag des Auftriebs immer geringer und die Zähigkeitskräfte dominieren.

Kukizaki und Goto [154] untersuchten den Einfluss der Strömung der kontinuierlichen Phase unter Verwendung von SPG-Gläsern mit mittlerem Porendurchmesser von 1 bis $10 \mu\text{m}$. Dabei zeigte sich, dass bei einer kontinuierlichen Phasenströmung deutlich kleinere Tropfen erzeugt werden, aber im Wesentlichen die Grenzflächenspannung (Gl. (2.20)) über die Größe der Tropfen entscheidet.

Das bedeutet, dass bei den untersuchten Fritten sich die Gl. (2.30) vereinfacht:

$$F_\sigma = F_A + F_{dA} + F_{W,c} \quad (2.31)$$

Während der Expansion stellt der Tropfendurchmesser eine zeitliche Funktion dar, wohingegen er beim Ablösevorgang konstant bleibt. In der Ablösestufe beginnt der Tropfen sich von der Kapillarspitze

zu lösen, bleibt dabei aber mit der Kapillaröffnung durch einen Fluidschlauch verbunden, der sich mit steigender Geschwindigkeit der Tropfen verengt [159]. Dieser minimale Schlauchdurchmesser d_S nimmt mit nachfließendem dispersen Fluid ab, da sich die Geschwindigkeit des Tropfens erhöht und somit immer weniger Fluidelemente in den Tropfen eintreten können. Für die Grenzflächenspannung muss der minimale Schlauchdurchmesser verwendet werden [140]:

$$d_S = d_{\text{Pore}} \sqrt{\left(1 - \frac{u_{\text{Pore}}}{2 u_{\text{Tr}}(t)}\right)} \quad (2.32)$$

Der Tropfen reißt folglich ab, wenn der Tropfen die Hälfte der Porenströmungsgeschwindigkeit erreicht hat:

$$d_S = 0; \rightarrow u_{\text{Tr}} = \frac{1}{2} u_{\text{Pore}} \quad (2.33)$$

Das zeitabhängige Verhalten der am Tropfen angreifenden Kräfte kann bei *Stöftung* [159] nachgeschlagen werden.

2.3.3.2 Tropfenaufstieg

Der Tropfen- bzw. Blasenanstieg stellt ein äußerst komplexes fluiddynamisches Verhalten dar. Es sollen nur Abhängigkeiten dargestellt werden, die für das untersuchte System IL-KWSt gelten. Einen guten Gesamtüberblick über das Aufsteigen von Blasen unterschiedlicher Größe und Form gibt z.B. *Koebe* [161].

Form und Bewegungsverhalten von Einzeltropfen In Tropfen können aufgrund ihrer beweglichen Phasengrenze im Inneren Zirkulationsbewegungen durch die umliegende kontinuierliche Phase entstehen, die wiederum die Form und Bewegung des Tropfens beeinflussen. Oberflächenaktive Substanzen wie Tenside oder ILs haben ebenfalls einen Einfluss auf das Bewegungsverhalten [161].

Das Verhalten und die Form eines Tropfens kann anhand der physikalischen Eigenschaften der beiden flüssigen Phasen (Dichte, Viskosität, Grenzflächenspannung) mit Hilfe folgender dimensionsloser Kennzahlen beschrieben werden:

$$\text{Reynolds-Zahl } Re \equiv \frac{\rho_c u_{\text{Tr}} d_{\text{Tr}}}{\eta_c} \quad (2.34)$$

$$\text{Eötvös-Zahl } Eo \equiv \frac{g(\rho_c - \rho_d) d_{\text{Tr}}^2}{\sigma} \quad (2.35)$$

$$\text{Froude-Zahl } Fr \equiv \frac{u_{\text{Tr}}^2}{g d_{\text{Tr}}} \quad (2.36)$$

$$\text{Morton-Zahl } Mo \equiv \frac{g \eta_c^4 ((\rho_c - \rho_d))}{\rho_d^2 \sigma^3} \quad (2.37)$$

Für frei aufsteigende Tropfen bzw. Blasen in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit kann das Diagramm von *Clift et al.* [162] (Abb. 2.18) verwendet werden, um die Tropfenform zu charakterisieren. Aus Abb. 2.18 wird deutlich, dass sich die Blasenformen grob in drei Klassen einteilen lassen:

- sphärisch,
- ellipsoid und
- schirm- bzw. kappenförmig.

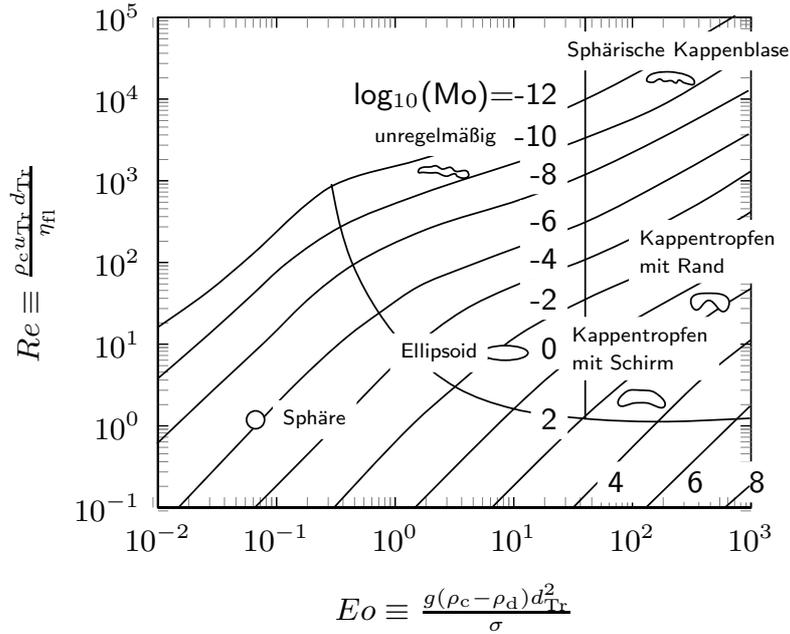


Abbildung 2.18: Diagramm zur Abschätzung der Blasenform und Aufstiegsgeschwindigkeit von Clift et al. [162]

Aufstiegsgeschwindigkeit Für kleine aufsteigende Blasen mit $Re_{Tr} \leq 1,4$ gilt das Gesetz von Stokes:

$$u_{Tr,\infty} = \frac{(\rho_{Fl} - \rho_{Tr})gd_{Tr}^2}{18\eta_{Fl}} \quad (2.38)$$

Hadamard [163] und Rybczynski [164] erweitern das Stokes'sche Gesetz, um den Aufstieg von Tropfen mit zirkulierender und voll beweglicher Phasengrenze in dichteren Flüssigkeiten (z.B. Paraffine in IL) beschreiben zu können:

$$u_{Tr,\infty} = \frac{(\rho_{Fl} - \rho_{Tr})gd_{Tr}^2}{18\eta_{Fl}} \left(\frac{\frac{\eta_{Fl}}{\eta_{Tr}} + 1}{\frac{2\eta_{Fl}}{3\eta_{Tr}} + 1} \right) \quad (2.39)$$

Dabei kann die Ergänzung

$$1 \leq \left(\frac{\frac{\eta_{Fl}}{\eta_{Tr}} + 1}{\frac{2\eta_{Fl}}{3\eta_{Tr}} + 1} \right) \leq \frac{3}{2} \quad (2.40)$$

zwischen 1 für starre Partikel mit $\eta_{Fl}/\eta_{Tr} \rightarrow 0$ und 3/2 für fluide Partikel mit voll beweglicher Phasengrenzfläche und innerer Zirkulation variieren [165, Kapitel 1.6].

Die Bewegungsgleichung für sphärische Teilchen in einer Strömung

$$\frac{du_{Tr}}{dt} = \left(g \frac{\rho_{Fl} - \rho_{Tr}}{\rho_{Tr}} \right) - \left(\frac{3}{4} \frac{1}{d_{Tr}} \cdot \frac{1}{\rho_{Tr}} \frac{24\eta_{Fl}}{u_{Tr} \cdot d_{Tr}} \right) u^2 \quad (2.41)$$

stellt ein Kräftegleichgewicht an einem Einzelteilchen dar. Hierbei werden die Gewichtskraft und die Auftriebskraft des Tropfens und der Strömungswiderstand berücksichtigt.

$$\frac{du_{Tr}}{dt} = \left(g \frac{\rho_{Fl} - \rho_{Tr}}{\rho_{Tr}} \right) - \left(18 \frac{1}{\rho_{Tr}} \frac{\eta_{Fl}}{d_{Tr}^2} u_{Tr} \right) \quad (2.42)$$

Mit Hilfe der Konstanten A und B

$$A = g \frac{\rho_{F1} - \rho_{Tr}}{\rho_{Tr}} \cdot \left(\frac{\frac{\eta_{F1}}{2\eta_{Tr}} + 1}{\frac{2\eta_{F1}}{3\eta_{Tr}} + 1} \right) \quad (2.43)$$

$$B = 18 \frac{1}{\rho_{Tr}} \frac{\eta_{F1}}{d_{Tr}^2} \quad (2.44)$$

kann Gl. (2.42) in die Form

$$\frac{dw_{Tr}}{dt} = A - B u_{Tr} \quad (2.45)$$

überführt werden und mittels Trennung der Variablen und der Randbedingung

$$u_{Tr}(t = 0) = 0 \quad (2.46)$$

integriert werden:

$$u_{Tr}(t) = (1 - \exp(-B \cdot t)) \frac{A}{B} \quad (2.47)$$

Einsetzen von Gl. (2.43) und Gl. (2.44) in Gl. (2.47) liefert das Ergebnis

$$u_{Tr}(t) = \left(1 - \exp\left(-18 \frac{1}{\rho_{Tr}} \frac{\eta_{F1}}{d_{Tr}^2} \cdot t\right) \right) \cdot \frac{(\rho_{F1} - \rho_{Tr}) g d_{Tr}^2}{18 \eta_{F1}} \left(\frac{\frac{\eta_{F1}}{2\eta_{Tr}} + 1}{\frac{2\eta_{F1}}{3\eta_{Tr}} + 1} \right) \quad (2.48)$$

Für $t = \infty$ ergibt sich das schon von *Hadamard* und *Rybczynski* beschriebene Verhalten von $u_{Tr,\infty}$ nach Gl. (2.39).

Das Verhältnis der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit zur maximalen Tropfenendgeschwindigkeit ergibt sich mit Gl. (2.48) und Gl. (2.39) zu

$$\frac{u_{Tr}(t)}{u_{Tr,\infty}} = 1 - \exp\left(-18 \frac{1}{\rho_{Tr}} \frac{\eta_{F1}}{d_{Tr}^2} \cdot t\right) \quad (2.49)$$

Abb. 2.19 zeigt den Geschwindigkeitsverlauf nach der Ablösung von der Membranoberfläche in der kontinuierlichen (IL) Phase für unterschiedliche Tropfendurchmesser. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig vom Tropfendurchmesser aufgrund der hohen Viskosität der IL die Tropfen selbst bei sehr großen Tropfendurchmessern von 10 mm schon nach 30 s die stationäre Endgeschwindigkeit erreichen. Die erwarteten Tropfengrößen im Tropfensäulenreaktor liegen im Bereich 10^{-3} bis 1 mm, so dass die Ablösephase für diese Tropfen nur sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt und deshalb vernachlässigt werden kann. Die Ablösephase an der Membran ist sehr schnell beendet, wodurch der Stofftransport der disperse Phase (Feed) in die kontinuierliche Phase (IL) nur während des Tropfenwachstums und -aufstiegs im Reaktor erfolgen kann.

Die Tropfenbildungszeit bzw. Tropfenwachstumszeit berechnet sich nach *Schröder* [140]

$$t_{Tr,gr} = \frac{2}{3} \frac{km_{Pore} \epsilon_m}{d_{Pore}^2} \cdot \frac{d_{Tr}^3}{J_d} \quad (2.50)$$

unter der Annahme eines kreisrunden Porenquerschnitts.

Für den Fall, dass die mittlere Tropfengröße den mittleren Porenabstand z (Gl. (2.17)) überschreitet, berühren sich die Tropfen und es kann zu einer Koaleszenz benachbarter Tropfen während der Bildung kommen.

2 Grundlagen

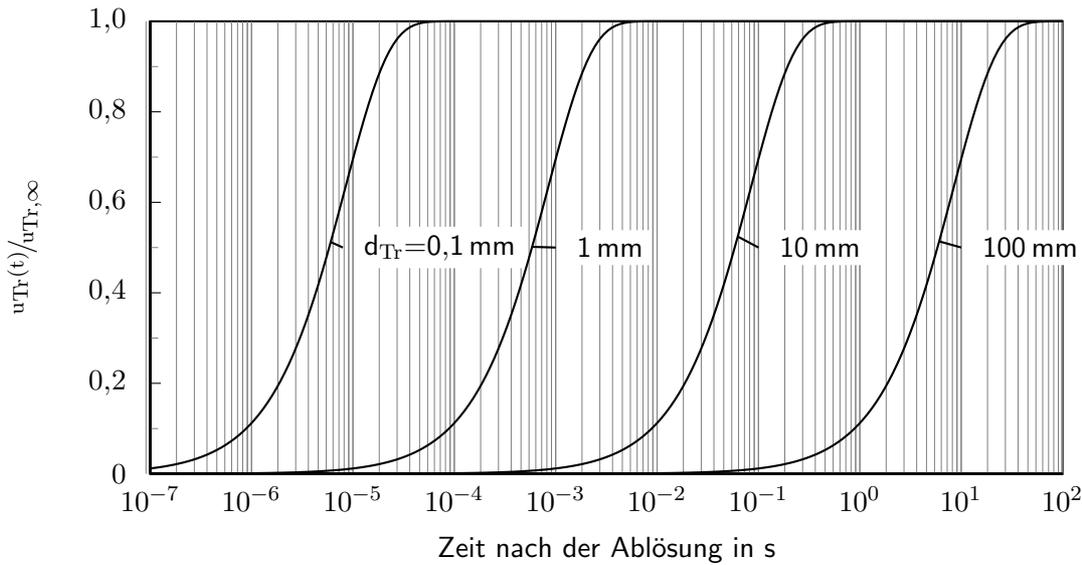


Abbildung 2.19: Verhältnis der Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit und der maximalen Tropfendgeschwindigkeit $\frac{u_{Tr}(t)}{u_{Tr,\infty}}$ in Abhängigkeit der Ablösezeit für verschiedene Tropfendurchmesser (Gl. (2.49); $\eta_{F1}=46$ mPa s; $\rho_{Tr}=660$ kg m⁻³; Isohexan in [C₄mim][AlCl₄])

Diese Tropfenkontaktzeit ist nach *Schröder* definiert als

$$t_t = \frac{2}{3} \frac{km_{\text{Pore}} \epsilon_m}{d_{\text{Pore}}^2} \cdot \frac{z^3 - 3h_{\text{Pore}} \cdot z^2 + 2h_{\text{Pore}}}{J_d} \quad (2.51)$$

Für $\frac{t_f}{t_t} > 1$ bedeutet dies, dass Tropfen an der Oberfläche koaleszieren können.

Die Koaleszenz selbst hängt nach *Chesters* [166] von vielen Einflussfaktoren ab und muss immer als eine statistische Wahrscheinlichkeit angesehen werden.

2.3.4 Bestimmung des Tropfendurchmessers

Wie aus den Gl. (2.20) bis Gl. (2.29) und insbesondere Gl. (2.39) ersichtlich ist, hat der mittlere Tropfendurchmesser einen entscheidenden Einfluss auf das Ablöse- und Aufstiegsverhalten der Tropfen.

Für heterogen katalysierte Reaktionen ist die Verweilzeit einer der wichtigsten Parameter. Die übliche Definition, d.h. das Verhältnis Reaktorvolumen bzw. Katalysatormasse zum Volumenstrom, ist auf flüssig-flüssig Systeme aufgrund der Beweglichkeit der beiden Phasen nicht übertragbar und muss vielmehr als Verhältnis der (mit Katalysator gefüllten) Reaktorhöhe zur mittleren Tropfenaufstiegsgeschwindigkeit angesehen werden.

$$\tau_{fl/s} = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}_{\text{Feed}}} \neq \tau_{fl/fl} \quad (2.52)$$

$$\tau_{fl/fl} = \frac{h_{\text{Kat}}}{\bar{u}_{Tr}} \quad (2.53)$$

Nach Gl. (2.39) von *Hadamard* und *Rybczynski* ist die Aufstiegsgeschwindigkeit proportional zum Quadrat des Tropfendurchmessers. Für das Verhältnis der Tropfenoberfläche zum Tropfenvolumen gilt:

$$\frac{O_{\text{Tropfen}}}{V_{\text{Tropfen}}} = \frac{6}{d_{Tr}}, \quad (2.54)$$

so dass die Phasenaustauschfläche bei konstantem Massen- bzw. Volumenstrom umgekehrtproportional zum Tropfendurchmesser zunimmt. Der Tropfendurchmesser stellt somit die entscheidende Größe für den von Umsatz und Selektivität dar. Allerdings ist eine Abschätzung des Tropfendurchmessers nur bedingt möglich.

2.3.4.1 Tropfenerzeugung durch Membranen

Schröder [140] untersuchte den Sauterdurchmesser von Tropfen, die durch Membranen erzeugt werden. Abb. 2.20a zeigt den Sauterdurchmesser in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers für unterschiedliche transmembrane Druckdifferenzen. Der Sauterdurchmesser (d_{32}) stellt dabei eine Kenngröße der Partikel- bzw. Tropfengrößenverteilung dar und kann als Äquivalent zum mittleren Tropfendurchmesser angesehen werden:

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \approx \bar{d}_{Tr} \tag{2.55}$$

Die transmembranen Druckdifferenzen können durch Umstellen von Gl. (2.16) in Volumenströme an disperser Phase umgerechnet werden. Dabei zeigt sich, dass bei geringen Druckdifferenzen / Volumenströmen ($1 \cdot 10^5$ Pa) der von *Lepercq-Bost et al.* [167] genannte Faktor 3 die Messwerte gut wiedergibt. Bei dreifach höherer Druckdifferenz ist der Sauterdurchmesser ungefähr doppelt so groß, steigt jedoch auch linear an. Schröder [140] erklärt dies damit, dass es bei einem höheren Volumenstrom zu einer Koaleszenz an der Oberfläche kommt ($\frac{t_r}{t_t} > 1$).

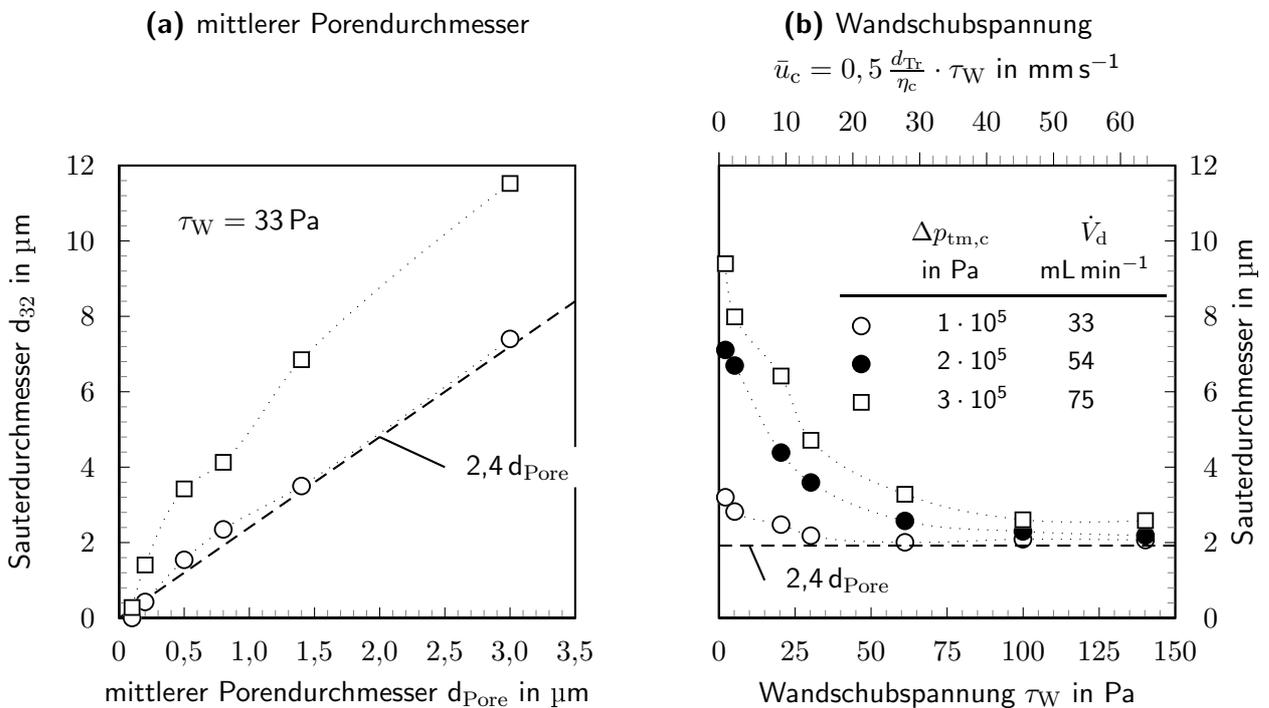


Abbildung 2.20: Sauterdurchmesser in Abhängigkeit des mittleren Porendurchmessers \bar{d}_{Pore} (bei $\tau_W = 33 \text{ Pa}$) bzw. der Wandschubspannung τ_W (bei $\bar{d}_{\text{Pore}} = 0,8 \mu\text{m}$) für verschiedene transmembrane Druckverluste nach Schröder [140]

Schröder untersuchte weiterhin die Abhängigkeit der Wandschubspannung auf den Sauterdurchmesser. Nach Gl. (2.28) stellt die Wandschubspannung die entscheidende Größe für die dynamische

2 Grundlagen

Auftriebskraft dar. Desweiteren kann über Gl. (2.29) ein linearer Zusammenhang zwischen mittlerer Strömungsgeschwindigkeit und der Wandschubspannung hergestellt werden, was nach Gl. (2.25) ebenfalls eine ablösende Kraft hervorruft. Abb. 2.20b zeigt dabei deutlich, dass der Sauterdurchmesser mit steigender Wandschubspannung rapide sinkt, bis er ab 100 Pa auf einem Niveau von ungefähr $2,4 d_{\text{Pore}} \approx 2 \mu\text{m}$ konstant bleibt. *Schröder* erklärt dies mit „Strömungsschatten“ aufsteigender Tropfen, in denen aufgrund von Wandrauigkeiten neue Tropfen geschützt anwachsen können, ohne von der Strömung der kontinuierlichen Phase abgerissen zu werden [140]. Weiterhin ersichtlich ist, dass bei hohen transmembranen Druckdifferenzen von $2 \cdot 10^5$ bis $3 \cdot 10^5$ Pa ($\dot{V}_d = 60$ bis 70 mL min^{-1}) die Tropfen bei geringen Wandschubspannungen sehr große Sauterdurchmesser erreichen. Dies ist auf eine deutliche Verringerung der ablösenden dynamischen Auftriebskraft (Gl. (2.28)) zurückzuführen, wodurch die Tropfen solange an der Pore haften können, bis die Auftriebskraft (Gl. (2.24)) die Grenzflächenkraft (Gl. (2.20)) überschreitet und die Tropfen infolge des Auftriebs abreißen. Außerdem ist bei hohen Volumenströmen anzunehmen, dass die Tropfen an der Oberfläche aufgrund der sich erhöhenden Tropfenanzahl koaleszieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung des Tropfendurchmessers bieten dimensionslose Kennzahlen. *Lepercq-Bost et al.* [167] bestimmen den mittleren Tropfendurchmesser respektive den Sauterdurchmesser anhand der Kapillarzahl.

Dabei ist die Kapillarzahl wie folgt definiert:

$$Ca = \frac{\eta_c u_c}{\sigma_{c/d}} \quad (2.56)$$

Die Kapillarzahl stellt das Verhältnis der Viskositätskräfte zur Grenzflächenspannung nichtmischer Flüssigkeiten dar.

Abb. 2.21 zeigt den Sauterdurchmesser in Abhängigkeit der Kapillarzahl bei verschiedenen Porendurchmessern. Mit steigender Kapillarzahl sinkt der mittlere Sauterdurchmesser, bis er oberhalb einer kritischen Kapillarzahl von 0,5 konstant bleibt und ungefähr das 3-fache des Porendurchmessers annimmt, was gut in Abb. 2.21 zu erkennen ist und mit Ergebnissen von *Christov et al.* [168] übereinstimmt. Unterhalb von 0,5 steigt der Sauterdurchmesser für alle Porendurchmesser stark an, was auf den dominierenden Einfluss der Grenzflächenspannung zurückzuführen ist. Dabei steigt der Sauterdurchmesser bei kleinen Porendurchmessern ($0,2 \mu\text{m}$) deutlich geringer an als bei größeren Porendurchmessern, was wiederum auf den Einfluss der Grenzflächenspannung zurückzuführen ist.

Da sich die angegebenen Porendurchmesser um ca. eine Größenordnung von den Porendurchmessern der verwendeten Fritten (vgl. Abb. 2.14) unterscheiden, wurden die Kurven von *Lepercq-Bost et al.* gefittet, um auf die verwendeten Fritten (Porendurchmesser) zu extrapolieren. Der verwendete Fit (Gl. (2.60)) berücksichtigt dabei, dass sich für eine Kapillarnummer von 0 ($u_c = 0$) der maximale Tropfendurchmesser einstellt, da nur dann die Grenzflächenspannung allein das Ablöseverhalten bestimmt. Denn die dynamische Auftriebskraft F_{dA} (Gl. (2.28)) und die Widerstandskraft $F_{W,c}$ (Gl. (2.25)) ergeben sich zu Null und Gl. (2.31) vereinfacht sich zu

$$F_A = F_\sigma \quad (2.57)$$

Wird Gl. (2.24) und Gl. (2.20) in Gl. (2.57) eingesetzt und nach d_{Tr} umgestellt, kann der maximale Tropfendurchmesser bestimmt werden:

$$d_{Tr,max} = \sqrt[3]{6 \frac{d_{\text{Pore}} \sigma_{c/d}}{(\rho_c - \rho_d) g}} \quad (2.58)$$

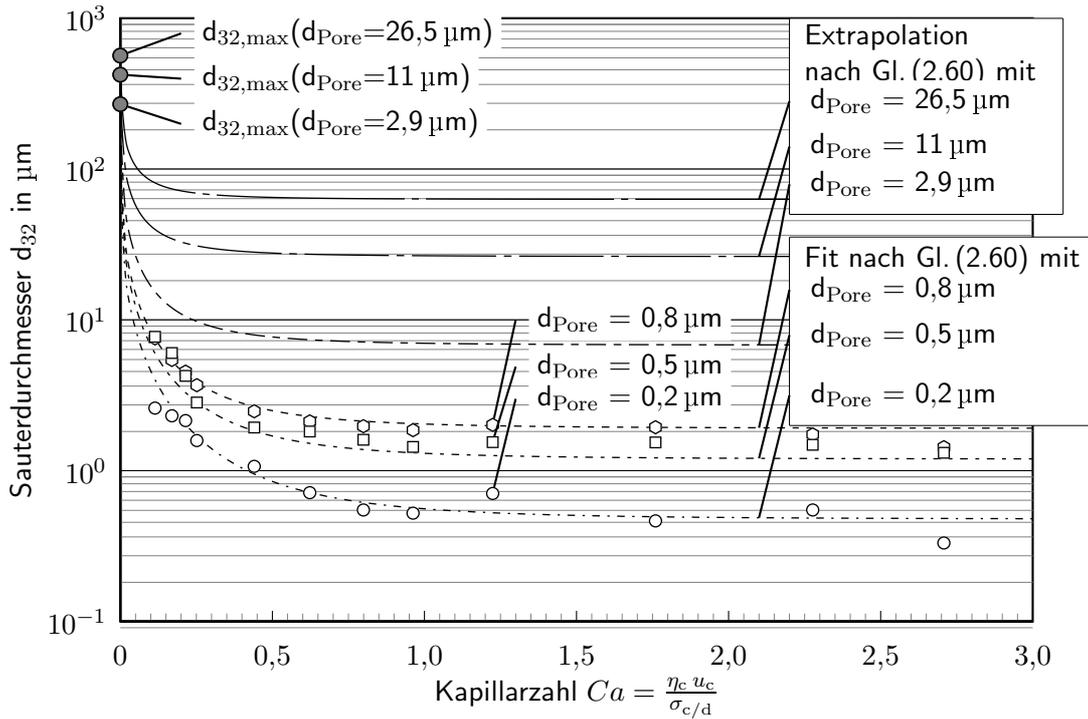


Abbildung 2.21: Einfluss der Kapillarzahl auf den Sauterdurchmesser bei verschiedenen Porendurchmessern nach *Lepercq-Bost et al.* [167]

Für das Verhalten von d_{32} für $Ca > 1$ wurde das von *Christov et al.* [168] angenommene und von *Schröder* [140] physikalisch erklärte Verhalten (Strömungsschatten) $d_{32}(Ca > 1) \approx 2,4 d_{\text{Pore}}$ für den Fit verwendet.

Das Verhalten zwischen $0 < Ca < 1$ kann durch eine Exponentialfunktion mit der dritten Wurzel aus der Kapillarzahl gut beschrieben werden, was in Abb. 2.21 gut erkennbar ist.

$$d_{32}(d_{\text{Pore}}, Ca) = \begin{cases} \sqrt[3]{6 \frac{d_{\text{Pore}} \sigma_c/d}{(\rho_c - \rho_d) g}} & \text{wenn } Ca = 0 \\ a \cdot \sqrt[3]{d_{\text{Pore}}} \cdot \exp(b \cdot \sqrt[3]{Ca}) & \text{wenn } 0 > Ca \geq 1 \\ 2,4 d_{\text{Pore}} & \text{wenn } Ca > 1 \end{cases} \quad (2.59)$$

Die Vorfaktoren a , b , c wurden mittels Minimierung des Fehlerquadrates mit dem *Nelder-Mead Algorithmus* bestimmt und die Gl. (2.59) in eine Gleichung, die den gesamten Ca -Bereich abdeckt, überführt:

$$d_{32} = 2,4 d_{\text{Pore}} + 190 \sqrt[3]{d_{\text{Pore}}} \cdot \exp(-7,2 \cdot \sqrt[3]{Ca}) \quad (2.60)$$

Der Porendurchmesser d_{Pore} ist dabei in μm einzusetzen. Wird Gl. (2.60) für größere Porendurchmesser angewendet, wie sie in der Arbeit verwendet wurden ($d_{\text{Pore}} = 2,9, 11$ und $26,5 \mu\text{m}$), zeigt sich, dass im Vergleich zu geringeren Porendurchmessern schon kleine Wandschubspannungen ausreichen, um die Tropfen von der Oberfläche zu lösen (Abb. 2.21). Abb. 2.22 zeigt den Paritätsplot der Messwerte von *Lepercq-Bost et al.* [167] gegen die mit Gl. (2.60) ermittelten Tropfendurchmesser. Es ist dabei ersichtlich, dass fast alle Messwerte in einem Intervall von $\pm 20\%$ durch die berechneten Werte wiedergegeben werden und somit von einem guten Modell gesprochen werden kann.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei hohen Kapillarzahlen (entsprechend einem $\bar{u}_c > 0,2 \text{ m s}^{-1}$) oder geringen transmembranen Druckdifferenzen ($\Delta p_{\text{tm},c} < 10^5 \text{ Pa}$) vereinfachend

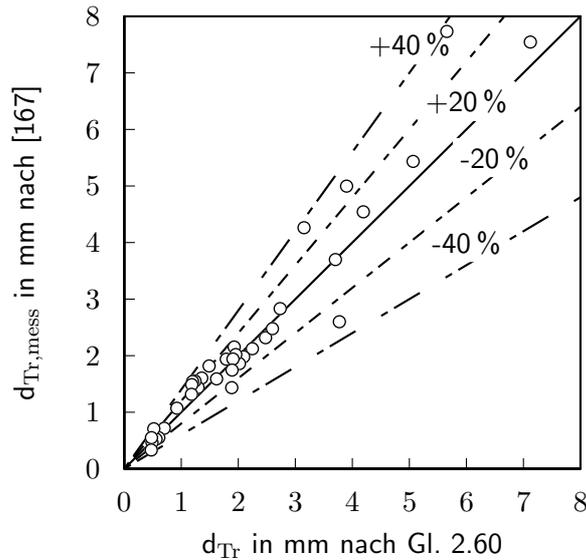


Abbildung 2.22: Paritätsdiagramm der Tropfendurchmesser-Messwerte von *Lepercq-Bost et al.* [167] und der berechneten Werte nach Gl. (2.60)

der lineare Zusammenhang nach *Schröder* [140] verwendet werden kann:

$$d_{32} \approx \bar{d}_{Tr} = 2,4 \cdot d_{Pore} \quad (2.61)$$

Problematisch bleibt bei der Bestimmung des Tropfendurchmessers über der Kapillarzahl die unbekannte Strömungsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase. Näherungsweise kann hierfür die Strömungsgeschwindigkeit der dispersen Phase in der Pore ($u_c = u_{Pore}$) verwendet werden.

2.3.4.2 Tropfengrößen bei Verwendung eines Magnetrührers

Durch den Einsatz eines Magnetrührers werden infolge der durch den Rührer erzeugten Scherkräfte die Tropfen zerkleinert und in die kontinuierliche Phase dispergiert. Da in der Arbeit nur ein nichtoptimaler Magnetrührer verwendet wurde, wird an dieser Stelle auf eine ausgiebige Charakterisierung von Rührern und Beschreibung der Dispergierung von Flüssig-Flüssig-Systemen verzichtet.

Einen allgemeinen Überblick zur Rührtechnik geben *Zlokarnik* [169] und *Kraume* [170]. Eine gute Beschreibung der Dispergierung von Flüssig-Flüssig-Systemen mit besonderem Bezug auf IL- / KWSt-Systeme bietet *Eichmann* [126].

Die Bestimmung der Sauterdurchmesser erfolgt i.d.R. mit halb-empirischen Gleichungen unter Verwendung dimensionsloser Kennzahlen, z.B. von *Nishikawa et al.* [171]:

$$\frac{d_{32}}{d_{Rührer}} = 0,095 N e_R^{-0,4} W e_R^{-0,6} \left(1 + 2,5 \phi_d^{2/3}\right) \left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{0,2} \left(\frac{\eta_d}{\eta_c}\right)^{0,125} \quad (2.62)$$

mit dem dispersen Phasenanteil

$$\phi_d = \frac{V_d}{V_d + V_c}, \quad (2.63)$$

der Rührer-Reynolds-Zahl

$$Re_R = \frac{n d_R^2 \rho_c}{\eta_c}, \quad (2.64)$$

und der Rührer-Weber-Zahl

$$We_R = \frac{\rho_c n^2 d_R^3}{\sigma_c/d}, \quad (2.65)$$

die aus der Rührerdrehzahl n und dem Rührerdurchmesser d_R gebildet wird.

Die Newton-Zahl, auch als Leistungskennzahl bezeichnet, wird in Abhängigkeit des verwendeten Rührers und der Reynolds-Zahl aus Abb. 2.23 bestimmt [169]. Der in der Arbeit verwendete Magnetrührer lässt sich am besten als Impellerrührer beschreiben.

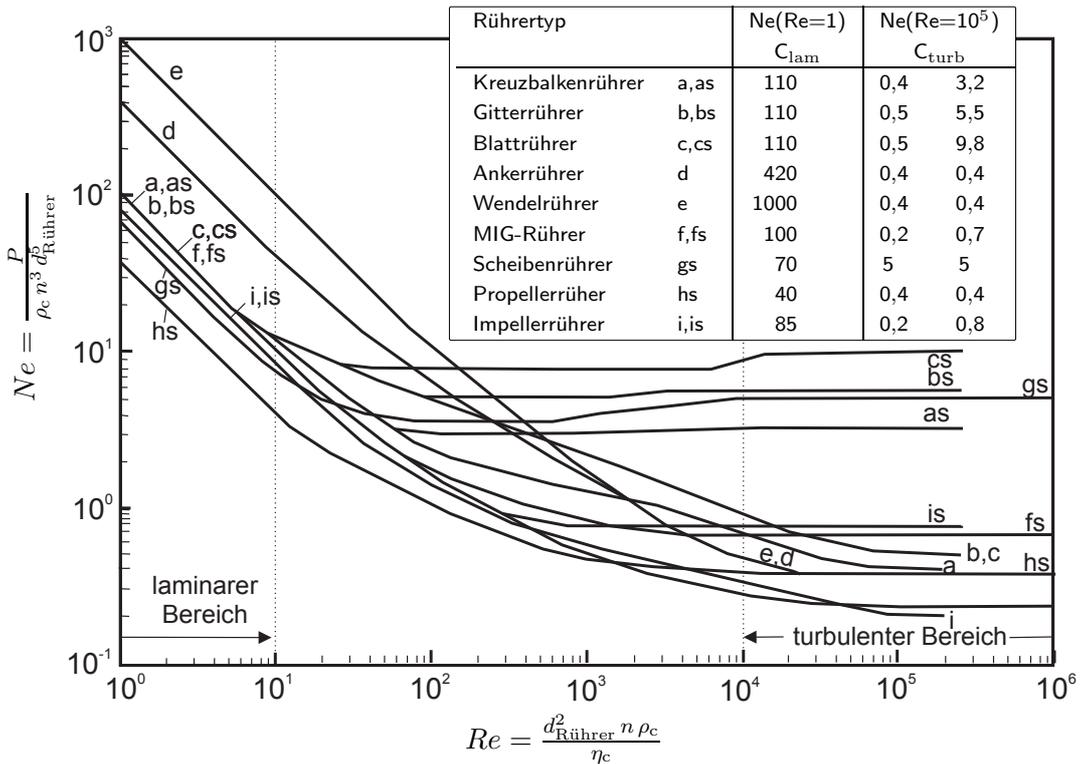


Abbildung 2.23: Leistungscharakteristiken verschiedener Rührertypen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl nach Zlokarnik [169]

Mit den gezeigten Größen lässt sich anhand von Gl. (2.62) der Sauterdurchmesser im gerührten System bestimmen.

KAPITEL 3

Ziel und Umfang der Untersuchungen

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Alkylierung von Isobutan mit 2-Buten stellt einen wichtigen Raffinerie-Prozess zur Herstellung von hochoktanigem, aromaten- und schwefelfreiem Kraftstoff dar. Die schwerwiegenden Nachteile der industriellen Katalysatoren HF und H₂SO₄ machen es unabdingbar, nach alternativen Katalysatorsystemen zu forschen, die in der Lage sind, qualitativ gleichwertiges Alkylat herzustellen. Ionische Flüssigkeiten besitzen aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften großes Potential, diese industriell etablierten Systeme zu ersetzen.

Um einen Beitrag zur Entwicklung eines technischen Prozesses zur Isobutan/Buten-Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren zu leisten, werden in der vorliegenden Arbeit folgende chemische bzw. verfahrenstechnische Aspekte untersucht:

- Zunächst sollten Additive für die IL getestet werden, die die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen und gleichzeitig die Selektivität zu Trimethylpentanen verbessern sollen. Es handelt sich dabei um unterschiedliche *tert*-Butyl-Quellen, die die aktive Spezies im Katalysezyklus, das *tert*-Butylkation, freisetzen. Die Verwendung solcher Additive bei der Isobutan-Alkylierung wird bisher nur in Patenten der Firma Chevron beschrieben. Wissenschaftliche Arbeiten hierüber fehlen, weshalb ein großer Teil der vorliegenden Arbeit der Untersuchung dieser Additive gewidmet ist. Die Verwendung der Additive bietet, neben der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Möglichkeit einer Brønsted-Säuren (H⁺) freien, rein durch Lewis-Säuren (Aluminiumchlorid, Bortrifluorid) katalysierten Isobutan/Olefin-Alkylierung.
- Ein weiterer wichtiger Schritt im Hinblick auf die Verfahrenstechnik stellt die Heterogenisierung der IL-Katalysatoren dar. Es wurde ein Reaktor entwickelt, in dem die Emulsion und Separation der Katalysatorphase (IL) und der organischen Phase direkt im Reaktor mit Hilfe von Borosilikatglasfritten erfolgt. Diese Fritten sollen die Fixierung der IL gewährleisten und eine hohe Phasenaustauschfläche zwischen Katalysator und Feed ermöglichen. Durch den hohen Dichteunterschied zwischen den Phasen erfolgt eine automatische Schwerkraftabscheidung, gleichzeitig führt dieser aber auch zu einer deutlichen Verweilzeiterniedrigung aufgrund des schnelleren Tropfenanstiegs durch die Katalysatorphase.
- Der entwickelte Tropfensäulenreaktor wird hinsichtlich des Tropfenanstiegs, der Tropfengröße und des Strömungsverhaltens charakterisiert. Hierzu werden Untersuchungen zum Auf-

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

stieg von einzelnen organischen Tropfen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten namentlich $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ durchgeführt und mit dem Aufstiegsverhalten nach *Stokes* verglichen. Des Weiteren werden auch Grenzflächenspannungen zwischen den beteiligten Phasen ermittelt. Das Strömungsverhalten wird in durchsichtigen ILs ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$) in Abhängigkeit des Feedmassenstroms mit und ohne Magnetrührer untersucht.

- Neben dem entwickelten Tropfensäulenreaktor-Konzept wird auch ein weiteres Konzept zur IL-Heterogenisierung, die Supported Ionic Liquid Phase (SILP), bei der Isobutan-Alkylierung im Labormaßstab untersucht und mit den Ergebnissen der reinen IL-Phase verglichen.
- Zur Charakterisierung der Isobutanalkylierung werden weiterhin die Löslichkeiten der Edukte sowie der Produkte in der Katalysatorphase und Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt und der Stofftransport charakterisiert.
- Mit den ermittelten Kinetiken, Löslichkeiten und Stofftransporteinflüssen wird der Versuch unternommen, die gewonnenen Katalyseergebnisse hinsichtlich Umsatz und Selektivität im vorgestellten kontinuierlichen System zu erklären, um eine Auslegung unter Maximierung der Alkylatqualität zu ermöglichen.

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortführung und Erweiterung der am Lehrstuhl Chemische Verfahrenstechnik von 2004 bis 2007 durchgeführten Dissertation von *Bui* „Untersuchungen zur Alkylierung von Iso-Butan mit 2-Buten unter Verwendung von hochaciden ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren“ dar und baut auf diesen Ergebnissen auf. Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf die Reaktionstechnik lag auf Untersuchungen im kontinuierlichen Reaktor, während die diskontinuierlichen reaktionstechnischen Untersuchungen parallel von Frau Dipl.-Chem. Lisa Schilder im Rührkesselreaktor im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt wurden.

Die Arbeiten im kontinuierlichen Reaktor wurden am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik an der Universität Bayreuth von Juni 2008 bis Oktober 2011 durchgeführt. Die beiden Doktorarbeiten wurden von der DFG durch das Projekt JE 257/14-1 gefördert.

4.1 Anlagenaufbau

4.1.1 Aufbau der Versuchsanlage

Zur Erläuterung des Aufbaus der Versuchsanlage ist in Abb. 4.1 ein Anlagenfließbild dargestellt, aus dem die wichtigen Bauteile und Schnittstellen hervorgehen. Der Vorratsbehälter (VB) wird von oben mit Feed aus dem Eduktgemisch (EG) befüllt. Der Vorratsbehälter (VB) steht auf einer Waage (W), über welche die im Behälter vorrätige Menge an Edukt gemessen und aufgezeichnet werden kann. Über einen durchsichtigen FEP-Schlauch ist der Behälter an eine Mikrozahnring-Pumpe (P) der Firma HNP (mzr-7255) angeschlossen. Die Pumpe weist folgende Eigenschaften auf, die für eine Förderung von Flüssiggas in der flüssigen Phase notwendig sind:

- hohe Korrosionsbeständigkeit gegen oxidierende und reduzierende Medien, Säuren, Laugen,
- hohe Standzeit durch verschleißbeständige keramische Rotoren,
- hermetische Ausführung durch magnetisch gekuppelten Pumpenantrieb,
- inerter Pumpenkopf und
- pulsationsfreie Förderung durch rotatorische Mikrozahnringtechnik.

Eine pulsationsfreie Förderung konnte nur mit diesem Pumpentyp gewährleistet werden. Technische Details können dem Anhang (Tab. A.6b) entnommen werden.

Vor und auch nach dem Pumpengehäuse sind Filter verbaut, um den Pumpenkopf vor Partikeln zu schützen, die zu einer Beschädigung des Zahnringes führen können. In Fließrichtung hinter der Pumpe (P) befindet sich ein Massendurchflussmesser (C, Cori-Flow von Bronkhorst), über den die Pumpe geregelt wird. Um das Edukt in flüssigem Zustand fördern zu können, muss der Systemdruck größer als der Dampfdruck der eingesetzten C₄-KWSt gewählt werden (3,6 bar für Isobutan bei Raumtemperatur; vgl. Abb. A.1). Um Druckverluste über die verschiedenen Bauteile auszugleichen, Blasenbildung zu verhindern und einen Puffer im Falle von Druckschwankungen zu garantieren, wird mit einem Systemdruck von etwas mehr als 7 bar gearbeitet. Dieser Druck wird durch das Aufpressen von Stickstoff in den Vorrats- und den Produktbehälter erzeugt und durch eine direkte Verbindung der beiden Behälter ausgeglichen, wie in Abb. 4.1 angedeutet ist.

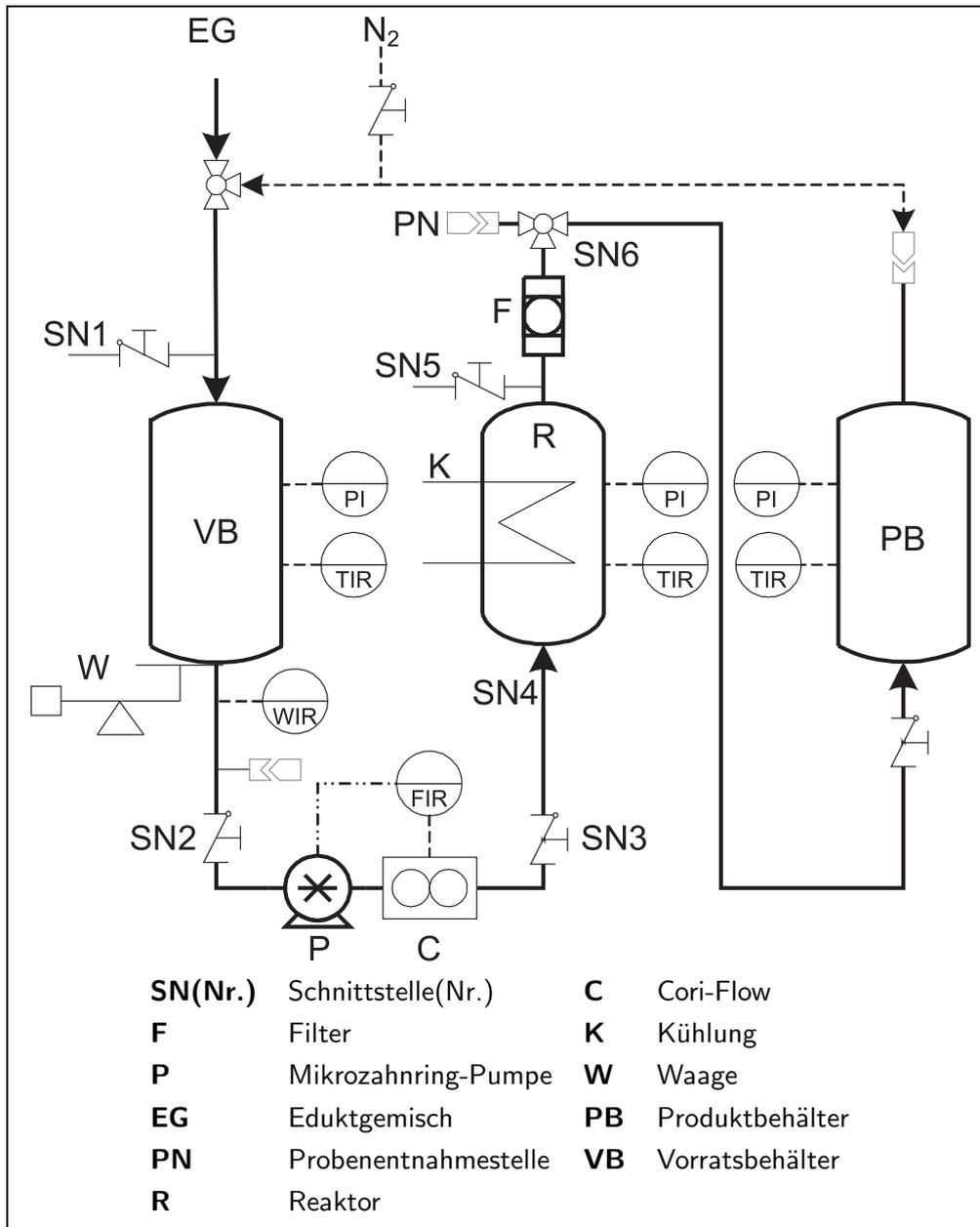


Abbildung 4.1: R&I-Fließbild der kontinuierlichen Alkylierungsanlage

Sowohl der Pumpe (P) als auch dem Cori-Flow (C) schadet aufgrund möglicher Kavitationen häufiges Ausgasen des Eduktes, weshalb diese Bauteile über Hähne (SN2, SN3) abgesperrt werden können. Es folgt in Fließrichtung der Reaktor (R), der über einen Kühlwasserkreislauf (K) mit Wasser gekühlt werden kann. Die Dosierung der Wassermenge erfolgt über einen Schwebekörper-Durchflussmesser. Obwohl bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen keine Kühlung aufgrund nur geringer Temperaturentwicklung durch die Reaktion notwendig war, wurden die Bauteile bei jedem Versuch angebaut, um die Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten. Nach dem Reaktor (R) ist ein Filter (F) mit einer Porenweite von 15 μm eingebaut, der ein Austragen von emulgierten Katalysator-Tröpfchen verhindern soll. Mitgerissene Tropfen führen sonst zu Korrosion am Probenentnahmesystem und den Analysegeräten.

Die Verschraubungen und Übergangsstücke sind abgesehen vom Reaktor als 6 oder 3 mm Schläuche mit Quetschringdichtungen vom Typ Swagelok® ausgelegt. Die verwendeten 3 mm Schläuche bestehen aus einem FEP-Copolymer (Perfluorethylenpropylen-Copolymer, chemisch inert; durchsichtig) und die 6 mm Schläuche aus PTFE (Polytetrafluorethylen, chemisch inert; durchsichtig). Durch die durchsichtigen Schläuche ist eine Beobachtung der Bewegung des flüssigen Mediums im Schlauch möglich. Sowohl der Vorrats- (VB) als auch der Produktbehälter (PB) sind mit einem Manometer und einem Thermoelement ausgestattet, ebenso auch der Reaktor. Alle Messwerte der Thermoelemente, so wie die Ausgabe der Waage (W), der Pumpe (P) und des Cori-Flows (C) werden in einer selbst entwickelten Mess- und Steuer- und Regelungssoftware am PC dargestellt und aufgezeichnet.

4.1.2 Aufbau des Tropfensäulenreaktors

In der Alkylierungsanlage (Abb. 4.1) wurden zwei Reaktoren eingesetzt, welche in Abb. 4.2 als Schnittzeichnung abgebildet sind und die beide nach dem entwickelten Konzept der Tropfensäule arbeiten können. Es handelt sich dabei zum einen um einen Y-Metallreaktor (Abb. 4.2a) aus 1.4408-Stahl, in dem die 20 mm Borosilikatglas-Fritten durch trennbare Verschraubungen ($\frac{3}{8}$ -Zoll-Innengewinde auf $\frac{3}{8}$ -Zoll G-Außengewinde) gewechselt werden können. Der Katalysator kann durch SN5 in den Reaktor eingefüllt werden. Durch das Y-Bauteil ergibt sich eine Krümmung des Thermoelementführungsrohres, was in Abb. 4.2a erkennbar ist. Bei den Rohrelementen handelt es um $\frac{3}{8}$ -Rohre mit NPT-Außengewinde. Das Y-Element weist drei Schnittstellen ausgeführt als $\frac{3}{8}$ -Zoll G-Innengewinde auf. Die Reaktorelemente wurden mit dem Rohrgewindeklebstoff Best-MK 2338 verklebt, um eine ausreichende Dichtigkeit von bis zu 65 bar zu gewährleisten.

Zur besseren Beobachtung der dispersen organischen Phase im Reaktor, insbesondere zur Beobachtung der aufsteigenden Tropfen und des Katalysators wurden drei Quarzglas-Reaktoren mit fest eingebauten Fritten der Klasse 2, 3 und 4 gefertigt. Dieser Glasreaktor ist in Abb. 4.2b als Schnittzeichnung dargestellt. Aufgrund der hohen Wandstärken von 2,5 mm und des geringen Durchmessers von 24 mm kann der Reaktor bei 7 bar sicher betrieben werden, was durch Abdrücken bis auf 10 bar sichergestellt wurde. Da es sich bei Quarzglas um ein nicht duktiles Material handelt, führen selbst kleine Fehler im Quarzgefüge zu einem Materialversagen. Beim Abdrücken führen solche Fehler zum sofortigen Bruch und durch das Abdrücken ist somit der Betrieb bis 10 bar gewährleistet. Eine starke dynamische Druckbelastung sollte jedoch vermieden werden. Die Verbindungen auf 6 mm werden durch DN 16-Flansche realisiert und die obere Fritte ist in einer trennbaren Verschraubung vergleichbar zum Metallreaktor oberhalb des Reaktors montiert.

4.1.3 Probenanalyse

4.1.3.1 Probennahme

Aufgrund der großen Anzahl möglicher Verbindungen von Propan (C_3) bis Hexadekan (C_{16}) ergibt sich ein weitreichender Siedebereich des gewonnenen Alkylats von -42 bis 270°C , was die Analyse und Auftrennung der Produkte erschwert und das Entnehmen von flüssigen Proben unter Atmosphärendruck ausschließt und somit keine Umsätze ($T_{\text{Siede,cis-2-Buten}} = 3,7^\circ\text{C}$) bestimmt werden können. Hinzu kommt, dass durch den Isobutan-Überschuss ($I/O = 10$ zu 1 bis 20 zu 1) der Isobutan-Peak i.d.R. immer überladen ist, was eine adäquate und aussagekräftige Produktanalyse deutlich erschwert. *Weitkamp und Traa* bezeichnen die Produktanalyse bei der Isobutan-Alkylierung

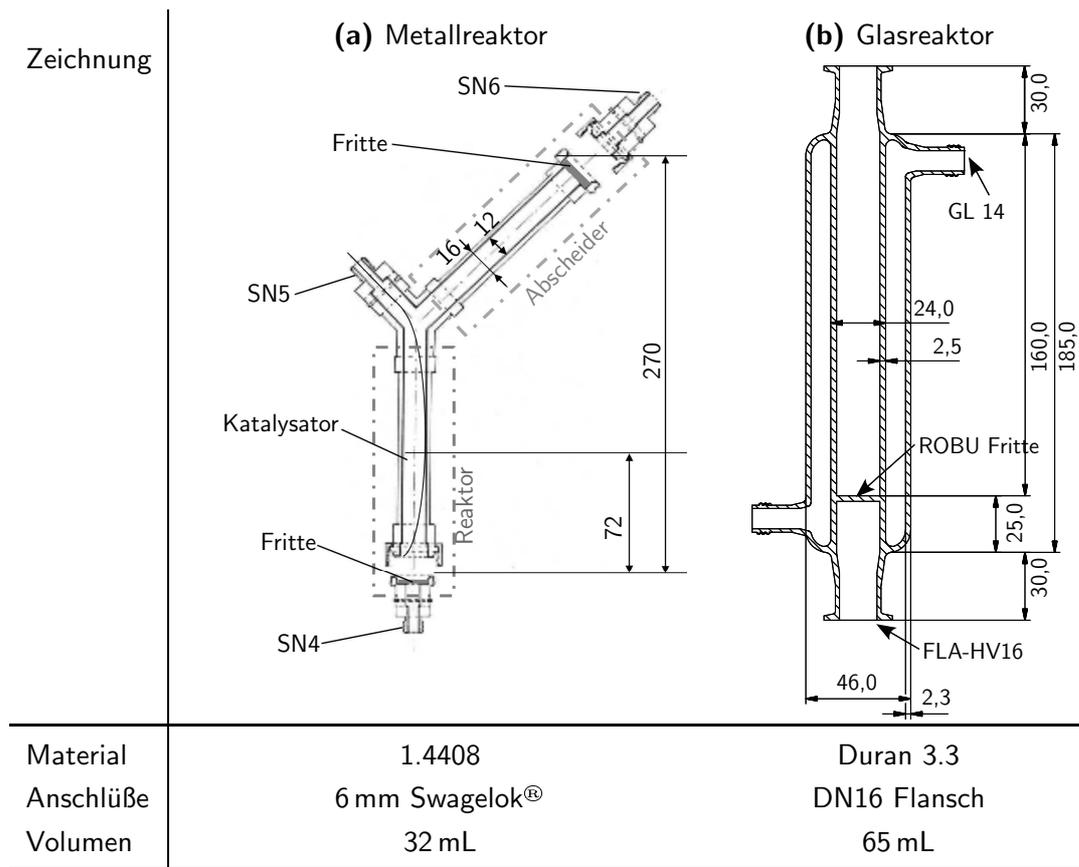


Abbildung 4.2: Schnittzeichnungen der beiden verwendeten Reaktoren (Angaben in mm)

daher auch als „herausfordernde Aufgabe“ [64]. Ein alternatives Probennahmesystem stellt die kontinuierliche Abzweigung eines kleinen gasförmigen Produktstroms über beheizte Leitungen dar, welches sich im Laufe der Arbeit aber als inadäquat herausgestellt hat [172], da zum einen die Samplezeit von ungefähr 45 min (vgl. Tab. A.1) eine Untersuchung im 10 bis 15 min-Takt ausschließt und es zum anderen infolge von AlCl_3/HCl -Leeching zur Korrosion und Verstopfung der dünnen Kapillarröhrchen kommt in denen der Teilstrom fließt. *Weitkamp* war der erste, der ein differentielles Sampling-System entwickelte bzw. verwendete, dass auf dem GC-Ampullenbrecher [174] basiert und eine Produktanalyse bei der Isobutan-Alkylierung ermöglicht [173]. Die Probennahme in den Glasampullen und die verbleibenden Glasscherben im Brech- und Verdampferraum sorgen ihrerseits allerdings wiederum für Probleme, weshalb ein eigenständiges Probennahmesystem entwickelt wurde, welches

- eine vollständige Analyse aller C_3 bis C_{16} Produkte,
- eine Samplingzeit unter einer Minute,
- das Abtrennung (Quenchen) aller Katalysatorpartikel und
- eine Umsatzbestimmung

gewährleistet. Es handelt sich dabei um ein Konzept mit Probenkörpern, die per Schnellkupplung an die Probennahmestelle (PN, Abb. 4.1) angeschlossen werden. Die Schnellkupplungen basieren auf dem DESO-Prinzip (Double-End-Shutoff), was ein beidseitiges Verschließen der Probennahmestelle

und des Probenkörpers bedeutet. Abb. 4.3c zeigt eine Schnittzeichnung des verwendeten Schnellkupplungssystems. Am sogenannten Stem, dem „männlichen Kupplungsstück“ (Abb. 4.3a), wird ein ca. 2 cm langer PTFE-Schlauch mit Terminatorstutzen montiert. Eine erfolgreiche Probennahme ist durch den PTFE-Schlauch gut sichtbar. Beim Kuppeln an die Probennahmestelle fließt das flüssige Produkt aufgrund der Druckdifferenz zwischen der Anlage (7,3 bar) und dem Probenkörper (1 bar) in diesen hinein. Der Probenkörper kann ohne Veränderung des Produkts abgekuppelt und gelagert werden. Der Befüllungsvorgang dauert ca. 30 bis 60 s, wodurch eine hohe Probennahmerate erreicht werden kann.

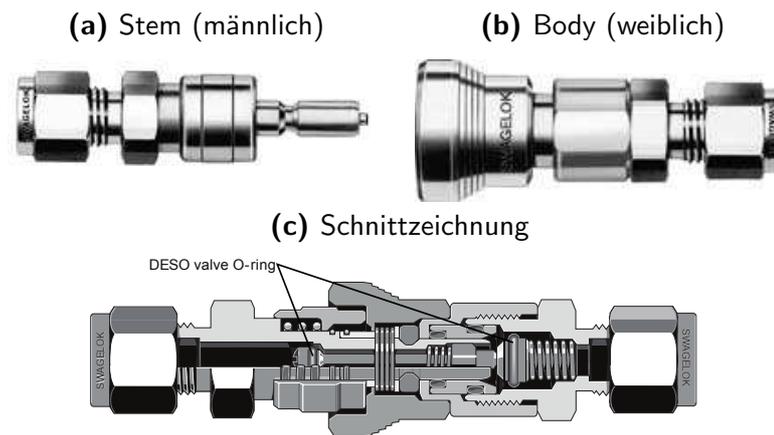


Abbildung 4.3: Schnellkupplungssystem zur Entnahme und Aufgabe flüssiger Proben nach [175] (DESO-Kupplung)

4.1.3.2 Probenaufgabe

Zur Analyse werden die Proben auf einen eigens dafür entwickelten Verdampfer aufgegeben. Der Verdampfer ist in Abb. 4.4 gezeigt. Er besteht aus einem Zylinder, einem Schnellkupplungs-Body (Abb. 4.3b), einem Manometer und einem Niederschraubventil (einzeln getrennt beheizbar) und ist über ein 6-Port-Ventil mit dem GC verbunden. Der Verdampfer wird bei einer Temperatur von 200 bis 300 °C betrieben.

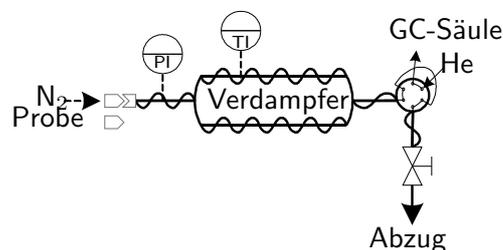


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Probenaufgabesystems

Die Proben werden bei geschlossenem System an den Verdampfer angekuppelt. Das darin befindliche Produktgemisch läuft aufgrund der Schwerkraft und der Druckdifferenz zwischen Probenkörper und Verdampfer in den Verdampfer hinein und wird dort schlagartig in den gasförmigen Zustand überführt, was am Druckanstieg von 1 bis 3 bar am Manometer zu beobachten ist. Das zu analysierende gasförmige Alkylat verteilt sich gleichmäßig im Verdampfer. Etwaige länger-kettige Verbindungen wer-

den ebenfalls verdampft, was an einem leichten Druckanstieg am Manometer innerhalb der ersten Minute erkennbar ist. Bei konstantem Druck wird das Ventil leicht geöffnet bis ein Druck von ungefähr 1,5 bar erreicht ist. Somit ist sichergestellt, dass die Probenschleife ausreichend gespült wurde. Die Probenschleife wird per 6-Port-Ventil auf die Säule geschaltet und analysiert. Nach dem Aufgeben wird das Ventil vollständig geöffnet, der Probenkörper abgekuppelt und Stickstoff angekuppelt, um den Verdampfer zu spülen und die nächste Probe, die nach dem Durchlauf des GC-Programmes aufgegeben werden kann, aufnehmen zu können.

4.1.4 Tropfencharakterisierung / -aufstiegsverhalten

Zur Abschätzung der Verweilzeit der organischen Tropfen in der ionischen Flüssigkeit wurden Untersuchungen zur Aufstiegsgeschwindigkeit und der Grenzflächenspannungen mit Isohexan als disperse Phase und verschiedenen ionischen Flüssigkeiten als kontinuierliche Phase durchgeführt.

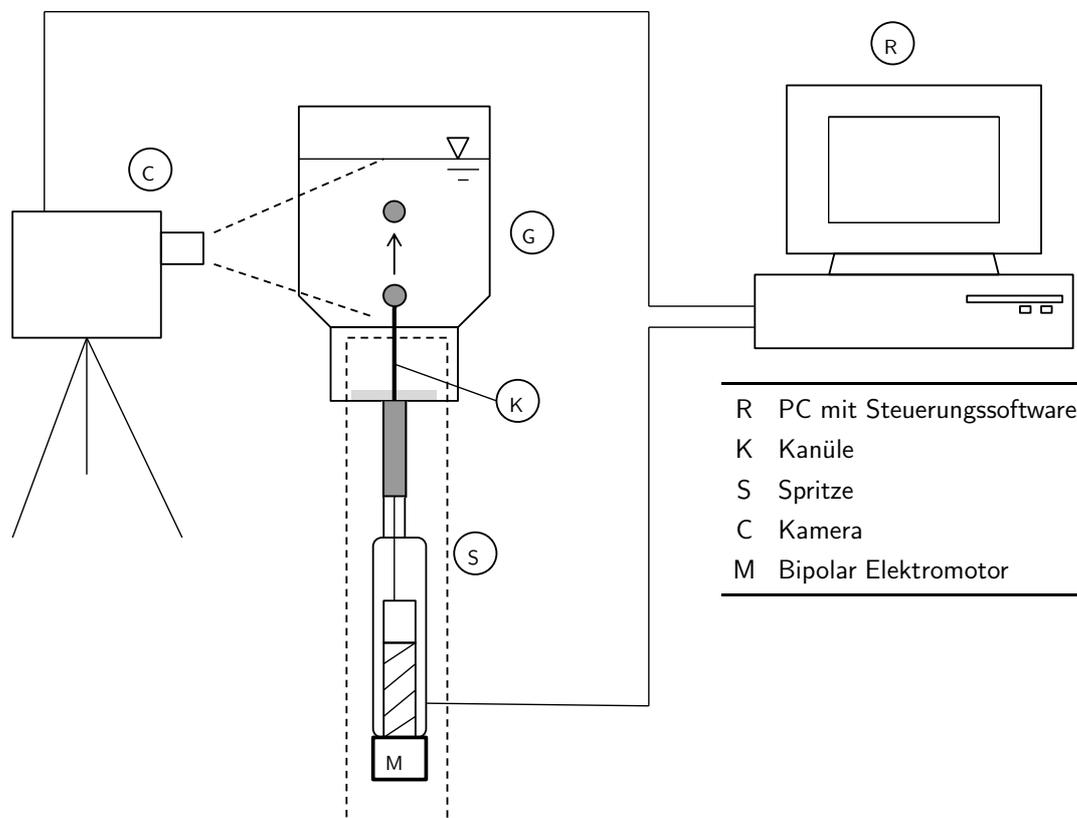


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau zur Bestimmung der Grenzflächenspannung und Aufstiegsgeschwindigkeit

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 4.5 gezeigt. Die disperse Phase (Isohexan) wird mit einer 250 μL Spritze (S) von SGE Analytical Science, die in einer eigens konstruierten Halterung (Abb. 4.6) befestigt ist, durch einen 2-Phasen Bipolar Schrittelektromotor (M) von Trinamic aufgezogen. Die technischen Daten des Elektromotors können Tab. A.6a entnommen werden. Es wurden 2 Kanülen (K) mit unterschiedlichen Durchmessern (0,2 and 0,4 mm) verwendet, die beide einen planen Kanülenausgang besitzen. Die Spritze wird in ein Gestell mit der Kanüle nach oben montiert. Auf die Kanüle wurde ein 100 mL Schott Duran-Glasfläschchen (G) mit quasi-planer Seitenfläche und einem Septum aufgesteckt. In das Fläschchen wurde zuvor die zu vermessende IL mit einem Volumen von

80 mL eingefüllt. Zur Sicherstellung, dass sich während des Aufstiegsvorganges keine organischen Komponenten in der IL lösen und sich die Tropfengröße bzw. Grenzflächenspannung über die Zeit verändert, wurde die IL mit ausreichend Isohexan für 12 h durchmischt, um eine maximale Sättigung zu erreichen ($w_{\text{Isohexan,IL,GG}_{\text{max}}} \approx 3\%$). Um Wandeffekte ausschließen zu können, wurde ein Fläschcheninnendurchmesser von 5 cm gewählt, so dass die erzeugten Tropfen deutlich kleiner als der Innendurchmesser sind ($d_{\text{Tr,max}} \ll d_{\text{Glas}}$) und damit Wandeffekte ausgeschlossen werden können. Die Dosierung der dispersen Phase wurde mit einem selbst geschriebenen Programm realisiert.

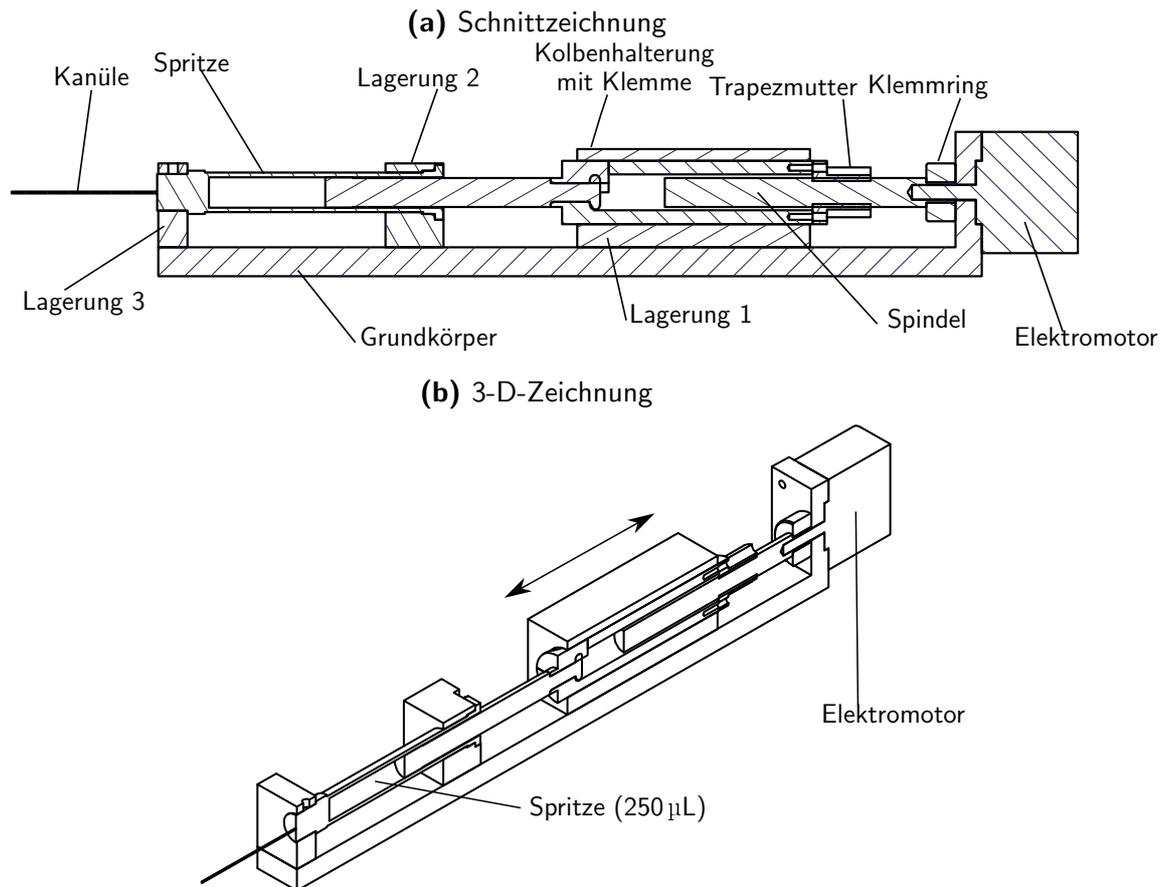


Abbildung 4.6: Zeichnungen der Spritze zur Bestimmung der Grenzflächenspannung und Aufstiegs-
geschwindigkeit verschiedener Isoparaffine in unterschiedlichen ILs

4.1.4.1 Grenzflächenspannung

Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung wird per Software bei einer geringen Fördergeschwindigkeit von $0,3 \mu\text{L s}^{-1}$ kontinuierlich Isohexan durch die Kanüle gedrückt und ein Tropfen an der Spitze erzeugt. Es wird solange Isohexan nachgefördert, bis der Tropfen von der Kanülenoberfläche abreißt. Das Abrissvolumen wird notiert. Zur Kontrolle wird das ermittelte Abrissvolumen erneut eingespritzt und der Abrissvorgang beobachtet. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich am Kanülenende kein Isohexan-Rest befindet und sich keine Mehrfachtropfen bilden. Durch das langsame Zugeben von Isohexan ist die dynamische Auftriebskraft (Gl. (2.28)) vernachlässigbar, da die Wandschubspannung sehr klein ist ($\tau_{\text{W}} < 1 \text{ Pa}$; vgl. Abb. 2.20b). Gleiches gilt für die Widerstandskraft (Gl. (2.25)).

Das Kräftegleichgewicht der am Tropfen und der Kanüle angreifenden Kräfte (Gl. (2.31)) vereinfacht sich zu

$$F_{\sigma} = F_A \quad (4.1)$$

$$\pi d_{\text{Pore}} \cdot \sigma_{c/d} = V_{\text{Tr}} (\rho_{\text{IL}} - \rho_{\text{org}}) g, \quad (4.2)$$

d.h. die Grenzflächenkraft entspricht der Auftriebskraft.

Mit dem Abrissvolumen für den gewählten Kanüldurchmesser ($d_{\text{Kanüle}} = d_{\text{Pore}}$), welches unter der Annahme sphärischer Tropfen in den korrespondierenden Tropfendurchmesser umgerechnet werden kann, und der Dichte der gewählten Ionischen Flüssigkeit ρ_{IL} lässt sich aus der Kräftebilanz die Grenzflächenspannung für das jeweilige System durch Umstellen von Gl. (4.2) berechnen:

$$\sigma_{c/d} = \frac{1}{6} \frac{d_{\text{Tr,max}}^3}{d_{\text{Pore}}} (\rho_{\text{IL}} - \rho_{\text{org}}) g \quad (4.3)$$

4.1.4.2 Aufstiegsgeschwindigkeit

Per Software werden unterschiedlich große Volumina in äquidistanten Abständen von 0,3 mm unterhalb des kritischen Abrissvolumens erzeugt und die Aufstiegsdauer auf unterschiedliche Weise vermessen:

1. visuell (Auge) per Stoppuhr
2. visuell (Auge) und aufgezeichnetes Video
3. numerische Integration der Einzelbilder und Frameberechnung.

Eine genaue Beschreibung der unterschiedlichen Messmethoden der Aufstiegsgeschwindigkeit kann in der Projektarbeit von *Lautenschläger et al.* nachgelesen werden [176].

4.1.5 Apparatur zur Bestimmung der Oberflächenreaktionsrate

Zur Bestimmung der flächenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit wurden unterschiedliche Volumina an $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ ($x_{\text{AlCl}_3}=0,64$) in einen 250 mL Rundkolben gegeben. Abb. 4.7a zeigt dabei den Aufbau zur Bestimmung der Oberflächenreaktionsrate. Ein Rührfisch mit 0,6 mL sorgt mit einer langsamen Drehzahl von ungefähr 1 s^{-1} für eine leichte Durchmischung der IL-Phase und gewährleistet damit eine homogene Konzentrationsverteilung, ohne eine Vermischung der Phasen zu verursachen. Oberhalb wird eine 80 mL Mischung aus Isohexan/1-Hexen bzw. Isopentan/1-Penten langsam über ein Spritze an der Wand des Glaskolbens zugegeben, um eine Durchmischung der beiden Phasen zu verhindern. Die Mischungen weisen ein I/O-Verhältnis von 13 zu 1 auf und sind hinsichtlich der molaren Zusammensetzung mit den Mischungen zur Isobutan-Alkylierung aus Tab. A.2 vergleichbar. Ein Überkopfrührer mit einer Drehzahl von ungefähr 1 s^{-1} sorgt für eine Durchmischung der organischen Phase oberhalb der IL-Phase, wiederum um eine homogene Konzentrationsverteilung im gesamten organischen Volumen zu gewährleisten, dabei aber eine Durchmischung der beiden Phasen zu vermeiden. Dies gewährleistet, dass die Konzentration der reaktiven Komponente in der organischen Phase und die Phasenaustauschfläche zwischen Katalysator und organischer Phase konstant sind. Eine Stofftransportlimitation der Reaktion soll so ausgeschlossen werden.

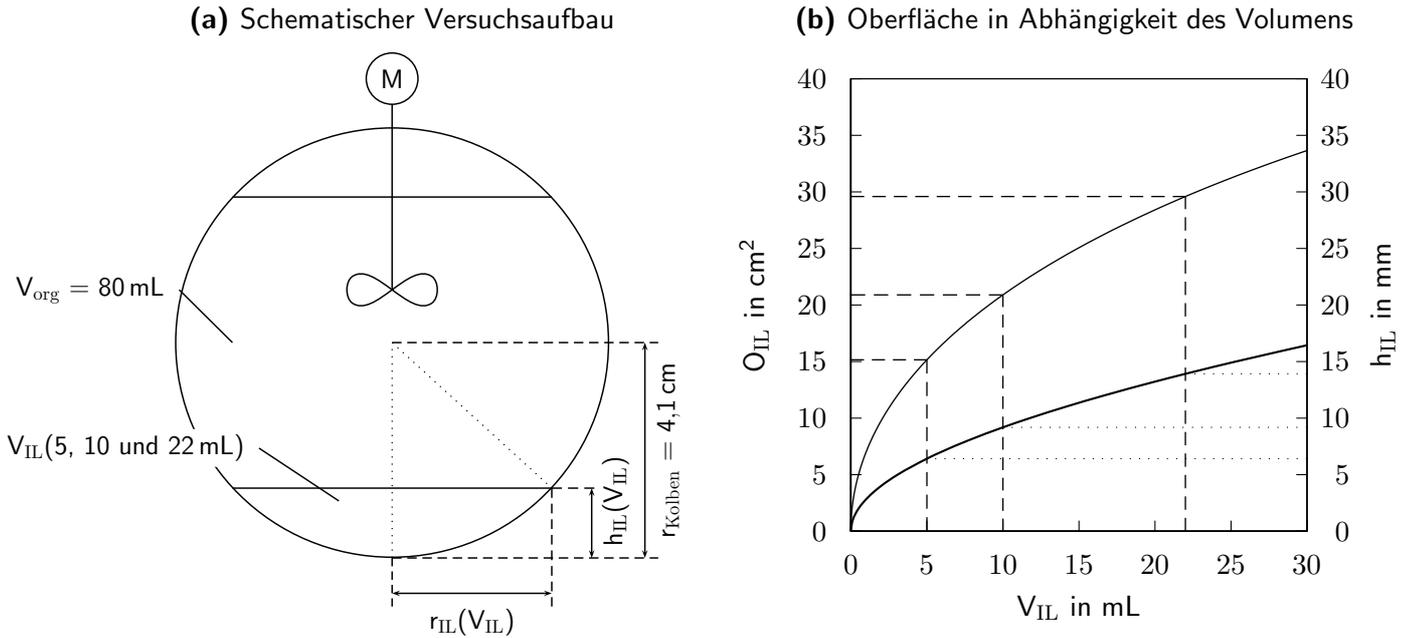


Abbildung 4.7: Versuchsaufbau und Oberfläche in Abhängigkeit des Volumens zur Bestimmung der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit

Die sich einstellende IL-Phasengrenzfläche bei einem vorgegebenen IL-Volumen kann folgendermaßen bestimmt werden. Zunächst kann das Volumen eines Kugelschnittes nach *Bronstejn* [177] berechnet werden:

$$V_{II} = \frac{1}{3} \pi \cdot h_{IL}^2 \cdot (3r_{Kolben} - h_{IL}) \quad (4.4)$$

Dabei kann die IL-Höhe in Abhängigkeit des Kolbenradius bestimmt werden:

$$h_{IL} = r_{Kolben} - \sqrt{r_{Kolben}^2 - r_{IL}^2} \quad (4.5)$$

Die Oberfläche schließlich berechnet sich zu:

$$A_{IL} = \pi \cdot r_{IL}^2 \quad (4.6)$$

Wird Gl. (4.6) in Gl. (4.5) und diese wiederum in Gl. (4.4) eingesetzt, ergibt sich das Volumen in Abhängigkeit der Oberfläche:

$$V_{II} = \frac{1}{3} \pi \cdot \left(r_{Kolben} - \sqrt{r_{Kolben}^2 - \frac{A_{IL}}{\pi}} \right)^2 \cdot \left(2r_{Kolben} - \sqrt{r_{Kolben}^2 - \frac{A_{IL}}{\pi}} \right) \quad (4.7)$$

Gl. (4.7) kann nicht explizit nach A_{IL} aufgelöst werden, da es sich um ein Polynom dritten Grades handelt. Stattdessen ist eine graphische oder numerische Lösung in Form einer Zielwertsuche notwendig. Abb. 4.7b stellt die Abhängigkeit der IL-Oberfläche (IL-Phasengrenzfläche) vom IL-Volumen für einen 250 mL Kolben dar.

Während des Versuchs wurden in definierten Zeitabständen Proben der organischen Phase genommen und mit dem GC analysiert (vgl. Anhang A.1).

4.2 Versuchsdurchführung (Alkylierung, Löslichkeitsbestimmung)

4.2.1 Alkylierungsversuche

Zum Betrieb der Anlage gehört neben der Versuchsdurchführung selbst auch eine Versuchsvor- und -nachbereitung.

4.2.1.1 Versuchsvorbereitung

1. Zunächst müssen die Anlagenkomponenten zusammen gebaut und ein Drucktest mit Stickstoff bei 7 bar durchgeführt werden.
2. Es folgt das Schließen der Hähne an SN3 und SN6 (vgl. Abb. 4.1).
3. Der Druck wird aus dem Reaktor über SN4 (vgl. Abb. 4.2a) abgelassen.
4. Für die einmalige Zugabe des Additivs: Einfüllen des Promotors in den Schlauch bei SN4 und Anschließen des Schlauches an den Reaktor.
5. Für eine kontinuierliche Zugabe des Additivs: Zugabe der Substanz über SN1 (vgl. Abb. 4.1).
6. Befüllen des Vorratsbehälters (VB): Den VB vollständig entleeren, so dass der Behälter drucklos ist. Einfüllen des Feed durch Öffnen von EG und Zuströmen von N_2 , solange bis EG und VB auf gleichem Druckniveau sind. Abmessen der Feedmenge über Waage (W). Wird mehr Edukt benötigt, N_2 auf EG aufpressen, aus VB Druck bis auf ca. 5 bar reduzieren und Vorgang wiederholen.
7. Einfüllen des Katalysators: Der Katalysator ist stark hygroskopisch und wird deshalb unter N_2 -Atmosphäre in einer Glovebox hergestellt und aufbewahrt. Der Katalysator wird mit einer Spritze in der Glovebox aufgezogen ($V_{IL} = 10 \text{ mL}$). Anschließendes Ausschleusen der Spritze und möglichst schnelles Einfüllen des Katalysators in den Reaktor an SN7 (nach Möglichkeit $t < 1 \text{ min}$), um die Einlagerung von Wasser aus der Luft in den Katalysator zu vermindern.
8. Verbindung von Vorrats- und Produktbehälter (VB, PB) über die Stickstoffleitung zum Ausgleich des Systemdrucks.
9. Starten der Software zur Steuerung des Cori-Flows (C) und der Pumpe (P) und zur Aufzeichnung der Daten.

Für einen reibungslosen Betrieb der Anlage stellt der Druckausgleich über ein geschlossenes System den wichtigsten Parameter dar, da sonst keine kontinuierliche Förderung des Flüssiggases bei konstantem Systemdruck möglich ist.

4.2.1.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines Versuchs wird der gewünschte Massendurchfluss am Cori-Flow (C) in g min^{-1} eingestellt und gleichzeitig der Hahn an SN3 geöffnet. Der Feed strömt durch die Druckdifferenz in den Reaktor ein. Die Pumpe (P) setzt erst ein, wenn der Cori-Flow (C) einen Massenstrom unter dem vorgegebenen Soll-Wert feststellt. Sobald im Reaktor durch das Einfördern des Edukts der gleiche Druck wie im Produktbehälter (PB) durch den Stickstoffdruck herrscht ($p_R > p_{PB}$), wird der Hahn an SN6 geöffnet. Wird der Hahn zu früh geöffnet, kommt es zu einem Durchdrücken des Katalysators durch die Fritte. Dadurch verliert die Fritte beide Funktionen: Die Immobilisierung der IL ist

aufgehoben und der Reaktionsraum verschiebt sich unterhalb des Reaktors. Die zweite Funktion der Dispergierung des Feed in die IL ist hinfällig, da sich die Fritte nicht mehr in Fließrichtung vor dem Katalysator befindet.

Während des Versuches werden in regelmäßigen Abständen mit den Probenbehältern Proben entnommen. Dafür werden die Behälter an der in Abb. 4.1 mit PN gekennzeichneten Stelle angekuppelt und der Hahn (SN6) in Richtung des Behälters gedreht, wodurch der Druck etwas abfällt. Die Pumpe fördert das Produkt in den Behälter hinein. Ist der Druck wieder auf das Ausgangsniveau gestiegen, wird der Hahn wieder in Richtung des Produktbehälters geöffnet und die Probe kann abgekuppelt werden. Es folgt die Analyse der Probe am Gaschromatographen (GC). Ist die gewünschte Versuchslaufzeit abgelaufen oder der Vorratsbehälter geleert, so werden die Pumpe ausgeschaltet und die Hähne geschlossen.

4.2.1.3 Versuchsnachbereitung

Bei der Nachbereitung des Versuches muss zunächst der Druck reduziert und das im Reaktor verbliebene Edukt durch Ausgasen entfernt werden. Anschließend wird die IL aus dem Reaktor entfernt und aufgefangen. Dabei wird das Volumen bestimmt. Dafür werden auch die Massenzunahmen der Fritten und des Filters nach dem Reaktor berücksichtigt. Für die Bilanzierung der KWSt wird die Gesamtmasse des Produktbehälters gewogen und auch die Menge an Rest-Alkylat im Reaktor, also dem ausgegasten Produkt, bestimmt. Bevor die Vorbereitungen für einen nächsten Versuch vorgenommen werden können, müssen die Komponenten des Anlagenaufbaus gründlich gereinigt und getrocknet werden, um den stark korrosiven Katalysator zu entfernen.

4.2.2 Löslichkeitmessungen

Die Löslichkeit verschiedener n- und i-Paraffine, 1- und 2-Olefine in $[C_4MIM][AlCl_4]$, $[i-C_5MIM][AlCl_4]$ und $[i-C_6MIM][AlCl_4]$ wurde mit der von *Eichmann* [126] übernommenen Reextraktionsmethode durchgeführt. In eigens dafür angefertigten, konisch zulaufenden Fläschchen mit einer Höhe von 87 mm und einer Bodenfläche von ungefähr 71 mm^2 mit GL-14 Gewinde am oberen Flaschenhals, die als automatischer Scheidetrichter und Arbeitsbehälter dienen, wurden die Experimente durchgeführt. Im Deckel befindet sich ein integriertes Septum, das auf seiner inneren Oberfläche zum zusätzlichen Schutz mit einer Glasfaserschicht überzogen ist. Für die Löslichkeitsversuche mit den Chloroaluminatschmelzen wurden die Fläschchen aufgrund der Feuchtigkeitssensibilität der IL unter Stickstoff-Schutzgas-Atmosphäre in einer Glove-Box befüllt. Dabei wurde zuerst die IL hineingegeben und eingewogen, anschließend die organische Komponente (Paraffin bzw. Olefin). Vor dem Verschluss wurde ein PTFE-Rührfisch von 2 cm Länge für den Magnetrührer hinzugefügt. Für die Gewährleistung eines sicheren Standes der Fläschchen während des Rühr- und Absetzvorgangs im Wasserbad, wurden die Flaschenhalse durch eine gefertigte Schablone mit kreisrunden Bohrungen gesteckt und auf gegenüberliegender Seite mit dem Deckel verschraubt. Während des Rührvorgangs zeigten die Flaschenhalse nach oben und zum Absetzen der Phasen wurde das Schablone-Fläschchen-System auf den Kopf gedreht. Dies rührt daher, dass sich die Phase mit der IL und den darin gelösten organischen Komponenten unten absetzt und somit leicht von unten durch das Septum abgetrennt werden kann. Dabei ist darauf zu achten, dass beim Durchstoßen des Septums mit der Injektionsnadel keine organische Phase abgezogen wird, was das Ergebnis verfälschen würde.

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Eine ausführlichere Darstellung der Versuchsdurchführung, Versuchsaufnahmen und nötiger Berechnung findet sich sowohl im Anhang B.1 als auch in der Studienarbeit von *Pöhlmann* [178].

4.3 Versuchsauswertung

4.3.1 Interner Standard

Die Analyse der während des Versuches genommenen Proben mit dem Gaschromatographen (GC) war aufgrund des hohen Isobutan/2-Buten Verhältnisses schwierig. So kann der Massenanteil der Produkte im Alkylat $w_{i,\text{aus}}$ aufgrund der Überladung des Isobutan-Peaks nicht über die Gesamtsumme aller Komponenten bestimmt werden, da durch die Überladung fehlerhafte und unvollständige Isobutanflächen ausgegeben werden. Damit eine Auswertung nicht auf die Abbildung des sehr großen Isobutan-Peaks angewiesen ist, wurde Cyclohexan als interner Standard verwendet.

Cyclohexan hat sich dabei als bester verfügbarer Standard aufgrund folgender Eigenschaften herausgestellt:

- vollständige Mischbarkeit mit den Edukten und Produkten,
- stabiles, gesättigtes ringförmiges Molekül ohne Alkylseitenketten mit einem mittleren Siedepunkt von 80,7 °C,
- keine Wechselwirkungen bzw. Reaktionen mit dem Katalysator bekannt (Keine Abnahme von Cyclohexan),
- weder Ringöffnungs- noch Ringschlussreaktionen innerhalb des Alkylierungsmechanismus bekannt (Keine Bildung von Cyclohexan),
- im Vergleich zu 2,2-Dimethylbutan (*Klingmann* [17]) kostengünstiger (2,2-Dimethylbutan = 369 Euro/L zu Cyclohexan = 57,7 Euro/L) und
- in hoher Reinheit erhältlich (p.a.)¹.

Diese Eigenschaften lassen die Annahme zu, dass Cyclohexan mit den Eduktkomponenten eine homogene Mischung ausbildet, sich dem Katalysator gegenüber aber inert verhält und nach der Alkylierungsreaktion unverändert vorliegt, was die Grundvoraussetzung eines internen Standards darstellt.

4.3.2 Allgemeine Berechnungen

Mit dem internen Standard sind die Massenanteile der einzelnen Komponenten, ausgenommen von Isobutan, im Produkt zu berechnen:

$$w_{i,\text{aus}} = w_{\text{STD},\text{ein}} \frac{\text{Area}_{i,\text{aus}}}{\text{Area}_{\text{STD},\text{aus}}} \quad (4.8)$$

Der Massenanteil des Standards $w_{\text{STD},\text{ein}}$ ist in der verwendeten Mischung zu berechnen bzw. Tab. A.2 zu entnehmen.

$$w_{i,\text{ein}} = \frac{m_{i,\text{ein}}}{\sum_{i=1}^n m_{i,\text{ein}}} \quad (4.9)$$

Der Umsatz bei der Isobutan/2-Buten Alkylierung wird in der Regel als Umsatz von 2-Buten angegeben, da durch den hohen Isobutan-Überschuss (hohes I/O-Verhältnis) selbst bei einem 2-Buten-Vollumsatz eine Veränderung der Isobutan-Menge kaum messbar ist. Der 2-Buten-Umsatz

¹p. a. (pro analysi): Substanz mit sehr hoher Reinheit ($\geq 99,5$ Vol.-%)

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

bezogen auf die Masse berechnet sich wie folgt:

$$U_{2\text{-Buten}} = 1 - \frac{m_{2\text{-Buten,aus}}}{m_{2\text{-Buten,ein}}} = 1 - \frac{w_{2\text{-Buten,aus}}}{w_{2\text{-Buten,ein}}} \quad (4.10)$$

In vielen Veröffentlichungen wird zudem die Ausbeute in einem Bereich von 0 bis 204 Gew.-% definiert, da unter Annahme idealer Stöchiometrie bei der Alkylierung von Isobutan mit Butenen eine maximale Ausbeute an C₅₊-Produkten von 204 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte 2-Buten erzielt werden kann. Diese Definition ist hilfreich, wenn der Anteil an 2-Buten im Produkt nicht bestimmbar ist. Bei vollständiger Dimerisierung ergibt sich ein Wert von 100 Gew.-%.

$$A_{204\%} = \frac{\sum_{i=1}^n m_{i,\text{aus}}}{m_{2\text{-Buten,ein}}} \quad (4.11)$$

Die Zusammensetzung des Alkylats lässt sich hingegen deutlich einfacher bestimmen, wichtig hierbei ist lediglich, den Bereich (m,n) des Alkylats festzulegen. Auch wenn vereinzelt Propen und kürzere Verbindungen aufgrund von Crackreaktionen gebildet werden, werden diese nicht zum Alkylat gezählt. Der Produktschnitt beginnt i.d.R. mit C₅ und endet bei n-C₁₁ (T_{Siede} = 195,9 °C), was die Siedobergrenze von Benzin darstellt. Für reaktionstechnische Analysen müssen aber zwangsläufig alle Produkte von C₁ bis C₁₆ mitbilanziert werden.

$$S_i = \frac{Area_{i,\text{aus}}}{\sum_{i=m}^n Area_{i,\text{aus}}} \quad (4.12)$$

Dabei stellt die Zusammensetzung nicht die Selektivität dar, sondern ist nur mit der Selektivität vergleichbar und wird im Folgenden im Sinne einer Produktzusammensetzung verwendet. Zur Berechnung der Selektivität ist die Kenntnis der stöchiometrischen Koeffizienten ν der Einzelreaktionen zwingend erforderlich, die bei der Alkylierung aber aufgrund der Vielzahl der Reaktionen und der oftmals unbekanntem Bildungspfade bzw. Reaktionswege nicht bekannt sind:

$$S = \frac{(n_{P,\text{aus}} - n_{P,\text{ein}}) \cdot |\nu_{E,\text{ein}}|}{(n_{E,\text{ein}} - n_{E,\text{aus}}) \cdot \nu_{P,\text{aus}}} = \frac{A_{P,\text{aus}}}{U_{E,\text{ein}}} \quad (4.13)$$

Zwei weitere wichtige Größen für die Bewertung des produzierten Alkylats sind die Oktanzahl (RON) sowie der Reid Vapour Pressure (RVP).

Die RON wird als Summe der volumenanteiligen RON-Werte der jeweiligen Verbindungen (siehe Tab. A.4) berechnet:

$$RON_{\text{Alkylat}} = \sum \varphi_i \cdot RON_i \quad (4.14)$$

Die Berechnung des RVP (Reid Vapour Pressure) (Gl. (4.15)), der den Dampfdruck eines KWSt-Gemisches bei 37 °C in psig angibt und ein Maß für die Flüchtigkeit des Alkylats darstellt, erfolgt mit Hilfe der Antoine-Gleichung und Gl. (4.15). Die Antoine-Gleichung und die notwendigen Parameter A, B und C können in der Literatur oder in der NIST-Datenbank nachgeschlagen werden [179].

$$p_i = 14,5 \cdot \exp \left[\frac{1555}{T} - 2,227 \right] \cdot (\log_{10}(RVP) - 1,16) - \frac{4034}{T} + 12,82 \quad (4.15)$$

Der Dampfdruck p mit der dazugehörigen Temperatur T werden in bar bzw. Kelvin eingesetzt. Zur Berechnung des RVP für das gesamte Alkylat-Gemisch werden die einzelnen RVP anteilig über die Volumenanteile analog zur Berechnung der Oktanzahl aufsummiert.

Aus den einzelnen Massenanteilen w_i lassen sich die Stoffmengenanteile x_i und die Volumenanteile φ_i der einzelnen Komponenten errechnen:

$$x_i = \frac{w_{i,\text{ein}}}{M_i \cdot \sum \frac{w_{i,\text{ein}}}{M_i}} \quad (4.16)$$

$$\varphi_i = \frac{w_{i,\text{ein}}}{\rho_i(T) \cdot \sum \frac{w_{i,\text{ein}}}{\rho_i(T)}} \quad (4.17)$$

Daraus lässt sich wiederum die Konzentration bestimmen:

$$c_i = \frac{x_i}{\sum \frac{w_{i,\text{ein}}}{\rho_i(T)}} = \frac{\frac{w_{i,\text{ein}}}{M_i \cdot \sum \frac{w_{i,\text{ein}}}{M_i}}}{\sum \frac{w_{i,\text{ein}}}{\rho_i(T)}} \quad (4.18)$$

Die konzentrationsbezogenen Umsätze können dann nach Bestimmung der 2-Buten-Konzentration (Gl. (4.18)) errechnet werden:

$$U_{c,2\text{-Buten}} = 1 - \frac{c_{2\text{-Buten,aus}}}{c_{2\text{-Buten,ein}}} \quad (4.19)$$

Zur Vereinfachung und Fehlerminimierung wurde eine Auswertungsalgorithmus auf Excel-Basis (VisualBasic-Script) entwickelt, der die gemessenen Alkylate analysiert, die detektierten Verbindungen identifiziert und gruppiert (C_5 - C_7 , DMHs, C_{9+} usw.) und die Umsätze, Ausbeuten, die RON und die Reid Vapour Pressure gemäß der Gl. (4.10) bis Gl. (4.19) berechnet. Es besteht dabei die Möglichkeit, den Bereich der Analyse (Schnitt, C_{\min} bis C_{\max}) zu bestimmen. Weiterhin werden die Dichten der einzelnen Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur nach Werten aus dem VDI-Wärmeatlas [180] berechnet. Das Excel-Addin berechnet nicht die Endwerte, sondern die einzelnen Gleichungen werden durch das Programm in Excel als Formel abgebildet, was die Kontrolle und Nachvollziehbarkeit der Ergebnisse deutlich erhöht.

4.3.3 Deaktivierungsverhalten

Zur Beschreibung der Deaktivierung, d.h. des instationären Umsatzverhaltens, wurden Gleichungen von *Levenspiel* [181] verwendet.

Da *Levenspiel* für Flüssig/Flüssig-Systeme explizit keine algebraische Lösung angibt, was darauf zurückzuführen ist, dass es u.U. auch keine analytisch lösbare Gleichung gibt, wurden näherungsweise die Gleichungen für eine Gasphasen-Reaktion in einem Festbettreaktor verwendet.

Im Falle einer Reaktion erster Ordnung, die nach *Simpson* [92] und *Langley* [182] bei der Isobutan/Buten-Alkylierung angenommen werden kann, und einer parallelen Deaktivierung ohne Porendiffusionslimitierung, ist die Reaktionsrate gegeben durch

$$r_{2\text{-Buten}} = \frac{dc_{2\text{-Buten}}}{dt} = kc_{2\text{-Buten}}a \quad (4.20)$$

Dabei ist a der zeitabhängige Deaktivierungs-Parameter [181, Kap. 31] ($0 < a < 1$):

$$\frac{da}{dt} = -a k_d \quad (4.21)$$

Zu Beginn der Reaktion ist $a = 1$ und bei vollständiger Deaktivierung ist $a = 0$.

Die Lösung der beiden gekoppelten Differentialgleichungen (4.20) und (4.21) ergibt ein zeitabhängige Funktion der Buten-Ausgangskonzentration bei konstanter Buten-Eingangskonzentration und

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

konstantem Feedmassenstrom, die sich nach *Levenspiel* folgendermaßen beschreiben lässt [181, Kap. 32]:

$$\bar{c}_{2\text{-Buten,aus}} = \frac{c_{2\text{-Buten,ein}}}{k_d \cdot t} \cdot (ei[k \tau \exp(-k_d \cdot t)] - ei(k \tau)) \quad (4.22)$$

Dabei ist *ei* die Integraleponentialfunktion [183]

$$ei = \int_{-x}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt = -\gamma - \ln x + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1} x^k}{k! k} = \exp(-x) \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{x^2} + \frac{2!}{x^3} + \dots \right] \quad (4.23)$$

Die beiden Parameter von Gl. (4.22), die Deaktivierungskonstante k_d und die Damköhlerzahl $k \cdot \tau$, lassen sich aus den Konzentrations / Versuchszeit Messungen durch eine Auftragung der Form

$$\ln \left(\frac{c_{2\text{-Buten,ein}}}{c_{2\text{-Buten}(t)}} - 1 \right) = \ln(k \tau) - k_d t \quad (4.24)$$

für einen kontinuierlichen Rührkesselreaktor und

$$\ln \ln \left(\frac{c_{2\text{-Buten,ein}}}{c_{2\text{-Buten}(t)}} \right) = \ln(k \tau) - k_d t \quad (4.25)$$

für einen Rohrreaktor bestimmen.

Der Exponentialansatz (Gl. (4.21)) zur Beschreibung der Deaktivierung in einem Flüssigkeitssystem wird z.B. auch von *Lylykangas et al.* bei der Hydrierung von Trimethylpentenen zu Trimethylpentanen verwendet [184].

Die Darstellung der Versuchsergebnisse unterteilt sich in drei Bereiche. Während sich der erste Teil mit einer grundlegenden Charakterisierung des Stoffsystems und der Untersuchung wichtiger physikalischer Systemgrößen beschäftigt, erfolgt im zweiten Bereich eine Beschreibung der Hydrodynamik (Druckverlust, Tropfengrößen und Strömungsverhalten) des entwickelten Tropfensäulenreaktors. Im dritten Teil werden schließlich die Ergebnisse der Isobutan-Alkylierung im Tropfensäulenreaktor dargestellt und analysiert.

5.1 Stoff- und Systemcharakterisierung

5.1.1 Löslichkeitsuntersuchungen

Das Iso-Paraffin- zu Olefin-Verhältnis stellt bei der Isobutan/Olefin-Alkylierung eine äußerst wichtige Kenngröße dar. Mit der Erhöhung des I/O-Verhältnisses steigt zwar aufgrund der Unterdrückung von Polymerisierungsreaktionen (Abb. 2.10) die Qualität des Alkylats, gleichzeitig steigt aber auch die im Kreis zu führende Isobutan-Menge, was nach Scheuch [27] bei HF-Anlagen den höchsten Betriebskostenanteil von 30 bis 50 % verursacht. Die Abhängigkeit des I/O-Verhältnisses für ionische Flüssigkeiten, bezogen auf die Alkylat-Qualität, ist in Abb. 2.7 dargestellt. Es wird allerdings nur das eingestellte I/O-Verhältnis im organischen Feed abgebildet, das tatsächliche I/O-Verhältnis im Katalysator bzw. an der Katalysatoroberfläche bleibt hingegen unbekannt. Aus diesem Grund ist die Kenntnis der Löslichkeit der flüssigen Edukte, Isobutan und 2-Buten, und der Produkte, insbesondere der TMPs im Reaktionsmedium (hier ionische Flüssigkeiten), von entscheidender Bedeutung [4].

5.1.1.1 Löslichkeit reiner aliphatischer Kohlenwasserstoffe

Einfluss der Kettenlänge Die Löslichkeitsexperimente wurden nach dem Reextraktionsverfahren von Eichmann [126] (vgl. Kapitel B.1 und 4.2.2) durchgeführt. Da die Edukte unter Standardbedingungen beide gasförmig vorliegen (vgl. Abb. A.1), kann die Löslichkeit dieser Komponenten nur indirekt, über eine Extrapolation von C_{10} bis C_5 auf die Löslichkeit von C_4 bestimmt werden. Dies gilt aber nur wenn eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit von der Kohlenstoffanzahl vorliegt.

Abb. 5.1 zeigt die Löslichkeit für unterschiedliche ungesättigte und gesättigte aliphatische Koh-

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

lenwasserstoffe von C_5 bis C_{10} in Form des Verteilungskoeffizienten $K_{w,i}$, der den Massenanteil einer Komponente i in der IL zum Massenanteil in der organischen Phase darstellt (Gl. (B.14)). Abb. 5.1a zeigt dabei die gemessenen Werte für ausgewählte i-Paraffine und die homologe Reihe der n-Paraffine in $[C_4mim][AlCl_4]$ bei $6^\circ C$ und $25^\circ C$. Ebenfalls dargestellt ist die Löslichkeit von i- und n-Paraffinen in der Composite-IL, die in der PetroChin Anlage (vgl. Tab. 2.1 und Abb. 2.4) als Katalysator verwendet wird. Es ist zu erkennen, dass die Löslichkeit mit steigender C-Zahl, also in der Reihenfolge der homologen Reihe, exponentiell absinkt. Die n-Paraffine liegen dabei unterhalb der Isoparaffine (z.B. Isopentan - n-Pentan), was auch für die Löslichkeiten in der Composite-IL zutrifft [19]. Die Variation der Temperatur zu $6^\circ C$ hat keine signifikanten Änderungen der Löslichkeit zur Folge, was auf eine Temperaturunabhängigkeit zumindest für n-Paraffine schließen lässt. *Marciniak und Karczemna* [185] konnten ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit bei n-Hexan und n-Heptan von $0,1\% K^{-1}$ in unterschiedlichen ILs (u.a. $[C_4mim][CF_3SO_3]$) feststellen.

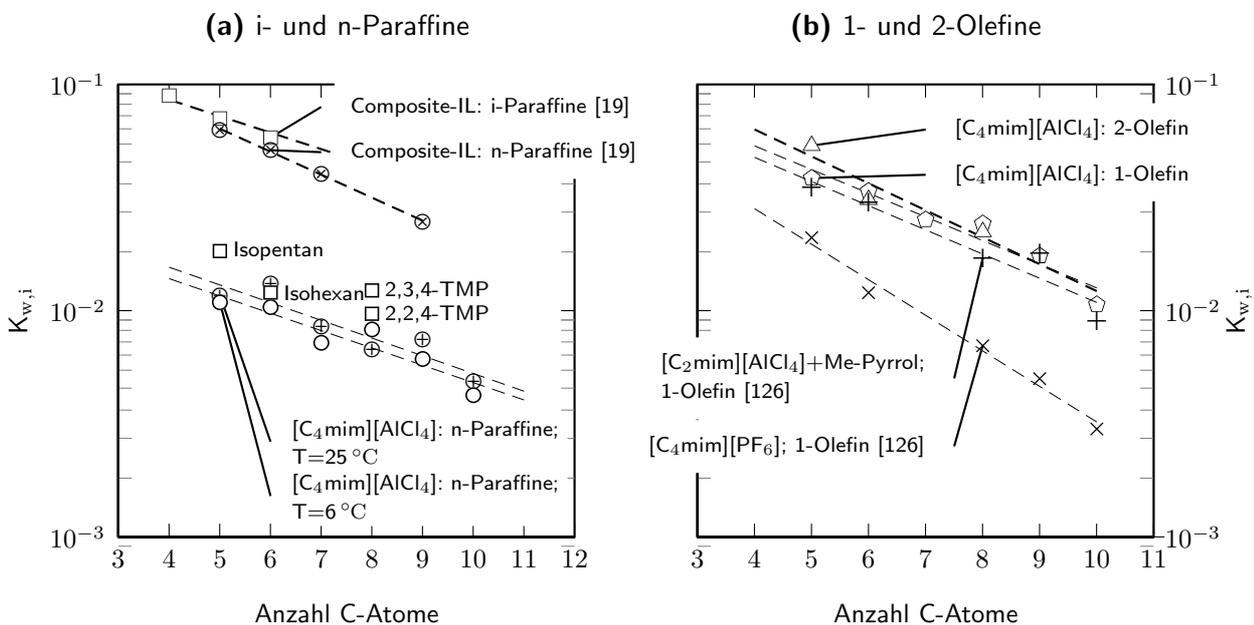


Abbildung 5.1: Verteilungskoeffizient $K_{w,i}$ für reine aliphatische KWSt mit unterschiedlicher C-Zahl bei $25^\circ C$ und $x_{AlCl_3} = 0,5 \frac{mol}{mol}$

Die Löslichkeiten der n- und i-Paraffine in der Composite-IL sind deutlich (eine Größenordnung) höher im Vergleich zur $[C_4mim][AlCl_4]$ -Schmelze. Abb. 5.1b zeigt im Vergleich die gemessenen 1- und 2-Olefine sowie Werte von *Eichmann* [126] für 1-Olefine in $[C_4mim][PF_6]$ und einer mit Methylpyrrol gepufferten $[C_2mim][AlCl_4]$ -Schmelze ($x_{AlCl_3} = 0,55$). Die Löslichkeit der 2-Olefine liegt etwas höher im Vergleich zu den 1-Olefinen. Die Steigungen sind jedoch fast identisch. Die von *Eichmann* [126] ermittelten Werte der 1-Olefine in $[C_2mim][AlCl_4]$ + Methylpyrrol sind mit den gemessenen 1-Olefin Werten in $[C_4mim][AlCl_4]$ gut vergleichbar.

Die geringfügigen Abweichungen könnten auf die unterschiedlichen Viskositäten ($\eta_{[C_4mim][AlCl_4]} \approx 32 \text{ mPa s}$; $\eta_{[C_2mim][AlCl_4]} \approx 17 \text{ mPa s}$ [128]) zurückgeführt werden. Bei einem Wechsel des Anions zu $[PF_6]^-$ weist die Schmelze eine ungefähr zehnfach so hohe Viskosität ($\eta_{[C_4mim][PF_6]} \approx 382 \text{ mPa s}$ [139]) auf und es ergeben sich deutlich niedrigere Löslichkeiten von 1-Olefinen.

Im Vergleich zu den i- und n-Paraffinen (Abb. 5.1a) liegen die Olefin-Löslichkeiten in $[C_4mim][AlCl_4]$

allerdings deutlich höher. Die Steigungen der ungesättigten und gesättigten Homologen in den ionischen Flüssigkeiten sind fast identisch. Damit ist eine Extrapolation (auch aufgrund des Isobutan-Wertes in der Composite-IL) auf C_4 in $[C_4mim][AlCl_4]$ zulässig.

Domańska und Marciniak [186] haben die Löslichkeit von n-Pentan bis n-Oktan bei unterschiedlichen Temperaturen in $[C_4mim][PF_6]$ gemessen und konnten ebenfalls einen Anstieg der Löslichkeit mit kürzerer Kettenlänge feststellen. Leider sind die Messdaten in unterschiedlichen, nicht vergleichbaren Temperaturbereichen erhoben worden und deshalb eine Extrapolation auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ nicht zufriedenstellend durchgeführt werden kann, sodass kein Vergleich der IL-Anionen für n-Paraffine erfolgen kann.

Einfluss der Säurestärke Da bei der Isobutan-Alkylierung saure Chloroaluminat-ILs verwendet werden müssen, um die Alkylierungsreaktionen katalysieren zu können, wurden auch Messungen von n-Paraffinen in ILs mit erhöhtem $AlCl_3$ -Anteil durchgeführt. Die Löslichkeit von Olefinen kann allerdings in sauren ILs nicht gemessen werden, da es zu Dimerisierungsreaktionen kommt [126]. Abb. 5.2 zeigt daher nur die n-Paraffin-Löslichkeit von C_5 bis C_{10} in $[C_4mim][AlCl_4]$ mit unterschiedlichen Aluminiumchlorid-Anteilen (x_{AlCl_3}). Dabei ist zu erkennen, dass die Löslichkeit bei den C_5 bis C_7 n-Paraffinen mit steigendem molarem $AlCl_3$ -Anteil ($x_{AlCl_3}=0,64$) ansteigt. Ab einem Anteil von $x_{AlCl_3} = 0,64$ und einer C-Zahl größer 7 konnten Crack-Produkte im Reextrakt beobachtet werden, sodass in diesen Fällen nicht mehr von einer Löslichkeit gesprochen werden kann und die Messwerte keine Aussagekraft besitzen. Bei der Wahl der maximalen Säurestärke $x_{AlCl_3} = 0,7 \frac{\text{mol}_{AlCl_3}}{\text{mol}_{IL+AlCl_3}}$, welche die maximale $AlCl_3$ -Löslichkeit in der IL darstellt, wurden für alle n-Paraffine Crack-Reaktionen/Produkte in der IL beobachtet.

Fraglich ist, ob ionische Flüssigkeiten mit einem Oktyl-Rest am Imidazoliumring bei einem $AlCl_3$ -Anteil von 0,66 nicht selbst Crackreaktionen unterliegen und es zu einer Zersetzung der IL in diesen maximal sauren Chloroaluminat Schmelzen kommt. Daraus ergeben sich weiterhin Konsequenzen für die Wahl interner Standards für die GC-Analyse, da solche instabilen Verbindungen (ab n-Oktan) als interner Standard ungeeignet sind und daher ausgeschlossen werden müssen.

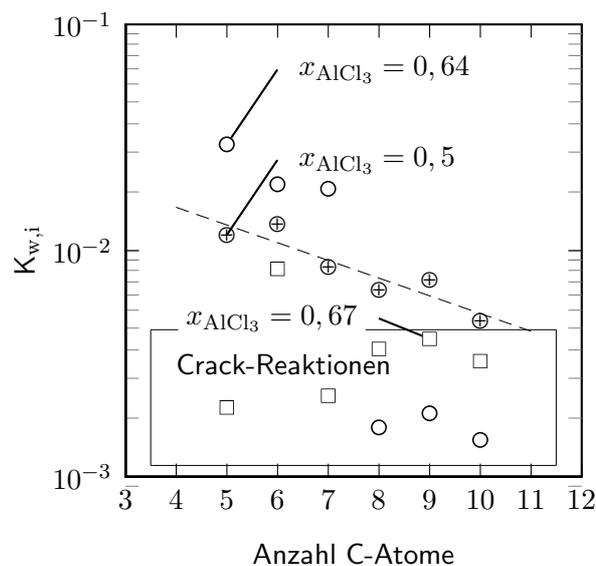


Abbildung 5.2: Verteilungskoeffizienten für verschiedene n-Paraffine bei unterschiedlichen molaren $AlCl_3$ -Anteilen in $[C_4mim][AlCl_4]$

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Im Folgenden soll der Versuch unternommen werden, die steigende Löslichkeit bei kürzerer Kettenlänge zu erklären. Nach *Eichmann* [126] ist die steigende Löslichkeit mit kleiner werdender C-Zahl auf die steigende Polarität bzw. Polarisierbarkeit bei kürzerer C-Kette zurückzuführen, was jedoch zu bezweifeln ist, da die Polarität mit kleinerer C-Zahl abnimmt: Die Debye-Gleichung definiert die Polarität als Funktion des permanenten Dipolmoments μ und der elektrischen Polarisierbarkeit α infolge eines elektrischen Feldes als molare Polarisierung P_M bzw. als relative Permittivität (Permittivitätszahl oder Dielektrizitätszahl) ϵ_r . Tab. 5.1 zeigt diese Werte für verschiedene i- und n-Paraffine und 1- und 2-Olefine [187–190].

Für die molare Polarisierung P_M gilt:

$$P_M = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (5.1)$$

Tabelle 5.1: Permanentes Dipolmoment (μ), elektrische Polarisierbarkeit (α), molare Polarisierung (P_M) und relative Permittivität (ϵ_r) für verschiedene C₃ bis C₆ i- und n-Paraffine sowie Olefine [187–190]

Molekül	μ	α	P_m	ϵ_r
Propen	0,4	5,9	23,4	2,5
1-Buten	0,4	7,7	28,2	2,2
1-Penten	0,4	9,6	33,2	2,3
1-Hexen	0,4	11,4	39,8	2,4
Cis-2-Buten	0,3	7,7	23,5	2,0
Cis-2-Penten	0,3	9,5	29,3	2,1
Trans-2-Buten	0,0	7,8	19,6	1,8
Trans-2-Penten	0,1	9,6	24,5	1,9
Trans-2-Hexen			30,8	2,0
i-Buten	0,5	7,7	35,1	2,7
1,3-Butadien	0,4	7,6	29,3	2,4
Propan	0,1	6,0	15,6	1,6
i-Butan	0,1	7,8	20,9	1,8
i-Pentan	0,1	9,5	25,0	1,9

Beim Vergleich der homologen Reihen bleibt das permanente Dipolmoment μ konstant und die elektrische Polarisierbarkeit α steigt mit der C-Zahl an. Für symmetrische Moleküle ist das permanente Dipolmoment gleich 0. Die Steigerung von α beruht auf der Fähigkeit, Ladungen im Molekül temporär zu verschieben, was bei großen Molekülen deutlich einfacher und demnach unabhängig davon ist, ob das Molekül gesättigt/ungesättigt, verzweigt oder unverzweigt ist ($\alpha = f(M)$). Die aus α und μ resultierende molare Polarisierung ist damit in erster Linie von der elektrischen Polarisierbarkeit und damit von der molaren Masse des Aliphaten abhängig. Die Polarität kann somit nicht der Grund für die exponentielle Steigerung der Löslichkeit mit sinkender C-Zahl sein.

Allgemein kann von einer guten Löslichkeit zweier Stoffe gesprochen werden, wenn sie ähnliche molare Polarisierbarkeiten bzw. relative Permittivität besitzen. Stoffe mit niedriger relativer Permittivität

vitäten werden üblicherweise auch als „unpolar“ bezeichnet. Stoffe mit hoher relativer Permittivität aufgrund hoher permanenter Dipolmomente werden hingegen als „polare“ Lösungsmittel bezeichnet.

Die relative Permittivität ist frequenzabhängig und setzt sich aus einem Real- und Imaginärteil zusammen:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r'(\omega) + i\epsilon_r''(\omega) \quad (5.2)$$

Erst bei hohen Frequenzen im hohen MHz/GHz-Bereich (z.B. mit *Microwave Dielectric Spectroscopy*) geht der Imaginärteil gegen Null und die frequenzunabhängige relative Permittivität ist bestimmbar. Ionische Flüssigkeiten auf Imidazoliumionen-Basis weisen eine mittlere relative Permittivität von 8 bis 15 F m^{-1} auf, was von *Wakai et al.* [191] bestimmt wurde und in Tab. 5.2 dargestellt ist. *Wakai et al.* [191] bestätigen, dass der polare Charakter ionischer Flüssigkeiten mit der Alkylkettenlänge abnimmt und damit die Löslichkeit unpolarer Stoffe zunimmt.

Tabelle 5.2: Relative Permittivität verschiedener Imidazolium basierter ILs [191, 192]

Kation	Anion	ϵ_r -Wert in F m^{-1}
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	$[\text{Tf}]^-$	$15,2 \pm 0,3$
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	$12,8 \pm 0,6$
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	$[\text{BF}_4]^-$	$11,7 \pm 0,6$
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	$[\text{PF}_6]^-$	$11,4 \pm 0,6$
$[\text{C}_4\text{mim}]^+$	$[\text{Ntf}_2]^-$	11,6
$[\text{C}_6\text{mim}]^+$	$[\text{PF}_6]^-$	$8,9 \pm 0,9$

Welton [25] beschreibt die Polarität von Ionischen Flüssigkeiten als eine nicht exakt zu bestimmende Größe und bezeichnet Polaritätsmessungen vielmehr als Abschätzungen, zwischen denen sich auch bei mehrmaligen Messungen keine Beziehung erkennen lässt. Die Polarität stellt damit nur eine Einflussgröße zur Beschreibung der Löslichkeit dar, die allein nicht in der Lage ist, das Löslichkeitsverhalten von organischen Verbindungen in ILs zu beschreiben.

Camper et al. [193] untersuchten die Gas-Löslichkeit von gasförmigen C_1 bis C_4 -Olefinen, n- und i-Paraffinen und Dienen in verschiedenen Imidazoliumbasierten ILs (Abb. 5.3). Die Henry-Konstante auf der Basis des molaren Anteils (x_i) wird von *Camper et al.* [193] folgendermaßen definiert:

$$H = \frac{p_i}{x_{i,\text{IL}}} \quad (5.3)$$

Zur besseren Vergleichbarkeit mit Löslichkeiten in der Flüssigphase wurden die Gaslöslichkeiten als $\frac{1}{H}$ in $1/\text{Pa}$ dargestellt, da so eine hohe Gaslöslichkeit mit einem hohen Wert einhergeht (Abb. 5.3). Im Gegensatz zur Flüssigphase steigt die Gas-Löslichkeit mit der C-Zahl, also mit steigender Polarität, an. Bei Erhöhung der Doppelbindungsanzahl im Molekül steigt die Löslichkeit stärker an als durch eine Erhöhung der C-Zahl. Werden die ILs verglichen, weist $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ die höchste Löslichkeit auf, gefolgt von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$. Die geringste Löslichkeit weisen die vermessenen Aliphaten in der $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ -Schmelze auf, die Unterschiede sind allerdings gering, sodass die Löslichkeiten innerhalb der ILs vergleichbar sind.

Einfluss des Paraffin- zu Olefin-Verhältnisses Da bei der Alkylierung die Einsatzstoffe in unterschiedlichen Paraffin- zu Olefin-Verhältnissen vorliegen, wurden erweiterte Löslichkeitsmessungen mit

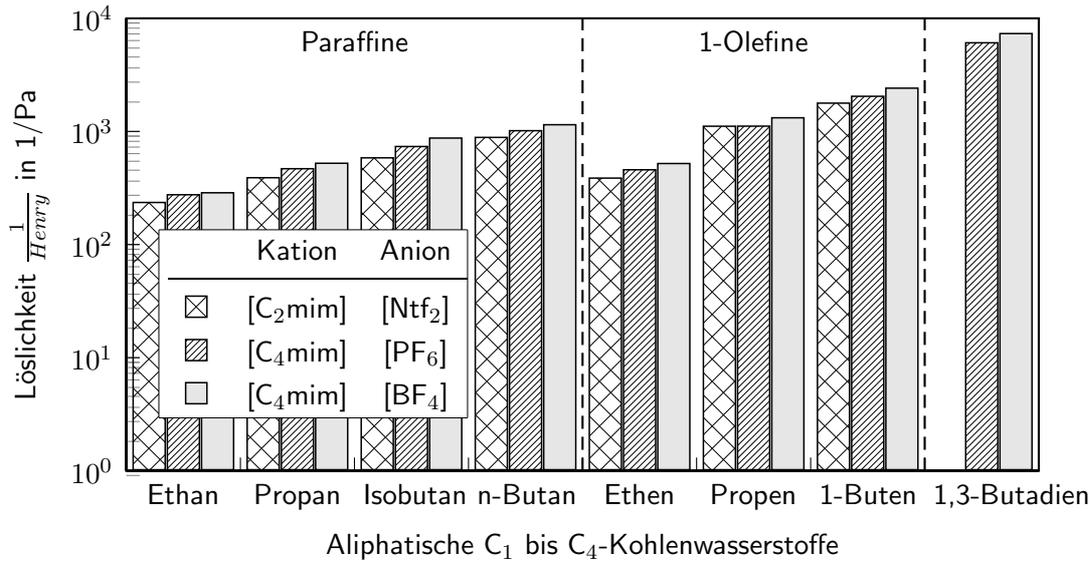


Abbildung 5.3: Gaslöslichkeiten von C₂-C₄- Olefinen, n- und i-Paraffinen und 1,3-Butadien in drei ionischen Flüssigkeiten bei 40 °C nach Camper et al. [193]

verschiedenen I/O-Verhältnissen durchgeführt. Abb. 5.4a zeigt den Massenanteil der Komponenten in der IL für verschiedene Isohexan/2-Hexen- und Isopentan/2-Penten-Mischungen. Dabei wurden die Paraffin/Olefin Massenanteile in 20 Gew.-%-Schritten variiert (80/20, 60/40, 40/60 und 20/80 kg_{i-Paraffin}/kg_{2-Olefin}). Die Messwerte lassen sich gut mit Ursprungsgeraden bis zu den Löslichkeiten der reinen Komponenten ($w_{i,org,GG} = 1$) wiedergeben. Das bedeutet, dass die Massenanteile der in der Schmelze gelösten Isoparaffine und 2-Olefine über den gesamten Konzentrationsbereich linear vom Massenanteil in der organischen Phase abhängen und somit der *Nernstsche Verteilungssatz* (Gl. (B.12)) Gültigkeit besitzt, was auch von Eichmann [126] für Heptan/1-Hexen-Mischungen in [C₄mim][AlCl₄] + Methylpyrrol bestätigt wurde.

Abb. 5.4b zeigt die Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen Mischungsverhältnissen. Es ist erkennbar, dass die Verteilungskoeffizienten nahezu unabhängig von den Massenanteilen innerhalb der organischen Phasen sind. Der *Nernstsche Verteilungssatz* gilt also für die Chloroaluminatschmelze ($x_{AlCl_3} = 0,5$) im gesamten Konzentrationsbereich. Daraus folgt, dass auch die in Abb. 5.1 und 5.2 ermittelten $K_{w,i}$ -Werte im gesamten Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzen.

Einfluss der Ionischen Flüssigkeit Zur Verbesserung der Isoparaffin-Löslichkeit wurde der Alkylrest R₁ im Imidazolium-Molekül (vgl. Abb. 2.11a) variiert. Abb. 5.5a zeigt die Löslichkeit verschiedener Isopentan/2-Penten-Mischungen in ILs mit 1-Butyl-3-Methylimidazolium-, 1-Isopentyl-3-Methylimidazolium- und 1-Hexyl-3-Methylimidazoliumkationen. Dabei wurden die Paraffin/Olefin Massenanteile erneut in 20 Gew.-%-Schritten variiert (80/20, 60/40, 40/60 und 20/80 kg_{i-Paraffin}/kg_{2-Olefin}), um den gesamten Konzentrationsbereich der eingesetzten KWSt untersuchen zu können. Während die 2-Penten-Löslichkeit nur geringfügig mit längerer Alkylkette am Imidazoliumring der IL zunimmt, steigt die Löslichkeit von Isopentan in [i-C₅mim][AlCl₄] deutlich im Vergleich zur Standard-IL [C₄mim][AlCl₄] (Abb. 5.4) an. Dass sich die Werte gut durch einen Ursprungstrend nachbilden lassen, zeigt, dass der *Nernstsche Verteilungssatz* auch für die untersuchten ILs Gültigkeit besitzt. Abb. 5.5b zeigt die Verteilungskoeffizienten für die Isopentan/2-Penten-Mischungen und Abb. 5.5d

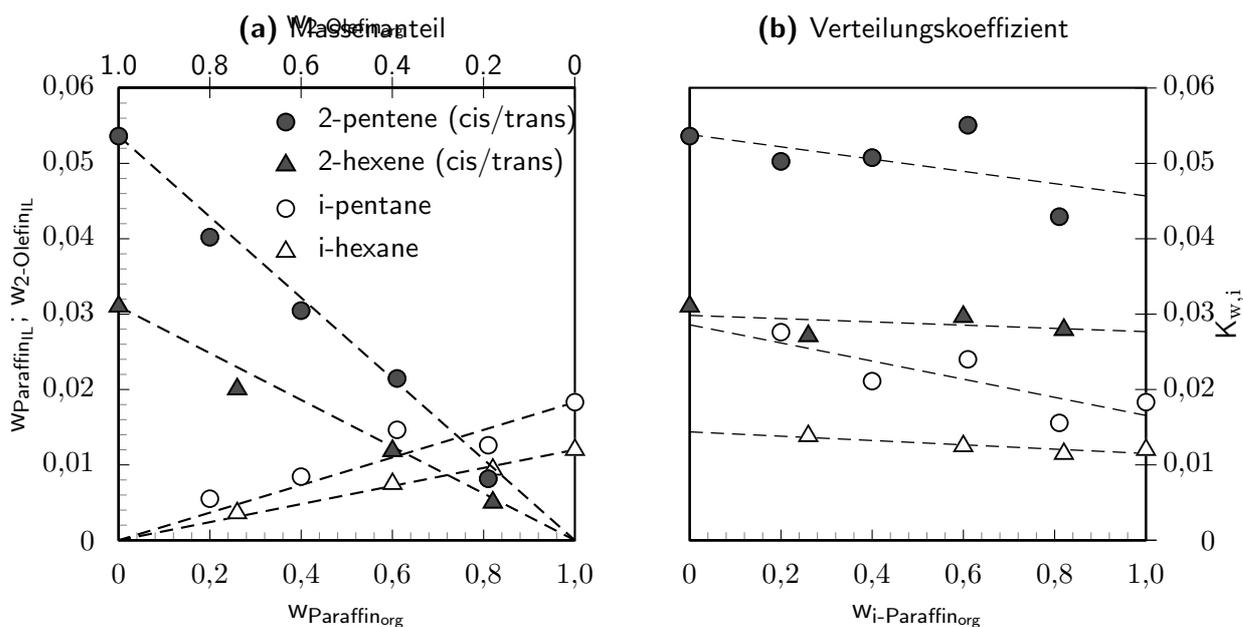


Abbildung 5.4: Verteilungskoeffizient und Massenanteil verschiedener Isopentan/2-Penten- und Isohexan/2-Hexen-Mischungen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$; $x_{\text{AlCl}_3}=0,5$)

für die Isohexan/2-Hexen-Mischungen. Aus beiden Abbildungen lässt sich ebenfalls erkennen, dass der Verteilungskoeffizient für den gesamten Konzentrationsbereich von Isopentan, Isohexan, 2-Penten und 2-Hexen annähernd konstant ist.

Dass die Isopentan-Löslichkeit in $[\text{i-C}_5\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{C}_6\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ im Bezug auf $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ stärker als die 2-Penten-Löslichkeit steigt, müsste sich positiv auf die Alkylat-Qualität auswirken, da die tatsächliche Isobutan-Konzentration in der IL im Vergleich zum 2-Buten ansteigt und somit die Wahrscheinlichkeit eines Hydrid-Transfers zunimmt, weshalb die Wahrscheinlichkeit einer Oligo- oder Polymerisierungsreaktion sinkt.

Die Löslichkeiten für Isohexan/2-Hexen-Mischungen sind in Abb. 5.5c und die Verteilungskoeffizienten in Abb. 5.5d dargestellt. Erstaunlicherweise können für Isohexan/2-Hexen-Mischungen niedrigere Isohexan-Löslichkeiten in $[\text{i-C}_5\text{mim}]^+$ im Vergleich zum $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ -Kation gemessen werden. Die 2-Hexen-Löslichkeit verhält sich dagegen erwartungsgemäß und weist eine höhere Löslichkeit in $[\text{i-C}_5\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ und $[\text{C}_6\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ auf.

Der Einfluss der Alkyl-Kettenlänge des Kations auf die Löslichkeit wurde auch von *Domańska* [194] untersucht und die gleiche Abhängigkeit festgestellt.

Allgemein ist die Löslichkeit von organischen Verbindungen nur geringfügig vom Kation abhängig, während sie deutlich stärker vom Anion beeinflusst wird, was auch aus Abb. 5.1 hervorgeht (vgl. $[\text{PF}_6]^-$ - zu $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anion).

Domańska [194] und *Marciniak und Karczemna* [185] schlussfolgern, dass die Wahl des Anions entscheidend für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich sein muss. Die Untersuchungen der auf 1-Butyl-3-Methyl-Imidazoliumion basierenden ILs und 1-Butanol ergab mit aufsteigender Löslichkeit die Reihe $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4] < [\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$, was hinsichtlich einer Dielektrizitätszahl von 17,8 zu erwarten ist, da die Dielektrizitätszahlen der ILs in der gleichen Reihenfolge ansteigen (vgl. Tab. 5.2).

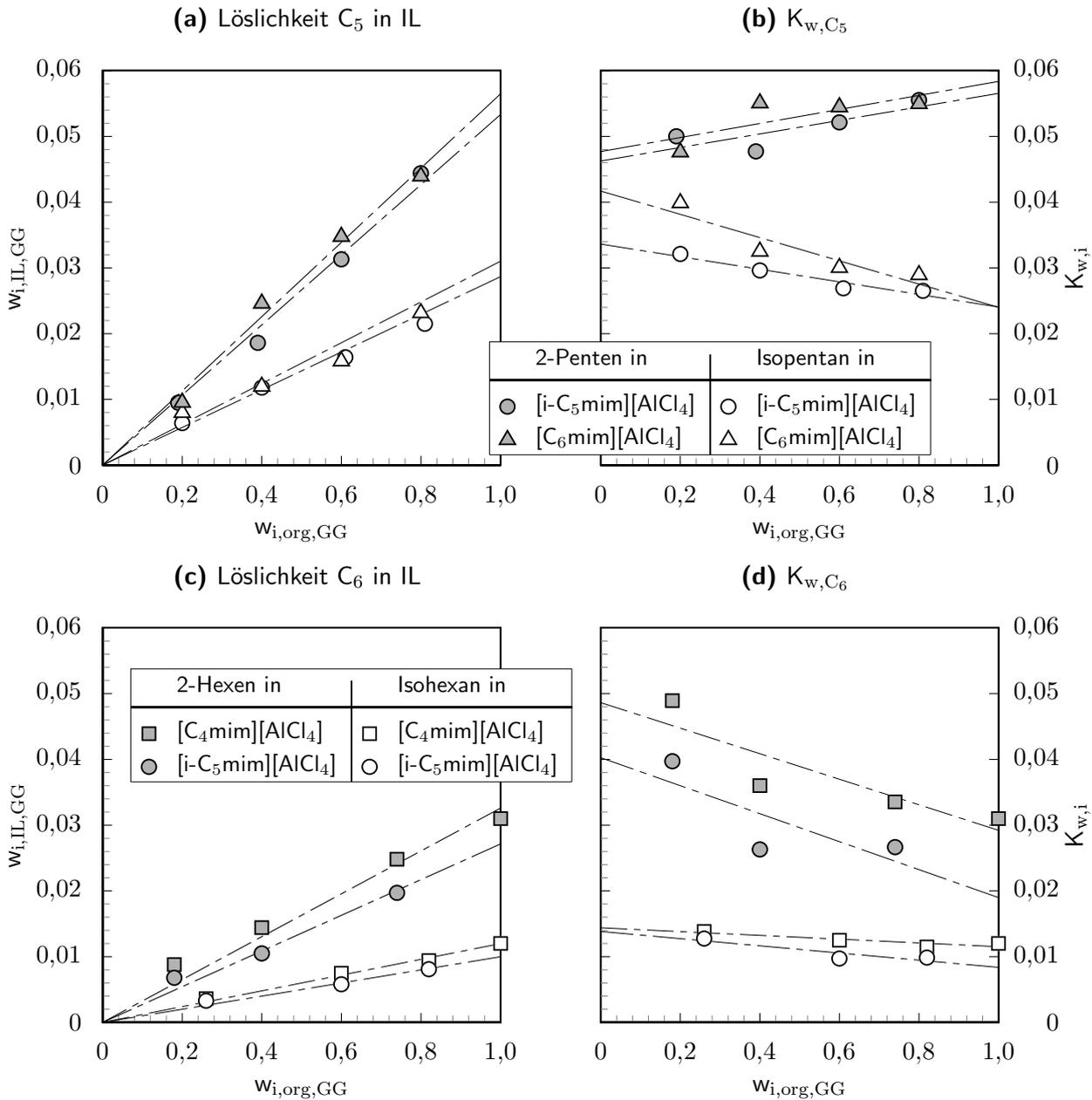


Abbildung 5.5: Verteilungskoeffizient und Massenanteil verschiedener Isopentan/2-Penten- und Isohexan/2-Hexen-Mischungen in $[C_x\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ ($T=25\text{ }^\circ\text{C}$; $x_{\text{AlCl}_3}=0,5$)

Mehling *et al.* [195] verglichen experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten von Wasser in Dodecyl-Triethylammonium-Bromid mit simulierten Verteilungskoeffizienten von COSMO-Rs / COSMOmic. Es konnte innerhalb eines 20% Konfidenzintervalls eine gute Übereinstimmung der simulierten Werte mit den Messwerten gefunden werden. Ein Screening der Verteilungskoeffizienten in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten könnte hier zumindest Anhaltspunkte zur Optimierung der IL liefern, sofern die besten Screening-ILs auf die tatsächliche Löslichkeit der organischen Komponenten vermessen werden.

Zusammenfassung In Tab. 5.3 sind die mittleren Verteilungskoeffizienten aus Abb. 5.1 bis Abb. 5.5 zusammengefasst. Der konzentrationsbezogene Verteilungskoeffizient, der für eine Bestimmung der

intrinsischen Kinetik nötig ist, berechnet sich nach Gl. (5.4).

$$K_{c,i} = K_{w,i} \frac{\rho_{IL}}{\rho_{org}} \quad (5.4)$$

Wie bereits erwähnt, liegen die Werte der Olefine deutlich um einen Faktor von etwa drei über denen der Isoparaffine. Bei Vergrößerung des Alkylrestes am Imidazoliumionring steigt die Löslichkeit von Isopentan stärker als die von 2-Penten an. Daraus folgt ein besseres $K_{w,Isopentan}/K_{w,2-Penten}$ -Verhältnis, was jedoch noch experimentell im Alkylierungsversuch überprüft werden muss.

Für die gefundenen Löslichkeiten gilt:

- exponentielle Zunahme der Löslichkeit mit sinkender C-Zahl,
- verzweigte Produkte schlechter löslich als Edukte (Selektivitätsvorteil),
- Olefine löslicher als i- oder n-Paraffine (hohes I/O-Verhältnis nötig),
- starke Abhängigkeit vom IL-Anion,
- geringe Abhängigkeit vom IL-Kation,
- Gültigkeit des *Nernstschen Verteilungssatzes* (Verteilungskoeffizient konzentrationsunabhängig) und
- Verbesserung der i-Paraffinlöslichkeit durch Verlängerung und Verzweigung des Alkylrestes ($C_6 > i-C_5 > C_4$) im Imidazoliumkation.

5.1.2 Charakterisierung der Reaktion und des Stofftransportes

5.1.2.1 Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im gerührten System

Zur Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit in einem gerührten System (Variation IL-Oberfläche) wurde der in Kapitel 4.1.5 erläuterte Aufbau verwendet. Abb. 5.6 zeigt das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_{Olefin,org}(t)}{c_{Olefin,ein}}$ der eingesetzten Olefine bei unterschiedlicher Phasenaustauschfläche. Die Reaktion der Olefine (Abb. 5.6a) lässt sich aufgrund des hohen Paraffin zu Olefin-Verhältnis durch eine Reaktion pseudo 1. Ordnung beschreiben:

$$-\frac{dc_{Olefin,org}}{dt} = k_{eff,2} c_{Paraffin,org} c_{Olefin,org} = k_{eff} c_{Olefin,org} \quad (\text{für } c_{Paraffin} \gg c_{Olefin}) \quad (5.5)$$

Integration von Gl. (5.5) liefert:

$$\ln \left(\frac{c_{Olefin,org}(t)}{c_{Olefin,ein,org}} \right) = -k_{eff} \cdot t \quad (5.6)$$

Bis auf den letzten Messpunkt jeder Messreihe lassen sich die Ergebnisse bei 1-Hexen gut mit dem Ansatz erster Ordnung beschreiben. Mit steigender Phasengrenzfläche steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß. Für 1-Penten (Abb. 5.6b) lässt sich der Ansatz erster Ordnung lediglich für 15 cm^2 anwenden.

Werden die effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Versuche gegen die Versuchszeit aufgetragen (Abb. 5.7), so ist deutlich zu erkennen, dass diese bei 1-Hexen und bei geringen Phasenaustauschflächen über die gesamte Versuchszeit konstant bleiben. Bei höheren Phasenaustauschflächen beginnt ab ca. 2 h die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zuzunehmen, was

Tabelle 5.3: Mittlere Verteilungskoeffizienten von verschiedenen organischen Verbindungen für $[C_x\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ ($x_{\text{AlCl}_3} = 0,5$)

(a) $K_{w,i}$

	$[C_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$	$[i\text{-}C_5\text{mim}][\text{AlCl}_4]$	$[C_6\text{mim}][\text{AlCl}_4]$
Isopentan	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$
Isohexan	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	
2,2,4-TMP	$0,97 \cdot 10^{-2}$		
2,3,4-TMP	$1,23 \cdot 10^{-2}$		
2,2-DMH	$0,96 \cdot 10^{-2}$		
2-Penten	$5,05 \cdot 10^{-2}$	$5,13 \cdot 10^{-2}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$
2-Hexen	$3,09 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	
2-Okten	$2,23 \cdot 10^{-2}$		
1-Penten	$3,85 \cdot 10^{-2}$		
1-Hexen	$3,37 \cdot 10^{-2}$		
1-Okten	$2,42 \cdot 10^{-2}$		
$\frac{K_{w,\text{Isopentan}}}{K_{w,2\text{-Penten}}}$	0,42	0,59	0,62
$\frac{K_{w,\text{Isohexan}}}{K_{w,2\text{-Hexen}}}$	0,37	0,37	
$\frac{K_{w,224\text{TMP}}}{K_{w,2\text{-Okten}}}$	0,47		

(b) $K_{c,i}$ nach Gl. (5.4)

Compound	$[C_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$	$[i\text{-}C_5\text{mim}][\text{AlCl}_4]$	$[C_6\text{mim}][\text{AlCl}_4]$
Isopentan	$4,40 \cdot 10^{-2}$	$6,26 \cdot 10^{-2}$	$6,78 \cdot 10^{-2}$
Isohexan	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	
2,2,4-TMP	$1,76 \cdot 10^{-2}$		
2,3,4-TMP	$2,24 \cdot 10^{-2}$		
2,2-DMH	$1,75 \cdot 10^{-2}$		
2-Penten	$10,70 \cdot 10^{-2}$	$10,87 \cdot 10^{-2}$	$11,23 \cdot 10^{-2}$
2-Hexen	$5,86 \cdot 10^{-2}$	$5,15 \cdot 10^{-2}$	
2-Okten	$3,98 \cdot 10^{-2}$		
1-Penten	$7,98 \cdot 10^{-2}$		
1-Hexen	$6,17 \cdot 10^{-2}$		
1-Okten	$4,33 \cdot 10^{-2}$		

$\rho_{\text{IL}}(20^\circ\text{C})=1280 \text{ g mL}^{-1}; \rho_{\text{org}}(20^\circ\text{C})$ aus *VDI Gesellschaft* [196]

auf eine sich erhöhende Löslichkeit der Olefine mit der Versuchszeit zurückzuführen ist. Dieser Einfluss ist bei niedriger Phasenaustauschfläche erwartungsgemäß am geringsten, da der Stoffdurchgang proportional zur Fläche ist.

Die sich erhöhende Löslichkeit kann auf die vermehrte Bildung von Reaktionsprodukten (säurelös-

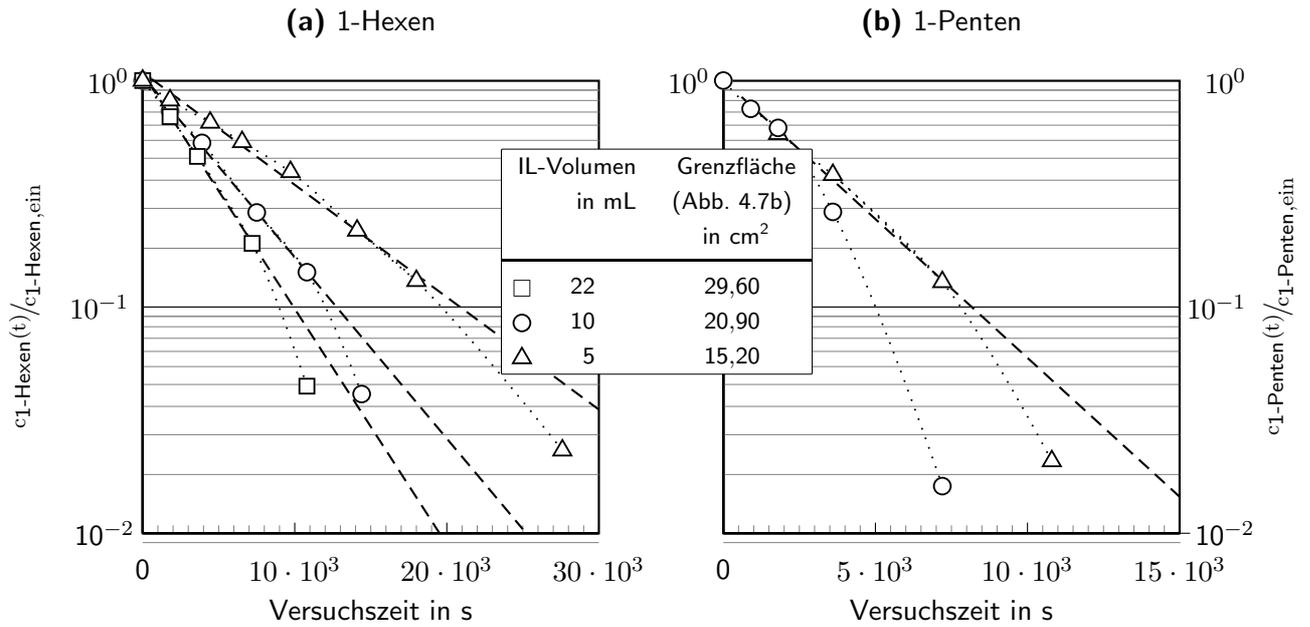


Abbildung 5.6: Konzentrationsverläufe von 1-Hexen und 1-Penten bei unterschiedlicher Phasenaustauschfläche ($T=23\text{ °C}$; $IL=[C_4mim][AlCl_4]$; $x_{AlCl_3}=0,64$)

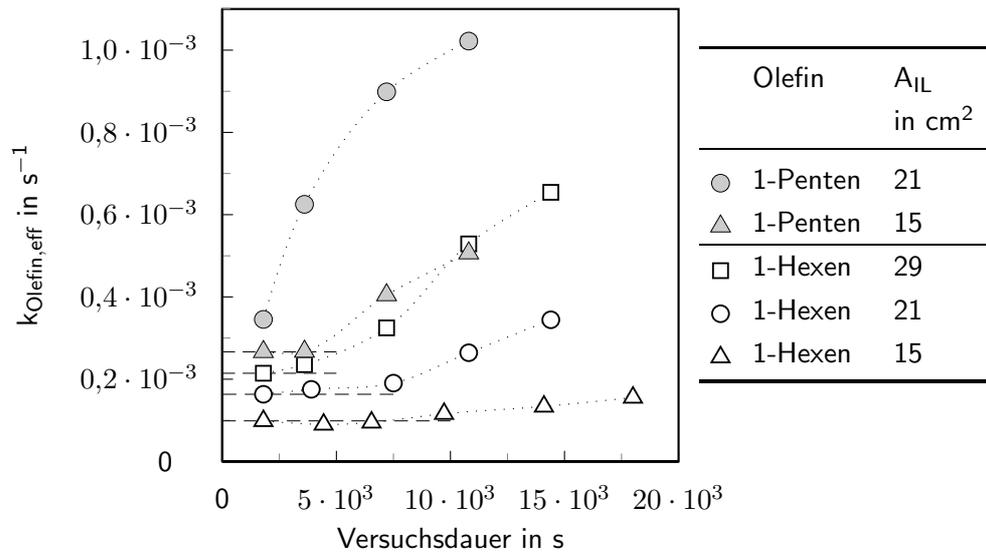


Abbildung 5.7: Effektive Reaktionsgeschwindigkeitenkonstanten gegen die Versuchszeit

liche Verbindungen (ASO), vgl. Kapitel 2.1.3.1) zurückgeführt werden, die die Löslichkeit der Olefine in der IL verbessern, da sie als oberflächenwirksam bekannt sind [6]. Für 1-Penten kann eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit nur zu Beginn des Versuchs angenommen werden. Die Messungen erlauben jedoch, auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit im Ursprung zurückzuschließen.

Abb. 5.8a zeigt die effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zum Zeitpunkt 0 (Ursprung) der einzelnen Versuche in Abhängigkeit von der Phasengrenzfläche. Deutlich erkennbar ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für 1-Hexen und 1-Penten linear von der Phasenaustauschfläche abhängt, was durch die beiden Ursprungsgeraden gekennzeichnet ist. Eine Verdoppelung der Phasenaustauschfläche führt somit zu einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dass

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nicht vom Volumen abhängt, lässt sich in Abb. 5.8b erkennen, in der die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gegen das IL-Volumen bezogen auf das Volumen der organischen Phase aufgetragen ist. Eine Verdoppelung des IL-Volumens von 10 auf 22 mL ($0,125$ auf $0,28 \text{ m}^3_{\text{IL}}/\text{m}^3_{\text{Org}}$) führt nur zu einer 30 prozentigen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 1-Hexen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nähern sich nach Abb. 5.8b einem stationärer Endwert an.

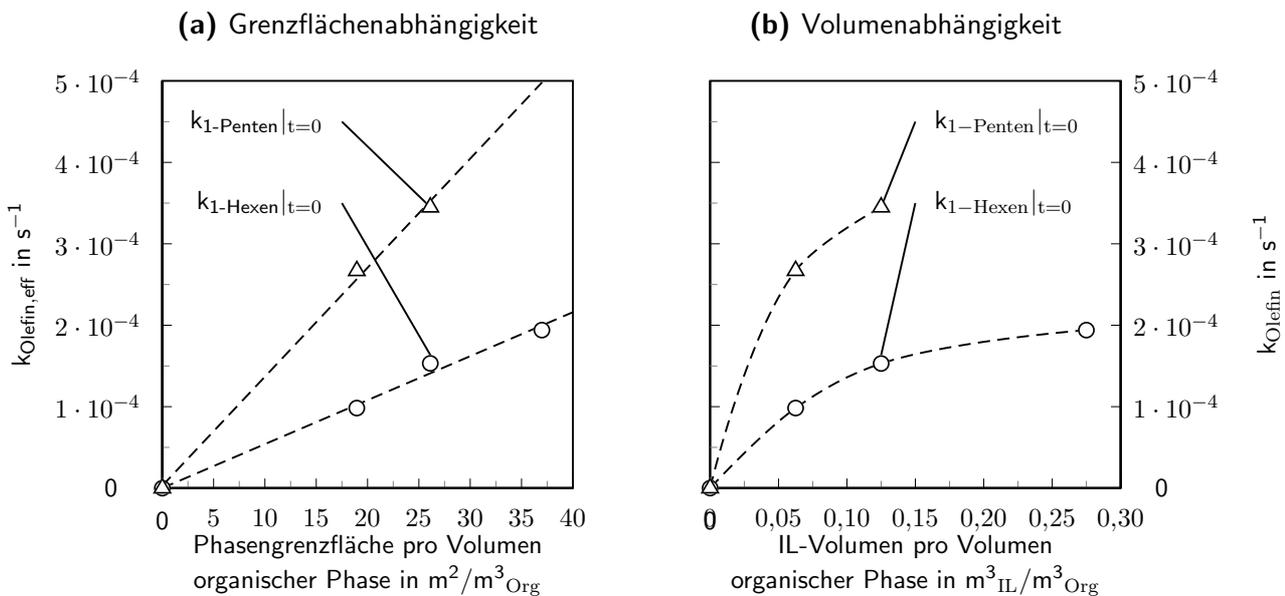


Abbildung 5.8: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 1-Hexen und 1-Penten gegen die IL-Phasengrenzfläche und das IL-Volumen jeweils bezogen auf ein Volumen organischer Phase von 80 mL ($l/O = 13/1 \frac{\text{mol}_i\text{-Paraffin}}{\text{mol}_2\text{-Olefin}}$)

Auf Basis der Steigung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{eff}) in Abhängigkeit der Phasenaustauschfläche $A_{\text{IL}}/V_{\text{org}}$ lässt sich eine oberflächenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{\text{eff},A}$ in m s^{-1}) bestimmen:

$$-\frac{dc_{\text{Olefin,org}}}{dt} = k_{\text{eff}} c_{\text{Olefin,org}} = k_{\text{eff},A} \frac{A_{\text{org}}}{V_{\text{IL}}} c_{\text{Olefin,org}} \quad (5.7)$$

Wird die oberflächenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{\text{eff},A}$) gegen die Olefin-Kettenlängen aufgetragen, kann eine Extrapolation auf das bei der Alkylierung verwendete 2-Buten bzw. 1-Buten durchgeführt werden (Abb. 5.9). Die flächenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{1\text{-Buten,eff},A}$) für 1-Buten beträgt demnach ungefähr $21 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3_{\text{Org}}/\text{m}^2/\text{s}$ (Tab 5.4).

Aus diesen Ergebnissen lässt sich an dieser Stelle experimentell ableiten, dass es sich bei der Reaktion von 1-Penten und 1-Hexen in sauren Chloroaluminat Schmelzen um eine sehr schnelle Reaktion handeln muss, die ausschließlich in der IL-Grenzfläche und nicht in der IL-Bulkphase im Volumen stattfindet.

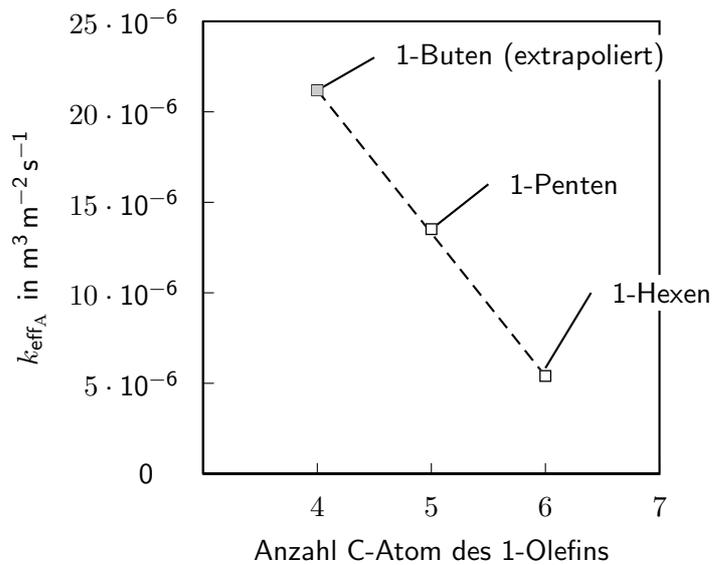


Abbildung 5.9: Flächenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pro Phasenaustauschfläche in Abhängigkeit der 1-Olefin-Kettenlänge (1-Buten(extrapoliert), 1-Penten, 1-Hexen)

Tabelle 5.4: Grenzflächenbezogene effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der 1-Olefine aus Abb. 5.9

Olefin	$k_{\text{eff},A}$ in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
1-Buten	$21,20 \cdot 10^{-6}$
1-Penten	$13,50 \cdot 10^{-6}$
1-Hexen	$5,40 \cdot 10^{-6}$

5.1.2.2 Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im ungerührten System

Im Folgenden soll die Reaktion von 1-Hexen, die in bzw. an der IL abläuft, genauer charakterisiert und zunächst die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erneut bestimmt werden. Ausgehend von der organischen Phase kommt es durch die Reaktion zu einem Stofftransport der reaktiven Komponente 1-Hexen in der organischen Phase zur IL-Grenzfläche. An der IL-Grenzfläche kommt es gleichzeitig zu einer Reaktion und einem Übertritt in die IL-Phase. Die reaktive Komponente diffundiert aufgrund des Konzentrationsgradienten durch die IL-Phase bis zur vollständigen Abreaktion. Der beschriebene Konzentrationsverlauf ist schematisch in Abb. 5.10 dargestellt.

Zur genauen Untersuchung des Stofftransportes und der Reaktion wurden 1, 2 und 3 mL IL in verschiedene Schnappdeckelgläser mit einem Durchmesser von 20,90 mm und einer Höhe von 46 mm gefüllt. In jedes Glas wurde eine Spritze durch den Deckel gesteckt und dadurch in einem Abstand von 11 mm vom Boden positioniert. Durch die unterschiedlichen IL-Volumina ergeben sich drei unterschiedliche Abstände (2,30, 5,20 und 8,10 mm) zur IL-Phasengrenze (Abb. 5.11). In den verschiedenen Gläsern wurde auf die IL ein Isohexan/1-Hexen-Volumen von 5 mL langsam zugegeben, um eine Vermischung mit der IL zu vermeiden. Zu gleichen Zeitpunkten der Reaktion wurden geringe

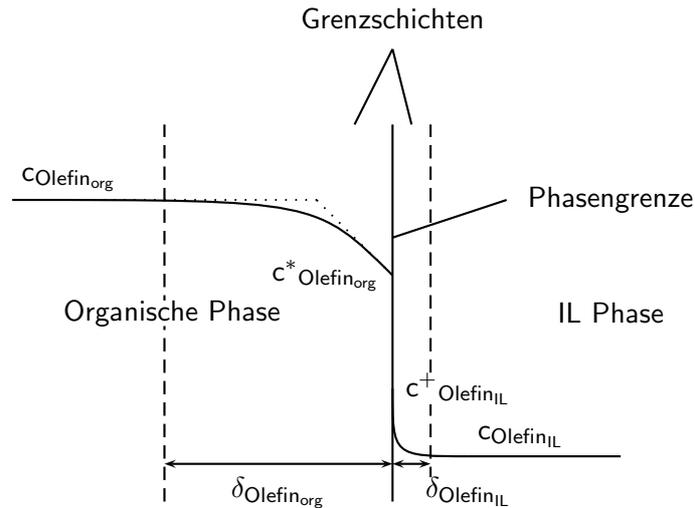


Abbildung 5.10: Schematischer Konzentrationsverlauf bei der Reaktion eines Olefins in der Grenzschicht der IL

Probenmengen ($V_{\text{Probe}} \approx 0,10 \text{ mL} \ll V_{\text{Org}} = 5 \text{ mL}$) mit der Spritze aus den Gläsern entnommen, wobei die Volumenänderung der organischen Phase vernachlässigbar ist. Der beschriebene Aufbau ist in Abb. 5.11 dargestellt.

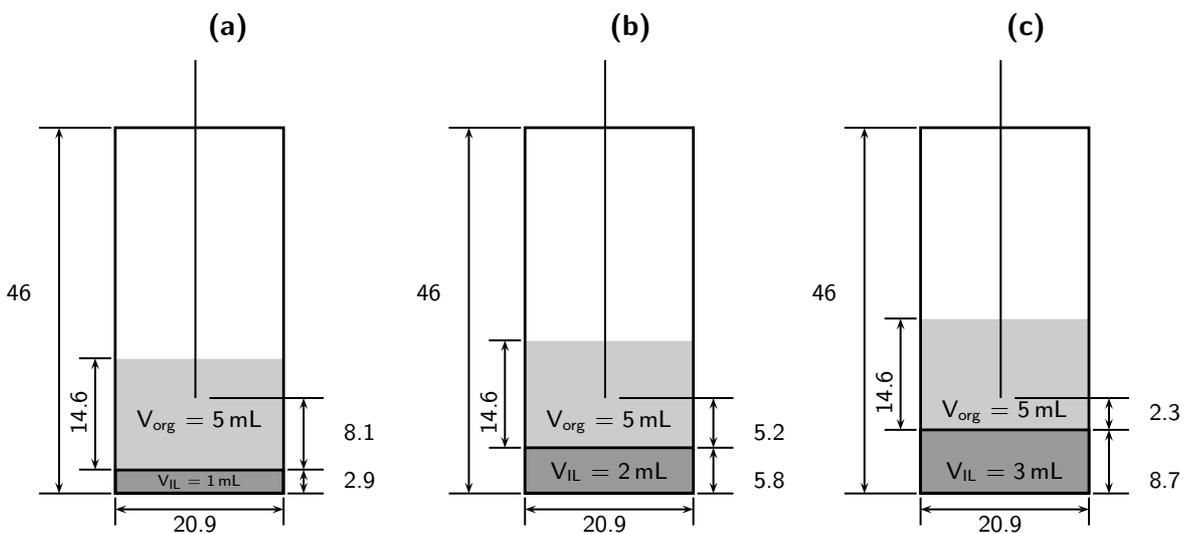


Abbildung 5.11: Aufbau der Experimente zum Stofftransport an die IL-Grenzfläche; Schnappdeckelgläser mit unterschiedlichem IL-Volumen: (a) 1 mL; (b) 2 mL; (c) 3 mL (Angaben in mm)

Es wurden drei Versuche durchgeführt, bei denen unterschiedliche Mengen an *tert*-Butylchlorid (0, 0,50 und 1 mol-%) der organischen Phase zugegeben wurde, um deren Einfluss auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für unterschiedliche *tert*-Butylkonzentrationen aus den 1-Hexen-Konzentrationsverläufen soll im Folgenden dargestellt werden.

Seitens der organische Phase kann die Abreaktion eines Olefins in der IL folgendermaßen beschrie-

ben werden, denn für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit (in $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) gilt:

$$r_{\text{Olefin}_{\text{org}}} = k_{\text{Olefin,eff}_A} \cdot \frac{A_{\text{IL}}}{V_{\text{org}}} \cdot c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^* = \beta_{\text{Olefin}_{\text{org}}} \cdot \frac{A_{\text{IL}}}{V_{\text{org}}} \cdot (c_{\text{Olefin}_{\text{org}}} - c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^*) \quad (5.8)$$

$c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^*$ ist dabei die Olefin-Konzentration in der organischen Phase an der IL-Grenzfläche. Der Stoffübergangskoeffizient des Olefins in der organischen Phase wird beschrieben durch

$$\beta_{\text{Olefin}_{\text{org}}} = \frac{D_{\text{Olefin/Paraffin}}}{\delta_{\text{Olefin}_{\text{org}}}} \quad (5.9)$$

$D_{\text{Olefin/Paraffin}}$ ist der Diffusionskoeffizient des Olefins im Isoparaffin und $\delta_{\text{Olefin}_{\text{org}}}$ die Grenzschichtdicke in der organischen Phase.

Aus den Gleichungen (5.8) und (5.9) folgt:

$$k_{\text{Olefin,eff}_A} \cdot c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^* = \frac{D_{\text{Olefin/Paraffin}}}{\delta_{\text{org}}} \cdot (c_{\text{Olefin}_{\text{org}}} - c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^*) \quad (5.10)$$

$$= D_{\text{Olefin/Paraffin}} \cdot \frac{\delta c}{\delta_{\text{org}}} \quad (5.11)$$

Dabei entspricht der Konzentrationsunterschied bezogen auf die Grenzschichtdicke ($\delta c/\delta_{\text{org}}$) dem Konzentrationsgradienten an der Phasengrenze ($y=0$).

$$k_{\text{Olefin,eff}_A} \cdot c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^* = D_{\text{Olefin/Paraffin}} \left. \frac{dc}{dy} \right|_{y=0} \approx D_{\text{Olefin/Paraffin}} \left. \frac{\Delta c}{\Delta y} \right|_{y=0} \quad (5.12)$$

Dieser kann wiederum durch die Steigung der Messwerte (in diesem Fall $c_{1\text{-Hexen}_{\text{org}}}$ versus y) bei konstanter Zeit ermittelt und damit die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden (vgl. Abb. 5.12).

$$k_{\text{Olefin,eff}_A} \approx D_{\text{Olefin/Paraffin}} \left. \frac{\Delta c}{\Delta y} \right|_{y=0} \cdot \frac{1}{c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^*} \quad (5.13)$$

$c_{\text{Olefin}_{\text{org}}}^*$ ergibt sich aus der Extrapolation der Messwerte auf die Phasengrenze ($y=0$). Der Diffusionskoeffizient von 1-Hexen in Isohexan wurde mit der Wilke-Chang Gleichung (Gl. (5.14)) berechnet (Tab. 5.5):

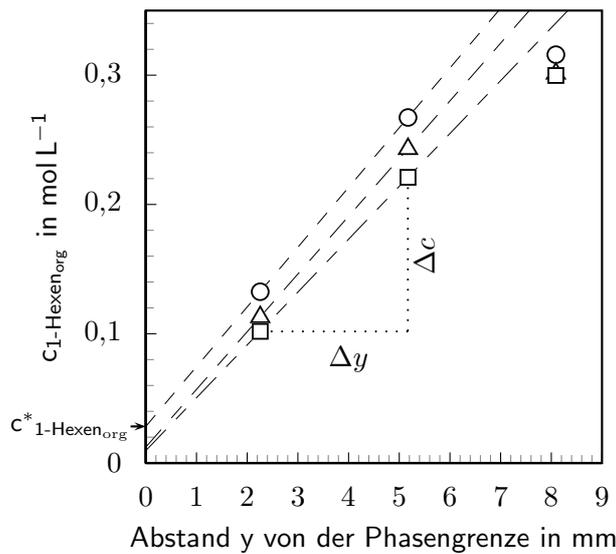
$$D_{A/B} = 7,8 \cdot 10^{-8} \frac{\sqrt{\Phi M_B T}}{\eta_B \tilde{V}_A^{0.6}} \quad (5.14)$$

Der Assoziativfaktor Φ kann für nicht assoziative Flüssigkeiten wie Aliphaten oder Aromaten zu 1 gewählt werden [29]. Eine genaue Bestimmung des Assoziativfaktors für ionische Flüssigkeiten gestaltet sich hingegen schwierig. So bestimmen *Ropel* [197] einen Wert von 1,5 für die Diffusion von CO_2 in unterschiedlichen imidazolium ILs, während *Hou und Baltus* [198] bis zu 33 unterschiedliche Werte für vergleichbare Systeme beschreiben. Sogar Assoziativfaktoren kleiner 1 wurden für die Diffusion von Gasen in imidazolium ILs von *Morgan et al.* [199] gemessen. Für die Berechnung in der vorliegenden Arbeit wurde deshalb ein Assoziativfaktor von 1 für die Diffusion in der IL gewählt.

Abb. 5.12 zeigt die bei unterschiedlicher Promotorzugabemenge (0, 0,50 und 1 Gew.-%) nach Gl. (5.13) bestimmten oberflächenspezifischen effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach einer Reaktionsdauer von 4,17 h. Für eine unadditivierte Reaktion (0 Gew.-%) ergibt sich ein k_{eff_A} von $4,67 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, das sehr gut mit dem aus der Oberflächenvariation (vgl. Kapitel 5.1.2.1) ermittelten k_{eff_A} von $5,40 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ (vgl. Tab. 5.4) übereinstimmt und somit die Messergebnisse der Oberflächenvariation verifiziert und bestätigt.

Tabelle 5.5: Diffusionskoeffizienten in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ verschiedener KWSt in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ ($x_{\text{AlCl}_3}=0,64$; $\eta_{\text{L}}=21 \text{ mPa s}$) und den korrespondierenden Isoparaffinen bei 23°C berechnet mit der Wilke und Chang-Gl. (5.14) ($\eta_{[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]}=30 \text{ mPa s}$)

A/B	\times	$i\text{-C}_x$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$
1-Buten	4	$7,69 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$
1-Penten	5	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$
1-Hexen	6	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$9,74 \cdot 10^{-7}$



tert-Butylchlorid		$C^*_{1\text{-Hexen}_{\text{org}}}$	$\left. \frac{\Delta c}{\Delta y} \right _{y=0}$	$k_{1\text{-Hexen,eff,A}}$ (Gl. (5.13))	$k_{1\text{-Hexen,chem}}$ (Gl. (5.31))
in Gew.-%		mol L^{-1}	$\text{mol L}^{-1} \text{mm}^{-1}$	m s^{-1}	s^{-1}
○	0	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$	$6,53 \cdot 10^{-6}$	14
△	0,50	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$4,46 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	133
□	1	$9,57 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-2}$	$1,71 \cdot 10^{-5}$	184

Abbildung 5.12: Bestimmung der oberflächenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und berechnete intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei einer Reaktionszeit von 4,17 h bei unterschiedlichen Mengen tert-Butylchlorid

Die Konzentrationsverteilung von 1-Hexen in der organischen Phase (Abb. 5.11) in Abhängigkeit von der Zeit und vom Ort stellt sich aufgrund einer freien instationären Diffusion ohne konvektiven Stofftransport ein, die durch die homogene partielle Differentialgleichung (PDGI), dem sogenannten zweiten Fickschen Gesetz, beschrieben werden kann:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{1\text{-Hexen}/i\text{-Hexan}} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (5.15)$$

Die Anfangsbedingung besagt, dass zum Zeitpunkt Null im gesamten Volumen die Start- bzw.

Eingangskonzentration von 1-Hexen vorliegt:

$$c(0 < y < y_{\max})|_{t=0} = c_{1\text{-Hexen},0\text{org}} \quad (5.16)$$

Außerdem gelten noch folgende zwei Randbedingungen:

1. Für ein endliches Fluid am rechten Rand, also bei y_{\max} (obere Oberfläche der organischen Phase, $y_{\max}=14,60\text{ mm}$) tritt keine Konzentrationsänderung von 1-Hexen für alle Zeitpunkte auf (Neumann-Randbedingung):

$$\left. \frac{dc}{dy} \right|_{y_{\max}} = 0 \quad (5.17)$$

2. Am linken Rand, also an der IL-Grenzfläche, ist der 1-Hexen-Diffusionsstrom in die IL an der Grenzfläche gleich der Abreaktionsrate von 1-Hexen:

$$\left. \frac{dc}{dy} \right|_{y_0} = -k_{\text{eff}} c_{1\text{-Hexen,org}}^* \quad (5.18)$$

Dabei stellen die beiden Randbedingungen (Gl. (5.17) und Gl. (5.18)) *inhomogene* Randbedingungen dar, wodurch eine analytische Lösung z.B. von Cussler [200]

$$c(t, y) = A \operatorname{erf} \left(\frac{y}{\sqrt{4 D_{1\text{-Hexen/Isohexan}} t}} \right) + B \quad (5.19)$$

$$\operatorname{erf} \zeta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\zeta} \exp(-s^2) ds \quad (5.20)$$

nicht möglich ist (mit *erf* der Gaußschen Fehlerfunktion, die Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann).

Nach *Carrier und Pearson* [201] können homogene PDGLs mit inhomogenen Randbedingungen in inhomogene PDGLs mit homogenen Randbedingungen überführt werden. Eine analytische Lösung solcher PDGLs ist u.U. schwierig zu bestimmen, da die Koeffizienten der Reihenentwicklung schnell konvergieren müssen. *Petzet* [202] konnte für inhomogene Wärmeleitungsgleichungen beim Heißschweißverfahren, die ebenfalls partielle Diffusionsgleichungen darstellen, zeigen, dass die numerische Lösung von inhomogenen PDGLs zum einen schneller konvergieren und zum anderen genauere Ergebnisse als die analytischen Lösungen liefern. Aus diesem Grund wurde Gl. (5.15) unter Berücksichtigung der Anfangs- (Gl. (5.16)) und der beiden Randbedingungen (Gl. (5.17) und Gl. (5.18)) numerisch mit MATLAB® gelöst. Der zugrundeliegende Quellcode ist im Anhang C.1 hinterlegt.

Die Konzentrationsverläufe von 1-Hexen mit den numerischen Lösungen von Gl. (5.15) unter Verwendung des berechneten Diffusionskoeffizienten von 1-Hexen in Isohexan (Tab. 5.5) und der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten an der IL-Oberfläche (bzw. in der sehr dünnen Grenzschicht) (Abb. 5.12) sind in Abb. 5.13 für die Reaktion ohne Promotor und in Abb. 5.14 für die Reaktion mit Promotor dargestellt. Für alle drei Experimente mit unterschiedlicher *tert*-Butylkonzentration gilt, dass die 1-Hexen-Konzentration mit abnehmendem Abstand zur Phasengrenze sinkt. In Folge des sich durch die Abreaktion von 1-Hexen in der IL einstellenden Konzentrationsgradienten an bzw. in der organischen Phase kommt es zu einer (Nach-)Diffusion von 1-Hexen aus der organischen

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Phase zur Phasengrenze. Erwartungsgemäß sinkt das gesamte Konzentrationsniveau mit fortschreitender Reaktionszeit. Die Messwerte werden durch die numerischen Lösungen (mit Ausnahme der 1-Hexen-Konzentrationen nach einer Versuchszeit von 22 h) gut wiedergegeben.

Bei der Reaktion von 1-Hexen mit Isohexan in Chloroaluminat-ILs handelt es sich somit um eine sehr schnelle Reaktion, bei der der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auch im unpromotierten System (Abb. 5.13) die Diffusion des Eduktes zur Reaktionsphase ist.

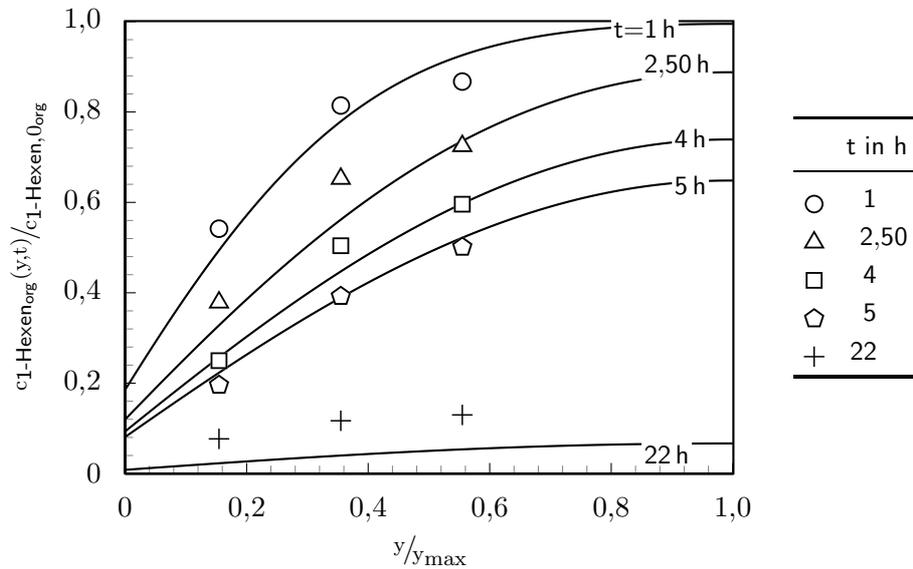


Abbildung 5.13: Konzentrationsverläufe von 1-Hexen bei unterschiedlichen Abständen zur reaktiven Phase und unterschiedlichen Zeiten bei einer Temperatur von 23 °C (Kurven: Numerische Lösungen von Gl. (5.15); $k_{1\text{-Hexen,eff}_A} = 4,67 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$, Tab. 5.4; $A_{IL}/V_{\text{org}} = 68,61 \text{ m}^2/\text{m}^3_{\text{org}}$; $D_{1\text{-Hexen}/i\text{-Hexan}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Tab. 5.5, $y_{\text{max}} = 14,60 \text{ mm}$)

Durch Zugabe von *tert*-Butylchlorid (Abb. 5.14a, 5.14b) sind die 1-Hexen-Konzentrationen bei vergleichbarer Reaktionszeit geringer als bei einer Reaktion ohne *tert*-Butylchlorid (Abb. 5.13, vgl. Abb. 5.12). Durch Zugabe von *tert*-Butylchlorid erhöht sich die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 0,50 Gew.-% von $6,53 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ um den Faktor 2,3 auf $15 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ und bei 1 Gew.-% um den Faktor 2,6 auf $17 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$. Dies führt dazu, dass sich an der Phasengrenze schneller eine niedrigere Konzentration einstellt, was wiederum bewirkt, dass sich der Stoffstrom an die Phasengrenze erhöht. Der Einfluss des *tert*-Butylchlorids in der Mischung auf das Diffusionsverhalten von 1-Hexen in Isohexan kann aufgrund dessen geringer Konzentration vernachlässigt werden. Die sich infolge der höheren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergebenden Konzentrationen an der Phasengrenze lassen sich durch die numerischen Lösungen von Gl. (5.15) gut vergleichen und zeigen den steigenden Konzentrationsgradienten zwischen Phasengrenze und Bulkphase, der für die niedrigeren Konzentrationen bei erhöhter Promotormenge in der organischen Phase verantwortlich ist.

Abb. 5.15 verdeutlicht nochmals, dass das Modell die Messwerte insgesamt gut wiedergibt. So können die meisten gemessenen Werte innerhalb eines 20 % Konfidenzintervalls durch die errechneten Werte wiedergegeben werden.

Allgemein lässt sich aus den Ergebnissen der Oberflächenreaktionsrate und der Konzentrations-

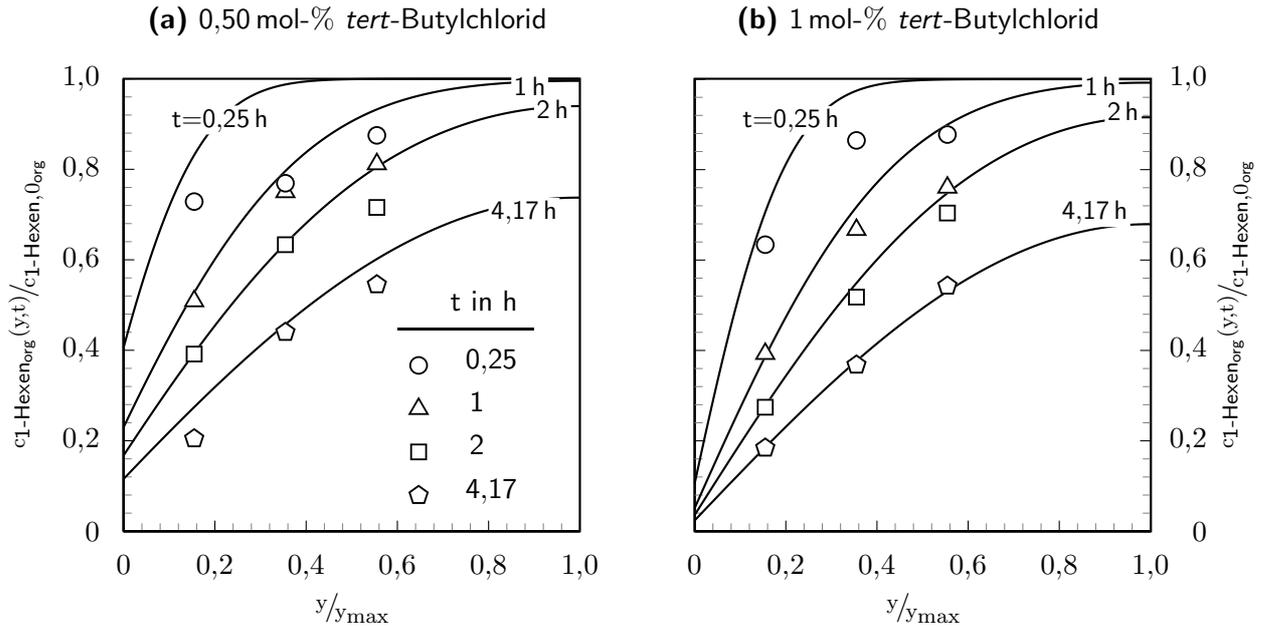


Abbildung 5.14: Konzentrationsverläufe von 1-Hexen bei unterschiedlichen Abständen zur reaktiven Phase, unterschiedlichen Zeiten und Additivmengen bei 23 °C. (Kurven: Numerische Lösungen von Gl. (5.15); $k_{1\text{-Hexen,effA}}$ aus Abb. 5.12; $A_{IL}/V_{\text{org}}=68,61 \text{ m}^2/\text{m}^3_{\text{org}}$; $D_{1\text{-Hexen}/i\text{-Hexan}}=4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Tab. 5.5, $y_{\text{max}}=14,60 \text{ mm}$)

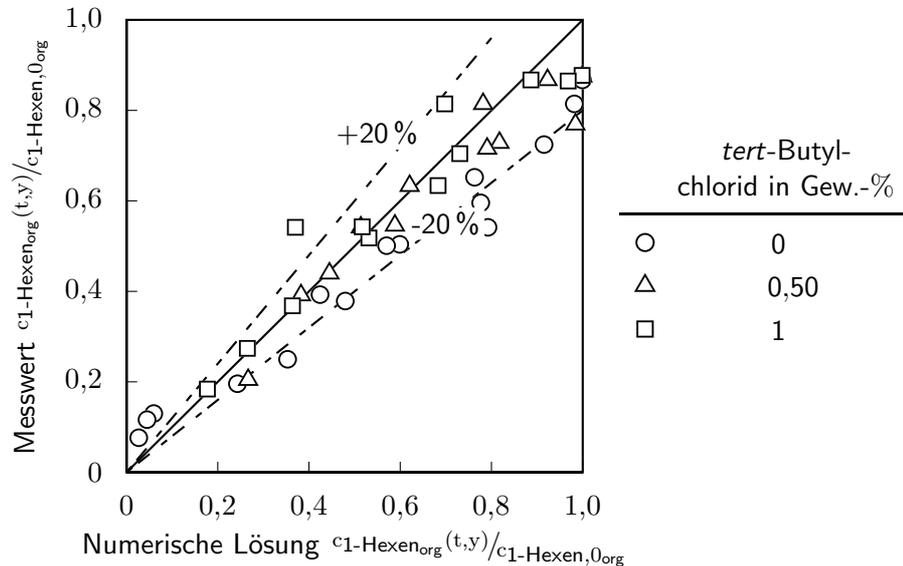


Abbildung 5.15: Paritätsdiagramm der Konzentrationsverläufe von 1-Hexen und der numerischen Lösung nach Gl. (5.15)

messungen in Abhängigkeit von der Distanz zur Phasengrenze feststellen, dass es sich bei der Alkylierung von Olefinen mit Isobutan um eine sehr schnelle Reaktion handeln muss, die ausschließlich an bzw. in der IL-Grenzfläche stattfindet. Dies ist auch aus der geringen Löslichkeit in der IL und der deutlich geringeren Diffusionsgeschwindigkeit von 1-Hexen in der IL, die im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit in Isohexan um zwei Größenordnungen niedriger ist, ersichtlich (vgl. Tab. 5.5). Bei

einer langsamen Reaktion im Inneren der Schmelze dürfte die Diffusion von 1-Hexen an die Oberfläche der IL-Phasengrenze nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen, sondern der Stoffdurchgang in der Schmelze. Die Olefin-Konzentration müsste dann bei einer langsamen Reaktion örtlich innerhalb der organischen Phase praktisch konstant bleiben.

5.1.2.3 Bestimmung der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im ungerührten und gerührten System

Nachdem in Kapitel 5.1.2.2 der Stofftransport infolge der Abreaktion an der Phasengrenzfläche beschrieben wurde, soll jetzt die Diffusion der reaktiven Komponente von der Grenzfläche in den Kern der IL beschrieben und die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Es wurde beim Stofftransport an die IL-Grenzfläche davon ausgegangen, dass die Reaktion nur an der IL-Grenzfläche bzw. in einer sehr dünnen Schicht in der IL stattfindet, was im Folgenden überprüft werden soll.

Ungerührtes System Die Diffusion mit gleichzeitiger chemischer Reaktion ohne konvektiven Stoffaustausch lässt sich nach *Mersmann* durch eine Differentialgleichung 2. Ordnung [165, siehe auch Kapitel 4.2] für den stationären Zustand

$$D_{\text{Olefin/IL}} \frac{d^2 c_{\text{OlefinIL}}}{dy^2} = k_{\text{Olefin,chem}} \cdot \frac{A_{\text{IL}}}{V_{\text{org}}} c_{\text{OlefinIL}} \quad (5.21)$$

und den instationären Zustand

$$\frac{\partial c_{\text{OlefinIL}}}{\partial t} = D_{\text{Olefin/IL}} \frac{\partial^2 c_{\text{OlefinIL}}}{\partial y^2} - k_{\text{Olefin,chem}} \cdot \frac{A_{\text{IL}}}{V_{\text{org}}} c_{\text{OlefinIL}} \quad (5.22)$$

beschreiben.

Die Lösung für den stationären Zustand (Gl (5.21)) ergibt sich durch Integration unter Verwendung der Anfangsbedingung

$$c_{\text{OlefinIL}}|_{y=0} = c_{\text{OlefinIL},0}^* \quad (5.23)$$

und der Randbedingung

$$\left. \frac{dc_{\text{OlefinIL}}}{dy} \right|_{y=h_{\text{IL}}} = 0 \quad (5.24)$$

zu

$$\frac{c_{\text{OlefinIL}}(y)}{c_{\text{OlefinIL},0}^*} = \frac{\cosh\left(\phi_{\text{IL}} \cdot \left(1 - \frac{y}{h_{\text{IL}}}\right)\right)}{\cosh \phi_{\text{IL}}} \quad (5.25)$$

mit dem Thiele-Modul ϕ_{IL}

$$\phi_{\text{IL}} = h_{\text{IL}} \sqrt{\frac{k_{\text{Olefin,chem}}}{D_{\text{Olefin/IL}}}} \quad (5.26)$$

und der Olefin-Konzentration an der IL-seitigen Grenzschicht $c_{\text{OlefinIL},0}^*$ zum Zeitpunkt 0.

Die intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{\text{Olefin,chem}}$) kann über die Abreaktionsrate von 1-Hexen in der IL mit folgendem Ansatz bestimmt werden:

$$r_{\text{OlefinIL}} = -\frac{dc_{\text{OlefinIL}}}{dt} = \eta_{\text{IL}} k_{\text{Olefin,chem}} c_{\text{OlefinIL}}^* \quad (5.27)$$

Der Effektivitätsfaktor η_{IL} der IL, der das Verhältnis der genutzten zum gesamten IL-Volumen darstellt, ist dabei definiert als

$$\eta_{IL} = \frac{\tanh(\phi_{IL})}{\phi_{IL}} \approx \frac{1}{\phi_{IL}} \quad (\text{wenn } \phi_{IL} > 2) \quad (5.28)$$

Die Gl. (5.27) bis (5.28) werden in Analogie zur heterogenen Katalyse (poröse Katalysatoren) verwendet, um den Einfluss der Diffusion auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, und gelten lediglich für eine statische Fluid/Fluid-Schicht, was beim vorliegenden ungerührten System angenommen werden kann. In einem gerührten System hingegen muss der konvektive Stofftransport z.B. durch den Stoffübergangskoeffizienten β berücksichtigt werden.

Die Konzentration an der organischen Grenzschicht und der IL-seitigen Grenzschicht (in mol m⁻³) sind durch den Nernstschen Verteilungskoeffizienten miteinander verknüpft :

$$c_{Olefin_{IL}}^* = K_{c,Olefin} c_{Olefin_{org}}^* \quad (5.29)$$

Mit

$$K_{c,Olefin} = K_{w,Olefin} \frac{\rho_{IL}}{\rho_{org}} \quad (5.30)$$

kann K_c aus dem massenbezogenen Verteilungskoeffizienten K_w (vgl. Kapitel 5.1.1) mit den jeweiligen Stoffdichten berechnet werden. Der $K_{c,i}$ -Wert von 1-Hexen muss allerdings aufgrund der erhöhten Löslichkeit in der sauren [C₄mim][AlCl₄]($x_{AlCl_3}=0,64$) IL im Vergleich zur neutralen Schmelze angepasst werden. Da die Löslichkeit von Olefinen in sauren ILs infolge von Dimersierungs- und Oligomerisierungsreaktionen nicht bestimmt werden kann, wird dieser Faktor von n-Hexan abgeleitet (vgl. Abb. 5.2) und zu einem Wert bzw. Faktor von 2,5 bestimmt. Für 1-Hexen ergibt sich damit ein $K_{c,1-Hexen}$ -Wert von 0,15.

Für eine starke Diffusionslimitierung der effektiven Reaktionsrate ($\phi_{IL} > 2$, Gl. (5.28)), was klar aus den Untersuchungen aus den Kapiteln 5.1.2.1 und 5.1.2.2 hervorgeht, ergibt sich aus den Gl. (5.27) bis (5.30) die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{Olefin,chem}$ in s⁻¹) wie folgt:

$$\sqrt{k_{Olefin,chem}} = \frac{D_{Olefin_{org}}}{K_{c,Olefin} \sqrt{D_{Olefin/IL}}} \frac{\left(-\frac{dc_{Olefin_{org}}}{dy} \Big|_{y=0} \right)}{c_{Olefin_{org}}^*} = \frac{k_{Olefin,eff_A}}{K_{c,Olefin} \sqrt{D_{Olefin/IL}}} \quad (5.31)$$

Für 1-Hexen ergibt sich mit den Diffusionskoeffizienten in der IL aus Tab. 5.5, dem $K_{c,1-Hexen}$ -Wert von 0,15 und der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus Abb. 5.12 nach Gl. (5.31) eine intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 14 s⁻¹. Der Effektivitätsfaktor berechnet sich nach Gl. (5.28) für eine IL-Höhe von 2,90 cm ($V_{IL}=1$ mL) zu 0,01 %, d.h. lediglich 0,01 % der gesamten IL werden für die Alkylierungsreaktion genutzt, sodass die Dicke der reaktiven Schicht ($\approx 2\eta_{IL}h_{IL}$) nur rund 5 μ m beträgt und deshalb nur eine sehr dünne Grenzschicht vorhanden ist.

Abb. 5.16 zeigt den nach Gl. (5.25) berechneten Konzentrationsverlauf von 1-Hexen ($c_{1-Hexen_{IL}}(y)$) in der IL mit zunehmendem Abstand zur IL-Grenzfläche im Verhältnis zur Konzentration an der IL-Grenzfläche. Die Konzentration fällt infolge der Abreaktion der Olefine in der IL schnell ab, so dass bereits nach dem abgeschätzten Abstand von 5 μ m zur Grenzfläche lediglich 10 mol-% der ursprünglichen 1-Hexen-Konzentration an der IL-Grenzfläche vorhanden und ab 10 μ m vollständig abreagiert ist. Die Abschätzung von 5 μ m ist somit richtig.

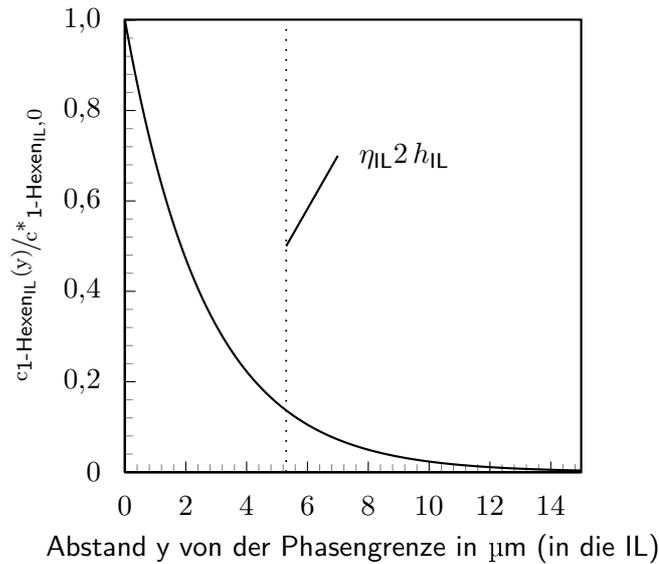


Abbildung 5.16: Konzentrationsverlauf von 1-Hexen in der IL mit zunehmendem Abstand zur Phasengrenze in $[C_{m,im}][AlCl_4](x_{AlCl_4} = 0,64)$ zur Konzentration an der Phasengrenzfläche nach Gl. (5.25). ($D_{1-Hexen/IL}$ aus Tab. 5.5; $k_{1-Hexen,chem}$ aus Abb. 5.12; $A_{IL}/V_{org} = 68,61 \text{ m}^{-1}$; $h_{IL} = 2,90 \text{ cm}$)

Gerührtes System Für das gerührte System gilt, dass die gemessene Reaktionsrate der effektiven Reaktionsrate in der IL gleicht:

$$-\frac{dc_{Olefin_{org}}}{dt} = \eta_{IL} k_{Olefin,chem} c_{Olefin_{IL}}^* \frac{V_{IL}}{V_{org}} \quad (5.32)$$

Des Weiteren gilt für den gerührten Reaktor, dass die 1-Hexen-Konzentration an der Grenzschicht der Konzentration in der organischen Bulk-Phase entspricht:

$$c_{Olefin_{org}} = c_{Olefin_{org}}^* \quad (5.33)$$

Unter der Voraussetzung einer starken Stofftransportlimitierung ($\phi_{IL} > 2$) können Gl. (5.28), (5.33), (5.26) und (5.29) in Gl. (5.32) eingesetzt werden:

$$-\frac{dc_{Olefin_{org}}}{dt} = \left(\sqrt{k_{Olefin,chem}} \sqrt{D_{Olefin/IL} K_{c,Olefin}} \right) \cdot \frac{A_{IL}}{V_{org}} c_{Olefin_{org}} = k_{eff} c_{Olefin_{org}} \quad (5.34)$$

Es sollte darauf hingewiesen werden, dass Gl. (5.34) lediglich für eine unbewegliche, nicht in Bewegung stehende Grenzschicht gilt. Für das untersuchte Reaktionssystem wurden nur sehr geringe Grenzschichtdicken in der Größenordnung weniger μm bestimmt, sodass die Annahme der unbeweglichen Schicht gewährleistet ist, selbst wenn die ionische Flüssigkeit leicht (1 s^{-1}) gerührt wird. Nach Gl. (5.34) sollte die effektive Reaktionsrate und die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (k_{eff}) linear mit dem Verhältnis der Phasenaustauschfläche zum Volumen der IL steigen (A_{IL}/V_{IL}), was durch die Messergebnisse bereits gezeigt werden konnte (Abb. 5.8).

Wird Gl. (5.34) nach $\sqrt{k_{Olefin,chem}}$ aufgelöst, kann die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($k_{Olefin,chem}$) aus der im gerührten System ermittelten effektiven Reaktionsgeschwindigkeits-

konstanten (k_{eff_A} , Tab. 5.4) berechnet werden:

$$\sqrt{k_{\text{Olefin,chem}}} = k_{\text{eff}_A} \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Olefin/IL}} K_{c,\text{Olefin}}}} \quad (5.35)$$

Für 1-Hexen ergibt $k_{1\text{-Hexen,chem}}$ einen Wert von 18 s^{-1} , der sehr gut mit im ungerührten System bestimmten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante überein stimmt (vgl. Gl. (5.31) $k_{1\text{-Hexen,chem}} = 14 \text{ s}^{-1}$). Wird die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter Anwendung der jeweiligen Diffusion- und Nernst-Koeffizienten für 1-Penten (vgl. Tab. 5.5, 5.4b und 5.4) berechnet, ergibt sich ein $k_{1\text{-Penten,chem}}$ -Wert von 34 s^{-1} . Für die Buten Alkylierung ergibt sich eine chemische/intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei einer linearen Extrapolation (Abb. 5.9) von 52 s^{-1} und 72 s^{-1} bei exponentieller Extrapolation.

Mit den ermittelten effektiven und intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Löslichkeiten und den berechneten Diffusionskoeffizienten in der organischen und in der IL-Phase lässt sich das 1-Hexen-Konzentrationsprofil von der organischen Phase bis zur Grenzfläche und von der Grenzfläche in die IL zeitabhängig bestimmen (Abb. 5.17).

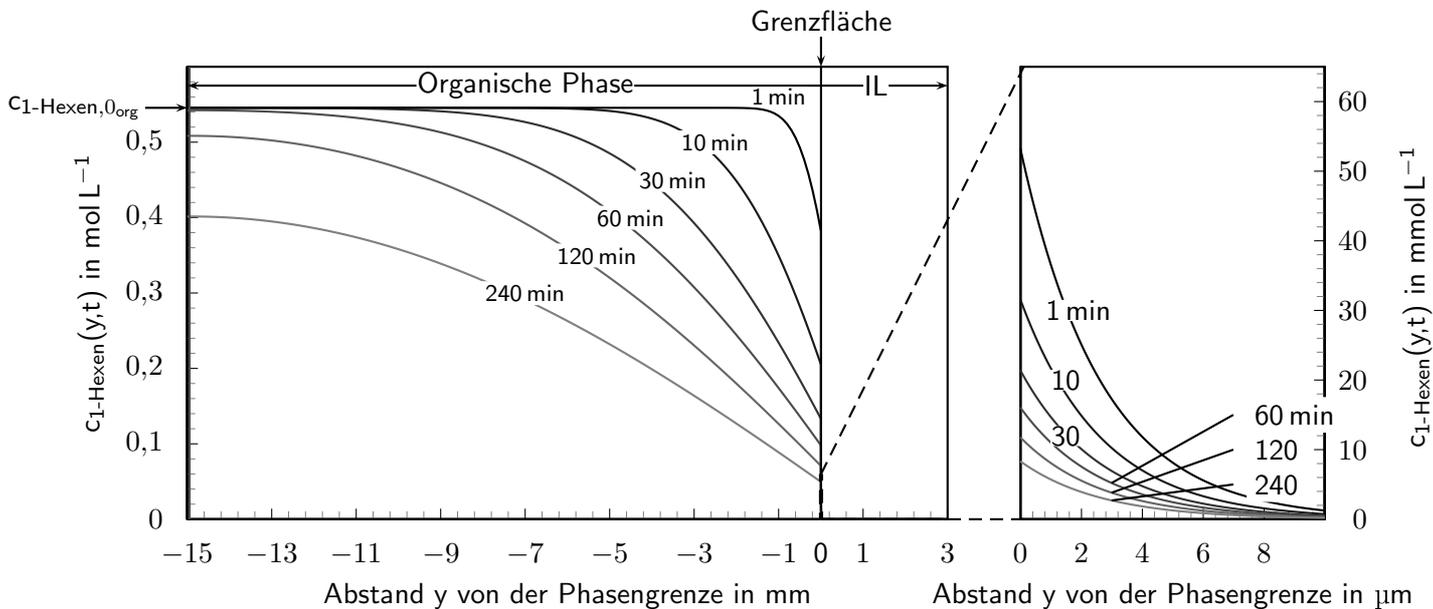


Abbildung 5.17: Tatsächliche zeitliche 1-Hexen-Konzentrationsverläufe in der organischen Phase bis zur Phasengrenze und von der Phasengrenze in die IL für eine unpromovierte 1-Hexen-Reaktion (Numerische Lösungen von Gl. (5.15) und (5.22); vgl. Kapitel C.1; $D_{A/B}$ aus Tab. 5.5; $K_{c,1\text{-Hexen}}$ aus Tab. 5.3; $k_{1\text{-Hexen,eff}_A}$ aus Abb. 5.12)

Die 1-Hexen-Konzentration fällt wie bereits beschrieben in der organischen Phase durch die Reaktion an der Phasengrenze bzw. in der dünnen IL-Grenzschicht bis zu $5 \mu\text{m}$ ab (Abb. 5.17). Auf der Seite der organischen Phase bildet sich relativ schnell eine breite Grenzschicht aus, während in der IL aufgrund der geringen Diffusionskoeffizienten von 1-Hexen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ und der hohen Reaktionsgeschwindigkeit sich nur eine sehr dünne Grenzschicht ausbildet. Insgesamt ist die Konzentration von 1-Hexen in der IL aufgrund der geringen 1-Hexen Löslichkeit sehr gering, weshalb die zeitlichen Verläufe in der IL in Abb. 5.17 zur besseren Darstellung um den Faktor 30 vergrößert wurden. Gut zu erkennen ist, dass sich für alle Zeiten nur eine sehr dünne Grenzschicht von wenigen μm (ca. $5 \mu\text{m}$) ausbildet.

5.1.3 Aufstiegsverhalten von organischen Tropfen in ionischen Flüssigkeiten

Zur Abschätzung der Verweilzeit und zur Beschreibung des Verhaltens von organischen Tropfen in ionischen Flüssigkeiten wurden die Aufstiegsgeschwindigkeiten von Isohexan (Abb. 5.18a) und Isohexan mit Sudanschwarz (Abb. 5.18b) in drei ionischen Flüssigkeiten ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$) im Rahmen einer Projektarbeit von *Lautenschläger et al.* [176] gemessen. In der Projektarbeit wurde darüber hinaus ein Algorithmus zur Erkennung und Vermessung der organischen Tropfen in der IL entwickelt, der in der vorliegenden Arbeit aber nicht näher erläutert wird.

Die verschiedenen $[\text{C}_4\text{mim}]$ -ILs wurden aufgrund folgender unterschiedlicher optischer und physikalischer Eigenschaften ausgewählt:

- Die $[\text{BF}_4]$ -IL wurde aufgrund der hohen Viskosität (vgl. Tab. 5.6) gewählt, da eine hohe Viskosität einen langsamen Tropfenaufstieg zur Folge hat und somit die Beobachtung erleichtert.
- Die $[\text{AlCl}_4]$ -IL mit einem molaren AlCl_3 -Anteil von 0,5 ist mit dem Katalysator-System vergleichbar. Eine reaktive $[\text{AlCl}_4]$ -IL ($0,5 < x_{\text{AlCl}_3} < 0,67$) konnte nicht vermessen werden, da diese eine zu starke Einfärbung aufwies. Im Gegensatz zur reaktiven sauren Chloroaluminat-IL weist eine neutrale Chloroaluminat-IL mit 50 mol-% AlCl_3 -Anteil nur eine leichte beige Trübung auf, die die Verfolgung der Tropfen ermöglicht.
- Aufgrund der Trübung der Chloroaluminat-Schmelzen und der damit verbundenen Probleme bei der Tropfenerkennung wurde $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ verwendet, da diese IL durchsichtig ist und farblos vorliegt.

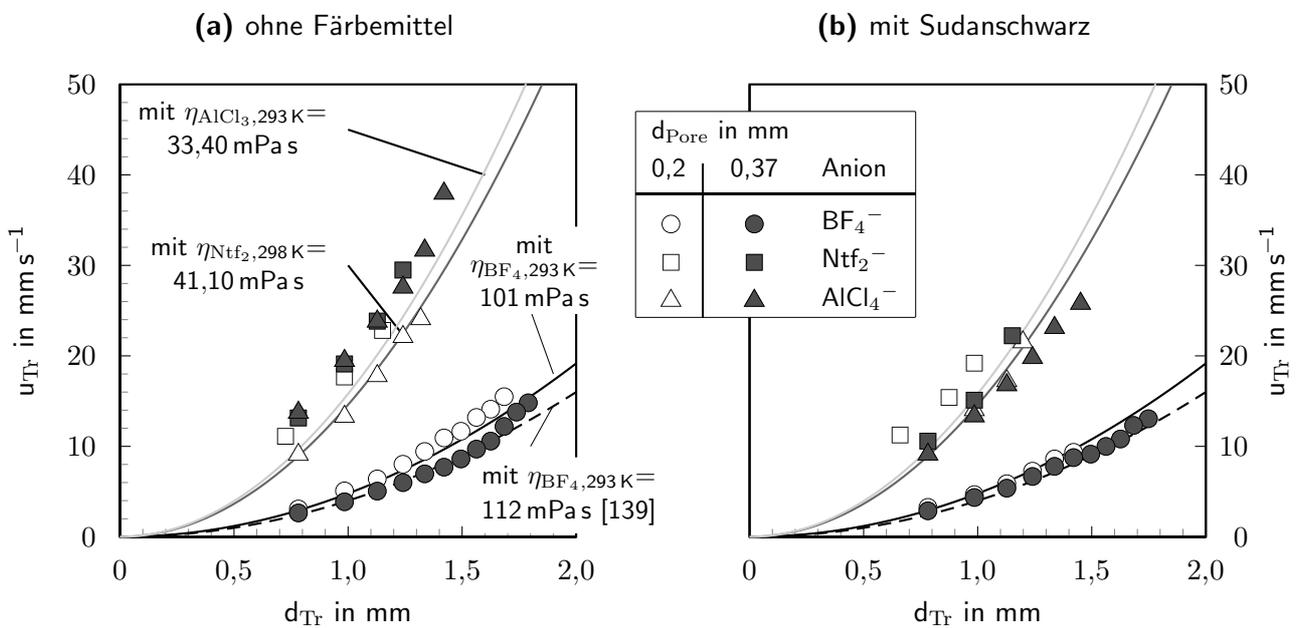


Abbildung 5.18: Aufstiegsgeschwindigkeit von Isohexan-Tropfen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten $[\text{C}_4\text{mim}][\text{X}]$ (Erzeugung durch zwei unterschiedlichen Kanüledurchmessern (d_{Pore}); Kurven nach Gl. (2.39); $\rho_{\text{Isohexan}} = 660 \text{ kg m}^{-3}$; Viskositäten nach Tab. 5.6)

Im untersuchten idealisierten System wurden zur Vereinfachung folgende Annahmen sowie Einschränkungen getroffen:

Tabelle 5.6: Dynamische Viskositäten der Ionischen Flüssigkeiten als kontinuierliche Phase nach der Bestimmung der Grenzflächenspannung und Aufstiegsgeschwindigkeit sowie farbliche Trübung

Temperatur in °C	$\eta_{\text{AlCl}_4^-}$ mPa s	$\eta_{\text{Ntf}_2^-}$ mPa s	$\eta_{\text{BF}_4^-}$ mPa s
20	33,41	53,95	100,94
25		43,87	78,50
30		35,89	63,20
35			47,16
Färbung	beige-braun	keine	olivgrün

- Die kontinuierliche Phase (ionische Flüssigkeit) ist komplett mit der organischen dispersen Phase abgesättigt.
- Es steigen Einzeltropfen auf, die sich weder gegenseitig behindern (abbremsen) noch beschleunigen.
- Der maximale Tropfendurchmesser ist deutlich kleiner als der Gefäßdurchmesser, um Wandeffekte auszuschließen.

Um die organischen Tropfen (insbesondere in den ILs mit $[\text{BF}_4]^-$ - und $[\text{AlCl}_4]^-$ -Kationen) besser beobachten zu können, wurden verschiedene organische Einfärbemittel getestet, die sich mehr oder weniger gut zur Kontrasterhöhung eigneten. Tab. 5.7 zeigt die unterschiedlichen Färbemittel und ihre Eignung im System Isohexan/IL.

Tabelle 5.7: Löslichkeit und optische Bewertung (Eignung) verschiedener Färbemittel

Farbstoffe	Isohexan	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$	Schlierenbildung
Spritschwarz	gering	gering	gering	hoch
Spritblau	sehr gering	gering	gering	gering
Alaninschwarz	sehr gering	gering	gering	-
Heliogenblau	sehr gering	gering	gering	gering
Sudanschwarz	hoch	gering	gering	hoch

Sudanschwarz ($\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_6$; $M=456,55 \text{ g mol}^{-1}$; Abb. 5.19), ein Azofarbstoff, erwies sich innerhalb der getesteten Substanzen als das beste Färbemittel, da es die besten Lösungseigenschaften in Isohexan aufweist und die Farbpigmente über die Versuchszeit homogen verteilt blieben. Ausführlichere Untersuchungen zu den getesteten Färbemitteln wurden in der Projektarbeit von *Lautenschläger et al.* [176] durchgeführt und können dort nachgelesen werden.

Abb. 5.18 zeigt das Aufstiegsverhalten von Isohexan in den drei ILs, wobei Abb. 5.18a den Aufstieg von reinen Isohexan-Tropfen und Abb. 5.18b den Aufstieg von gefärbten Isohexan-Tropfen (mit Sudanschwarz) zeigt. Generell steigen größere Tropfen aufgrund des größeren Auftriebs schneller auf als kleinere Tropfen.

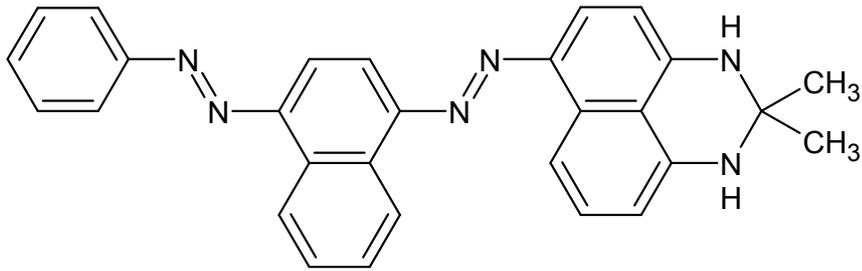


Abbildung 5.19: Chemische Struktur von Sudanschwarz

Das Aufstiegsverhalten aller ILs kann in guter Übereinstimmung durch das Stokes'sche Gesetz mit der *Hadamard*-Erweiterung um die bewegliche Fluidphasengrenze beschrieben werden (Gl. (2.39)), was an den Kurven in Abb. 5.18 und an einem Paritätsdiagramm (Abb. 5.20) ersichtlich ist. Das Modell gibt die Messwerte mit einer Genauigkeit von $\pm 20\%$ gut wieder. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich das Aufstiegsverhalten von organischen Verbindungen in den vermessenen ILs mit dem Stokes'schen Gesetz beschreiben und bei Kenntnis des Tropfendurchmessers die Aufstiegs geschwindigkeit bestimmen lässt.

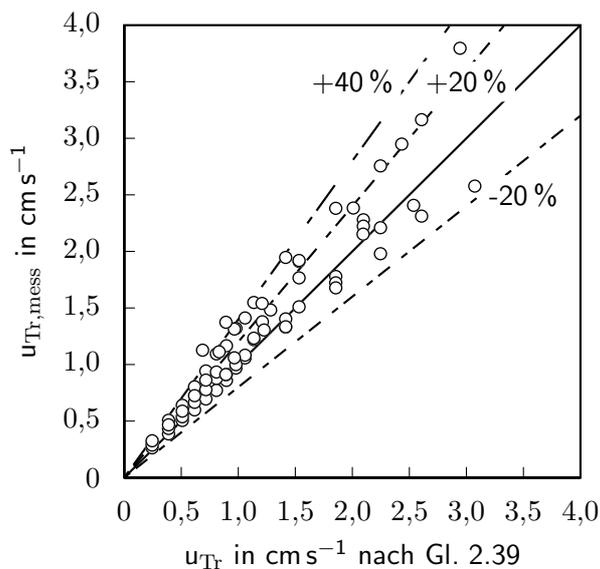


Abbildung 5.20: Paritätsplot der gemessenen Aufstiegs geschwindigkeiten von Isohexantropfen und der Tropfengeschwindigkeit nach dem Stoke'schem Gesetz mit variabler Fluidphasengrenze Gl. (2.39)

Werden die Aufstiegs geschwindigkeiten in reinem Isohexan (Abb. 5.18a) in unterschiedlichen ILs verglichen, so sind die Aufstiegs geschwindigkeiten in $[C_4mim][BF_4]$ aufgrund der hohen Viskosität erwartungsgemäß am geringsten. Dabei liegen die Werte, die mit der $200\ \mu m$ Kanüle erzeugt wurden, etwas oberhalb der Messergebnisse, die mit der $370\ \mu m$ Kanüle erzeugt wurden. Die Messwerte der $200\ \mu m$ Kanüle können durch die nach den Versuchen bestimmte Viskosität von ungefähr $100\ mPa\ s$ besser wiedergegeben werden, während die Messwerte bei $370\ \mu m$ Kanüleninnendurchmesser besser mit den Literaturwerten von *Tomida et al.* [139] der reinen BF_4 -Schmelze von $112\ mPa\ s$ beschrieben werden können. Die Veränderung der IL-Viskosität über den Untersuchungszeitraum kann durch Löslichkeitsschwankungen von Isohexan, durch unterschiedliche Temperaturen und unterschiedliche

Wassergehalte erklärt werden.

Die Aufstiegs­geschwindigkeit organischer Tropfen in $[C_4mim][AlCl_4]$ und $[C_4mim][Ntf_2]$ liegt im Vergleich zur $[C_4mim][BF_4]$ deutlich höher. Ungewöhnlich dabei ist, dass bei einem Kanü­lendurchmesser von $200\ \mu m$ in der $[Ntf_2]$ -IL höhere Aufstiegs­geschwindigkeiten erreicht werden als in der niederviskoser­en $[AlCl_4]$ -IL. Die Werte beider Anionen sind für $370\ \mu m$ fast identisch, liegen aber etwas über den errechneten Werten.

Mit der größeren Kanüle können allgemein größere Tropfen erzeugt werden, was auch anhand von Gl. (2.58) ersichtlich ist, da der Tropfendurchmesser an der Kanü­lenoberfläche proportional zur dritten Wurzel des Kanü­len- bzw. Porendurchmessers ist.

Der Aufstieg der mit Sudanschwarz eingefärbten Tropfen (Abb. 5.18b) zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Aufstieg reiner Isohexan-Tropfen. Die Aufstiegs­geschwindigkeit in der $[BF_4]$ -IL ist für alle Experimente nahezu identisch, auch bei Variation des Kanü­lendurchmessers. Für $[AlCl_4]$ - und $[Ntf_2]$ -ILs ergeben sich bei $370\ \mu m$ deutlich geringere Aufstiegs­geschwindigkeiten mit Sudanschwarz im Vergleich zu reinem Isohexan. Allgemein sind die maximalen Tropfen­größen bei Verwendung von Sudanschwarz für alle ILs und bei beiden Kanü­lendurchmessern geringer (Tab. 5.8), was auf ein Herabsetzen der Grenz­flächenspannung Rückschließen lässt und in Kapitel 5.1.4 genauer beschrieben wird.

Tabelle 5.8: Maximale Tropfendurchmesser in μm bei unterschiedlichen Kanü­lendurchmessern und Färbemitteln

Färbemittel	d_{Pore} in μm	IL-Anionen		
		$[AlCl_4]^-$	$[Ntf_2]^-$	$[BF_4]^-$
Ohne	200	1,32	1,15	1,68
	370	1,42	1,24	1,79
Sudanschwarz	200	1,20	0,99	1,42
	370	1,45	1,15	1,75

Es kann insgesamt festgestellt werden, dass die Viskosität der Schmelze einen entscheidenden Einfluss auf das Aufstiegsverhalten der organischen Tropfen hat. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Aufstieg organischer Tropfen in ILs mit dem Stokes'schen Gesetz mit der *Hadamard*-Erweiterung beschrieben werden kann.

Das Abrissverhalten an der Porenoberfläche wird hingegen maßgeblich über die Zusammensetzung der Schmelze bestimmt. So führt eine Veränderung der IL-Zusammensetzung, z.B. durch Anreicherung oder Einlagerung von säurelöslichen Reaktionsprodukten (ASO z.B. Cyclopentadienyl-Kationen), zu einer Änderung der Grenz­flächenspannung und damit zu einer Veränderung des Tropfenabrisses.

5.1.4 Bestimmung der Grenz­flächenspannung

Zur Bestimmung der Grenz­flächenspannung wurde der gleiche Aufbau wie zur Geschwindigkeitsbestimmung aufsteigender organischer Tropfen verwendet.

5.1.4.1 Einfluss des Anions

Abb. 5.21 zeigt die nach Gl. (4.3) ermittelten Grenzflächenspannungen für Ionische Flüssigkeiten mit [C₄mim]-Kationen und unterschiedlichen Anionen ([BF₄]⁻, [AlCl₄]⁻ und [Ntf₂]⁻) für verschiedene Kanüldurchmesser und Färbemittel.

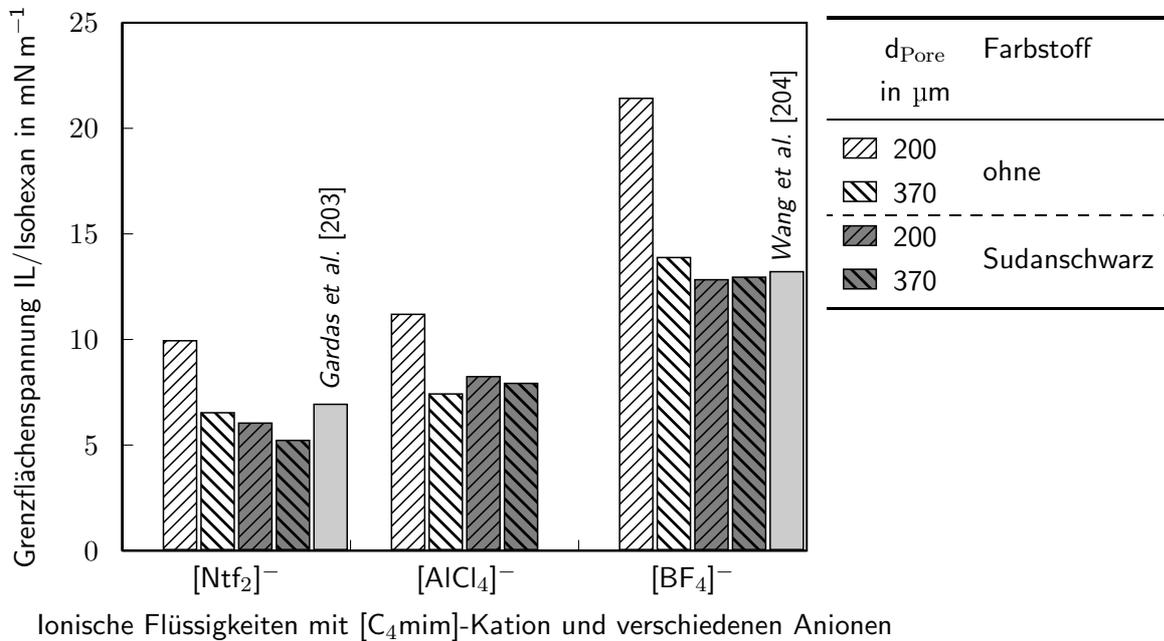


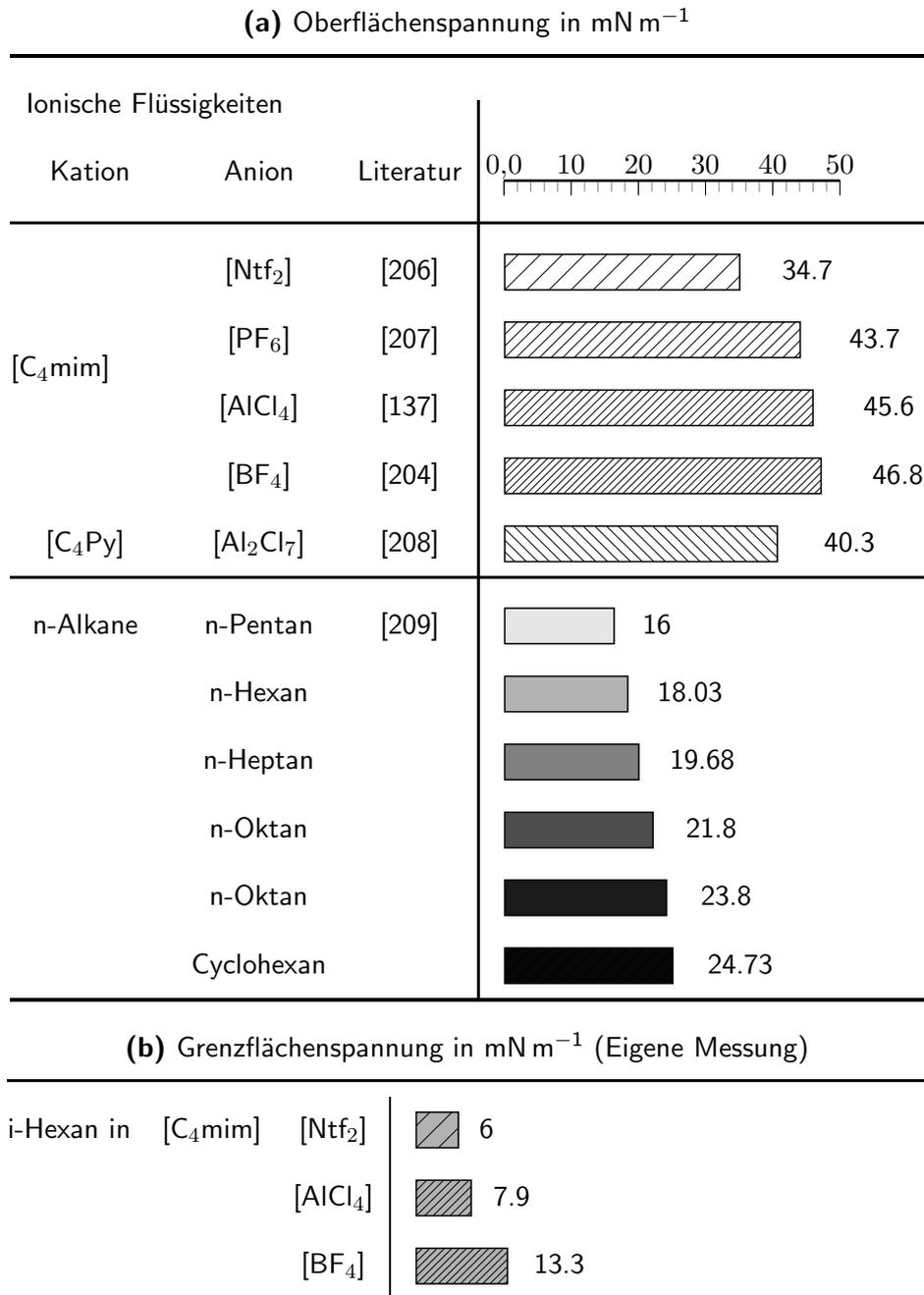
Abbildung 5.21: Grenzflächenspannung zwischen Isohexan und unterschiedlichen Ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Kanüldurchmessern und Einfärbemitteln

Die Grenzflächenspannung sollte innerhalb eines IL/Isohexan-Systems bei unterschiedlichen Kanüldurchmessern bzw. Färbemitteln annähernd konstant sein, was bis auf das uneingefärbte Isohexan mit der 200 μm Kanüle auch auf alle ILs zutrifft. Hier liegen die Werte für alle ILs um den Faktor 1,5 höher als die Werte mit der 370 μm Kanüle bzw. bei Verwendung von Sudanschwarz als Färbemittel. Im Vergleich zur Literatur, in der Werte für [BF₄]-Anionen [204] und [Ntf₂]-Anionen [203] belegt sind, sind die Messwerte, mit Ausnahme der Messung mit 200 μm Kanüldurchmesser und reinem Isohexan, fast identisch. Eine leicht verringerte Grenzflächenspannung kann für das [Ntf₂]-Anion mit eingefärbtem Isohexan und 370 μm Kanüldurchmesser festgestellt werden, was auf eine Erweiterung der schon vorhandenen Tensid-Wirkung durch Sudanschwarz schließen lässt. Durch die vergleichbaren Messwerte bei [BF₄]- und [Ntf₂]-Anionen in Bezug auf die Literaturwerte von Wang et al. [204] und Gardas et al. [203] können die Messwerte der Grenzflächenspannungen der Chloroaluminat-Schmelze als belastbar angesehen werden, auch wenn dort keine Literaturwerte gefunden werden konnten.

Dies kann auch anhand der Oberflächenspannungen gegen Luft gezeigt werden, die für alle ILs deutlich höher liegen als die Grenzflächenspannungen IL/Isohexan (Tab. 5.9). Es werden nur Oberflächenspannungen von ILs gezeigt, die in der Arbeit Verwendung fanden. Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, dass die veröffentlichten Werte der Oberflächenspannungen bei verschiedenen Messmethoden unter Umständen stark schwanken, was aus dem Review von Tariq et al. [205] hervorgeht, die 187 Referenzen verglichen.

Zum Vergleich wurden die gemessenen Grenzflächenspannungen mit in Tab. 5.9 aufgenommen.

Tabelle 5.9: Oberflächenspannung gegen Luft der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten und n-Alkane und mittlere gemessene Grenzflächenspannung bei 25 °C



5.1.4.2 Einfluss des Kations

Der Einfluss des Kations wurde in der vorliegenden Arbeit nicht variiert, die folgenden Darstellungen beziehen sich alle ausschließlich auf Literaturwerte. *Gardas et al.*, *Wang et al.* und *Zhu et al.* untersuchten den Einfluss des Kations auf die Grenzflächenspannung im System [C_xmim][Ntf₂] [203], im System [C_xmim][BF₄] [204] mit 2 bis 8 C-Atomen der Alkylkette am Imidazoliumring und verschiedenen n-Alkanen. *Zhu et al.* untersuchten dabei nur die Grenzflächenspannung für [C₄mim][PF₆] in n-C₅, n-C₆ und n-C₈ [207]. Abb. 5.22 zeigt die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der C-Zahl

des n-Alkans bei unterschiedlichen Alkylkettenlängen am Imidazoliumring.

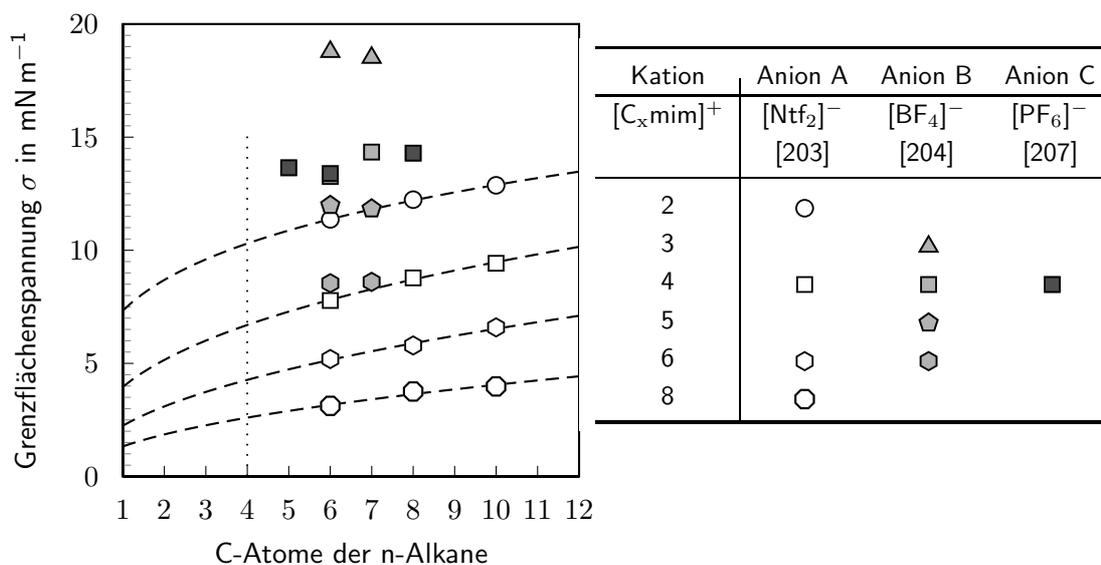


Abbildung 5.22: Grenzflächenspannung für verschiedene n-Alkane in $[\text{C}_x\text{mim}][\text{Ntf}_2]$, $[\text{C}_x\text{mim}][\text{BF}_4]$ mit 2 bis 8 C-Atomen der Alkylkette der Ionischen Flüssigkeiten und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ nach [203, 204, 207]

Für beide Ionische Flüssigkeiten gilt, dass mit steigender Alkylkette der Ionischen Flüssigkeit die Grenzflächenspannung unabhängig vom n-Alkan zunimmt, was von *Gardas et al.* [203] auf die steigende van-der-Waals Wechselwirkung der Alkylkettenreste untereinander zurückgeführt wird. Die gemessene Grenzflächenspannung von Isohexan in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ (vgl. Tab. 5.21) ist mit den Werten von *Gardas et al.* [203] von n-Hexan in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ gut vergleichbar. Das $[\text{BF}_4]^-$ -Anion weist bei gleicher Alkylkettenlänge höhere Grenzflächenspannungen als $[\text{Ntf}_2]^-$ und einen deutlich größeren Zuwachs der Grenzflächenspannung bei Erhöhung der Alkylkettenlänge auf. Die Reihenfolge ergibt sich nach *Wang et al.* [204] zu $[\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{CF}_3\text{COO}]^- > [\text{Ntf}_2]^-$. Wird die homologe Reihe der n-Alkane betrachtet, können *Gardas et al.* einen potentiellen bzw. quasi-linearen Anstieg der Grenzflächenspannung für alle $[\text{Ntf}_2]$ -ILs feststellen, während die Grenzflächenspannungen bei *Wang et al.* und *Zhu et al.* eher konstant bleiben. Allerdings wurden von *Wang et al.* nur n-Hexan und n-Heptan vermessen, so dass eine Aussage schwierig ist.

Die Arbeiten wenden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Messdaten an: *Wang et al.* verwenden die Gleichung von *Oss* [210]:

$$\sigma_{\text{IL-org}} = \sigma_{\text{IL}} + \sigma_{\text{org}} - 2\phi \sqrt{\sigma_{\text{IL}} \cdot \sigma_{\text{org}}} \quad (5.36)$$

mit dem Interaktionsparameter ϕ , der Werte zwischen 0 für nicht-polar/nicht-polar- und 1 für polar/polar-Systeme annehmen kann und damit einen Parameter darstellt, der durch die Löslichkeit charakterisierbar ist.

Gardas et al. [203] geben zwei Möglichkeiten der theoretischen Beschreibung an. Zum einen über den Parachorwert der Reinsubstanzen:

$$P_1 = \frac{\sqrt[4]{\sigma_i} M_i}{\rho_i} \quad (5.37)$$

und der Gleichung von *Weinaug und Katz* [211]:

$$\sigma_{\text{org/IL}} = A + B \left[\frac{P_1 \rho_1}{M_1} - \frac{P_2 \rho_2}{M_2} \right] \quad (5.38)$$

zur Beschreibung flüssiger Multi-Komponenten-Mischungen [211].

Und zum anderen durch das Löslichkeitsmodell nach *Donahue und Bartell* [212]:

$$\sigma_{\text{orgIL}} = a + b \log(S_{\text{IL/org}} + S_{\text{org/IL}}) \quad (5.39)$$

mit den Molenbrüchen der Löslichkeiten der organischen Verbindungen in der IL ($S_{\text{org/IL}}$) und umgekehrt.

Alle verwendeten Modelle werden anhand der Parameter ϕ, A, B, a und b an die Messdaten gefittet, was eine Übertragbarkeit auf andere ionische Flüssigkeiten fraglich macht, da keine Abhängigkeiten aus den Parametern bezüglich der ILs abzuleiten sind.

5.1.4.3 Einfluss des Aluminiumchlorid-Anteils

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des molaren Aluminiumchlorid-Anteils auf die Grenzflächenspannung in Isohexan wurden verschieden stark Lewis-saure ILs vermessen. *Halka et al.* [213] konnten ebenfalls eine 10 % Abnahme der Oberflächenspannung mit zunehmendem AlCl_3 -Anteil von 0 mol-% auf 50 mol-% beobachten, was die Autoren mit einer oberflächenaktiven Wirkung von AlCl_3 erklären.

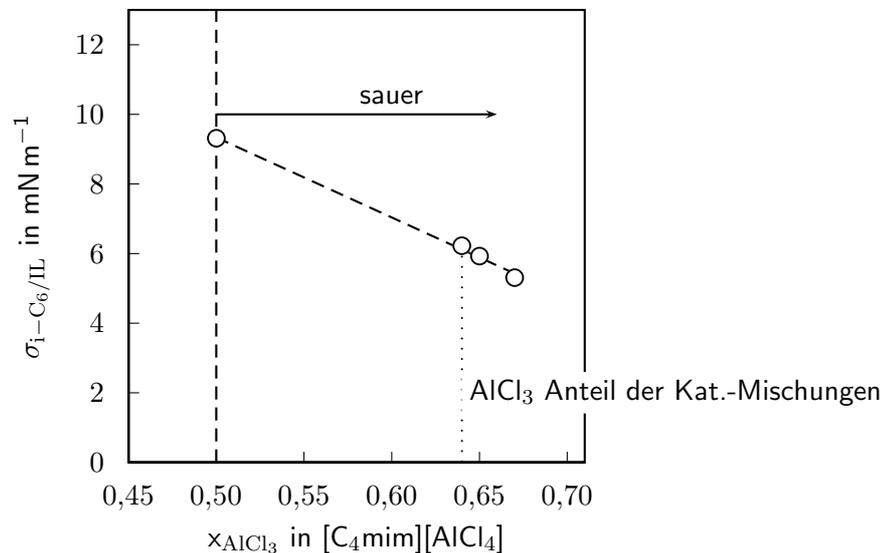


Abbildung 5.23: Grenzflächenspannung zwischen Isohexan und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ mit unterschiedlichen Aluminiumchlorid-Anteilen

5.2 Hydrodynamische Untersuchungen zum Tropfensäulenreaktor

Zur genaueren Analyse der Alkylierungsergebnisse ist eine Charakterisierung des entwickelten Tropfensäulenreaktorsystems und Voruntersuchungen in einem unreaktiven System nötig. Dabei unterteilen sich die Voruntersuchungen in eine

- Fritten-,
- Tropfen- und
- Strömungscharakterisierung.

5.2.1 Frittencharakterisierung

Zur Charakterisierung der Fritten wurde der Druckverlust über den Reaktor bestimmt. Abb. 5.24 zeigt den gemessenen transmembranen Druckverlust der verwendeten Fritten mit und ohne kontinuierliche Phase (durchsichtige Ionische Flüssigkeit $[C_4mim][Ntf_2]$ mit 10 mL).

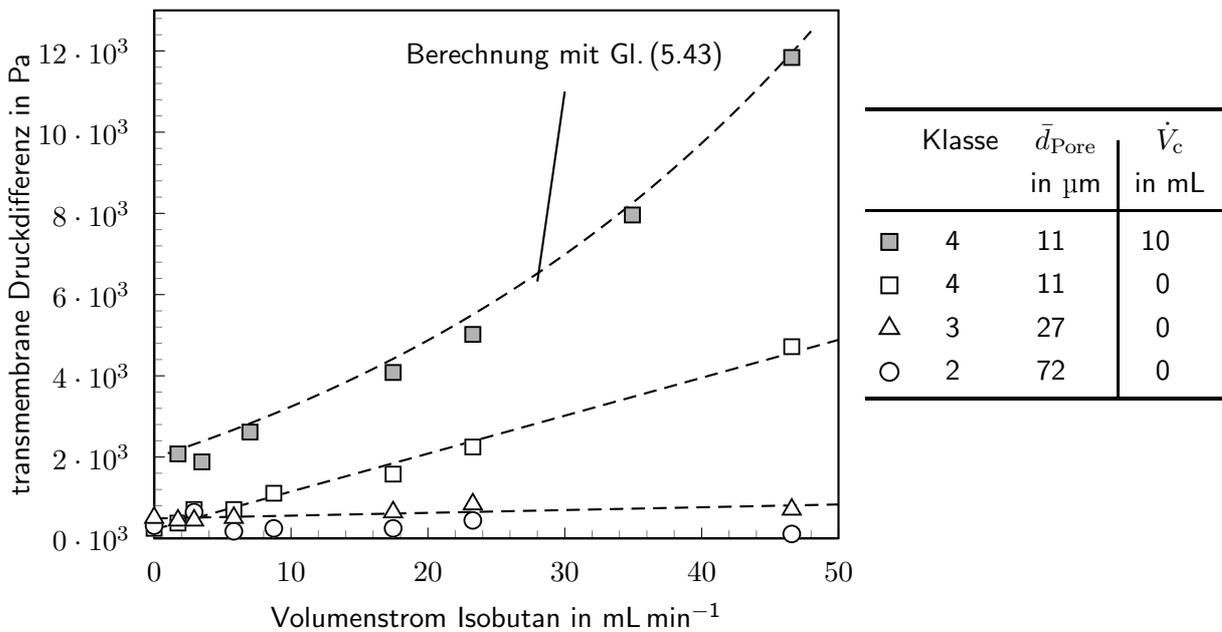


Abbildung 5.24: Transmembrane Druckdifferenz $\Delta p_{\text{tm,c}}$ gegen den Volumenstrom disperser Phase für verschiedene Fritten sowie mit und ohne kontinuierliche Phase (disperse Phase=Isobutan; kontinuierliche Phase= $[C_4mim][Ntf_2]$; $V_c=10$ mL)

Der hydrostatische Druck ohne kontinuierliche Phase berechnet sich bei einer Reaktorhöhe von 0,40 m nach

$$p_{\text{stat}} = \rho_{\text{Isobutan}} g h_{\text{Reaktor}} \quad (5.40)$$

zu $2,30 \cdot 10^3$ Pa und mit kontinuierlicher Phase nach

$$p_{\text{stat}} = (\rho_{\text{Isobutan}}(h_{\text{Reaktor}} - h_{\text{IL}}) + \rho_{\text{IL}} h_{\text{IL}}) g \quad (5.41)$$

zu $2,60 \cdot 10^3$ Pa.

Für die Untersuchungen ohne kontinuierliche Phase gilt, dass die Druckdifferenz über der Fritte bei einer Frittenklasse von 2 und 3 annähernd konstant bleibt und damit nicht mit dem Volumenstrom ansteigt, während der Druckverlust für Klasse 4 linear ansteigt. Dass bedeutet, dass es bei einer Frittenklasse kleiner 4 zu keinem messbaren Druckverlustanstieg infolge der Strömung kommt. Für Frittenklasse 4 kann eine Darcy-Strömung (Gl. (2.12)) aufgrund des linearen Zusammenhangs angenommen werden (vgl. Kapitel 2.3.2).

Die transmembrane Druckdifferenz ohne kontinuierliche Phase ergibt sich somit zu:

$$\Delta p_{tm} = 100 \cdot \dot{V}_d \quad (5.42)$$

\dot{V}_d ist dabei in mL min^{-1} einzusetzen.

Wird der Druckverlust mit einer kontinuierlicher Phase ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$) von 10 mL gemessen, steigt die transmembrane Druckdifferenz mit steigendem Volumenstrom für die Frittenklasse 4 exponentiell an und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta p_{tm,c} = \exp(0,04 \cdot \dot{V}_d + 7,54) \quad (5.43)$$

Im Bereich der in der Arbeit untersuchten Volumenströme von 0 bis 20 mL min^{-1} ist dieser Anstieg allerdings quasi-linear. Die transmembrane Druckdifferenz mit kontinuierlicher Phase lässt sich nach *Vladisavljević et al.* [144, 147] als linearer Term für die Druckdifferenz der Membran plus der Energie, die zur Tropfenerzeugung notwendig ist, beschreiben:

$$\Delta p_{tm,c} = \Delta p_{tm} + \Delta p_{disr} \quad (5.44)$$

mit

$$\Delta p_{disr} = C \varphi \sigma_{c/d} \left(d_i - \frac{1}{d_{i-1}} \right) \quad (5.45)$$

Dabei ist φ der Volumenanteil der dispersen Phase, C die von *Vladisavljević et al.* [144] nicht näher spezifizierte Konstante und d_i der Tropfendurchmesser. Daraus lässt sich schließen, dass die transmembrane Druckdifferenz mit steigendem Massenstrom ansteigt (Abb. 5.24), da mehr Energie für den Tropfenaufbruch aufgrund der steigenden Tropfenanzahl aufgebracht werden muss (vgl. Abb. 5.25).

Aus den ermittelten transmembranen Druckverlusten lässt sich nach Gl. (2.16) die Anzahl an offenen Poren bezogen auf die Gesamtporenanzahl für die unterschiedlichen Fritten berechnen (Abb. 5.25). Der Anteil offener Poren steigt mit zunehmendem Isobutanvolumenstrom und mit sinkendem mittlerem Porendurchmesser an.

Aus Gl. (5.44) kann unter Verwendung von Gl. (5.43) und Gl. (5.42) der Druckverlust in der bzw. durch die kontinuierliche Phase Δp_{disr} berechnet werden. Eine direkte Berechnung mit Gl. (5.45) ist aufgrund der unbekanntenen Konstante C nicht möglich.

$$\Delta p_{disr} = \Delta p_{tm,c} - \Delta p_{tm} = \exp(0,0407 \cdot \dot{V}_d + 7,54) - 100 \cdot \dot{V}_d \quad (5.46)$$

Die ermittelten transmembranen Druckverluste sind im Vergleich zu den von *Schröder* [140] gemessenen transmembranen Druckverlusten um eine Größenordnung kleiner (vgl. Abb. 2.20). Nach Abb. 2.20b ergibt sich daraus eine sehr geringe Abhängigkeit des Tropfendurchmessers von der Wand Schubspannung, d.h. eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der IL-Phase (u_c) führt zu einer

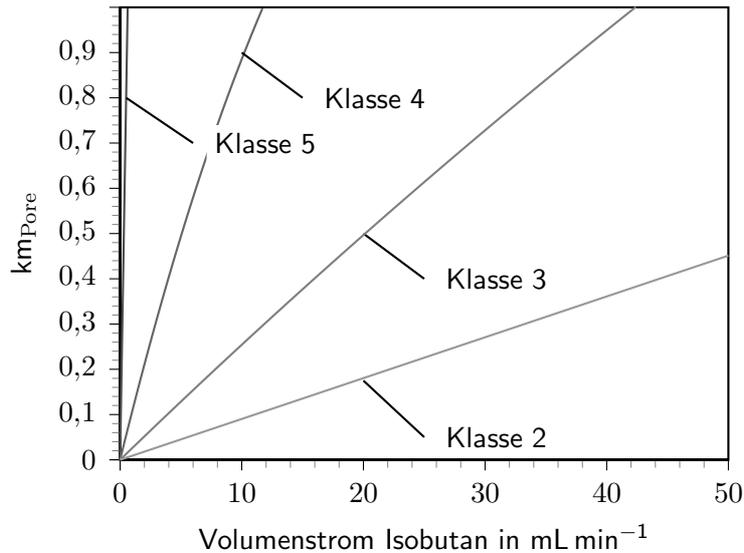


Abbildung 5.25: Anteil offener Poren bezogen auf die Gesamtporenanzahl bei unterschiedlichen Volumenströmen und Fritten, berechnet nach Gl. (2.16) (disperse Phase=Isobutan; $\eta_d=0,18 \text{ mPa s}$; $\rho_d = 572 \text{ kg m}^{-3}$)

vernachlässigbaren Verkleinerung der abreißenden Tropfen an der Frittenoberfläche. Das Tropfenabrissverhalten von der Frittenoberfläche wird damit nur von der Grenzflächenspannung, dem Porendurchmesser und den Dichten der kontinuierlichen und dispersen Phase beeinflusst (vgl. Gl.4.3). Für die von der Frittenoberfläche abreißenden Tropfen (Primärtropfen) bedeutet das, dass der sich einstellende Tropfendurchmesser nach dem Abriss durch den lineare Zusammenhang von Schröder [140] nach Gl. (2.61) berechnet und damit abgeschätzt werden kann. Für eine Fritte der Klasse 4 ergeben sich mit einem mittleren Tropfendurchmesser von $11 \mu\text{m}$, Primärtropfen mit einem Durchmesser von $26,40 \mu\text{m}$. Da die aufsteigenden Primärtropfen allerdings unterschiedlichen Koaleszenzvorgängen unterliegen und deshalb i.d.R. nicht die tatsächlich aufsteigenden Tropfen darstellen, wurde eine Untersuchung der erzeugten Tropfengrößen im Glasreaktor (Abb. 4.2b) durchgeführt.

5.2.2 Tropfengrößen

Die Tropfengrößen wurden aus Videoaufzeichnungen unter Zuhilfenahme der Auswertungssoftware ImageJ ermittelt. Es muss darauf hingewiesen werden, dass es insbesondere durch die nicht planare Glasoberfläche des Reaktors zu optischen Verzerrungen und Brechungsfehlern kommt, die eine exakte Bestimmung der Tropfengrößen erschwert. Ein weiteres Problem stellt die Projektion eines dreidimensionalen Vorgangs auf zweidimensionale Videoaufnahmen dar, was dazu führt, dass weit entfernte Objekte zu klein und nahe Objekte zu groß vermessen werden. Diese systematischen Fehler treten jedoch bei allen ausgewerteten Videos auf, so dass zumindest ein Vergleich untereinander belastbare Trends und Verläufe liefern sollte.

Vergleicht man die erzeugten Tropfen bzw. die Tropfengrößenverteilungen bei unterschiedlichen Massenströmen, so kann zum einen eine Steigerung des mittleren Tropfendurchmessers als auch eine Verbreiterung der Verteilung mit steigendem Feedmassenstrom beobachtet werden, was in Abb. 5.26 ersichtlich ist.

Während bei niedrigen Massenströmen bis $6,66 \text{ g min}^{-1}$ der Tropfenmodalwert bei $0,30 \text{ mm}$ inner-

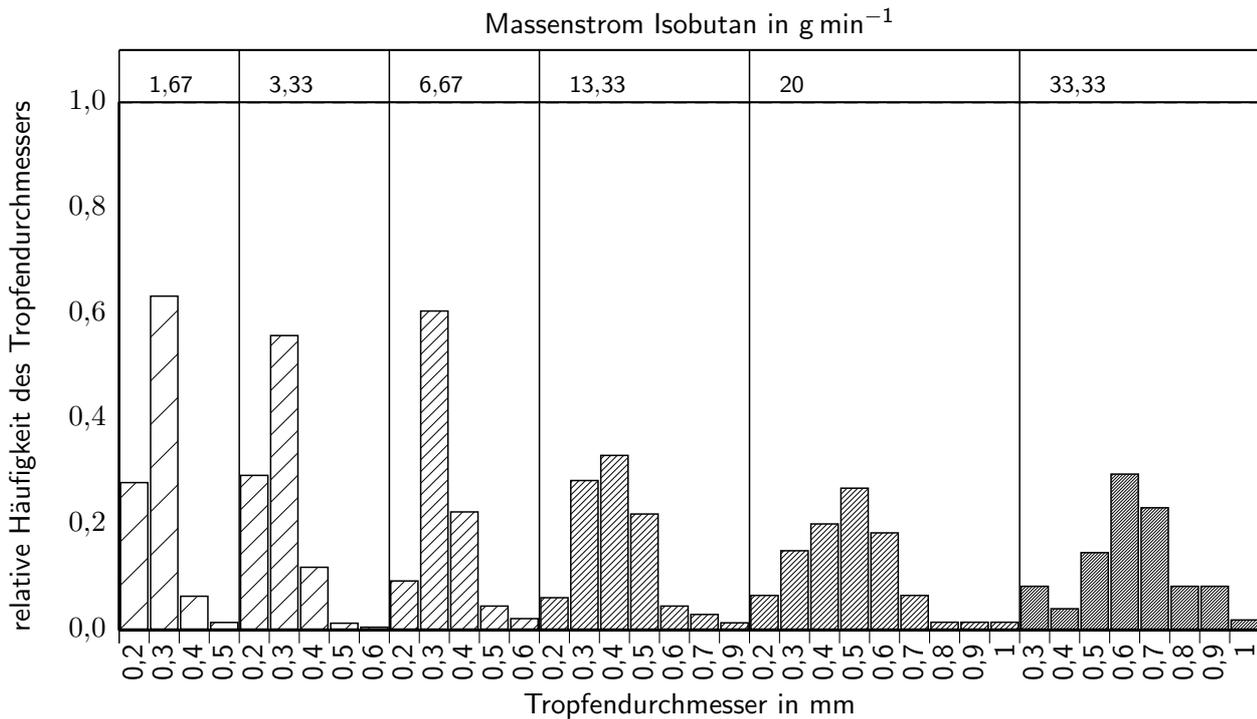


Abbildung 5.26: Relative Tropfenverteilung bei unterschiedlichen Isobutan-Massenströmen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$

halb einer engen Verteilung zu finden ist, verschiebt sich zum einen der Modalwert bei Massenströmen über $6,66 \text{ g min}^{-1}$ zu $0,40$, $0,50$ und $0,60 \text{ mm}$, und zum anderen kommt es zu einer Verbreiterung der Verteilung. Die ermittelten Tropfendurchmesser von $\approx 300 \mu\text{m}$ im Arbeitsbereich von 1 bis 5 g min^{-1} liegen ungefähr eine Größenordnung über den abgeschätzten Primärtropfen von $26,40 \mu\text{m}$, so dass eine verstärkte Tropfenkoaleszenz an der Frittenoberfläche in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ stattfinden muss.

Werden die mittleren Tropfendurchmesser gegen den Massenstrom aufgetragen, lässt sich eine lineare Abhängigkeit ermitteln, was in Abb. 5.27 dargestellt ist. Schätzt man den Durchmesser des Kanals, in dem die organischen Tropfen aufsteigen, ab, berechnet daraus die Fläche, in der der Aufstieg stattfindet und bezieht dies auf die gesamte Reaktorquerschnittsfläche, lässt sich ein prozentualer Anteil der Kanalströmung am gesamten Strömungsquerschnitt ermitteln. Dieser Anteil ist ebenfalls in Abb. 5.27 als sekundäre y-Achse dargestellt. So sinkt der Anteil des Strömungskanals mit steigendem Massenstrom, was zu einer weiteren Beschleunigung der Tropfen führt, da sich in der Mitte des Reaktors eine Kernströmung ausbildet. Diese Kernströmung ist gut in Abb. 5.29 zu erkennen.

Trägt man die ermittelten Tropfendurchmesser gegen den nach Gl. (5.46) ermittelten Druckverlust der kontinuierlichen Phase auf, was in Abb. 5.28 dargestellt ist, kann im Tropfensäulenreaktor im Gegensatz zu *Nazir et al.* [147], die eine lineare Abhängigkeit angeben, folgende (schwächere) Abhängigkeit vom Druckverlust der kontinuierlichen Phase unterstellt werden:

$$\bar{d}_{\text{Tr}} = 0,005 \cdot \Delta p_{\text{disr}}^{0,53} \quad (5.47)$$

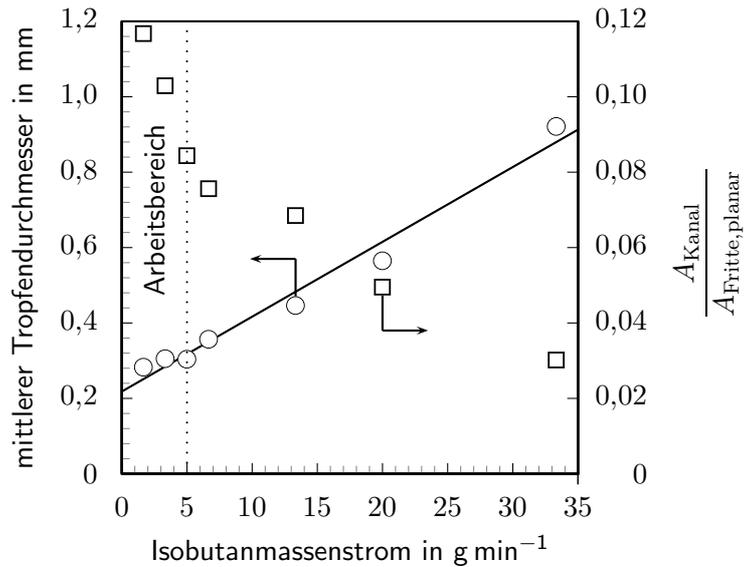


Abbildung 5.27: Mittlerer Tropfendurchmesser bei steigendem Isobutan-Massenstrom in $[C_4mim][Ntf_2]$

Der Durchmesser der aufsteigenden Tropfen könnte damit im reaktiven System, wo eine optische Messung aufgrund der starken Trübung der Katalysatorphase nur schwierig möglich ist, zumindest näherungsweise durch eine Messung des Druckverlustes über die Katalysatorphase abgeschätzt werden.

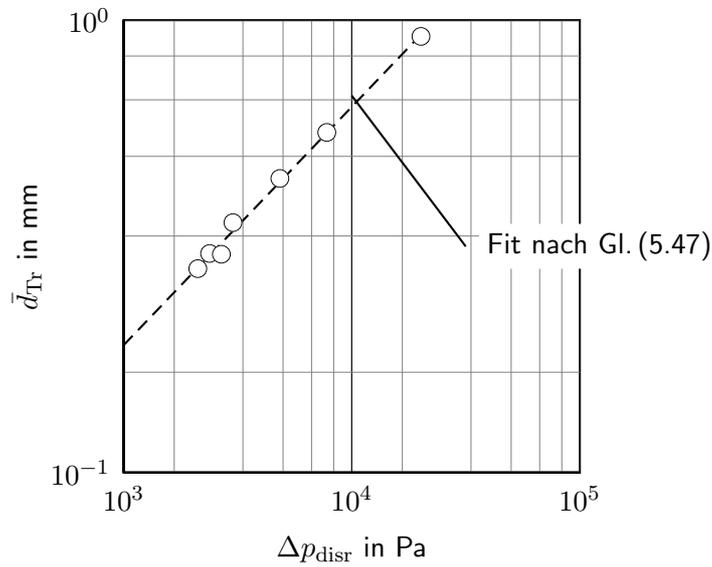


Abbildung 5.28: Mittlerer Isobutan-Tropfendurchmesser in Abhängigkeit des Druckverlustes in der kontinuierlichen Phase $[C_4mim][Ntf_2]$

5.2.3 Strömungsverhalten

Die Ausbildung des Strömungsprofils der kontinuierlichen Phase hat einen entscheidenden Einfluss auf das Bewegungsverhalten der dispersen Tropfen und damit auch auf den Umsatz und die Selektivität. Abb. 5.29 zeigt den zeitlichen Verlauf der Tropfenbewegung von dispersem Isobutan infolge einer

5.2 Hydrodynamische Untersuchungen zum Tropfensäulenreaktor

Strömung der kontinuierlichen Phase bei einem Massenstrom an disperser Phase von $33,33 \text{ g min}^{-1}$. In der Abfolge der Abb. 5.29a bis Abb. 5.29d kann zum einen der Aufstieg der großen Tropfen in der Mitte des Reaktors und zum anderen die rücklaufende Strömung am Rand des Reaktors durch kleine, mitgerissene Tropfen beobachtet werden. Die Zirkulationsströmung der kontinuierlichen Phase ist bei hohen Massenströmen deutlich ausgeprägter als bei niedrigen.

Für Blasensäulen gibt Zehner [214] unter Anwendung einer Kräftebilanz einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Feedstroms beim Reaktoreintritt (Leerrohrgeschwindigkeit u_0) und der Zirkulationsgeschwindigkeit der kontinuierlichen Phase (u_c) an:

$$u_c = \sqrt[3]{0,4 \frac{\rho_c - \rho_d}{\rho_c} g d_{\text{Reaktor}} \cdot u_0} \quad (5.48)$$

Mit den Dichten der kontinuierlichen Phase ($\rho_c = \rho_{\text{Ntf}_2}$) und der dispersen Phase ($\rho_d = \rho_{\text{Isobutan}}$) vereinfacht sich Gl. (5.48) zu:

$$u_c = 0,35 \sqrt[3]{u_0} \quad (5.49)$$

Hinsichtlich der Verweilzeit folgt daraus, dass große Tropfen eine sehr geringe Verweilzeit und kleine Tropfen aufgrund der Zirkulationsströmung eine sehr hohe bis unendliche Verweilzeit aufweisen können.

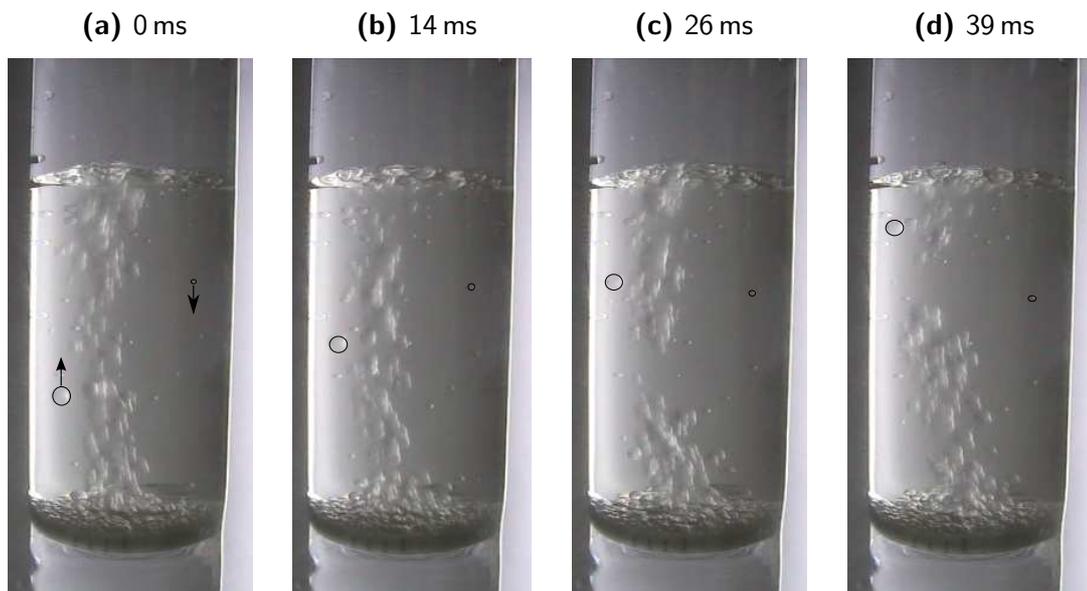


Abbildung 5.29: Isobutantropfenaufstieg bei einer Förderrate von 33 g min^{-1} in $10 \text{ mL } [\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ mit Frittenklasse 4 zu unterschiedlichen Zeitpunkten

Aus dem mittleren Tropfendurchmesser im Arbeitsbereich ($1 \text{ bis } 5 \text{ g min}^{-1}$) von ungefähr $0,30 \text{ mm}$, der Aufstiegs geschwindigkeit, den ermittelten Grenzflächenspannungen (vgl. Tab. 5.9) lassen sich die Kennzahlen (Gl. (2.34) bis Gl. (2.37)) zur Charakterisierung bzw. Verifizierung der Tropfenform nach Abb. 2.18 berechnen (Tab. 5.10).

Aus Abb. 2.18 ergibt sich, dass die Isobutan-Tropfen in beiden ILs als sphärische Tropfen mit vollbeweglicher Phasengrenze und innerer Zirkulation vorliegen (*Hadamard*-Erweiterung $\approx 1,5$).

Der Stofftransport im inneren der Tropfen zur IL-Grenzfläche erfolgt deshalb nicht aufgrund von

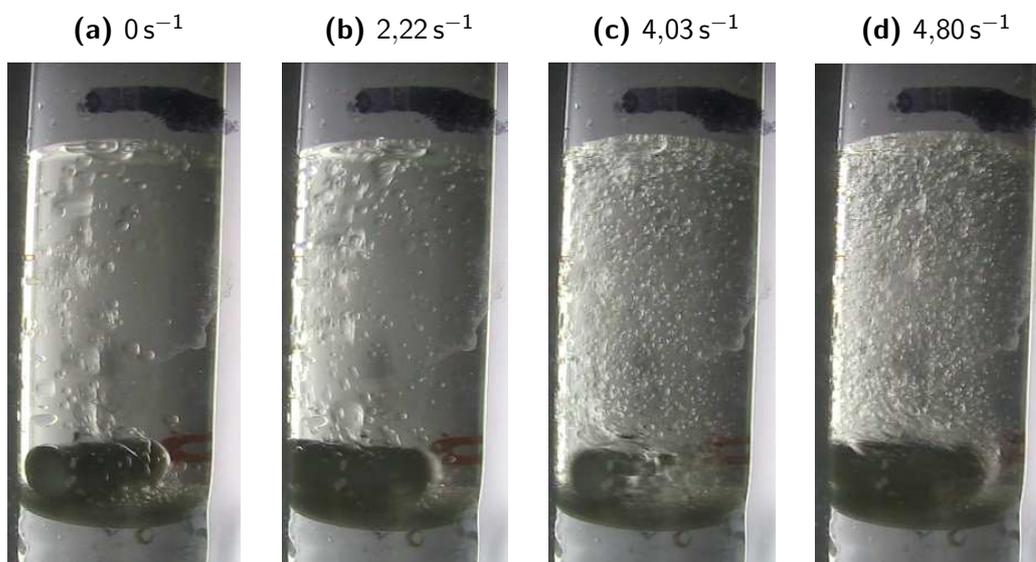
Tabelle 5.10: Dimensionslose Kennzahlen zur Charakterisierung der Tropfenform für Isobutanropfen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ mit einem molaren AlCl_3 -Anteil von 0,5 und in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$

Kennzahl	Gl.	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$
Reynolds-Zahl	2.34	0,23	0,28
Eötvös-Zahl	2.35	$7,56 \cdot 10^{-2}$	$9,65 \cdot 10^{-2}$
Morton-Zahl	2.37	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$
Kapillar-Zahl	2.56	0,12	1,32
Hadamard-Erweiterung	2.40	1,50	1,50

Konzentrationsgradienten (Diffusion) in Folge der Abreaktion an der IL-Grenzschicht, sondern Konvektiv durch die Zirkulationsströmung im inneren der Tropfen.

Das bedeutet, dass es innerhalb des Tropfens während der Reaktion an der IL-Grenzfläche zu einem schnellen Stoffaustausch kommt und ein Umsatzrückgang bei steigendem Tropfendurchmesser nicht auf die sich erhöhende Diffusionslänge zur Grenzfläche (Stofftransportlimitierung), sondern auf die sich reduzierende Verweilzeit aufgrund des schnelleren Tropfenaufstiegs zurückzuführen ist.

Wird der Einfluss der Rührgeschwindigkeit eines Magnetrührers auf die Strömung und die erzeugten Tropfengrößen untersucht, so lässt sich eine Senkung des mittleren Tropfendurchmessers und ein chaotisches Strömungsverhalten beobachten, was in Abb. 5.30 dargestellt ist. Im Gegensatz zur Strömung ohne Rührer bildet sich keine gerichtete Strömung aus, und die Bewegung der Tropfen ist chaotisch. Die Aufnahmen im gerührten System erlauben bedauerlicherweise keine Auswertung, da die Kameraauflösung zu gering war, weshalb der Tropfendurchmesser und die Strömungsgeschwindigkeit in der kontinuierlichen Phase abgeschätzt werden müssen.

**Abbildung 5.30:** Isobutan-Tropfenaufstieg bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen in 10 mL $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ mit Frittenklasse 4 bei einem Massenstrom von $33,33 \text{ g min}^{-1}$

Zehner [215] gibt für begaste Rührbehälter eine Zirkulationsgeschwindigkeit für turbulente Strömungen an:

$$u_{\text{Zirk}} = 2 \frac{\sqrt[3]{Ne}}{\sqrt{\zeta}} n \frac{d_{\text{Rührer}}^2}{d_{\text{Reaktor}}} \quad (5.50)$$

ζ ist dabei der Rohrverlustbeiwert.

Die Tropfen sind im Vergleich zum System ohne Rührer deutlich kleiner: In Tab. 5.11 wurden die Sauterdurchmesser bei den verwendeten Rührerdrehzahlen nach Gl. (2.62) von *Nishikawa et al.* [171] berechnet. Sie liegen mit 30 bis 60 μm ungefähr eine Größenordnung unter den Tropfendurchmessern ohne Rührer (vgl. Abb. 5.27) und stellen somit wahrscheinlich die Primärtropfen dar.

Tabelle 5.11: Berechnete dimensionslose Kennzahlen, Sauterdurchmesser und Zirkulationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl für Isobutan/[C₄mim][Ntf₂] ($d_{\text{Rührer}} = 1,70 \text{ cm}$; $d_{\text{Reaktor}} = 1,90 \text{ cm}$; $\zeta = 2,5$)

n in s ⁻¹	Re _R	Ne _R	We _R	d ₃₂ in μm	u _{Zirk} in cm s ⁻¹
	Gl. (2.64)	Abb. 2.23	Gl. (2.65)	Gl. (2.62)	Gl. (5.50)
2,22	24,76	3,72	5,75	61,16	6,61
4,03	45,05	2,39	19,05	35,60	10,37
4,80	53,61	2,10	26,98	30,42	11,82

Auffällig ist jedoch, dass sich unabhängig von der Drehzahl (Abb. 5.30a) an der Oberfläche des Rührers deutlich größere Einzeltröpfen bilden, als dies bei Nichtverwendung zu erwarten wäre. Der auf der Fritte liegende Magnetrührer bietet den an der Oberfläche der Fritte erzeugten Tropfen eine weitere Koaleszenzmöglichkeit und damit die Möglichkeit, über den maximalen Tropfendurchmesser (Gl. (2.58)) hinaus zu wachsen. Dass vereinzelt, deutlich größere Einzeltröpfen im Vergleich zu Tropfen im Tropfenschwarm erzeugt werden, lässt sich bei allen Drehzahlen erkennen (Abb. 5.30a bis 5.30d). Diese überproportional großen Tropfen besitzen aufgrund ihres hohen Volumens eine hohe Auftriebskraft und steigen deshalb deutlich schneller und deutlich gezielter nach oben auf. Nach *Schubert* [216] können nur Tropfen, deren Tropfendurchmesser kleiner sind als die Strömungswirbel, der Strömung folgen, während gleichgroße und größere Tropfen der Bewegung dieser Wirbel nicht mehr folgen können und somit sofort aufsteigen. Werden die Aufstiegsgeschwindigkeiten dieser Tropfen grob ermittelt, so können diese wiederum gut mit dem Stokes'schen Gesetz wiedergegeben werden. Diese großen Tropfen verhalten sich in Bezug auf eine Maximierung des Umsatzes als problematisch, da zum einen durch ihr geringes Oberfläche- zu Volumenverhältnis die reaktive Fläche klein ist, zum anderen der Tropfenaufstieg schnell erfolgt. Deshalb bleiben die Umsätze innerhalb der Tropfen gering. Durch die Vermischung mit der organischen Phase nach der Katalysatorschicht werden die hohen Umsätze der kleinen Tropfen in Summe gemittelt.

Wird der Feedmassenstrom bei konstanter Rührerdrehzahl variiert, was in Abb. 5.31 dargestellt ist, ergeben sich für alle Massenströme deutlich geringere Tropfendurchmesser im Vergleich zum System ohne Rührer, insbesondere bei hohen Massenströmen. Werden die Tropfendurchmesser innerhalb der Abbildungsserie (Abb. 5.31a bis 5.31d) verglichen, kann qualitativ eine Steigerung des Tropfendurchmessers wie im Vergleich zum System ohne Rührer (vgl. Abb. 5.27) festgestellt werden. Die Qualität der Aufnahmen ist bedauerlicherweise zu gering, um eine quantitative Aussage machen zu können.

In Anbetracht dessen stellen die hier vorgestellten Ergebnisse lediglich eine qualitative denn eine

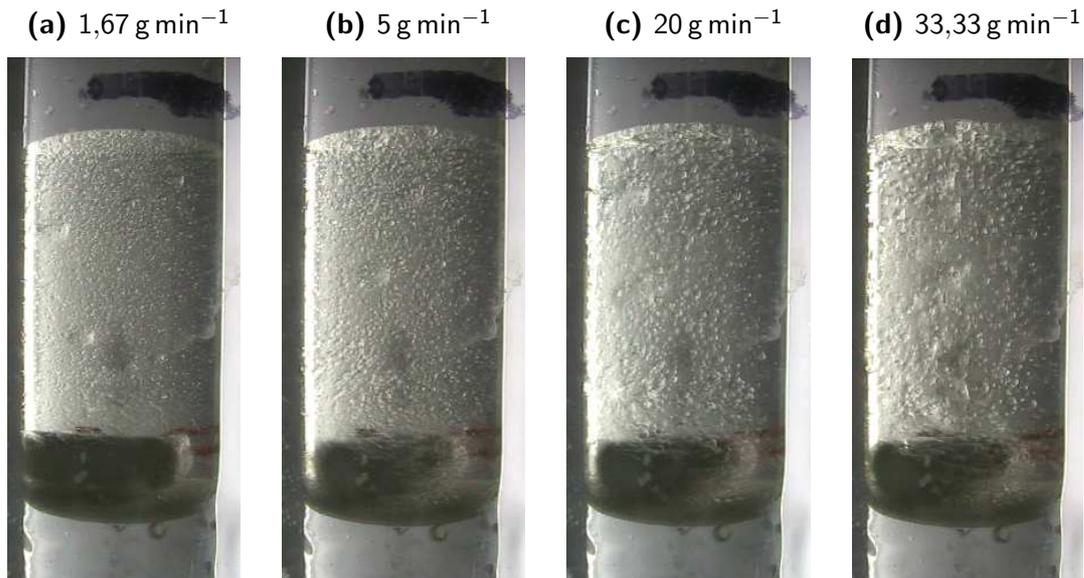


Abbildung 5.31: Isobutan tropfenaufstieg bei unterschiedlichen Massenströmen in 10 mL $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ mit Frittenklasse 4 bei einer Rührerdrehzahl von $4,57 \text{ s}^{-1}$

quantitative Analyse dar und sollen lediglich Erklärungsmodelle liefern, die imstande sind die Katalysergebnisse zu beschreiben bzw. zu erklären. Die Messungen zeigen, dass eine genauere Untersuchung der Strömungsmechanik und des Aufstiegsverhaltens ohne und insbesondere mit Rührer zur besseren Charakterisierung des Tropfensäulenreaktors unbedingt nötig sind. In zukünftigen Arbeiten sollte eine in situ Ermittlung der Tropfengrößenverteilung z.B. durch bessere Kamera-Systeme bzw. Messmethoden (z.B. *Maaß et al.* [217–219]) sowohl im reaktiven als auch im unreaktiven IL-System durchgeführt werden.

5.3 Kinetische Untersuchungen

Die kinetischen Untersuchungen zur Isobutan-Alkylierung mit Ionischen Flüssigkeiten im Tropfensäulenreaktor unterteilen sich in Flüssigphasen-Experimente, SILP-Experimente in der Flüssig- und Gasphase und eine Charakterisierung des Deaktivierungsverhaltens.

5.3.1 Flüssigphasen-Experimente

Die Flüssigphasen-Experiment zur Bestimmung des Einflusses von Additiven (Kapitel 5.3.1.1) und des Einflusses der Additivmenge (Kapitel 5.3.1.2) wurden in dem in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Metallreaktor (Abb. 4.2a) durchgeführt. Zur besseren Untersuchung des Umsatzverhaltens und insbesondere zur visuellen Charakterisierung der Alkylierungsreaktion im Tropfensäulenreaktor wurde für alle weiteren Versuche (ab Kapitel 5.3.1.3), mit Ausnahme der SILP-Gasphasenexperimente, die am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik in Erlangen durchgeführt wurden, der Glasreaktor (Abb. 4.2b) verwendet.

5.3.1.1 Einfluss des Additives

Im Gegensatz zur Friedel-Crafts-Alkylierung, bei der ein aliphatisches Olefin mit einem Aromaten alkyliert wird und der Aromat leicht durch eine Lewis-Säure aktiviert werden kann, ist im System Isobutan/2-Buten das Isobutan sehr reaktionsträge und lässt sich nur schwer aktivieren. Für die Isobutan/2-Buten Alkylierung mit Ionischen Flüssigkeiten wurde der Einfluss unterschiedlicher Additive auf die Reaktivität in Form des Umsatzes und auf die Zusammensetzung in Form der Selektivität untersucht. Als Additive wurden eingesetzt:

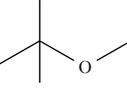
- Wasser
- *tert*-Butylhalogenide
 - 2-Brom-2-Methylpropan (tBuBr)
 - 2-Chlor-2-Methylpropan (tBuCl)
- Methyl-*tert*-butylether (MTBE)

Die Additive sollen als Co-Katalysatoren bzw. als Promotoren fungieren, indem sie in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reaktionsmechanismus eingreifen (vgl. Schema R2.13; Kapitel 2.1.3.1). Wichtige Eigenschaften der verwendeten Additive bzw. Promotoren sind in Tab. 5.12 zusammengefasst.

Abb. 5.32 zeigt den Verlauf des Umsatzes an 2-Buten mit fortlaufender Versuchszeit, auch als Time-on-Stream bezeichnet, für verschiedene Promotoren und zum Vergleich auch ohne Promotor. Bei allen Experimenten wurde das Additiv einmalig bei Versuchsbeginn hinzugegeben, da der einmal gestartete Katalysezyklus theoretisch unbegrenzt aufrecht erhalten bleiben müsste.

Bei der reinen Chloroaluminat-IL sind die Umsätze zu Beginn sehr gering und fallen auf ein Niveau von 5 % ab. Ähnliches gilt für das mit Wasser additivierte System, wobei das Umsatzmaximum erst bei 10 min auftritt. Mit MTBE sind die Anfangsumsätze nur unwesentlich höher, das stationäre Endniveau ist mit 5 bis 10 % vergleichbar. Der flüssige Katalysator wandelte sich während des Versuchs

Tabelle 5.12: Eigenschaften der untersuchten Additive

Additiv		Wasser	tBuCl	tBuBr	MTBE
Strukturformel					
Summenformel		H ₂ O	C ₄ H ₉ Cl	C ₄ H ₉ Br	C ₅ H ₁₂ O
Molekulare Masse	g mol ⁻¹	18,02	92,57	137,02	88,15
Dichte bei 20 °C	kg m ⁻³	998,20	840	1220	740
Siedepunkt bei 1 bar	°C	100	51	73,20	55
Viskosität bei 20 °C	mPas	1	0,51		0,36

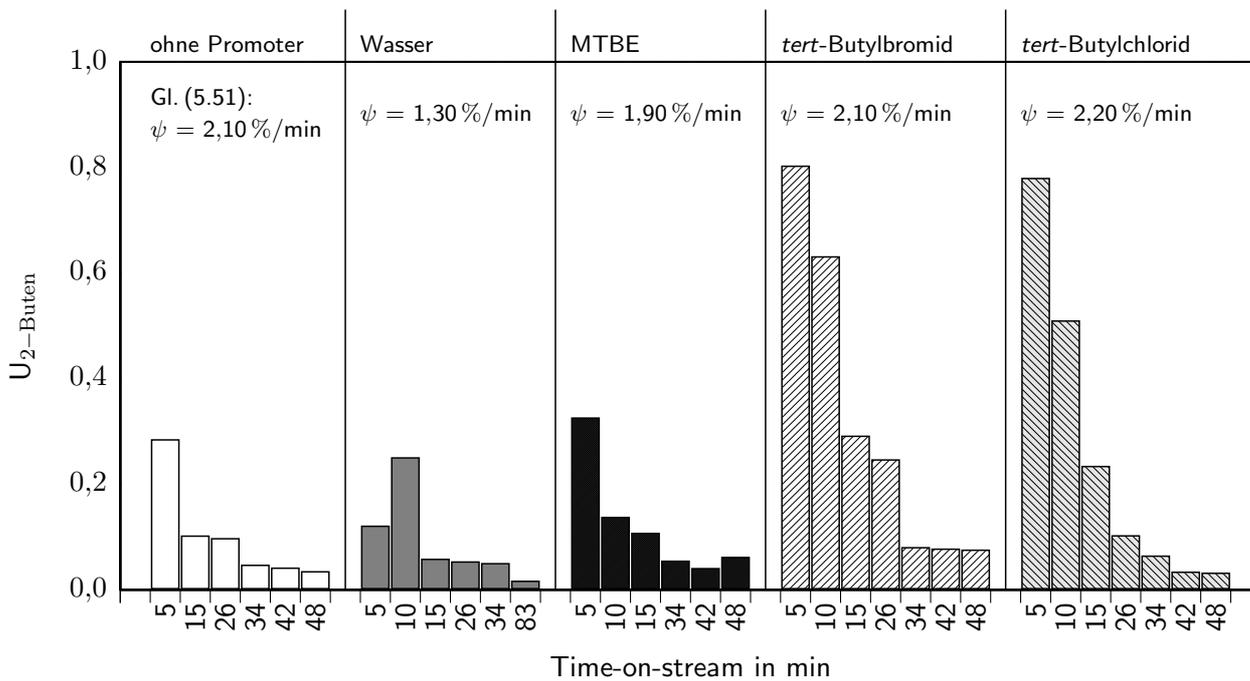
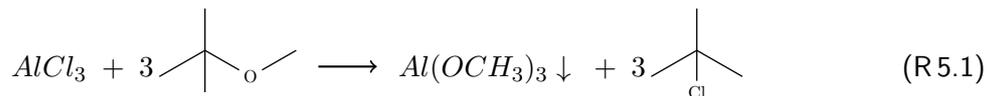


Abbildung 5.32: Verlauf des Umsatzes der untersuchten Promotoren ($I/O = 13/1$, $T_{\text{reactor}} = 22\text{ °C}$, $\dot{m}_{\text{Feed}} = 4\text{ g min}^{-1}$, $V_{\text{IL}} = 10\text{ mL}$, $x_{\text{AlCl}_3} = 0,65$, $V_{\text{Promotor}} = 2\text{ mL}$; $t_{\text{start}} = 5\text{ min}$ außer für Wasser ($t_{\text{start}} = 10\text{ min}$))

in einen Feststoff um und fällt aus, was vermutlich auf die irreversible Bildung von festen Aluminiummethanolat zurückzuführen ist und durch die hohe Oxophilie der Lewis-Säure AlCl_3 begründet werden kann:



MTBE eignet sich somit nicht als Additiv, wenn AlCl_3 als Lewis-Säure verwendet wird, da sich unlösliche Feststoffe aus bzw. mit dem Katalysator bilden. Die Verwendung weniger oxophiler Lewis-Säuren, wie z.B. ZnCl_2 oder FeCl_3 , bei denen u.U. eine reversible Reaktion auftritt, könnte ein Ausfällen vermeiden und eine Verwendung von MTBE als Promotor ermöglichen. Die Verwendung von MTBE ist hinsichtlich der Promotor-Erzeugung und Zugabe im Raffinerie-Prozess vorteilhaft, da MTBE ebenfalls als hochoktanige Blend-Komponente in Raffinerien erzeugt wird und damit kosten-

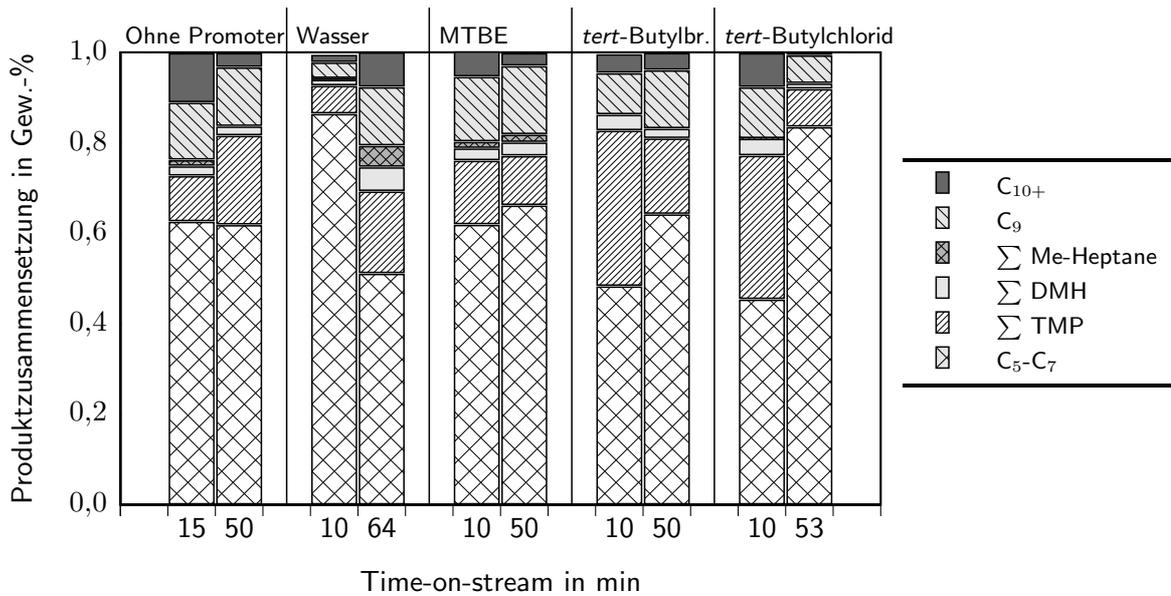


Abbildung 5.33: Produktzusammensetzung bei unterschiedlichen Versuchszeiten und Promotoren ($l/O = 13/1$, $T_{\text{Reaktor}} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\dot{m}_{\text{Feed}} = 4\text{ g min}^{-1}$, $V_{\text{IL}} = 10\text{ mL}$, $x_{\text{AlCl}_3} = 0,65$, $V_{\text{Promotor}} = 2\text{ mL}$)

günstig und einfach zur Verfügung steht.

Im Gegensatz zu Wasser und MTBE führt die Verwendung von *tert*-Butylbromid und -chlorid zu einem starken Anstieg des Anfangsumsatzes auf über 90 %, der allerdings sehr schnell auf das gleiche Endniveau der anderen beiden Additive abfällt (vgl. Abb. 5.32).

Wird der relative Umsatzrückgang

$$\psi = \frac{U_{\text{start}} - U_{\text{end}}}{U_{\text{start}} \cdot (t_{\text{start}} - t_{\text{end}})} \quad (5.51)$$

als relative Deaktivierung definiert, liegen alle Versuche mit einer relativen Deaktivierungsrate von ungefähr $2\% \text{ min}^{-1}$ auf einem gleich hohen Niveau. Die hohen Deaktivierungsraten bedeuten, dass die aktive Spezies das *tert*-Butylkation während des Katalysezyklus nicht regeneriert wird oder nicht regeneriert werden kann.

Die Alkylatzusammensetzung in Abhängigkeit der Versuchszeit und des Promotors ist in Abb. 5.33 dargestellt. In allen Experimenten überwiegt der Light-Ends Anteil (C_5-C_7) mit über 50 Gew.-%, mit den Hauptbestandteilen Isopentan und 2,3-Dimethylbutan. Der Anteil der TMPs ist mit ca. 30 Gew.-% im Vergleich zur industriellen Alkylierung mit über 50 Gew.-% TMPs (vgl. Tab. 2.3) gering. Die Zusammensetzung des Alkylats zu Beginn des Vergleichsversuches der reinen Chloroaluminat-IL ohne Promotor nach 15 min weist zudem einen hohen Anteil an Heavy-ends (C_9 und C_{10+}) mit über 20 Gew.-% auf. Das Alkylat verbessert sich geringfügig mit der Versuchszeit bis bei einer Versuchszeit von 50 min sich der TMP-Anteil verdoppelt hat. Ein hoher Umsatz hat somit eine schlechte Alkylatzusammensetzung zur Folge.

Beim Promotor Wasser sind die Anteile der Light-Ends zu Beginn noch höher als bei den *tert*-Butyl-Additiven. Bei Wasserzugabe verbessert sich das Alkylat ebenfalls mit fortlaufender Versuchszeit. Hier scheint die Säurestärke zu Beginn des Versuchs zu hoch zu sein, was analog zum H_2SO_4 -System zu Crackreaktionen führt [2].

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Bei Additiven, die *tert*-Butylkationen freisetzen, zeigt sich ein umgekehrtes Bild im Vergleich zu den Versuchen mit Wasser als Additiv und der reinen Chloroaluminat-IL. Während zu Beginn des Versuchs, also bei hohen Umsätzen, noch über 30 Gew.-% TMPs gebildet werden, reduziert sich dieser Anteil bei *tert*-Butylbromid auf die Hälfte und bei *tert*-Butylchlorid sogar auf ein Viertel des Ausgangswertes. Die hohen Anteile an C₅- bis C₇-Produkten und die große Fraktion der C₉-Produkte, hauptsächlich Trimethylhexane, deuten auf ein Übermaß an Crackreaktionen (R2.19 bis R2.22, siehe Kapitel 2.1.3.1) hin. *Kohlheim* [87] konnte eine vermehrte Bildung von C₅ und C₉-Produkten bei Verwendung tertiärer Ammoniumsalze (kationische Tenside = ILs) in HF feststellen. *Meyer et al.* [113] konnten bei der Isomerisierung von n-Oktan in [C₄mim][Al₂Cl₇], welche ebenfalls nach einem Carbokation-Mechanismus abläuft, auch eine hohe Selektivität zu Isopentan feststellen.

Die Lager- und Molekülstabilität der eingesetzten Additive wurde im Rahmen der Diplomarbeit von *Fritschi* [220] untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass *tert*-Butylbromid unter Lichteinfluss bzw. schon bei geringen Verunreinigungen, z.B. von Lewis-Säuren oder Wasser, zu Isobuten und HBr zerfällt. Das HBr führt in der Feed-Mischung zu unerwünschten Reaktionen und Produkten. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen das *tert*-Butylchlorid verwendet, bei dem keine Reaktionen mit dem Feed beobachtet werden konnten. Das *tert*-Butylchlorid kann als lagerstabil angesehen werden, was eine Zugabe zur Feed-Mischung möglich macht und die Grundvoraussetzung einer kontinuierlichen Katalysator-Zugabe darstellt. Eine ausführliche Beschreibung der Lagerstabilität und erweiterte Additivuntersuchungen können in der Diplomarbeit von *Fritschi* [220] nachgelesen werden.

5.3.1.2 Einfluss der Additivmenge

Zur Untersuchung des Einflusses der Additivmenge bei einmaliger Zugabe wurden unterschiedliche Mengen Promotor vor Beginn des Versuchs vorgelegt und am Anfang einmalig in den Reaktor gefördert. Tab. 5.13 zeigt die Zusammensetzung des erzeugten Alkylats bei unterschiedlichen Promotormengen und den Umsatz nach 5 and 50 min.

Während in der reinen Chloroaluminat-IL ohne Promotorzugabe die Light- und Heavy-Ends dominieren und die TMPs eine untergeordnete Rolle einnehmen, steigt der TMP-Anteil mit zunehmender Promotormenge von 14,5 auf 24,70 Gew.-% an. Insbesondere der 2,2,4-TMP-Anteil verdoppelt sich, was durch eine vermehrte Selbstalkylierung (R2.6, Kapitel 2.1.3.1), aufgrund der erhöhten Konzentration von *tert*-Butylkationen erklärt werden kann. Im Gegenzug verringert sich bei steigender Promotorzugabe die C₁₀₊- und C₉-Fraktion deutlich. Die C₅- bis C₇-Fraktion bleibt mit ungefähr 60 Gew.-% annähernd konstant. Der Isopentan-Anteil innerhalb der C₅- bis C₇-Fraktion steigt stark an, was durch vermehrte Crackreaktionen erklärt werden kann.

Aus den *tert*-Butylkationen bilden sich vornehmlich Trimethylpentylkationen (R2.6, R2.7), die zu Isopentylkationen cracken (R2.21) und anschließend durch einen Hydrid-Transfer zum Isopentan reagieren.

Die RON steigt durch den erhöhten Anteil an Isopentan und TMPs erwartungsgemäß an. Der Reid Vapour Pressure (RVP) steigt ebenfalls aufgrund der Zunahme von Isopentan und der Abnahme der Heavy-Ends erwartungsgemäß an.

Werden die Anfangsaktivität in Form der Damköhlerzahl

$$Da = k \tau \quad (5.52)$$

Tabelle 5.13: Zusammensetzung des Alkylats bei unterschiedlichen Mengen *tert*-Butylchlorid (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 3, 8 und 13)

	Promotormenge		
	0	18	36
in mmol	0	18	36
in mL	0	2	4
$U_{2\text{-Buten}} _{5\text{ min}}$	41	78	80
$U_{2\text{-Buten}} _{50\text{ min}}$	11	5	5
$k\tau _{0\text{ min}}$	1,27	2,68	3,33
k_d in min^{-1}	$5,45 \cdot 10^{-2}$	$8,85 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
$C_5\text{-}C_7$	59,09	59,07	62,48
Isopentan	12,91	23,38	24,73
2,3-DM-Butan	7,90	6,37	7,00
Σ TMP	14,56	20,89	24,69
2,2,4-TMP	7,20	10,33	13,47
2,2,3-TMP	0,92	1,46	1,07
2,3,4-TMP	3,00	4,52	6,05
2,3,3-TMP	3,44	4,59	4,10
Σ DMH	2,36	3,83	3,15
Andere C_8	0,70	0,48	0
C_9	18,50	12,93	8,91
C_{10+}	15,22	3,12	0,77
RON	88,13	92,45	93,41
RVP	0,54	0,61	0,64

und die Deaktivierungskonstante k_d , die nach Gl. (4.25) bestimmt wurden, gegen die Additivmenge aufgetragen, kann für die Deaktivierungskonstante eine lineare Abhängigkeit unterstellt werden, was in Abb. 5.34 dargestellt ist. Die Anfangs- oder Grundaktivität folgt hingegen einem exponentiellen Trend mit steigender Additivmenge. Die diskontinuierlichen Untersuchungen von *Schilder et al.* [221] im Rührkessel zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante respektive die Damköhlerzahl ab ungefähr 1 mol-% *tert*-Butylchlorid Anteil in der Feed-Mischung ihr Maximum erreicht. Für die Anfangsaktivität bedeutet das, dass die Menge an aktiven Zentren nur regressiv, die Deaktivierungsgeschwindigkeit jedoch proportional zur eingesetzten Menge ansteigt. Eine Erhöhung der Additivmenge führt somit sowohl zu einer Steigerung der Grundaktivität als auch der Deaktivierungsrate. Der Grund für die steigende Deaktivierung kann in der steigenden Konzentration von aktiven *tert*-Butylkationen gefunden werden, die eine steigende Konzentration von C_8 -Carbokationen zur Folge hat. Durch die geringe Isobutan-Konzentration in der IL-Grenzschicht, die auf die geringe Isobutan-Löslichkeit in der IL ($K_{w,\text{Isobutan}} \approx 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ kg}_{\text{IL}}/\text{kg}_{\text{Isopentan}}$; vgl. Kapitel 5.1.1) zurückzuführen ist, kann der Hydrid-Transfer nicht erfolgen und die C_8 -Carbokationen unterliegen vermehrten Crackreaktionen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass sich die Alkylatqualität durch die Zugabe der Promotoren immens verbessert, was am deutlichsten anhand der um 6 Punkte ansteigenden RON sichtbar

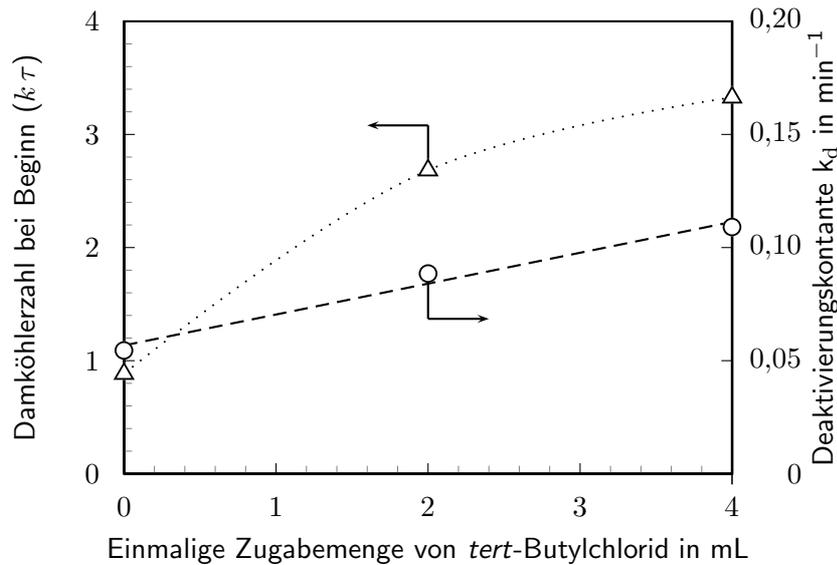


Abbildung 5.34: Einfluss der Additivmenge auf die Grundaktivität und die Deaktivierungskonstante (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 3, 8 und 13)

wird (Tab 5.13). Weiterhin kann festgestellt werden, dass die *tert*-Butylkationquellen, wie postuliert, direkt in den Katalysezyklus (R 2.13; Kapitel 2.1.3.1) eingreifen.

5.3.1.3 Einfluss des Feedmassenstroms

Zur Untersuchung des Einflusses des Feedmassenstroms auf den Umsatz sowie die Produktzusammensetzung wurden unterschiedliche Förderraten der Pumpe von 1 bis 4 g min^{-1} gewählt.

Umsatzverhalten Abb. 5.35 zeigt den Umsatzverlauf über die Versuchszeit (Time-on-stream) für unterschiedliche Feedmassenströme. Der Umsatzverlauf kann mit Gl. (4.22) eingesetzt in Gl. (4.19) (vgl. Kapitel 4.3.3) durch

$$U_{2\text{-Buten}} = 1 - \frac{ei[k\tau \exp(-k_d \cdot t)] - ei(k\tau)}{k_d \cdot t} \quad (5.53)$$

beschrieben werden. Die beiden Parameter k_d , die Deaktivierungskonstante und $k\tau$, die Damköhlerzahl können durch eine graphische Auftragung der Konzentrationen nach Gl. (4.25) bestimmt werden, was in Abb. 5.35b dargestellt ist.

Aus Abb. 5.35a wird dabei ersichtlich, dass bei geringen Förderraten von 1 and 2 g min^{-1} eine nur sehr geringe Deaktivierung zu beobachten ist und die Umsätze ausgehend von 100 % lediglich auf 90 % absinken. Im Gegensatz hierzu ist bei höheren Feedraten von 4 g min^{-1} die Deaktivierung deutlich ausgeprägter. So fällt der Umsatz bei einer Versuchszeit von 110 min auf ca. 40 % ab.

Vergleicht man die Damköhlerzahlen und Deaktivierungskonstanten aus Abb. 5.35a bei unterschiedlichen Massenströmen, was in Abb. 5.36 dargestellt ist, so lässt sich für das Aktivitätsniveau eine Abnahme mit steigendem Massenstrom beobachten. Diese Abnahme könnte zum einen durch größere Tropfen bei steigendem Massenstrom (vgl. Abb. 5.27), der zu einer geringeren Verweilzeit aufgrund des schnelleren Tropfenaufstiegs führt, bzw. durch eine nicht vollständiger Erzeugung der möglichen *tert*-Butylkationen erklärt werden. So kann die Reaktion R 2.29 (siehe Kapitel 2.1.3.2), die

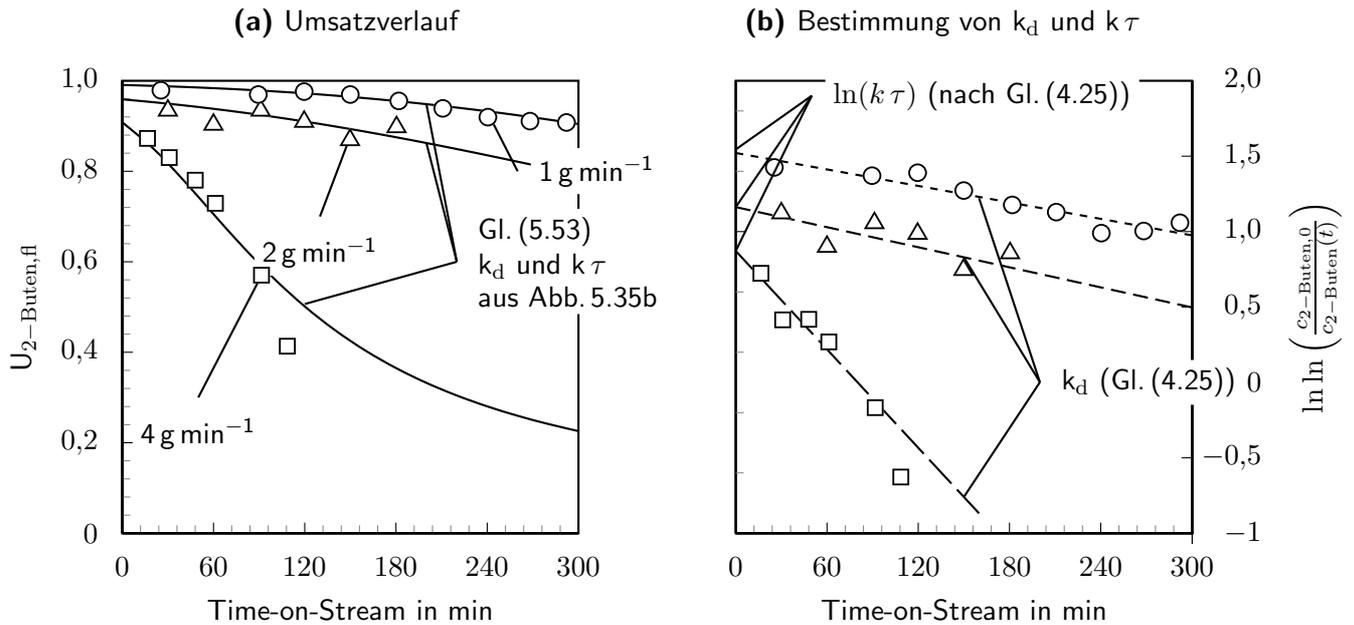


Abbildung 5.35: 2-Butenumsatz gegen die Versuchszeit bei unterschiedlichen Massenströmen (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 23, 24 und 25)

für Erzeugung der *tert*-Butylkationen verantwortlich ist, bei höheren Feedmassenströmen geschwindigkeitsbestimmend sein.

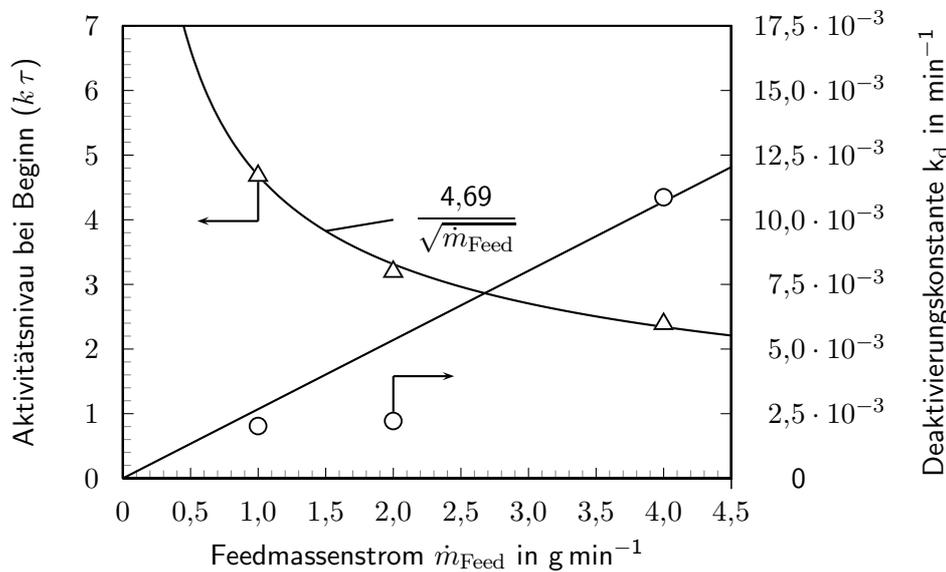


Abbildung 5.36: Anfangsaktivitätsniveau und Deaktivierungskonstante bei unterschiedlichen Feedmassenströmen (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 23, 24 und 25)

Die Deaktivierungskonstante, die ebenfalls in Abb. 5.36 dargestellt ist, steigt mit steigendem Massenstrom. Aufgrund des ausgeprägten Deaktivierungsverhaltens wird das instationäre Umsatzverhalten gesondert in Kapitel 5.3.3 für die durchgeführten Experimente diskutiert und analysiert.

Produktzusammensetzung Die Veränderung des Alkylats bei einer konstanten Förderrate von 2 g min^{-1} kann anhand Abb. 5.37 verdeutlicht werden. Während zu Beginn das Alkylat aus jeweils

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

einem Drittel Light-Ends (C_5 - C_7), TMPs und Heavy-Ends (C_9 , C_{10+}) besteht, verändert sich die Zusammensetzung hin zu einer größeren Menge Heavy-Ends bei 180 min von ca. 50 Gew.-%. Der Anteil der TMPs bleibt über die Versuchszeit annähernd konstant. Die Verschiebung der Alkylatzusammensetzung kann mit einer Verschiebung des Alkylierungsmechanismus erklärt werden. Zu Beginn dominiert die direkte *tert*-Butylkation-Alkylierung. Dies ist erkennbar am hohen Anteil von 2,2,4-TMP innerhalb der TMPs, welches durch Selbstalkylierung (R 2.15) gebildet wird. Infolge der hohen *tert*-Butylkonzentration kommt es zu Deprotonierungsreaktionen direkt in der IL-Grenzschicht (R 2.14). Dadurch wird Isobuten zur Selbstalkylierung bereitgestellt und ein Proton freisetzt, das über die „klassische“ $\text{HF} / \text{H}_2\text{SO}_4$ -Route die Alkylierungsreaktion in Gang setzt (R 2.2). Die anfänglich reine Lewis-saure Alkylierung geht im Laufe der Versuchszeit infolge der HCl-Bildung in eine Brønsted-saure Alkylierung über.

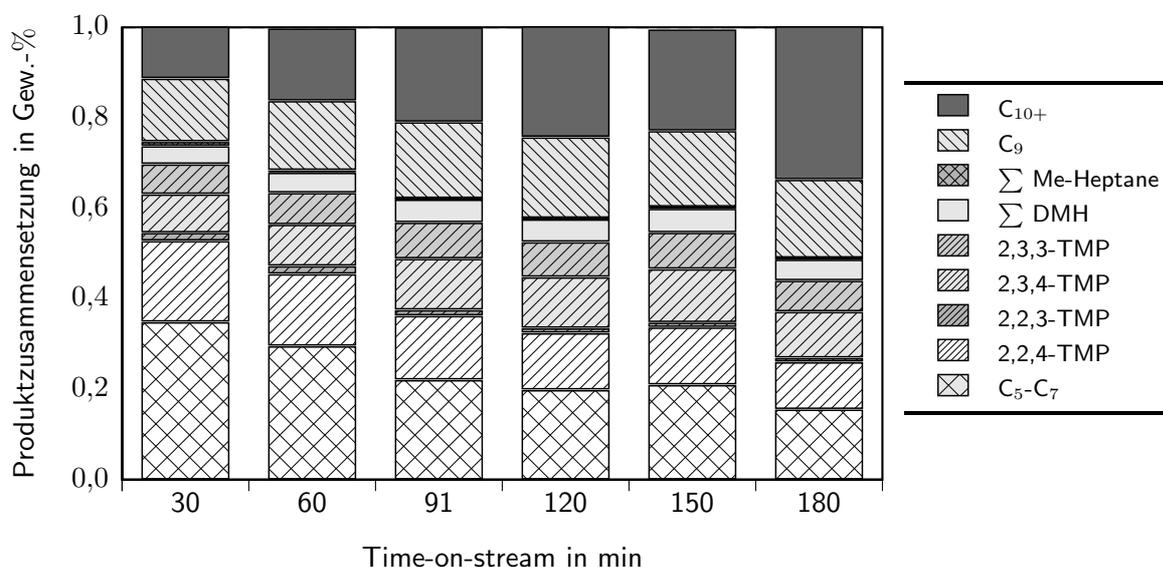


Abbildung 5.37: Produktzusammensetzung gegen die Versuchszeit bei einem Feedmassenstrom von 2 g min^{-1} (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 24)

An den mit der Versuchszeit steigenden Heavy-Ends-Anteilen ist zu erkennen, dass das im Vergleich zum *tert*-Butylkation reaktivere *sec*-Butylkation der „klassischen“ Alkylierung mehr zur Bildung von Oligo- und Polymeren neigt, da das erzeugte 3,4- DMH^+ -Kation für weitere 2-Buten Additionen zugänglicher ist (R 2.17) und Sekundärreaktionen (vgl. Kapitel 2.1.3.1 und Abb. 2.10) vermehrt stattfinden können. Im Gegensatz dazu neigen die TMP^+ -Kationen aufgrund ihres sterischen Anspruchs eher zu Crackreaktionen (R 2.21), die sich durch das vermehrte Auftreten von C_5 - bis C_7 -Produkten bemerkbar machen. Nach *Berenblyum et al.* [222] sind außerdem die ASO-Verbindungen (Acid Soluble Oil) für die vermehrten Crackreaktionen der TMP^+ -Kationen verantwortlich.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch bei 1 and 4 g min^{-1} (Abb. 5.38a und Abb. 5.38b).

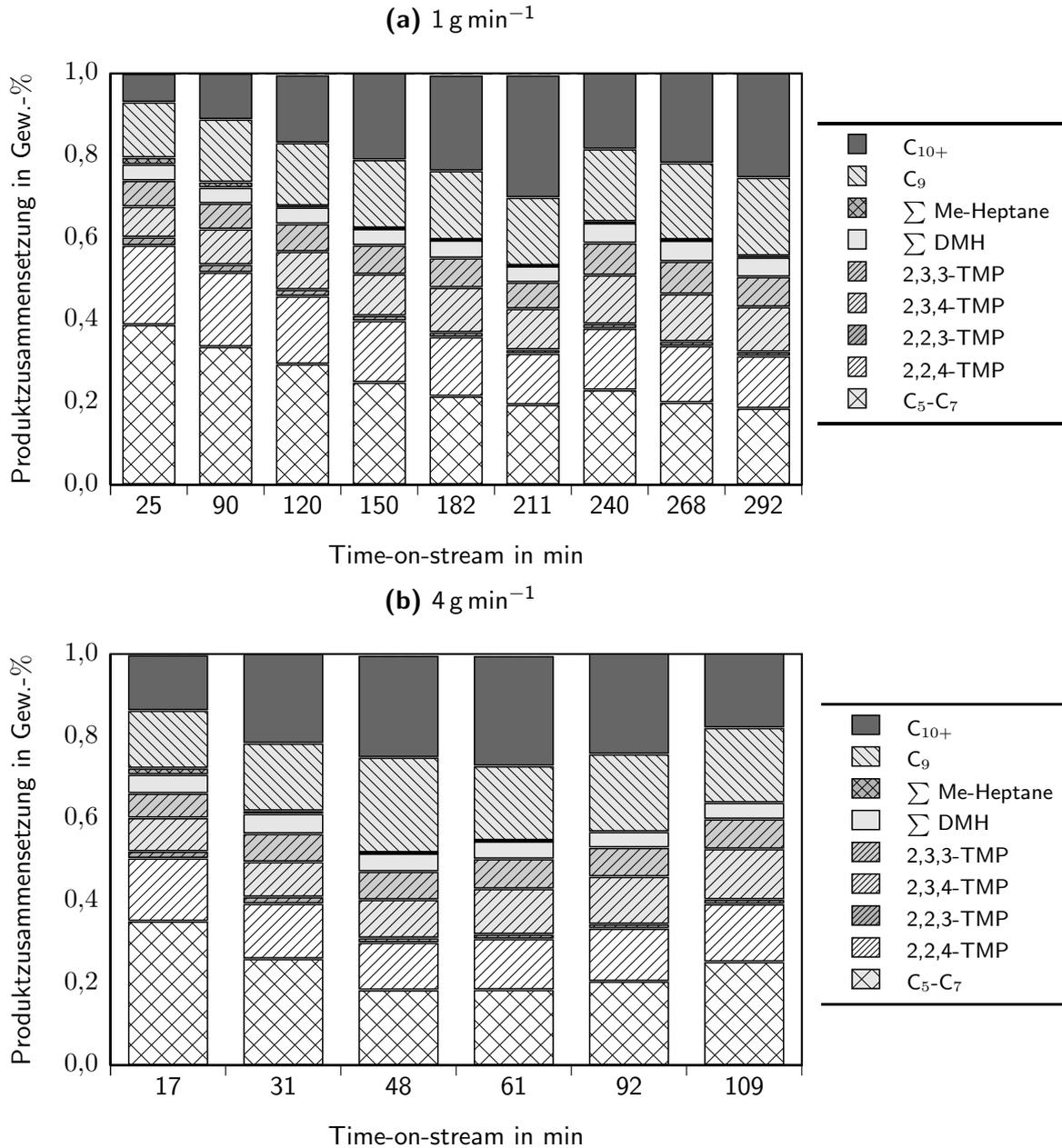


Abbildung 5.38: Produktzusammensetzung gegen die Versuchszeit bei unterschiedlichen Feedmassenströmen (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 23 and 25)

5.3.1.4 Schaumbildung

Durch den Einsatz des Glasreaktors (Abb. 4.2b) konnte bei Experimenten, bei denen ein Feed-Massenstrom von mehr als 1 g min^{-1} gewählt wurde, nach einiger Zeit ($t_{\text{Time-on-Stream}} \approx 20 \text{ min}$) eine Schaumbildung beobachtet werden (Abb. 5.39a). Dieser auch als Biliquid Foam bezeichnete Schaum expandiert bis eine maximale Expansion erreicht ist. Abb. 5.39 zeigt die gemessene Schaumhöhe in Abhängigkeit von der Versuchszeit (Abb. 5.39a) und des geförderten Massenstroms (Abb. 5.39b) bei unterschiedlichen Feedmassenströmen mit und ohne Magnetrührer.

Je höher der Feedmassenstrom, desto größer ist die maximale Schaumbildungsgeschwindigkeit und maximale Schaumhöhe. Allerdings ist das Schaumverhalten unabhängig von der verwendeten

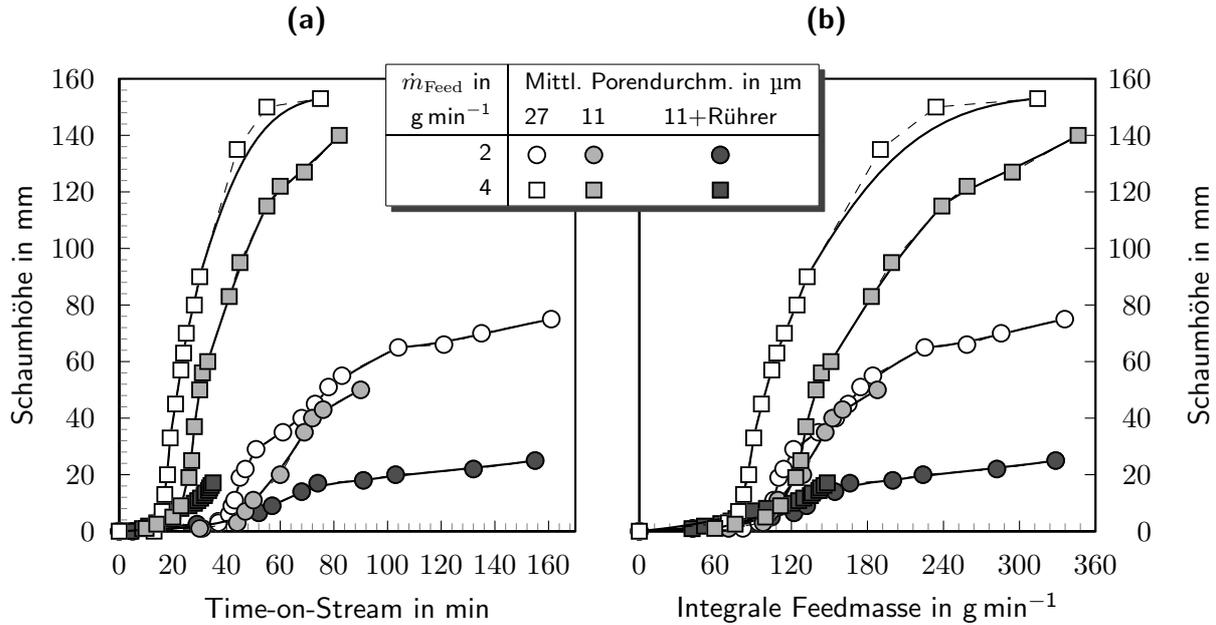


Abbildung 5.39: Schaumentwicklung und Schaumwachstum für unterschiedliche Fritten (Porendurchmesser) und Feedmassenströme im gerührten und ungerührten System in Abhängigkeit der Versuchszeit und der geförderten, integralen Eduktmasse (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 18, 24, 25, 26, 28 und 29)

Fritte (Porendurchmesser). Das Schaumwachstum beginnt bei ungefähr 100 g geförderter Feedmasse. Der Einsatz des Rührers führt zu deutlich geringeren Schaumwachstumsgeschwindigkeiten und maximalen Schaumhöhen, was auf die schaumzerstörende Wirkung infolge der Scherung durch den Rührer zurückzuführen ist. Die wichtigsten ermittelten Parameter sind in Tab. 5.14 zusammengefasst. Dabei ist $\left. \frac{\Delta h_{\text{Schaum}}}{\Delta t} \right|_{\text{max}}$ die maximale Schaumwachstumsgeschwindigkeit, $h_{\text{Schaum,max}}$ die maximale Schaumhöhe, $m_{\text{Feed}}|_{\text{Schaum,start}}$ die geförderte Feedmasse, bei der der Schaumanstieg beobachtet werden kann und $\varphi_{\text{org,max}}$ der maximale organische Anteil des Schaums.

Tabelle 5.14: Schaumcharakteristika für unterschiedliche Porendurchmesser der Fritte und Feedmassenströme

Symbol (Abb. 5.39)	\dot{m}_{Feed} in g min^{-1}	\bar{d}_{Pore} in μm	$n_{\text{Rührer}}$ in s^{-1}	$m_{\text{Feed}} _{\text{Schaum,start}}$ in g	$\left. \frac{\Delta h_{\text{Schaum}}}{\Delta t} \right _{\text{max}}$ in mm min^{-1}	$h_{\text{Schaum,max}}$ in mm	$\varphi_{\text{org,max}}$
■	4	11	-	100	9,30	180	0,80
□	4	27	-	70	10,50	175	0,81
●	2	11	-	100	1,70	50	0,59
○	2	27	-	100	2,50	60	0,68
■	4	11	5	72,50	2,00	n. B.	0,41
●	2	11	5	76	0,70	30	0,33

Während zu Beginn der Versuche kleine Tropfen an der Schaumkrone (oberste Schaumschicht) zügig platzen, kommt es bei fortschreitender Versuchszeit zu einer Bildung von größeren Tropfen an der Oberfläche bzw. der obersten Schaumschicht, die erst nach einiger Zeit aufplatzen und die

organischen Reaktions-Produkte in die oberhalb liegende einheitliche organische Phase entlassen.

Beim Platzen der Lamellen der obersten Schaumschicht kommt es zu einer starken Beschleunigung der organischen Produkte durch die in der Lamelle herrschende Kapillarkraft (Gl. (2.11)), die einen Überdruck zur organischen Phase darstellt. Es bilden sich dabei kappenförmige Druckwellen aus, deren Energie durch das umliegende Fluid nach wenigen Sekunden dissipiert wird. Die starke lokale Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit ist aufgrund der Dichteunterschiede zwischen den erzeugten Produkten in der Lamelle ($\rho_{\text{Produkte}} \approx 700 \text{ kg m}^{-3}$) und dem Feedstrom ($\rho_{\text{Edukte}} \approx 550 \text{ kg m}^{-3}$) gut zu beobachten.

Das Tropfenplatzen kann auf folgenden Mechanismus zurückgeführt werden: Die Gravitation führt zum Abfließen der kontinuierlichen (intermittierenden) IL zwischen den organischen Tropfen. Durch das Abfließen destabilisieren sich die Lamellen, bis eine kritische Lamellen-Filmdicke unterschritten wird und es zum Riss der Lamelle kommt. Durch das Destabilisieren oberliegender Lamellen werden Tropfen in den unteren Schaumschichten hingegen durch den Zulauf von kontinuierlicher Phase stabilisiert [223]. Es konnte festgestellt werden, dass eine Temperaturerniedrigung des Schaumgebildes selbiges stabilisierte, was auf die Erhöhung der IL-Viskosität und der damit verbundenen Verringerung der IL-Fließfähigkeit zurückzuführen ist.

Generell handelt es sich bei einem gas/flüssig bzw. flüssig/flüssig Schaum um von Flüssigkeitsfilmen getrennte Gasblasen bzw. Tropfen. Ein durch Kapillarkräfte bedingtes Kräftegleichgewicht führt dazu, dass sich am sogenannten Plateaukanal jeweils drei Flüssigkeitslamellen im Winkel von 120° ausbilden [224]. Die Plateaukanäle stellen die Verbindung zwischen den Schaumlamellen dar und ermöglichen einen Flüssigkeitsaustausch innerhalb des Schaums. Die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen, die die Oberflächenspannung herabsetzen, ermöglicht den Gasblasen sowohl Flexibilität als auch Stabilität und begünstigt dadurch die Schaumbildung [223]. Nach *Fehn* [224] können sich bilinguide Schäume, die bei mikroskopischer Betrachtung polyedrischen Strukturen darstellen, durch Hinzufügen einer Tensidkomponente zu sowohl der kontinuierlichen als auch der dispersen Phase bilden.

Für eine Schaumbildung ist somit das Herabsetzen der Grenzflächenspannung und die Zugabe bzw. Erzeugung von oberflächenaktiven Tensiden notwendig. Die während der Reaktion gebildeten und sich akkumulierenden ASO bzw. Conjoint Polymers stellen solche Tenside dar, da sie als oberflächenaktiv gelten [31] und deshalb für das Herabsetzen der Grenzflächenspannung verantwortlich sind. Dass Conjoint Polymers bei der Alkylierung in ILs gebildet werden und eine Entfernung aus der IL nötig ist, zeigt u.a. das Patent von *Timken und Elomari* [124].

Die Grenzflächenspannung ist mit ungefähr 7 bis 10 mN m (vgl. Kapitel 5.1.4) im untersuchten System im Grundzustand schon sehr gering, so dass durch die vermehrte Bildung der ASO die Grenzflächenspannung kontinuierlich herabgesetzt wird. Weder die Menge der gebildeten ASO / Conjoint Polymers noch die Grenzflächenspannung der ILs nach den Experimenten konnten zuverlässig bestimmt werden. Die Messungen der Grenzflächenspannungen nach den Versuchen lieferten keine eindeutigen Trends, was auf unterschiedliche Lagerzeiten nach den einzelnen Versuch zurückzuführen ist. Nach Versuch treten in der IL vermehrt Zersetzungsreaktionen auf, die eine Charakterisierung des Versuchszustandes nach der Reaktion ausschließen. Allerdings scheinen die ASOs / Conjoint Polymers eine entscheidende Rolle bei der Isobutan-Alkylierung in ILs zu spielen, was weitere Untersuchungen und Analyse dieser Verbindungen notwendig macht.

Das Schaumverhalten von Gas/Flüssigschäumen kann nach *Senger und Wozny* [223] derzeit we-

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

der analytisch noch thermodynamisch auf Basis von Stoffdaten exakt beschrieben werden, was auf biliquide Schäume nach *Fehn* [224] ebenfalls zutrifft.

Zur Unterbindung der Schaumbildung kommen verschiedene Möglichkeiten in Frage:

- Entschäumer,
- Unterdrückung der Conjoint Polymer-Bildung und
- mechanische Zerstörung

Eine mechanische Zerstörung stellt die einfachste zu realisierende Methode im vorliegenden System dar, weshalb ein Magnetrührer am Reaktor installiert wurde.

5.3.1.5 Einfluss eines Magnetrührers

Zur besseren Durchmischung und zur Unterbindung der Schaumbildung wurde ein Magnetrührer an den Reaktor angebaut, der einen Rührfisch im Reaktor mit einer vorgegebenen mittleren Rührerdrehzahl von $\text{ca. } 5 \text{ s}^{-1}$ dreht.

Abb. 5.40 zeigt dabei den Umsatzverlauf gegen die Versuchszeit. Abb. 5.40a zeigt die Umsatzdarstellung, während Abb. 5.40b die Auftragung nach *Levenspiel* [181] zur Bestimmung der Deaktivierungskonstante k_d darstellt.

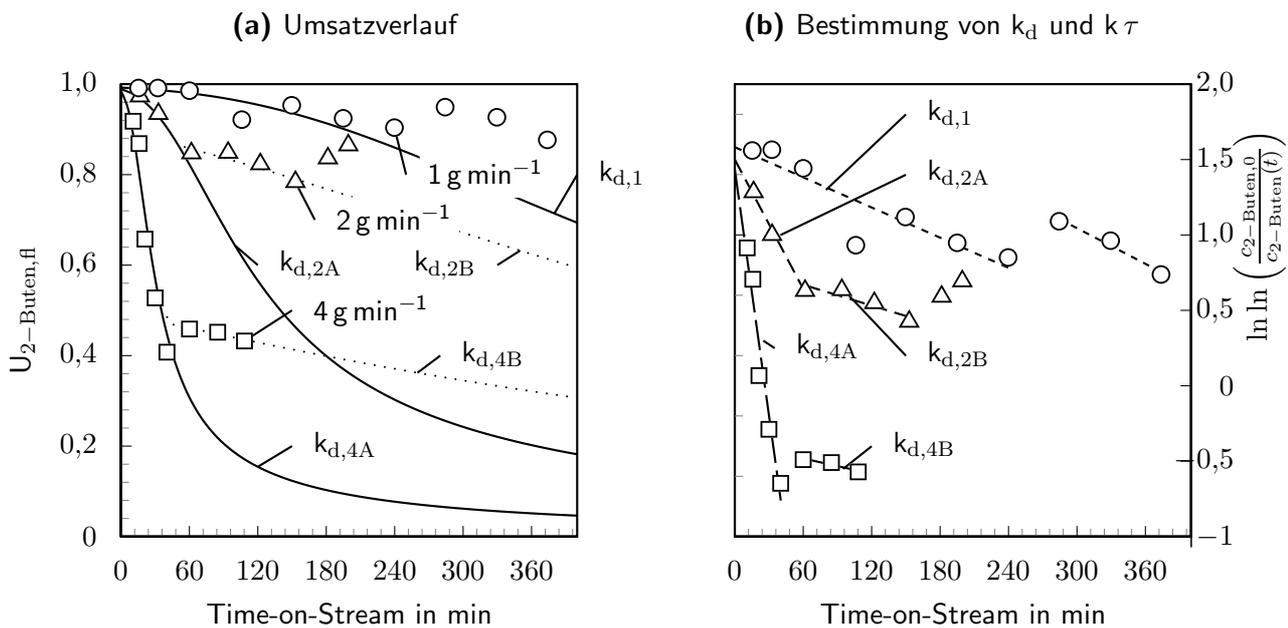


Abbildung 5.40: 2-Butenumsatz gegen die Versuchszeit bei Verwendung eines Magnetrührers mit einer Drehzahl $n \approx 5 \text{ s}^{-1}$; Kurven nach Gl. (5.53) (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 18, 20 und 26)

Dabei zeigt sich, dass der Umsatzverlauf mit Rührer bei steigendem Feedmassenstrom demselben Trend entspricht wie ohne Rührer (vgl. Abb. 5.35a). Allerdings ist die Deaktivierungsrate zu Beginn mit Rührer größer. Außerdem kommt es im Laufe der Reaktion zu einer Veränderung der Deaktivierungskonstante, was anhand Abb. 5.40b durch die unterschiedlichen Steigungen bei 2 and 4 g min^{-1} sichtbar wird. So schwächt sich die Deaktivierung deutlich ab. Die Deaktivierung mit Rührer muss

somit in 2 Bereiche eingeteilt werden. Grund für dieses Verhalten könnte die schaumzerstörende Wirkung des Rührers sein, der zu einer Intensivierung des Stofftransportes führt, während ohne Rührer bei „etabliertem“ Schaum nur ein geringer Stoffaustausch stattfinden kann.

Vergleicht man die Aktivitätsniveaus und die Deaktivierungskonstanten bei unterschiedlichen Feedmassenströmen (Abb. 5.41), lässt sich ein ähnlicher Trend für beide Kennzahlen sowohl mit als auch ohne Rührer (Abb. 5.36) im System feststellen. Die (Anfangs-)Deaktivierungsrate steigt ebenfalls mit steigendem Massenstrom an. Die Reaktivitätsgrundniveaus verhalten sich ähnlich, jedoch mit einer geringeren Abschwächung.

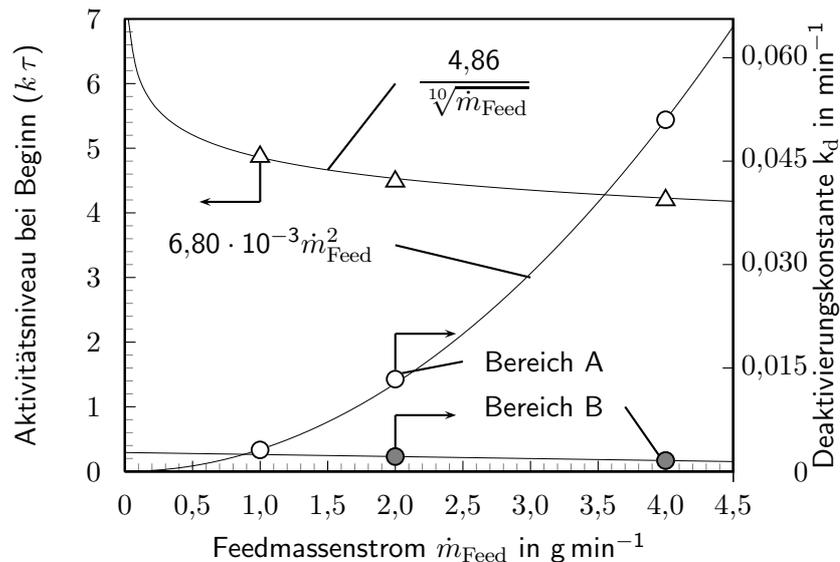


Abbildung 5.41: Charakteristische Aktivitätsniveaus und Deaktivierungskonstante bei unterschiedlichen Feedmassenströmen bei Verwendung eines Magnetrührers mit einer Drehzahl $n \approx 5 \text{ s}^{-1}$ (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 18, 20 und 26)

Es kann somit festgehalten werden, dass in einem System mit Rührer zu Beginn höhere Deaktivierungsraten vorliegen, es infolge der Schaumzerstörung bzw. der Unterbindung der Schaumbildung allerdings zu einer deutlichen Abschwächung der Deaktivierung kommt, die unterhalb der Deaktivierung des Systems ohne Rührer liegt (vgl. auch Kapitel 5.3.3).

5.3.1.6 Einfluss des Porendurchmessers

Zur Untersuchung des Einflusses des Porendurchmessers der Fritte werden die Alkylierungs-Ergebnisse von Fritten mit $27 \mu\text{m}$ und $11 \mu\text{m}$ Porendurchmesser vergleichend gegenübergestellt. Die Umsatzverläufe für 2 und 4 g min^{-1} sind in Abb. 5.42 dargestellt. Gegenüber den Versuchen mit einem Porendurchmesser von $11 \mu\text{m}$ liegen die Umsätze für beide Fördergeschwindigkeiten ca. 5% höher. Die Deaktivierungskonstante ist bei 11 and $27 \mu\text{m}$ für beide Fördergeschwindigkeiten vergleichbar.

Die Veränderung der Zusammensetzung des erzeugten Alkylats über die Versuchszeit ist in Abb. 5.43a für 2 g min^{-1} und in Abb. 5.43b für 4 g min^{-1} dargestellt. Bei 2 g min^{-1} ist das Alkylat von Beginn an qualitativ hochwertig, was an der hohen Menge an TMP ($>35 \text{ Gew.-%}$) erkennbar ist. Dieser Anteil bleibt auch während der Versuchszeit weitgehend unverändert. Bei einer Fördergeschwindigkeit von 4 g min^{-1} ist die Alkylatqualität deutlich schlechter, was insbesondere anhand des hohen Heavy-End

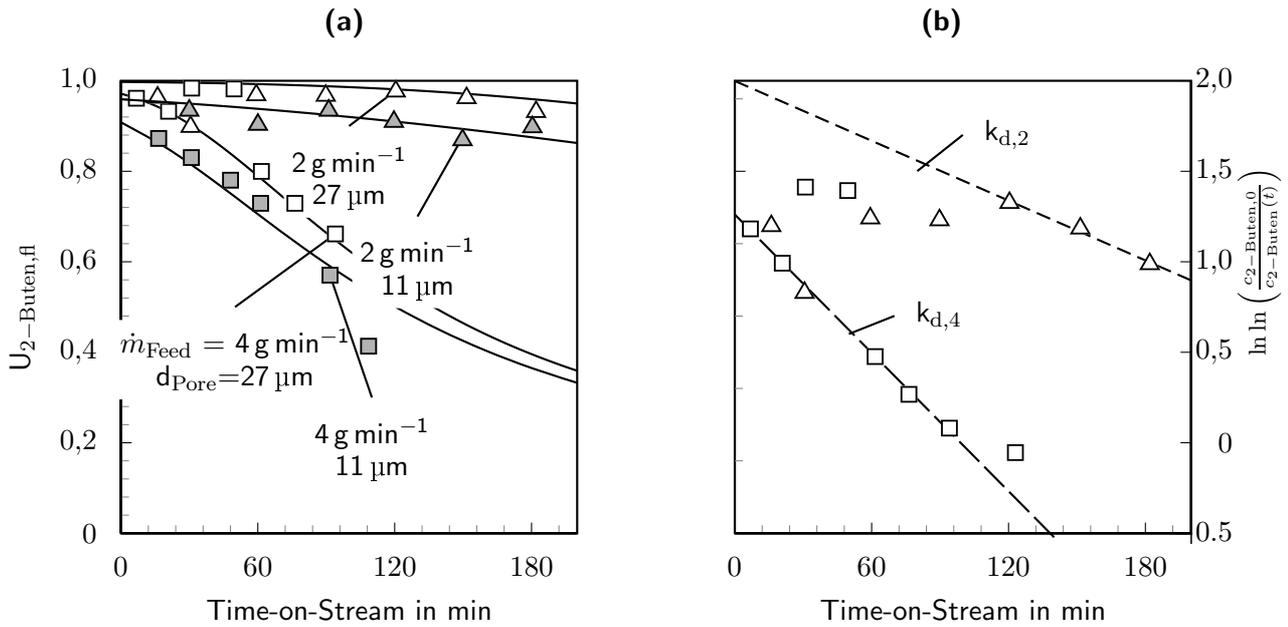


Abbildung 5.42: 2-Butenumsatz gegen die Versuchszeit bei unterschiedlichen Förderraten unter Verwendung von Fritten mit unterschiedlichem Porendurchmesser (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 28 and 29)

Anteils erkennbar ist. Es kommt über die Versuchszeit allerdings auch zu deutlich größeren Schwankungen zwischen den Proben als bei einer Förderrate von 2 g min^{-1} .

Der Porendurchmesser der verwendeten Glasfritten hat somit, zumindest für den untersuchten Bereich der Feed-Förderrate, nur einen geringen Einfluss auf den Umsatz und das Deaktivierungsverhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die erzeugten Tropfendurchmesser in beiden Systemen bei geringen Förderraten (2 g min^{-1}) in der gleichen Größenordnung liegen müssen. Die deutlich schlechteren Alkylierungsergebnisse bei 4 g min^{-1} und einem Porendurchmesser von $27 \mu\text{m}$ zeigen jedoch auch, dass im reaktiven System die Zunahme des Tropfendurchmessers durch eine Förderraterhöhung (vgl. Abb. 5.27) bei Fritten der Klasse 3 (größere Porendurchmesser ($27 \mu\text{m}$)) deutlich stärker ausgebildet sein muss als bei Fritten der Klasse 4 ($11 \mu\text{m}$).

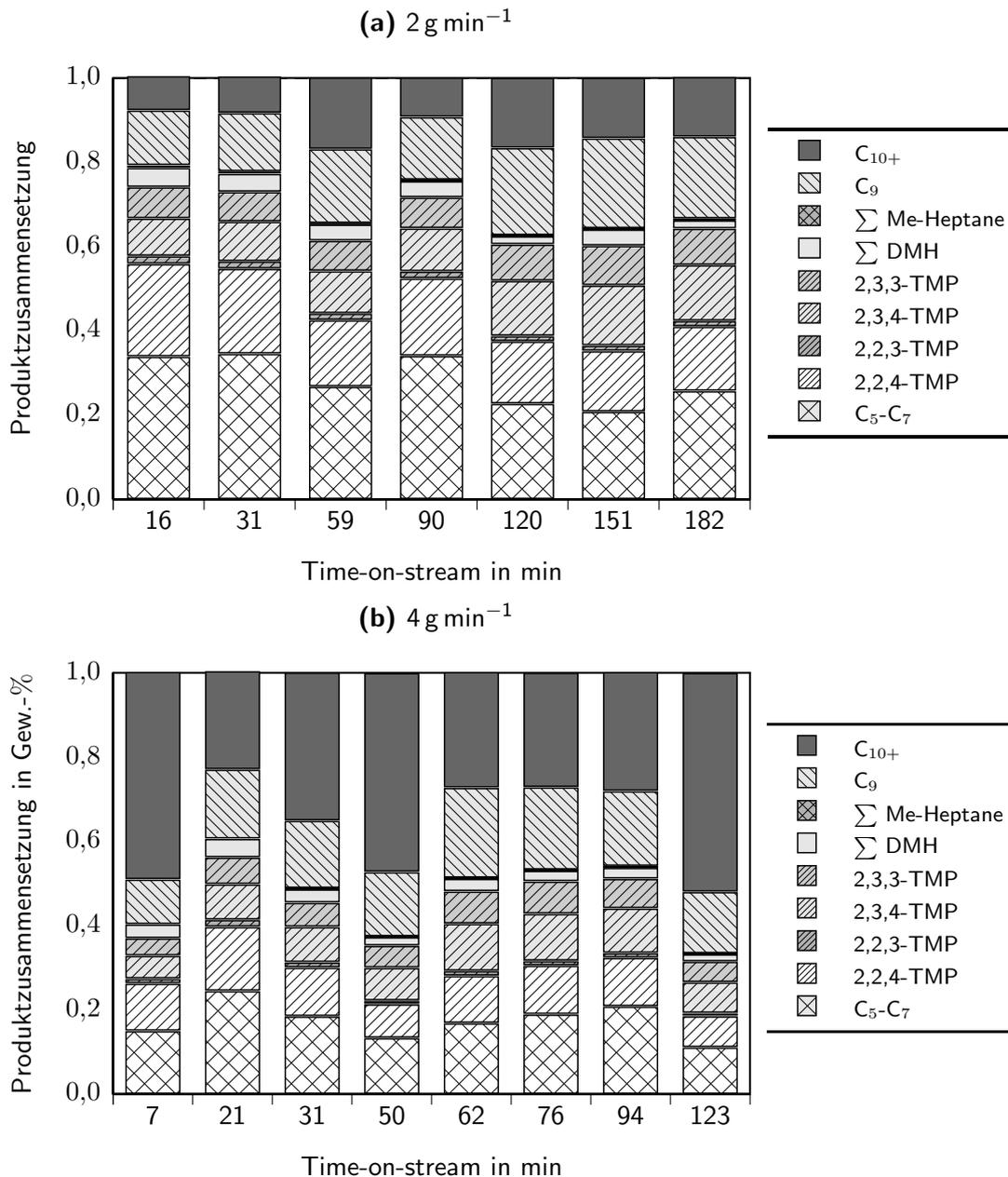


Abbildung 5.43: Produktzusammensetzung bei unterschiedlichen Förderraten und einer Fritte mit einem Porendurchmesser von 27 μm (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 28 and 29)

5.3.1.7 Einfluss der Art der Additivzugabe

Da bei nur einmaliger Additivzugabe eine unterschiedlich stark ausgeprägte Deaktivierung in Abhängigkeit der Förderrate beobachtet werden konnte, wurde das Umsatzverhalten auch bei einer kontinuierlichen Zugabe untersucht. Die Beimischung eines Additivs als Blend-Komponente der Isobutan- und Olefin-Feeds zur Aufrechterhaltung des Aktivitäts- bzw. Umsatzniveaus ist in einem industriellen Maßstab deutlich sinnvoller als eine pulsartige Zugabe. Es wurden zwei unterschiedliche Additivkonzentrationen in der Feed-Mischung untersucht. Zum einen die Additivmenge, die einer einmaligen Aktivierung entspricht ($V_{\text{Additiv}}=4 \text{ mL} \hat{=} x_{\text{Additiv}} = 0,50 \text{ mol-}\%$) und 1,50 mL, was einem molaren

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Anteil von 0,18 mol-% entspricht.

Die Ergebnisse sind in Abb. 5.44 dargestellt. Im Gegensatz zu einer einmaligen Zugabe, bei der in jedem Versuch eine Deaktivierung beobachtet wurde, steigt der Umsatz bei einer kontinuierlichen Zugabe im Feedstrom deutlich an (Abb. 5.44). Bei einem Anteil von 0,50 mol-% liegt der Umsatz nach 20 min schon bei 74 % und erreicht nach 60 min 95 %. Für die geringere Konzentration von 0,18 mol-% zeigt sich ein ungewöhnliches Bild, da der Umsatz nach 20 min schon bei 89 % liegt und bei 60 min ein Niveau von 96 % erreicht hat und damit das Umsatzniveau der niedrigeren Additivmenge höher liegt als bei der hohen *tert*-Butylchlorid-Konzentration. Das erhöhte Startniveau kann auf Verunreinigungen im Katalysator und von *tert*-Butylchlorid-Rückständen vorheriger Experimente zurückgeführt werden.

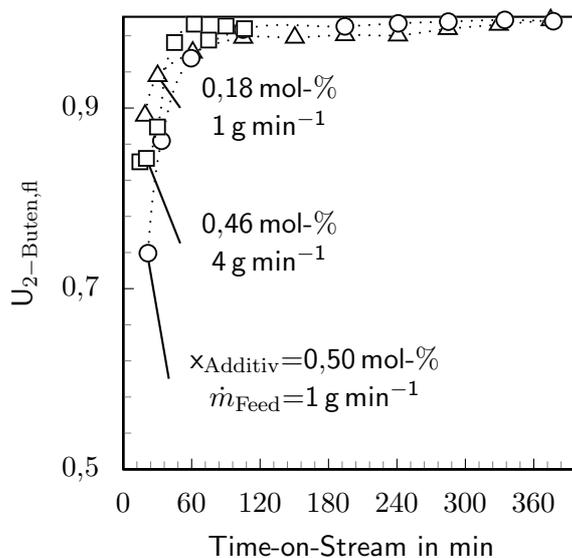


Abbildung 5.44: Umsatzverhalten gegen die Versuchszeit bei kontinuierlicher Additivzugabe im Feedstrom mit einer Förderrate von 1 g min⁻¹ und 4 g min⁻¹ (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 21, 22 und 30)

Unter der Voraussetzung einer vernachlässigbaren Deaktivierung, die bei einer Förderrate von 1 g min⁻¹ gegeben ist, kommt es infolge der kontinuierlichen Additivförderung zu einer dauerhaften Erzeugung von aktiven Zentren der *tert*-Butylkationen und dadurch zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und somit des Umsatzes. Selbst bei einer Förderrate von 4 g min⁻¹ und einer Additivkonzentration von 0,50 mol-% im Feed kommt es trotz nachgewiesener schneller Deaktivierung zu einem Anwachsen des Umsatzes. Hierbei reicht die gewählte Additivmenge aus um die Deaktivierung zu kompensieren.

Die Produktzusammensetzung bei einer Förderrate von 1 g min⁻¹ bleibt für beide Additivmengen während der Versuchszeit annähernd konstant, was in Abb. 5.45a für 0,18 mol-% und in Abb. 5.45b für 0,50 mol-% dargestellt ist.

Für eine Förderrate von 4 g min⁻¹ kommt es zu einer Verschiebung der Produktzusammensetzung über die Versuchszeit (Abb. 5.46). Zunächst überwiegen die Heavy-Ends mit mehr als 40 Gew.-%. Mit zunehmender Versuchszeit geht dieser Anteil kontinuierlich zurück und die Light-End Fraktion dominiert. Der TMP-Anteil bleibt mit ungefähr 30 Gew.-% konstant.

Die Verschiebung der Produktzusammensetzung kann anhand der kontinuierlichen Erhöhung der

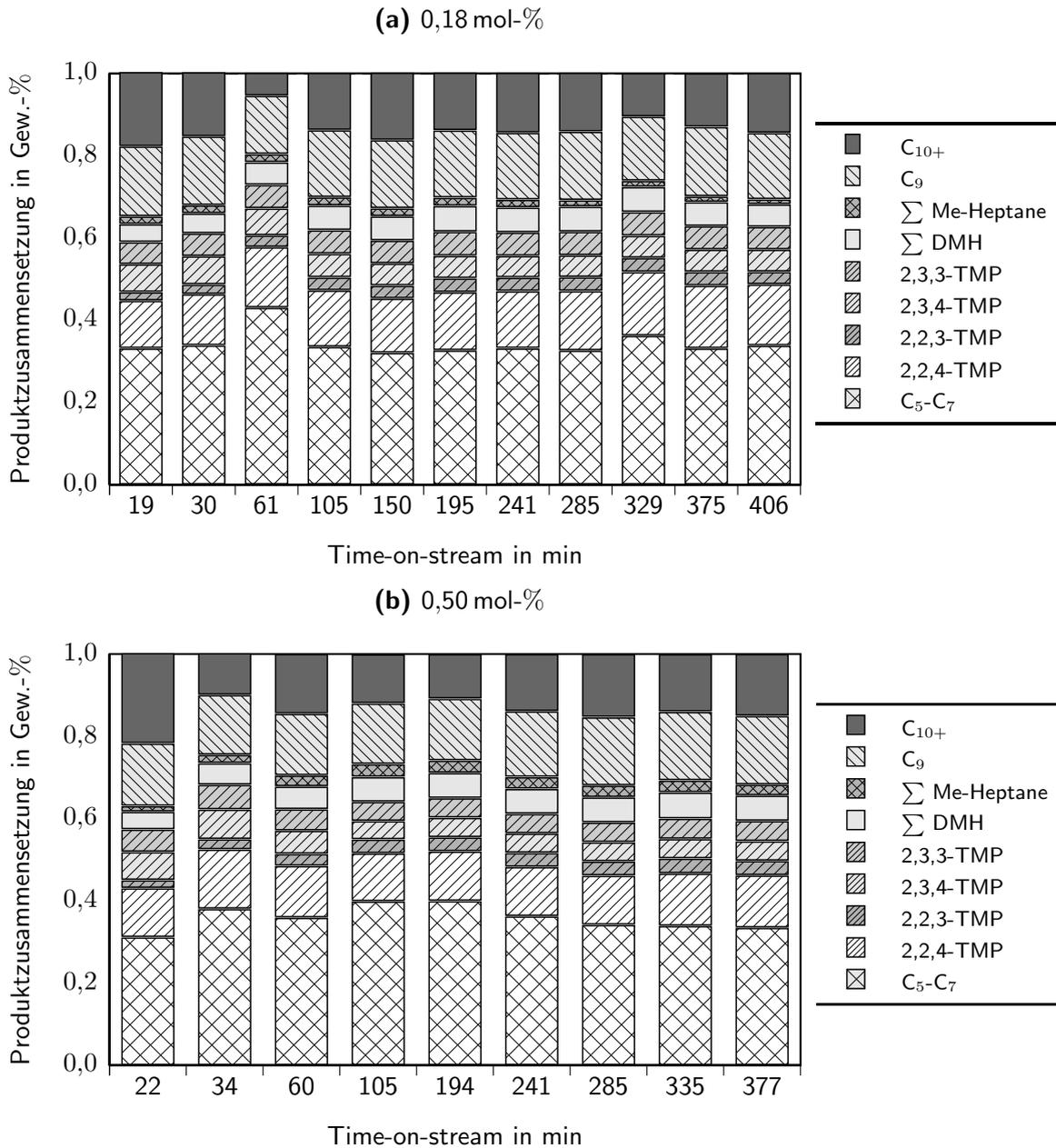


Abbildung 5.45: Produktzusammensetzung bei unterschiedlichen Additivmengen im Feedstrom, einem Porendurchmesser von $11\ \mu\text{m}$ und einer Förderrate von $1\ \text{g}\ \text{min}^{-1}$ (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 21 and 22)

tert-Butylkation und der damit verbundenen Veränderung des Reaktionsmechanismus von einem Brønsted-Säure Mechanismus hin zu einem *tert*-Butylkation-Mechanismus erklärt werden. Die hohen Light-Ends Anteile sind hierfür ein Beleg, da sie Crack- und Folgeprodukte der C_8 -Carbokationen darstellen. Auch die hohen Anteile von Isopentan deuten auf vermehrte Crackreaktionen hin.

Bei einer kontinuierlichen Zugabe findet somit eine umgekehrte Verschiebung des Mechanismus im Vergleich zur einmaligen Zugabe statt (vgl. Kapitel 5.3.1.3; Abb. 5.37)

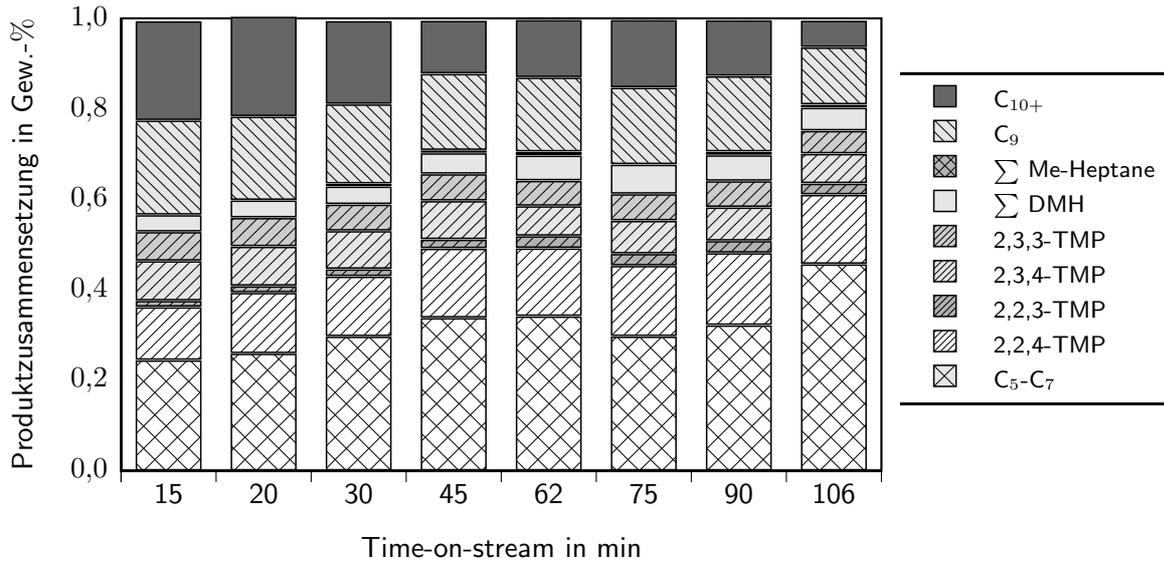


Abbildung 5.46: Produktzusammensetzung bei einem Porendurchmesser von 11 μm und einer Förderderrate von 4 g min^{-1} (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 30)

5.3.1.8 Vergleich der Alkylate bei einmaliger und kontinuierlicher Zugabe

Zum Vergleich der Alkylate können die integralen (mittleren) Zusammensetzungen im Produktbehälter verwendet werden. Tab.5.15 zeigt die Zusammensetzung der Alkylate für unterschiedliche Porendurchmesser, Rührerdrehzahlen, Fördergeschwindigkeiten und Zugabearten.

Tabelle 5.15: Zusammensetzung des Alkylats bei unterschiedlichen Fördergeschwindigkeiten ($V_{\text{tBuCl}}=4 \text{ mL}$; $V_{\text{IL}}=10 \text{ mL}$; $x_{\text{AlCl}_3}=0.64$)

Zugabeart	einmalig						kontinuierlich					
	-			5			-			-		
Rührerdrehzahl in s^{-1}				5								
d_{Pore} in μm	11			11			27			11		
\dot{m}_{Feed} in g min^{-1}	1	2	4	1	2	4	2	4		1	1	4
$\text{C}_5\text{-C}_7$	19	18	23	30	27	23	27	17		34	33	32
Isopentan	4	5	8	10	11	8	10	5		14	14	13
2,3-DM-Butan	7	8	6	10	8	4	9	6		8	7	8
$\Sigma \text{ TMP}$	32	29	30	34	33	24	38	26		29	26	32
2,2,4-TMP	13	11	13	16	15	8	17	10		15	13	16
2,2,3-TMP	1	1	1	2	2	1	2	1		3	3	3
2,3,4-TMP	11	11	9	10	9	8	12	9		5	5	7
2,3,3-TMP	7	7	7	6	6	6	8	6		6	5	6
$\Sigma \text{ DMH}$	5	4	4	4	4	4	3	3		5	6	6
Me-Heptane	0	0	0	1	1	4	0	0		1	2	1
C_9	19	18	16	17	19	26	18	17		16	17	18
C_{9+}	25	30	26	15	17	21	13	38		15	16	12
RON	92	92	91	93	90	88	94	91		92	90	92
RVP	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	0

Die Variation des Feedmassenstroms bei einer Fritte mit Porendurchmesser von 11 μm und einmaliger Additivzugabe hat nur geringe Auswirkungen auf die Alkylatqualität, lediglich bei 4 g min^{-1}

erhöht sich der Isopentan-Anteil leicht von 18 auf 23 Gew.-% auf Kosten des Heavy-End-Anteils.

Die Verwendung eines Magnetrührers hat bei niedrigen Förderraten eine vermehrte Bildung von Light-Ends zur Folge (ohne Rührer 20 Gew.-%; mit Rührer 30 Gew.-%). Im Gegenzug ist die Menge an gebildeten Heavy-Ends bei Verwendung eines Rührers geringer als ohne Rührer. Die TMP-Menge ist für beide Systeme ungefähr gleich. Die höheren Anteile an Low-Ends mit Rührer können mit vermehrten Crack-Reaktionen erklärt werden.

Das hochwertigste Alkylat bei einmaliger Zugabe konnte mit einem Porendurchmesser der Fritte von 27 μm und einer Förderrate von 2 g min^{-1} erzeugt werden. Das Alkylat bei einer Förderrate von 4 g min^{-1} ist dagegen deutlich schlechter. Im Vergleich zu einem Porendurchmesser der Fritte von 11 cm fällt der höhere Anteil an Isopentan (ca. 10 Gew.-% im Vergleich zu 5 Gew.-%) und der höhere Anteil von 2,2,4-TMP im Alkylat auf.

Bei einer kontinuierlichen Zugabe erhöht sich der Light-End-Anteil (u.a. Isopentan mit 14 Gew.-%) deutlich. Im Gegensatz dazu liegen die Heavy-Ends bei kontinuierlicher Zugabe deutlich niedriger bei 12 bis 15 Gew.-%. Der TMP-Anteil liegt bei allen Versuchen auf einem Niveau von 25 bis 35 Gew.-%, was für industrielle Maßstäbe (noch) zu gering ist. Durch eine Erhöhung des Isobutan-Anteils in der Grenzschicht z.B. durch Erhöhung des I/O-Verhältnisses oder durch Optimierung der Löslichkeit in Form einer IL-Anpassung können TMP-Anteile von über 60 Gew.-% erreicht werden, was von *Schilder et al.* [221] für das vorliegende Katalysatorsystem gezeigt werden konnte.

5.3.2 SILP-Experimente

Im Rahmen der Arbeit wurden auch Supported Ionic Liquid Phase Experimente (SILP) in Flüssig- und Gasphase durchgeführt. Beim SILP-Konzept handelt es sich um mit Ionischen Flüssigkeiten geträgerte poröse Feststoffe wie Silicagel, die die Vorteile der homogenen Katalyse, namentlich die hohen Selektivitäten und Umsätze, mit den Vorteilen der heterogenen Katalyse (leichte Handhabung, einfache Produktabtrennung) verbinden [225, 226]. Erfolgreiche Anwendung findet das SILP-Konzept z.B. bei der Wasser-Gas-Shift Reaktion [227] und der Cumen-Alkylierung [228]. Auch im industriellen Maßstab findet die SILP-Technologie Beachtung z.B. bei der oxidativen Homokopplung von Alkinen [229].

5.3.2.1 Gasphase

Die Versuche zur Gasphasenalkylierung mit SILP wurden vom 06.02.2011 bis zum 20.02.2011 am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik in Erlangen mit Unterstützung von *Dr.-Ing. Marco Haumann* und *Dr.-Ing. Sebastian Willmes* durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Flüssigphasen-Experimenten wurden die Gasphasen-Experimente mit 1-Buten und nicht mit 2-Buten durchgeführt. Um die Löslichkeit langkettiger Produkte zu minimieren, wurde $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ als Basis-IL auf calciniertes Silical-Gel 100 aufgebracht. Eine genaue Synthesevorschrift zur Präparation von sauren Chloroaluminat-SILPs kann bei *Joni* [230] nachgelesen werden. Die Versuche wurden in einem von oben durchströmten Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 2 cm durchgeführt. Im Gegensatz zu den Experimenten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik stand am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik in Erlangen ein GC mit Autosampler zur Verfügung, der eine automatische Probenentnahme aus der Gasphase ermöglichte und der im Vergleich zu den Experimenten in der Flüssigphase lange Versuchszeiten von bis zu 60 h erlaubte.

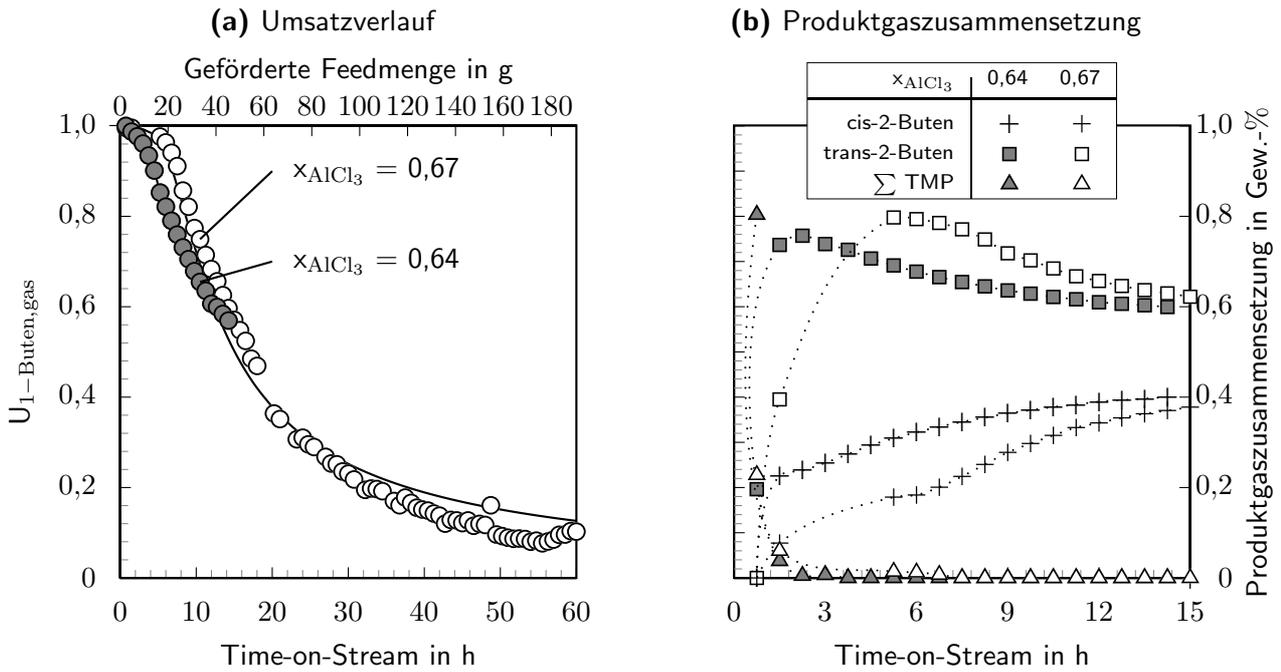


Abbildung 5.47: Umsatz und Produktgaszusammensetzung bei der Gasphasen-SILP-Alkylierung von Isobutan mit 1-Buten (Versuchsbed. siehe Tab. 5.16)

Abb. 5.47 zeigt den Umsatz und die Produktgaszusammensetzung gegen die Versuchszeit bei unterschiedlichem AlCl_3 -Anteil der Ionischen Flüssigkeitsschicht. Die Versuchsbedingungen sind Tab. 5.16 zu entnehmen.

Tabelle 5.16: Versuchsbedingungen der Gas- und Flüssigphasenalkylierung im SILP-System

	Gasphase		Flüssigphase
Ionische Flüssigkeit	[C ₂ mim][AlCl ₄]		[C ₄ mim][AlCl ₄]
x_{AlCl_3}	0,67 / 0,64		0,64
Trägermaterial	Silica 100		Silica 100
C ₄ -Olefin	1-Buten		trans-2-Buten
α	0,1		0,1
P_{Reaktor} in bar	1		7,3
T_{Reaktor} in °C	25		25
I/O	15,6 bis 9,3		13,3
τ_{PFTR} in s	4		177
m_{Kat} in g			5,65
	\dot{V} in mL min ⁻¹	\dot{m} in g min ⁻¹	\dot{m} in g min ⁻¹
N ₂	130	$8,1 \cdot 10^{-2}$	0
i-Butan	20	$5,2 \cdot 10^{-2}$	1,86
Olefin	1,2 bis 2,1	$3,0 \cdot 10^{-3}$ bis $5,3 \cdot 10^{-3}$	0,14

Der 1-Butenumsatz (Abb. 5.47a) fällt in beiden Chloroaluminat-SILPs mit unterschiedlichen AlCl_3 -Anteilen schon nach kurzer Zeit stark ab. Die Deaktivierungsrate k_d ist mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei $x_{\text{AlCl}_3} = 0,67$ und $4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei $x_{\text{AlCl}_3} = 0,64$, in beiden Systemen annähernd gleich hoch, setzt im System mit $x_{\text{AlCl}_3} = 0,67$ allerdings etwas später ein. Der Umsatz fällt bis auf einen anscheinend stationären Endwert von 10 % bei 50 h. Im Produktgas (Abb. 5.47b) können nur in den ersten 4 bis 5 h geringe Mengen an C_{5+} -Produkten beobachtet werden. Das erzeugte Alkylat besteht zwar hauptsächlich aus TMPs, die Alkylierung verschiebt sich nach 4 bis 5 h aber zu einer Isomerisierung von 1-Buten zu cis- und trans-2-Buten. Nach anfänglicher TMP-Produktion scheint sich das Aciditätsniveau zu verschieben und die Buten-Isomerisierung zu begünstigen, was auch in sauren Zeolithkatalysatoren beobachtet wurde [64]. Dies kann auch anhand der später einsetzenden Deaktivierung bei höherem AlCl_3 -Anteil (Abb. 5.47a) gezeigt werden, da dort mehr AlCl_3 respektive HCl zur Aufrechterhaltung des Reaktionszyklus zur Verfügung steht. Allgemein ist der Deaktivierungstrend mit dem der festen Zeolithkatalysatoren vergleichbar (vgl. Abb. 2.6a).

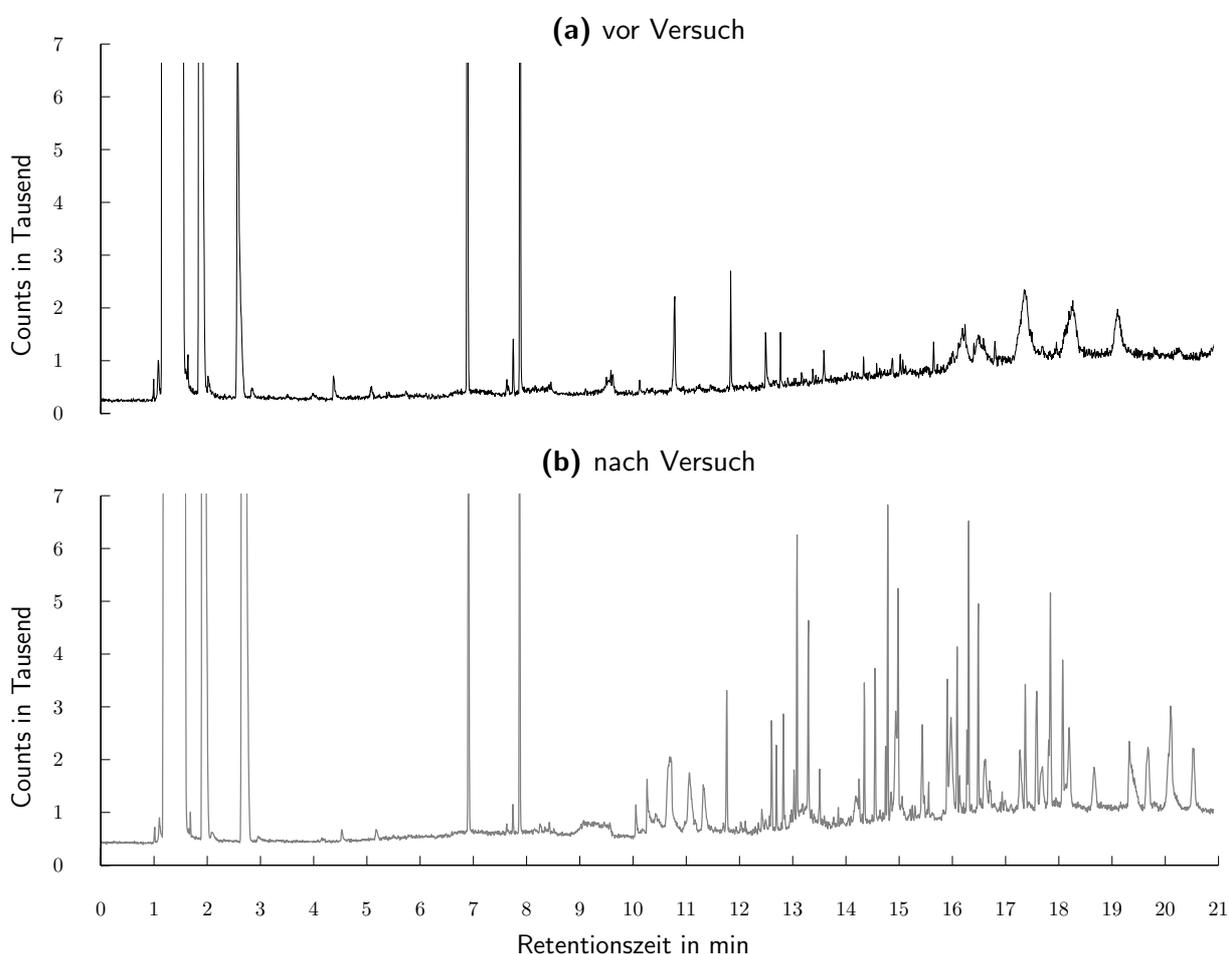


Abbildung 5.48: Headspace-GC Chromatogramm der IL des SILP-Katalysator vor und nach dem Versuch

Zur genaueren Untersuchung der Deaktivierung wurde die IL nach dem Versuch vom Träger gewaschen und mittels Headspace-GC analysiert, was in Abb. 5.48 als Chromatogramm dargestellt ist. Zum Vergleich wurde die IL vor der Reaktion (Abb. 5.48a) ebenfalls vermessen. In der IL nach dem Versuch (Abb. 5.48b) können eine Vielzahl von Verbindungen nachgewiesen werden, die zu Beginn

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

noch nicht in der IL aufzufinden sind (Retentionszeit ab 12 min). Bei den gefunden Verbindungen handelt es sich vornehmlich um C_{12+} Produkte, was anhand der Retentionszeit abgeschätzt werden kann. Diese langkettigen Reaktionsprodukte verbleiben somit in der dünnen, aus wenigen Atomlagen bestehenden IL-Schicht [231] und blockieren anscheinend die aktiven Zentren bzw. setzen die Beweglichkeit des $AlCl_3$ in der IL-Schicht herab. Weiterhin ist denkbar, dass die für die Alkylierung notwendige HCl, die über protische Verunreinigungen erzeugt wird, durch den hohen Gesamtvolumenstrom von 150 mL min^{-1} aus der IL gestrippt wird, was von Meyer *et al.* [113] bei der kontinuierlichen Isomersierung von n-Oktan beobachtet wurde und als ein Grund der Deaktivierung identifiziert werden konnte. Noel *et al.* [232] konnten durch Anlegen eines Vakuums gasförmiges HCl aus $[C_2\text{mim}][AlCl_4]$ entfernen. Sie zeigen damit indirekt, dass zum einen HCl vorhanden ist und zum anderen ausge-tragen werden kann. Berenblyum *et al.* [105] beschreiben den Aktivitätsverlust von Chloroaluminat-Schmelzen ebenfalls mit einem HCl-Austrag sowie einer vermehrten Bildung von Acid Soluble Oil (ASO).

5.3.2.2 Flüssigphase

Zum Vergleich zu den Gasphasen-Experimenten wurde ein SILP-Experiment mit flüssigem Isobutan/2-Buten im Tropfensäulenreaktor durchgeführt. Im Gegensatz zur Gasphase ergeben sich aufgrund der höheren Teilchendichte in der Flüssigphase deutlich höhere Massenströme, dadurch allerdings auch deutlich geringere Gesamtlaufzeiten. Auf einen Verdünnungsstrom wurde gänzlich verzichtet und anstelle des $[C_2\text{mim}]$ -Kations wurde das $[C_4\text{mim}]$ -Kation verwendet, was geringe Auswirkungen auf die Viskosität einer reinen Schmelze hat, im SILP-System jedoch noch nicht untersucht wurde.

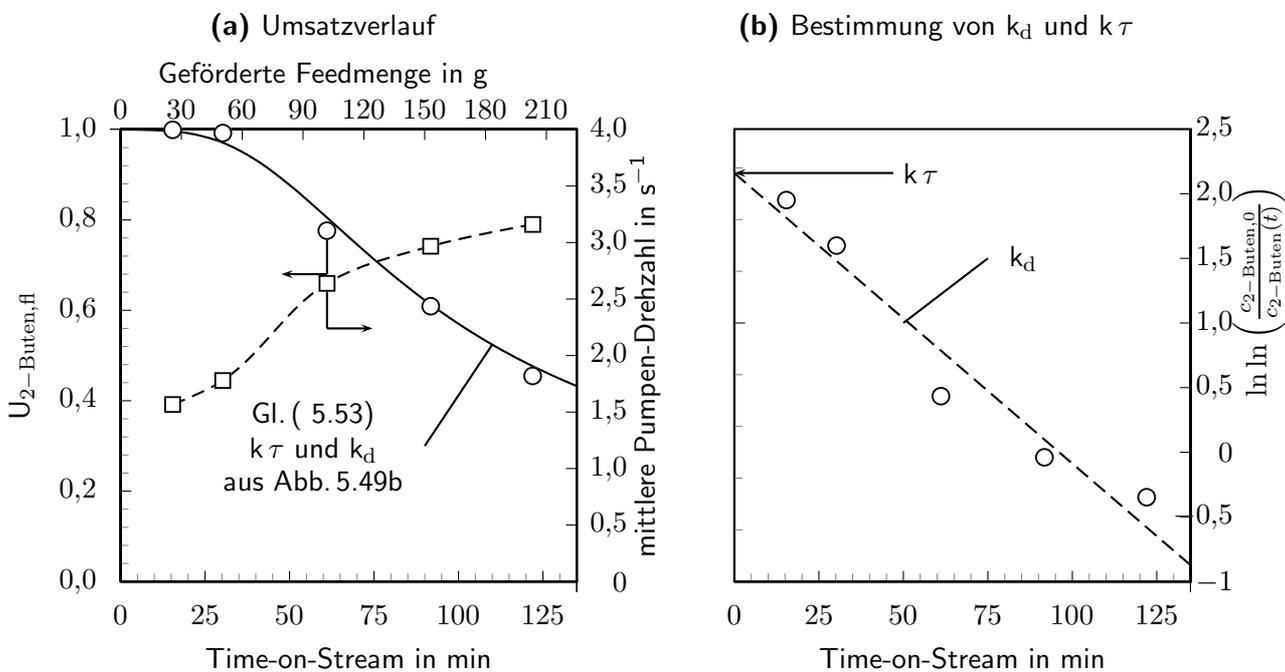


Abbildung 5.49: 2-Butenumsatz und Pumpen-Drehzahl gegen die Versuchszeit sowie Bestimmung der Deaktivierungsparameter nach *Levenspiel* (Versuchsbedingungen siehe Tab. 5.16)

Abb. 5.49 zeigt den Umsatzverlauf der Flüssigphasen-Isobutan/2-Buten-Alkylierung mit einem

SILP-Katalysator. Die Versuchsparameter sind Tab. 5.16 zu entnehmen. Der 2-Buten Umsatz (Abb. 5.49a) bleibt bis zu einer Stunde auf hohem Niveau und sinkt dann auf 40 % nach 2 h ab. Der Umsatzverlauf kann mit Gl. (5.53) sehr gut wiedergegeben werden. Zum Vergleich mit dem Gasphasen-Experiment (vgl. Abb. 5.47a) wurde die geförderte Feedmenge als sekundäre x-Achse dargestellt. So sinkt der Umsatz bezogen auf die Versuchszeit zwar schneller, die integral geförderte Feedmenge und somit auch die erzeugte Alkylatmenge ist im Flüssigphasenexperiment jedoch deutlich größer. In der Gasphase läuft die Deaktivierung bezogen auf die erzeugte Alkylatmenge demnach deutlich schneller ab. Das erzeugte Alkylat ist mit einem Anteil von 30 Gew.-% TMP während der gesamten Versuchszeit qualitativ gut. Der Anteil der C₅- bis C₇-Verbindungen ist im Vergleich zu den homogenen IL-Katalysatoren mit ungefähr 20 Gew.-% gering. Auffällig ist der hohe Anteil an Heavy-Ends (C₉ und C₁₀₊), der mit insgesamt über 40 bis 60 Gew.-% das Alkylat dominiert. Der Heavy-End-Anteil nimmt während der Versuchszeit leicht zu, während die Light-Ends abnehmen. Das Auftreten und Ansteigen von Methylheptanen deutet auf eine Isomerisierung des 2-Butens zum 1-Buten und zu einer Veränderung des Alkylierungszyklus hin, da Methylheptane aus der Reaktion eines *sec*-Butylkations und 1-Buten (R2.18) gebildet werden können. Grund hierfür ist eine Verschiebung bzw. Abschwächung der Säurestärke durch Austrag von HCl, welches über eine pH-Messung des Abgases nach Versuch in der Gasphase nachgewiesen werden konnte (pH-Wert \approx 4). Eine bevorzugte Bildung und Verschiebung zu langkettigen (C₉₊) Produkten kann auch anhand der Motordrehzahl der Mikrozahnring-Pumpe dargestellt werden (Abb. 5.49a), die über die Versuchszeit ansteigt und sich schließlich verdoppelt: Der Coriflow als Stellglied des Regelkreises (C, Abb. 4.1) regelt durch die Drehzahl den Feedmassenstrom (Messglied). Kommt es infolge von Verstopfungen im Filter F mit einer Maschenweite von 15 μ m zu einem Druckverlustanstieg (Störgröße), wird dieser mit einer höheren Drehzahl kompensiert. Das bedeutet, dass der Drehzahlanstieg auf die vermehrte Bildung langkettiger Verbindungen zurückzuführen ist, die den Filter verstopfen.

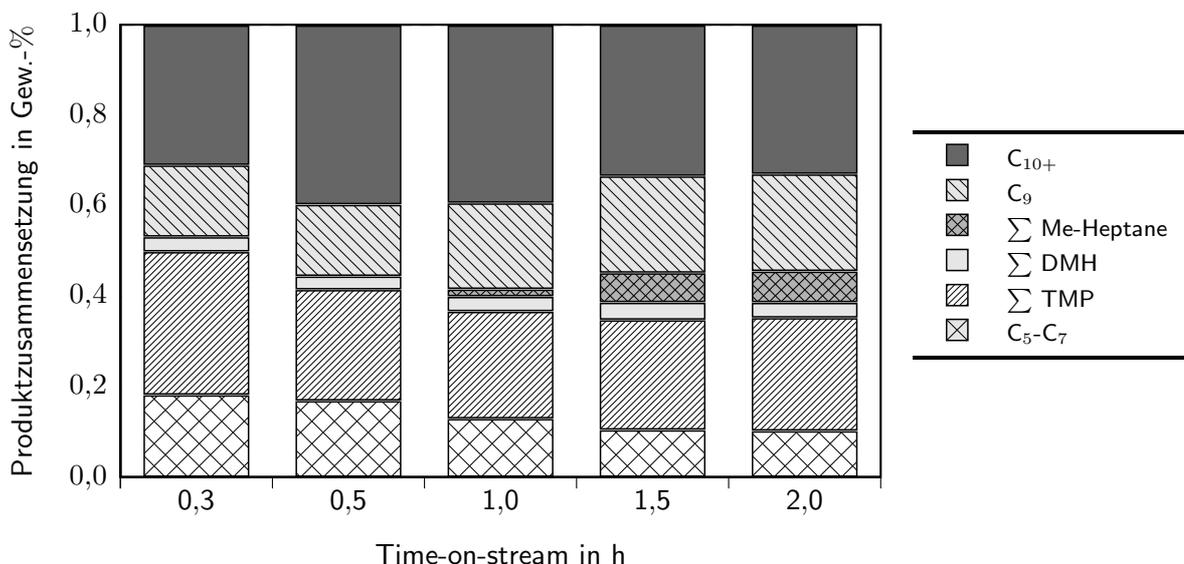


Abbildung 5.50: Zusammensetzung des flüssigen Alkylats gegen die Versuchszeit (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 27)

Die Verwendung des SILP-Konzeptes bei den untersuchten Parametern führt damit zu einer vermehrten Bildung langkettiger Produkte.

Simpson [92] untersuchte die Akylierung von trans-2-Buten mit H-Y-Zeoliten sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase. Obwohl der Diffusionskoeffizient in der Gasphase ($1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) um 4 Größenordnungen größer ist als in der Flüssigphase ($1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), konnten in der Flüssigphase deutlich bessere TMP-Selektivitäten erreicht werden. *Simpson* [92] führt dies auf geringere interkristalline I/O-Verhältnisse im Zeolithen zurück, was auf eine bessere Absorption von trans-2-Buten im Vergleich zum Isobutan zurückzuführen ist. Er konnte ebenfalls zeigen, dass die Flüssigphasenreaktion stark diffusionslimitiert ist und der Hydrid-Transfer den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Übertragen auf das SILP-System würde dies bedeuten, dass das Verhältnis der Gaslöslichkeiten von Isobutan zu 2-Buten niedriger ist als das Verhältnis der Flüssiglösungen (Nernst'scher Verteilungskoeffizient). Vergleicht man die Verhältnisse der Nernst'schen Verteilungskoeffizienten der Flüssigphase (Tab. 5.3) mit den Verhältnissen der Gaslöslichkeiten (Abb. 5.3) so liegt das Löslichkeitsverhältnis der Flüssigphase bei ungefähr $K_{i-\text{Paraffin}}/K_{2-\text{Olefin}} \approx 0,4$ und das der Gasphase bei ungefähr $K_{i-\text{Paraffin}}/K_{2-\text{Olefin}} \approx 0,35$, was die Annahme von *Simpson* [92] für das SILP-System bestätigen würde.

5.3.3 Deaktivierung

5.3.3.1 Deaktivierungsmechanismus

Zur genaueren Untersuchung der Deaktivierung, hauptsächlich durch die Deprotonierung des *tert*-Butylkation zu Isobuten und einem Proton, kann der Verlauf des Isobuten- sowie des Isopentan-Massenstroms herangezogen werden. So stellt die Isobuten-Menge die Menge an zerfallenen *tert*-Butylkationen und die Isopentan-Menge die Menge an gecracktem TMP^+ dar. Abb. 5.51 zeigt die Verläufe von Isobuten (Abb. 5.51a) und Isopentan (Abb. 5.51b) gegen die Versuchszeit. In beiden Fällen kann ein exponentieller Abfall für alle Massenströme beobachtet werden.

Allerdings ist die jeweilige Speziesmenge bei gleicher Versuchszeit mit steigender Förderrate höher. Dabei ist eine integrale Darstellung mit Hilfe des Massenstroms aussagekräftiger, da bei hohen Feedraten mehr Isobuten respektive Isopentan erzeugt wurde (Abb. 5.52).

Die erzeugten Isobuten-Mengen sind für alle Versuche bei gleicher geförderter Feedmenge annähernd gleich. Die Deaktivierung ist somit proportional zum Feedmassenstrom. Vergleicht man die Isobuten-Flächen unter der Kurve, so ergibt sich aufsummiert ungefähr die Menge an eingesetztem *tert*-Butylchlorid (Tab. 5.17).

Tabelle 5.17: Integrale Isobutenmengen im Alkylat im Vergleich zur *tert*-Butylchloridmenge ($n_{\text{tBuCl,ein}} = 38 \text{ mmol}$)

Feedrate in g min^{-1}	$\sum_0^{t_{\text{End}}} n_{\text{Isobutene}}$ in mmol	$\frac{\sum_0^{t_{\text{End}}} n_{\text{Isobutene}}}{n_{\text{tBuCl,ein}}}$ mol-%
1	50,9	134,9
2	43,8	116,2
4	48,9	129,6

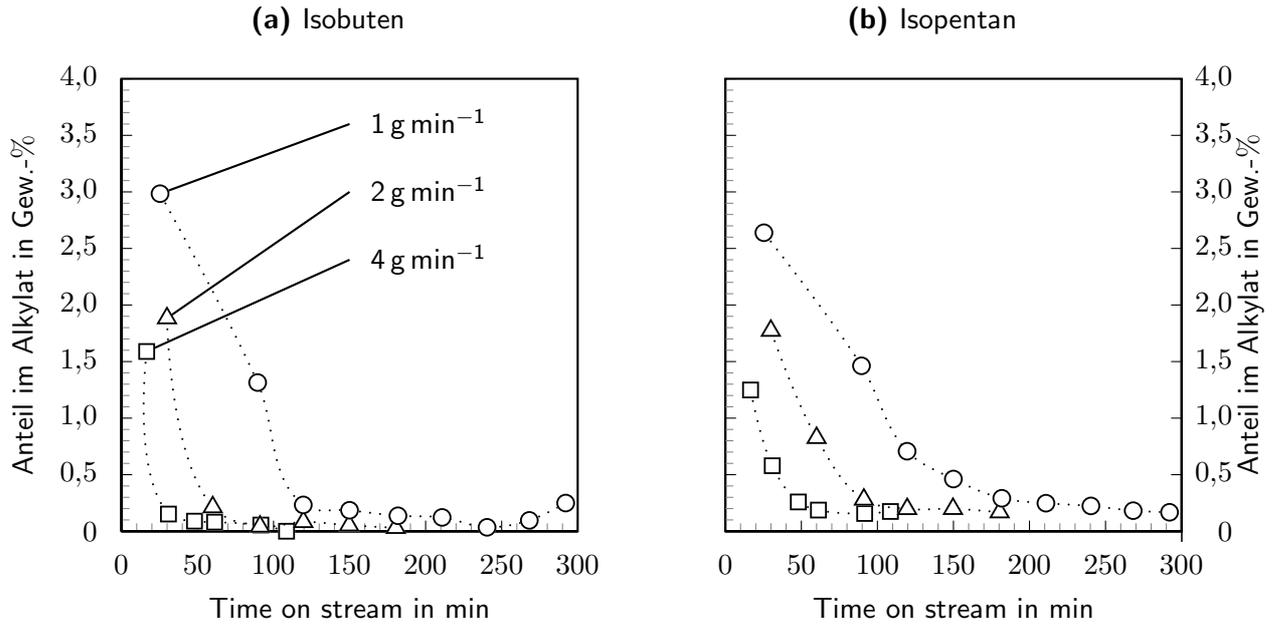


Abbildung 5.51: Massenanteile von Isobuten und Isopentan im Alkylat gegen die Versuchszeit bei unterschiedlichen Feedmassenströmen (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 23, 24 und 25)

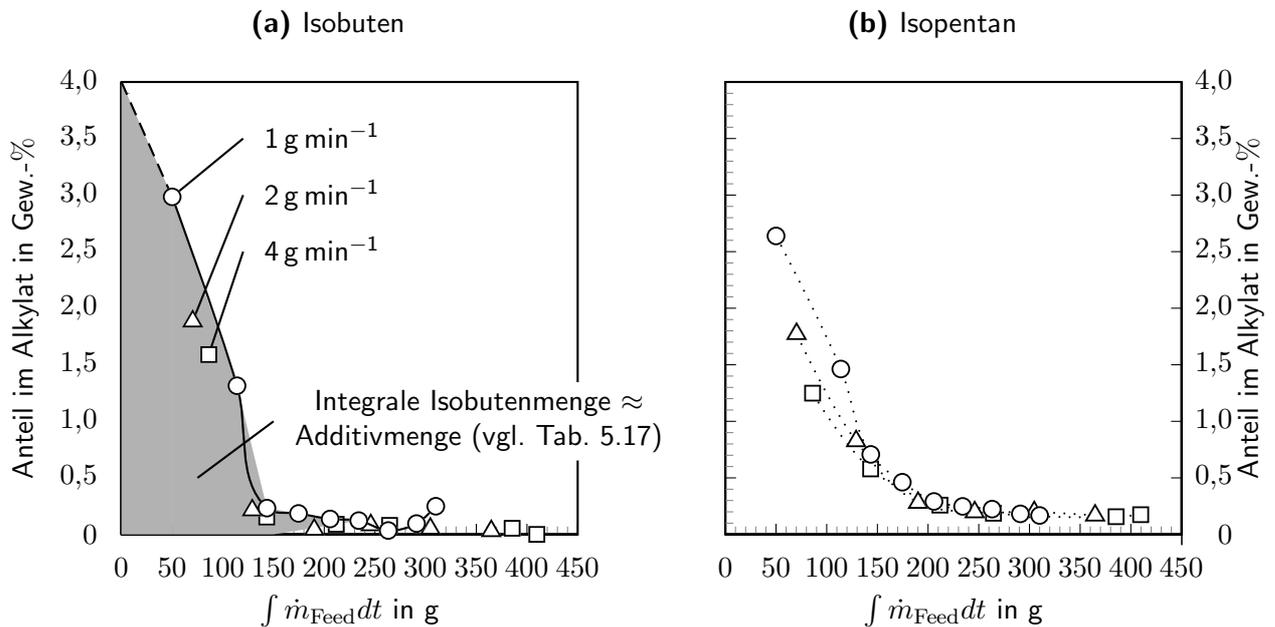


Abbildung 5.52: Massenanteile von Isobuten und Isopentan im Alkylat gegen die integrale Feedmasse, die durch die Anlage gefördert wurde (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 23, 24 und 25)

Ein zweiter Anhaltspunkt, der für diese Deaktivierungsrouten spricht, ist das ausschließlich im Abgas vorhandene HCl, was über eine mit HNO₃ angesäuerte wässrige AgNO₃-Lösung in Form eines weißen Niederschlags nachgewiesen wurde. Zur Bestimmung der Säurestärke wurde das Abgas nach dem Versuch durch 500 mL VE-Wasser geleitet und der pH-Wert des Wassers danach mit einem

pH-Streifen gemessen. Im Abgas konnten im Gegensatz zum Alkylat, das ebenfalls auf den pH-Wert untersucht wurde, unterschiedlich hohe H^+ -Konzentrationen gemessen werden, die in Tab. 5.18 einzusehen sind.

Tabelle 5.18: pH-Werte der wässrigen Waschlösung (0,5 L) nach Durchleitung des Abgases bei unterschiedlicher Additivmenge und unterschiedlicher Frittenklasse

Nummer	Versuchsdatum	Frittenklasse	V_{Additiv} in mL	pH-Wert
21	20110707	4	1.5	3
22	20110714	4	4.0	1
23	20110715	4	4.0	1
24	20110719	4	4.2	1
25	20110726	4	4.0	1
26	20110801	4	0.0	4
28	20110816	3	4.2	2
29	20110818	3	4.0	2

Erkennbar ist, dass beim Einsatz einer hohen Additivmenge auch ein niedriger pH-Wert, also eine hohe H^+ -Konzentration, gemessen wird, was auf einen hohen Austrag von HCl aus der IL deutet. An dieser Stelle sei nochmals auf Meyer *et al.* [113] verwiesen, die ebenfalls gestripptes HCl aus Chloroaluminat-Schmelzen nachweisen konnten und dieses als Deaktivierungsgrund ausmachten.

Leider ist die Genauigkeit der pH-Wert-Messung durch pH-Streifen gering (bei hohen Konzentrationen), was eine Bilanzierung der aktiven Zentren über die Menge an erzeugtem H^+ unmöglich macht. Hier könnte eine verbesserte Messanordnung, z.B. eine kontinuierliche pH-Messung einer Waschlösung, durch die das Abgas geleitet wird, mehr Informationen über das Deaktivierungsverhalten geben.

5.3.3.2 Deaktivierung in Folge der Schaumbildung

Die bei Förderraten größer 2 g min^{-1} beobachtete Schaumbildung hat einen erheblichen Einfluss auf das Deaktivierungsverhalten und das Umsatzverhalten.

Zunächst führt die Schaumbildung dazu, dass sich das Katalysatorvolumen über die Versuchszeit ändert, was ein zeitabhängiges Verweilzeitverhalten zur Folge hat.

Aus den Schaumhöhen aus Abb. 5.39 lässt sich das Schaumvolumen

$$V_{\text{Foam}} = \pi \cdot r_{\text{Reaktor}}^2 \cdot h_{\text{Foam}} \quad (5.54)$$

berechnen.

Der disperse Phasenanteil des Schaums (organische Phase) kann mit dem IL-Einfüllvolumen $V_{\text{IL,ein}}$ und dem berechneten Schaumvolumen (Gl. (5.54)) bestimmt werden:

$$\varphi_{\text{org,Foam}} = 1 - \frac{V_{\text{Foam}}}{V_{\text{Foam}} + V_{\text{IL,ein}}} \quad (5.55)$$

Abb. 5.53 zeigt den organischen Phasenanteil in der Katalysator-Phase bzw. im Schaum. Dabei zeigt sich, dass für eine Feedrate von 4 g min^{-1} unabhängig von der eingesetzten Fritte der Katalysatorschaum nach 200 g geförderter Feedmasse zu maximal 80 Vol.-% aus organischem Feed / Produkt und nur noch zu 20 Vol.-% aus IL besteht. Die IL ist aber als interzelluläre Flüssigkeit im Schaum fixiert, was einerseits dazu führt, dass neues frisches am Boden des Reaktors eintretendes Edukt nicht mit Katalysator emulgiert werden kann und es zu einem Umsatzrückgang kommt und zum anderen dazu führt, dass die aktiven Katalysatorzentren in den Lamellen aufgrund des mangelnden Stoffaustauschs nicht regeneriert werden können und nach Reaktion R.2.14 in Isobuten und ein Proton zerfallen.

Zu Beginn des Schäumvorganges müsste der Umsatz allerdings steigen, da sich für die zum Zeitpunkt der Schaumbildung eingeschlossenen Edukte eine hohe Phasenaustauschfläche und eine hohe Verweilzeit ergibt.

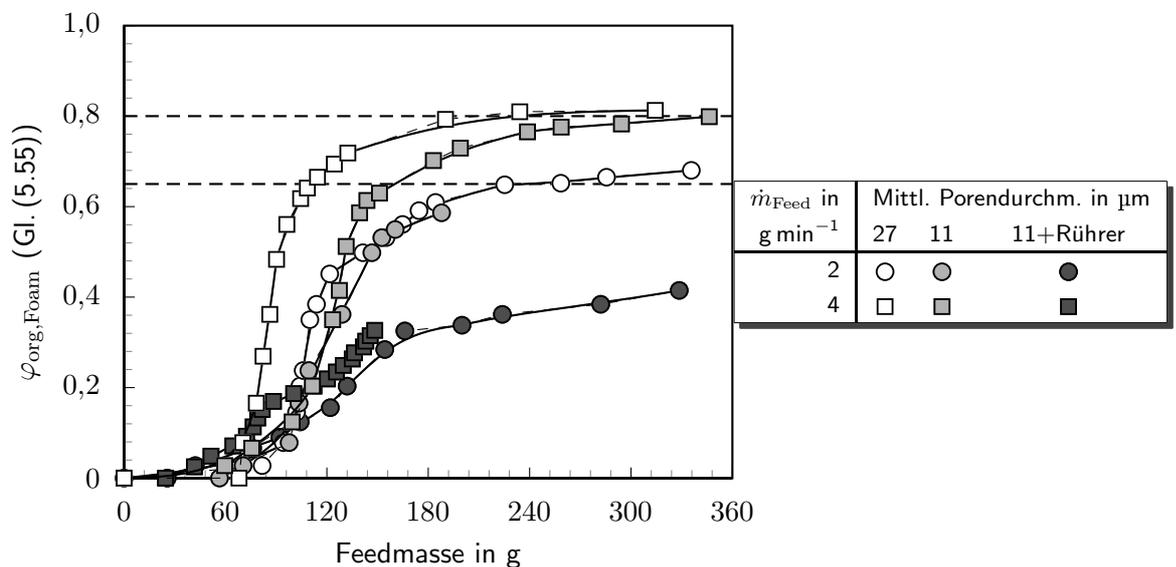


Abbildung 5.53: Volumenanteil organischer Phase am Katalysatorschaum in Abhängigkeit der geförderten Feedmasse (Versuchsbedingungen vgl. Tab. A.3 Nr. 18, 24, 25, 26, 28 und 29)

Bei Förderraten von 2 g min^{-1} besteht der Katalysator nach 200 g geförderter Feed zu maximal 65 Vol.-% aus organischem Feed/Produkt und dementsprechend aus 35 Vol.-% IL. Es konnte im Gegensatz zu einer Förderrate von 4 g min^{-1} eine verbleibende IL-Phase im Reaktor beobachtet werden, die die weitere Emulgierung von frischem Feed gewährleistet. Die Deaktivierung ist bei dieser Förderrate auch deutlich geringer (Faktor 5; Abb. 5.54).

Wird die Deaktivierungskonstante k_d , welche in Abb. 5.54 für die durchgeführten Versuche dargestellt ist, hinsichtlich des Porendurchmessers bei gleicher Förderrate verglichen, so fällt auf, dass die Deaktivierungskonstante für unterschiedliche Porendurchmesser mit $2 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei 2 g min^{-1} und $11 \cdot 10^{-3}$ bis $14 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bei 4 g min^{-1} fast identisch ist. Ähnlich verhält es sich mit der maximalen Schaumwachstumsgeschwindigkeit (vgl. Tab. 5.14), die bei unterschiedlichen Porendurchmessern bei gleicher Förderrate ebenfalls ähnlich sind. Das Verhältnis der Deaktivierungskonstanten und auch der Schaumbildungsraten für 2 and 4 g min^{-1} beträgt etwa 5. Das bedeutet, dass die Deaktivierungsrate bei 4 g min^{-1} ungefähr 5-fache so hoch ist wie bei einer Förderrate von

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

2 g min⁻¹.

Bei Verwendung eines Magnetrührers kann nur ein geringer Unterschied zwischen den Förderaten bezüglich des maximalen organischen Anteils des Katalysatorschaums ausgemacht werden (Abb. 5.53). Im Gegensatz zu den Experimenten ohne Rührer beginnt die Schaumwachstumsphase allerdings deutlich früher. Das zweistufige Deaktivierungsverhalten mit einer anfänglichen starken Deaktivierung (Bereich A, Abb. 5.54) und einer sehr langsamen Deaktivierung (Bereich B), die sogar bei hohen Förderraten von 4 g min⁻¹ unterhalb der Deaktivierung von 1 g min⁻¹ liegt, kann anhand der Schaumbildung mit Magnetrührer nicht erklärt werden. Durch das Aufplatzen der oberen Schaumstrukturen kommt es, wie bereits in Kapitel 5.3.1.4 beschrieben, infolge der Kapillarkraft der vormals eingeschlossenen Tropfen zu einer schlagartigen Freisetzung der Edukte, die bereits vorher gebildetes Produktgemisch nochmals vermischen, was zu einer Mittelung der Produktkonzentrationen führt.

(a) Flüssigphasenexperimente

\dot{m}_{Feed} in g min ⁻¹	d_{Pore} in µm	Drehzahl in s ⁻¹	Bereich	Deaktivierungskonstante in min ⁻¹	
				Skala	Wert
4	27	-			14.25
	11	-			10.85
	11	5	A		54
	11	5	B		1.68
2	27	-			2.9
	11	-			2.22
	11	5	A		14.29
	11	5	B		2.3
1	11	-			2.04
	11	5	A+B		3.33

(b) SILP-Experimente

\dot{m}_{Feed} in g min ⁻¹	Phase	Deaktivierungskonstante in min ⁻¹	
		Skala	Wert
2	flüssig		22.45
0,05	gasförmig		4.15

Abbildung 5.54: Vergleich der Deaktivierungskonstante bei unterschiedlichen Versuchen und Feedmassenströmen

Die Schaumbildung im System ohne Rührer hat somit zu Beginn einen insgesamt positiven Effekt (Erhöhung der Phasenaustauschfläche und der Verweilzeit). Im weiteren Versuchsverlauf können die

aktiven Zentren allerdings nicht rückgebildet werden, da die IL intermellar gebunden ist und es zu keinem Stoffaustausch kommen kann. Außerdem kann die neu eintretende Einsatzmischung nicht mehr bzw. schlechter mit flüssiger Katalysator-IL emulgiert werden.

5.3.4 Industrielles Konzept zur Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten

Aus den Ergebnissen zur flüssigen Isobutan/2-Buten Alkylierung im Tropfensäulenreaktor kann ein industrielles Konzept abgeleitet werden, dass die Erzeugung des *tert*-Butylchlorids aus HCl und einem Isobuten-Blend der MTBE-Einheit vorsieht. Das Isobuten steht, da es als Feed der MTBE-Einheit verwendet wird, in der Raffinerie in einer hohen Reinheit zur Verfügung. Abb. 5.55 zeigt den Prozess zur großtechnischen Alkylat-Herstellung mit ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung und Erzeugung des Co-Katalysators *tert*-Butylchlorid in einer Vorstufe.

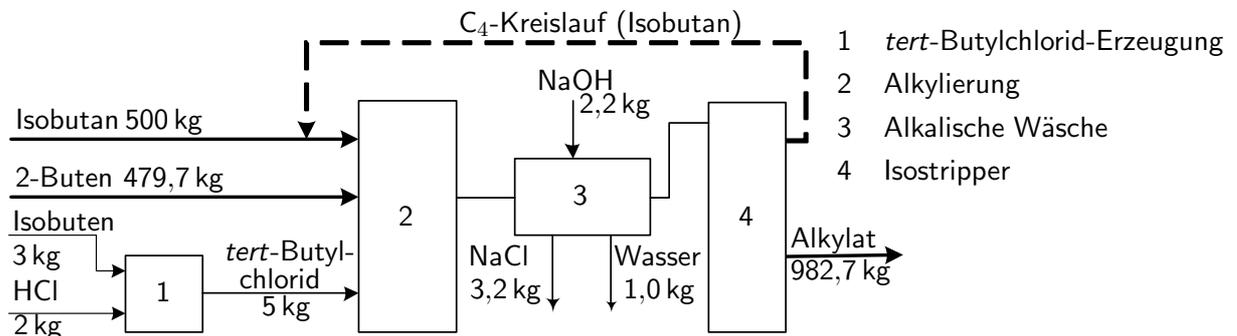


Abbildung 5.55: Anlagenkonzept als Blockfließbild zur industriellen Erzeugung von Alkylat-Benzin mit ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung und Erzeugung von *tert*-Butylchlorid

So sind zur Erzeugung von rund einer Tonne Alkylat lediglich 5 kg *tert*-Butylchlorid nötig, die aus 3 kg Isobuten und 2 kg HCl hergestellt werden. Mit einem Preis von 68 bis 85 Euro/t für HCl [233] ergibt sich bei einem HCl-Verbrauch von 2 kg ein Erhöhung der Produktionskosten von 1,3 bis 1,7 Euro/t_{Alkylat}, was bei einer Dichte des Alkylats von 700 kg m⁻³ zu einer Benzinpreis-Erhöhung von ungefähr 0,1 Cents/L führen würde, und damit den Einsatz von *tert*-Butylchlorid rechtfertigt.

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die kontinuierliche Isobutan/2-Buten-Alkylierung in einem neu entwickelten Tropfensäulenreaktor mit ionischen Flüssigkeiten unter verschiedenen Aspekten untersucht. Die teilweise erheblichen Nachteile der derzeit verwendeten industriellen Katalysatoren (HF, H₂SO₄) machen eine Substitution selbiger auf lange Sicht unumgänglich. Das Konzept der kontinuierlichen Alkylierung mit Lewis-sauren Chloroaluminat-Schmelzen (CAIL) wurde daraufhin überprüft und bewertet. Die Arbeit wurde in drei Bereiche gegliedert:

- Grundlegende Untersuchungen der organischen Einsatzstoffe und der ionischen Flüssigkeit hinsichtlich
 - Löslichkeit,
 - Aufstiegsverhalten,
 - Stofftransport und
 - Reaktionsgeschwindigkeit.
- Charakterisierung des Tropfensäulenreaktors im Hinblick auf
 - Frittencharakterisierung,
 - Tropfengrößen und
 - Strömungsverhalten.
- Untersuchung des Einflusses von unterschiedlichen
 - Additiven (Promotoren / Co-Katalysatoren)
 - Emulgierfritten (Porendurchmesser)
 - SILP-Katalysatorenbei der Isobutan/2-Buten Alkylierung auf das
 - Aktivitätsverhalten,
 - die Deaktivierung und
 - die Selektivität.

6.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung des Reaktionssystems

Da die Löslichkeit der Einsatzstoffe in der Katalysatorphase für die Alkylat-Qualität entscheidend ist, wurden Löslichkeitsuntersuchungen von diversen Olefinen und Paraffinen in Chloroaluminat-Schmelzen durchgeführt. Die Olefine weisen eine zwei- bis dreifach höhere Löslichkeit in den Schmelzen als gesättigte Kohlenwasserstoffe mit gleicher C-Atom-Zahl auf, was die Notwendigkeit hoher (Iso)-Paraffin zu Olefin-Verhältnisse in Industrieanlagen erklärt (Abb. 5.1, S. 74). Es konnte festgestellt werden, dass der Nernst'sche Verteilungssatz im gesamten Konzentrationsbereich Gültigkeit besitzt und damit der Verteilungskoeffizient konzentrationsunabhängig ist (Abb. 5.4, S. 79).

Der Stofftransport und die Kinetik der Alkylierungsreaktion wurden nicht im Tropfensäulenreaktor, sondern unter vereinfachten Bedingungen in Schnappdeckelgläsern untersucht (Abb. 5.11, S. 86). Dabei konnte durch die Vermessung der 1-Hexen-Konzentrationsprofile die Grenzschichtdicke berechnet und der Stofftransport modelliert werden (Abb. 5.13, S. 90). Aus den Messungen ergibt sich, dass es sich bei der Isobutan-Alkylierung mit Olefinen um eine äußerst schnelle Reaktion handelt, die lediglich in einer sehr dünnen IL-Grenzschicht von wenigen μm abläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit durch die Diffusion der Edukte in der Grenzschicht der organischen Phase limitiert. Über Berechnung des Thiele-Modules und des Effektivitätsfaktors kann gezeigt werden, dass der Anteil genutzter IL zu ungenutzter IL 1 zu 10000 beträgt. Weitere Untersuchungen der IL-katalysierten Isohexan/1-Hexen und Isopentan/1-Penten Alkylierung in einem gerührten Rundhalskolben zeigen, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante proportional zur Phasengrenzfläche ist, was ein weiteres Merkmal einer sehr schnellen Reaktion darstellt. Für die Isobutan-Alkylierung kann unter verschiedenen Annahmen aus den Messungen die oberflächenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit abgeschätzt werden (Abb. 5.9, S. 85). Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante konnte für das gerührte als auch für das ungerührte System bestimmt werden und es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Werte.

Um das Verhalten aufsteigender organischer (dispenser) Tropfen zu beschreiben, wurde die Aufstiegs geschwindigkeit einzelner organischer Tropfen in drei ionischen Flüssigkeiten (Isohexan-Tropfen in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$) vermessen. Das Aufstiegsverhalten kann für Reynolds-Zahlen kleiner eins sehr gut durch das Stokes'sche Gesetz mit der *Hadamard*-Erweiterung beschrieben werden (Abb. 5.18, S. 96).

Mit dem Versuchsaufbau zur Bestimmung der Aufstiegs geschwindigkeit konnten auch die Grenzflächenspannungen zwischen dispenser (organischer) und kontinuierlicher (IL) Phase bestimmt werden. Damit kann das Verhalten der Tropfen im realen System durch fluiddynamische dimensionslose Kennzahlen berechnet bzw. abgeschätzt werden. Die ermittelten Grenzflächenspannungen für $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ stimmen mit den Literaturwerten gut überein, sodass auch die Messwerte der Grenzflächenspannung zwischen Isohexan und $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ als belastbar anzusehen sind (Abb. 5.21, S. 100).

6.2 Anlagentechnische Untersuchungen

Um das neu entwickelte Konzept des Tropfensäulenreaktors, das eine vereinfachte Produkttrennung ermöglicht, zu charakterisieren, wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Bei dem eingesetzten Tropfensäulenreaktor handelt es sich um eine flüssig/flüssig Blasen- bzw. Tropfensäule,

in der das organische Edukt durch eine Fritte am Boden des Reaktors in die IL dispergiert wird (Abb. 4.2, S. 60). Die Fritte gewährleistet neben der feinen Dispergierung eine Fixierung der ionischen Flüssigkeit. Durch die hohen Dichteunterschiede zwischen disperser und kontinuierlicher Phase kommt es zu einer schnellen Phasentrennung. Bezüglich der Fritte wurden Permeabilitäten, Druckverlust in Abhängigkeit der Förderrate und das Tropfenaufstiegsverhalten in der durchsichtigen IL $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ntf}_2]$ bestimmt. Eine Fixierung der IL und ein Verhindern des „Durchtropfens“ ist unterhalb eines Porendurchmessers von $20\ \mu\text{m}$ gewährleistet. Das Problem eines Durchtropfens stellt sich allerdings nur beim Anfahren der Tropfensäule, da dies beim kontinuierlichen Betrieb aufgrund der entgegengesetzten Feed-Strömung auszuschließen ist.

Der mittlere Tropfendurchmesser, der hinsichtlich einer Maximierung der Phasenaustauschfläche eine entscheidende Rolle spielt (proportional d_p^{-3}), steigt im Reaktor mit steigender Förderrate proportional zum Druckverlust an (Abb. 5.27, S. 108). Damit ist eine Abschätzung des mittleren Tropfendurchmessers in reaktiven Systemen möglich, da dort aufgrund der starken Trübung der IL eine optische Bestimmung der Tropfendurchmesser mit den vorhandenen experimentellen Methoden unmöglich ist.

Das Strömungsverhalten konnte nur qualitativ untersucht werden. Mit steigendem Massenstrom bildet sich ein Strömungskanal in der Reaktormitte, in dem der Großteil der dispersen Phase transportiert wird. Die kontinuierliche Phase bildet verstärkt Konvektionsrollen aus (Abb. 5.29, S. 109). Die Verwendung eines Magnetrührers führt zu einer deutlichen Verkleinerung der Tropfen und zum anderen zu einer deutlichen Veränderung des Strömungsprofils. Kleinere Tropfen werden durch die vom Rührer induzierte Strömung mitgerissen, was eine deutliche Verweilzeiterhöhung zur Folge hat. Allerdings kommt es an der Rühreroberfläche zur Bildung großer Tropfen, die sehr schnell aufsteigen und nicht von der induzierten Strömung des Rührers mitgerissen werden (Abb. 5.30, S. 110).

6.3 Reaktionstechnische Untersuchungen

Abschließend wurde die Isobutan-Alkylierung in Chloroaluminat-Schmelzen im Tropfensäulenreaktor hinsichtlich des Umsatzverlaufs und der Alkylatzusammensetzung untersucht. Da es sich bei den verwendeten Chloroaluminat-ILs um Lewis-saure Schmelzen handelt, wurden neben der reinen Schmelze verschiedene Additive untersucht (Abb. 5.32, S. 114). Rein Lewis-saure Schmelzen besitzen so gut wie keine Aktivität und erzeugen ein äußerst schlechtes Alkylat. Ihre geringe Aktivität kann auf protische Verunreinigungen zurückgeführt werden, so dass unter den untersuchten Verweilzeiten und Temperaturen zwingend die Verwendung eines Additives notwendig ist.

Unter den getesteten Additiven (Wasser, Methyl-*tert*-Butylether (MTBE), *tert*-Butylbromid und *tert*-Butylchlorid) zeigt *tert*-Butylchlorid die besten Alkylierungsergebnisse. Die Verwendung von Wasser als Additiv führt nur zu einer geringen Umsatzerhöhung, aber zu einer Zunahme von Heavy-End-Produkten, was sich negativ auf die Alkylatqualität auswirkt. MTBE bildet mit dem Katalysator einen unlöslichen Feststoff, so dass es für einen kontinuierlichen Einsatz ungeeignet ist. Gleiches gilt für *tert*-Butylbromid, welches keine Lagerstabilität aufweist und sogar ohne Chloroaluminat-IL die Reaktion in Gang setzt, so dass lediglich *tert*-Butylchlorid verwendet werden konnte und gezielt untersucht wurde. Die Verwendung von *tert*-Butylchlorid hat weiterhin den Vorteil, dass die Alkylierungsreaktion, die laut Literatur bisher nur durch Brønsted-Säuren katalysiert wird, jetzt auch rein Lewis-sauer durchführbar ist. Die Variation der *tert*-Butylchlorid-Menge führt zu einer Erhöhung

der Reaktionsgeschwindigkeit, ohne jedoch die Alkylatzusammensetzung maßgeblich zu beeinflussen (Tab. 5.13, S.117). Auffällig in allen Untersuchungen ist die starke Deaktivierung. Dabei spielt die Förderrate die entscheidende Rolle, da die Deaktivierung proportional zum Massenstrom zunimmt. Bei kleinen Förderraten konnte der Umsatz auf einem Niveau von 90 % nach 6 h gehalten werden (Abb. 5.35, S. 119). Die Deaktivierung ist auf eine Zersetzungsreaktion der *tert*-Butylkationen zu Isobuten und einem Proton zurückzuführen, was durch hohe Mengen an Isobuten im Alkylat und HCl im Abgas nachgewiesen werden konnte. Die steigende Deaktivierung mit zunehmender Förderrate kann auf den steigenden Tropfendurchmesser bei steigendem Massenstrom zurückgeführt werden. Durch den steigenden Tropfendurchmesser sinkt die Phasengrenzfläche zwischen IL und organischer Phase, sodass der Hydrid-Transfer verlangsamt wird und die aktiven *tert*-Butylkationen nicht zurückgebildet werden können, was ein kontinuierliches Absinken der Aktivität zur Folge hat.

Allgemein führt die Deaktivierungsreaktion zu Isobuten und einem Proton zu einem Wechsel eines zunächst primären, rein Lewis-Sauren Mechanismus, der im Laufe der Versuchszeit durch die Bildung von HCl in einen Brønsted-sauren Mechanismus übergeht. Die Alkylat-Qualität ist bei reiner Lewis-saurer Alkylierung deutlich besser, was auf die unerwünschten Nebenreaktionen bei Brønsted-saurer Alkylierung durch das *sec*-Butylkation zurückzuführen ist, dass bei der Lewis-sauren Katalyse nicht direkt gebildet wird.

Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten (hohe *tert*-Butylkation-Konzentrationen) führen allerdings zu einer hohen Konzentration von TMP^+ -Kationen, die aufgrund der geringen Löslichkeit von Isobutan in der IL bzw. der IL-Grenzschicht nicht per Hydrid-Transfer zum korrespondierenden TMP reagieren können. Der hohe Anteil von Isopentan im Alkylat zeigt, dass die TMP^+ -Kationen zu Crackreaktionen neigen. Eine Erhöhung des Isobutan-Anteils (I/O-Verhältnis) der organischen Phase oder die Wahl einer IL mit erhöhter Isobutan-Löslichkeit bei geringer Olefin-Löslichkeit würde zu einer deutlichen Verbesserung der Alkylatqualität führen, was im Rührkesselreaktor durch *Schilder* bereits gezeigt werden konnte [221]. Eine Erhöhung des I/O-Verhältnisses ist im industriellen Maßstab jedoch mit einer deutlicheren Steigerung der Anlagenkosten verbunden, da die Kosten des Isostrippers und der erneuten Verdichtung von Isobutan den größten Anteil der Betriebskosten darstellen.

Die starke Deaktivierung bei Förderraten von mehr als 1 g min^{-1} kann auf die massive Schaumentwicklung zurückgeführt werden (Abb. 5.39, S. 122). So kommt es infolge der Herabsetzung der Grenzflächenspannung, die aus der Bildung von oberflächenaktiven Verbindungen (ASO) herrührt, zu einer schnellen Schaumbildung. Bei Förderraten größer 2 g min^{-1} wurde die gesamte Katalysatorphase in einen Schaum überführt. Durch den Schaum wird zwar vordergründig die Verweilzeit der organischen Tropfen erhöht, neu eintretendes Feed kann aber nicht mit dem Katalysator emulgiert werden, da dieser intermellar gebunden ist. Des Weiteren können die im IL-Schaum befindlichen aktiven Zentren nicht regeneriert werden, und die erzeugten TMP^+ -Kationen reagieren zu den Light-Ends.

Durch den Einsatz eines Magnetrührers konnte die Schaumbildung minimiert werden, was zu einer deutlichen Verringerung der Deaktivierungsgeschwindigkeit führt und damit zeigt, dass die Schaumbildung für das Deaktivierungsverhalten maßgeblich verantwortlich ist. Die Verwendung des Magnetrührers führt neben der Schaumzerstörung zu einer Intensivierung des Stofftransportes aufgrund kleinerer Tropfen (bessere Emulsion). Allerdings kommt es bei dem eingesetzten „unoptimierte“ Rührsystem zur Bildung vereinzelter großer Tropfen, da der Rührer auf der Fritte aufliegt und es zu einer Tropfenkoaleszenz an der Rühreroberfläche kommt. Diese überproportional großen Tropfen stei-

gen infolge ihres großen Volumens und der damit verbundenen hohen Auftriebskraft schnell auf. Der 2-Buten Umsatz bleibt in diesen Tropfen deshalb gering (2-Buten-Schlupf). Eine Optimierung des Magnetrührsystems, bzw. die Installation eines Überkopfrührers ohne Frittenkontakt könnte dieses Problem vermutlich lösen.

Da der 2-Buten-Umsatz mit einmaliger Additiv-Zugabe aufgrund der beschriebenen Deaktivierung nicht konstant über die Versuchszeit gehalten werden konnte, wurde auch die kontinuierliche Zugabe der Additive durch Beimischung zum Feedstrom untersucht. Nach einer kurzen Aktivierungsphase konnten bei niedrigem Additiv-Anteil von unter 0,5 mol-% ein vollständiger 2-Buten-Umsatz über der gesamten Versuchszeit beobachtet werden (Abb. 5.44, S. 128). Eine Deaktivierung konnte nicht festgestellt werden, sondern eine starke Aktivierung, deren Steigung jedoch mit der Versuchszeit kontinuierlich abnimmt. Das bei kontinuierlicher Zugabe erzeugte Alkylat bleibt bezüglich der Zusammensetzung in allen Untersuchungen während der gesamten Versuchszeit konstant.

Die Untersuchungen der SILP-Katalysatoren sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase zeigen ein ähnliches Verhalten wie die heterogenen Zeolith-Katalysatoren. So deaktivieren SILP-Systeme sehr schnell, die TMP-Ausbeute ist sehr gering und in der Flüssigphase überwiegen die Heavy-Ends mit mehr als 50 %. Bei Gasphasen-Experimenten konnten nach wenigen Stunden keine flüssigen Produkte mehr erzeugt werden. Die Analyse der SILP-ILs mit einem Headspace-GC ergab eine Ansammlung von langkettigen Verbindungen, wahrscheinlich verschiedener Acid-Soluble-Oil-Verbindungen, die die aktiven Zentren blockieren und damit ein ähnliches (Deaktivierungs-)Verhalten wie die festen Katalysatoren zeigen (Abb. 5.48, S. 133).

Im Gegensatz zum SILP liefern insbesondere die Flüssigphasenexperimente mit kontinuierlicher Additiv-Zugabe durchaus vergleichbare Alkylatqualitäten zur industriellen Alkylierung und stellen, soweit dies vom Standpunkt der Dissertation beurteilt werden kann, die besten kontinuierlichen Ergebnisse mit ionischen Flüssigkeiten dar. Ein Konzept zur industriellen Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten konnte auf Basis der experimentellen Ergebnisse erarbeitet werden (Abb. 5.55, S. 141). Eine erste grobe Abschätzung zeigt, dass die Betriebskosten einer solchen Anlage mit ionischen Flüssigkeiten nur zu einem geringen Benzinpreisanstieg führen würden.

6.4 Ausblick

Für zukünftige Entwicklungen spielt neben der Steigerung der Isobutan-Löslichkeit durch Variation der IL (z.B. durch ein COSMO-RS Screening) die Untersuchung der Conjoint Polymers (ASO), eine entscheidende Rolle. So sind diese Verbindungen nicht nur für die Deaktivierung der Lewis-Säure, sondern auch für die Schaumbildung im Tropfensäulenreaktor verantwortlich. Die Charakterisierung des Schaumverhaltens gehört auch zu den wichtigen zukünftigen Untersuchungen. Durch die Akkumulation der ASO in der IL müssen weiterhin Konzepte zur Aufreinigung der IL z.B. durch extraktive Verfahren entwickelt werden, um ein kontinuierliche Alkylierung zu gewährleisten.

Zur Vermeidung der ASO sollte der örtlich aufgelöste Stofftransport und die örtlich differenzierten Konzentrationen in der Grenzschicht untersucht werden. Bisherige orts aufgelöste Untersuchungen beschränken sich lediglich auf Gas/Flüssig-Reaktionen in Blasensäulen [234], so dass eine Erweiterung auf Flüssig-Flüssig Systeme notwendig ist.

Insgesamt problematisch und hinsichtlich einer Prozessoptimierung entscheidend ist die Beeinflussung und Messung der Tropfengrößen im Reaktor, die maßgeblich für den Umsatz und die Selektion

6 Zusammenfassung und Ausblick

tivitäten verantwortlich sind, was in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden konnte. In zukünftigen Arbeiten sollte daher der Fokus auf eine genaue Messung der Tropfengrößenverteilung und auf die Beschreibung der Tropfenbewegung im Reaktor gelegt werden.

Mit dem vorgestellten Tropfensäulenreaktorconcept konnte die Isobutan-Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten erfolgreich durchgeführt werden. Die Fähigkeit, andere Flüssig/Flüssig-Reaktionen mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren zu realisieren, muss in Folgeprojekten weiter untersucht werden.

Abkürzungen

ASO Acid Soluble Oil

C₄mim 1-Butyl-3-methyl-imidazolium

CAIL Chloroaluminat Ionic Liquid

COSMO CONductor like Screening MOdel

DMH Dimehtylhexan

ei Integralexponentialfunktion

FCC Fluid-Catalytic-Cracking

FEP Perfluorethylenpropylen-Copolymer

FID Flammenionisationsdetektor

GC Gaschromatograph

IL Ionische Flüssigkeit

Kat Katalysator

KWSt Kohlenwasserstoffe

LHSV Liquid Hourly Space Velocity; Raumgeschwindigkeit

MTBE Methyl-*tert*-butylether

Nafion Sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer

NMR nuclear magnetic resonance; Kernspinresonanzspektroskopie

Ntf₂ Bis(trifluoromethane)sulfonimide

PFTR Plug Flow Tank Reactor

6 Zusammenfassung und Ausblick

PTFE	Polytetrafluorethylen
RON	Research Octan Number; Research Oktanzahl
RVP	Reid Vapour Pressure
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SPG	Shirasu-Porous-Glas
TMH	Trimehtylhexan
TMP	Trimethylpentan
UOP	Universal Oil Products

Dimensionslose Kennzahlen

Ca	Kapillar-Zahl	[Gl. (2.56)]
Da	Damköhler-Zahl	[Gl. (5.52)]
Eo	Eötvös-Zahl	[Gl. (2.35)]
Fr	Froude-Zahl	[Gl. (2.37)]
Mo	Morton-Zahl	[Gl. (2.37)]
Ne	Newton-Zahl	
Re	Reynolds-Zahl	[Gl. (2.14)]
We	Weber-Zahl	[Gl. (2.65)]

Indizes

∞	Unendlich
32	Sauterdurchmesser
A	Auftrieb
A	Fläche
c	Kontinuierliche Phase (IL)
cap	Kapillar
chem	Chemische
D	Widerstand
d	Disperse Phase (Organik)
dA	Dynamischer Auftrieb

disr	Disruption
E	Edukt
eff	Effektiv
Feed	Feed / Edukt
Fl	Stationäre Flüssigkeit
fl	Flüssigphase
ges	Gesamt
I	Impuls
ipara	Isoparaffin
m	Membran
mod	Modalwert (Mengenreichster Porendurchmesser)
ole	Olefin
org	Organische Phase
P	Produkt
p	Partikel
para	Paraffin
Pore	Pore
R	Rührer
S	Schlauch
s	Feststoff
Siede	Siedetemperatur
stat	Hydrostatisch
STD	Interner Standard
T	Trägheit
tm	Transmembran
Tr	Tropfen
W	Wand
zirk	Zirkulation

Konstanten

ϵ_0	Elektrische Feldkonstante	$[8,9 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}]$
g	Erdbeschleunigung	$[9,8 \text{ m s}^{-2}]$
k_b	Boltzmann-Konstante	$[1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}]$
N_A	Avogadro-Konstante	$[6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}]$

Symbole

α	Elektrische Polarisierbarkeit	$[\text{C m}^3 \text{ V}^{-1}]$
α_{IL}	Phasenaustauschfläche	$[\text{m}^2 \text{ m}^{-3}]$
β	Stoffübergangskoeffizient	$[\text{m s}^{-1}]$
δ	Grenzschichtdicke	$[\text{m}]$
\dot{m}	Massenstrom / Feedrate	$[\text{kg s}^{-1}]$
\dot{V}	Volumenstrom	$[\text{m}^3 \text{ s}^{-1}]$
ϵ	Hohlraumanteil	$[-]$
ϵ_r	Relative Permittivität	$[\text{F m}^{-1}]$
η	Effektivitätsfaktor	$[-]$
η	Kinematische Viskosität	$[\text{Pa s}]$
μ	Permanentes Dipolmoment	$[\text{C m}]$
Φ	Assoziativfaktor	$[-]$
ϕ	Disperser Phasenanteil	$[-]$
ϕ	Thiele-Modul	$[-]$
ϕ	Volumenanteil	$[-]$
ρ	Dichte	$[\text{kg m}^{-3}]$
σ	Ober- bzw. Grenzflächenspannung	$[\text{N m}^{-1}]$
τ	Schubspannung	$[\text{N m}^{-2}]$
τ	Tortuosität	$[-]$
τ	Verweilzeit	$[\text{s}]$
θ	Kontaktwinkel	$[-]$
ζ	Druckverlustbeiwert	$[-]$

A	Fläche	[m ²]
a	Deaktivierungsrate	[-]
A _{204%}	Ausbeute bezogen auf Buten-Einsatzmasse	[-]
c	Konzentration	[mol m ⁻³]
c*	Konzentration in der Grenzschicht seitens der Organik	[mol L ⁻¹]
c ⁺	Konzentration in der IL-seitigen Grenzschicht	[mol L ⁻¹]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² s ⁻¹]
d	Durchmesser	[m]
F	Kraft	[N]
H	Henry-Konstante	[bar ⁻¹]
h	Höhe	[m]
J	Flussrate	[mol m ⁻² s]
K	Verteilungskoeffizient	[-]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[s ⁻¹]
k _d	Deaktivierungsgeschwindigkeitskonstante	[s ⁻¹]
km	Anteil offener Poren	[-]
M	Molare Masse	[kg mol ⁻¹]
m	Masse	[kg]
n	Drehzahl	[s ⁻¹]
O	Oberfläche	[m ²]
o	Spezifische Oberfläche	[m ² kg ⁻¹]
P	Leistung	[J s ⁻¹]
p	Druck	[Pa]
P _i	Parachorwert	[N ^{0,25} /m ^{0,25} /mol]
P _M	Molare Polarisation	[m ³ mol ⁻¹]
R	Hydraulischer Widerstand	[m ⁻¹]
r	Radius	[m]
r	Reaktionsrate	[mol m ⁻³ s ⁻¹]

6 Zusammenfassung und Ausblick

r	Reaktionsrate	$[\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}]$
S	Löslichkeit	[-]
S	Selektivität	[-]
T	Temperatur	$[\text{°C}]$
t	Versuchszeit	[s]
t_R	Retentionszeit	[s]
U	Umsatz	$[\text{mol-}\%]$
u	Geschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
u	Strömungsgeschwindigkeit	$[\text{m s}^{-1}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
v	Stöchiometrischer Koeffizient	[-]
w	Massenanteil	[-]
x	Ortskoordinate	[m]
x	Stoffmengenanteil der Flüssigphase	[-]

- [1] Vladimir N. Ipatieff und Aristid V. Grosse: Reaction of Paraffins with Olefins. *Journal of the American Chemical Society* 57.9 (1935), S. 1616–1621. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01312a034.
- [2] Avelino Corma und Agustin Martinez: Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin/Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 35.4 (1993), S. 483–570. ISSN: 0161-4940. DOI: 10.1080/01614949308013916.
- [3] Avelino Corma und A. Martinez: Catalysis on Porous Solids. *Handbook of porous solids*. Hrsg. von Ferdi Schüth, Kenneth Stafford William Sing und Jens Weitkamp. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 2825–2922. ISBN: 9783527302468. DOI: 10.1002/9783527618286.ch38.
- [4] Agustín Martínez, Avelino Corma, Gonzalo Prieto und María A. Arribas: Alkylation: Heterogeneous. *Encyclopedia of Catalysis*. Hrsg. von Istvan T. Horvath. John Wiley & Sons, Inc, 2002. ISBN: 9780471227618. DOI: 10.1002/0471227617.eoc013.pub2.
- [5] Lyle Frederick Albright: Developing technology. Improving alkylate gasoline technology. *Chemtech* 28.7 (1998), S. 46–53.
- [6] Lyle F. Albright und David J. Am Ende: Alkylation: Homogeneous. *Encyclopedia of Catalysis*. Hrsg. von Istvan T. Horvath. Bd. 1. John Wiley & Sons, Inc, 2002. ISBN: 9780471227618. DOI: 10.1002/0471227617.eoc012.pub2.
- [7] Lyle F. Albright: Alkylation: Industrial. *Encyclopedia of Catalysis*. Hrsg. von Istvan T. Horvath. Bd. 1. John Wiley & Sons, Inc, 2002. ISBN: 9780471227618. DOI: 10.1002/0471227617.eoc014.pub2. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/0471227617.eoc014.pub2>.
- [8] Lyle Frederick Albright: Present and Future Alkylation Processes in Refineries. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.3 (2009), S. 1409–1413. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie801495p.
- [9] Lyle Frederick Albright und Arthur R. Goldsby, (Hrsg.) in: *Industrial and Laboratory alkylations: Based on a symposium sponsored by the Division of Petroleum Chemistry, Inc. and the Division of Organic Chemistry at the 173rd meeting of the American Chemical Society, New Orleans, La., Mar. 21-22, 1977*. Bd. 55. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, 1977. ISBN: 9780841203853. URL: <http://www.worldcat.org/oclc/3167533>.

- [10] Lyle Frederick Albright: Updating Alkylate gasoline technology. *Chemtech* 28.6 (1998), S. 40–46.
- [11] Andreas Feller und Johannes A. Lercher: Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids. *Advances in Catalysis*. Hrsg. von Bruce C. Gates und Helmut Knözinger. Bd. 48. Academic Press, 2004, S. 229–295. ISBN: 0360-0564. DOI: 10.1016/S0360-0564(04)48003-1.
- [12] Jens Weitkamp und Yvonne Traa: Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand? *Catalysis Today* 49.1-3 (1999), S. 193–199. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00424-6.
- [13] VidyaSagar R. Sarsani: „Solid acid catalysis in liquid, gas-expanded liquid and near critical reaction media: investigation of isobutane/n-butene alkylation and aromatic acylation reactions“. Diss. Lawrence: University of Kansas, 2008.
- [14] Andreas Feller: „Reaction Mechanism and Deactivation Pathways in Zeolite“. Diss. München: Technische Universität München, 2003.
- [15] Iker Zuazo: „Deactivation routes in zeolite catalyzed isobutane/2-butene alkylation and regeneration procedures“. Diss. München: Technische Universität München, 2004.
- [16] Alexander Monsalve Guzmán: „Active acid sites in zeolite catalyzed Iso-butane/cis-2-butene alkylation“. Diss. München: Technische Universität München, 2004.
- [17] Raoul Klingmann: „Regenerierung fester Katalysatoren für die Isobutan-Buten-Alkylierung durch hydrierende Behandlung in flüssiger Phase“. Diss. Stuttgart: Universität Stuttgart, 2005.
- [18] Rouven Josl, Raoul Klingmann, Yvonne Traa, Roger Gläser und Jens Weitkamp: Regeneration of zeolite catalysts deactivated in isobutane/butene alkylation: an in situ FTIR investigation at elevated H₂ pressure. *Catalysis Communications* 5.5 (2004), S. 239–241. ISSN: 1566-7367. DOI: 10.1016/j.catcom.2004.02.005.
- [19] Xu Chunming: Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline. Joint Seminar On Refining Technology. Tokyo, 2006/11/21. URL: <http://www.pecj.or.jp/japanese/overseas/china/japanchina/china/CUP.pdf>.
- [20] Walter Opper: „Untersuchung zur Isobutan/Buten-Alkylierung an Pillared Clay-Katalysatoren“. Diss. Karlsruhe: Technische Hochschule Karlsruhe, 1994.
- [21] Zhi-Chang Liu, Rui Zhang, Chun-Ming Xu und Rongan Xia: Ionic Liquid alkylation process produces high-quality gasoline. *Oil & Gas Journal* 40.104 (2006), S. 52–56.
- [22] A. K. Roebuck und B. L. Evering: Isobutane-Olefin Alklation with Inhibited Aluminum Chloride Catalysts. *Product R&D* 9.1 (1970), S. 76–82. ISSN: 0091-1968. DOI: 10.1021/i360033a015.
- [23] Hélène Olivier-Bourbigou, L. Magna und D. Morvan: Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Applied Catalysis A: General* 373.1-2 (2010), S. 1–56. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
- [24] Jason P. Hallett und Tom Welton: Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chemical Reviews* 111.5 (2011), S. 3508–3576. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr1003248.

- [25] Tom Welton: Ion Pairs or Ion Solvation: Dissolving salts in ionic liquids. Second Asia Pacific Conferenc on Ionic Liquids and Green Processes. Bayshore Hotel, Dalian und China, 2010/09/07.
- [26] K. W. Li, Roger E. Eckert und Lyle Frederick Albright: Alkylation of Isobutane with Light Olefins Using Sulfuric Acid. Operating Variables Affecting Physical Phenomena Only. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 9.3 (1970), S. 434–440. ISSN: 0196-4305. DOI: 10.1021/i260035a011.
- [27] Eberhard Scheuch: „Micellaktivierte Alkylierungen von Butenen bzw. Buten/Propen-Gemischen mit Isobutan in wasserfreiem Fluorwasserstoff“. Diss. Greifswald: Universität Greifswald, 1991.
- [28] Jean-Francais Joly: Aliphatic alkylation. *Petroleum refining*. Hrsg. von Pierre Leprince. Bd. 3. Paris: Éd. Technip, 2001, S. 257–289. ISBN: 2710807793.
- [29] C. R. Wilke und Pin Chang: Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1.2 (1955), S. 264–270. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690010222.
- [30] R. van Zele und R. L. Diener: On the road to HF mitigation... *Hydrocarbon processing* 92–98 (1990), S. 77–80.
- [31] David J. Am Ende, Roger E. Eckert und Lyle Frederick Albright: Interfacial Area of Dispersions of Sulfuric Acid and Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34.12 (1995), S. 4343–4350. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00039a026.
- [32] F. B. Sprow: Role of Interfacial Area in Sulfuric Acid Alkylation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 8.2 (1969), S. 254–257. ISSN: 0196-4305. DOI: 10.1021/i260030a016.
- [33] Lyle Frederick Albright: Alkylation of Isobutane with C₃-C₅ Olefins: Feedstock Consumption, Acid Usage, and Alkylate Quality for Different Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41.23 (2002), S. 5627–5631. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie020323z.
- [34] Costandi A. Audeh und Saverio G. Greco: „Modification of surface properties of hydrogen fluoride“. Pat. US5354938. 1994. URL: <http://www.google.com/patents/US5354938>.
- [35] George Andrew Olah: „Environmentally safe catalytic alkylation using liquid onium poly (hydrogen fluorides)“. Pat. US5073674. 1991. URL: <http://www.google.com/patents/US5073674>.
- [36] Kenneth J. Del Rossi: „Liquid acid alkylation catalyst and isoparaffin:olefin alkylation process“. Pat. US5202518. 1993. URL: <http://www.google.com/patents/US5202518>.
- [37] Alexanyan, Georgy G., Librovitch, Nikolay B., Prochukhane und Yuri A.: „Process for the alkylation of olefins and apparatus for carrying out this process and others“. Pat. US5443799. 1995. URL: <http://www.google.com/patents/US5443799>.
- [38] Jacques Alagy, Jean-Francois Joly, Eric Benazzi, Jean-Charles Viltard, Luis Borges und Alain Forestiere: „Reverse emulsion aliphatic alkylation process with catalyst-olefinpremixing“. Pat. US5969206. 1999. URL: <http://www.google.com/patents/US5969206>.
- [39] Chou, Tse-Chaun, Chen und Yi-Lin: „Recovery and regeneration of sulfuric acid“. Pat. US5547655. 1996. URL: <http://www.google.com/patents/US5547655>.

- [40] Chou und Tse-Chuan: „Integrated process using in situ regenerated sulfuric acid as catalyst“. Pat. US5888920. 1999. URL: <http://www.google.com/patents/US5888920>.
- [41] B. O. Dalla Costa und C. A. Querini: Isobutane alkylation with butenes in gas phase. *Chemical Engineering Journal* 162.2 (2010), S. 829–835. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.038.
- [42] B. O. Dalla Costa und C. A. Querini: Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite. *Applied Catalysis A: General* 385.1-2 (2010), S. 144–152. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.07.007.
- [43] Edward F. T. Lee und Lovat V. C. Rees: Dehydroxylation of lanthanum exchanged zeolite Y. *Zeolites* 7.6 (1987), S. 545–548. ISSN: 0144-2449. DOI: 10.1016/0144-2449(87)90095-9.
- [44] David Keir, Edward F. T. Lee und Lovat V. C. Rees: Catalytic activity of differently prepared, fully exchanged lanthanum Y zeolites. *Zeolites* 8.3 (1988), S. 228–231. ISSN: 0144-2449. DOI: 10.1016/S0144-2449(88)80312-9.
- [45] T. J. Huang und S. Yurchak: Isoparaffin/Olefin Alkylation over Resin/Boron Trifluoride Catalysts. *Industrial and Laboratory alkylations*. Hrsg. von Lyle Frederick Albright und Arthur R. Goldsby. Bd. 55. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, 1977, S. 75–88. ISBN: 9780841203853. DOI: 10.1021/bk-1977-0055.ch004.
- [46] Tracy J. Huang: „Heterogeneous isoparaffin/olefin alkylation“. Pat. US 4384161. 1983. URL: <http://www.google.com/patents/US4384161>.
- [47] Avelino Corma, Agustin Martinez und C. Martinez: Influence of Process Variables on the Continuous Alkylation of Isobutane with 2-Butene on Superacid Sulfated Zirconia Catalysts. *Journal of catalysis* 149.1 (1994), S. 52–60. DOI: 10.1006/jcat.1994.1271.
- [48] Avelino Corma, Agustin Martinez und C. Martinez: The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutane/2-butene alkylation. *Applied Catalysis A: General* 144.1-2 (1996), S. 249–268. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00111-1.
- [49] Kunihiko Satoh, Hiromi Matsushashi und Kazushi Arata: Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides. *Applied Catalysis A: General* 189.1 (1999), S. 35–43. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00244-6.
- [50] R. B. Gore und William J. Thomson: Pulsed gas-phase alkylation of isobutane/2-butene over sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General* 168.1 (1998), S. 23–32. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00341-4.
- [51] Marina Yu Smirnova, Gleb A. Urguntsev, Artem B. Ayupov, Alexei A. Vedyagin und Gennady V. Echevsky: Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General* 344.1-2 (2008), S. 107–113. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.04.004.

- [52] Marina Yu Smirnova, Alexander V. Toktarev, Artem B. Ayupov und Gennady V. Echevsky: Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species: Catalysis by Acids and Bases: new materials and surface studies ABC-6, 6th World Congress on Catalysis by Acids and Bases, Genova (Italy) May 10-14, 2009. *Catalysis Today* 152.1-4 (2010), S. 17–23. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.08.013.
- [53] T. Blasco, Avelino Corma, Agustín Martínez und P. Martínez-Escolano: Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters. *Journal of catalysis* 177.2 (1998), S. 306–313. DOI: 10.1006/jcat.1998.2105.
- [54] Wenling Chu, Zhenbo Zhao, Wendong Sun, Xingkai Ye und Yue Wu: Isobutane/butene alkylation over supported heteropoly acid catalysts: I. Influence of the structure of silica. *Catalysis Letters* 55.1 (1998), S. 57–61. ISSN: 1011-372X. DOI: 10.1023/A:1019054122398.
- [55] VidyaSagar R. Sarsani, Yong Wang und Bala Subramaniam: Toward Stable Solid Acid Catalysts for 1-Butene + Isobutane Alkylation: Investigations of Heteropolyacids in Dense CO₂ Media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.16 (2005), S. 6491–6495. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie048911v.
- [56] Zhenbo Zhao, Wendong Sun, Xiangguang Yang, Xingkai Ye und Yue Wu: Study of the catalytic behaviors of concentrated heteropolyacid solution. I. A novel catalyst for isobutane alkylation with butenes. *Catalysis Letters* 65.1 (2000), S. 115–121. ISSN: 1011-372X. DOI: 10.1023/A:1019009119808.
- [57] Wei Shen, David Dubé und Serge Kaliaguine: Alkylation of isobutane/1-butene over periodic mesoporous organosilica functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid group. *Catalysis Communications* 10.3 (2008), S. 291–294. ISSN: 1566-7367. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.09.016.
- [58] Wei Shen, Yi Gu, Hualong Xu, David Dubé und Serge Kaliaguine: Alkylation of isobutane/1-butene on methyl-modified Nafion/SBA-15 materials. *Applied Catalysis A: General* 377.1-2 (2010), S. 1–8. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.12.012.
- [59] Carsten Sievers, Iker Zuazo, Alexander Monsalve Guzmán, Roberta Olindo, Hitrisia Syska und Johannes A. Lercher: Stages of aging and deactivation of zeolite LaX in isobutane/2-butene alkylation. *Journal of catalysis* 246.2 (2007), S. 315–324. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.11.015.
- [60] Carsten Sievers, Jürgen S. Liebert, Manuel M. Stratmann, Roberta Olindo und Johannes A. Lercher: Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation: Special Issue Dedicated to Professor Jean Sommer on his 70th Birthday. *Applied Catalysis A: General* 336.1-2 (2008), S. 89–100. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.09.039.
- [61] T. Hamzehlouyan, M. Kazemini und F. Khorasheh: Modeling of catalyst deactivation in zeolite-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene. *Chemical Engineering Science* 65.2 (2010), S. 645–650. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2009.08.022.

- [62] S. Sahebdehfar und F. Khorasheh: Development of a Power-Law Expression for Catalyst Deactivation in Liquid-Phase Isobutene Alkylation. *Scientia Iranica* 10.3 (2003), S. 334–340.
- [63] T. K. Sherwood, N. L. Pigford und C. R. Wilke: *Mass Transfer*. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [64] Jens Weitkamp und Yvonne Traa: Alkylation of Isobutane with Alkenes on Solid Catalysts. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Hrsg. von G. Ertl, Helmut Knözinger und Jens Weitkamp. Bd. 4. Weinheim: Wiley-VCH, 1997, S. 2039–2069. ISBN: 3-527-29212-8.
- [65] Emanuel Hermanus Broekhoven, Johannes Wilhelmus Maria Sonnemans und Stephan Zuijendrop: „Continuous process for the alkylation of hydrocarbons“. Pat. US 2002/0198421 A1. 2002. URL: <http://www.google.com/patents/US20020198421>.
- [66] Emanuel Hermanus Broekhoven, Johannes Wilhelmus Maria Sonnemans und Stephan Zuijendrop: „Process for the catalytic alkylation of hydrocarbons“. Pat. US 2002/0198422 A1. 2002. URL: <http://www.google.com/patents/US20020198422>.
- [67] Christopher J. Lyon, VidyaSagar R. Sarsani und Bala Subramaniam: 1-Butene + Isobutane Reactions on Solid Acid Catalysts in Dense CO₂-Based Reaction Media: Experiments and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.16 (2004), S. 4809–4814. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie0498145.
- [68] Michael C. Clark und Bala Subramaniam: Extended Alkylate Production Activity during Fixed-Bed Supercritical 1-Butene/Isobutane Alkylation on Solid Acid Catalysts Using Carbon Dioxide as a Diluent. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37.4 (1998), S. 1243–1250. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie970513n.
- [69] Kening Gong, Steve Chafin, Kent Pennybaker, Darryl Fahey und Bala Subramaniam: Economic and Environmental Impact Analyses of Solid Acid Catalyzed Isoparaffin/Olefin Alkylation in Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.23 (2008), S. 9072–9080. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie800399s.
- [70] A. E. Koklin, V. M. Kh Chan, V. B. Kazanskii und V. I. Bogdan: Alkylation of isobutane with C₄ olefins under conventional and supercritical conditions. *Kinetics and Catalysis* 51.3 (2010), S. 410–415. ISSN: 0023-1584. DOI: 10.1134/S0023158410030146.
- [71] Ana Lilia Mota Salinas, Dejin Kong, Younes Ben Taarit und Nadine Essayem: Continuous iC₄/C₄₌ Alkylation under iC₄ Supercritical Conditions over K_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ and H-Beta Solid Acids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.20 (2004), S. 6355–6362. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie049792m.
- [72] Ana Lilia Mota Salinas, G. Sapaly, Younes Ben Taarit, J. C. Vedrine und Nadine Essayem: Continuous supercritical iC₄/C₄₌ alkylation over H-Beta and H-USY: Influence of the zeolite structure: Special Issue Dedicated to Professor Jean Sommer on his 70th Birthday. *Applied Catalysis A: General* 336.1-2 (2008), S. 61–71. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.09.020.
- [73] Lucia M. Petkovic und Daniel M. Ginosar: The effect of supercritical isobutane regeneration on the nature of hydrocarbons deposited on a USY zeolite catalyst utilized for isobutane/butene alkylation. *Applied Catalysis A: General* 275.1-2 (2004), S. 235–245. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.07.037.

- [74] Yves Chauvin, André Hirschauer und Hélène Olivier: Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride–aluminium chloride molten salts as catalysts. *Journal of Molecular Catalysis* 92.2 (1994), S. 155–165. ISSN: 0304-5102. DOI: 10.1016/0304-5102(94)00065-4.
- [75] Chong-Pin Huang, Zhi-Chang Liu, Chun-Ming Xu, Biao-Hua Chen und Yao-Fang Liu: Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene. *Applied Catalysis A: General* 277.1-2 (2004), S. 41–43. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.08.019.
- [76] Kyesang Yoo: „Development of clean catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene“. Diss. Cincinnati: University of Cincinnati, 2003.
- [77] Kyesang Yoo, Vasudevan V. Namboodiri, Rajender S. Varma und Panagiotis G. Smirniotis: Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene. *Journal of catalysis* 222.2 (2004), S. 511–519. DOI: 10.1016/j.jcat.2003.11.018.
- [78] Ying Liu, Ruisheng Hu, Chun-Ming Xu und Haiquan Su: Alkylation of isobutene with 2-butene using composite ionic liquid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 346.1-2 (2008), S. 189–193. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.05.024.
- [79] Shengwei Tang, Aaron M. Scurto und Bala Subramaniam: Improved 1-butene/isobutane alkylation with acidic ionic liquids and tunable acid/ionic liquid mixtures. *Journal of catalysis* 268.2 (2009), S. 243–250. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.09.022.
- [80] Prashant Kumar, Walter Vermeiren, Jean-Pierre Dath und Wolfgang F. Hoelderich: Alkylation of Raffinate II and Isobutane on Nafion Silica Nanocomposite for the Production of Isooctane. *Energy & Fuels* 20.2 (2006), S. 481–487. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef050264c. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef050264c>.
- [81] Prashant Kumar, Walter Vermeiren, Jean-Pierre Dath und Wolfgang F. Hoelderich: Production of alkylated gasoline using ionic liquids and immobilized ionic liquids. *Applied Catalysis A: General* 304 (2006), S. 131–141. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.030.
- [82] Thuy Thi Le Bui, Wolfgang Korth, Stephan Josef Aschauer und Andreas Jess: Alkylation of isobutane with 2-butene using ionic liquids as catalyst. *Green Chemistry* 11.12 (2009), S. 1961–1967. ISSN: 1463-9262. DOI: 10.1039/B913872B.
- [83] Jie Zhang, Chong-Pin Huang, Biao-Hua Chen, Pengju Ren und Min Pu: Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives. *Journal of catalysis* 249.2 (2007), S. 261–268. DOI: 10.1016/j.jcat.2007.04.019.
- [84] Jie Zhang, Chong-Pin Huang, Biao-Hua Chen, Jianwei Li und Yingxia Li: Alkylation of isobutane and butene using chloroaluminate imidazolium ionic liquid as catalyst: Effect of organo-sulfur compound additive. *Korean Journal of Chemical Engineering* 25.5 (2008), S. 982–986. ISSN: 0256-1115. DOI: 10.1007/s11814-008-0159-2.
- [85] George A. Olah et al.: Ionic Liquid and Solid HF Equivalent Amine-Poly(Hydrogen Fluoride) Complexes Effecting Efficient Environmentally Friendly Isobutane-Isobutylene Alkylation. *Journal of the American Chemical Society* 127.16 (2005), S. 5964–5969. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja0424878.

- [86] B. L. Evering, E. L. D'Ouille, A. P. Lien und R. C. Waugh: Isomerization of Pentanes and Hexanes - Nature and Control of Side Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry* 45.3 (1953), S. 582–589. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50519a035.
- [87] Klaus-Eckhard Kohlheim: „Zur Wirkungsweise amphiler Verbindungen als Phasen-Transfer- bzw. Micellarkatalysatoren bei der Isoalkan/Olefin-Alkylierung in wasserfreiem Fluorwasserstoff“. Diss. Greifswald: Universität Greifswald, 1985.
- [88] Vincent A. Welch, Kevin J. Fallon und Heinz-Peter Gelbke: Ethylbenzene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim und Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.a10_035.pub2.
- [89] Thuy Thi Le Bui: „Untersuchungen zur Alkylierung von Iso-Butan mit 2-Buten unter Verwendung von hochaciden ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren“. Diss. Bayreuth: Universität Bayreuth, 2007. URL: <http://www.cvt.uni-bayreuth.de/lehrstuhl/veroeffentlichungen/DissertationBui.pdf>.
- [90] Louis Schmerling: Reactions of Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry* 45.7 (1953), S. 1447–1455. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50523a030.
- [91] Avelino Corma, A. Martinez und C. Martinez: Isobutane/2-butene alkylation on MCM-22 catalyst. Influence of zeolite structure and acidity on activity and selectivity. *Catalysis Letters* 28.2 (1994), S. 187–201. ISSN: 1011-372X. DOI: 10.1007/BF00806048.
- [92] Michael F. Simpson: „The Zeolite-Catalyzed Alkylation of Isobutane with Butene“. Diss. Princeton: Princeton University, 1996.
- [93] Alexander Monsalve Guzmán, Iker Zuazo, Andreas Feller, Roberta Olindo, Carsten Sievers und Johannes A. Lercher: On the formation of the acid sites in lanthanum exchanged X zeolites used for isobutane/cis-2-butene alkylation. *Microporous and Mesoporous Materials* 83.1-3 (2005), S. 309–318. ISSN: 1387-1811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.04.024.
- [94] T. Hutson und G. E. Hays: Reaction Mechanisms for Hydrofluoric Acid Alkylation. *Industrial and Laboratory Alkylations*. Hrsg. von Lyle Frederick Albright und Arthur R. Goldsby. Bd. 55. ACS Symposium Series. Washington: American Chemical Society, 1977, S. 27–56. ISBN: 9780841203853. DOI: 10.1021/bk-1977-0055.ch002.
- [95] Raoul Klingmann, Rouven Josl, Yvonne Traa, Roger Gläser und Jens Weitkamp: Hydrogenative regeneration of a Pt/La-Y zeolite catalyst deactivated in the isobutane/n-butene alkylation. *Applied Catalysis A: General* 281.1-2 (2005), S. 215–223. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.11.032.
- [96] Michael F. Simpson und James Wei: Kinetics of Zeolitic Solid Acid-Catalyzed Alkylation of Isobutane with 2-Butene: 626 105. ACS Symposium Series. 1996.
- [97] Stephan Josef Aschauer, Lisa Schilder, Wolfgang Korth, S. Fritschi und Andreas Jess: Liquid-phase Isobutane / Butene-alkylation using promoted Lewis-acidic IL-catalysts. *Catalysis Letters* 141 (2011), S. 1405–1419. ISSN: 1011-372X. DOI: 10.1007/s10562-011-0675-2.

- [98] Bharat M. Doshi und Lyle F. Albright: Degradation and Isomerization Reactions Occurring during Alkylation of Isobutane with Light Olefins. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 15.1 (1976), S. 53–60. ISSN: 0196-4305. DOI: 10.1021/i260057a011.
- [99] David J. Am Ende und Lyle Frederick Albright: Degradation and Isomerization of Isoparaffins while in Contact with Sulfuric Acid in Alkylation Units: chemistry and Reaction Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 33.4 (1994), S. 840–848. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00028a009.
- [100] Lyle Frederick Albright, Mark A. Spalding, Christopher G. Kopser und Roger E. Eckert: Alkylation of isobutane with C₄ olefins. 2. Production and characterization of conjunct polymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.3 (1988), S. 386–391. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00075a004.
- [101] Lyle Frederick Albright, Mark A. Spalding, James A. Nowinski, Robert M. Ybarra und Roger E. Eckert: Alkylation of isobutane with C₄ olefins. 1. First-step reactions using sulfuric acid catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.3 (1988), S. 381–386. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00075a003.
- [102] F. William Kirsch, John D. Potts und David S. Barmby: Isoparaffin-olefin alkylations with crystalline aluminosilicates: I. Early studies-C₄-olefins. *Journal of catalysis* 27.1 (1972), S. 142–150. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90164-9.
- [103] Lyle Frederick Albright und Ken E. Kranz: Alkylation of isobutane with pentenes using sulfuric acid as a catalyst: chemistry and reaction mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31.2 (1992), S. 475–481. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00002a004.
- [104] Michael F. Simpson, James Wei und Sankaran Sundaresan: Rebuttal to the Comments of Lyle F. Albright on 'Kinetic Analysis of Isobutane/Butene Alkylations over Ultrastable H-Y Zeolite. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36 (1997), S. 2517–2520. ISSN: 0888-5885. URL: <http://www.princeton.edu/cbe/people/faculty/sundaresan/group/publications/pdf/77.pdf>.
- [105] Anatoly S. Berenblyum, Evgeny A. Katsman und Yury Z. Karasev: The nature of catalytic activity and deactivation of chloroaluminate ionic liquid. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006), S. 128–134. ISSN: 0926860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.09.013.
- [106] N.C. Deno: Enylic Cations. *Carbonium ions*. Hrsg. von George Andrew Olah und Schleyer. New York und Chichester: Wiley-Interscience, 1970, S. 783–806. ISBN: 978-0471653332.
- [107] T. S. Sorensen. *Carbonium ions*. Hrsg. von George Andrew Olah und Schleyer. New York und Chichester: Wiley-Interscience, 1970, S. 807. ISBN: 978-0471653332.
- [108] John B. Nicholas und James F. Haw: The Prediction of Persistent Carbenium Ions in Zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 120.45 (1998), S. 11804–11805. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja982012e.
- [109] Shuwu Yang, Junko N. Kondo und Kazunari Domen: Formation of alkenyl carbenium ions by adsorption of cyclic precursors on zeolites. *Catalysis Today* 73.1-2 (2002), S. 113–125. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00504-1.

- [110] Lyle Frederick Albright, Mark A. Spalding, Janelle Faunce und Roger E. Eckert: Alkylation of isobutane with C₄ olefins. 3. Two-step process using sulfuric acid as catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.3 (1988), S. 391–397. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie00075a005.
- [111] Costin D. Nenitzescu und Ion P. Cantuniari: Durch Aluminiumchlorid Katalysierte Reaktion, VI. Mitteil. Die Umlagerung des Cyclohexans in Methyl-cyclopentan. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 66.8 (1933), S. 1097–1100. ISSN: 1099-0682. DOI: 10.1002/cber.19330660817.
- [112] Steven P. Wicelinski, Robert J. Gale, Krishna M. Pamidimukkala und Roger A. Laine: Fast atom bombardment mass spectrometry of low temperature chloroaluminate and chlorogallate melts. *Analytical Chemistry* 60.20 (1988), S. 2228–2232. ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00171a013.
- [113] Carolin Meyer, V. Hager, D. Geburtig, C. Kohr, Marco Haumann und Peter Wasserscheid: Acidic Ionic Liquids for n-alkane Isomerization in a Liquid-liquid or Slurry-phase Reaction Mode. *Preprints of the DGMK Conference Catalysis - Innovative Applications in Petrochemistry and Refining*. Hrsg. von Stefan Ernst, Ulrich Balfanz, Andreas Jess, Johannes A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna, F. Ness und E. Santacesaria. Bd. 1. Hamburg: DGMK, 2011, S. 37–44. ISBN: 9783941721173.
- [114] Howard S. Lacheen: „Ionic liquid catalyst having a high molar ratio of aluminum to nitrogen“. Pat. US 2010/0152027 A1. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US2010058517>.
- [115] Howard Lacheen und Hye-Kyung C. Timken: „Production of low sulphur alkylate gasoline fuel“. Pat. WO/2009/058517. 2009.
- [116] Saleh Elomari: „Alkylation process using an alkyl halide promoted ionic liquid catalyst“. Pat. US 7495144 B2. 2009. URL: <http://www.google.com/patents/US7495144>.
- [117] Michael S. Driver, Howard Lacheen und Mitra A. Hosseini: „Reduction of organic halide contamination in hydrocarbon products“. Pat. WO/2009/079107. 2009.
- [118] Nilton Jr. Rosenbach und Claudio J. A. Mota: Isobutane/2-butene alkylation with zeolite Y without Broensted acidity. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16.4 (2005), S. 691–694. ISSN: 0103-5053. URL: http://www.jbcs.sbq.org.br/jbcs/2005/vol16_n4/01-233-04.pdf.
- [119] Nilton Jr. Rosenbach, Alex P. A. dos Santos, Marcelo Franco und Claudio J. A. Mota: The tert-butyl cation on zeolite Y: A theoretical and experimental study. *Chemical Physics Letters* 485.1-3 (2010), S. 124–128. ISSN: 0009-2614. DOI: 10.1016/j.cpllett.2009.12.003.
- [120] Bong-Kyu Chang: „Process for ionic liquid catalyst regeneration“. Pat. US 7732364 B2. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US7732364>.
- [121] Saleh Elomari: „Regeneration of ionic liquid catalyst using a metal in the absence of added hydrogen“. Pat. US 7674739 B2. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US7674739>.
- [122] Thomas V. Harris: „Regeneration of ionic catalyst by hydrogenation using a homogeneous catalyst“. Pat. US 7678727 B2. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US7678727>.

- [123] Sven Ivar Hommeltoft: „Recycling of Ionic Liquid Catalyst“. Pat. US 2010/0160145 A1. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US20100160145>.
- [124] Hye-Kyung C. Timken und Saleh Elomari: „Electrochemical removal of conjunct polymers from chloroaluminate ionic liquids“. Pat. US 2010/0130804 A1. 2010. URL: www.google.com/patents/US20100130804.
- [125] Sven Ivar Hommeltoft: „Process for measuring and adjusting halide in a reactor“. Pat. US 2010/0065476 A1. 2010. URL: <http://www.google.com/patents/US20100065476>.
- [126] Marcus Eichmann: „Zweiphasige Dimerisierung von Propen und 1-Buten mit ionischen Flüssigkeiten“. Diss. Aachen: RWTH Aachen, 1999.
- [127] Svetlana A. Kozlova: „Physikochemische Eigenschaften von green solvents : Alkylcarbonaten und ionischen Flüssigkeiten“. Diss. Rostock: Universität Rostock, 2008.
- [128] Peter Wasserscheid und Tom Welton, (Hrsg.) in: *Ionic liquids in synthesis*. 2., compl. rev. and enlarged. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN: 9783527312399. URL: <http://www.worldcat.org/oclc/315530854>.
- [129] Helmar Schubert: *Emulgiertechnik: Grundlagen, Verfahren und Anwendungen*. 1. Aufl. Hamburg: Behr, 2005. ISBN: 9783899470864.
- [130] J. Schulze: *Schmierstoffe auf ionischer Flüssigkeitsbasis*. windkraftkonstruktion.de, 2011.
- [131] Avelino Corma und Hermenegildo García: Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 103.11 (2003), S. 4307–4366. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr030680z.
- [132] Thomas Welton: Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews* 99.8 (1999), S. 2071–2084. ISSN: 0009-2665. DOI: 10.1021/cr980032t.
- [133] Tom Welton: Ionic liquids in catalysis: Vignettes of Homogeneous Catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* 248.21-24 (2004), S. 2459–2477. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/j.ccr.2004.04.015.
- [134] Yves Chauvin und Hélène Olivier. *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Hrsg. von Boy Cornils und Wolfgang A. Herrmann. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 258–268. ISBN: 9783527304349.
- [135] Armand A. Fannin et al.: Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. *The Journal of Physical Chemistry* 88.12 (1984), S. 2614–2621. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j150656a038.
- [136] Armand A. Fannin, Lowell A. King, Joseph A. Levisky und John S. Wilkes: Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 1. Ion interactions by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* 88.12 (1984), S. 2609–2614. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j150656a037.
- [137] Jing Tong, Qing-Shan Liu, Wei-Guo Xu, Da-Wei Fang und Jia-Zhen Yang: Estimation of Physicochemical Properties of Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate. *The Journal of Physical Chemistry B* 112.14 (2008), S. 4381–4386. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp711767z.

- [138] Hiroyuki Tokuda, Kunikazu Ishii, Md Abu Bin Hasan Susan, Seiji Tsuzuki, Kikuko Hayamizu und Masayoshi Watanabe: Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures. *The Journal of Physical Chemistry B* 110.6 (2006), S. 2833–2839. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp053396f.
- [139] D. Tomida, A. Kumagai, K. Qiao und C. Yokoyama: Viscosity of [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] at High Pressure. *International Journal of Thermophysics* 27.1 (2006), S. 39–47. ISSN: 0195-928X. DOI: 10.1007/s10765-006-0020-y.
- [140] Volker Schröder: „Herstellen von Öl-in-Wasser-Emulsionen mit mikroporösen Membranen“. Diss. Karlsruhe: Technische Hochschule Karlsruhe, 1999.
- [141] Volker Schröder, Olaf Behrend und Helmar Schubert: Effect of Dynamic Interfacial Tension on the Emulsification Process Using Microporous, Ceramic Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* 202.2 (1998), S. 334–340. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1006/jcis.1998.5429.
- [142] Goran T Vladislavljević und Helmar Schubert: Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets. *Journal of Membrane Science* 225.1-2 (2003), S. 15–23. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/S0376-7388(03)00212-6.
- [143] Goran T Vladislavljević und Helmar Schubert: Preparation of Emulsions with a Narrow Particle Size Distribution Using Microporous α -Alumina Membranes. *Journal of Dispersion Science and Technology* 24.6 (2003), S. 811–819. ISSN: 0193-2691. DOI: 10.1081/DIS-120025549.
- [144] Goran T Vladislavljević, Masataka Shimizu und Tadao Nakashima: Preparation of monodisperse multiple emulsions at high production rates by multi-stage premix membrane emulsification. *Journal of Membrane Science* 244.1-2 (2004), S. 97–106. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.07.008.
- [145] Goran T Vladislavljević, M. Shimizu und T. Nakashima: Permeability of hydrophilic and hydrophobic Shirasu-porous-glass (SPG) membranes to pure liquids and its microstructure. *Journal of Membrane Science* 250.1-2 (2005), S. 69–77. ISSN: 03767388. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.10.017.
- [146] C. Charcosset, I. Limayem und H. Fessi: The membrane emulsification process—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 79.3 (2004), S. 209–218. ISSN: 1097-4660. DOI: 10.1002/jctb.969.
- [147] Akmal Nazir, Karin Schroën und Remko Boom: Premix emulsification: A review. *Journal of Membrane Science* 362.1-2 (2010), S. 1–11. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.044.
- [148] Eduard Antonius van der Zwan: „Emulsification with microstructured systems: Process principles“. Diss. Wageningen: Wageningen University, 2008. URL: <http://edepot.wur.nl/122095>.
- [149] T. Nakashima und Shimizu M.: Porous glass from calcium alumino boro-silicate glass. *Ceramics* 21 (1986), S. 408.

- [150] ROBU: *Technische Daten im Detail (PDF)*. ROBU Glasfilter-Geräte GmbH. März 2012. URL: <http://www.robuglas.com/downloads.html>.
- [151] Shuhuai Yao, David E. Hertzog, Shulin Zeng, James C. JR. Mikkelsen und Juan G. Santiago: Porous glass electroosmotic pumps: design and experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 268.1 (2003), S. 143–153. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00730-6.
- [152] Ph Forchheimer: Wasserbewegung durch Boden. *Z. Ver. deutscher Ing.* 45 (1901), S. 1736–1741, 1781–1788.
- [153] R. M. Fand, B. Y. K. Kim, A. C. C. Lam und R. T. Phan: Resistance to the Flow of Fluids Through Simple and Complex Porous Media Whose Matrices Are Composed of Randomly Packed Spheres. *Journal of Fluids Engineering* 109.3 (1987), S. 268–273. DOI: 10.1115/1.3242658.
- [154] Masato Kukizaki und Masahiro Goto: A Comparative Study of SPG Membrane Emulsification in the Presence and Absence of Continuous-Phase Flow. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 42.7 (2009), S. 520–530. ISSN: 0021-9592. DOI: 10.1252/jcej.08we314.
- [155] Masato Kukizaki: Microbubble formation using asymmetric Shirasu porous glass (SPG) membranes and porous ceramic membranes—A comparative study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 340.1-3 (2009), S. 20–32. ISSN: 0927-7757. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.02.033.
- [156] A. J. Abrahamse, A. van der Padt, R. M. Boom und W. B. C. de Heij: Process fundamentals of membrane emulsification: Simulation with CFD. *AIChE Journal* 47.6 (2001), S. 1285–1291. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690470606.
- [157] Stanley Hartland und Arun Kumar: Detachment of drops and bubbles in flow fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 83.3 (1994), S. 245–254. ISSN: 0927-7757. DOI: 10.1016/0927-7757(93)02617-N.
- [158] lee-Hwan Kim, Yasuhiro Kamotani und Simon Ostrach: Modeling bubble and drop formation in flowing liquids in microgravity. *AIChE Journal* 40.1 (1994), S. 19–28. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690400105.
- [159] Manfred Stölting: Partikelbildung unterhalb des Strahlbereiches bei konstantem Volumenstrom. *Chemie Ingenieur Technik* 52.7 (1980), S. 598–599. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330520716.
- [160] G. Rubin: „Widerstands- und Auftriebsbeiwerte von ruhenden kugelförmigen Partikeln in stationären, wandnahen laminaren Grenzschichten“. Diss. Karlsruhe: Technische Hochschule Karlsruhe, 1977.
- [161] Mario Koebe: „Numerische Simulation aufsteigender Blasen mit und ohne Stoffaustausch mittels der volume of fluid (VOF) Methode“. Diss. Paderborn: Universität Paderborn, 2004.
- [162] Ronald Clift, John R. Grace und Martin E. Weber: *Bubbles, Drops, and Particles*. Dover Publ Inc, 2005. ISBN: 978-0486445809.

Literatur

- [163] Jacques M. Hadamard: Mouvement permanent lent d'une sphère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Compt. Rend. Acad. Sci.* 152 (1911), S. 1735–1738.
- [164] Witold Rybczynski: Über die fortschreitende Bewegung einer flüssigen Kugel in einem zähen Medium. *Bull. Int. Acad. Sci. Cracovia cl. Sci. Math. Natur* 1.A (1911), S. 40–44.
- [165] Alfons Mersmann: *Stoffübertragung*. Berlin u.a: Springer, 1986. ISBN: 3-540-15920-7.
- [166] A. K. Chesters: The modelling of coalescence processes in fluid-liquid dispersions: A review of current understanding. *Chemical engineering research & design* 69.A4 (1991), S. 259–270.
- [167] Émilie Lepercq-Bost, Marie-Laurence Giorgi, Arsène Isambert und Christophe Arnaud: Use of the capillary number for the prediction of droplet size in membrane emulsification. *Journal of Membrane Science* 314.1-2 (2008), S. 76–89. ISSN: 0376-7388. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.01.023.
- [168] N. C. Christov, D. N. Ganchev, N. D. Vassileva, N. D. Denkov, K. D. Danov und P. A. Kralchevsky: Capillary mechanisms in membrane emulsification: oil-in-water emulsions stabilized by Tween 20 and milk proteins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 209.1 (2002), S. 83–104. ISSN: 0927-7757. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00167-X.
- [169] M. Zlokarnik: *Rührtechnik: Theorie und Praxis*. Berlin: Springer, 1999. ISBN: 3540646396.
- [170] Matthias Kraume, (Hrsg.) *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. ISBN: 3-527-30709-5. DOI: 10.1002/3527603360.
- [171] M. F. Nishikawa, F. Mori und S. Fujieda: Average drop size in liquid-liquid phase mixing vessel. *J. Chem. Engng Japan* 28 (1987), S. 12–19.
- [172] Stephan Josef Aschauer und Andreas Jess: Alkylation of light olefins by using ionic liquids as catalyst. *Preprints of the DGMK Conference Production and Use of Light Olefins*. Hrsg. von Stefan Ernst. Bd. 1. Hamburg: DGMK, 2009, S. 233–238. ISBN: 3936418934.
- [173] Jens Weitkamp: Isobutane/Butene Alkylation on Cerium Exchanged X and Y Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis : Catalysis by Zeolites*. Hrsg. von B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J. C. Vedrine, G. Coudurier und H. Praliaud. Bd. 5. Elsevier, 1980, S. 65–75. ISBN: 0167-2991. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)64866-1.
- [174] Victor Grigorevič Berezkin: *Chemical methods in gas chromatography*. Amsterdam [etc.]: Elsevier, 1983. ISBN: 0444419519.
- [175] Swagelok: *Schnellkupplungen*. Deutsch. Apr. 2012. URL: <http://www.swagelok.de/downloads/WebCatalogs/DE/MS-01-138.PDF>.
- [176] Martin Lautenschläger, Ferdinand Pöhlmann und Florian Will. Universität Bayreuth, 2011.
- [177] Il'ja Nikolaevič Bronstejn: *Taschenbuch der Mathematik*. 5., überarb. und erw. Thun, and Frankfurt am Main: H. Deutsch, 2000. ISBN: 978-3817120055.
- [178] Ferdinand Pöhlmann: „Löslichkeitsuntersuchungen von Olefinen und Paraffinen in ionischen Flüssigkeiten“. Bayreuth, 2011.
- [179] National Institute of Standards and Technology: *NIST Chemistry WebBook*. 2011. URL: <http://webbook.nist.gov>.

- [180] Michael Kleiber und Ralph Joh: Stoffwerte von sonstigen chemisch einheitlichen Flüssigkeiten. *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von VDI Gesellschaft. Bd. Dca. Berlin, and Heidelberg [u.a.]: Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-25504-8.
- [181] Octave Levenspiel: *The chemical reactor omnibook*. 6. Aufl. Corvallis und Oregon: OSU Book Stores, 2002. ISBN: 0882461737.
- [182] Randolph J. Langley: „The kinetics of alkylation of isobutane with propylene using a sulfuric acid catalyst“. Diss. Baton Rouge: Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 1969.
- [183] Milton Stegun Irene Abramowitz: *Handbook of Mathematical Functions: With formulas, graphs, and mathematical tables*. New York: Dover Publications, 1972. ISBN: 0-486-61272-4.
- [184] Mikko S. Lylykangas, Petri A. Rautanen und A. Outi I. Krause: Hydrogenation and Deactivation Kinetics in the Liquid-Phase Hydrogenation of Isooctenes on Pt/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.7 (2004), S. 1641–1648. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie034055w.
- [185] Andrzej Marciniak und Ewa Karczemna: Influence of Cation Structure on Binary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Ionic Liquids Based on Trifluoromethanesulfonate Anion with Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry B* 114.16 (2010), S. 5470–5474. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp100994d.
- [186] Urszula Domańska und Andrzej Marciniak: Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data* 48.3 (2003), S. 451–456. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je020145g.
- [187] Steven G. Arturo und Dana E. Knox: Structural and electrostatic properties of atoms and functional groups using AIM theory: Saturated organics with one electronegative atom. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 770.1-3 (2006), S. 31–44. ISSN: 0166-1280. DOI: 10.1016/j.theochem.2006.04.038.
- [188] Norman Gee, Kyoji Shinsaka, Jean-Pol Dodelet und Gordon R. Freeman: Dielectric constant against temperature for 43 liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 18.3 (1986), S. 221–234. ISSN: 0021-9614. DOI: 10.1016/0021-9614(86)90050-9.
- [189] Gyula Tasi und Fujio Mizukami: Analysis of Permanent Electric Dipole Moments of Aliphatic Hydrocarbon Molecules. 2. DFT Results. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences* 38.2 (1998), S. 313–316. ISSN: 0095-2338. DOI: 10.1021/ci970081r.
- [190] Steven G. Arturo und Dana E. Knox: Structural and electrostatic properties of atoms and functional groups using AIM theory II: Unsaturated organics with one electronegative atom. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 857.1-3 (2008), S. 78–88. ISSN: 0166-1280. DOI: 10.1016/j.theochem.2008.02.014.
- [191] Chihiro Wakai, Alla Oleinikova, Magnus Ott und Hermann Weingärtner: How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 109.36 (2005), S. 17028–17030. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp053946+.

- [192] Hermann Weingärtner: The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids: *Zeitschrift für Physikalische Chemie. Zeitschrift für Physikalische Chemie* 220.10 (2006), S. 1395–1405. ISSN: 0942-9352. DOI: 10.1524/zpch.2006.220.10.1395.
- [193] Dean Camper, Collin Becker, Carl Koval und Richard Noble: Low Pressure Hydrocarbon Solubility in Room Temperature Ionic Liquids Containing Imidazolium Rings Interpreted Using Regular Solution Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.6 (2005), S. 1928–1933. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie049312r.
- [194] Urszula Domańska: Solubilities and thermophysical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry* 77.3 (2005), S. 543–557. ISSN: 0033-4545. DOI: 10.1351/pac200577030543.
- [195] Tanja Mehling, T. Ingram und I. Smirnova: Partition equilibria of ionisable solutes in mixed micellar systems. 8th European Congress of Chemical Engineering. Berlin, 26.09.2011.
- [196] VDI Gesellschaft, (Hrsg.) *VDI-Wärmeatlas: [Berechnungsunterlagen für Druckverlust, Wärme- und Stoffübertragung]*. 10., bearb. und erw. Berlin, and Heidelberg [u.a.]: Springer, 2006. ISBN: 978-3-540-25504-8.
- [197] Laurie Jo Ropel: „DIFFUSION COEFFICIENTS AND 1-OCTANOL-WATER PARTITION COEFFICIENTS OF IONIC LIQUIDS“. Master thesis. University of Notre Dame, 2004. URL: <http://etd.nd.edu/ETD-db/theses/available/etd-12032004-144320/unrestricted/RopelLJ122004.pdf>.
- [198] Ying Hou und Ruth E. Baltus: Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO_2 in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.24 (2007), S. 8166–8175. DOI: 10.1021/ie070501u. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie070501u>. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie070501u>.
- [199] David Morgan, Lee Ferguson und Paul Scovazzo: Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.13 (2005), S. 4815–4823. DOI: 10.1021/ie048825v. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie048825v>. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie048825v>.
- [200] E. L. Cussler: *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. 3. Aufl. Cambridge und New York: Cambridge University Press, 2009. ISBN: 0521871212. URL: <http://www.worldcat.org/oclc/226389413>.
- [201] George F. Carrier und Carl E. Pearson: *Partial differential equations*. New York: Acad. Press, 1976. ISBN: 0-12-160450-0.
- [202] Verena Petzet: *Mathematische Optimierung und Sensitivitätsanalyse des Mehrstrahlschweißverfahrens zur Verhinderung der Heißrissbildung*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 2008. ISBN: 978-3-18-515308-2.
- [203] Ramesh L. Gardas, Rile Ge, Norfaizah Ab Manan, David W. Rooney und Christopher Hardacre: Interfacial tensions of imidazolium-based ionic liquids with water and n-alkanes. *Fluid Phase Equilibria* 294.1-2 (2010), S. 139–147. ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.02.022.

- [204] Jian-ying Wang, Xiang-jing Zhang, Yu-Min Liu und Yong-qi Hu: Interfacial Tensions of Imidazolium-Based Ionic Liquids with N -Alkanes and Cyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56.10 (2011), S. 3734–3737. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je200349t.
- [205] Mohammad Tariq, Mara G. Freire, Benilde Saramago, Joao A. P. Coutinho, Jose N. Canongia Lopes und Luis Paulo N. Rebelo: Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chem. Soc. Rev* 41.2 (2012), S. 829–868. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/C1CS15146K.
- [206] Ramesh L. Gardas und Joalo A. P. Coutinho: Applying a QSPR correlation to the prediction of surface tensions of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 265.1-2 (2008), S. 57–65. ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.01.002.
- [207] J. Q. Zhu, Y. M. Yu, J. Chen und W. Y. Fei: QSPR of activity coefficient s at infinite dilution and interfacial tension for organic solutes in room temperature ionic liquids. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* 57 (2006), S. 1835–1840.
- [208] Jing Tong, Qing-Shan Liu, Pan-Pan Wang, Urs Welz-Biermann und Jia-Zhen Yang: Surface Tension and Density of Ionic Liquid n -Butylpyridinium Heptachlorodialuminate. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56.10 (2011), S. 3722–3724. ISSN: 0021-9568. DOI: 10.1021/je200471w.
- [209] Joel Escobedo und G. Ali Mansoori: Surface tension prediction for pure fluids. *AIChE Journal* 42.5 (1996), S. 1425–1433. ISSN: 0001-1541. DOI: 10.1002/aic.690420523.
- [210] Carel J. van Oss: *Interfacial forces in aqueous media*. 2. Aufl. Boca Raton und Fla: Taylor & Francis, 2006. ISBN: 9781574444827.
- [211] Charles F. Weinaug und Donald L. Katz: Surface Tensions of Methane-Propane Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry* 35.2 (1943), S. 239–246. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50398a028.
- [212] D. Joseph Donahue und F. E. Bartell: The Boundary Tension at Water-Organic Liquid Interfaces. *Journal of Physical Chemistry* 56.4 (1952), S. 480–484. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j150496a016.
- [213] V. Halka, R. Tsekov und W. Freyland: Interfacial phase transitions in imidazolium-based ionic liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.45 (2005), S3325–S3331. ISSN: 0953-8984. DOI: 10.1088/0953-8984/17/45/018.
- [214] P. Zehner: Momentum, mass and heat transfer in bubble columns. Part 1. Flow model off the bubble column and liquid velocities. *Int.Chem.Eng* 26 (1986), S. 22–35.
- [215] P. Zehner: Begasen im Rührbehälter. *Mischen und Rühren*. Hrsg. von Matthias Kraume. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 241–273. ISBN: 3-527-30709-5. DOI: 10.1002/3527603360.ch11.
- [216] Helmar Schubert: Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Emulgiertechnik. *Mischen und Rühren*. Hrsg. von Matthias Kraume. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, S. 313–342. ISBN: 3-527-30709-5. DOI: 10.1002/3527603360.ch13.
- [217] Sebastian Maaß, S. Wollny, A. Voigt und M. Kraume: Experimental comparison of measurement techniques for drop size distributions in liquid/liquid dispersions. *Experiments in Fluids* 50.2 (2011), S. 259–269. ISSN: 0723-4864. DOI: 10.1007/s00348-010-0918-9.

- [218] Sebastian Maaß, Florian Metz, Torsten Rehm und Matthias Kraume: Prediction of drop sizes for liquid-liquid systems in stirred slim reactors–Part I: Single stage impellers. *Chemical Engineering Journal* 162.2 (2010), S. 792–801. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2010.06.007.
- [219] Sebastian Maaß, Torsten Rehm und Matthias Kraume: Prediction of drop sizes for liquid-liquid systems in stirred slim reactors–Part II: Multi stage impellers. *Chemical Engineering Journal* 168.2 (2011), S. 827–838. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2011.01.084.
- [220] Susanne Fritschi: „Untersuchung der Isobutan/2-Buten Alkylierung mit Ionischen Flüssigkeiten im Tropfensäulenreaktor“. Magisterarb. Bayreuth: Universität Bayreuth, 2010.
- [221] Lisa Schilder, Wolfgang Korth und Andreas Jess: Alkyl-halogenide promoted ionic liquid catalysis of isobutane/butenealkylation. *Preprints of the DGMK Conference Catalysis - Innovative Applications in Petrochemistry and Refining*. Hrsg. von Stefan Ernst, Ulrich Balfanz, Andreas Jess, Johannes A. Lercher, J. Lichtscheidl, M. Marchionna, F. Ness und E. Santacesaria. Hamburg: DGMK, 2011. ISBN: 9783941721173.
- [222] Anatoly S. Berenblyum, Evgeny A. Katsman und Sven I. Hommeltoft: Modeling of side reactions of isobutane alkylation with butenes catalyzed by trifluoromethane sulfonic acid. *Applied Catalysis A: General* 284.1-2 (2005), S. 207–214. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.01.036.
- [223] Gerrit Senger und Günter Wozny: Experimentelle Untersuchung von Schaum in Packungskolonnen: Experimental Investigations of Foam in Packed Columns. *Chemie Ingenieur Technik* 83.4 (2011), S. 503–510. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201000210.
- [224] Christian Fehn: „Untersuchungen zur Stabilität von Tensidschäumen“. Diss. Bayreuth: Universität Bayreuth, 2007. URL: <http://opus.ub.uni-bayreuth.de/volltexte/2007/275>.
- [225] Anders Riisager, Rasmus Fehrmann, Marco Haumann und Peter Wasserscheid: Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2006.4 (2006), S. 695–706. ISSN: 1434-1948. DOI: 10.1002/ejic.200500872.
- [226] Rasmus Fehrmann, Anders Riisager und Marco Haumann, (Hrsg.) in: *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*. 1. Aufl. WILEY-VCH Verlag, 2012. ISBN: 9783527324293.
- [227] S. Werner, M. Haumann, N. Szesni und P. Wasserscheid: Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts for the Water-Gas-Shift Reaction at Ambient Pressure and Very Low Temperature. *Chemie Ingenieur Technik* 82.9 (2010), S. 1325. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201050004.
- [228] Joni Joni, Marco Haumann und Peter Wasserscheid: Development of a Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalyst for Slurry-Phase Friedel-Crafts Alkylations of Cumene. *Advanced Synthesis & Catalysis* 351.3 (2009), S. 423–431. ISSN: 16154150. DOI: 10.1002/adsc.200800672.
- [229] N. Szesni, M. Kaiser, S. Putzien und R. W. Fischer: Oxidative Homocoupling of Alkynes using Supported Ionic liquid Phase (SILP) Catalysts - Systematic Investigation of the Support Influence. *Combinatorial chemistry & high throughput screening* 14.10 (2011). ISSN: 1386-2073. DOI: 10.2174/138620712798868356.

- [230] Joni Joni: „Development of a Sustainable Technology Platform for the Homogeneous Friedel-Crafts Alkylation using Acidic Ionic Liquid Catalyst“. Diss. Erlangen: Universitätsbibliothek der Universität Erlangen-Nürnberg, 2009. URL: <http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2009/1428>.
- [231] Florian Heym, Christoph Kern, Johannes Thiessen und Andreas Jess: Transport Phenomena, Evaporation and Thermal Stability of Ionic Liquids. *Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications*. Hrsg. von Rasmus Fehrmann, Anders Riisager und Marco Haumann. WILEY-VCH Verlag, 2012, in Print. ISBN: 9783527324293.
- [232] Marc A. M. Noel, Paul C. Trulove und Robert A. Osteryoung: Removal of protons from ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids: Analytical Chemistry. *Anal. Chem* 63.24 (1991), S. 2892–2896. ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00024a017.
- [233] Abreu Abache: *Hydrochloric Acid Price Report - Chemical pricing information - ICIS Pricing*. English. März 2012. URL: http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage110.asp (besucht am 11. 03. 2012).
- [234] Ulf D. Kück, Michael Kröger, Dieter Bothe, N. Rübiger, Michael Schlüter und Hans-Joachim Warnecke: Skalenübergreifende Beschreibung der Transportprozesse bei Gas/Flüssig-Reaktionen: Multiscale Description of Mass Transfer Processes for Gas-Liquid Reactions. *Chemie Ingenieur Technik* 83.7 (2011), S. 1084–1095. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201100036.
- [235] T.R Das, C.O JR. Reed und P.T Eubank: Pvt surface and thermodynamic properties of isobutane. *Journal of Chemical & Engineering Data* 18.3 (1973), S. 253–262. ISSN: 0021-9568.
- [236] C. C. Coffin und O. Maass: THE PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF a-, b- AND g-BUTYLENE AND NORMAL AND ISOBUTANE. *Journal of the American Chemical Society* 50.5 (1928), S. 1427–1437. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01392a028.
- [237] R.B Scott, W.J Ferguson und F.G Brickwedde: Thermodynamic properties of cis-2-butene from 15 to 1500 K. *J. Res. NBS* 33 (1944), S. 1–20.
- [238] Lester Guttman und Kenneth S. Pitzer: trans-2-Butene. The Heat Capacity, Heats of Fusion and Vaporization, and Vapor Pressure. The Entropy and Barrier to Internal Rotation. *Journal of the American Chemical Society* 67.2 (1945), S. 324–327. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01218a052.
- [239] Arthur B. Lamb und Edwin E. Roper: The Vapor Pressures of Certain Unsaturated Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* 62.4 (1940), S. 806–814. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01861a032.
- [240] Wheeler G. Lovell: Knocking Characteristics of Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry* 40.12 (1948), S. 2388–2438. ISSN: 0019-7866. DOI: 10.1021/ie50468a033.

ANHANG A

Geräteeinstellungen und Arbeitsdaten

Tabelle A.1: Einstellung der Gaschromatographen

GC		HP-5890	Varian CP-3800
Trärgas		He 4.6	He 4.6
Detektor		FID	FID
Kapillar-Säule		CP Sil Pona CB	Varian CP-Sil CB/MS
Sauerstoffvordruck	bar	2,4	
Wasserstoffvordruck	bar	1,2	
Heliumvordruck	bar	4,1	
Purgegas Fluß	mL min ⁻¹	8	
Split Fluß	mL min ⁻¹	35	40
Trärgas Fluß	mL min ⁻¹	30	2
Injektortemperatur	°C	250	230
Detektortemperatur	°C	260	250
Säulenlänge	m	50	30
Innerer Säulendurchmesser	µm	0,5	0,3
Äußerer Säulendurchmesser	mm	0,2	0,3
Säulenvordruck	bar	1,4	1,1
Probenschleifenvolumen	µL	100	10
Methodenlaufzeit	min	35,4	14,1

Tabelle A.2: Zusammensetzung der erzeugten Einsatzgemische

	P/O in $\frac{\text{mol}_{i-C_4}}{\text{mol}_{2-C_4}}$	cis/trans	Cyclohexan in g	2-Buten in g	Isobutan in g	Σ_{Mix} in g	w _{STD,ein}	w _{C₄}
Juli 2010	13,3	cis	249	306	4203	4758	5,2	6,4
Okt 2010	8,0	cis	206,4	276,6	2303	2786	7,4	9,9
Okt 2010	13,3	cis	248	301	4130	4679	5,3	6,4
Mrz 2011	13,3	trans	249	305	4188	4742	5,3	6,4
Aug 2011	13,3	trans	249	305	4188	4742	5,3	6,4
Sep 2011	13,3	trans	248	320	4390	4958	5,0	6,5

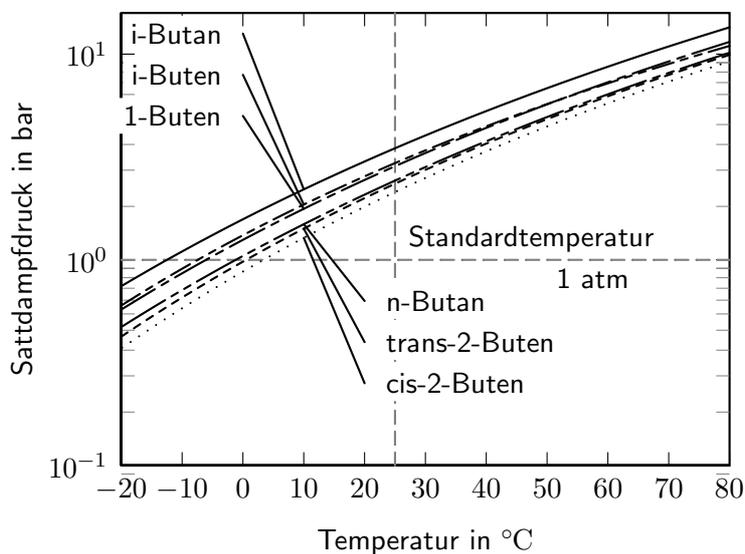


Abbildung A.1: Sattdampfdruck von n-Butan [235], i-Butan [235], 1-Buten [236], cis-2-Buten [237], trans-2-Buten [238] und i-Buten [239] in Abhängigkeit der Temperatur nach der Antoine-Gleichung

Tabelle A.3: Übersicht der Katalyse-Experimente mit den jeweiligen Versuchsparmetern; bei allen Versuchen wurden 10 mL [C₄mim][AlCl₄] verwendet; die Reaktionstemperatur zu Beginn betrug ungefähr 23 °C

Nr.	Datum YYYYMMTT	Fritte	x _{AlCl₃} mol-%	Feedrate g min ⁻¹	Additiv	Zugabeart	V _{Additiv} mL	P/O	Rührer s ⁻¹
1	20100520	4	0,6	4,7	tBuBr	einmalig	2	13	0
2	20100622	4	0,7	6	tBuBr	einmalig	2	13	0
3	20100701	4	0,7	4,0	tBuBr	einmalig	2	8	0
4	20100714	4	0,6	4,0	Kein	einmalig	0	13	0
5	20100720	4	0,6	4,0	MTBE	einmalig	2	13	0
6	20100726	4	0,6	2,1	tBuBr	einmalig	2	13	0
7	20100803	4	0,6	4,1	tBuCl	einmalig	2	13	0
8	20100810	4	0,6	4,0	tBuBr	einmalig	2	13	0
9	20100812	4	0,6	3,0	tBuBr	einmalig	2	13	0
10	20100824	4	0,6	4,1	tBuCl	einmalig	4	13	0
11	20100826	5	0,6	4,0	tBuCl	einmalig	2	13	0
12	20101006	4	0,6	3,0	tBuBr	einmalig	2	13	0
13	20101008	4	0,6	4,0	tBuCl	einmalig	4	13	0
14	20101013	4	0,6	4,0	tBuCl	kontinuierlich	2	13	0
15	20101018	4	0,6	4,0	tBuCl	kontinuierlich	1	13	0
16	20110208	4	0,6	4,0	H ₂ O	einmalig	0.15	13	0
17	20110211	4	0,7	2,8	tBuCl	einmalig	4	13	0
18	20110217	4	0,6	4,0	tBuCl	einmalig	4	13	5
19	20110303	4	0,6	2,1	tBuCl	einmalig	2	8	5
20	20110629	4	0,6	1,0	tBuCl	einmalig	4	13	5
21	20110630	4	0,6	1,0	tBuCl	kontinuierlich	4	13	5
22	20110707	4	0,6	1,0	tBuCl	kontinuierlich	1.5	13	5
23	20110714	4	0,6	1,0	tBuCl	einmalig	4	13	0
24	20110715	4	0,6	2,0	tBuCl	einmalig	4	13	0
25	20110719	4	0,6	4,0	tBuCl	einmalig	4.2	13	0
26	20110726	4	0,6	2,0	tBuCl	einmalig	4.0	13	5
27	20110801	4	0,6	2,0	SILP	SILP	0	13	0
28	20110816	3	0,6	2,0	tBuCl	einmalig	4.2	13	0
29	20110818	3	0,6	4,0	tBuCl	einmalig	4	13	0
30	20110824	4	0,6	4,0	tBuCl	kontinuierlich	4	13	5

Tabelle A.4: Oktanzahlen ausgewählter Alkylatkomponenten nach [240]

Komponente	RON	Komponente	RON
Propan	101,9	3,4-DM-Penten	92,8
n-Butan	93,6	2,2-DM-2-Penten	97,5
Iso-Butan	100,2	2-M-Hexan	42,4
Trans-2-Buten	99,6	n-Heptan	0
Cis-2-Buten	99,6	> n-C ₈	0
2-M-2-Buten	97,3	2,2,3-TM-Pentan	109,6
3-M-1-Buten	100,2	2,3,4-TM-Pentan	102,7
n-Pentan	61,8	2,3,3-TM-Pentan	106,1
Iso-Pentan	93	2,2,4-TM-Pentan	100
2,2-DM-Butan	91,8	2,2-DM-Hexan	72,5
2,3-DM-Butan	104,3	2,5-DM-Hexan	55,5
2-M-Pentan	73,4	2,4-DM-Hexan	65,2
3-M-Pentan	74,5	2,3-DM-Hexan	71,3
n-Hexan	24,8	3,3-DM-Hexan	76,3
Cyclohexan	64,7	3,4-DM-Hexan	76,3
2-Hexen	90,4	i-C ₉	91
2,2,3-TM-Butan	112,1	i-C ₁₀₊	81
2,2-DM-Pentan	92,8	MTBE	118

Tabelle A.5: Technische Daten verwendeter Geräte

(a) Spritzenmotor

Hersteller		Trinamic
Modell		PD - 110 - 42
Schnittstelle		RS232
Drehmoment	N m	0,49
Versorgungsspannung	V	5

(b) Mikro Zahnringpumpe

Hersteller		HNP
Modell		mzr-7255
Volumenstrom	mL min ⁻¹	0,048 bis 288
kleinstes Dosiervolumen	µL	30
Verdrängungsvolumen	µL	48
max. Systemdruck	bar	80
Differenzdruckbereich	bar	0 bis 20
Betriebstemperaturbereich	°C	-5 bis +60
Viskositätsbereich	mPa s	0,3 bis 1000
Dosierpräzision	%	< 1
Pulsation	%	< 6
Drehzahlbereich	s ⁻¹	0,166 - 100
Gewicht	kg	ca. 1,65

B.1 Extraktionsmethode nach Eichmann

Die Extraktionsmethode ermöglicht die Bestimmung der Gleichgewichtsverteilung organischer Substanzen in der ionischen Flüssigkeit und in der gemischten bzw. reinen organischen Phase. Hierfür wird eine definierte, organische Ausgangslösung erstellt und mit der IL so lange durchmischt, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Danach werden die Substanzen durch Absetzen voneinander getrennt. Anschließend wird eine definierte Menge der ionischen Flüssigkeit entnommen und mit einer definierten Menge eines Extraktionsmittels versetzt. Die in der IL gelösten organischen Komponenten werden durch intensive Durchmischung extrahiert. Nach einem weiteren Absetzvorgang kann dann eine definierte Menge an Probe gaschromatographisch analysiert werden. Aus der GC-Analyse der Extraktionsphase lässt sich anschließend über die Massenbilanz der Anteil der in der IL gelösten, organischen Komponente im Gleichgewichtszustand berechnen [126].

Sättigung der IL: Eine definierte Menge organischer Phase, die aus einer reinen Komponente oder aus mehreren Komponenten (Olefine und Paraffine) besteht, wird mit einer Chloroaluminatschmelze in einem Glasfläschchen für ca. 1,5 h durchmischt bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Während der Rührphase wird die Temperatur in einem Wasserbad konstant gehalten [126]. Für die Massenanteile im Gleichgewicht gelten folgende Bezeichnungen:

$w_{i,org,GG}$ Massenanteil der zu untersuchenden, organischen Komponente i in der organischen Phase im Gleichgewicht (Bei Untersuchungen der reinen Komponente ist der Anteil demzufolge 100 %.)

$w_{i,IL,GG}$ Massenanteil der zu untersuchenden, organischen Komponente i in der Chloroaluminatschmelze im Gleichgewicht

Phasentrennung: Für die Phasentrennung wird der Magnetrührer abgeschaltet und die Probe fläschchen mit dem Septum nach unten für ca. 1 h weiterhin im Wasserbad bei konstanter Temperatur belassen. Durch Mehrfachversuche konnte festgestellt werden, dass die Löslichkeit bei Absetzzeiten zwischen 10 h und 1 h annähernd konstant bleibt und die Methode somit auf 1 h verkürzt werden konnte.

Reextraktion der organischen Komponente: Nach vollständiger Phasentrennung wird über das

Septum eine definierte Menge an ionischer Flüssigkeit $m_{IL,Re}$ abgezogen und mit einer definierten Menge an organischem Reextraktionsmittel $m_{org,Re}$ vermischt. Die Reextraktion findet bei Sättigung identischen Bedingungen in einem Schnappdeckelglas mit Parafilmschutz gegen Verflüchtigung statt. Nachdem ebenfalls der Gleichgewichtszustand erreicht ist gilt für die Massenanteile in den Phasen:

$w_{i,org,Re}$ Massenanteil der Komponente i in der organischen Phase nach der Reextraktion (Bestimmung über Gaschromatographie)

$w_{i,IL,Re}$ Massenanteil der Komponente i in der IL nach der Reextraktion

Massenbilanz: Aufgrund der Tatsache, dass die in der IL gelösten Massenanteile der Olefine und Paraffine stets relativ klein sind ($w_{i,IL,GG} < 7 \text{ Gew.-%}$), können folgende Vereinfachungen getroffen werden:

$$m_{IL,Re} = \textit{konstant} \quad (\text{B.1})$$

$$m_{org,Re} = \textit{konstant} \quad (\text{B.2})$$

Die Massenbilanz lautet nun:

$$m_{IL,Re} \cdot w_{i,IL,GG} = m_{org,Re} \cdot w_{i,org,Re} + m_{IL,Re} \cdot w_{i,IL,Re} \quad (\text{B.3})$$

Nimmt man zusätzlich an, dass sich der nach der Reextraktion in der IL verbleibende Massenanteil der organischen Komponente vernachlässigbar klein ist ($w_{i,IL,Re} \approx 0$), was durch die Wahl eines geeigneten Reextraktionsmittels gewährleistet ist, dann vereinfacht sich Gl. (B.3) zu:

$$m_{IL,Re} \cdot w_{i,IL,GG} = m_{org,Re} \cdot w_{i,org,Re} \quad (\text{B.4})$$

Nach $w_{i,IL,GG}$ aufgelöst, erhält man nun:

$$w_{i,IL,GG} \approx \frac{m_{org,Re} \cdot w_{i,org,Re}}{m_{IL,Re}} \quad (\text{B.5})$$

Dabei errechnet sich $w_{i,org,Re}$:

$$w_{i,org,Re} = w_{IS} \frac{Area_i}{Area_{IS}} R = \frac{m_{IS}}{m_{Probe} + m_{IS}} \frac{Area_i}{Area_{IS}} R \quad (\text{B.6})$$

w_{IS} Massenanteil des internen Standards innerhalb des GC-Probenfläschchens

m_{IS} Masse des internen Standards

m_{Probe} Masse der Probenlösung für die GC-Analyse

$Area_i$ Peakfläche der zu untersuchenden, organischen Komponente i

$Area_{IS}$ Peakfläche des internen Standards

R Korrekturfaktor der Komponente i , für aliphatische KWSt gleich 1

Verteilungskoeffizient: Die Verteilung eines in einem aus zwei Phasen bestehenden Systems gelösten Stoffes i kann mit Hilfe der Isofugazitätsbedingung beschrieben werden:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{B.7})$$

Dabei kann die Fugazität f_i entweder mit Hilfe der Standardfugazität f_i^0 und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i - Methode 1 oder mit Hilfe des Druckes p und dem Fugazitätskoeffizienten ϕ_i - Methode 2 - beschrieben werden.

$$f_i = x_i \cdot \gamma_i f_i^0 \quad (\text{B.8})$$

$$f_i = x_i \cdot \phi_i p \quad (\text{B.9})$$

Zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes der Komponente i einer organischen Phase und einer Chloroaluminatschmelze wird Methode 1 verwendet und in Gleichung B.7 eingesetzt.

$$x_{i,\text{IL}} \gamma_{i,\text{IL}} f_{i,\text{IL}}^0 = x_{i,\text{org}} \cdot \gamma_{i,\text{org}} f_{i,\text{org}}^0 \quad (\text{B.10})$$

Wählt man nun für beide Phasen die gleiche Standardfugazität, ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten $K_{x,i}$:

$$K_{x,i} = \frac{x_{i,\text{IL}}}{x_{i,\text{org}}} = \frac{\gamma_{i,\text{org}}}{\gamma_{i,\text{IL}}} \quad (\text{B.11})$$

Da das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten nicht als konstant betrachtet werden kann, ist der Verteilungskoeffizient von den Konzentrationen abhängig. So kann der konzentrationsbezogene Verteilungskoeffizient durch Gleichung B.12 ausgedrückt werden:

$$K_{c,i} = \frac{c_{i,\text{IL}}}{c_{i,\text{org}}} = K_{x,i} \frac{\gamma_{i,\text{org}} M_{\text{org}}}{\gamma_{i,\text{IL}} M_{\text{IL}}} \quad (\text{B.12})$$

Ist der konzentrationsbezogene Verteilungskoeffizient $K_{c,i}$ konstant, wird Gleichung B.12 als Nernstscher Verteilungssatz bezeichnet. Der Nernstsche Verteilungssatz ist in der Regel nur für stark verdünnte Lösungen exakt [126]. Weiterhin ist eine Umrechnung auf den massenspezifischen Verteilungskoeffizienten $K_{w,i}$ möglich.

$$K_{w,i} = \frac{w_{i,\text{IL}}}{w_{i,\text{org}}} = K_{x,i} \frac{M_{\text{org}}}{M_{\text{IL}}} = K_{c,i} \frac{\gamma_{\text{org}}}{\gamma_{\text{IL}}} \quad (\text{B.13})$$

Für den auf die Massenanteile bezogenen Verteilungskoeffizienten $K_{w,i}$ im Gleichgewicht mit Gl. (B.6) gilt dann:

$$K_{w,i} = \frac{w_{i,\text{IL,GG}}}{w_{i,\text{org,GG}}} = \frac{m_{\text{org,Re}}}{m_{\text{IL,Re}}} \cdot \frac{w_{i,\text{org,Re}}}{w_{i,\text{org,GG}}} \quad (\text{B.14})$$

Diese Gleichung stellt eine Näherung dar. Allerdings ist der relative Fehler, der sich aus der Verwendung der Näherungsgleichung gegenüber der exakten Gleichung ergibt, sehr klein.

B Erweiterte Methoden

Ist der Verteilungskoeffizient für verschiedene Konzentrationen der organischen Phase konstant, wird er als Nernstscher Verteilungskoeffizient bezeichnet.

C.1 Stofftransport in der organischen Phase zur Phasengrenzfläche

```

function pdeDiff
% Addaptierte Lösung der pdex1 aus MATLAB
% Lösung des 2. Fickschen Gesetztes mit inhomogenen Randbedingungen
%
% [1] .* D_ [u] = D_ [ Du/Dx ] + [0]
%          Dt   Dx
%
% c          u          f(x,t,u,Du/Dx)  s(x,t,u,Du/Dx)
%
global Dab; global Cein; global k; global alpha; global ymax;
m = 0;
Cein = 0.545572934; %Startkonzentration in mol/L
Dab = 4.00406E-05; %Diffusionskoeffizient von 1-Hexen in Isohexan in cm^2/s
(Wilke-Chang-Gl.)
alpha = 68.61395435; % Phasenaustauschfläche zu organischem Volumen in 1/m
k = 6.53E-06*alpha; %Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 1/s
ymax = 1.46; %Höhe der organischen Isohexan/1-Hexen Mischung bei 5ml in cm

x = linspace(0,ymax,150);
t = linspace(0,100000,1000);

x2 = [0.809 0.517 0.226]; %Spritzenposition in cm
t2 = [3600 9000 14400 18000 79200]; %GC-Messzeitpunkte in s

sol = pdepe(m,@pdeDiffpde,@pdeDiffic,@pdeDiffbc,x,t);
u = sol(:,:,1)./Cein;

%Messwerte
c36 = [0.473213487    0.444278568    0.295593048]./Cein;
c90 = [0.395318709    0.355796864    0.206496457]./Cein;
c144 = [0.324964397    0.274913428    0.136348314]./Cein;

```

C Simulation

```
c180 = [0.273317362      0.214112921      0.106677252]./ Cein;
c792 = [0.070935016      0.063611732      0.041758917]./ Cein;

hold on
%figure;
plot(x,u(36,:),x,u(90,:),x,u(144,:),x,u(180,:),x,u(792,:));
plot(x2,c36,'rs','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','g',
      'MarkerSize',10)
plot(x2,c90,'rs','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','b',
      'MarkerSize',10)
plot(x2,c144,'rs','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','y',
      'MarkerSize',10)
plot(x2,c180,'rs','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','m',
      'MarkerSize',10)
plot(x2,c792,'rs','LineWidth',2,'MarkerEdgeColor','k','MarkerFaceColor','r',
      'MarkerSize',10)

Parx= [u(36,81) u(36,52) u(36,23) u(90,81) u(90,52) u(90,21) u(144,81) u
      (144,52) u(144,23) u(180,81) u(180,52) u(180,23) u(792,81) u(792,52) u
      (792,23)];
Pary= [c36 c90 c144 c180 c792];

pp = [Pary; Parx;];

xls = [x./ymax; u(36,:); u(90,:); u(144,:); u(180,:); u(792,:)];

xlswrite('ausgabe2.xlsx',xls');
xlswrite('ausgabe.xlsx',pp');

% _____

function [c,f,s] = pdeDiffpde(x,t,u,DuDx)
global Dab
c = 1;
f = Dab*DuDx;
s = 0;

% _____

% Anfangsbedingung
function u0 = pdeDiffic(x)
global Cein
u0 = Cein;

% _____

%Randbedingungen
function [pl,ql,pr,qr] = pdeDiffbc(xl,ul,xr,ur,t)
global k;
pr = 0;
qr = 1;
```

```
pl = -ul*k;
ql = 1;
```

C.2 Stofftransport von der Phasengrenzfläche in die Ionische Flüssigkeit

```
function pdelL
%PDE die den Stofftransport bei gleichzeitiger Reaktion in der IL darstellt
.
m = 0;
global Dab; global Cein; global Knernst; global k; global alpha; global ymax
;
Dab = 7.8e-7; %Diffusionsgeschwindigkeit in cm^2/s von 1-Hexen in [C4mim][
  AlCl4] (Wilke-Chang-Gl.)
Knernst = 28.57142857; %Nernstscher Verteilungskoeffizient zwischen
  organischer und IL-Phase
Cein = 0.545572934/Knernst; %1-hexen konzentration an der Grenzschicht in
  mol/L
alpha = 68.61395435; % Phasenaustauschfläche zu organischem Volumen in 1/m
k = 6.53E-06*alpha; %Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 1/s
ymax = 0.29; %maximale IL-Höhe bei 1ml in cm
x = linspace(0,ymax,100);
t = linspace(0,100000,10000);
%t = [3600 9000 14400 18000 79200];

sol = pdepe(m,@pdellpde,@pdelllc,@pdellbc,x,t);
u = sol(:,:,1);

figure;
plot(x,u(6,:),x,u(30,:),x,u(60,:),x,u(180,:),x,u(360,:),u(720,:),u(1440,:));

xls = [u(6,:); u(30,:); u(60,:); u(180,:); u(360,:); u(720,:); u(1440,:)];

xlswrite('ausgabe2.xls','xls');
```

```
%
```

```
function [c,f,s] = pdellpde(x,t,u,DuDx)
global Cein; global k; global Dab
c = 1;
f = Dab*DuDx ;
s = -k*u;
```

C Simulation

```
%
```

```
function u0 = pdelLic(x)
global Cein
u0 = 0;
%
```

```
function [pl,ql,pr,qr] = pdelLbc(xl,ul,xr,ur,t)
global k;global Cein
pr = 0;
qr = 1;
pl = ul - Cein*exp(-t*k);
ql = 0;
```

Dipl.-Ing. Stephan Josef Aschauer

Geboren am 1982/05/05
 Familienstand verheiratet
 Staatsbürgerschaft deutsch
 Adresse Kulmbacher Straße 16
 95445- Bayreuth

Schulische Ausbildung

1988 - 1992 Mittelpunktschule Kinzigquelle Sterbfritz (Grundschule)
 1992 - 1998 Stadt- und Realschule Schlüchtern
 1998 - 2001 Berufliches Gymnasium Schlüchtern
 08.06.2001 Allgemeine Hochschulreife, Abschlussnote: 1,7

Berufstätigkeit

06.2001 - 10.2001 Selbstständige Tätigkeit in den Bereichen: EDV-Beratung, Systemintegration, Systembetreuung
 11.2001 - 07.2002 Grundwehrdienst 1. BeobPzArtBtl 121, Tauberbischofsheim (Instandsetzung)
 Seit 03.2005 Selbstständige Tätigkeit in den Bereichen: Webdesign und Softwareentwicklung
 03.2007 - 06.2007 Dreimonatiges Industriepraktikum bei Lufttechnik Bayreuth in Goldkronach.
 06.2007 - 09.2007 Dreimonatiges Industriepraktikum bei InVerTec, Inovative Verfahrenstechnik e.V.
 06.2008 - 11.2011 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Bayreuth

12.2011 - 08.2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth

Seit 1.12.2011 Mitarbeiter der Invertec e.V., Bayreuth

Studium und Weiterbildung

08.2002 - 09.2003 Informatik(Diplom) Universität Karlsruhe (TH)

10.2003 - 03.2008 Umwelt-Bioingenieurwesen (Diplom) Universität Bayreuth

10.2005 Diplomvorprüfung, Note: 3,1

04.2006 - 03.2008 Materialwissenschaft (Diplom) Universität Bayreuth

11.2007 - 04.2008 Diplomarbeit: Untersuchung zur Zersetzung von PTFE und PTFE-Co-Polymeren in der Wirbelschicht

04.2008 Zeugnis der Diplomprüfung im Studiengang Umwelt-Bioingenieurwissenschaft, Abschlussnote: 1,9

10.2008 - 09.2011 Promotionstudium (Chemieingenieurwesen) Universität Bayreuth

Bayreuth, 5. August 2012,

Vor allem möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn *Prof. Dr.-Ing. Jess* bedanken. Nicht nur, weil er mir die Möglichkeit gegeben hat über das Thema der Alkylierung zu promovieren, sondern vielmehr dafür, dass er mich in den dreieinhalb Jahren an seinem Lehrstuhl zu einem Wissenschaftler ausgebildet hat. Er gab mir die Freiheit meinen Ideen nachzugehen und hat mir jederzeit für das Gelingen der Dissertation mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Meinem Kollegen und Freund *Dr. Wolfgang Korth* gilt mein ganz besonderer Dank für seine tollen Ideen und die manchmal auch hitzigen (Streiten wie die Kesselflicker) aber immer fruchtbaren Diskussionen. Frau *Lisa Schilder* danke ich für die tolle Zusammenarbeit im Labor, auf Konferenzen und Semi-Symposien und für das Korrekturlesen der Arbeit.

Herrn *Jörg Gerchau* danke ich für die Spitzenunterstützung auf der technischen Seite der Dissertation. Frau *Birgit Brunner* danke ich für die erstklassige Unterstützung bei der chemischen Analytik.

S. Fritschi, P. Kaiser, M. Hübner, F. Pöhlmann, M. Lautenschläger, F. Will, S. Seidl und *C. Hitzke* danke ich für die sehr gute Durchführung von Diplom-, Projekt-, und Studienarbeiten.

Des Weiteren möchte ich Herrn *Johannes Thiessen* und Herrn *Florian Heym* für die kritischen Diskussionen bedanken, die oftmals die Schwächen der eigenen Arbeit bzw. Argumentation zu Tage förderten, am Ende aber die Qualität der Arbeit deutlich verbessert haben. Herrn *Leonid Datsevich* und Herrn *Christoph Kern* danke ich ebenfalls für wichtige Impulse während der Arbeit. Herrn *Sebastian Willmes, Marco Haumann* und Frau *Caroline Meyer* danke ich für die tolle Messzeit am Lehrstuhl CRT in Erlangen. Herrn *Norbert Müller* und *Thomas Oehmichen* danke ich für unsere Diskussionsitzungen im Besprechungsraum (Bitte kommen großer Vogel). Herrn *Johannes Appel* und *Bernd Gassenfeit* danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Meiner Frau *Anna*, die an den unzähligen Arbeitsabende und -wochenenden immer für mich da war und mich bei der Erstellung der Arbeit in allen Bereichen unterstützt hat. Meinem Bruder *Michael Knickel* möchte ich für seine unbeirrbar Unterstützung, die Motivation und die Aufrichtigkeit bedanken. Natürlich meinen Eltern *Iris Knickel* und *Johannes Aschauer*, die mir trotz ihrer überschaubaren Mittel die Möglichkeit gaben diesen Weg zu gehen. Meinen Freunden aus Sterbfritz Rockcity (*Sebastian, Alex, Dada*) dem Sinntal und Schlüchtern.

Abschließend möchte ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel danken.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Ferner erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation weder an einer anderer Stelle eingereicht wurde noch von anderer Stelle endgültig abgelehnt worden ist.