

# **ERMITTLUNG KINETISCHER DETAILS DER C1- UND C2-CHEMIE MIT IN-SITU-SPEKTROSKOPIE**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der RWTH Aachen University  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Andreas Ohligschläger**

Master of Science

aus

Aachen

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Marcel A. Liauw  
Prof. Dr. rer. nat. Sonja Herres-Pawlis

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2021

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 2017 bis 2020 im Arbeitskreis „Lehr- und Forschungsgebiet Technische Chemie und Reaktionstechnik“ am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University unter Anleitung von Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Marcel A. Liauw angefertigt.

*Der Teufel steckt im Detail.*

# Versicherung an Eides statt

Andreas Ohligschläger

erklärt hiermit, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbständig, als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zuvor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht und zwar in:
  - A. Ohligschläger, M.A. Liauw, Intricate kinetics: In situ FTIR-spectroscopy discloses a phase change during ionic liquid synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 18018–18022. <https://doi.org/10.1039/c7cp03257a>.
  - M. Schmitz, C. Erken, A. Ohligschläger, J.-K. Schnoor, N.F. Westhues, J. Klankermayer, W. Leitner, M.A. Liauw, Homogeneously Catalyzed Synthesis of (Higher) Alcohols (C1–C4) from the Combination of CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub>, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 90 (2018) 1476–1488. <https://doi.org/10.1002/cite.201800053>.
  - A. Ohligschläger, C. Gertig, D. Coenen, S. Brosch, D. Firaha, K. Leonhard, M.A. Liauw, Monitoring an ionic liquid synthesis with in-situ IR-spectroscopy – The intricacy of solvent effects, *Chem. Eng. J.* 368 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.195>.
  - A. Ohligschläger, N. van Staalduinen, C. Cormann, J. Mühlhans, J. Wurm, M.A. Liauw, The Guerbet Reaction Network – a Ball-in-a-Maze-Game or: Why Ru-MACHO-BH is Poor in Coupling two Ethanol to n-Butanol, *Chemistry – Methods*, accepted manuscript.

03.02.2021

## Danksagung

Zunächst gilt mein Dank Professor Liauw für die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis zu promovieren, und die vielen fachlichen Diskussionen, die die Qualität dieser Dissertation deutlich angehoben haben. Besonders möchte ich mich dafür bedanken, dass ich meine Ideen frei verfolgen durfte.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen (Diana Trunina, Martin Rößler, Kilian Schnoor, Tobias Eifert, Stephanie Maerten, Lukas Vömel und Felix Herter) und Partnern in der Projektgruppe des Projekts SynAlk möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die gute Stimmung am Arbeitsplatz, in der Kochgruppe und auf Reisen bedanken. Kilian Schnoor danke ich für die Vorlage zur MatLab-Simulation und die vielen Diskussionen, während wir an ähnlichen Themen gearbeitet haben. Meinem Bürokollegen Martin Rößler danke ich für das gemeinsame Tüfteln an Problemen der Prozessanalysetechnik (PAT). Tobias Eifert danke ich für die Einarbeitung in die PAT. Niklas Westhues und Philipp Jürling-Will danke ich für die Unterstützung im Umgang mit homogenen Katalysatoren und den Anstoß zur Untersuchung des Guerbet-Reaktionsnetzwerks. Marc Schmitz danke ich für die engagierte Koordination der Projektarbeit.

Für die tatkräftige Unterstützung und als wertvolle Ideengeber danke ich meinen betreuten Studis Christina Dindic, Matthias Kulbach, Marlo Kropff, Michael Do Nascimento Vaz, Dario Coenen, Nils van Staalduinen, Carsten Cormann, Jan Mühlhans und Jan Wurm. Bei den Kolleginnen und Kollegen des MARCs, der Mechanik- und elektronischen Werkstatt, der Materialausgabe, der Buchhaltung und des Sekretariats möchte ich mich für die reibungslose Unterstützung bei der Organisation des (Labor-)Alltags bedanken. Ralf Thelen danke ich für die Anfertigung des neuen Reaktors, der meinen Nachfolgern sicher Freude bereiten wird.

Lukas Küpper, Dirk Engel und Clemens Minnich danke ich für die technische Unterstützung bei Hard- und Software und die schnelle Hilfe bei Fragestellungen.

Ich danke den HiWis meines Nebenprojekts (Marlo Kropff, Christos Savvidis, Luisa Bayer, Niklas Polter, Michael Do Nascimento Vaz) für die kreative Zusammenarbeit für die digitale Lehre.

Abschließend möchte ich meiner Frau Marisa Knappe und meiner Familie von Herzen danken, die immer für mich da sind.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Lösungsmittelleffekte in der chemischen Kinetik	6
2.1.1	Lösungsmittelparameter	7
2.1.2	COSMO-RS	9
2.1.3	Salzeffekte	10
2.2	Reaktivextraktion in zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktoren	11
<b>3</b>	<b>Methode</b>	<b>16</b>
3.1	Hochdruckfensterautoklav	16
3.2	In-situ-ATR-mIR-Spektroskopie	17
3.3	In-situ-Ramanspektroskopie	19
3.4	Chemometrische Modellierung	20
3.5	Kinetische Analyse aus in-situ-Daten	23
<b>4</b>	<b>IL-Synthese nach dem CBILS-Verfahren</b>	<b>25</b>
4.1	Methylierung von Triethylamin mit Dimethylcarbonat	28
4.1.1	Diskriminierung von kinetischen Modellen	32
4.1.2	Diskussion des Knicks und des Rauschens	36
4.2	Methylierung von Ethylimidazol mit Dimethylcarbonat	39
4.2.1	Bildung von Haupt- und Nebenprodukt	41
4.2.2	Diskussion der „Knicke“	43
4.2.3	Bestimmung von Raum-Zeit-Ausbeuten	47
4.3	Zwischenfazit	49
<b>5</b>	<b>Veresterung im zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor</b>	<b>50</b>
5.1	Bestimmung der Verteilungskoeffizienten	54
5.2	Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten	58
5.3	Ermittlung der Kinetik	61
5.4	Diskussion der Damköhlerzahl zweiter Ordnung	64

5.5	Zwischenfazit _____	67
<b>6</b>	<b>Das Guerbet-Reaktionsnetzwerk</b>	<b>68</b>
6.1	Auswahl des homogen katalysierten Reaktionssystems _____	72
6.2	Unterteilung des Reaktionsnetzwerks in Subsysteme _____	76
6.3	Das Redoxsystem zwischen Ethylacetat und Ethanol _____	77
6.4	Das Redoxsystem der C <sub>4</sub> -Substanzen _____	82
6.5	Die Verseifung von Ethylacetat _____	84
6.6	Die Aldolkondensation von Acetaldehyd _____	87
6.7	Versuche am Reaktionsnetzwerk _____	92
6.8	Aufbau des mikrokinetischen Modells _____	95
6.9	Simulation des Reaktionsnetzwerks in MatLab _____	97
6.9.1	Anpassung der kinetischen Parameter _____	102
6.9.2	Screening von Druck-Temperatur-Bereichen mit Variation der Startkonzentrationen _____	105
6.9.3	Variation des Katalysators _____	111
6.10	Das Guerbet-Reaktionsnetzwerk als Kugellabyrinth _____	112
6.11	Zwischenfazit _____	114
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>119</b>
8.1	Verwendete Geräte und Chemikalien _____	119
8.2	Kalibrierung _____	120
8.3	Fehlerbetrachtung _____	121
8.4	IL-Synthese aus Triethylamin und Dimethylcarbonat _____	124
8.4.1	Experimentelle Details _____	124
8.4.2	Zuordnung der Schwingungsbanden _____	125
8.4.3	Chemometrische Modelldetails _____	128
8.5	IL-Synthese aus Ethylimidazol und Dimethylcarbonat _____	129
8.5.1	Experimentelle Details _____	129
8.5.2	Zuordnung der Schwingungsbanden _____	130
8.5.3	Chemometrische Modelldetails _____	132

8.6	Zweiphasige Veresterung	135
8.6.1	Experimentelle Details	135
8.6.2	Zuordnung der Schwingungsbanden	136
8.6.3	Chemometrische Modelldetails	139
8.7	Guerbet-Reaktionsnetzwerk	144
8.7.1	Zuordnung der Schwingungsbanden	144
8.7.2	Ethylacetat-Hydrierung Experimentelle Details	149
8.7.3	Ethylacetat-Hydrierung Chemometrische Modelldetails	150
8.7.4	Transfer-Hydrierung Experimentelle Details	151
8.7.5	Transfer-Hydrierung Chemometrische Modelldetails	152
8.7.6	Ethylacetat-Verseifung Experimentelle Details	152
8.7.7	Ethylacetat-Verseifung Chemometrische Modelldetails	153
8.7.8	Aldolkondensation Experimentelle Details	155
8.7.9	Aldolkondensation Chemometrische Modelldetails	156
8.7.10	Guerbet-Reaktion Experimentelle Details	159
8.7.11	Guerbet-Reaktion Chemometrische Modelldetails	160
8.8	Guerbet-Reaktionsnetzwerk MatLab-Modellierung	160



## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Einheit	Bedeutung
[Ru]	-	Ruthenium-Komplex
[Ruox]	-	Dehydrierter Ruthenium-Komplex
[Rured]	-	Hydrierter Ruthenium-Komplex
2D	-	zweidimensional
3D	-	dreidimensional
$A$	Wie $k$	Frequenzfaktor
$a$	$\text{mol L}^{-1}$	Aktivität
$a$	Wie $XYZ$	Fitparameter des Kamlet-Taft-Parameters $\alpha$
$A$	-	Absorbanz
A, B	-	Platzhalter für chemische Substanzen
AcH	-	Acetaldehyd
AcOH	-	Essigsäure
$A_{DH}$	$\text{L}^{0.5} \text{mol}^{-0.5}$	Zusammengefasste Konstanten in der Debye-Hückel-Theorie
$\alpha$	-	Kamlet-Taft-Parameter der Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaften
$\alpha$	-	Peakhöhe an der zentralen Position der PV
$\alpha$	-	Dissoziationsgrad
aq	-	in wässriger Phase
ATR	-	Abgeschwächte Totalreflektion (attenuated total reflectance)
$b$	$\text{L mol}^{-1}$	Steigung von $\ln k_{app}$ mit $c_{IL}$
$\beta$	-	Kamlet-Taft-Parameter der Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaften
$b$	Wie $XYZ$	Fitparameter des Kamlet-Taft-Parameters $\beta$
$\beta$	-	Gauss-Anteil der PV
Bias CV	$\text{mol L}^{-1}$	Systematischer Fehler der Kreuzvalidierung
Bias P	$\text{mol L}^{-1}$	Systematischer Fehler der Validierung
BuAl	-	<i>n</i> -Butanal
BuOH	-	<i>n</i> -Butanol
$c$	$\text{mol L}^{-1}$	Konzentration
CAD	-	Computer aided Design
CBILs	-	Carbonate Based Ionic Liquids
CCU	-	Carbon Capture and Utilization

$c_{IL,crit}$	mol L <sup>-1</sup>	kritische Konzentration der IL für eine Umstrukturierung der Lösungsumgebung
COSMO	-	COnductor like Screening MOdel
COSMO-RS	-	COnductor like Screening MOdel for Real Solvents
CPCM	-	Conductor-like polarizable continuum solvent model
CrAl	-	Crotonaldehyd
CrOH	-	Crotylalkohol
Cy	-	Cyclohexan
$d$	m	Schichtdicke der Probe
$Da_{II}$	-	Damköhlerzahl zweiter Ordnung
$\Delta S_{diss}$	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Dissoziationsentropie
$\delta$	Pa <sup>0.5</sup>	Hildebrand-Parameter
$\delta$	cm <sup>-1</sup>	Peakposition der PV
$\delta$	-	Deformationsschwingung
$\delta_1, \delta_2$	m	Schichtdicken im Rahmen der Zweifilmtheorie
$\delta_D$	Pa <sup>0.5</sup>	Hansen-Parameter der dispersiven Wechselwirkungen
$\Delta G^\ddagger$	kJ mol <sup>-1</sup>	Freie Aktivierungsenthalpie
$\Delta G_{diss}$	kJ mol <sup>-1</sup>	Freie Dissoziationsenthalpie
$\Delta S_{solv}$	kJ mol <sup>-1</sup>	Freie Lösungsenthalpie
$\delta_H$	Pa <sup>0.5</sup>	Hansen-Parameter der Wasserstoffbrückenbindung
$\Delta H^\ddagger$	kJ mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsenthalpie
$\Delta H_{diss}$	kJ mol <sup>-1</sup>	Dissoziationsenthalpie
$\delta_P$	Pa <sup>0.5</sup>	Hansen-Parameter der Dipol-Dipol-Wechselwirkung
$\Delta S^\ddagger$	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsentropie
$\Delta_{vap}H$	kJ mol <sup>-1</sup>	molare Verdampfungsenthalpie
DFT	-	Dichtefunktionaltheorie
$DM$	A m s	Dipolmoment
DMC	-	Dimethylcarbonat
$d_p$	m	Penetrationstiefe bei der Totalreflektion
$E_A$	kJ mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsenergie
Elm	-	N-Ethylimidazol
$e_{int}$	kJ mol <sup>-1</sup>	Coulomb- und Wasserstoffbrückenenergien in der COSMO-RS-Methode
EMIm	-	1-Ethyl-3-methylimidazoliummonomethylcarbonat
MeOCOO		
$\varepsilon$	L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Extinktionskoeffizient
eq	-	Bei Gleichgewichtsbedingungen

$E_T$	kJ mol <sup>-1</sup>	Reichardt-Parameter
$\eta$	-	Volumenausnutzungsgrad eines zweiphasigen Reaktors
$E_T^N$	-	Normierter Reichardt-Parameter
EtOAc	-	Ethylacetat
EtOH	-	Ethanol
$E_v$	kJ mol <sup>-1</sup>	Energieeigenwerte in Abhängigkeit der Quantenzahl $v$
$G$	kJ mol <sup>-1</sup>	Freie Enthalpie
$\gamma$	-	Aktivitätskoeffizient
$\gamma$	cm <sup>-1</sup>	Halbwertsbreite des Peaks der PV
$\Gamma$	-	Hohlraum in einem idealen Leiter für die COSMO-RS-Methode
$\gamma_{comb,S}^X$	kJ mol <sup>-1</sup> m <sup>2</sup> C <sup>-1</sup>	Kombinatorischer Term zur Berücksichtigung der Molekülgrößen in der COSMO-RS-Methode
$h$	J s	Plancksches Wirkungsquantum
$H$	kJ mol <sup>-1</sup>	Enthalpie
$Ha$	-	Hatta-Zahl
HAS	-	Synthese höherer Alkohole
$Hl$	-	Hinterlandverhältnis
$I$	mol L <sup>-1</sup>	Ionenstärke
$I$	W m <sup>-2</sup>	Lichtintensität nach der Probe
$I_0$	W m <sup>-2</sup>	Lichtintensität vor der Probe
IHM	-	Indirect hard model
IL	-	Ionische Flüssigkeit
IR	-	Infrarot
$j$	-	Laufvariable der STY
$k$	mol <sup>1-n</sup> L <sup>n-1</sup> s <sup>-1</sup>	(Reaktions-)Geschwindigkeitskoeffizient
$k$	-	Laufvariable der STY
$k_0$	mol <sup>1-n</sup> L <sup>n-1</sup> s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeitskoeffizient unter Referenzbedingungen
$K_a$	mol L <sup>-1</sup>	Dissoziationskonstante einer Säure
$k_{app}$	mol <sup>1-n</sup> L <sup>n-1</sup> s <sup>-1</sup>	apparenter Geschwindigkeitskoeffizient
$\kappa$	-	Transmissionskoeffizient (i. d. R. gleich 1)
$K_{aq}$	-	Gleichgewichtskonstante in wässriger Phase
$k_B$	J K <sup>-1</sup>	Boltzmannkonstante
$K_D$	mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup>	Dissoziationskonstante eines Salzes
$k_f$	N m <sup>-1</sup>	Kraftkonstante einer Feder

$K_{ges}$	-	Gleichgewichtskonstante bezogen auf einen zweiphasigen Reaktor
$k_{hin}$	$\text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion
$k_L a$	$\text{s}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
KOAc	-	Kaliumacetat
$k_{rück}$	$\text{mol}^{1-n} \text{L}^{n-1} \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion
$K_S$	$\text{L mol}^{-1}$	Setschenow-Konstante
$\lambda$	m	Wellenlänge des Lichts
LASER	-	Light amplification by stimulated emission of radiation
LSER	-	Linear Solvent Energy Relationship
m	g	Masse
MeNEt <sub>3</sub>	-	Triethylmethylammoniummonomethylcarbonat
MeOCOO		
MeOH	-	Methanol
mIR	-	mittleres Infrarot
MTG	-	Methanol to Gas
MTO	-	Methanol to Olefin
$\mu$	g	reduzierte Masse
$\mu_S(\sigma)$	$\text{kJ mol}^{-1}$	Chemisches Potential des Lösungsmittelgemischs S
$n$	mol	Stoffmenge
$n$	-	Brechungsindex
NEt <sub>3</sub>	-	Triethylamin
$\nu$	-	Streckschwingung
Nuc	-	Nucleophil
ODE	-	Gewöhnliches Differentialgleichungssystem
org	-	In organischer Phase
P	-	Produkt
P2X	-	Power to X
$P_A$	-	Verteilungskoeffizient des Stoffes A
PC	-	Prinzipalkomponentenanalyse
PCF	-	Poynting-Korrekturfaktor
$\varphi$	-	Volumenanteil
$\Phi$	-	Fugazität
PI	-	Peak integration
$\pi^*$	-	Kamlet-Taft-Parameter der sonstigen Wechselwirkungen
PLS	-	Partial least squares

$p_S(\sigma)$	$C m^{-2}$	Histogramm der Ladungsdichte eines Lösungsmittelgemischs S
$PV$	-	Pseudo-Voigt-Funktion
$p^X(\sigma)$	$C m^{-2}$	Histogramm der Ladungsdichte eines gelösten Stoffes X
$R$	$J K^{-1} mol^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
$r$	$mol L^{-1} s^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
$R$	-	Organischer Rest eines Moleküls
$R_3NMe$	-	Trialkylmethylammoniummonomethylcarbonat
$MeOCOO$		
$R_A$	$mol L^{-1} s^{-1}$	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit
$RMSE$	$mol L^{-1}$	Standardabweichung, root mean square error
$RMSECV$	$mol L^{-1}$	Standardabweichung der Kreuzvalidierung
$RMSEP$	$mol L^{-1}$	Standardabweichung der Validierung
$Ru-MACHO$	-	Carbonyldihydrido{bis[2-(diphenylphosphinomethyl)ethyl]amino}ruthenium(II)
$Ru-MACHO-BH$	-	Carbonylhydrido{tetrakis(hydroborato)}{bis[2-(diphenylphosphinomethyl)ethyl]amino}ruthenium(II)
$S$	$J K^{-1} mol^{-1}$	Entropie
$s$	Wie $XYZ$	Fitparameter des Kamlet-Taft-Parameters $\pi^*$
$S$	-	Substrat
$S$	-	Selektivität
$\sigma$	$C m^{-2}$	Oberflächenladungsdichte
$SILP$	-	Supported Ionic Liquid Phase
$S_N2$	-	Nucleophile Substitution zweiter Ordnung
$STY$	$mol L^{-1} s^{-1}$	Raum-Zeit-Ausbeute
$T$	K	Temperatur
$t$	s	Zeit
$\theta$	°	Einfallswinkel des Lichts
$\vartheta$	°C	Temperatur
$u_f$	Wie $f$	Standardabweichung einer abgeleiteten Größe
$u_{rel,f}$	-	Relative Standardabweichung einer abgeleiteten Größe
$UV/Vis$	-	Ultraviolettes und sichtbares Licht
$v$	-	Quantenzahl
$V$	$m^3$	Volumen
$VE$	-	Vollentsalzt
$V_m$	$m^3 mol^{-1}$	molares Volumen
$x$	-	Molenbruch

$x$	-	Laufvariable der PV
$X$	$\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$	Zusammengefasster Term in dem kinetischen Modell der Veresterung
$X$	-	Umsatz
$XYZ$	variabel	Größe, die mit der Lösungsenthalpie linear korreliert
$XYZ_0$	variabel	Referenzzustand der Größe, die mit der Lösungsenthalpie linear korreliert
$Y$	-	Ausbeute
$z$	-	Ladung eines Ions

## Zusammenfassung

Chemische Umwandlungen von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Substanzen werden in der Regel in hohen Konzentrationen oder ohne Lösungsmittel durchgeführt, um die Aufarbeitung des Produktes zu vereinfachen. Gleichzeitig können sich Substrate und Produkte der Reaktion stark in ihren Lösungsmiteleigenschaften unterscheiden, sodass sich z. B. die Polarität des Reaktionsmediums mit steigendem Umsatz ändert. Dies beeinflusst die Kinetik der Reaktion, da Substrate und Übergangszustände mit steigendem Umsatz unterschiedlich gut solvatisiert werden. Der (Reaktions-)Geschwindigkeitskoeffizient wird also umsatz- und damit zeitabhängig. Für eine akkurate Ermittlung der Reaktionskinetik ist also auch eine zeitabhängige Messung der Konzentration vonnöten. Dazu wird in dieser Arbeit in-situ-IR- und in-situ-Ramanspektroskopie eingesetzt.

Es werden drei Stoffsysteme der C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Chemie untersucht, die auf Folgeprodukten von Methanol basieren und jeweils eine eigene Problemstellung beinhalten:

1. Die Synthese ionischer Flüssigkeiten aus Dimethylcarbonat und nucleophilen Stickstoff-Basen besitzt einen starken Anstieg der Lösungsmittelpolarität, da zwei neutrale Moleküle ein ionisches Produkt bilden. Der apparente Geschwindigkeitskoeffizient steigt mit dem Umsatz an und lässt sich mit einem kinetischen Salzeffekt modellieren. Genauer lassen sich Knicke im Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten erkennen, die auf spontane Änderungen der Lösungsumgebung zurückzuführen sind.
2. Die Veresterung von Essigsäure und Ethanol wird in einem zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor untersucht, in dem der produzierte Ester in eine unpolare Phase extrahiert wird. Hier werden die Lage der Verteilungsgleichgewichte, die Stoffübergangskoeffizienten sowie die Reaktionskinetik in einem einzelnen Reaktor bestimmt. Aus der Kombination der letzteren beiden Ergebnisse wird ermittelt, dass die Veresterung kinetisch limitiert abläuft.
3. Die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu *n*-Butanol wird durch ein Netzwerk von gewünschten und unerwünschten Einzelschritten beschrieben. Dieses Reaktionsnetzwerk wird in Redox-katalysierte oder Basen-abhängige Subsysteme unterteilt, deren Kinetiken getrennt voneinander experimentell ermittelt werden. Hieraus wird ein kinetisches Modell des gesamten Netzwerks zusammengesetzt, das wiederum zur Simulation der Reaktion bei variierten Startparametern genutzt wird. Die Auftragung der Ausbeute an *n*-Butanol in Abhängigkeit von Wasserstoffdruck und Temperatur folgt einer Sattelform, da entweder der erste Schritt des Netzwerks unterdrückt (hoher Druck) wird oder die Nebenreaktionen überproportional beschleunigt werden (hohe Temperatur). Zudem wird eine hohe Aktivierungsbarriere der Dehydrierung von Acetaldehyd bzw. 1-Ethoxyethanol als gute Eigenschaft für einen Guerbet-Redox-Katalysator identifiziert.



## Abstract

Chemical transformations of C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-substances are often performed in highly concentrated solutions or neat conditions to simplify the purification of the product. Substrates and products may behave as very different solvents so that e.g. the polarity of the reaction mixture changes with ongoing reaction. This influences the reaction kinetics, since the solvation enthalpies of substrates and transition states change at the same moment. Thus, the apparent rate coefficient depends on conversion and time. This makes time-resolved measurement of the concentrations necessary to accomplish accurate reaction kinetics. In-situ-IR- and in-situ-Raman-spectroscopy are used for this task.

Three reaction systems of C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-chemistry are investigated that are based on methanol and exhibit a distinct feature:

1. The ionic liquid synthesis of dimethyl carbonate and nucleophilic nitrogen-bases is affected by a strong increase of solvent polarity, since two neutral molecules form an ionic product. The apparent rate coefficient increases with ongoing reaction and follows the model of a kinetic salt effect. The progress of the apparent rate coefficient shows bends that can be assigned to spontaneous changes in the solvent environment.
2. The esterification of acetic acid and ethanol is investigated in a biphasic liquid/liquid reactor. The produced ester is extracted to the unipolar phase. The partition coefficients, mass transfer coefficients and reaction kinetics are determined in a single reactor. The combination of the latter two results shows that the reaction proceeds under kinetic limitation.
3. The Guerbet reaction from ethanol to *n*-butanol can be described by a network with desired and undesired single-steps. The reaction network is divided into redox-catalyzed and base-dependent subsystems whose kinetics are determined in separated experiments. A model of the whole reaction network is assembled and reactions are simulated with varied starting parameters. The plot *n*-butanol yield versus temperature and hydrogen pressure follows a saddle as either the first reaction step is suppressed (high pressure) or the side-reactions are accelerated disproportionately high (high temperature). Lastly, a high activation barrier of the dehydrogenation of acetaldehyde/1-ethoxyethanol can be identified as a good feature of a Guerbet redox-catalyst.



# 1 Einleitung

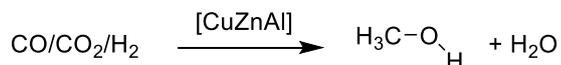
Die Diskussion darüber, wie eine nachhaltige chemische Industrie ohne die Nutzung von Erdöl aussehen soll, ist ein Dauerthema der chemischen Forschung. Nichtsdestotrotz ist die Fördermenge des Erdöls in den vergangenen Jahren angestiegen [1], obwohl ein Ende der Förderung aus Gründen des Umweltschutzes, des Klimawandels und der begrenzten Menge der Ölreserven dringend angeraten ist. Zwei Konzepte, die bei der Transformation hin zu einer nachhaltigen chemischen Industrie helfen werden, sind die Nutzung von Biomasse und die Nutzung von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) als Kohlenstoffquelle. Die Nutzung von Kohlenstoffdioxid als Rohstoff für Chemikalien wird auch als *carbon capture and utilization* (CCU) bezeichnet [2]. Hierfür wird CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff gemischt und als Synthesegas eingesetzt. Hierbei ist die größte Herausforderung, das CO<sub>2</sub> durch geeignete Katalysatoren bei milden Bedingungen zu einer Reaktion zu bewegen [3]. Eine Ausnahme stellt die Sabatier-Reaktion dar, bei der aus CO<sub>2</sub> Methan hergestellt wird [4]. Wegen der großen benötigten Wasserstoffmengen für diese Reaktion sind alternative Zielprodukte für ein CO<sub>2</sub>-basiertes Synthesegas wünschenswert. Wirtschaftliche Nutzungsmöglichkeiten von CO<sub>2</sub> werden aktuell z. B. in Deutschland im Rahmen des Carbon2Chem-Projekts und des Kopernikus-Projektes P2X verfolgt [5,6]. Bereits 1986 hat Friedrich Asinger in seinem Buch „Methanol – Chemie- und Energierohstoff“ prognostiziert:

„Im Hinblick auf kommende Zeiten der Öl- und Gasknappheit, sowie der künftigen Preisentwicklung dieser Chemie-Rohstoffe, wird seit längerer Zeit eine „Chemie weg vom Öl“ versucht. Der Einstieg dazu wird in erster Linie über Synthesegas verlaufen und dessen größtes Produkt ist das Methanol.“ [7]

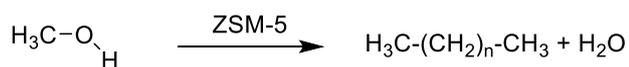
In demselben Buch bezeichnet er Methanol als „höchst komprimiertes Synthesegas“. Methanol besitzt eine Vielzahl an möglichen Folgereaktionen, was es neben seiner Funktion als Energiespeicher für die chemische Industrie nützlich macht und die weitere Nutzung bestehender Anlagen ermöglicht. In Schema 1 sind einige Reaktionen aufgelistet, in denen Methanol als Substrat verwendet wird. Im Methanol-to-Olefin- bzw. Methanol-to-Gasoline-Verfahren (MTO bzw. MTG) wird Methanol als Baustein für die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe eingesetzt [8,9]. Als Katalysator für diese Prozesse werden Zeolithe verwendet, deren Porengröße die Selektivität zu kurz- oder langkettigen Produkten steuert. Bei der Herstellung von Estern und Ethern macht man sich die Reaktivität von Methanol als Alkohol zunutze [10,11]. In der Essigsäuresynthese nach dem Monsanto- oder Cativa-Verfahren [12] sowie der Synthese von Essigsäureanhydrid nach dem Tennessee-Eastman-Verfahren [13] erhält Methanol durch Carbonylierung eine neue C-C-Bindung. Bei der Herstellung von Methylformiat und Dimethylcarbonat wird Methanol am Sauerstoff carbonyliert

[14,15]. Für die Bildung von Formaldehyd wird Methanol selektiv oxidiert [16]. Dies zeigt, wie vielfältig einsetzbar Methanol als Substrat ist.

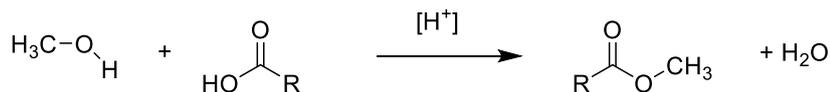
Methanolsynthese



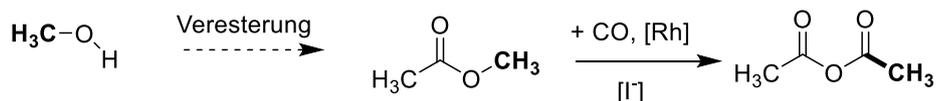
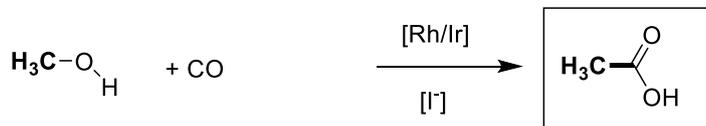
Methanol als C<sub>1</sub>-Baustein für höhere Kohlenwasserstoffe



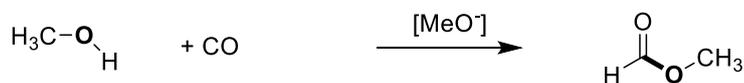
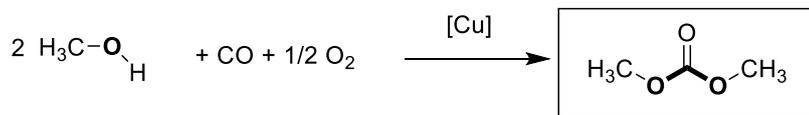
Methanol als Alkohol



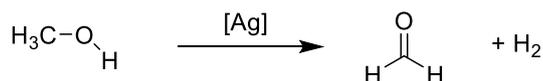
Carbonylierung des Kohlenstoffs von Methanol



Carbonylierung des Sauerstoffs von Methanol



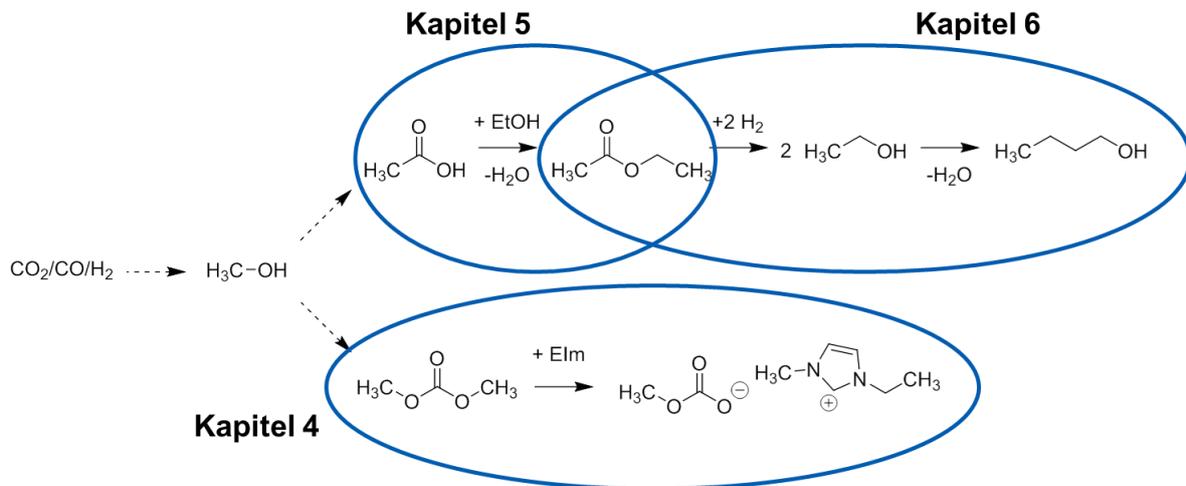
Selektive Oxidation von Methanol



**Schema 1:** Methanolsynthese aus Synthesegas und Folgeprodukte von Methanol (v. o. n. u.): Kohlenwasserstoffe nach dem MTG-Verfahren (Mobil-Prozess) [9], Olefine nach dem MTO-Verfahren [8], Dimethylether [11], Ester [10], Essigsäure nach dem Monsanto- bzw. Cativa-Verfahren [12], Essigsäureanhydrid nach dem Tennessee-Eastman-Verfahren über Methylacetat [13], Dimethylcarbonat nach dem EniChem-Verfahren [15], Methylformiat [14], Formaldehyd [16]. Bei Carbonylierungsreaktionen sind die neu gebildeten Bindungen an Kohlenstoff bzw. Sauerstoff

hervorgehoben. Dimethylcarbonat und Essigsäure sind als Ausgangsstoffe für Reaktionen dieser Arbeit markiert.

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Wertschöpfung ausgehend von Dimethylcarbonat und Essigsäure, die beide direkte Folgeprodukte von Methanol sind (Abbildung 1). In Kapitel 4 wird Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel zur Herstellung von Ionischen Flüssigkeiten verwendet. Kapitel 5 und 6 haben als übergreifendes Thema die Synthese höherer Alkohole. Ausgehend von Essigsäure ist die direkte Hydrierung zu Ethanol nach dem Stand der Forschung nicht von Erfolg gekrönt gewesen, weshalb der Umweg über einen Ester der Essigsäure als gangbare Syntheseroute erscheint. In Kapitel 5 wird deshalb die Veresterung von Essigsäure mit Ethanol in Kombination mit der Extraktion des Esters in ein unpolares Lösungsmittel behandelt. Ausgehend von Ethylacetat werden anschließend die Hydrierung zu Ethanol sowie die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu *n*-Butanol in Kapitel 6 untersucht. Die Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol wird in keinem eigenen Kapitel behandelt, da für die Guerbet-Reaktion derselbe Redox-Katalysator wie für die Hydrierung verwendet wird. Zudem ist die Guerbet-Reaktion in einer detaillierten Betrachtung ein Reaktionsnetzwerk mit vielen Teilschritten, in dem das Redox-Gleichgewicht zwischen Ethanol und Ethylacetat ein Subsystem darstellt.



**Abbildung 1:** Wertschöpfungsketten von Dimethylcarbonat zu ionischen Flüssigkeiten und von Essigsäure zu höheren Alkoholen.

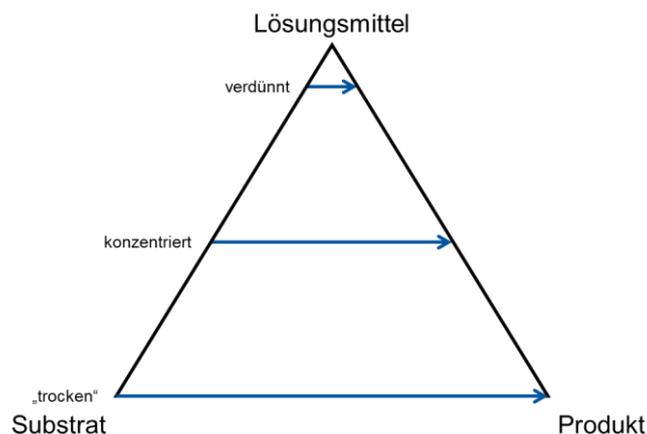
Ziel der Arbeit ist es, die Kinetik der betrachteten Reaktionssysteme mit hoher zeitlicher Auflösung zu bestimmen und mit Modellen zu beschreiben. Die hohe zeitliche Auflösung wird durch die Verwendung von in-situ-IR- und in-situ-Raman-Spektroskopie erreicht, aus denen über chemometrische Modelle Konzentrations-Zeit-Profile erhalten werden. Durch die hohe Messfrequenz dieser Methoden ist es möglich, Effekte zu beobachten, die bei einer Bestimmung von einzelnen Proben in größeren Zeitabständen verborgen geblieben wären. Dabei sind die Herausforderungen in der kinetischen Modellierung bei den drei untersuchten Systemen jeweils unterschiedlicher Natur. Bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten in Kapitel

4 ändert sich das Reaktionsmedium mit steigendem Umsatz dramatisch, da hier aus neutralen Molekülen ein geladenes Produkt gebildet wird. Bei der Veresterung in einem zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor (Kapitel 5) muss neben der mikrokinetischen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit die makrokinetische Beschreibung des Massentransports über die Phasengrenze mit in Betracht gezogen werden, um das Reaktionssystem vollumfänglich zu erfassen. Dabei steht die Frage im Raum, welcher der beiden Prozesse die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit limitiert. Abschließend in Kapitel 6 wird ein komplexes Reaktionsnetzwerk betrachtet, bei dem eine Vielzahl von Einzelschritten zu beachten ist und einige Parameter Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten haben. Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, können durch passende Auswahl der Experimente mithilfe von in-situ-Spektroskopie einige Fragestellungen gelöst werden, die sich bei der Betrachtung der Reaktionssysteme ergeben.

## 2 Theorie

In diesem Kapitel sollen theoretische Grundlagen erläutert werden, die übergreifend für die Kapitel 4, 5 und 6 von Bedeutung sind. Da die Methode dieser Arbeit die in-situ-Spektroskopie ist, werden zeitlich aufgelöste Konzentrationsprofile erhalten. Diese erlauben eine detaillierte Betrachtung der Reaktionskinetik (Kapitel 3.5). Insbesondere sind Lösungsmittel-Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, die von der momentanen Zusammensetzung der Reaktionsmischung abhängen.

Im Allgemeinen lassen sich für eine Reaktion eines Substrates zu einem Produkt in einem Lösungsmittel drei verschiedene Fälle unterscheiden, die von der Startkonzentration des Substrates abhängen (Abbildung 2). Alle Fälle lassen sich in einem Phasendiagramm der drei Substanzen als „Reaktions-Trajektorien“ darstellen [17]. Ohne Lösungsmittel (Fall 1, engl. *neat*) verläuft die Reaktions-Trajektorie vom Substrat zum Produkt. Hier ist zu Beginn der Lösungsmiteleinfluss des Substrates von Bedeutung, während mit fortschreitendem Umsatz das Produkt zum Reaktionsmedium wird. Im Gegensatz dazu verläuft bei hoher Verdünnung des Substrates (Fall 2) die Reaktionstrajektorie in der Ecke des Lösungsmittels, wodurch der Lösungsmiteleinfluss unabhängig vom Umsatz konstant bleibt. Um zu hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu gelangen, ist zum einen eine hohe Konzentration des Substrates, zum anderen ein positiver Lösungsmiteleinfluss wünschenswert. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit liegt deshalb häufig bei einer Substratkonzentration zwischen Fall 1 und Fall 2. Dies führt zu Fall 3, bei dem die Lösungsmiteleinflüsse aller beteiligten Komponenten im Reaktionssystem berücksichtigt werden müssen und sich der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient mit dem Umsatz ändert. Insbesondere wird diese Betrachtungsweise auf eine Reaktion in Kapitel 4 vollzogen, sie ist aber auch für die anderen Kapitel relevant.

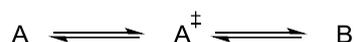


**Abbildung 2:** Darstellung von Reaktionstrajektorien für Reaktionen ohne Lösungsmittel (Fall 1), in verdünnten Lösungen (Fall 2) und konzentrierten Lösungen (Fall 3) im ternären Phasendiagramm aus Substrat, Produkt und Lösungsmittel.

Im Folgenden werden zunächst übliche Methoden erläutert, um Lösungsmittelleffekte qualitativ zu beschreiben und zu quantifizieren. Anschließend wird auf die Zweifilmtheorie eingegangen, die zur Beschreibung von Transportprozessen in zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktoren (oder auch gas/flüssig-Reaktoren) verwendet wird.

## 2.1 Lösungsmittelleffekte in der chemischen Kinetik

Ein und dieselbe Reaktion findet in unterschiedlichen Lösungsmitteln meist unterschiedlich schnell statt. Diese Beobachtung lässt sich mithilfe der Theorie des Übergangszustandes erklären [18]. Um eine Reaktion A zu B stattfinden zu lassen, muss zunächst eine Energiebarriere überwunden werden, die in der Arrheniusgleichung (Gleichung (1)) Aktivierungsenergie  $E_A$  und in der Eyring-Polanyi-Gleichung (Gleichung (2)) freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^{++}$  heißt. Hierbei wird ein Übergangszustand beim Enthalpie-Maximum durchlaufen (Schema 2).



**Schema 2:** Reaktion von A zu B über einen Übergangszustand.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (1)$$

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta G^{++}}{RT} + \frac{\kappa k_B T}{h} = -\frac{\Delta H^{++}}{RT} + \frac{\Delta S^{++}}{R} + \frac{\kappa k_B T}{h} \quad (2)$$

Die freie Aktivierungsenthalpie lässt sich zum einen durch die freien Enthalpien der Substrate und des Übergangszustandes beschrieben werden. Zum anderen kann  $\Delta G^{++}$  in eine Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes  $K^{++}$  übersetzt werden, die von den Aktivitäten der Substrate und des Übergangszustandes abhängt (Gleichungen (3) und (4)).

$$\Delta G^{++} = G(A^\ddagger) - G(A) \quad (3)$$

$$K^{++} = \frac{a(A^\ddagger)}{a(A)} = \frac{\gamma(A^\ddagger)c(A^\ddagger)}{\gamma(A)c(A)} \quad (4)$$

Die freien Enthalpien  $G(A)$  und  $G(A^\ddagger)$  hängen neben der Bildungsenthalpie auch von der Lösungsenthalpie ab. Dementsprechend können verschiedene Lösungsmittel den Übergangszustand im Vergleich zu den Substraten „gut“ bzw. „schlecht“ solvatisieren und so die Aktivierungsbarriere nach unten bzw. oben verschieben [19]. Eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere kann auch so interpretiert werden, dass die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der Substrate relativ zu dem des Übergangszustandes verringert werden.

Anschaulich lassen sich die Lösungsmittelleffekte für  $S_N2$ -Reaktionen beschreiben, da diese von Hughes und Ingold quantitativ untersucht und in Regeln zusammengefasst wurden [20]. Eine  $S_N2$ -Reaktion ist eine nucleophile Substitution zweiter Ordnung, bei der ein Nucleophil an

einem Elektrophil angreift und konzertiert (in einem Schritt) eine Abgangsgruppe verdrängt. Die Gruppe, die dabei übertragen wird, ist positiv geladen.

Es besteht nun die Möglichkeit, dass zunächst beide Substrate ungeladen sind. In diesem Fall wird das Produkt ein Salz sein, da ein Kation von einem Molekül an das andere übertragen wird. Der Übergangszustand besitzt deshalb eine höhere Ladungstrennung als die Substrate und ist polarer als diese. Diese Reaktion wird von polaren Lösungsmitteln oder durch Salzzusatz beschleunigt. Demgegenüber hat die Lösungsmittelpolarität einen geringen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn eines der beiden Substrate geladen und das andere ungeladen ist, da sowohl die Substrate als auch der Übergangszustand einfach geladen ist. Bei  $S_N2$ -Reaktionen zwischen unterschiedlich geladenen Substraten hat ein polares Lösungsmittel sogar einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, da die beiden Ionen zu einem neutralen Komplex zusammenfinden und so die Ladung rekombiniert.

### 2.1.1 Lösungsmittelparameter

Die Hughes-Ingold-Regeln sind sehr gut für die qualitative Abschätzung von Lösungsmittelleffekten geeignet. Für die kinetische Modellierung von Geschwindigkeitskoeffizienten ist es jedoch vorteilhaft, wenn die Lösungsenthalpien von Stoffen quantifiziert oder zumindest sortiert werden können. Dazu wurden verschiedene Parameter entwickelt und für eine Vielzahl von Lösungsmitteln bestimmt (i. d. R. unter Normalbedingungen). Die geläufigsten Parameter sind:

- Dielektrizitätszahl [21]
- Reichardt-Parameter [22]
- Kamlet-Taft-Parameter [23]
- Hildebrand-Parameter [24]
- Hansen-Löslichkeitsparameter [25]

Die **Dielektrizitätszahl** (oder auch relative Permittivität) beschreibt, inwiefern sich ein Stoff in einem elektrischen Feld ausrichten kann und so polarisiert wird. Stoffe mit einer hohen Dielektrizitätszahl erhöhen die Kapazität eines Kondensators bei gleicher Geometrie. Die Dielektrizitätszahl ist eine komplexwertige Größe und hängt neben der Temperatur insbesondere von der Anregungsfrequenz ab. Bei entsprechend hohen Anregungsfrequenzen lassen sich so auch (Absorptions-)Peaks aufgrund von Rotations-, Schwingungs- oder auch elektrischen Übergängen im Stoff beobachten. [26]

Als Lösungsmittelparameter wird die Dielektrizitätszahl bei geringen Frequenzen oder Gleichstrommessungen verwendet. Mit einer hohen Dielektrizitätszahl wird auch eine hohe Polarität des Lösungsmittels angenommen [21]. Da die Dielektrizitätszahl aber nicht streng mit

der Lösungsenthalpie von Stoffen korreliert, ist die Anwendung dieses Parameters nicht für quantitative Modellierungen in der chemischen Kinetik geeignet, sondern nur für ein „Sortieren“ der Lösungsmittel.

Der **Reichardt-Parameter** wird experimentell aus den UV/Vis-Spektren des Betain-Farbstoffs 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat (Reichardt-Farbstoff) bestimmt [27]. Der Reichardt-Farbstoff ist solvatochrom, das heißt, der elektronische Übergang im sichtbaren Bereich hängt stark vom umgebenden Lösungsmittel ab. Dazu wird die Wellenzahl des Absorptionsmaximums in einem Lösungsmittel beobachtet und in den  $E_T(30)$ -Wert umgerechnet. Üblich ist auch die Normalisierung des  $E_T(30)$ -Parameters als  $E_T^N$  auf eine Skala zwischen den Absorptionsmaxima des unpolaren Tetramethylsilan ( $E_T^N = 0$ ) und des polaren Wassers ( $E_T^N = 1$ ). Der Reichardt-Parameter bestimmt allerdings nicht die Wechselwirkungen, auf denen die Lage des Absorptionsmaximums beruht, und ist deswegen auch eher für eine Sortierung der Lösungsmittel geeignet.

Eine Verfeinerung des Reichardt-Parameters stellen die **Kamlet-Taft-Parameter** dar, die aus der Kombination von Experimenten mit verschiedenen solvatochromen Farbstoffen erhalten werden [28]. Die Kamlet-Taft-Parameter separieren den  $E_T^N$ -Wert in je einen Parameter für Wasserstoffbrücken-Donoreigenschaften ( $\alpha$ ), für Wasserstoffbrücken-Akzeptoreigenschaften ( $\beta$ ) und sonstige Wechselwirkungen ( $\pi^*$ ). Die Skala der drei Kamlet-Taft-Parameter ist dabei so gewählt, dass sie mit Größen, die in Energieeinheiten ausgedrückt werden, linear korrelieren (*Linear Solvation Energy Relationship*, LSER, Gleichung (5)) [23]. So lassen sich zum Beispiel Lösungsenthalpien, aber auch die Lagen von spektroskopischen Übergängen mit den Kamlet-Taft-Parametern durch einen linearen Zusammenhang korrelieren.

$$XYZ = XYZ_0 + s \cdot \pi^* + a \cdot \alpha + b \cdot \beta \quad (5)$$

Der **Hildebrand-Parameter** wird auch kohäsive Energiedichte genannt. Er ist definiert als die Quadratwurzel der aufgewandten Verdampfungsenergie pro Volumen und wird aus der molaren Verdampfungsenthalpie und dem molaren Flüssigvolumen bestimmt (Gleichung (6)) [24]. Da beide Größen in der Regel gut tabelliert sind, ist i. d. R. kein experimenteller Aufwand zur Bestimmung vonnöten. Je größer der Hildebrand-Parameter ist, desto eher „hängen die Moleküle zusammen“, was für starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen spricht. Die Aussagekraft in Bezug auf Polarität ist beschränkt, da nicht bestimmt wurde, worauf die Wechselwirkung beruht. Im Rahmen der Regulären Lösungstheorie [24] lässt sich jedoch ein Zusammenhang zwischen Hildebrand-Parameter und dem Aktivitätskoeffizienten eines Stoffes in einem Gemisch definieren (Gleichung (7)).

$$\delta_A = \sqrt{\frac{\Delta_{vap}H_A - RT}{V_{m,A}}} \approx \sqrt{\frac{\Delta_{vap}H_A}{V_{m,A}}} \quad (6)$$

$$RT \ln(\gamma_A) = V_{m,A}(\delta_A - \delta_{mean})^2 \quad (7)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (8) erhält man einen Zusammenhang zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion und dem Hildebrand-Parameter (Gleichung (9)).

$$k_{app} = k_0 \frac{\prod \gamma(\text{Substrate})}{\gamma(\text{Übergangszustand})} \quad (8)$$

$$\ln(k_{app}) = \ln(k_0) + a_1 \delta_{mean}^2 + a_2 \cdot \delta_{mean} + a_3 \quad (9)$$

Die **Hansen-Löslichkeitsparameter** stellen wiederum eine Verfeinerung des Hildebrand-Parameters dar. Die kohäsive Energiedichte wird in drei Komponenten zerlegt, die für Wasserstoffbrücken, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und dispersive Wechselwirkungen stehen ( $\delta_H$ ,  $\delta_P$  und  $\delta_D$ , Gleichung (10)) [25]. Der Dispersions-Anteil  $\delta_D$  wird bestimmt, indem die Verdampfungsenthalpie eines Alkans mit demselben molaren Volumen wie der untersuchte Stoff bestimmt wird [29]. Für deutlich größere Heteroatome (z. B. Chlor) wird ein Korrekturterm auf  $\delta_D$  aufaddiert.  $\delta_P$  wiederum wird aus dem Dipolmoment und dem molaren Volumen bestimmt (Gleichung (11)).  $\delta_H$  wird nun als Differenz aus  $\delta$ ,  $\delta_D$  und  $\delta_P$  ermittelt (Gleichung (12)).

$$\delta = \delta_H + \delta_P + \delta_D \quad (10)$$

$$\delta_P = \frac{37.4 \text{ DM kg}^{0.5}}{V_m^{1/2} \text{ A s}^3} \quad (11)$$

$$\delta_H = \delta - \delta_P - \delta_D \quad (12)$$

### 2.1.2 COSMO-RS

Computerchemische Methoden stellen eine weitere Möglichkeit dar, den Lösungsmittelleffekt auf eine Reaktion zu beschreiben. Exemplarisch soll hier die COSMO-RS-Methode (COnductor like Screening MOdel for Real Solvents) skizziert werden, die in den 1990ern von Klamt [30,31] entwickelt wurde, da ein Teil der Ergebnisse aus Kapitel 4.2. auf COSMO-RS-Rechnungen beruhen [17].

Grundlage der COSMO-RS-Methode sind Molekülstrukturen von gelöstem Stoff (z. B. Substrat, Produkt, Übergangszustand) und Lösungsmittel(n), die mit DFT-Methoden „im Vakuum“ berechnet wurden. Im nächsten Schritt werden nun alle Substanzen in einen Hohlraum  $\Gamma$  eines idealen Leiters verlegt, wodurch die Polarisierung und Oberflächenladungsdichten  $\sigma$  an der Grenzfläche zwischen Molekül und Leiter bestimmt werden können. Die Ladungsdichte  $\sigma$  ist nun für Anionen oder funktionelle Gruppen mit freien Elektronenpaaren tendenziell negativ, für Kationen oder acide Protonen positiv und für unpolare Gruppen (z. B. Alkylketten) nahe Null.

Die Verteilung der Ladungsdichte auf der Grenzfläche zum Leiter wird nun in ein Histogramm  $p^X(\sigma)$  für eine einzelne Komponente und  $p_S(\sigma)$  für das Lösungsmittelgemisch aus allen anwesenden Komponenten überführt (Gleichung (13)). Mithilfe des Histogramms  $p_S(\sigma)$  lässt sich nun ein chemisches Potential des Lösungsmittelgemischs in Abhängigkeit von der lokalen Ladungsdichte des zu lösenden Stoffes  $\mu_S(\sigma)$  definieren (Gleichung (14)). Die Wechselwirkungs-Energiebeiträge  $e_{\text{int}}$  berücksichtigen dabei den Einfluss von Coulombwechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindung. Wird nun das Histogramm der Ladungsdichte des gelösten Stoffes  $p^X(\sigma)$  mit dem Ladungsdichte-abhängigen chemischen Potential des Lösungsmittels  $\mu_S(\sigma)$  verrechnet und über die Ladungsdichte integriert, erhält man die Lösungsenthalpie des Stoffes X in dem Lösungsmittelgemisch S (Gleichung (15)). Der Term  $kT\ln(x) + \gamma_{\text{comb},S}^X$  berücksichtigt die aktuelle Zusammensetzung des Gemischs und die relativen Größen der Moleküle von X und S zueinander. Dies ist nötig, da die Häufigkeit der Kontaktflächen im Gemisch sowohl von dem Molenbruch als auch von der relativen Größe der Moleküle zueinander abhängt.

$$p_S(\sigma) = \sum_i \frac{x_i p^{X_i}(\sigma)}{x_i A^{X_i}} \quad (13)$$

$$\mu_S(\sigma) = -\frac{kT}{a_{\text{eff}}} \ln \left\{ \int d\sigma' p_S(\sigma') \exp \left[ \frac{-1}{kT} a_{\text{eff}} (e_{\text{int}}(\sigma, \sigma') + \mu_S(\sigma')) \right] \right\} \quad (14)$$

$$\Delta G_{\text{soln}} = \mu_S^X = \int d\sigma p^X(\sigma) \mu_S(\sigma) + kT\ln(x) + \gamma_{\text{comb},S}^X \quad (15)$$

### 2.1.3 Salzeffekte

Sobald im Reaktionsgemisch Salze anwesend sind, kann das Reaktionsmedium als Elektrolytlösung angesehen werden. Dadurch müssen neben den Dispersionswechselwirkungen, polaren Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Reaktionsmedium und Substrat bzw. Übergangszustand berücksichtigt werden, um die Lösungsenthalpie korrekt zu beschreiben. Für stark verdünnte Salzlösungen gilt die Debye-Hückel-Theorie, die eine Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Lösungsenthalpie nach Gleichung (16) erlaubt [32]. Der Aktivitätskoeffizient (und damit die Lösungsenthalpie) hängt bei sehr geringen Salzkonzentrationen von der Wurzel der Ionenstärke ab, was bei binären Salzen der Wurzel der Salzkonzentration entspricht.

$$\lg \gamma = -A_{DH} z^2 \sqrt{I} \quad (16)$$

Sobald die Salzkonzentration höher liegt, ist die Debye-Hückel-Theorie jedoch nicht mehr zutreffend, da Ionen nun auch als Ionenpaare oder höhere Aggregate vorliegen und so der Dissoziationsgrad sinkt. Dies ist bei allen betrachteten Systemen dieser Arbeit der Fall. Hier wird die Setschenow-Gleichung für Aktivitätskoeffizienten verwendet (Gleichung (17)) [33,34].

Die Setschenow-Gleichung wurde 1889 empirisch für die Beschreibung der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in wässrigen Salzlösungen gefunden. Ist die Setschenow-Konstante positiv, so spricht man vom „Aussalzen“, da sich die Löslichkeit eines Stoffes bei Salzzugabe verringert. Wenn umgekehrt die Löslichkeit bei Salzzugabe steigt, spricht man vom „Einsalzen“.

Werden nun die Aktivitätskoeffizienten nach der Setschenow-Gleichung (17) für die Reaktion in die Beschreibung des Geschwindigkeitskoeffizienten eingefügt, folgt die Gleichung (18).

$$\lg \frac{\gamma}{\gamma_0} = K_S c(\text{Salz}) \quad (17)$$

$$\ln k = \ln k_0 + K_S c(\text{Salz}) \quad (18)$$

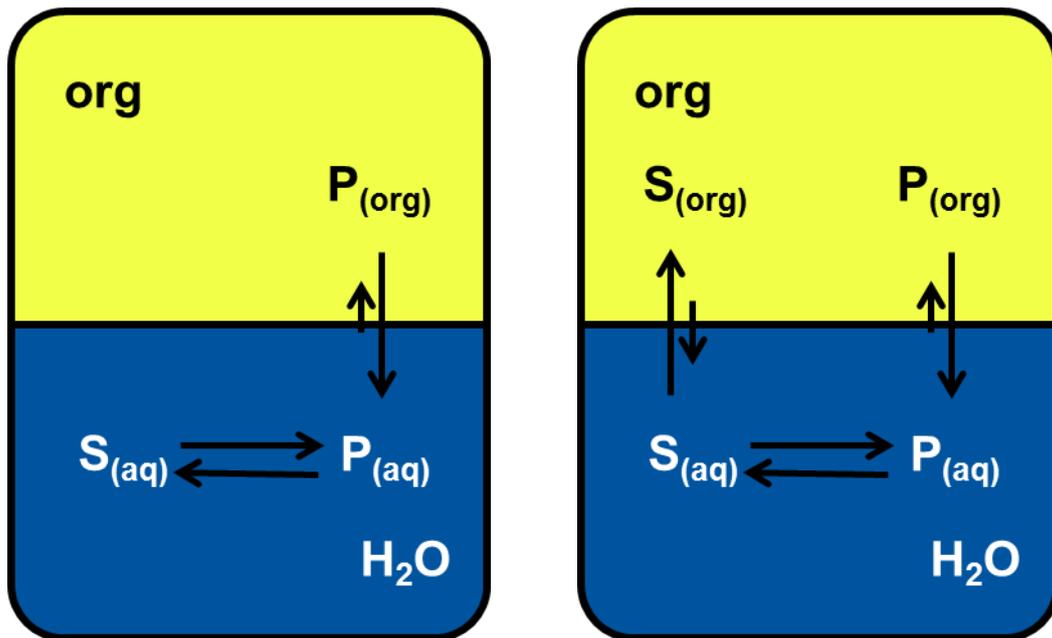
## 2.2 Reaktivextraktion in zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktoren

Sobald in einem Reaktor mehr als eine Phase vorliegt, wird die Kinetik einer Reaktion nicht nur durch die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch durch Transportprozesse zwischen den Phasen bestimmt. Der Einsatz einer zweiten Phase ist manchmal unvermeidlich, da die Substrate einer Reaktion nicht vollständig mischbar sind. Eine zweite Phase kann aber auch gezielt eingesetzt werden, um das gewünschte Produkt von den Substraten durch Extraktion zu trennen. Den letzteren Fall kann man als „Reaktivextraktion“<sup>1</sup> bezeichnen, da Reaktion und Extraktion ineinander greifen, um die Ausbeute des Produkts zu erhöhen [35].

Genau diese Art der Reaktivextraktion soll nun am Beispiel einer Gleichgewichtsreaktion zwischen einem Substrat und einem Produkt näher betrachtet werden [36,37]. Es liegt eine polare (wässrige) und eine unpolare (organische) Phase vor. Die Reaktion kann nur in der polaren Phase stattfinden und das Produkt partitioniert eher in die unpolare Phase.

---

<sup>1</sup> Der Begriff wird häufiger für Systeme verwendet, in denen aus einem Stoffgemisch ein Stoff gezielt extrahiert werden soll, indem er im Extraktionsmittel durch z. B. eine Komplexbildung oder (De-)Protonierung „chemisch gebunden“ wird.



**Abbildung 3:** Zwei Szenarien einer Reaktivextraktion: links wird das Substrat in der polaren Phase vorgelegt, rechts in der unpolaren Phase. In beiden Fällen wird das Reaktionsgleichgewicht durch die Extraktion des Produkts in die unpolare Phase positiv beeinflusst.

Damit es zur Reaktion kommen kann, muss das Substrat in der polaren Phase vorliegen. Je nachdem, auf welcher Seite das Verteilungsgleichgewicht (Gleichung (19)) des Substrates liegt, sind zwei Szenarien denkbar (Abbildung 3). Im ersten Szenario liegt das Substrat vornehmlich in der polaren Phase vor und es ist kein Transport vor der Reaktion vonnöten. Nach der Reaktion wird dann das Produkt in die unpolare Phase extrahiert. Im zweiten Szenario liegt das Substrat bevorzugt in der unpolaren Phase vor. Hierdurch muss das Substrat zunächst in die polare Phase extrahiert werden. In der polaren Phase findet dann die Reaktion statt und das Produkt diffundiert wieder in die unpolare Phase. Im zweiten Szenario wird also ein Transportvorgang mehr benötigt als im ersten Szenario. Unabhängig vom Verteilungsgleichgewicht des Substrates ist der zusätzliche Transportschritt des Substrates in die polare Phase notwendig, wenn das Substrat in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor in der unpolaren Phase zudosiert wird.

$$P_A = \frac{c(A_{org})}{c(A_{aq})} \quad (19)$$

Das Reaktionsgleichgewicht bezogen auf den gesamten Reaktor wird durch das Verteilungsgleichgewicht der beteiligten Substanzen sowie den Volumenanteil der polaren und unpolaren Phase beeinflusst [36]. Sofern davon ausgegangen wird, dass die Reaktion nur in der polaren Phase stattfinden kann, sind die Gleichgewichtskonzentrationen von Substrat und Produkt in der polaren Phase genauso groß wie bei einer Reaktion ohne zweite Phase. Der Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen in der polaren Phase bildet dann die Konstante  $K_{aq}$  (Gleichung (20)). Äquivalent folgt aus dem Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen

bezogen auf den gesamten Reaktor die Konstante  $K_{ges}$  (Gleichung (21)). Die Gesamtkonzentration einer Substanz kann durch die Summe der Konzentrationen in beiden Phasen bestimmt werden, die durch den Volumenanteil gewichtet wird. Im Gleichgewichtsfall lässt sich die Konzentration in der unpolaren Phase durch den Partitionskoeffizienten und die Konzentration in der polaren Phase ausdrücken (Gleichung (22)). Durch Einsetzen von Gleichung (22) in Gleichung (21) und Freistellen nach dem Quotienten  $\frac{c(P_{aq})}{c(S_{aq})}$  lässt sich die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit der Konzentrationen in der polaren Phase, den Volumenanteilen der Phasen und den Partitionskoeffizienten darstellen (Gleichung (23)). Im Fall einer Reaktion mit zwei Substraten A und B und Produkten C und D wird  $K_{ges}$  wie in Gleichung (24) berechnet. Diese Gleichung wird in Kapitel 5 für die zweiphasige Veresterung verwendet, bei der Ethanol und Essigsäure die Substrate und Ethylacetat und Wasser die Produkte sind.

$$K_{aq} = \frac{c(P_{aq})}{c(S_{aq})} \quad (20)$$

$$K_{ges} = \frac{c_{ges}(P)}{c_{ges}(S)} \quad (21)$$

$$c_{ges}(A) = \varphi_{aq}c(A_{aq}) + \varphi_{org}c(A_{org})$$

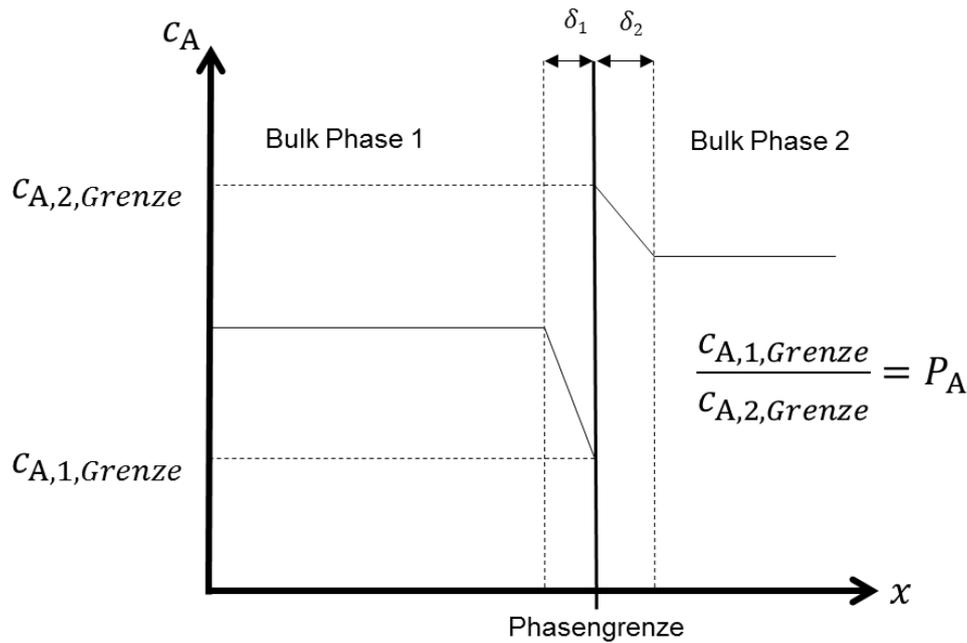
$$c_{ges}(A) = c(A_{aq})(\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_A) \quad (22)$$

$$K_{ges} = K_{aq} \frac{\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_P}{\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_S} \quad (23)$$

$$K_{ges} = K_{aq} \frac{(\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_C)(\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_D)}{(\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_A)(\varphi_{aq} + \varphi_{org}P_B)} \quad (24)$$

Die Kinetik der Extraktion wird mit der sogenannten Zweifilmtheorie beschrieben [38]. Hierbei unterteilt man den Bereich in der Nähe einer Phasengrenze ausgehend von der unpolaren Phase in (Abbildung 4):

- Bulk-Phase der unpolaren Phase,
- Grenzschicht der unpolaren Phase mit der Schichtdicke  $\delta_1$ ,
- Phasengrenze,
- Grenzschicht der polaren Phase mit der Schichtdicke  $\delta_2$ ,
- Bulk-Phase der polaren Phase.



**Abbildung 4:** Konzentrationsverlauf gemäß der Zweifilmtheorie mit Unterteilung in Bulk und Grenzschichten der beteiligten Phasen. Der Transport findet im gezeigten Beispiel von links nach rechts statt. Das Konzentrationsverhältnis an der Grenzfläche entspricht der Gleichgewichtsverteilung.

Innerhalb der Bulk-Phasen wird eine homogene Durchmischung angenommen, wodurch die Konzentrationen der gelösten Stoffe unabhängig vom Ort konstant sind. Wenn die Konzentrationen eines gelösten Stoffes, z. B. wegen einer Reaktion, nicht im Verteilungsgleichgewicht liegen, findet ein Transport durch die Phasengrenze statt. Durch die Grenzschichten wird dabei ein Transport durch Diffusion angenommen. Durch die Phasengrenze selbst findet der Transport ohne Widerstand statt und der Quotient der Konzentrationen an der Phasengrenze entspricht dem Verteilungsgleichgewicht. Eine dimensionslose Kennzahl für den Massentransport in zweiphasigen Systemen ist das sogenannte Hinterland-Verhältnis, das aus dem Quotient von Bulk-Volumen und Grenzschicht-Volumen einer Phase gebildet wird.

Zusammengefasst wird die Transportgeschwindigkeit durch den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten  $k_L a$  beschrieben (Gleichung (25)). Die Stoffübergangszahl  $k_L$  wird vom gelösten Stoff, den beteiligten Lösungsmitteln und der Schichtdicke bestimmt, durch die der Transport erfolgt. Die Grenzfläche  $a$  zwischen den beiden Phasen ist im Normalfall nur schwer bestimmbar, weshalb beide Parameter meist kombiniert als  $k_L a$ -Wert bestimmt werden und nur für eine definierte Reaktorgeometrie bei einer Rührgeschwindigkeit gelten. Wenn die Gleichung (25) zu Gleichung (26) integriert wird, kann man den  $k_L a$ -Wert als Zeitkonstante aus einer Regression des Konzentration-Zeit-Verlaufes erhalten, der bei einer Extraktion gemessen wird.

$$\frac{dc_A}{dt} = k_L a (c_{A,eq} - c_A) \quad (25)$$

$$\ln \frac{c_{A,eq} - c_A}{c_{A,eq} - c_{A,0}} = -k_L a t \quad (26)$$

Sowohl die Extraktion als auch die Reaktion bei der Reaktivextraktion besitzen eine eigene Kinetik. Um zu entscheiden, welcher der Schritte in einem zweiphasigen Reaktor der geschwindigkeitsbestimmende ist, bietet sich die Betrachtung der Damköhler-Zahl zweiter Ordnung an (siehe Gleichung (27)) [38]. Sie ist definiert als das Verhältnis der Zeitkonstante der Reaktion und der Zeitkonstante des Massentransports durch die Grenzfläche. Bei einer  $DaII$  kleiner als 1 limitiert die Reaktionsgeschwindigkeit den Umsatz, bei einer  $DaII$  größer als 1 limitiert der Massentransport den Umsatz.

$$DaII = \frac{k c_0^{n-1}}{k_L a} \quad (27)$$

Numerisch ist die Wurzel der Damköhler-Zahl zweiter Ordnung die Hatta-Zahl (Gleichung (28)) [38]. Diese wird allerdings nur für den Spezialfall verwendet, wie er in dem zweiten Szenario in Abbildung 3 gezeigt ist. Eine Reaktivextraktion muss also in der Abfolge von Antransport des Substrats, Reaktion in der polaren Phase und Abtransport des Produkts stattfinden, damit die Hatta-Zahl verwendet werden darf. Für diesen Spezialfall gibt es dafür eine Formel für den Volumenausnutzungsgrad der reaktiven Phase (Gleichung (30)), die von dem Hinterland-Verhältnis (Gleichung (29)) und der Hatta-Zahl abhängt [38]. Unter der Annahme, dass die Hatta-Zahl für eine Reaktion bei gegebenen Bedingungen konstant ist, kann nun ein Hinterland-Verhältnis bestimmt werden, bei dem der Volumenausnutzungsgrad gegen 1 geht. Je nach Reaktortyp und eingesetzter Rührleistung stellt sich ein Hinterland-Verhältnis ein, das zwischen 1 und mehreren Größenordnungen darüber liegen kann (siehe Tabelle 1) [38].

$$Ha = \sqrt{DaII} \quad (28)$$

$$Hl = \frac{V_{Bulk}}{V_{Grenzfläche}} \quad (29)$$

$$\eta = \frac{1}{HaHl} \cdot \frac{(Hl - 1)Ha + \tanh(Ha)}{(Hl - 1)Ha \cdot \tanh(Ha) + 1} \quad (30)$$

**Tabelle 1:** Gegenüberstellung von Reaktortyp und erreichbarem Hinterlandverhältnis  $Hl$  für gas/flüssig-Systeme. Für flüssig/flüssig-Systeme eignen sich Rührkessel am besten.

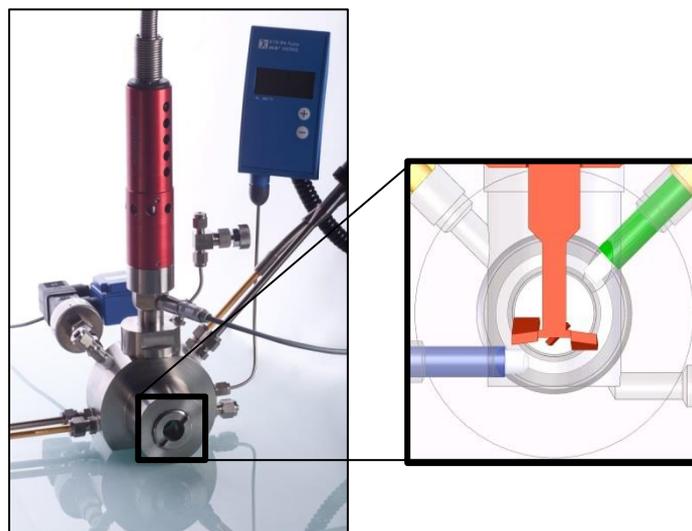
Reaktortyp	Erreichbares $Hl$
Sprühturm	3-10
Füllkörperkolonne	10-100
Bodenkolonne	70-100
Rührkessel	150-700
Blasensäule	>6000

### 3 Methode

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Arbeitsmethoden gegeben, um zu einer detaillierten Beschreibung der Reaktionskinetik zu gelangen. Zunächst wird der Reaktor beschrieben, in dem ein Großteil der Experimente durchgeführt wurde (Kapitel 3.1.). Anschließend werden die Grundlagen der spektroskopischen Methoden sowie die Ausführung der Spektrometer für in-situ-Messungen erläutert (Kapitel 3.2. und 3.3.). Die zeitlich aufgelösten Spektren sind Rohdaten, die für die weitere Auswertung in zeitabhängige Konzentrationen überführt werden müssen. Dies geschieht bei der chemometrischen Modellierung (Kapitel 3.4.). Die hohe Messfrequenz der Spektren im Vergleich zu der Reaktionsgeschwindigkeit eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten für die kinetische Modellierung, die in Kapitel 3.5. beschrieben wird.

#### 3.1 Hochdruckfensterautoklav

Bei der Nutzung von Glasapparaturen ist die Wahl der Reaktionsparameter dahingehend eingeschränkt, dass bei Atmosphärendruck oder geringen Differenzdrücken gearbeitet werden kann. Dadurch ist die Reaktionstemperatur auf den niedrigsten Siedepunkt der Komponenten im Gemisch beschränkt. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Hochdruckfensterautoklav verwendet, der über  $\frac{1}{4}$  Zoll- bzw. 6 mm-Anschlüsse mit Sonden ausgestattet werden kann (Abbildung 5). Der Autoklav besitzt je zwei Anschlüsse unten und oben, da er für Messungen an zweiphasigen flüssig/flüssig-Systemen konstruiert wurde [39]. Daneben besitzt er einen premix minisprint-Rührer, Anschlüsse für Temperatur- und Druckmessung, Ein- und Auslass des Reaktionsmediums sowie einen Gasanschluss, der mit einem Nadelventil gesichert ist. Durch die Fenster wird zudem ein Einblick in das Phasenverhalten bei Reaktionsbedingungen ermöglicht.



**Abbildung 5:** Der Hochdruckfensterautoklav (links) sowie eine CAD-Skizzierung des Reaktionsraums mit Rührer und Sonden [39].

Mit dem Reaktionsmedium in Kontakt kommen die Stahlwand aus 1.4571, die metallverschmolzenen Gläser aus Borosilikatglas und Dichtringe aus Teflon. Die maximale Betriebstemperatur beträgt 140 °C, der maximale Betriebsdruck 300 bar. Die Temperatur ist insbesondere wegen der Teflon-Dichtringe limitiert, da diese bei Temperaturen über 120 °C und mechanischer Belastung beginnen zu zerfließen. Bei Versuchen mit einer Temperatur über 120 °C muss deshalb die Dichtung vor einem nächsten Versuch getauscht werden. Während die Gläser und Dichtringe gegenüber den meisten Bedingungen chemisch inert sind, muss für den Stahl Korrosion berücksichtigt werden. Im Speziellen wirken Halogenide korrosiv sowie stark saure Medien [40].

### 3.2 In-situ-ATR-mIR-Spektroskopie

Bei der mittleren Infrarot-Spektroskopie wird die Absorbanz einer Probe im Vergleich zu einer Referenz gemessen. Die Absorbanz wird nach Gleichung (31) aus den Lichtintensitäten von Probe und Referenz bei einer gegebenen Wellenzahl bestimmt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung (32)) hängt die Absorbanz über einen Absorptionskoeffizienten mit der Konzentration und der Schichtdicke der Probe proportional zusammen [41].

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \quad (31)$$

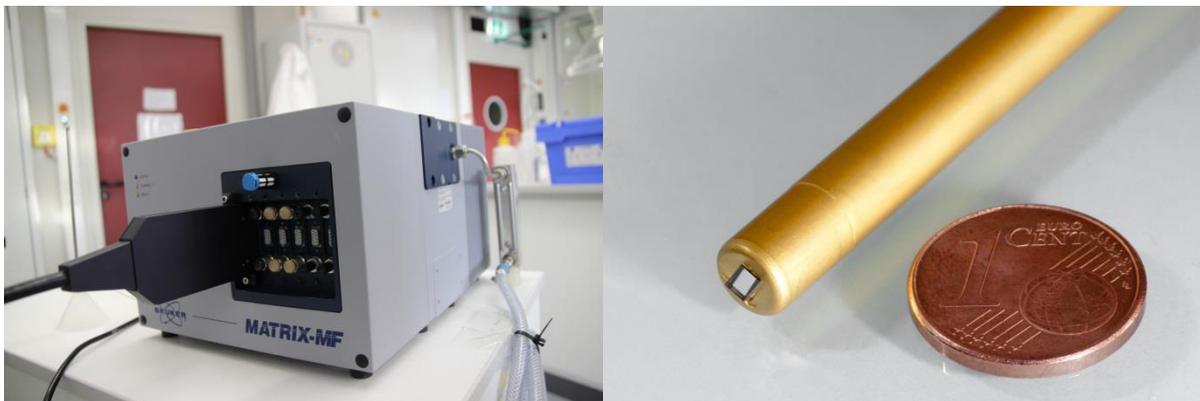
$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (32)$$

Die mittlere Infrarot-Strahlung ist in der Lage, Molekülschwingungen anzuregen. Ein quantenmechanisches Modell für Molekülschwingungen ist der harmonische Oszillator, dessen Energieeigenwerte für ein zweiatomiges Molekül in Gleichung (33) angegeben sind [32]. Die wichtigen Parameter dieses Modells sind die Kraftkonstante  $k_f$  und die reduzierte Masse  $\mu$ , die die Lage der Eigenfrequenz bestimmen. Je höher die Kraftkonstante und je geringer die reduzierte Masse ist, desto größer ist die Eigenfrequenz und damit auch die Energie, die für die Anregung der Molekülschwingung nötig ist. Aus diesen beiden Größen lässt sich also die Lage von Absorptionsbanden vorhersagen, nicht jedoch der Absorptionskoeffizient. Dieser hängt nämlich vom sogenannten Übergangsdipolmoment ab. Das heißt, das Dipolmoment des Moleküls ändert sich mit der Auslenkung der Atome zueinander. Das Übergangsdipolmoment ist groß, wenn auch das Dipolmoment entlang der Schwingungsrichtung groß ist. Deshalb besitzen zum Beispiel Carbonyl-Streckschwingungen einen hohen Absorptionskoeffizienten.

$$E_v = \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \frac{h}{2\pi} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (33)$$

In dieser Arbeit wurde mit einem Bruker Matrix-MF Spektrometer gearbeitet, das als Messprinzip das Michelson-Interferometer verwendet (Abbildung 6). Ausgehend von der

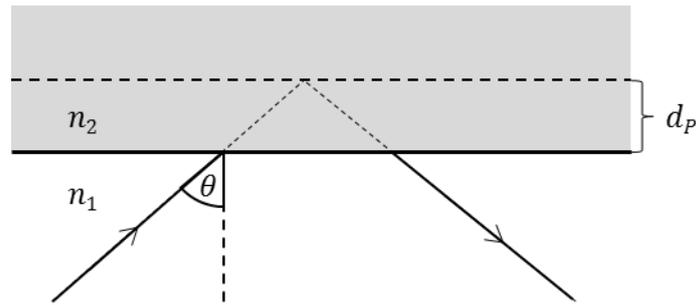
Lichtquelle wird das IR-Licht an einem KBr-Strahlenteiler in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil verbleibt im Interferometer und wird an einem beweglichen Spiegel reflektiert, während der andere Teil durch den Silberhalogenid-Lichtleiter einer faseroptischen Sonde zum Sondenkopf geleitet wird. Am Sondenkopf befindet sich ein Diamant-Prisma mit zwei Reflektionsflächen, an denen das IR-Licht nach dem Prinzip der abgeschwächten Totalreflektion (ATR, Erläuterung siehe unten) mit der Probe (bzw. Luft bei einer Hintergrundmessung) in Kontakt kommt. Das reflektierte Licht wird dann wieder zum Spektrometer zurückgeleitet und wird dort im Interferometer auf einen Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor geleitet, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Die Messsoftware OPUS berechnet dann aus dem Interferogramm über eine schnelle Fourier-Transformation ein Spektrum. Aus der Verrechnung von Proben-Spektrum und Hintergrund-Spektrum wird abschließend das Absorptions-Spektrum der Probe erhalten.



**Abbildung 6:** Das Bruker Matrix-MF Spektrometer (links) und die Spitze der IR-Sonde mit Diamant-Prisma (rechts). An dem Diamant-Prisma schließt direkt ein AgClBr-Einkristall an, der als Lichtleiter zum Spektrometer verwendet wird.

Um die Spektren von Messungen unabhängig vom betrachteten Reaktionssystem miteinander vergleichen zu können, wurde mit standardisierten Messparametern gearbeitet. Diese sind in Kapitel 8.1 im Anhang zu finden.

Die abgeschwächte Totalreflektion (Abbildung 7) beruht auf dem Goos-Hänchen-Effekt [42]. Wenn ein Strahl mit einem Winkel für Totalreflexion aus einem optisch dichteren Medium auf eine Grenzfläche trifft, so wird der Strahl nicht an derselben Stelle austreten, sondern etwas versetzt zu der Stelle (Goos-Hänchen-Verschiebung). Es scheint dabei so, als sei der Strahl nicht an der Grenzfläche reflektiert worden, sondern an einer scheinbaren Reflexionsebene mit der Eindringtiefe  $d_p$  im optisch dünneren Medium. Bei der ATR-Spektroskopie entspricht das Volumen zwischen der Grenzfläche und der scheinbaren Reflexionsebene dem Probenvolumen, aus dem Information erhalten wird. Die Eindringtiefe befindet sich in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts (Gleichung (34)) [43].



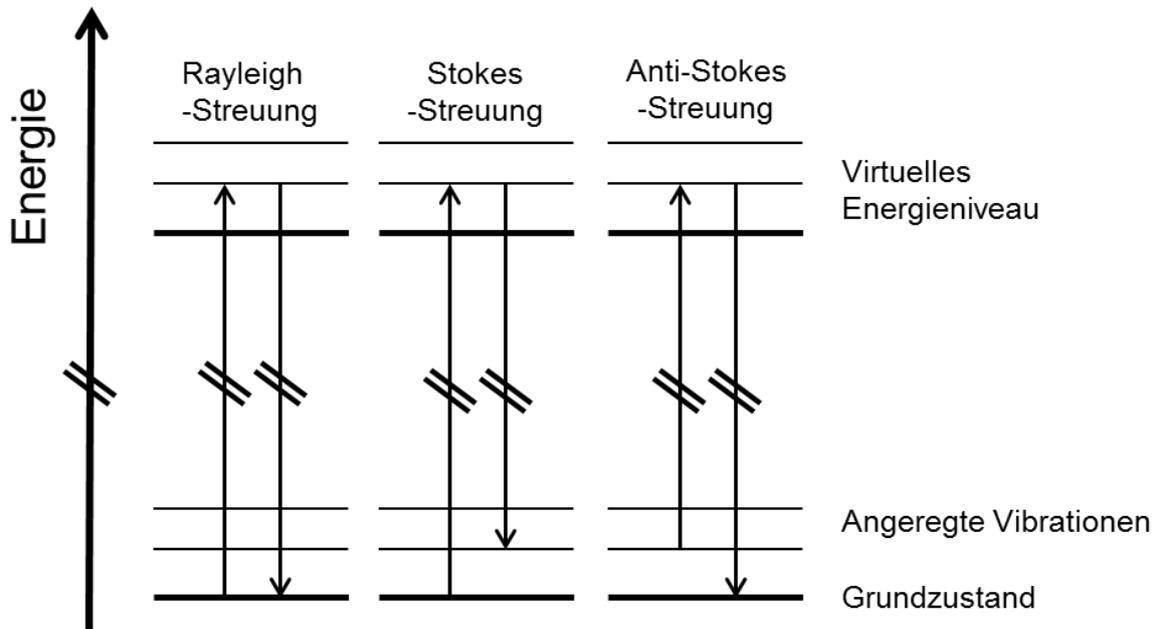
**Abbildung 7:** Schema zur Vorstellung des Goos-Hänchen-Effekts. Bei einem Eintrittswinkel  $\theta$  größer als dem kritischen Winkel wird das einfallende Licht nicht an der Grenzfläche, sondern an einer scheinbaren Reflektionsebene im angrenzenden Medium gespiegelt [42].

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (34)$$

### 3.3 In-situ-Ramanspektroskopie

Wenn eine flüssige Probe mit sichtbarem LASER-Licht bestrahlt wird, wird ein geringer Teil des Lichtes gestreut, auch wenn die Probe das Licht nicht absorbiert. Das gestreute Licht besteht aus zwei Teilen – elastisch gestreutem Licht mit derselben Wellenlänge des LASERs und inelastisch gestreutem Licht mit einer i. d. R. größeren Wellenlänge [41]. Das Licht wird inelastisch gestreut, wenn ein Teil der Energie des einfallenden Lichts dazu genutzt wurde, einen Schwingungsübergang in der Probe anzuregen. Im Vergleich zu dem einfallenden Licht werden bei transparenten, flüssigen Proben etwa 0.001% des Lichts inelastisch gestreut [41]. Um das inelastisch gestreute Licht für einen Detektor messbar zu machen und für die Raman-Spektroskopie zu nutzen, muss deshalb eine Lichtquelle mit recht großer Leistung eingesetzt werden. Üblich ist die Umrechnung der Wellenlänge des inelastisch gestreuten Lichts in den Raman-Shift, um die aufgenommene Lichtintensität in ein Spektrum aufzutragen.

Da bei der Ramanspektroskopie ebenso wie bei der IR-Spektroskopie Schwingungsübergänge angeregt werden, ist die Lage der Signale im Spektrum gleich. Jedoch verläuft die Anregung des Schwingungsübergangs bei der Ramanspektroskopie über einen anderen Mechanismus (Abbildung 8) [41], weshalb die Übergangswahrscheinlichkeit hier nicht mit dem Übergangsdipolmoment, sondern mit der Polarisierbarkeit der Molekülschwingung korreliert. Die Polarisierbarkeit ist dann besonders groß, wenn eine Schwingung sehr „symmetrisch“ ist, weshalb z. B. Cyclohexan ein Ramanspektrum mit großer Signalintensität besitzt [44]. Ferner führen die unterschiedlichen Übergangsmomente von IR- und Ramanspektroskopie dazu, dass Schwingungen, die stark durch IR-Licht-angeregt werden, meist nur schwach Raman-aktiv sind. Dies nennt man das „stumme Ausschlussprinzip“ [41], weshalb IR- und Ramanspektroskopie als komplementär zueinander angesehen werden können. In dieser Arbeit wird das RXN2-Spektrometer von Kaiser Optical Systems verwendet (Abbildung 9).



**Abbildung 8:** Termschemata der Rayleigh-Streuung, der Stokes-Streuung und der Anti-Stokes-Streuung [41]. Für die Raman-Spektren dieser Arbeit ist die Stokes-Streuung relevant, bei der das streuende Molekül in einen angeregten Vibrationszustand versetzt wird.



**Abbildung 9:** Das RXN2-Spektrometer (links) und die Raman-Tauchsonde mit Saphir-Linse (rechts). Spektrometer und Sonde werden über einen Glasfaser-Lichtleiter verbunden.

### 3.4 Chemometrische Modellierung

Sowohl bei der IR- als auch bei der Ramanspektroskopie werden Schwingungsspektren erhalten, bei denen ein angeregter Übergang in einem Peak resultiert. Dies erlaubt die Nutzung sogenannter mechanistischer Modelle [45] (engl. *hard models*) zur Quantifizierung der Substanzen einer Probe, bei denen ein Mischungsspektrum in Peaks der Reinsubstanzen zerlegt wird. Im Gegensatz dazu wird bei statistischen Modellen [46] (engl. *soft models*) ein Mischungsspektrum als Vektor betrachtet, der aus gewichteten Vektoren der Reinsubstanzen zusammengesetzt wird. Die Koordinaten der Vektoren sind dabei die Absorbanz bzw. Streuintensität bei einer Wellenlänge. Zu den mechanistischen Modellen zählen die Peakintegration (PI) und das *indirect hard modeling* (IHM), zu den statistischen Modellen

zählen die Prinzipalkomponentenanalyse (PC) und das *partial least squares*-Verfahren (PLS) [47].

In dieser Arbeit werden ausschließlich mechanistische Modelle zur Quantifizierung benutzt. Der Vorteil von diesen ist, dass sie in der Regel robuster sind. Das heißt, dass bei einer Änderung des Spektrums aufgrund von Temperaturänderung oder dem Auftritt unbekannter Substanzen noch vertrauenswürdige bzw. interpretierbare Ergebnisse zu erwarten sind, während statistische Modelle hier versagen. Zudem erlauben mechanistische Modelle die Extrapolation in Konzentrationsbereiche, die vorher nicht kalibriert wurden. Zuletzt ist auch der Kalibrieraufwand geringer, was die schnelle Analyse von neuen Reaktionssystemen erlaubt. Erst bei komplexen Mischungsspektren, die sich nicht mehr in Reinstoffspektren zerlegen lassen, ist die Anwendung von statistischen Modellen unausweichlich.

Unabhängig von der Wahl des Modells ist der erste Schritt die **Vorbereitung der Spektren**. Von zentraler Bedeutung ist hier das Zuschneiden auf den relevanten Spektralbereich und die Wahl der Basislinie. Die verwendete Software PEAXACT erlaubt neben linearen Basislinien die Auswahl der *rubber band subtraction*, bei der eine gekrümmte Basislinie sich an das Spektrum von unten „anschiebt“. Dies kann zum Beispiel bei einem Fluoreszenzhintergrund (Raman) oder bei Proben mit einem Wasserstoffbrückenbindungssystem (IR) nützlich sein, da beides Signale sind, die über einen großen Spektralbereich gehen. Darüber hinaus ist die Normalisierung eines Ramanspektrums auf einen konstanten Peak (Lösungsmittel, Saphirlinse der Sonde) sinnvoll, da die Höhe der Streuintensität sowohl von der Messdauer als auch von der Lichtleistung des LASERs abhängt. In Einzelfällen bietet sich auch die Glättung des Spektrums oder die numerische Ableitung an, um relevante Signale deutlicher herauszustellen.

Die **Peakintegration (PI)** benötigt isolierte Peaks, die eindeutig einer Substanz zugeordnet werden können. In Sonderfällen kann auch ein Peak genutzt werden, der auf der „Schulter“ eines größeren Peaks liegt, sodass die Basislinie eine saubere Unterscheidung zwischen beiden Peaks ermöglicht.

Häufig ist es der Fall, dass alle Signale einer Substanz in Mischungsproben mit anderen Peaks überlagern. Hier bietet sich das **indirect hard modeling (IHM)** an, bei dem ein Mischungsspektrum in Komponenten zerlegt wird [45,48]. Die Komponenten bestehen wiederum aus Peakfunktionen. Eine Peakfunktion wird in PEAXACT durch die Pseudo-Voigt-Funktion dargestellt, die eine Linearkombination aus Gauß- und Lorenzfunktion ist und insgesamt vier Parameter benötigt (siehe Gleichung (35)).

$$PV = \alpha \left( \beta \cdot \exp \left( -\ln 2 \frac{(x - \delta)^2}{\gamma^2} \right) + (1 - \beta) \frac{\gamma^2}{(x - \delta)^2 + \gamma^2} \right) \quad (35)$$

Ein Satz aus Peakfunktionen wird an ein Reinstoffspektrum angepasst und bildet eine Komponente. Hierbei wird das Flächenverhältnis zwischen den Peakfunktionen fixiert. Werden nun verschiedene Komponenten an ein Mischungsspektrum angepasst, werden nun Gewichtungsfaktoren (*component weights*) erhalten, die proportional zu einem Integral sind. Beim Anpassen an ein Mischungsspektrum hat man verschiedene Freiheitsgrade zur Verfügung, die das Ergebnis beeinflussen [48]. Im einfachsten Fall erlaubt man nur die Anpassung der Basislinie und der *component weights* (*minimal interaction*). In den nächsten Schritten können sich die einzelnen Positionen der Peakfunktionen (*medium interaction*) ändern sowie die Halbwertsbreiten und der Gaußanteil (*high interaction*). Die Wahl, welche Freiheitsgrade für die Anpassung sinnvoll sind, hängt vom Einzelfall ab. Eine Anpassung über *high interaction* führt zwar immer zu einem geringeren Residuum zum Spektrum, kann dafür aber auch Peaks „wandern lassen“, was dann zu einem nicht sinnvollen Ergebnis führt, wenn eine Komponente auf Kosten einer anderen überschätzt wird.

Für die Kalibration werden Mischungsspektren mit bekannter Konzentration der beteiligten Substanzen gemessen. Dazu wird die Masse der Substanzen über Einwaage bestimmt und über die Annahme, dass es kein Exzessvolumen beim Mischen gibt (ideale Mischung) [24], auf die Konzentration der beteiligten Komponenten geschlossen. In einem Reaktionsgemisch treten mitunter einige Substanzen auf, die sich gegenseitig in ihren spektralen Eigenschaften beeinflussen, sodass bei der Wahl der Mischungsproben stets darauf geachtet wurde, nicht nur binäre Gemische zwischen Substanz und Lösungsmittel zu messen, sondern auch den Einfluss anderer Substanzen (insb. Wasser, Salz) in ternären/quaternären Gemischen zu bestimmen. Zu guter Letzt dürfen Kalibrationsproben nicht bei Raumtemperatur reaktiv sein, da sich sonst die Probe bis zur Messung verändert.

Zur Quantifizierung wird die Peakfläche bzw. der *component weight* über ein Polynom mit der Konzentration der entsprechenden Substanz korreliert. Um eine Extrapolation außerhalb der kalibrierten Konzentration zu ermöglichen, sollte eine lineare Funktion zur Kalibrierung genutzt werden (siehe Lambert-Beersches Gesetz). Wenn eine Interpolation im bekannten Konzentrationsbereich ausreicht, kann auch ein Polynom höheren Grades verwendet werden.

Die Fehler einer Kalibrierung lassen sich durch die Standardabweichung (*root mean square error, RMSE*) sowie den systematischen Fehler (*Bias*) beschreiben. Sinnvollerweise werden beide Werte über die Kreuzvalidierung (*cross validation, CV*) ermittelt (*RMSECV, Bias CV*) [48]. Hierbei wird die Menge an Kalibrierproben gedanklich in zwei Gruppen geteilt, wobei auf die eine Gruppe kalibriert wird und mit der erhaltenen Regression auf die Konzentrationen der anderen Gruppe geschlossen wird. Dieser Prozess wird wiederholt, bis alle Proben einmal in beiden Gruppen waren. Bei einer Validierung wird ein Satz Proben bekannter Konzentration gemessen, die sich qualitativ von den Kalibrierproben unterscheiden müssen. Aus der

Berechnung der Konzentrationen dieser Proben (*prediction*,  $P$ ) mit dem kalibrierten Modell lassen sich somit die Fehler  $RMSEP$  und  $BiasP$  bestimmen. Die Standardabweichung beschreibt den statistischen Fehler einer Messung und sinkt mit steigender Anzahl der Messpunkte, während der systematische Fehler die Über- bzw. Unterschätzung aller Werte beschreibt. Ein gutes Modell benötigt deshalb einen Bias nahe Null, während der RMSE unterhalb von 2% der höchsten gemessenen Konzentration einer Substanz liegen sollte. Ein RMSE kann auch bei größeren Werten toleriert werden, wenn wenige Proben zur Kalibration genutzt wurden oder das Signal der Probe im Spektrum gering ist.

Da bei einem Experiment in der Regel geringere Konzentrationen eingesetzt werden als bei konzentrierten Proben zur Kalibration, kann der relative Fehler der Konzentration auf etwa 10% ansteigen. Aus den Konzentrationen werden in der Auswertung Reaktionsgeschwindigkeiten, Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten ermittelt. Beispielrechnungen für die Fehlerfortpflanzung auf diese abgeleiteten Größen finden sich im Anhang in Kapitel 8.3. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass die relativen Fehler auf Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten bei etwa 20% liegen.

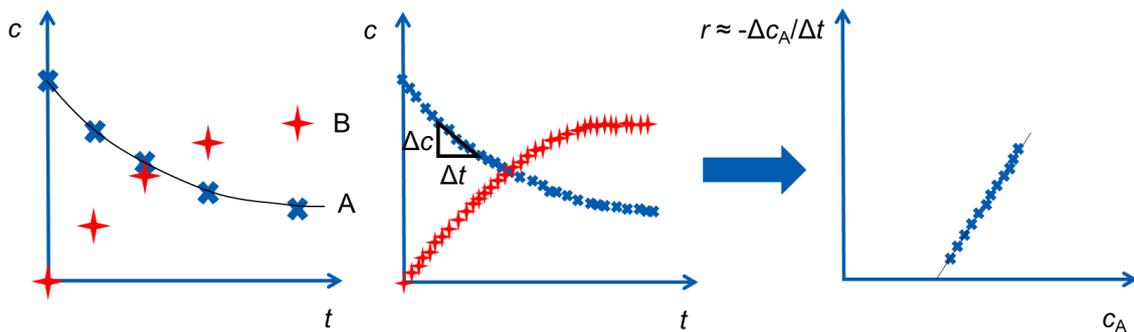
### 3.5 Kinetische Analyse aus in-situ-Daten

Mittels in-situ-Spektroskopie werden Spektren der Reaktionsmischung erhalten, die je nach Messdauer eines Spektrums bis zu wenigen Sekunden auseinander liegen. Über die Quantifizierung mit einem chemometrischen Modell werden so hoch aufgelöste Konzentrations-Zeit-Profile der beteiligten Komponenten erhalten.

Bei einer geringen Messfrequenz ist man darauf angewiesen, dass ein sinnvolles kinetisches Modell aufgestellt wird, mit dem sich die Konzentrations-Zeit-Daten anpassen lassen (Abbildung 10 links) [49]. In der Regel wird der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient dabei als Konstante angesehen, die nur von der Temperatur abhängt. Zudem wird das Modell der Reaktionsgeschwindigkeit in eine zeitabhängige Konzentration integriert. Abweichungen von einer entsprechenden Regression fallen daher nicht so leicht auf und werden häufig als Messfehler interpretiert. Wie in Kapitel 2 erläutert, ist es durchaus denkbar, dass der Koeffizient aber auch von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches abhängt und mit dem Reaktionsverlauf variiert. Das ist besser sichtbar, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit direkt ermittelt wird. Deshalb bietet es sich bei in-situ-Daten an, die zeitabhängigen Konzentrationen von Substrat bzw. Produkt numerisch nach der Zeit abzuleiten, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit bzw. der Konzentration des Substrates erhalten wird (Abbildung 10 rechts). In ein Diagramm von Reaktionsgeschwindigkeit gegen Substratkonzentration lässt sich das kinetische Modell in der Regel als lineare oder quadratische Funktion einfügen und Abweichungen vom Ideal fallen leicht auf [17,50,51].

Zudem kann bei Gleichgewichtsreaktionen die Lage der Gleichgewichtskonzentrationen als Achsenabschnitt auf der Abszisse abgelesen werden, was genauer bestimmt werden kann als der Grenzwert gegen unendlich in einem Konzentrations-Zeit-Profil.

Darüber hinaus kann durch Division der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Substrat- und Katalysatorkonzentrationen der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient in Abhängigkeit des Reaktionsgemisches bestimmt werden. Hierdurch können Lösungsmittelleffekte sichtbar gemacht und quantifiziert werden [17,51].

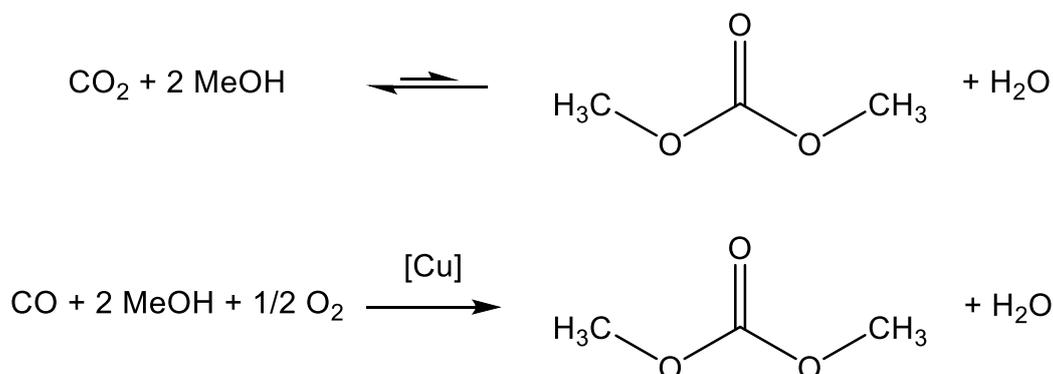


**Abbildung 10:** Bei einer geringen Messfrequenz muss ein kinetisches Modell mit einer komplexen Funktion an die zeitabhängige Konzentration angepasst werden. Bei einer hohen Messfrequenz kann die Reaktionsgeschwindigkeit direkt analysiert werden und die Regressionsfunktion ist deutlich simpler.

## 4 IL-Synthese nach dem CBILS-Verfahren

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen von betreuten Forschungsarbeiten erarbeitet und bereits veröffentlicht. Genauer basieren die Ergebnisse von Kapitel 4.1 auf den experimentellen Ergebnissen der vorherigen Masterarbeit des Autors [52], die im Rahmen der Doktorarbeit neu ausgewertet wurden und in *Physical Chemistry Chemical Physics* [51] veröffentlicht wurden. Die Ergebnisse von Kapitel 4.2 wurden in der Masterarbeit von Dario Coenen [53] erarbeitet und in einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische Thermodynamik verfeinert sowie im *Chemical Engineering Journal* [17] veröffentlicht. Diese Veröffentlichung gliedert sich in die Auswertung experimenteller Ergebnisse, die vom Autor durchgeführt wurden, sowie computerchemische Berechnungen, die von Christoph Gertig nach gemeinsamer Diskussion durchgeführt wurden.

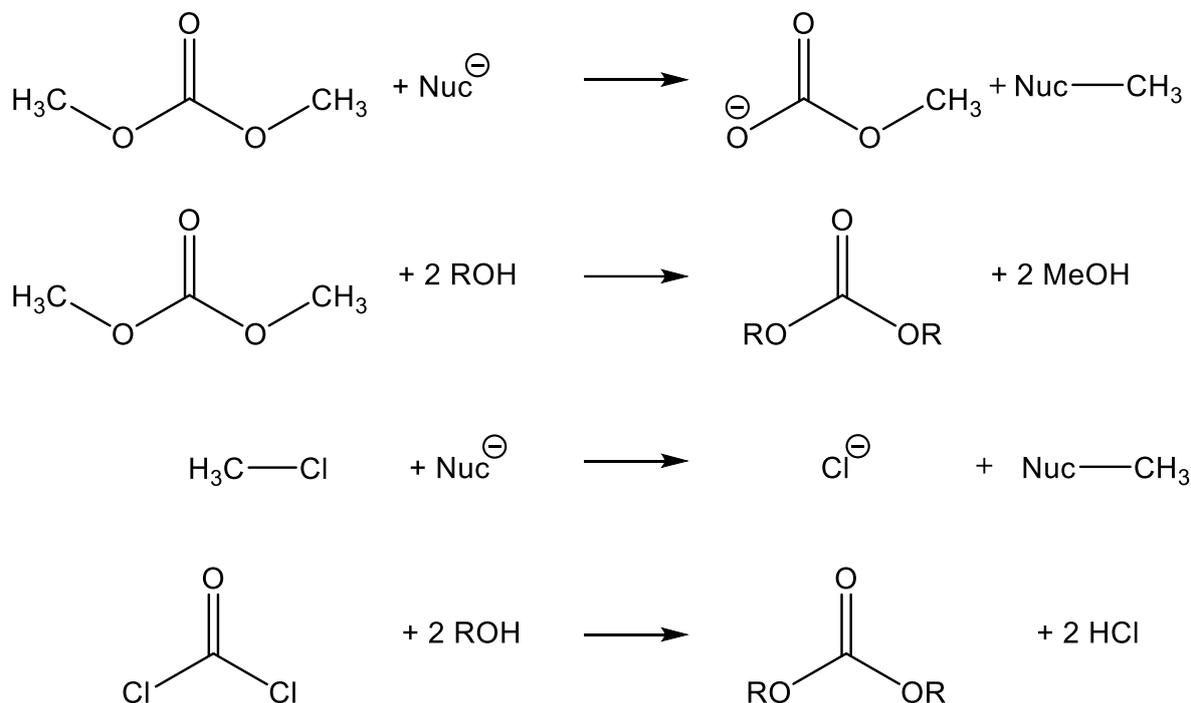
Ein interessantes Derivat von Methanol ist Dimethylcarbonat, das formell aus der Veresterung von Methanol mit Kohlensäure erhalten wird [15]. Da die Gleichgewichtslage dieser Reaktion allerdings deutlich auf der Seite der Substrate liegt, wird diese „direkte“ Synthese derzeit nicht industriell angewandt und ist Gegenstand der Forschung [54–56]. Ansätze zur Überwindung des Reaktionsgleichgewichts sind der Zusatz von wasserfangenden Substanzen [57] oder Abscheidung des Wassers über Membranen [58]. Nach dem Stand der Technik wird Dimethylcarbonat nach dem EniChem-Verfahren aus der oxidativen Kupplung von Methanol und Kohlenstoffmonoxid über Kupferkatalysatoren erhalten [15].



**Schema 3:** Das Gleichgewicht der direkten Veresterung von CO<sub>2</sub> zu Dimethylcarbonat (oben) liegt weit auf der Seite der Substrate. Nach dem Stand der Technik wird Dimethylcarbonat über die oxidative Kupplung von Kohlenstoffmonoxid und Methanol hergestellt (unten).

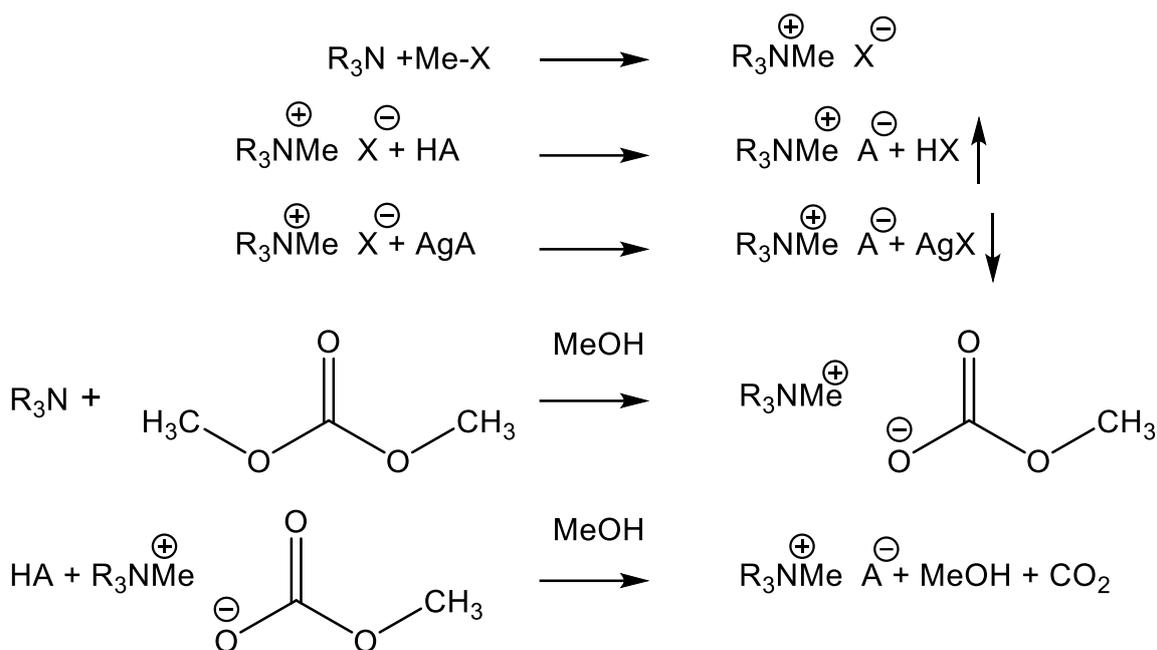
Dimethylcarbonat wird als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt und wird als möglicher Kraftstoffzusatz diskutiert, darüber hinaus kann es als Acylierungs- oder Methylierungsmittel verwendet werden [15]. Im Vergleich (Schema 4) zu den halogenierten Reagenzien Phosgen [59] und Methylchlorid [60] bzw. Methyljodid [61] sowie dem Methylierungsmittel Dimethylsulfat [62] hat Dimethylcarbonat [63] den Vorteil, dass es ungiftig ist und daher sicherer in großen Maßstäben verwendet werden kann. Leider ist

Dimethylcarbonat dafür etwas weniger reaktiv als die halogenierten Pendants und benötigt daher längere Reaktionszeiten und/oder höhere Temperaturen für hohe Ausbeuten [64].



**Schema 4:** Dimethylcarbonat als Alkylierungsmittel bzw. als Acylierungsmittel, im Vergleich dazu Methylchlorid als Alkylierungsmittel und Phosgen als Acylierungsmittel (v.o.n.u.).

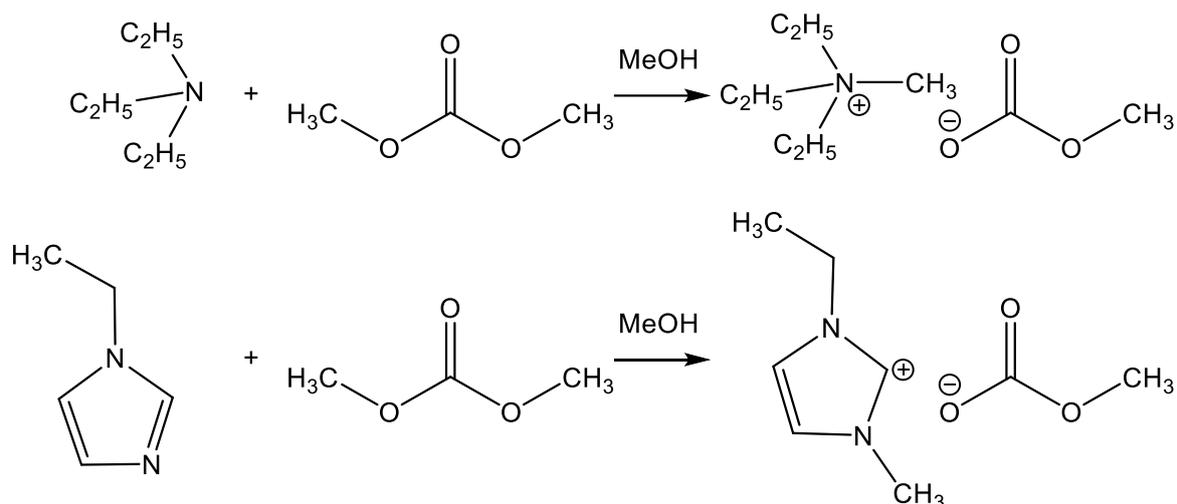
In diesem Kapitel wird die Nutzung von Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel für tertiäre Amine betrachtet. Das Reaktionsprodukt dieser Methylierung ist ein Salz vom Typ  $\text{R}_3\text{NMe MeOCOO}$ . In den in diesem Kapitel behandelten Beispielen liegt der Schmelzpunkt des Salzes jeweils unterhalb der Raumtemperatur, weshalb die Reaktionsprodukte ionische Flüssigkeiten sind. Genauer werden sie als **Carbonate Based Ionic Liquids (CBILs)** bezeichnet und ihre Synthese ist von der Firma proionic patentiert [65]. Der große Nutzen von CBILs besteht darin, dass sie als Plattformchemikalien für andere ILs genutzt werden können, da das Anion leicht durch die Zugabe einer Säure ausgetauscht werden kann (CBILs-Verfahren, Schema 5). Monomethylcarbonat zerfällt unter sauren Bedingungen in Kohlenstoffdioxid und Methanol, die leicht durch Destillation oder Unterdruck entfernt werden können. Im Vergleich dazu muss bei einer IL, die aus einem Methylhalogenid als Methylierungsmittel hergestellt worden ist, das Halogenid entweder durch Metathese mit einem Silbersalz oder dem Austreiben mit einer starken Säure erfolgen (Schema 5) [66]. Hierbei bleiben allerdings Spuren von Halogeniden zurück, die eine so hergestellte IL korrosiv gegenüber Metallen macht. Ein Spezialfall für die Herstellung von halogenfreien ILs ist eine modifizierte Debus-Radziszewski-Synthese ausgehend von Glyoxal- und Formaldehyd(derivaten) und primären Aminen [67], bei der symmetrische Imidazoliumionen erhalten werden. Für alle anderen ILs bietet sich das CBILs-Verfahren an, um mit Sicherheit halogenfreie ILs zu erhalten.



**Schema 5:** Strategien zur IL-Synthese mit einem beliebigen Anion ausgehend von einer Halogenid-IL (oben) und nach dem CBILs-Prozess (unten).

Anwendung finden ILs vor allem als Lösungsmittel, da sie einen vernachlässigbaren Dampfdruck besitzen und so gut recycelt werden können [68]. Ein Spezialfall sind die so genannten *supported ionic liquid phases* – SILPs – bei denen ILs bspw. auf Siliciumdioxid aufgetragen werden [69]. In der IL können katalytisch aktive Metallkomplexe oder Nanopartikel gelöst sein und so auf dem Trägermaterial immobilisiert werden. Durch die SILP-Technologie können so die Vorteile der homogenen Katalyse (definierte katalytische Spezies, hohe Selektivität) mit den Vorteilen der heterogenen Katalyse (gute Katalysatorabtrennung, hohe Raum-Zeit-Ausbeuten) kombiniert werden. Der geringe Dampfdruck macht ILs auch als Elektrolyt für Batterien interessant, da so eine Batterie prinzipiell vor Austrocknung geschützt ist [70].

Ziel dieses Kapitels ist die Untersuchung der Reaktionskinetik der Synthese der Ionischen Flüssigkeiten Triethylmethylammoniummonomethylcarbonat und 1-Ethyl-3-methylimidazoliummonomethylcarbonat mittels in-situ-IR-Spektroskopie (Schema 6). Auf den ersten Blick wirken beide Synthesen „langweilig“ in Bezug auf ihre Kinetik, da die Methylierung mit Dimethylcarbonat nach dem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verläuft und so eine Reaktion zweiter Ordnung zu erwarten ist. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, reagiert die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings empfindlich auf Änderungen in der Lösungsmittelzusammensetzung, die während des Reaktionsverlaufs geschehen, da das Produkt deutlich polarer ist als die eingesetzten Substrate.

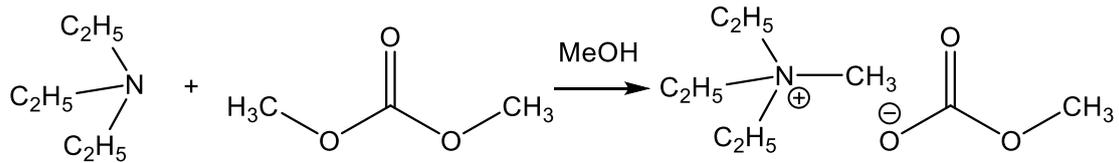
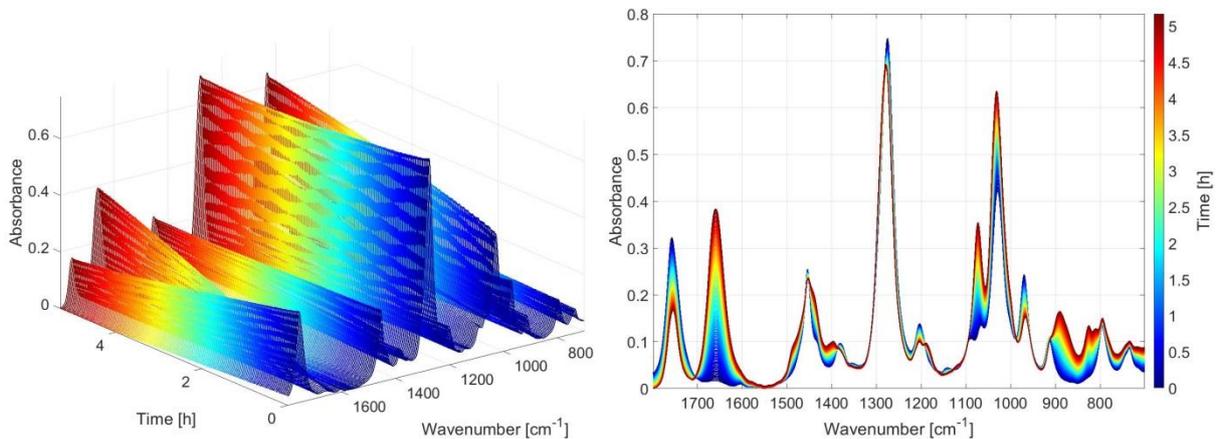


**Schema 6:** IL-Synthesen ausgehend von Dimethylcarbonat und Triethylamin (oben) und N-Ethylimidazol (unten), deren Kinetik im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird.

Qualitativ lässt sich der Lösungsmiteleinfluss auf die IL-Synthese nach den Hughes-Ingold-Regeln abschätzen [20]. Da der Übergangszustand der Reaktion eine höhere Ladungstrennung aufweist als die Substrate, führt ein polares Lösungsmittel zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Somit sollte mit dem Umsatz die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigen, die Reaktion beschleunigt sich also selbst. Dies kann man als eine Art der Autokatalyse auffassen, da bei Bildung des Produkts die Aktivierungsenergie der Reaktion herabgesetzt wird [71]. Im engeren Sinne wird in der Literatur allerdings nur dann der Begriff Autokatalyse verwendet, wenn das Produkt einen molekularen Komplex mit den Substraten eingeht, der einen alternativen Reaktionsweg zum Produkt ermöglicht. In Kapitel 4.1 liegt der Fokus der Untersuchung darauf, den autokatalytischen Effekt der Reaktion in ein belastbares kinetisches Modell zu fassen. In Kapitel 4.2 geht es darüber hinaus darum, ob der autokatalytische Effekt dazu führt, dass aus einer Vordosierung des Produkts eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute folgt.

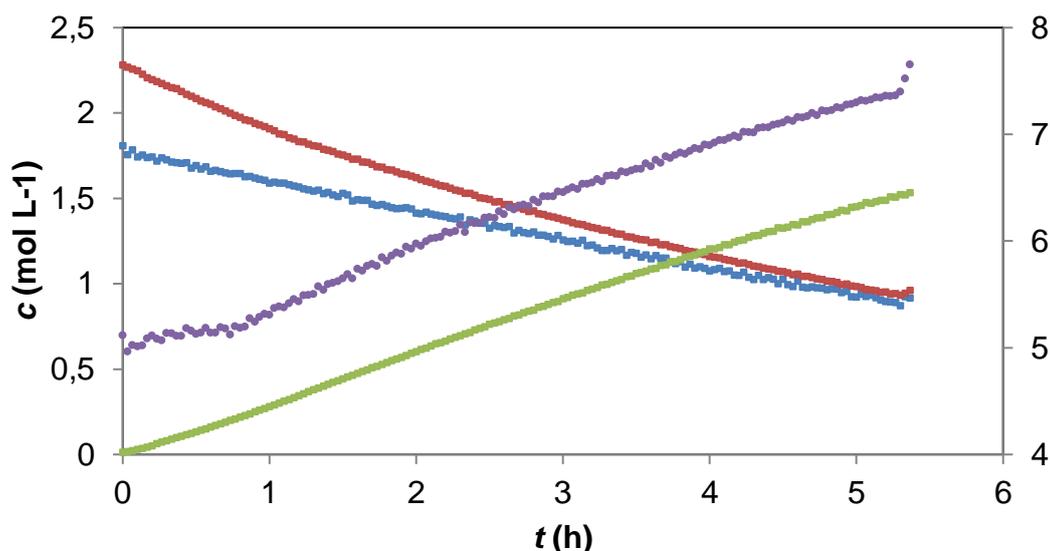
#### 4.1 Methylierung von Triethylamin mit Dimethylcarbonat

Die Reaktion zwischen Triethylamin und Dimethylcarbonat in Methanol wurde mittels in-situ-ATR-IR-Spektroskopie verfolgt (Schema 7). Die experimentellen Details, eine Zuordnung der Banden und Details zur chemometrischen Modellierung sind dem Kapitel 8.4 zu entnehmen. Als „Rohdaten“ werden aus dem Experiment zeitabhängige IR-Spektren der Reaktionsmischung erhalten, wie sie beispielhaft in Abbildung 11 für eine Reaktion bei 125 °C dargestellt sind.


**Schema 7:** IL-Synthese aus Dimethylcarbonat und Triethylamin.


**Abbildung 11:** Darstellungen der in-situ aufgenommenen IR-Spektren als 3D-Diagramm (links) bzw. als 2D-Diagramm (rechts). Zwischen  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist zu erkennen, wie die Carbonylbande des Dimethylcarbonats sinkt und die Bande der IL steigt.

Wie in den Spektren deutlich zu erkennen ist, nimmt die Carbonylbande des Dimethylcarbonats bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  mit der Zeit ab, während die Carbonylbande des Monomethylcarbonats bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Durch Peakintegration werden aus den Spektren zeitabhängige Konzentrationsverläufe aller beteiligten Komponenten erhalten (siehe Abbildung 12). Überraschenderweise nimmt nach etwa einer Stunde auch die Konzentration des Methanols zu. Die Massenbilanz zwischen eingesetzten Substraten und Produkten scheint auf den ersten Blick nicht geschlossen zu sein, da die Konzentration des Produkts stärker ansteigt als die Konzentration der Substrate abfällt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Dichte des Produkts  $\text{MeNEt}_3\text{ MeOCOO}$  größer ist als die Dichte der eingesetzten Substrate und somit das Volumen der Reaktionsmischung abnimmt. Wie in Abbildung 13 gezeigt ist, lässt sich dieser Effekt auch am Füllstand des Fensterautoklaven beobachten.



**Abbildung 12:** Konzentrations-Zeit-Verläufe einer Reaktion bei 125 °C. Die Substrate Dimethylcarbonat (rot) und Triethylamin (blau) nehmen mit der Zeit ab, während die IL (grün) mit der Zeit zunimmt. Das Lösungsmittel Methanol (violett, rechte Achse) nimmt nach einer knappen Stunde zu [51].



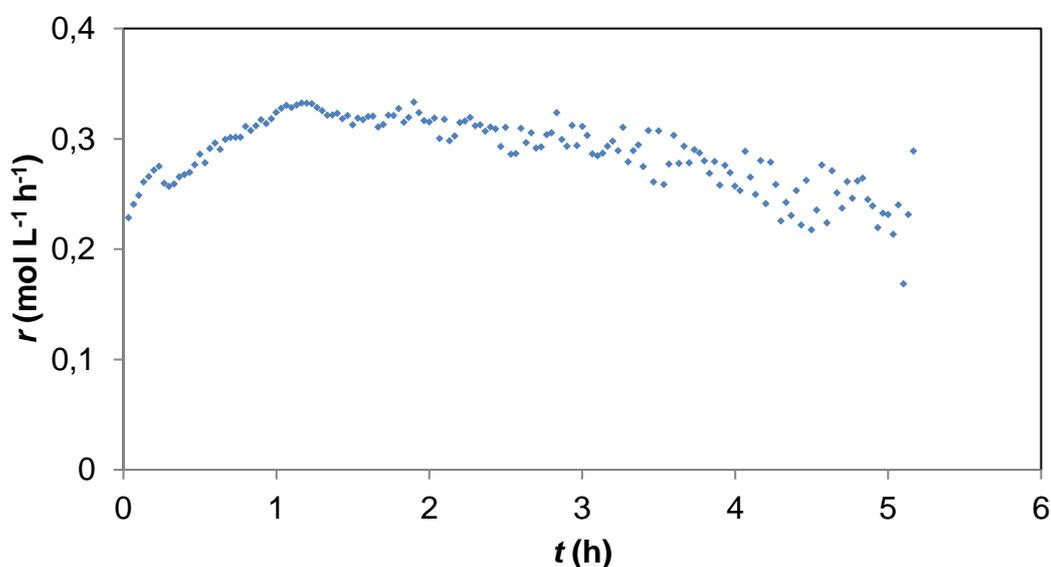
**Abbildung 13:** Bild durch das Autoklavenfenster zu Beginn der Reaktionszeit (links) und gegen Ende der Reaktionszeit (rechts) [51]. Der Füllstand sinkt mit der Zeit ab, da die Dichte des Produkts größer ist als die Dichte der Substrate.

Aus dem Konzentrations-Zeit-Verlauf lässt sich durch numerische Ableitung der Produktkonzentration die zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit berechnen (Gleichung (36), Abbildung 14). Als Schrittweite für die Differenzquotienten wurden 12 min festgelegt, da bei geringeren Schrittweiten das Rauschen zunimmt und bei größeren Schrittweiten die Aussagekraft über die momentane Reaktionsgeschwindigkeit schwindet. Wie oben beschrieben, ist ein selbstbeschleunigender Effekt der Reaktion zu erwarten, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion ansteigt. Bei einem „normalen“ Verlauf einer Reaktion zweiter Ordnung würde die Reaktionsgeschwindigkeit monoton fallen, da die Substratkonzentrationen mit dem Umsatz sinken. Im folgenden Kapitel 4.1.1 werden

verschiedene Ansätze vorgestellt und gegeneinander abgewogen, wie man diese Autokatalyse modellieren kann.

$$r = \frac{dc_{\text{IL}}}{dt} \approx \frac{\Delta c_{\text{IL}}}{\Delta t} \quad (36)$$

Auffällig sind daneben noch zwei weitere Abschnitte des Graphen. Bei einer Stunde erfährt die Reaktionsgeschwindigkeit einen „Knick“, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit abfällt. Das ist ungewöhnlich, da dies für eine plötzliche Änderung im Reaktionssystem spricht, während die Bildung des Produktes kontinuierlich erfolgt. Zuletzt fällt auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende ein starkes Rauschen aufweist. Eine Erläuterung dieser Phänomene findet sich in Kapitel 4.1.2.



**Abbildung 14:** Profil der Reaktionsgeschwindigkeit bei 125 °C. Im Gegensatz zum erwarteten Verlauf steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn an, durchläuft dann in einem Knick ein Maximum und fällt anschließend ab [51].

Obwohl die Alkylierung nach dem S<sub>N</sub>2-Mechanismus eine lange Zeit bekannt ist – sie wurde erstmals von Menschutkin 1890 beschrieben [72] – gibt es nur wenige Beispiele in der Literatur, in denen ein selbstbeschleunigendes Verhalten bei der Reaktion beobachtet wurde. In den Arbeiten von Grant und Hinshelwood [73], Matsui und Tokura [74] sowie Pocker [75] werden schwach positive Salzeffekte bei Menschutkin-Reaktionen zwischen Alkylhalogeniden und Aminen in unpolaren Lösungsmitteln beschrieben. Zu beachten ist bei diesen Arbeiten, dass wegen des unpolaren Lösungsmittels das produzierte Salz nahezu quantitativ ausfällt. Im Speziellen bei IL-Synthesen haben Jess und Große-Böwing [76] sowie Firaha und Paulechka [77] einen positiven Salzeffekt beobachtet, der jeweils durch einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Salzkonzentration und dem apparenten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k_{\text{app}}$  beschrieben wird. Zudem kann man die Anwesenheit von Salz in der Umgebung auch als angelegtes elektrisches Feld interpretieren,

die zu einer Strukturierung der Substrate und des Übergangszustandes führt [78–80]. Eine direkte Korrelation zwischen Salzkonzentration und theoretisch anzulegender Feldstärke ist dem Autor jedoch nicht bekannt. Im Gegensatz dazu werden bei den kinetischen Untersuchungen an IL-Synthesen mit Dimethylcarbonat von Weishaar [49] und Kleijwegt [81] keine kinetischen Salzeffekte beobachtet, obwohl das nach den Ergebnissen dieser Arbeit zu erwarten wäre. Es wird vermutet, dass in diesen Studien der kinetische Salzeffekt übersehen wurde, da entweder die Messfrequenz im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit zu niedrig gewählt wurde oder bei den speziell gewählten Beispielen der Salzeffekt nicht allzu stark ausgeprägt ist.

#### 4.1.1 Diskriminierung von kinetischen Modellen

Um den autokatalytischen Effekt der Reaktion zwischen Triethylamin und Dimethylcarbonat zu beschreiben, werden in diesem Kapitel drei Ansätze verfolgt. Allen Ansätzen ist die Annahme gemein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  in erster Ordnung von den Substratkonzentrationen abhängt (Gleichung (37)). Aus der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  lässt sich ein apparenter Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{app}$  ableiten, indem  $r$  durch die Konzentrationen der beiden Substrate geteilt wird (Gleichung (38)).

$$r = k_{app} c_{DMC} c_{NEt_3} \quad (37)$$

$$k_{app} = \frac{r}{c_{DMC} c_{NEt_3}} \quad (38)$$

Im ersten Ansatz wird angenommen, dass das Produkt in der Lage ist, zusammen mit den Substraten einen ternären Komplex zu bilden, der einen neuen Reaktionspfad zum Produkt ermöglicht [82]. Im kinetischen Modell entspricht dies einer Parallelreaktion zum selben Produkt, bei dem eine Reaktion neben dem Geschwindigkeitskoeffizienten nur von den Konzentrationen der Substrate abhängt, während die andere Reaktion mit dem Koeffizienten  $k_{mit}$  zusätzlich von der Produktkonzentration abhängt. Der apparente Geschwindigkeitskoeffizient  $k_{app}$  hängt dann linear von der Produktkonzentration ab, mit den Koeffizienten  $k_0$  und  $k_{mit}$  als Fitparametern (Gleichung (39)).

$$k_{app} = k_0 + k_{mit} c_{IL} \quad (39)$$

In den anderen Ansätzen wird angenommen, dass Substrate und Übergangszustand unterschiedlich gut solvatisiert werden, je nachdem, wie polar das umgebende Reaktionsmedium ist. Da der Übergangszustand eine größere Ladungstrennung aufweist als die Substrate (s. o.), wird der Übergangszustand in einem polareren Reaktionsmedium stärker stabilisiert und energetisch gegenüber den Substraten abgesenkt. Dies führt dazu, dass der Aktivitätskoeffizient des Übergangszustands relativ zu den Substraten abgesenkt wird und der apparente Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion steigt (Gleichung (40)) [18,20].

$$k_{app} = k_0 \frac{\gamma(\text{DMC})\gamma(\text{NEt}_3)}{\gamma(\text{Übergangszustand})} \quad (40)$$

Im zweiten Ansatz wird die Polarität des Lösungsmittels durch einen Salz-Effekt beschrieben, nach dem die Aktivitätskoeffizienten exponentiell mit der Salz- bzw. IL-Konzentration zusammenhängen [34]. Demnach hängt der (natürliche) Logarithmus des apparenten Geschwindigkeitskoeffizienten linear von der IL-Konzentration ab (Gleichung (41)). Da mit erhöhter IL-Konzentration eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet wird, spricht man hier vom Aussalzen und die Setschenow-Konstante ist positiv.

$$\ln k_{app} = \ln k_0 + K_S c_{IL} \quad (41)$$

Im dritten Ansatz wird die Verschiebung der Aktivitätskoeffizienten nach der regulären Lösungstheorie modelliert [24]. Nach Gleichung (42) hängt der Aktivitätskoeffizient einer Substanz exponentiell von ihrem molaren Volumen und der quadratischen Differenz zwischen Hildebrand-Parameter der Substanz und dem gemittelten Hildebrand-Parameter der Reaktionsmischung ab. Daraus folgt, dass der apparente Geschwindigkeitskoeffizient quadratisch vom gemittelten Hildebrand-Parameter der Reaktionsmischung abhängt (Gleichung (43)). Im Rahmen der regulären Lösungstheorie wird ausschließlich der Hildebrand-Parameter zur Beschreibung von Interaktionen verwendet, sodass spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken nicht berücksichtigt werden. Um die reguläre Lösungstheorie zur Simulation aller Aktivitätskoeffizienten von Substrat und Übergangszustand zu verwenden, würden nun alle Hildebrand-Parameter und molaren Volumina benötigt. Für die Bestimmung des Hildebrand-Parameters wiederum wird zusätzlich die molare Verdampfungsenthalpie aller Komponenten benötigt.

$$RT \ln(\gamma_i) = V_{m,i}(\delta_i - \delta_{mean})^2 \quad (42)$$

$$\ln(k_{app}) = \ln(k_0'') + a_1 \delta_{mean}^2 + a_2 \cdot \delta_{mean} + a_3 \quad (43)$$

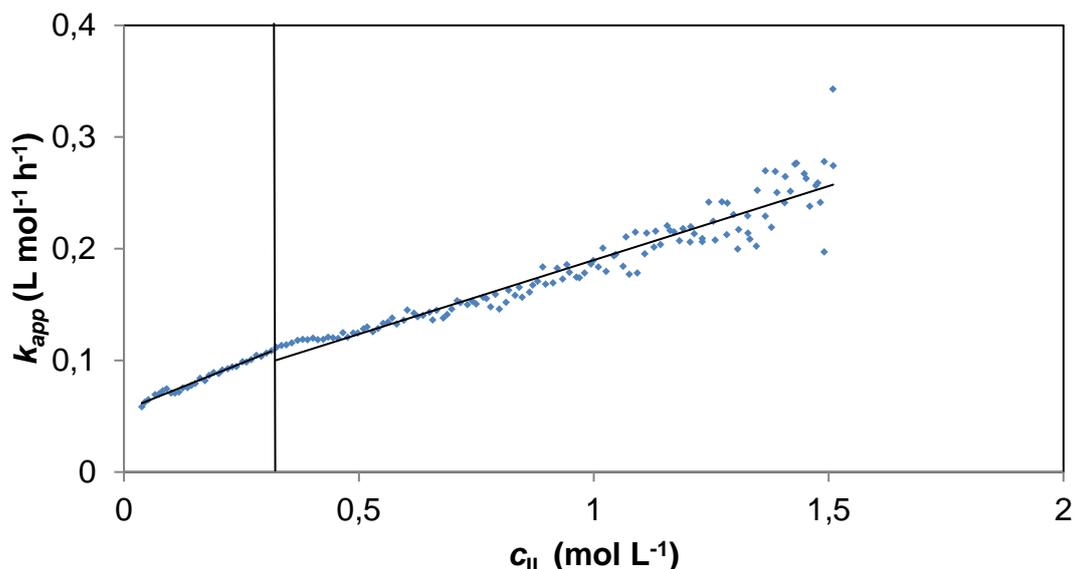
Für die Substrate Dimethylcarbonat und Triethylamin lassen sich die molaren Volumina unter Standardbedingungen und Verdampfungsenthalpien tabelliert in der NIST-Datenbank finden [44] (Tabelle 2). Da die Dichte bei den erhöhten Reaktionstemperaturen abnimmt, werden die Hildebrand-Parameter aller Komponenten systematisch unterschätzt. Das molare Volumen der ionischen Flüssigkeit MeNEt<sub>3</sub> MeOCOO wurde experimentell über die Bestimmung der Dichte mit ermittelt ( $\rho = 1.12 \text{ g mL}^{-1}$ ). Dazu wurde eine 1 mL Spritze mit der Substanz gewogen. Da die Verdampfungsenthalpie einer ionischen Flüssigkeit experimentell schwer zu ermitteln ist und für die vorliegende IL keine Verdampfungsenthalpie gefunden wurde, wurde als Wert  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  geschätzt. Von dem Übergangszustand der Reaktion sind leider weder molares Volumen noch die Verdampfungsenthalpie experimentell bestimmbar noch über die Literatur zugänglich. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit davon abgesehen, die Aktivitäts- und Geschwindigkeitskoeffizienten komplett zu simulieren. Dennoch lässt sich

aus den zugänglichen Daten und der abgeschätzten Verdampfungsenthalpie der IL der gemittelte Hildebrand-Parameter der Reaktionsmischung bestimmen. Da alle Aktivitätskoeffizienten exponentiell von dem Quadrat von  $\delta_{mean}$  abhängen, wird auch der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten quadratisch von  $\delta_{mean}$  abhängen, sofern die reguläre Lösungstheorie auf das Reaktionssystem anwendbar ist.

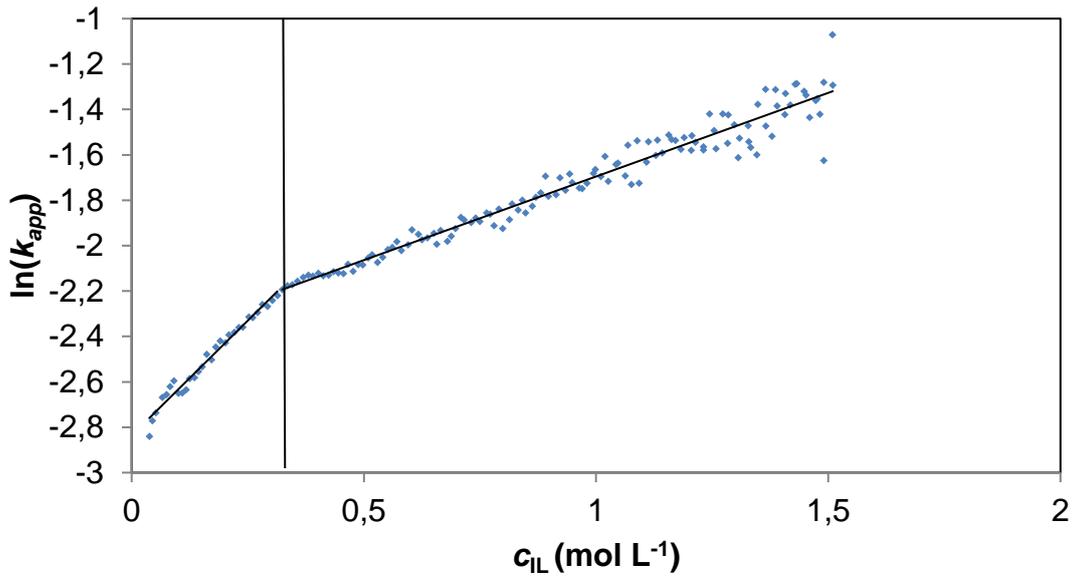
**Tabelle 2:** Zusammenfassung der Parameter zur Bestimmung des gemittelten Hildebrand-Parameters [44,51].

Substanz	$V_m$ in mL mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{vap}$ in kJ mol <sup>-1</sup>	$\delta$ in MPa <sup>0.5</sup>
Methanol	40	37.6	30.7
Triethylamin	140	35.1	15.8
Dimethylcarbonat	84	38.0	21.3
MeNEt <sub>3</sub> MeOCOO	140	150	33

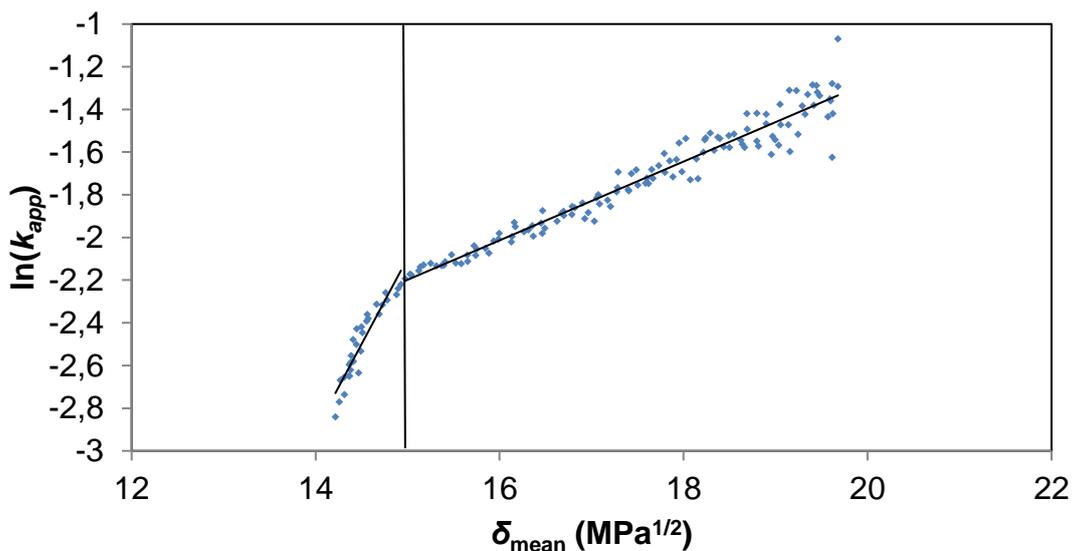
Um nun die kinetischen Modelle zu überprüfen, werden die Auftragungen von  $k_{app}$  gegen die IL-Konzentration (erster Ansatz, Abbildung 15), von  $\ln(k_{app})$  gegen die IL-Konzentration (zweiter Ansatz, Abbildung 16) und von  $\ln(k_{app})$  gegen den Hildebrand-Parameter (dritter Ansatz, Abbildung 17) miteinander verglichen. In Abbildung 15 und Abbildung 16 sind lineare Korrelationen zu erwarten, um ein Modell zu bestätigen. In Abbildung 17 wiederum wird eine quadratische Korrelation erwartet, um das Modell zu bestätigen.



**Abbildung 15:** Die Auftragung des apparenten Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die Salz- bzw. Produktkonzentration zeigt, dass die Reaktion mit steigendem Umsatz beschleunigt wird und bei etwa 0.3 mol L<sup>-1</sup> ein Knick erkennbar ist. Die abschnittsweise lineare Regression ist nicht zutreffend, da die Werte eine positive Krümmung aufweisen. Daher kann ein ternärer Mechanismus zwischen den beiden Substraten und der IL ausgeschlossen werden [51].



**Abbildung 16:** Der logarithmierte apparente Geschwindigkeitskoeffizient steigt mit der Salzkonzentration an. Die abschnittsweise lineare Regression ist zutreffend und bei etwa  $0.3 \text{ mol L}^{-1}$  ist ein Knick erkennbar, nach dem die Beschleunigung gedämpft wird [51].



**Abbildung 17:** Mit dem Reaktionsverlauf steigen sowohl der apparente Geschwindigkeitskoeffizient  $\ln(k_{app})$  als auch der gemittelte Hildebrand-Parameter  $\delta_{mean}$  an. Vor dem Knick steigt  $\ln(k_{app})$ , während  $\delta_{mean}$  nahezu konstant bleibt. Nach dem Knick korreliert  $\ln(k_{app})$  mit  $\delta_{mean}$  [51].

Allen drei Abbildungen ist gemein, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten monoton mit dem Reaktionsverlauf steigen und sich zwei Bereiche erkennen lassen, die durch einen Knick voneinander getrennt sind. Nach dem Knick steigt der Geschwindigkeitskoeffizient langsamer an, die Beschleunigung der Reaktion durch die IL ist also gedämpft. Eine Regressionsfunktion muss somit abschnittsweise definiert sein. Was sich hinter dem Knick sowie weiteren Details der Graphen verbirgt, wird im folgenden Kapitel 4.1.2 erläutert.

An dieser Stelle wird untersucht, welche Ansätze der kinetischen Modellierung das Reaktionsgeschehen korrekt beschreiben. Nach dem ersten Ansatz, der Wirkung der ionischen Flüssigkeit als „klassischer“ Katalysator, müsste der Geschwindigkeitskoeffizient linear mit der IL-Konzentration ansteigen. Wie aber in Abbildung 15 zu erkennen ist, besitzt der Verlauf von  $k_{app}$  gegen  $c_{IL}$  sowohl vor dem Knick als auch danach eine positive Krümmung. Dieser Ansatz ist deshalb fehlerhaft. Nach dem zweiten Ansatz, dem Aussalzeffekt, hängt der Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten linear von der Salzkonzentration ab. Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, passt diese Korrelation sehr gut abschnittsweise vor und nach dem Knick. Die Steigung des Graphen nach dem Knick ist etwa halb so groß wie vor dem Knick. Der kinetische Salzeffekt beschreibt die Beschleunigung der Reaktion durch die IL also hinreichend, wenn man die linearen Abschnitte getrennt betrachtet. Laut dem dritten Ansatz, der auf der regulären Lösungstheorie beruht, hängt der logarithmische Geschwindigkeitskoeffizient quadratisch von dem gemittelten Hildebrand-Parameter der Reaktionsmischung ab. Vor dem Knick steigt  $\ln k_{app}$  nahezu parallel mit der Ordinate an, weshalb der Geschwindigkeitskoeffizient hier nicht mit dem Hildebrand-Parameter korreliert. Nach dem Knick jedoch führt eine Regression mit einer quadratischen Funktion zu einem sinnvollen Ergebnis. Die reguläre Lösungstheorie scheint somit nur bei hohen IL-Konzentrationen anwendbar, während in verdünnten Lösungen der Hildebrand-Parameter die Polarität des Lösungsmittels nicht hinreichend beschreibt.

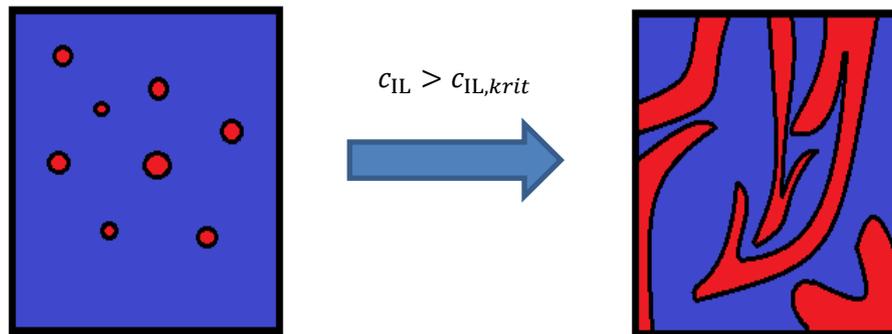
Es bleibt also festzuhalten, dass der Geschwindigkeitskoeffizient der Methylierung von Triethylamin mit Dimethylcarbonat mit steigender Produktkonzentration ansteigt, da die Polarität des Lösungsmittels zunimmt. Ein ternärer Übergangszustand aus IL und beiden Substraten kann ausgeschlossen werden. Von den drei verfolgten Ansätzen der kinetischen Modellierung eignet sich also die Beschreibung eines kinetischen Salzeffektes am besten, wobei die Setschenow-Konstante abschnittsweise definiert ist. Der Ansatz der regulären Lösungstheorie ist bei hohen IL-Konzentrationen grundsätzlich verwendbar, bietet jedoch keinen Mehrwert an Genauigkeit. Zudem ist die Berechnung der gemittelten Hildebrand-Parameter umständlich, weshalb in Kapitel 4.2 darauf verzichtet wird.

### 4.1.2 Diskussion des Knicks und des Rauschens

Der Knick, der in Abbildung 15, Abbildung 16 und Abbildung 17 zu erkennen ist, ist überraschend, da eine abrupte Änderung im Reaktionssystem vorliegen muss. Bei der Beobachtung der Reaktionsmischung durch das Fenster ist jedoch nichts auffällig gewesen und in den zeitabhängigen IR-Spektren lässt sich auch kein Signal mit bloßem Auge erkennen, das in der Nähe des Knicks neu dazukommt oder verschwindet. Im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit [52] wurde lediglich eine Schulter der Carbonylbande des Anions

MeOCOO<sup>-</sup> erkannt, die zum Zeitpunkt des Knicks verschwindet. Hierfür musste jedoch die Absorbanz des Spektrums zweimal nach der Wellenzahl abgeleitet werden. Zudem fällt mit dem Knick des Verlaufs von  $k_{app}$  der Anstieg der Methanol-Konzentration zusammen. Der Knick tritt bei einer IL-Konzentration in der Größenordnung von 1 mol L<sup>-1</sup> auf. Laut den gängigen Theorien zur Beschreibung von Elektrolyten [32] sind das sehr große Konzentrationen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass bereits vor dem Knick Ionencluster vorliegen und isoliert solvatisierte Ionen eher die Ausnahme sind. Die Löslichkeit von Salzen in alkoholischen Lösungen bewegt sich in der Regel auch in der Größenordnung von 1 mol L<sup>-1</sup>, weshalb bei einem „normalen“, sprich festem, Salz ein Ausfallen aus der Lösung zu erwarten wäre. Simulationen von IL-Wasser- und IL-Methanol-Mischungen mit Molekulardynamik [83,84] zeigen, dass eine IL bei diesen Konzentrationen nicht ausfällt, sondern sich eine kontinuierliche IL-Phase ausbildet, die mit einer kontinuierlichen Phase des anderen Lösungsmittels komplett durchdrungen ist. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der Knick auf einen Phasenübergang zurückzuführen ist, der zu einer spontanen Änderung der Lösungsmiteigenschaften führt. Vor dem Knick ist die Konzentration der IL niedrig, sodass solvatisierte Cluster der IL im Methanol verteilt vorliegen. Bei steigendem Umsatz steigt die IL-Konzentration an, sodass der mittlere Abstand zwischen den Ionen sinkt. Bei dem Knick ist die Konzentration so groß, dass die IL in eine eigene Phase partitioniert. Bei noch höheren Konzentrationen sammelt sich die IL dann in der zweiten Phase an. Da die beiden Phasen voneinander durchdrungen sind und sich keine Tröpfchen oder Strukturen im sichtbaren Bereich bilden, lässt sich dieser Phasenübergang nicht mit bloßem Auge verfolgen.

Es ist ein glücklicher Zufall, dass man diesen Effekt aus der zeitlich hochaufgelösten Reaktionskinetik extrahieren kann. Dies zeigt, dass sich der Einsatz von in-situ-IR-Spektroskopie in dieser Studie gelohnt hat. Eventuell ließe sich der Phasenübergang mithilfe von (Röntgen- oder Neutronen-) Streumethoden visualisieren, bei denen die Größe der IL-Domänen gemessen wird [85]. Auch denkbar ist die Messung der IL-Clustergröße mit dielektrischer Relaxationsspektroskopie [86]. Da die beiden anderen Methoden allerdings keine Quantifizierung der Konzentrationen aller beteiligten Spezies ermöglichen, wären diese für eine Ermittlung der Reaktionskinetik nur eingeschränkt brauchbar.



**Abbildung 18:** Sobald eine kritische IL-Konzentration überschritten wird, koagulieren isoliert gelöste IL-Cluster zu einer kontinuierlichen Phase, die von der restlichen Phase durchdrungen wird [51].

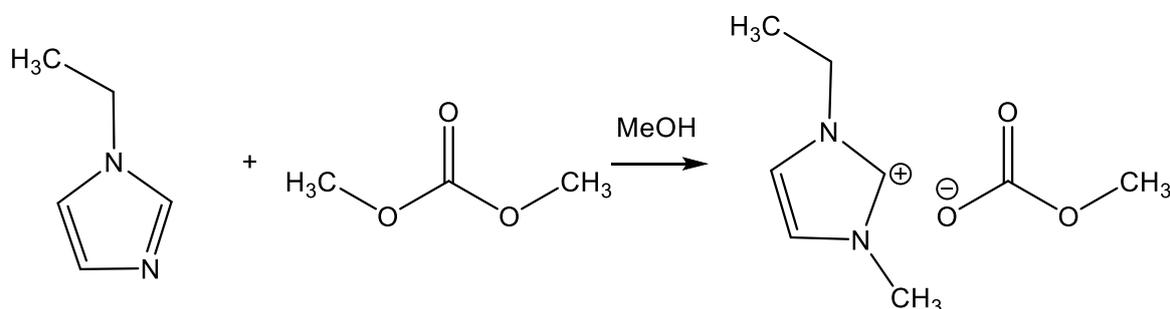
Mit diesem Bild vor Augen (Abbildung 18) lassen sich weitere Details in dem Verlauf des Geschwindigkeitskoeffizienten mit dem Umsatz erklären. Je größer die IL-Konzentration ist, desto polarer ist das Lösungsmittel und der Geschwindigkeitskoeffizient steigt. Sobald die IL in der zweiten Phase vorliegt, ist ihr Einfluss auf die Polarität der Lösungsumgebung begrenzt, da die Substrate in die Methanol-Phase partitionieren. Deshalb ist der Anstieg des Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem Knick gedämpft. Die Methanol-Konzentration steigt nach dem Knick an, da Methanol vor allem das Anion der IL über Wasserstoffbrücken solvatisiert und anscheinend in der IL-Phase weniger Platz beansprucht als in der Methanol-Phase, wo es mit sich selbst Wasserstoffbrücken eingeht. Zusammen mit der höheren Dichte des Produktes gegenüber den Substraten führt dies zur Volumenkontraktion der Reaktionsmischung mit steigendem Umsatz. Mit dem Bild einer eigenen IL-Phase lässt sich auch erklären, warum der Ansatz der kinetischen Modellierung über die reguläre Lösungstheorie erst bei hohen IL-Konzentrationen erfolgreich ist. Bei niedrigen IL-Konzentrationen bilden sich bevorzugt Wasserstoffbrücken zwischen Methanol und IL aus und IL-IL-Wechselwirkungen, wie sie im Reinstoff vorliegen, bilden eher die Ausnahme. Durch diese spezifischen Wechselwirkungen zwischen IL und Methanol ist der Hildebrand-Parameter keine hinreichende Beschreibung der Lösungsmittleigenschaften. Erst wenn die IL in einer eigenen Phase vorliegt, sind IL-IL-Wechselwirkungen in der Mischung so präsent, dass der gemittelte Hildebrand-Parameter eine hinreichende Beschreibung der Reaktionsmischung darstellt.

Neben dem Knick ist noch ein weiteres Detail in Abbildung 16 zu erkennen. Bei niedrigen IL-Konzentrationen liegen die Punkte von  $\ln k_{app}$  nah beieinander, während im weiteren Reaktionsverlauf die Werte zu streuen beginnen. Dieses Verhalten lässt sich mit den unterschiedlichen Dampfdrücken der beteiligten Substanzen erklären. Während das Produkt, die IL, nahezu keinen Dampfdruck besitzt, liegt die Reaktionstemperatur von 120 °C über den Siedepunkten der Substrate und des Methanols. Da im beobachteten Experiment der Autoklav nur zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt war und die Heizung des Autoklaven über eine Heizplatte

von unten erfolgt, kondensieren Tropfen mit hoher Substratkonzentration oben im Autoklaven. Währenddessen wird die Reaktionsmischung unten im Autoklaven ärmer an Substrat. Sobald die Tropfen zurück in die Reaktionsmischung fallen, steigt die messbare Substratkonzentration wieder an. Das Rauschen ist also auf eine fluktuierende Substrat- und IL-Konzentration in der Reaktionsmischung zurückzuführen. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je größer die IL-Konzentration ist. Um diesen Effekt auszuschließen oder zu vermindern, wären Versuche mit einem großen Füllstand vonnöten, wie es im folgenden Kapitel auch umgesetzt wurde.

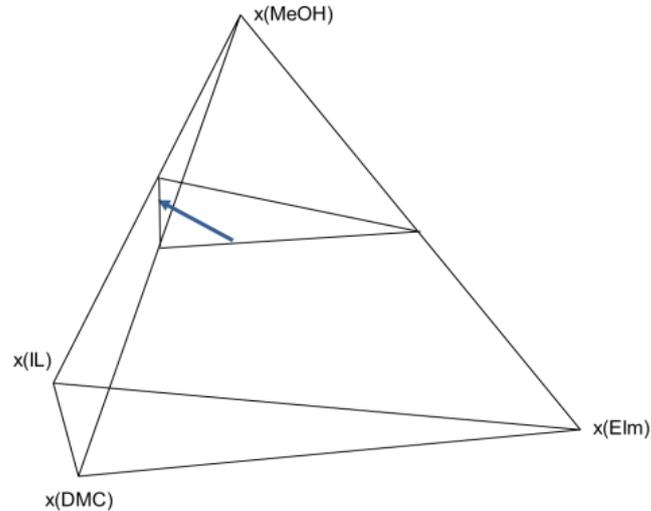
## 4.2 Methylierung von Ethylimidazol mit Dimethylcarbonat

Basierend auf den Ergebnissen der Methylierung von Triethylamin mit Dimethylcarbonat kam die Idee auf, die Selbstbeschleunigung der Reaktion sich zunutze zu machen, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu erhöhen. Eine Vordosierung der produzierten IL führt zu einer höheren Lösungsmittelpolarität von Beginn an, wodurch die „Start“-Reaktionsgeschwindigkeit bereits über der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend von Methanol und den Substraten liegen würde. Für diese Versuche wurde als tertiäres Amin N-Ethylimidazol anstelle des Triethylamins verwendet, da das resultierende Kation 1-Ethyl-3-methylimidazolium EMI<sup>m+</sup> in kommerziell erhältlichen ILs deutlich häufiger verwendet wird als Triethylmethylammonium (Schema 8).



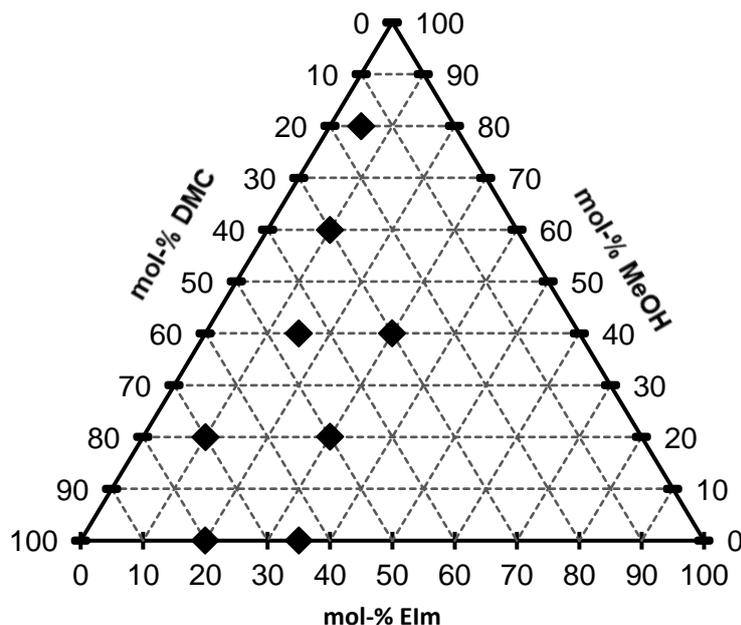
**Schema 8:** IL-Synthese ausgehend von Dimethylcarbonat und N-Ethylimidazol.

Das Reaktionssystem besteht aus zwei Substraten Elm und DMC, dem Lösungsmittel Methanol und dem Produkt EMI<sup>m</sup> MeOCOO. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung lässt sich also in einem quaternären Phasendiagramm als Tetraeder darstellen (Abbildung 19). Während einer Reaktion verschiebt sich die Zusammensetzung der Mischung von den Substraten hin zu den Produkten. Dies kann durch eine Trajektorie durch den Tetraeder veranschaulicht werden. Wird nun das Produkt vordosiert, so fängt die Trajektorie nicht an der Grundfläche aus DMC, Elm und Methanol an, sondern man „schneidet etwas vom Anfang ab“. Aus diesem Grund wurden die Versuche zur Ermittlung der Kinetik immer ausgehend von DMC, Elm und Methanol ohne vordosierte IL durchgeführt, da die Vordosierung durch sinnvolles Abschneiden der Daten bis zu einem gewünschten Startzeitpunkt simuliert werden kann.

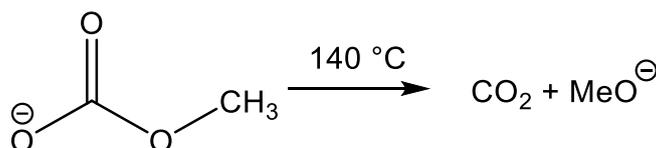


**Abbildung 19:** Quaternäres Phasendiagramm mit einer exemplarischen Reaktionstrajektorie der IL-Synthese. Der Molenbruch von Methanol steigt mit dem Reaktionsverlauf an, da zwei Äquivalente Substrat zu einem Äquivalent Produkt umgesetzt werden [17].

Neben dem Effekt der Vordosierung soll in diesem Kapitel auch die allgemeine Stöchiometrie der Reaktion eine Rolle spielen. Das Lösungsmittel Methanol ist deutlich polarer als die beiden eingesetzten Substrate, weshalb eine größere Verdünnung der Reaktionsmischung zu einem höheren Geschwindigkeitskoeffizienten führt. Im Gegensatz dazu führt eine höhere Substratkonzentration zu Beginn zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist also zu erwarten, dass die absolut größte Reaktionsgeschwindigkeit sich zwischen den „trockenen“ Substraten und einer verdünnten Methanol-Lösung befindet. Da das Substrat DMC einen geringeren Siedepunkt besitzt als Elm (90 °C bei 1 bar vs. 106 °C bei 16 mbar) [44], kann DMC leichter per Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. DMC wird deshalb immer als Überschusskomponente eingesetzt. Abbildung 20 zeigt, welche Reaktionsgemische in dieser Studie eingesetzt wurden. Die Reaktionstemperatur wurde bei 125 °C festgesetzt, da bei Temperaturen über 140 °C das Anion  $\text{MeOCOO}^-$  in  $\text{CO}_2$  und Methanolat zerfällt [49,52]. Weitere experimentelle Details finden sich im Anhang in Kapitel 8.5.



**Abbildung 20:** Ternäres Phasendiagramm der Startzusammensetzungen, die in dieser Arbeit untersucht werden. Die Zusammensetzungen sind so gewählt, dass immer ein Überschuss an Dimethylcarbonat vorliegt [17].

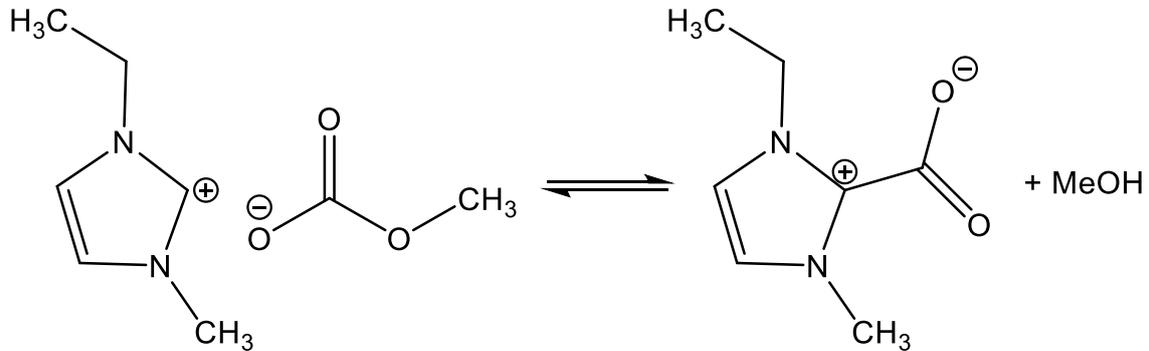


**Schema 9:** Zerfall von Monomethylcarbonat bei hohen Temperaturen.

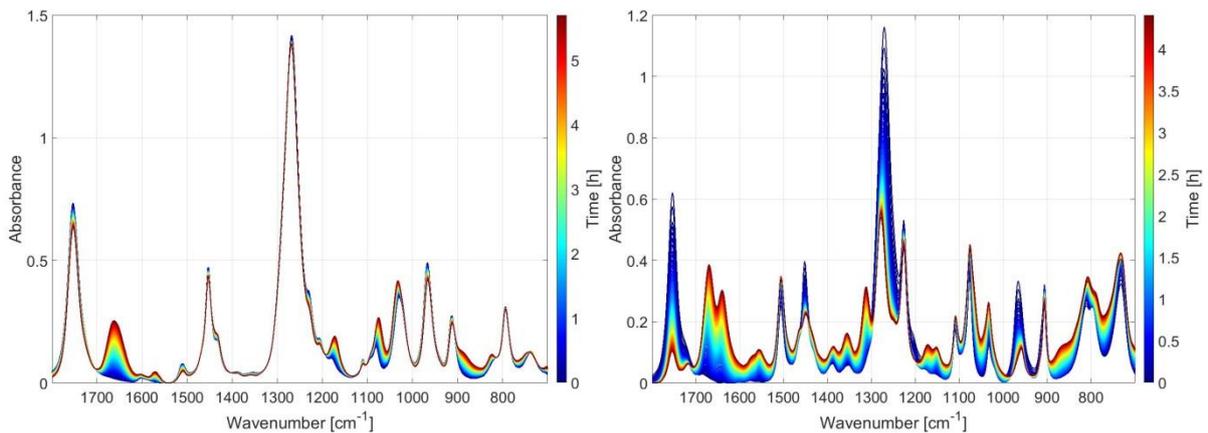
#### 4.2.1 Bildung von Haupt- und Nebenprodukt

Die zeitlich aufgelösten Spektren dieser Reaktion variieren stark, je nachdem, welche Zusammensetzung man beobachtet (Abbildung 21). Während bei einer ausreichenden Verdünnung in Methanol nur eine Carbonylbande eines Carbonat-Anions zu erkennen ist, wird bei einer großen Substratkonzentration eine zweite Carbonylbande beobachtet. Da diese zweite Carbonylbande nicht zu Monomethylcarbonat passt, wird davon ausgegangen, dass sich ein zwitterionisches Carboxylat des EMIm<sup>+</sup>-Kations gebildet hat [87]. Bei der Reaktion zwischen MeOCOO<sup>-</sup> und EMIm<sup>+</sup> wird Methanol freigesetzt. Offensichtlich findet diese Reaktion statt, wenn nicht ausreichend Methanol vorhanden ist, um das Anion MeOCOO<sup>-</sup> zu solvatisieren und vom Kation abzuschirmen. Wie in Abbildung 22 zu erkennen ist, wird die Bildung des Nebenproduktes unterdrückt, sobald mehr als zwei Äquivalente Methanol pro gebildetes IL-Molekül rechnerisch vorhanden sind. Da die Bildung des Nebenproduktes jedoch schon von Beginn an stattfindet, ist dies nur eine Faustregel und eine tiefere Interpretation dieses Sachverhalts wäre Spekulation. Von proionic wurde ein Verfahren patentiert, um zwitterionische Carboxylate durch Nachbehandlung mit Methanol in die gewünschte IL zu

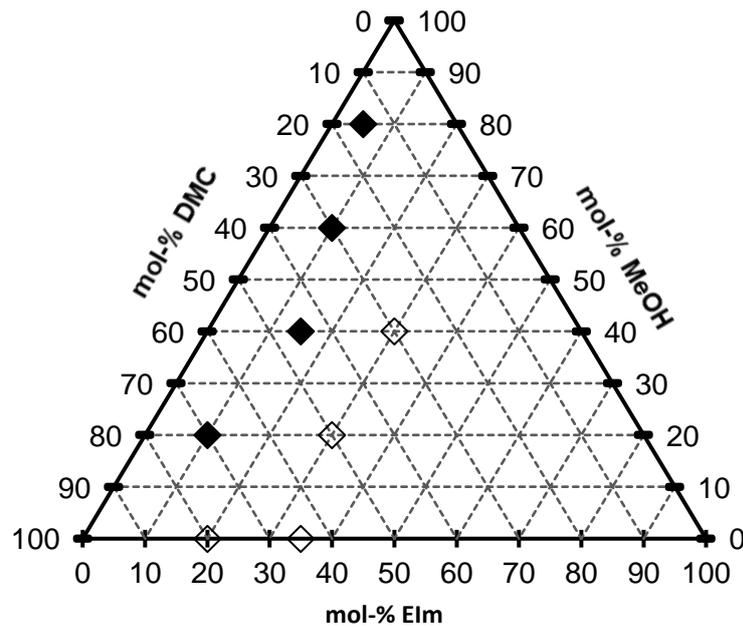
überführen [87]. Deshalb sind diese Reaktionen keine Misserfolge im eigentlichen Sinne. Da jedoch kein zwitterionisches Carboxylat rein erhältlich war oder rein hergestellt werden konnte, ist eine Quantifizierung dieser Substanz nicht möglich. Deshalb fokussiert sich die weitere kinetische Untersuchung auf die Versuche, in denen reines Produkt EIm/MeOCOO erhalten wurde.



**Schema 10:** Nebenreaktion zu 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat, die bei geringen Methanol-Konzentrationen auftritt.



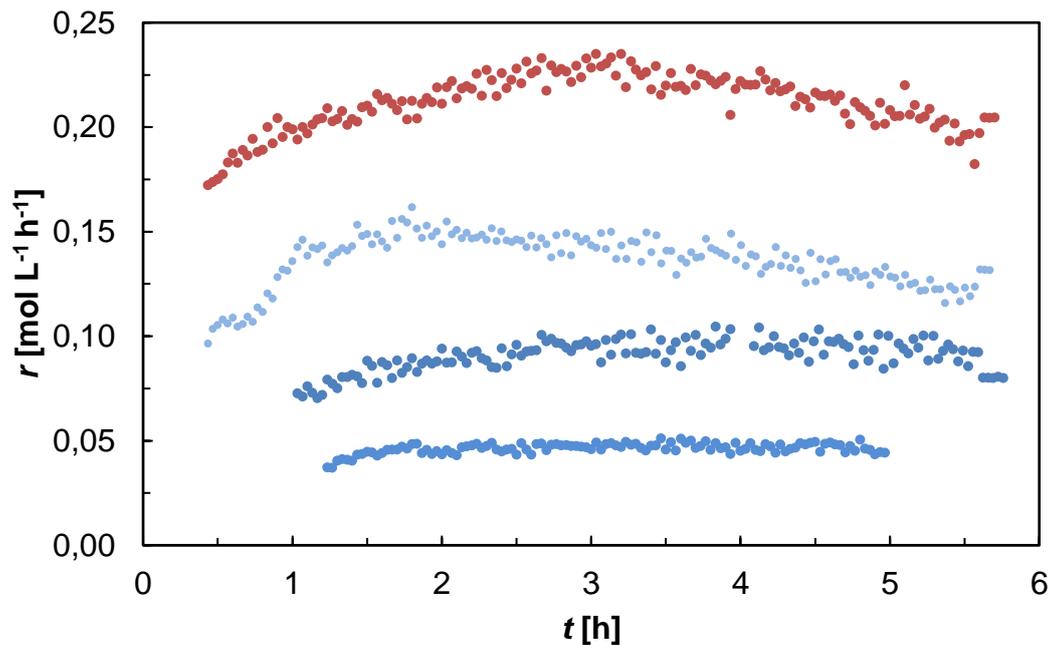
**Abbildung 21:** Darstellung der zeitlich aufgelösten Spektren eines Versuchs mit reinem Produkt (links 45/15/40 mol-% (DMC, EIm, MeOH)) und mit einer Mischung aus Haupt- und Nebenprodukt (rechts 65/35/0 mol-% (DMC, EIm, MeOH)). Bei Bildung des Nebenprodukts ist eine zusätzliche Carbonylbande zu erkennen.



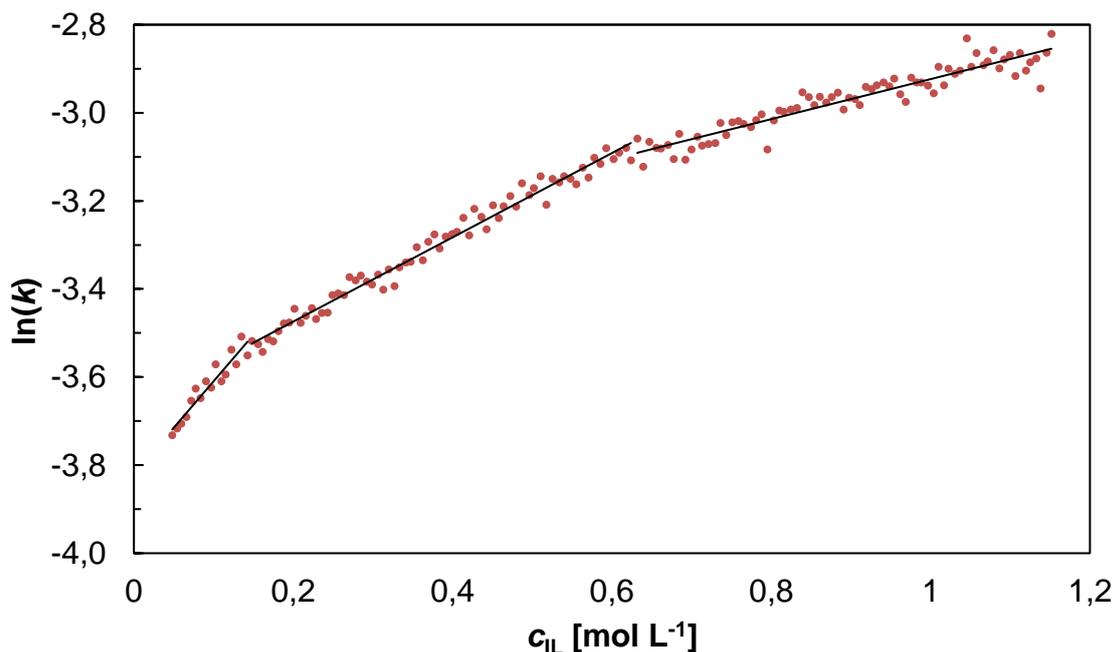
**Abbildung 22:** Man kann Mischungen unterscheiden, bei denen reines Produkt erhalten wird (ausgefüllte Symbole) oder bei denen eine Mischung aus Produkt und Nebenprodukt (leere Symbole) gebildet wird. Das entscheidende Kriterium ist der Methanolgehalt [17].

#### 4.2.2 Diskussion der „Knicke“

Analog zu der Auswertung in Kapitel 4.1 wurden aus den zeitlich aufgelösten Spektren zunächst zeitabhängige Konzentrationen und anschließend zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten. Wie aus Abbildung 23 zu erkennen ist, liegt die höchste beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Startzusammensetzung von 45mol-% DMC, 40mol-% Methanol und 15mol-% Elm. Es wird vermutet, dass das globale Optimum in der Nähe dieser Zusammensetzung liegt, da der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zu den benachbarten Zusammensetzungen doch erheblich ist. Aus der Simulation der Reaktionsgeschwindigkeiten mithilfe von COSMO-RS von Christoph Gertig wird ein globales Optimum der Startreaktionsgeschwindigkeit bei etwa 10mol-% DMC, 80mol-% Methanol und 10mol-% Elm erhalten. In der Simulation wird jedoch die konkurrierende Bildung des Nebenprodukts EIm-CO<sub>2</sub> nicht berücksichtigt.



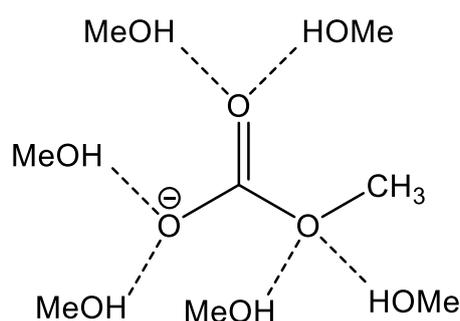
**Abbildung 23:** Zeitprofile der Reaktionsgeschwindigkeit der Versuche, bei denen nur reines Produkt gebildet wird. V. o. n. u.: 45/15/40 mol-% (DMC, Elm, MeOH), 30/10/60 mol-% (DMC, Elm, MeOH), 70/10/20 mol-% (DMC, Elm, MeOH), 15/5/80 mol-% (DMC, Elm, MeOH) [17].



**Abbildung 24:** Auftragung des logarithmierten Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die Salzkonzentration. In der abschnittswisen linearen Regression lassen sich zwei Knicke erkennen, die mit spontanen Änderungen in der Lösungsumgebung korrelieren [17].

Eine Interpolation der Reaktionsgeschwindigkeit zur Ermittlung eines rechnerischen Optimums wird nicht durchgeführt, da die Reaktionskinetik noch einmal komplizierter ist als im vorangegangenen Beispiel aus Kapitel 4.1. Exemplarisch wird der apparente Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Reaktion mit der höchsten

Reaktionsgeschwindigkeit in Abbildung 24 gezeigt. Gemäß der Modellierung eines kinetischen Salzeffekts wird  $\ln k_{app}$  gegen die IL-Konzentration aufgetragen. Erneut wird ein Anstieg von  $\ln k_{app}$  mit dem Umsatz beobachtet. In dieser Abbildung sind jedoch zwei Knicke zu beobachten, nach denen die Erhöhung von  $\ln k_{app}$  gedämpft ist. Das stellt gegenüber den bekannten Ergebnissen doch eine Überraschung dar. Der erste Knick kann erneut einem Phasenübergang von solvatisierten IL-Clustern hin zu einem biskontinuierlichen System mit eigener IL-Phase zugeordnet werden [51]. Der zweite Knick kann jedoch nicht auf einen weiteren Phasenübergang zurückgeführt werden, da dies nicht durch die Molekulardynamiksimulationen oder andere experimentelle Befunde gedeckt wäre. Dennoch muss eine spontane Änderung der Lösungsmittleigenschaften vorliegen, da sich sonst kein Knick in dem  $\ln k_{app}$ -Verlauf zeigen würde. Aus dem Vergleich der vier auswertbaren Versuche zeigt sich (Tabelle 3), dass der zweite Knick immer auftritt, wenn die IL-Konzentration einem Sechstel der Methanol-Konzentration entspricht. Es wird angenommen, dass vor allem das Anion der IL durch Methanol solvatisiert wird [88]. Da das Anion  $\text{MeOCOO}^-$  drei Sauerstoffatome aufweist, ist eine Solvathülle aus sechs Methanol-Molekülen denkbar, die jeweils zu zweit an ein Sauerstoffatom über Wasserstoffbrücken gebunden sind (Schema 11). Wenn nun also jedes Anion der IL sechs Äquivalente Methanol in seiner Solvathülle bindet, wird beim Überschreiten der Grenzkonzentration  $c_{IL} = \frac{1}{6} c_{\text{MeOH}}$  sämtliches Methanol aus der Nähe der Substrate entfernt. Somit kann Methanol nicht mehr stabilisierend auf den Übergangszustand der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion einwirken und die Reaktionsgeschwindigkeit positiv beeinflussen. Dies führt zu einer Dämpfung der Erhöhung des Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration.



**Schema 11:** Wahrscheinlichste Zusammensetzung der Solvathülle von Monomethylcarbonat durch sechs Äquivalente Methanol.

**Tabelle 3:** Fitparameter der Splines für  $\ln k_{app}$  gegen  $c_{IL}$ -Diagramme der vier auswertbaren Versuche mit reinem Produkt. Bei den ersten beiden Einträgen sind zwei Knicke beobachtbar, bei den letzten beiden nur ein Knick. Der zweite Knick tritt auf, wenn die IL-Konzentration ein Sechstel der Methanol-Konzentration übersteigt.

Zusammensetzung (mol-% Elm/DMC/MeOH)	$k_0$ (L mol <sup>-1</sup> h)	$b_1$ (L mol <sup>-1</sup> )	$c_{IL,crit,1}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$b_2$ (L mol <sup>-1</sup> )	$c_{IL,crit,2}$ (mol L <sup>-1</sup> )	$b_3$ (L mol <sup>-1</sup> )
0.10/0.70/0.20	0.016	4.8	0.10	1.9	0.29	1.2
0.15/0.45/0.40	0.021	2.8	0.12	1.0	0.62	0.45
0.10/0.30/0.60	0.021	4.1	0.15	0.47	-	-
0.14/0.05/0.80	0.023	8.9	0.05	1.7	-	-

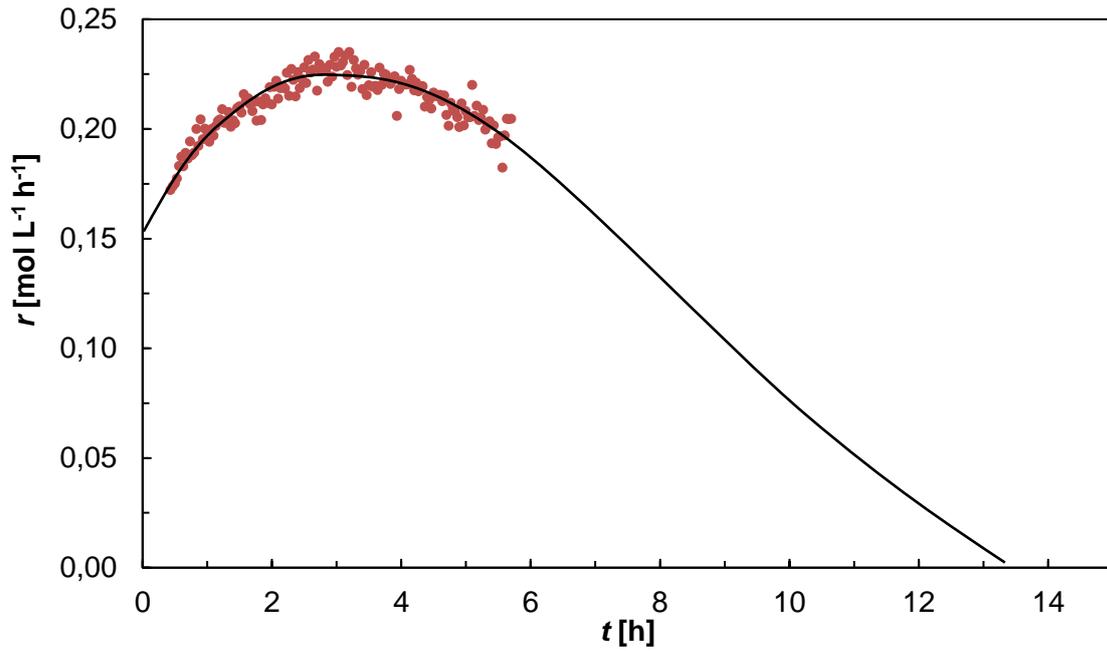
Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden von Christoph Gertig quantenchemische Rechnungen angestellt, um die Bindungsenergie von Wasserstoffbrücken zwischen Methanol mit MeOCOO<sup>-</sup> und Methanol mit sich selbst zu vergleichen. Dazu wurde die Differenz der freien Enthalpien  $\Delta G$  zwischen den isolierten Molekülen und denselben Molekülen in der Geometrie einer Wasserstoffbrücke in einem idealen Leiter berechnet (sog. COSMO-Rechnung). Auf eine COSMO-RS-Rechnung in Methanol muss hier verzichtet werden, da ansonsten nicht zwischen der Wasserstoffbrücke zwischen den explizit berechneten Molekülen und den Wasserstoffbrücken zum implizierten Methanol in der Umgebung unterschieden werden kann. Für das Anion MeOCOO<sup>-</sup> wurden jeweils gemittelte Wasserstoffbrücken-Energien für die Kombination mit einem bis acht Äquivalenten Methanol mit und ohne ein anwesendes Kation EMIm<sup>+</sup> berechnet. Für Methanol untereinander wurden verschiedene Geometrien in Betracht gezogen, wie sie schon in der Arbeit von Umer und Leonhard [89] verwendet wurden. Die stabilste Geometrie für Methanol untereinander ist das cyclische Hexamer, unter der Annahme einer geringen freien Methanol-Konzentration ist das Dimer auch eine denkbare Geometrie in Lösung. Im Vergleich mit den Wasserstoffbrücken-Energien zwischen Anion und Methanol zeigt sich, dass die Bindung von vier Äquivalenten Methanol am Anion definitiv stabiler ist als die Bildung einer Methanol-Hexamers. Die Bindung von sechs Äquivalenten Methanol (in der Rechnung ohne Gegenion sogar sieben Äquivalente) ist wiederum stabiler als die Bildung eines Methanol-Dimers. Daraus folgt, dass die Solvathülle des Anions MeOCOO<sup>-</sup> zwischen vier und sieben Methanol-Moleküle fasst. Die experimentell beobachtete kritische Konzentration von sechs Äquivalenten passt in diesen Bereich.

Für eine Simulation des apparenten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten wären nun also der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient bei Startbedingungen, die Setschenow-Konstante, die Variation der Setschenow-Konstante nach den beiden Knicks sowie die Lage der Knicke vonnöten. Diese Vielzahl der Parameter lässt sich zum einen nicht aus der begrenzten Anzahl

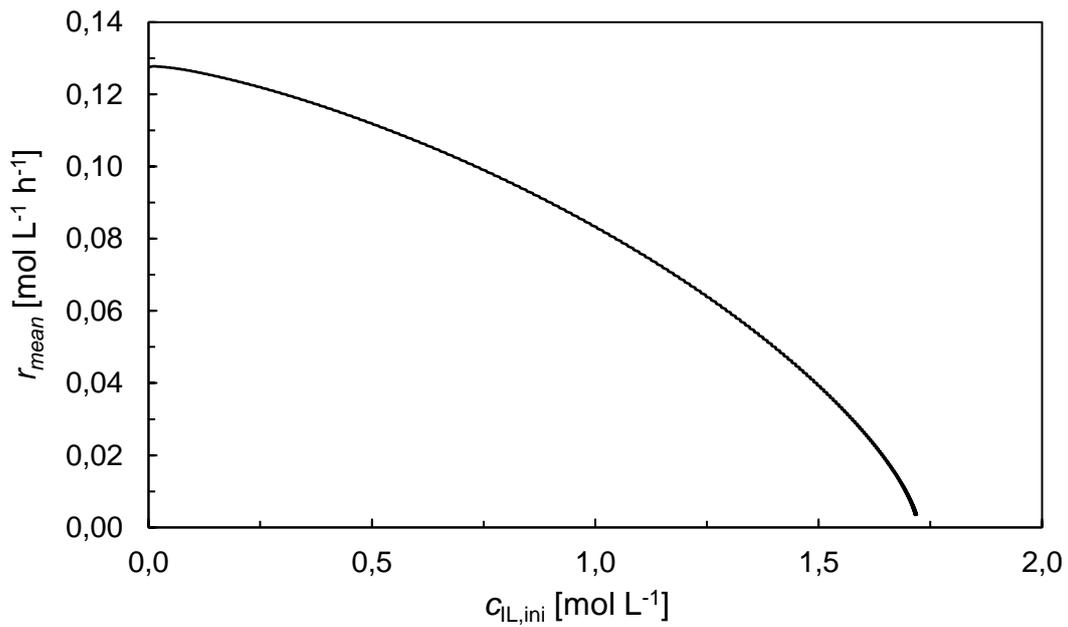
von vier Experimenten für alle Zusammensetzungen bestimmen, zum anderen sind auch die experimentell bestimmten Werte für  $k_{app}$  fehlerbehaftet (siehe Anhang 8.3), was die Vertrauenswürdigkeit von inter- und extrapolierten Werten infrage stellt. Deshalb wird für die weitere Auswertung nur der Versuch mit der höchsten beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt.

### 4.2.3 Bestimmung von Raum-Zeit-Ausbeuten

Die Versuche zur Bestimmung der Kinetik haben eine Laufzeit von etwa fünf bis sechs Stunden. Diese Zeit reichte leider nicht aus, um den Vollumsatz zu beobachten. Im Sinne eines wirtschaftlichen Prozesses wird dieser aber benötigt, um die Aufreinigung des Reaktionsgemischs nicht zu aufwändig zu gestalten. Unter der Annahme, dass sich der logarithmische Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient abschnittsweise durch einen Spline annähern lässt und bei noch höheren Umsätzen keine unerwarteten Effekte auftreten, kann man dennoch die Reaktionsgeschwindigkeit hin zu hohen Umsätzen extrapolieren (Abbildung 25). Für die Simulation eines Batch-Reaktors oder eines idealen Strömungsrohrs mit einer definierten Verweilzeit muss nun nur noch ein Start- und Endzeitpunkt festgelegt werden. Der Endzeitpunkt wird bei einem Umsatz von 96% festgelegt, während der Startzeitpunkt durch Vordosierung des Produktes variabel ist. Die Raum-Zeit-Ausbeute eines solchen Reaktors lässt sich durch das zeitliche Mittel der Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben, da beide dieselbe Einheit besitzen (Gleichung (44)). Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute jedoch monoton bei steigender Zugabe an Produkt, obwohl die Startreaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies liegt daran, dass ohne jegliches Produkt die Startreaktionsgeschwindigkeit bereits über der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit liegt und so der Mittelwert durch Entfernen von Datenpunkten am Anfang abgesenkt wird. Eine Vordosierung von IL hätte also nur dann einen positiven Effekt auf den Gesamtprozess, wenn der zu erreichende Umsatz nicht so hoch angesetzt wäre und beispielsweise die Reaktion schon nach 3 h anstelle von 13 h abgebrochen wird. Dies ist aber aufgrund der deutlich erschwerten Aufreinigung nicht wünschenswert.



**Abbildung 25:** Extrapolation der Reaktionsgeschwindigkeit zu langen Reaktionszeiten [17].



**Abbildung 26:** Die zeitlich gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Raum-Zeit-Ausbeute im Batch gegen die vordosierte IL-Konzentration nimmt monoton ab [17].

$$STY = r_{mean} = \frac{\sum_{i=j}^k r_i}{k-j} \quad (44)$$

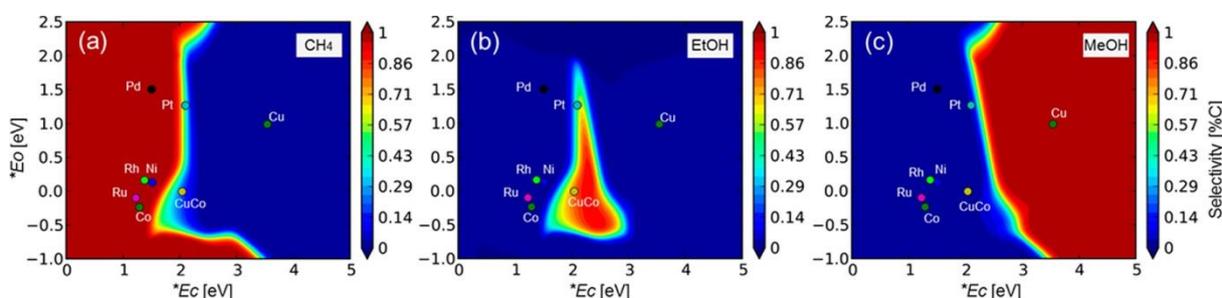
### 4.3 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde die Synthese der Ionischen Flüssigkeiten MeNEt<sub>3</sub> MeOCOO und EMIm MeOCOO mithilfe von in-situ-IR-Spektroskopie untersucht und aus den zeitabhängigen Spektren ein kinetisches Modell erstellt. Bei beiden Reaktionen konnte festgestellt werden, dass das Produkt einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, da das Produkt polarer ist als die Substrate und so der Übergangszustand der Reaktion gegenüber den Substraten bei steigendem Umsatz energetisch abgesenkt wird. Der Effekt der Beschleunigung lässt sich durch einen kinetischen Salzeffekt und so durch eine lineare Korrelation von  $\ln k_{app}$  und  $c_{IL}$  modellieren. Ferner lassen sich dank der hohen zeitlichen Auflösung der Messwerte bei MeNEt<sub>3</sub> MeOCOO ein Knick, bei EMIm MeOCOO zwei Knicke als weitere kinetische Details feststellen. Der erste Knick lässt sich auf einen mikroskopischen Phasenübergang von solvatisierten IL-Clustern in Methanol hin zu einem biskontinuierlichen System mit Methanol- und IL-Phase erklären. Der zweite Knick bei EMIm MeOCOO lässt sich damit erklären, dass das Anion MeOCOO<sup>-</sup> sämtliches Methanol in seiner Solvathülle bindet und so Methanol nicht mehr in Kontakt mit Substraten und Übergangszustand der Reaktion kommt. Beide Ereignisse führen zu einer abrupten Änderung der Lösungsumgebung von Substraten und Übergangszuständen, sodass es zu einem Knick des Verlaufs von  $\ln k_{app}$  gegen  $c_{IL}$  kommt und die weitere Selbstbeschleunigung der Reaktion gedämpft wird. Es zeigt sich also, dass trotz der geringen Anzahl an durchgeführten Experimenten viel über die Reaktionssysteme gelernt werden konnte, da durch in-situ-Spektroskopie viele Daten aus einem einzelnen Experiment erhalten werden.

## 5 Veresterung im zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor

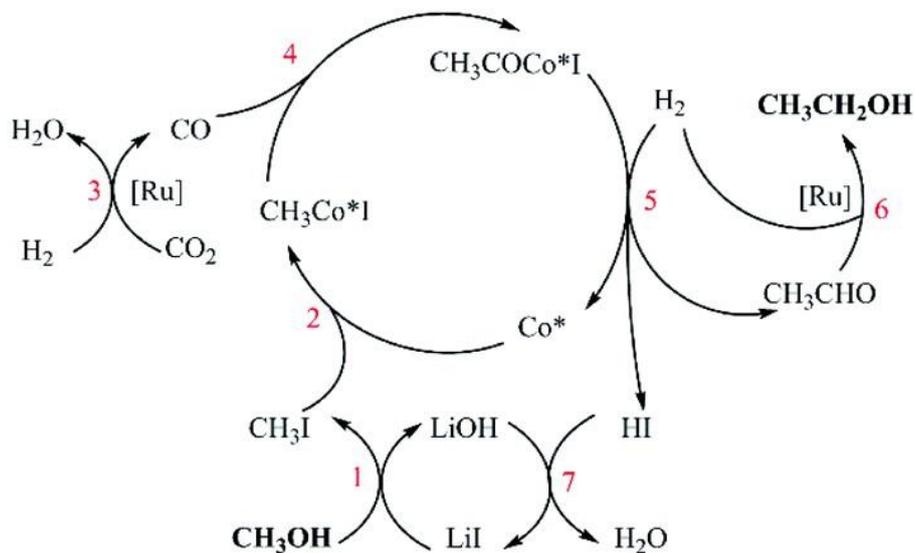
Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen des Forschungspraktikums von Matthias Kulbach [90] erarbeitet.

Die direkte Synthese höherer Alkohole (*Higher Alcohol Synthesis*, HAS) aus Synthesegas wäre ein Durchbruch für einen nachhaltigen Kohlenstoffkreislauf, da Ethanol, 1-Propanol usw. deutlich umweltverträglicher sind als Methanol und deswegen ein größeres Marktpotential als Kraftstoff bieten [91,92]. Die direkte HAS auf heterogenen Katalysatoren ist leider in ihrer Selektivität deutlich eingeschränkt. Gute Katalysatoren für die HAS müssen drei Schritte auf derselben Oberfläche ermöglichen: die Reduktion von CO/CO<sub>2</sub> zu gesättigten Alkylspezies, die Kettenverlängerung durch Insertion von CO/CO<sub>2</sub> sowie die Abspaltung der C<sub>2+</sub>-Kette als Alkohol [93,94]. Die Reaktivitäten müssen sich also zwischen einem guten Katalysator für die Methanol-Synthese und einem guten Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese von gesättigten Kohlenwasserstoffen befinden. Die Gruppe von Norskov [94] hat deshalb DFT-Rechnungen die HAS durchgeführt, um die Kinetik auf einer planen Metalloberfläche zu berechnen. Als mögliche Nebenprodukte wurden dabei neben Ethanol Methan und Methanol zugelassen. Sie konnten die Höhe der Aktivierungsbarrieren auf die Bindungsenergie von einzelnen C-, H- und O-Atomen zurückführen und so alle denkbaren metallischen Oberflächen als HAS-Katalysator simulieren. Als Ergebnis zeigt sich, dass das globale Optimum der Ethanol-Selektivität in Abhängigkeit der Bindungsenergien sehr schmal ist und deshalb noch kein Material entdeckt wurde, dass die HAS optimal katalysiert (Abbildung 27). Das beste verfügbare Material ist die Legierung CoCu auf der [111]-Oberfläche, das neben Ethanol hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukt bildet [95]. Bei akzeptabler Aktivität der Ethanol-Bildung ( $T > 510 \text{ K}$ ,  $TOF > 0.1 \text{ s}^{-1}$ ) liegt die simulierte Selektivität zu Ethanol unter 70%. Experimentelle Befunde von Liu et al. zeigen C<sub>2+</sub>-Alkohol-Selektivitäten bis zu 45.8% mit CoCu-Katalysatoren. Bei der HAS mit heterogenen Katalysatoren nähert man sich also einem natürlichen Limit der Selektivität an.



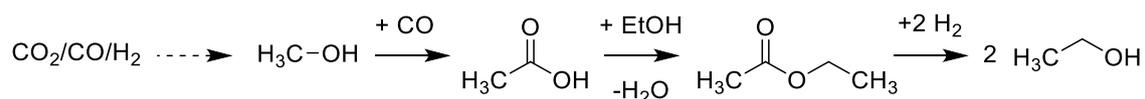
**Abbildung 27:** Heatmaps der Selektivitäten von Methan, Ethanol und Methanol in Abhängigkeit der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Adsorptionsenergien an einer katalytisch aktiven metallischen Oberfläche. Das Selektivitätsmaximum von Ethanol ist sehr schmal und es gibt keinen realen Stoff, der auf dem globalen Maximum liegt. Das Bild aus Quelle [94] wurde mit Erlaubnis der American Chemical Society verwendet (Copyright 2018).

Demgegenüber haben homogen katalysierte Reaktionen das Potential zu höheren Selektivitäten, da die Bindung von Intermediaten an einen Katalysatorkomplex in einer Lösungsumgebung deutlich mehr Variationsmöglichkeiten bietet. So haben Han et al. [96–98] Arbeiten veröffentlicht, in denen mithilfe von Ru- und Rh- bzw. Ru- und Co-Katalysatoren eine Selektivität über 90% in der HAS ausgehend von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  (und Methanol) erreicht werden. Han et al. nehmen dabei an, dass die beiden Katalysatorspezies sich in ihrer Reaktivität gegenseitig unterstützen und der eine Katalysator die Kettenverlängerung durch  $\text{CO}_2$ -Insertion ermöglicht, während der andere Katalysator die Hydrierung zum gesättigten Alkohol vollzieht. Leider sind die Reaktionsgeschwindigkeiten niedrig und es werden die giftigen Lösungsmittel 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on bzw. N-Methyl-2-pyrrolidon eingesetzt, weshalb diese Ergebnisse sich nicht für das Upscaling zu einem industriellen Prozess eignen.



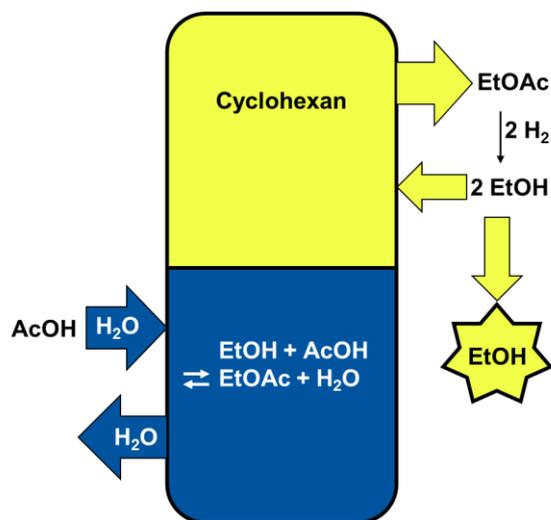
**Schema 12:** Vorgeschlagener „Mechanismus“ der Methanol-Homologisierung in einem homogen katalysierten System mit Ruthenium- und Cobalt-Spezies von Han et al. [97]. Das Schema aus Quelle [97] wurde mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry verwendet (Copyright 2019).

Eine alternative Strategie zur Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas stellt die Schrittweise Synthese dar, bei der die Kettenverlängerung und die Hydrierung räumlich voneinander getrennt stattfinden [99]. Ausgehend von Methanol lässt sich über den Monsanto- bzw. Cativa-Prozess Essigsäure herstellen. Die direkte Hydrierung von Essigsäure zu Ethanol ist im Vergleich zu der Hydrierung eines Esters langsam [100]. Deshalb erscheint es sinnvoll, zunächst die Essigsäure zu verestern. Die anschließende Hydrierung des Esters wird in Kapitel 6.3 behandelt. Um das Produktgemisch nicht zu komplex zu gestalten, bietet sich die Veresterung mit Ethanol an.



**Schema 13:** Synthesestrategie zu höheren Alkoholen über einen dreistufigen Prozess aus Carbonylierung, Veresterung und Hydrierung [99].

Industriell wird die Veresterung von Essigsäure und Ethanol in einer Destillationskolonne durchgeführt, um die beiden Produkte, Ethylacetat und Wasser, räumlich voneinander zu trennen und das Gleichgewicht der Reaktion zu verschieben [101]. Während sich der Ester im Kolonnenkopf sammelt, reichert sich das Wasser im Sumpf an. Grundsätzlich als Alternative ist auch eine zweiphasige Veresterung denkbar, bei der sich der Ester in der unpolaren Phase sammelt, während sich das Wasser in der polaren Phase anreichert. Durch die räumliche Trennung der beiden Reaktionsprodukte soll auch hier das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden. Wird die zweiphasige Veresterung in der Prozesskette von Essigsäure zu Ethanol eingesetzt (Abbildung 28), so wird Essigsäure in der polaren Phase zugeführt, während Ethanol in der unpolaren Phase zugeführt wird. Die Essigsäure wird in hoher Konzentration eingesetzt, da die Methanol-Carbonylierung zu Essigsäure in Essigsäure als Lösungsmittel durchgeführt wird. Beide Phasen werden getrennt voneinander in einem Kreislauf geführt. Aus der polaren Phase muss das Wasser selektiv entfernt werden, damit es sich nicht im Reaktor akkumuliert. Das Ethylacetat in der unpolaren Phase wird zu Ethanol hydriert, welches zum Teil als Produkt isoliert wird. Der restliche Teil des Ethanols wird dem Reaktor erneut zugeführt.



**Abbildung 28:** Idee der zweiphasigen Veresterung als Zwischenschritt der Synthese höherer Alkohol zwischen Carbonylierung zur Carbonsäure und Hydrierung zum Alkohol.

Um ein geeignetes Extraktionsmittel für den Ester zu bestimmen, wurden Wasser-Ethanol-Essigsäure-Gemische mit einem unpolaren Lösungsmittel überschichtet und anschließend Ethylacetat dazugegeben. Als Lösungsmittel zur Extraktion des Esters eignen sich sowohl

Cyclohexan als auch  $\alpha$ -Olefine, da beide eine große Mischungslücke mit Wasser-Ethanol-Essigsäure-Gemischen aufweisen und andererseits der Ester gut in die unpolare Phase partitioniert. Alkane sind dagegen so unpolar, dass der Ester sich in der polaren Phase ansammelt. Anschaulich begründen lässt sich das mit den Hansen-Parametern der Lösungsmittel (Tabelle 4). Alkane weisen einen  $\delta_D$ - und  $\delta_H$ -Wert von 0.0 auf und besitzen deshalb keine Neigung zu Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Demgegenüber haben  $\alpha$ -Olefine ein Dipolmoment und Cyclohexan ermöglicht in begrenztem Rahmen Wasserstoffbrücken [25]. Diese Neigung zur Wechselwirkung von  $\alpha$ -Olefinen und Cyclohexan reicht also aus, um Ethylacetat in die unpolare Phase zu ziehen.

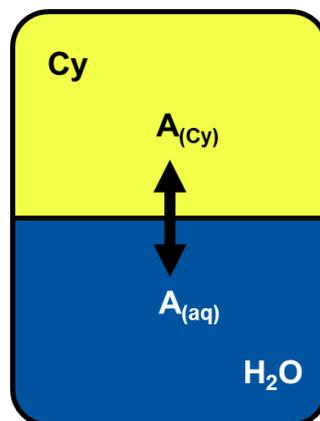
**Tabelle 4:** Hansen-Parameter der vier Substanzen der Veresterung von Essigsäure und Ethanol (oben), von 1-Hexen und Cyclohexan als mögliche unpolare Extraktionsmittel des Esters und von *n*-Heptan als zu unpolares Lösungsmittel [25].

Substanz	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
Ethanol	15.1	12.3	22.3
Essigsäure	14.5	8.0	13.5
Wasser	15.5	16.0	42.3
Ethylacetat	15.8	5.3	7.2
1-Hexen	14.7	1.1	0.0
Cyclohexan	16.8	0.0	0.2
<i>n</i> -Heptan	15.3	0.0	0.0

Ziel dieses Kapitels ist die Charakterisierung des zweiphasigen Veresterungsreaktors mit in-situ Raman-Spektroskopie. Dabei wird zum einen von Interesse, wie groß die Verschiebung des Gleichgewichts durch die zweite Phase ist. Hierzu werden die Verteilungskoeffizienten von Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat zwischen Cyclohexan und Wasser bestimmt. Zum anderen wird überprüft, ob in dem zweiphasigen Reaktor die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung oder die Transportgeschwindigkeit der Substanzen über die Grenzfläche den Umsatz limitiert. Hierzu werden einerseits die Stoffübergangskoeffizienten der beteiligten Komponenten zwischen Cyclohexan und Wasser gemessen, andererseits wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung in wässriger Umgebung bestimmt. Aus dem Verhältnis von Reaktions- und Transportgeschwindigkeit wird schließlich bestimmt, welcher der beiden Prozesse den Umsatz limitiert. Hieraus leitet sich ab, wie viel Rührleistung eingesetzt werden muss, um nicht durch den Massentransport limitiert zu sein. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann diese Vielzahl an Parametern nur mithilfe von Raman-Spektroskopie in einem fixen Versuchsaufbau mit zwei Sonden ermittelt werden, was den experimentellen Aufwand minimiert.

## 5.1 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat zwischen Wasser und Cyclohexan wurde ein Versuch je Substanz durchgeführt. Hierzu wurden ähnlich große Volumina Wasser und Cyclohexan in dem Fensterautoklaven mit einer kleinen Menge an Ethanol, Essigsäure oder Ethylacetat versetzt und der Autoklav verschlossen (Abbildung 29). Raman-Sonden in beiden Phasen ermöglichten die abwechselnde Untersuchung in beiden Phasen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60 °C, 80 °C bzw. 100 °C Temperatur aufgeheizt und jeweils so lange gewartet, bis die Raman-Spektren sich über einen Zeitraum von 10 min nicht mehr verändert haben.



**Abbildung 29:** Schema des Experiments zur Bestimmung des Verteilungsgleichgewichts.

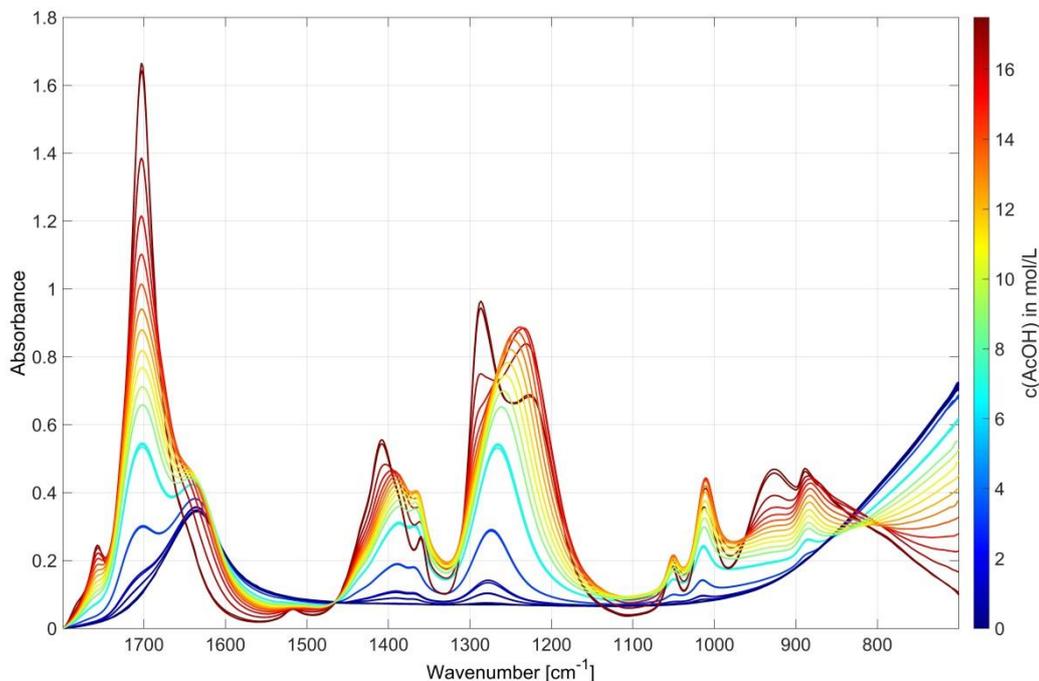
Aus den Raman-Spektren werden nun über Peak-Integration die Konzentrationen im Verteilungsgleichgewicht bestimmt. Das Verhältnis aus Konzentration in Cyclohexan und Konzentration in Wasser wird als Verteilungskoeffizient  $P$  definiert (Gleichung (45)). Wie in Tabelle 5 zu erkennen ist, sind Ethanol und Essigsäure tendenziell hydrophil, während Ethylacetat deutlich in die unpolare Phase partitioniert. Dies spricht grundsätzlich dafür, dass das Reaktionsgleichgewicht in einem zweiphasigen Reaktor in Richtung der Produkte verschoben wird.

$$P_A = \frac{c(A_{org})}{c(A_{aq})} \quad (45)$$

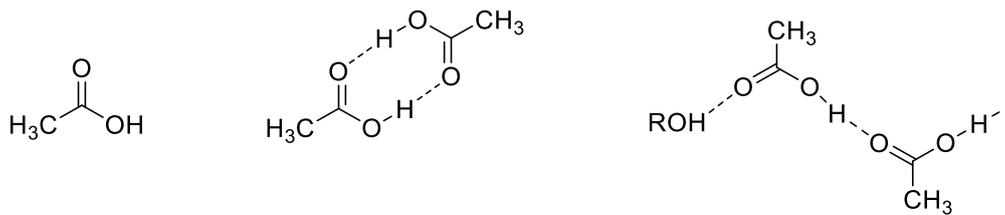
**Tabelle 5:** Verteilungsgleichgewichte von Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat zwischen Wasser und Cyclohexan. Für Ethanol konnte bei 60 °C kein Gleichgewicht bestimmt werden, da sich bei dieser Messung Tropfen aus der wässrigen Phase an der Sonde der Cyclohexan-Phase gesammelt haben.

$\theta$ in °C	$\log(P_{EtOH})$	$\log(P_{AcOH})$	$\log(P_{EtOAc})$
60	-	-0.099	1.378
80	-0.368	-0.403	1.403
100	-0.238	-0.735	1.287

Während die Verteilungskoeffizienten von Ethanol und Ethylacetat nur schwach von der Temperatur abhängen, wird Essigsäure bei hohen Temperaturen immer hydrophiler. Diese Besonderheit lässt sich damit erklären, dass Essigsäure in unpolaren Medien bevorzugt als Dimer vorliegt, während Essigsäure in Medien, die Wasserstoffbrücken ausbilden, oligomere Strukturen bildet bzw. in ausreichender Verdünnung als Monomer vorliegt (Schema 14) [102]. Anscheinend ist die Solvatisierung mit Wasser gegenüber der Bildung von Dimeren bei hohen Temperaturen bevorzugt. Die Bildung von Essigsäure-Monomeren, -Oligomeren und –Dimeren ist auch der Grund, warum in diesem Kapitel von der Analyse mithilfe von IR-Spektroskopie abgesehen wurde. Wie in Abbildung 30 dargestellt, variiert die Form der IR-Mischungsspektren von Essigsäure und Wasser deutlich mit der Essigsäurekonzentration. Einige Banden, die erst bei hoher Konzentration von Essigsäure auftreten, können der Bildung von Oligomeren und Dimeren von Essigsäure zugeordnet werden. Da aber die absolute Konzentration dieser Spezies nicht bestimmbar ist und zudem sich das IR-Spektrum von Wasser im sauren Milieu deutlich von reinem Wasser unterscheidet, ist eine Kalibrierung in Bezug auf die Einwaagen und Reinstoffspektren nicht aussagekräftig. Die Kalibrierung von Raman-Spektren ist hier dagegen erfolgreich (Kapitel 8.6), da die Raman-aktiven Schwingungen der C-H- und C-C-Bindungen nicht so stark von der Lösungsumgebung beeinflusst werden.



**Abbildung 30:** IR-Spektren der binären Mischungen von Essigsäure und Wasser. In den Bereichen um  $1750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $930\text{ cm}^{-1}$  tauchen bei hohen Essigsäure-Konzentrationen neue Banden auf, die auf die Bildung von Essigsäure-Oligomeren und –Dimeren hindeuten.



**Schema 14:** In hoher Verdünnung in protischen Lösungsmitteln liegt Essigsäure als Monomer vor (links), in konzentrierter Lösung oder aprotischen Lösungsmitteln als Dimer (mittig) und in Lösungsumgebungen dazwischen als Oligomer (rechts) [101].

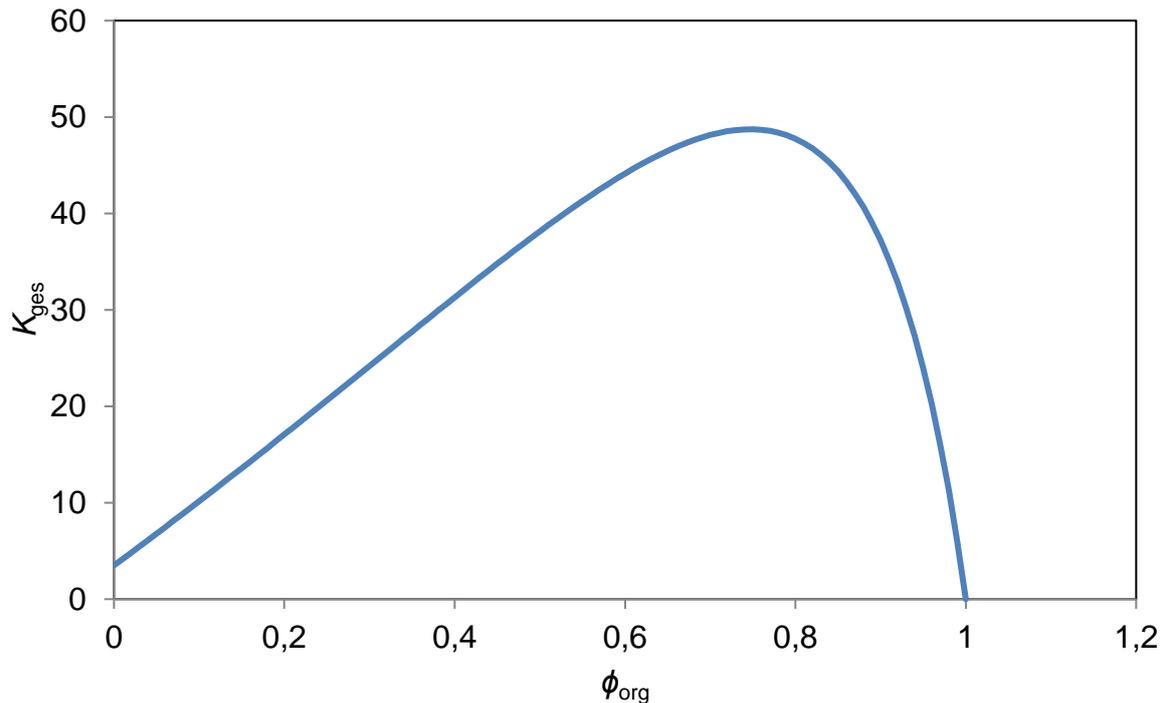
Wie in Kapitel 2.2 erläutert, hängt das Reaktionsgleichgewicht der Veresterung in einem zweiphasigen Reaktor von der Gleichgewichtskonstante in der wässrigen Phase, den Verteilungskoeffizienten und dem Volumenverhältnis der Phasen ab. Die Verteilungskoeffizienten wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt und das Volumenverhältnis lässt sich nach Belieben einstellen.

Für die Gleichgewichtskonstante in wässriger Phase findet man in der Literatur stark streuende Werte [103–108]. Für eine so gut untersuchte Reaktion ist überraschend, dass dieser Zusammenhang selten diskutiert wird. Insbesondere die Arbeit von Toikka et al. [103] zeigt allerdings, dass die Gleichgewichtskonstante von den molaren Anteilen der vier beteiligten Komponenten abhängt. Die in dieser Publikation berechneten Gleichgewichtskonstanten liegen zwischen etwa 1 und 10. Die Annahme liegt nahe, dass die sehr unterschiedlichen Lösungsmiteigenschaften von Wasser, Essigsäure, Ethanol und Ethylacetat die Reaktionsenthalpie durch ihren Beitrag zur Lösungsenthalpie beeinflussen. Leider ist in dem publizierten Datensatz kein klarer Trend zu erkennen, von welcher der Komponenten die Gleichgewichtskonstante positiv oder negativ beeinflusst wird. Dadurch wird eine Regression der Reaktionsenthalpien nach dem *Linear Solvent Energy Relationship*-Ansatz (LSER) [23] über die Kamlet-Taft-Parameter der Reinstoffe unmöglich. Mithilfe der LSER wäre es ansonsten möglich gewesen, die Gleichgewichtskonstante abhängig von der aktuellen Zusammensetzung abzuschätzen und so eventuell einen Trend im Verlauf der Gleichgewichtskonstante während einer Reaktion zu erkennen. Es gibt zwei mögliche Erklärungen dafür, warum die LSER in dem vorliegenden Datensatz keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Entweder sind die gemessenen Konzentrationen von Toikka et al. zu stark fehlerbehaftet oder die Kamlet-Taft-Parameter der Reinstoffe sind in Mischung nicht verwendbar. Die Messung von kleinen Konzentrationen ist tendenziell stärker fehlerbehaftet, wodurch die Fehler auf die berechneten Gleichgewichtskonstanten steigen, wenn eine der vier Komponenten nur in geringer Konzentration auftritt. Deshalb wurde der Datensatz auf Zusammensetzungen gefiltert, die einen Molenbruch größer als 6% für alle Komponenten vorweisen können. Der Fehler auf den Molenbruch wird von Toikka et al. mit  $\pm 0.5\%$  angegeben. Leider ist auch dieser Datensatz nicht aussagekräftiger in Bezug auf die LSER-

Regression. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass die Kamlet-Taft-Parameter der Reinstoffe nicht zur Simulation des Lösungsmittelgemischs geeignet sind, da spezifische Wechselwirkungen z. B. zwischen Wasser und Essigsäure die Lösungsmittleigenschaften verändern. Um dieses Problem zu bewältigen, müssten die Kamlet-Taft-Parameter der quaternären Gemische aller beteiligten Komponenten mit UV/Vis-Messungen an solvatochromen Farbstoffen bestimmt werden [28]. Dieser erhebliche Aufwand wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt. Stattdessen wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass die Gleichgewichtskonstante temperatur- und zusammensetzungsunabhängig 3.5 beträgt.

Setzt man nun die Verteilungskoeffizienten, die bei 100 °C ermittelt wurden, sowie die Gleichgewichtskonstante in wässriger Phase in Gleichung (46) ein, so erhält man den Zusammenhang zwischen beobachtbarem Reaktionsgleichgewicht und Volumenverhältnis der Phasen (Abbildung 31) [36]. Ausgehend von reinem Wasser steigt die Gleichgewichtskonstante zunächst an, jedoch durchläuft  $K_{ges}$  ein Maximum bei 0.75 Volumenanteil organischer Phase und sinkt in reinem Cyclohexan gegen Null ab. Dies wurde auch in anderen Veresterungsreaktionen so beobachtet und lässt sich damit erklären, dass zunächst das Gleichgewicht aufgrund der Separation der beiden Produkte auf die Produktseite verschoben wird. Steigt der Volumenanteil von Cyclohexan jedoch zu stark an, übersteigt die gelöste Menge an Substraten in der unpolaren Phase die absolute Wassermenge und die beobachtete Gleichgewichtskonstante im gesamten Reaktor sinkt wieder ab. Das optimale Volumenverhältnis der Phasen zueinander liegt bei etwa zwei Teilen Cyclohexan zu einem Teil Wasser.

$$K_{ges} = K_{aq} \frac{(\varphi_{aq} + \varphi_{org} P_{EtOAc})(\varphi_{aq} + \varphi_{org} P_{H_2O})}{(\varphi_{aq} + \varphi_{org} P_{EtOH})(\varphi_{aq} + \varphi_{org} P_{AcOH})} \quad (46)$$



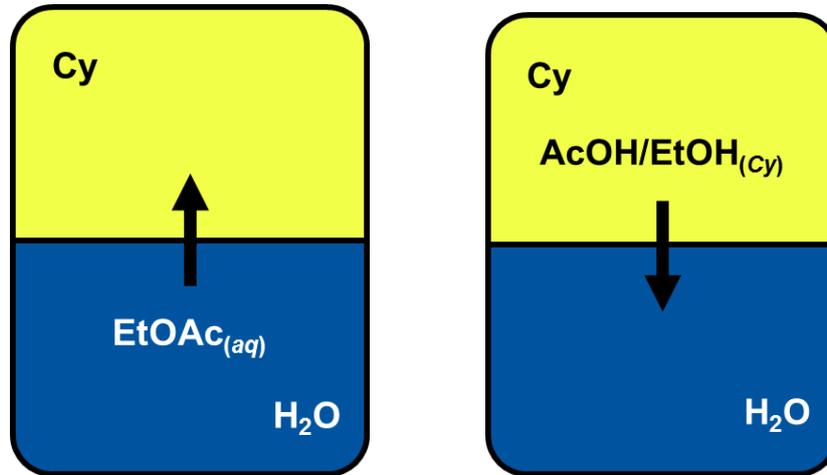
**Abbildung 31:** Verlauf der Gleichgewichtskonstanten der zweiphasigen Veresterung über den gesamten Reaktor in Abhängigkeit des Volumenanteils der organischen Phase.

## 5.2 Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten

Der Stoffübergang findet in einer Zeitskala von Sekunden bis Minuten statt. Deshalb ist für die Bestimmung der Stoffübergangskoeffizienten eine deutlich höhere Messfrequenz vonnöten als für die Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten. Die Raman-Spektroskopie ist hier gegenüber der IR-Spektroskopie eindeutig im Vorteil, da ein aussagekräftiges Raman-Spektrum einer Flüssigprobe bereits in wenigen Sekunden aufgenommen werden kann. Zudem hängt der  $k_L a$ -Wert von der verwendeten Geometrie des Reaktors ab [38]. So kann man sich zunutze machen, dass das Reaktionsgefäß bereits für den Einsatz von in-situ-Spektroskopie gedacht ist und nicht auf einen anderen Versuchsaufbau ausgewichen werden muss. Der Regelfall für die Bestimmung von  $k_L a$ -Werten in anderen Studien ist die Messung von Gasaufnahme von z. B Sauerstoff in Bioreaktoren über Sauerstoff-Elektroden [109]. Dem Autor ist zum aktuellen Zeitpunkt keine in-situ-Messung von  $k_L a$ -Werten in flüssig-flüssig-Reaktoren bekannt, die publiziert wurde.

Die wässrige Phase wurde für die Messungen vorgelegt und die Cyclohexan-Phase vorsichtig mit einer Spritze überschichtet. Erst danach wurde der Rührer gestartet, um Verwirbelungen an der Grenzfläche zu vermindern. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Flügel des Rührers nur in der unteren Phase liegen und bei schwachem Rühren die obere Phase kaum durchmischt wird. Ethanol und Essigsäure sind tendenziell hydrophil, weshalb sie jeweils mit Cyclohexan vorgemischt werden, während Ethylacetat als hydrophober Stoff in Wasser

vorgelegt wird (Abbildung 32). So sind die Konzentrationsänderungen durch den Stoffübergang maximal.

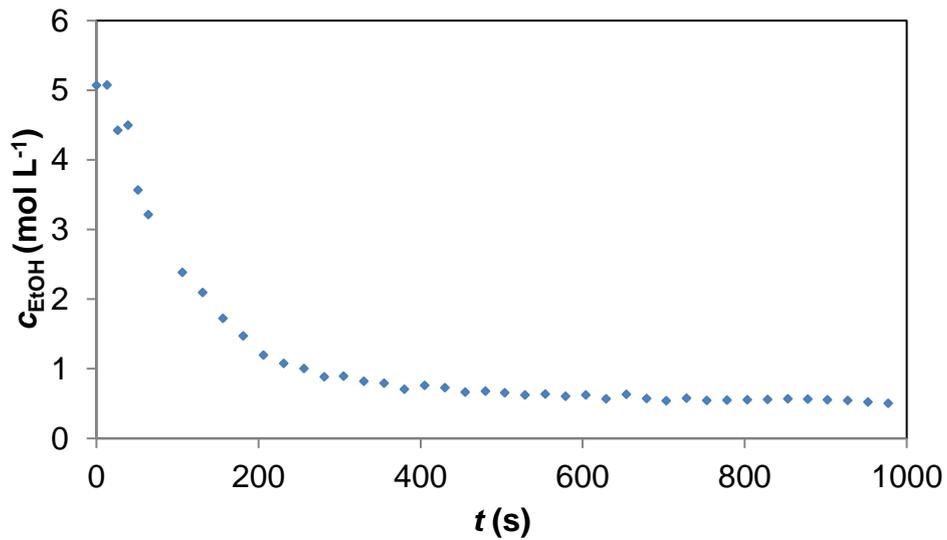


**Abbildung 32:** Schema des Experiments zur Bestimmung des  $k_L a$ -Werts. Ethylacetat wird in Wasser vorgelegt, Ethanol bzw. Essigsäure in Cyclohexan, da die Stoffe jeweils besser in die andere Phase partitionieren und so eine große Konzentrationsänderung beobachtet wird.

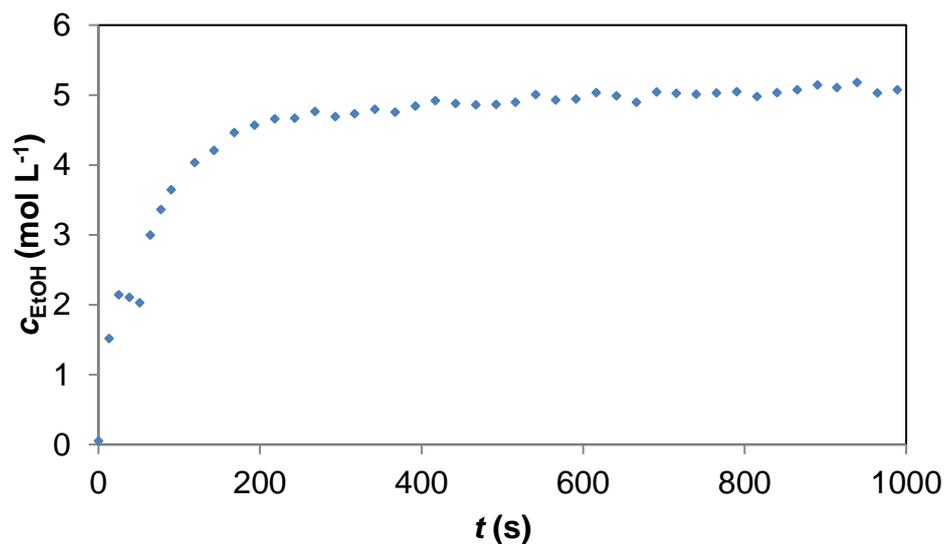
Aus den zeitabhängigen Raman-Spektren werden wiederum zeitabhängige Konzentrationsverläufe erhalten, die einem exponentiellen Verlauf folgen. Exemplarisch sind die Konzentrationsverläufe für Ethanol in Abbildung 33 und Abbildung 34 gezeigt. Aus den exponentiellen Regressionen nach Gleichung (47) werden die  $k_L a$ -Werte ermittelt, wie sie in Tabelle 6 aufgelistet sind. Zunächst fällt ins Auge, dass die  $k_L a$ -Werte mit steigender molarer Masse abnehmen. Deshalb hat Ethanol den höchsten  $k_L a$ -Wert und Ethylacetat den niedrigsten.

$$c_A(t) = (c_{A,0} - c_{A,eq}) \cdot \exp(-k_L a t) + c_{A,eq} \quad (47)$$

$$c_A(t) = (c_{A,eq} - c_{A,0}) \cdot (1 - \exp(-k_L a t)) + c_{A,0} \quad (48)$$



**Abbildung 33:** Konzentrationsprofil von Ethanol zur Bestimmung des  $k_L a$ -Werts in der Cyclohexan-Phase.



**Abbildung 34:** Konzentrationsprofil von Ethanol zur Bestimmung des  $k_L a$ -Werts in der wässrigen Phase.

**Tabelle 6:** Ermittelte Stoffübergangskoeffizienten von Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat. Für Ethylacetat konnte in Cyclohexan kein Wert ermittelt werden, da die obere Phase schlecht durchmischt wird. Der angegebene Fehler entspricht dem Fehler auf dem exponentiellen Fit.

Substanz	$k_L a(\text{H}_2\text{O})$ in $\text{s}^{-1}$	$k_L a(\text{Cy})$ in $\text{s}^{-1}$
Ethanol	$0.0055 \pm 0.0003$	$0.0049 \pm 0.0002$
Essigsäure	$0.0043 \pm 0.0001$	$0.0012 \pm 0.0001$
Ethylacetat	$0.002 \pm 0.001$	-

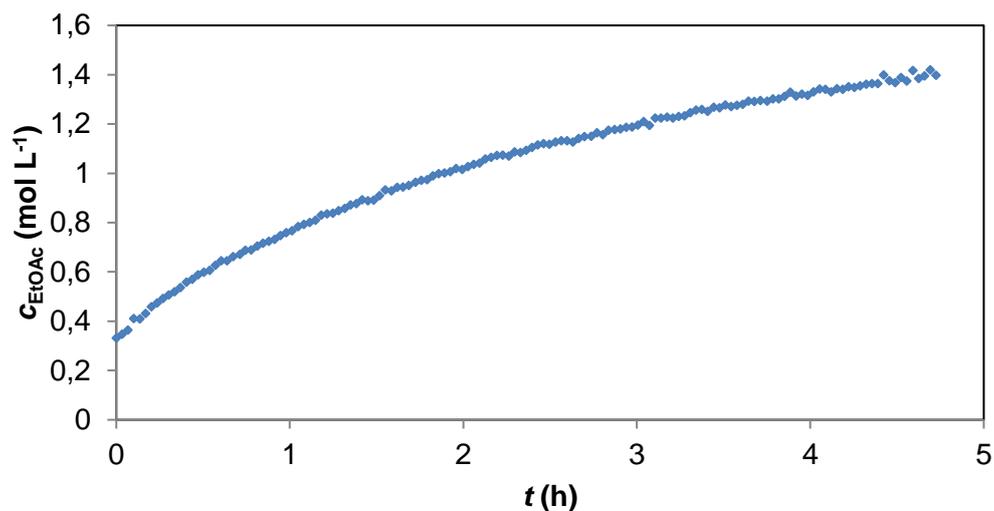
Die  $k_L a$ -Werte variieren, je nachdem, ob sie aus der Messung in der unteren oder oberen Phase erhalten wurden. Der Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten von Ethanol und Essigsäure zeigt, dass Essigsäure noch einmal deutlich langsamer aus der Cyclohexan-Phase abtransportiert wird als Ethanol, obwohl die  $k_L a$ -Werte, die aus der Messung in wässriger Phase ermittelt wurden, recht nah beieinander liegen. Erneut ist die Bildung von Essigsäure-Dimeren in Cyclohexan hierfür verantwortlich. Das Dimer von Essigsäure besitzt selbst kein äußeres Dipolmoment, weshalb an der Grenzfläche zu Wasser zunächst die Reaktion zu Monomeren oder Oligomeren stattfinden muss, damit Essigsäure in Wasser gut löslich ist.

Die Werte aus der unteren Phase sind im Allgemeinen vertrauenswürdiger, da die Flügel des Rührers hier für eine gute Durchmischung sorgen und so die gemessenen Konzentrationen eher der mittleren Konzentration in der wässrigen Phase entsprechen. Für die Raman-Messung in der oberen Phase ist zu erwarten, dass andere Ergebnisse erhalten werden, wenn die Höhe der Sonde verändert wird. Insbesondere bei der Messung von Ethylacetat konnte aus der Messung in der Cyclohexan-Phase keine Konzentrationserhöhung mit der Zeit beobachtet werden, da hier der Antransport von Ethylacetat mit der Vermischung im gesamten Cyclohexan-Volumen überlagert. Für die Berechnung der Damköhlerzahl zweiter Ordnung in Kapitel 5.4 wird der  $k_L a$ -Wert des Ethylacetats  $0.002 \text{ s}^{-1}$  verwendet, da dieser Stofftransport der langsamste der beobachteten ist.

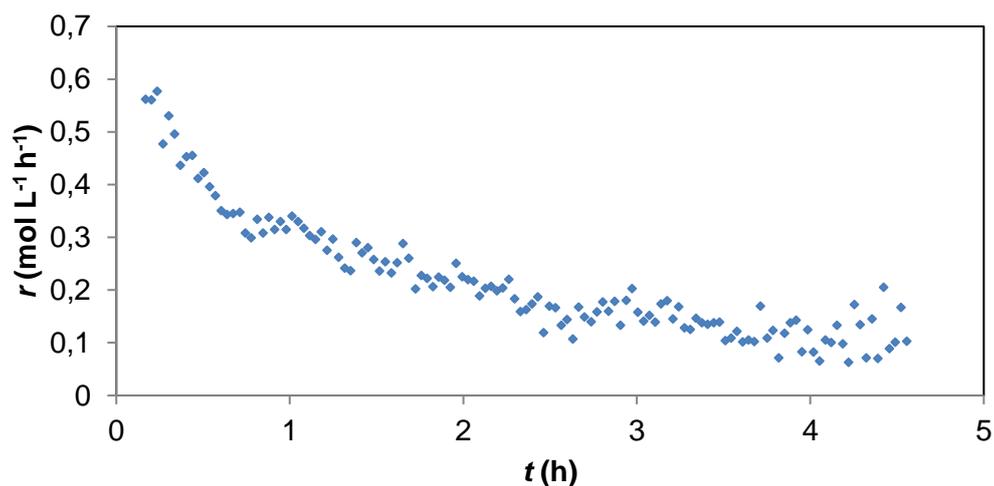
### 5.3 Ermittlung der Kinetik

Unter der Annahme, dass die Veresterung in Cyclohexan deutlich langsamer stattfindet als in wässriger Phase, wurden kinetische Experimente in wässriger Phase ohne den Einsatz von Cyclohexan durchgeführt. Um der Prozessidee von Essigsäure zu Ethanol zu entsprechen, wurde ein Überschuss von Essigsäure eingesetzt. Da der V4A-Stahl des Autoklaven in saurem Milieu nur begrenzt korrosionsbeständig ist, musste auf den Einsatz eines sauren Katalysators in konzentrierter Essigsäure verzichtet werden. Aus den zeitabhängigen Raman-Spektren wurden wiederum zeitabhängige Konzentrationsverläufe an Essigsäure, Ethylacetat und Ethanol erhalten. Da Wasser keine Raman-aktiven Schwingungen besitzt, kann es auch nicht quantifiziert werden. Im Vergleich zu den Messungen in Kapitel 5.1 und 5.2 ist die Mischung in den Kinetik-Untersuchungen deutlich komplexer, sodass die Fehler in der Kalibrierung deutlich größer ausfallen. Lediglich die Konzentrationsbestimmung von Ethylacetat (Abbildung 35) weist eine erfreulich niedrige Unsicherheit auf. Für die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit wird deshalb der Konzentrationsverlauf von Ethylacetat genutzt. Wie zu erwarten ist, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit ab (Abbildung 36). Für die weitergehende kinetische Modellierung ist zu beachten, dass die Veresterung eine Gleichgewichtsreaktion mit zwei Substraten und Produkten ist, die durch Säure katalysiert wird. Deshalb wird Gleichung (49) für die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit genutzt.

$$r = k_{\text{hin}}c_{\text{H}^+}c_{\text{EtOH}}c_{\text{AcOH}} - k_{\text{rück}}c_{\text{H}^+}c_{\text{EtOAc}}c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (49)$$



**Abbildung 35:** Konzentrationsprofil von Ethylacetat im Reaktionsverlauf. Die übrigen Konzentrationen (Ethanol, Essigsäure, Wasser) werden mit so großem Fehler bestimmt, dass sie nicht gezeigt werden.



**Abbildung 36:** Profil der Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung von Essigsäure und Ethanol. Bei einer knappen Stunde ist ein Knick zu erkennen, nach dem die Reaktionsgeschwindigkeit gedämpft wird.

Da nur die Konzentration von Ethylacetat mit guter Genauigkeit bestimmt werden kann (Kapitel 8.6.3), werden die zeitabhängigen Konzentrationen der anderen drei Komponenten Essigsäure, Ethanol und Wasser durch Verrechnung der Startkonzentration mit der zeitabhängigen Ethylacetatkonzentration abgeschätzt (Gleichungen (50), (51) und (52)). Die Protonenkonzentration aus der Protolyse von Essigsäure wird über das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz [32] berechnet (Gleichung (53)).

$$c_{\text{AcOH}} = c_{\text{AcOH},0} - c_{\text{EtOAc}} \quad (50)$$

$$c_{\text{EtOH}} = c_{\text{EtOH},0} - c_{\text{EtOAc}} \quad (51)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}_2\text{O},0} + c_{\text{EtOAc}} \quad (52)$$

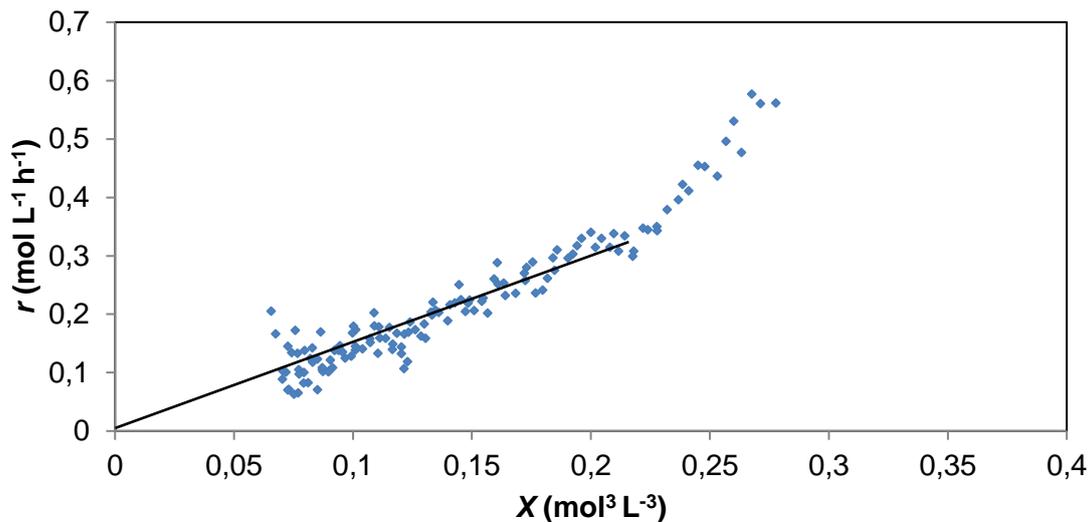
$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{AcOH}} \cdot \alpha$$

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{AcOH}} \left( -\frac{K_a}{2c_{\text{AcOH}}} + \left( \left( \frac{K_a^2}{4c_{\text{AcOH}}} \right)^2 + \left( \frac{K_a}{c_{\text{AcOH}}} \right)^{0.5} \right) \right) \quad (53)$$

Weiterhin bleibt das Problem bestehen, dass die Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können. Deshalb wird die in Kapitel 5.1 bereits verwendete Gleichgewichtskonstante von 3.5 für das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskoeffizienten eingesetzt, wodurch der proportionale Zusammenhang zwischen  $r$  und dem zusammengefassten  $X$  folgt (Gleichungen (54) und (55)). Die Steigung einer proportionalen Gerade durch den Ursprung entspricht dann dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{\text{hin}}$ .

$$X = c_{\text{AcOH}}^2 \cdot \alpha \cdot c_{\text{EtOH}} - \frac{1}{K_{\text{eq}}} c_{\text{AcOH}} \cdot \alpha \cdot c_{\text{EtOAc}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (54)$$

$$r = k_{\text{hin}} \cdot X \quad (55)$$



**Abbildung 37:** Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den  $X$ -Wert aus Gleichung (54). Der Reaktionsverlauf geht von oben rechts nach unten links. Aus der linearen Regression durch den Ursprung wird der Geschwindigkeitskoeffizient der Hin-Reaktion bestimmt. Zu Reaktionsbeginn ist die Reaktion offensichtlich „zu schnell“ für das Modell.

Aus der Auftragung von  $r$  gegen den  $X$ -Wert ist zu erkennen, dass zwei lineare Bereiche zu erkennen sind, die durch einen Knick voneinander getrennt sind (Abbildung 37). Zu Beginn der Reaktion (hoher  $X$ -Wert) ist die Reaktion anscheinend „zu schnell“, erst im weiteren Reaktionsverlauf lässt sich eine Gerade durch die Punkte einzeichnen, die durch den Ursprung verläuft. Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten, wie sie in Tabelle 7 dargestellt sind, wurden deshalb die Messwerte zu Beginn der Reaktion verworfen und nur die späteren Messwerte mit einbezogen.

**Tabelle 7:** Geschwindigkeitskoeffizienten der Veresterung von Essigsäure und Ethanol. Der angegebene Fehler entspricht dem Fehler der linearen Regression. Die Einwaagen der Versuche befinden sich im Anhang.

Versuch	$\vartheta$ in °C	$k_{hin}$ in $L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ h}^{-1}$
MKU-18	100	$2.31 \pm 0.88$
MKU-22	95	$1.58 \pm 0.84$
MKU-16	90	$1.48 \pm 0.88$
MKU-17	90	$1.05 \pm 0.80$
OHL-98	90	$1.53 \pm 0.73$
OHL-99	90	$1.98 \pm 0.73$
MKU-21	85	$1.11 \pm 0.51$
MKU-19	80	$0.78 \pm 0.50$
MKU-20	70	$0.68 \pm 0.47$

Nichtsdestotrotz ist es interessant zu überlegen, warum die Reaktion zu Beginn schneller ist als erwartet. Mit steigendem Umsatz steigt die Konzentration von Wasser an, während die Konzentrationen an Ethanol und Essigsäure sinken. Eine mögliche Erklärung für die hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn wäre deshalb, dass unter den Startbedingungen wieder Oligomere der Essigsäure ausgebildet werden, die im weiteren Verlauf der Reaktion aufgebrochen werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass zu Beginn die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Essigsäure und Ethanol noch denkbar ist, während im weiteren Reaktionsverlauf sowohl Ethanol als auch Essigsäure wohl bevorzugt Wasserstoffbrücken mit Wasser eingehen werden. Sofern Ethanol und Essigsäure direkte Wasserstoffbrücken miteinander eingehen, könnte dies zu einer schnelleren Reaktion führen, als wenn Wasser die Substrate vor der Reaktion solvatisiert.

## 5.4 Diskussion der Damköhlerzahl zweiter Ordnung

Die Damköhlerzahl zweiter Ordnung beschreibt das Verhältnis von Reaktionszeitkonstante zu Stofftransportzeitkonstante. Die Stofftransportzeitkonstante wird als der  $k_L a$ -Wert von Ethylacetat festgelegt, da dies der langsamste Stofftransport ist. Die Reaktionszeitkonstante entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit geteilt durch eine der beteiligten Konzentrationen, um eine inverse Zeiteinheit zu erhalten. Es stellt sich nun die Frage, welche der Konzentrationen für die Berechnung der Zeitkonstante verwendet werden bzw. durch welche der Konzentrationen geteilt wird. Um den Grenzfall einer besonders schnellen Reaktion zu betrachten, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion (der Hydrolyse) vernachlässigt. Anschließend bleiben die Protonen-, die Ethanol- und die Essigsäurekonzentration zur Auswahl übrig. Essigsäure besitzt davon die größte

Konzentration, die Protonen kommen in kleinster Konzentration vor. Am sinnvollsten erscheint es, durch die Essigsäurekonzentration zu teilen, da bei einer stöchiometrischen Reaktion die Essigsäure- und Ethanolkonzentration absolut um denselben Wert abnehmen, während die Konzentration von Essigsäure prozentual weniger einbüßt. In sehr grober Näherung kann man die Konzentration der Essigsäure konstant setzen, wodurch auch die Protonenkonzentration unabhängig vom Umsatz wird. Unter einem großen Überschuss an Essigsäure folgt die Veresterungsreaktion also einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung und ist nur abhängig von der Ethanolkonzentration. Die Damköhlerzahl zweiter Ordnung wird hier also nach Formel (56) berechnet.

$$Da_{II} = \frac{k_{hin} c_{H^+} c_{EtOH}}{k_L a} \quad (56)$$

Wie bereits beschrieben, wird als Stofftransportzeitkonstante der  $k_L a$ -Wert von Ethylacetat verwendet. Die Reaktionszeitkonstante wird für die Grenzfälle einer besonders hohen oder besonders niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit berechnet. Dazu wird eine hohe Ethanolkonzentration und Temperatur für eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit gewählt bzw. eine niedrige Ethanolkonzentration und niedrige Temperatur für den umgekehrten Fall (Tabelle 8). In beiden Fällen resultiert daraus eine  $Da_{II}$ , die deutlich kleiner als 1 ist. Die Reaktion verläuft also in beiden Fällen tendenziell kinetisch limitiert und der Massentransport über die Phasengrenze behindert den Umsatz kaum.

**Tabelle 8:** Werte zur Berechnung der angenommenen Grenzwerte der Hatta-Zahl in einem zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor für die Veresterung von Essigsäure und Ethanol.

Parameter	Obere Grenze	Untere Grenze
$c_{EtOH}$	4.0 mol L <sup>-1</sup>	2.0 mol L <sup>-1</sup>
$c_{H^+}$	0.013 mol L <sup>-1</sup>	0.013 mol L <sup>-1</sup>
$k_{hin}$	2.3 L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	0.7 L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
$k_L a$	0.002 s <sup>-1</sup>	0.002 s <sup>-1</sup>
$Da_{II}$	0.017	0.0025
$Ha$	0.13	0.050

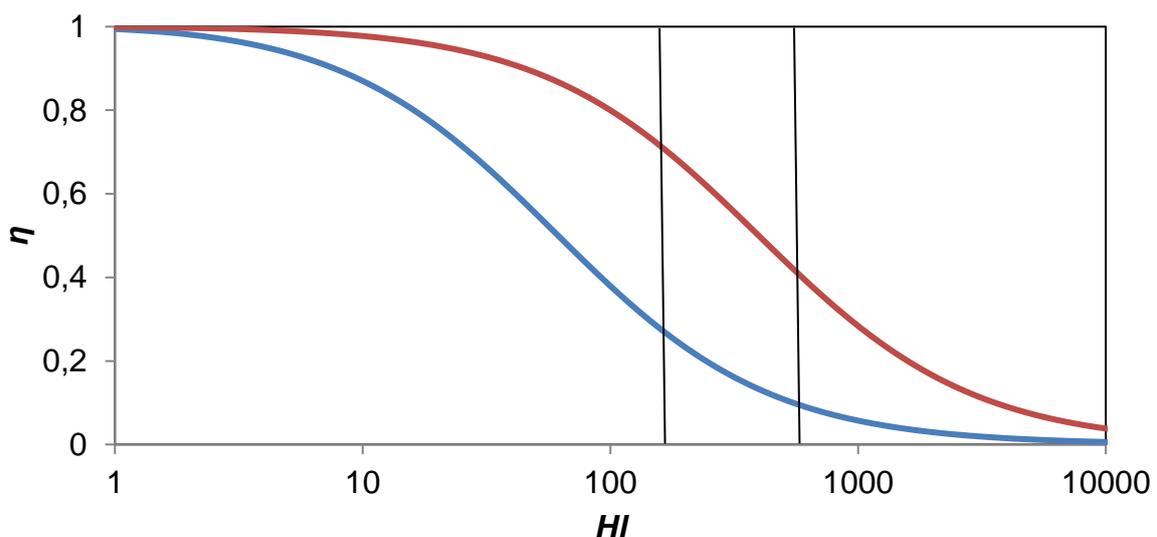
Mithilfe der  $Da_{II}$  lässt sich nun voraussagen, welcher Reaktortyp bzw. wie viel Mischungsenergie verwendet werden muss, damit die Volumina beider Phasen gut ausgenutzt werden und sich die Schritte

- Antransport von Ethanol aus der Cyclohexan-Phase,
- Reaktion in der wässrigen Phase und
- Abtransport von Ethylacetat in die Cyclohexan-Phase

nicht nur in der Nähe der Grenzfläche zwischen den Phasen abspielen. Hierzu wird  $DaII$  nun durch Ziehen der Quadratwurzel in die Hatta-Zahl umgerechnet (Gleichung (57)), um den Volumenausnutzungsgrad in Abhängigkeit des Hinterland-Verhältnisses nach Gleichung (58) zu bestimmen. Trägt man nun den Volumenausnutzungsgrad und das Hinterland-Verhältnis gegeneinander auf, erkennt man sowohl im Fall einer schnellen Reaktion als auch im Fall einer langsamen Reaktion einen monoton sinkenden Verlauf von 1 nach 0 (Abbildung 38). Ein Hinterland-Verhältnis von unter 10 entspricht einer sehr fein dispergierten Mischung, wie sie z. B. in einem Sprühturm realisierbar ist, während ein sehr großes Hinterland-Verhältnis um  $10^4$  z. B. in einer Blasensäule auftritt [38]. Der Reaktor der Wahl für ein flüssig/flüssig-Gemisch ist ein Rührkessel, der ein Hinterland-Verhältnis zwischen etwa 150 und 700 einstellen kann. In diesem Bereich liegt  $\eta$  zwischen 10% und 70%, je nachdem, ob eine schnelle Reaktion und ein großes Hinterland-Verhältnis oder eine langsame Reaktion und ein kleines Hinterland-Verhältnis vorliegen. Ein Rührkessel verwendet also ausreichend Rührleistung, um eine Massentransportlimitierung der Reaktion auszuschließen. Dies gilt jedoch nur für den Fall einer Veresterung ohne zusätzlichen Säurekatalysator, der die Reaktion durch eine erhöhte Protonenkonzentration noch einmal deutlich beschleunigen würde.

$$Ha = \sqrt{DaII} \quad (57)$$

$$\eta = \frac{1}{HaHl} \cdot \frac{(Hl - 1)Ha + \tanh(Ha)}{(Hl - 1)Ha \cdot \tanh(Ha) + 1} \quad (58)$$



**Abbildung 38:** Auftragung des Volumenausnutzungsgrades in Abhängigkeit des Hinterland-Verhältnisses und der Hatta-Zahl (0.05 oben, 0.13 unten). Das Hinterland-Verhältnis, das in einem Rührkessel erreicht werden kann, ist mit senkrechten Strichen markiert.

## 5.5 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde mithilfe eines festen Versuchsaufbaus – einem Fensterautoklaven mit zwei angeschlossenen Raman-Sonden in unterschiedlicher Höhe – die zweiphasige Veresterung von Essigsäure und Ethanol mit Cyclohexan als Extraktionsmittel untersucht. Durch die hohe zeitliche Auflösung der Messung konnten neben der Lage der Verteilungsgleichgewichte sowohl der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient als auch die Kinetik der Veresterung bestimmt werden. Durch den Einsatz der in-situ-Spektroskopie konnte der experimentelle Aufwand minimiert werden und dieselbe Methodik würde sich für andere zweiphasige flüssig/flüssig-Reaktionen durchaus lohnen. Die Substrate partitionieren bevorzugt in die wässrige Phase, während der Ester durch Cyclohexan effektiv extrahiert werden kann. Durch die räumliche Trennung der beiden Produkte wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben, allerdings existiert ein optimales Volumenverhältnis der Phasen bei einem Cyclohexan-Volumenanteil von 0.75, um die Gleichgewichtskonstante  $K_{ges}$ , die über beide Phasen gemittelt wurde, zu maximieren. Aus dem Vergleich von Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit konnte gezeigt werden, dass die Reaktion ohne zusätzlichen Säurekatalysator tendenziell kinetisch limitiert abläuft und die Vermischung der Phasen in einem Rührkessel ausreicht, um einen Volumenausnutzungsgrad größer als 10% zu erreichen.

Darüber hinaus konnten bei allen Experimenten Effekte beobachtet werden, die auf die lokale Lösungsumgebung der Essigsäure zurückzuführen sind. Bereits bei dem fehlgeschlagenen Versuch der Kalibration von IR-Spektroskopie zeigte sich, dass Essigsäure in verdünnter wässriger (protischer) Lösung als Monomer vorliegt, während bei hohen Konzentrationen Essigsäure-Oligomere oder –Dimere gebildet werden. Das Gleichgewicht zwischen Dimer, Oligomer und Monomer sorgt für einen temperaturabhängigen Verteilungskoeffizient zwischen Cyclohexan und Wasser sowie für eine deutliche Abweichung zwischen den beobachteten  $k_L a$ -Werten je nach Messstelle im Reaktor. Bei hohen Temperaturen werden die Dimere eher aufgespalten, wodurch Essigsäure hydrophiler wird. Der  $k_L a$ -Wert, der in Cyclohexan gemessen wird, ist deutlich kleiner als der Messwert in Wasser, da an der Grenzfläche die Dimere zu hydrophileren Oligomeren oder Monomeren umgelagert werden müssen, bevor ein Übertritt stattfindet. Nicht zuletzt wurde beobachtet, dass die Veresterung zu Beginn der Reaktion schneller abläuft als nach dem kinetischen Modell zu erwarten wäre. Es wird vermutet, dass dies auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Ethanol und Essigsäure bei niedrigen Wasserkonzentrationen zurückzuführen ist.

## 6 Das Guerbet-Reaktionsnetzwerk

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden im Rahmen von betreuten Forschungsarbeiten erarbeitet. Genauer basieren die Ergebnisse:

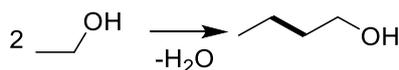
- von Kapitel 6.3 auf der Bachelorarbeit von Nils van Staalduinen [110],
- von Kapitel 6.4 und 6.8 auf dem Forschungspraktikum von Carsten Cormann [111],
- von Kapitel 6.5 und 6.6 auf der Bachelorarbeit von Jan Mühlhans [112] und
- von Kapitel 6.9 auf der Bachelorarbeit von Jan Wurm [113].

Während der Begutachtung der vorliegenden Arbeit wurde ein Manuskript basierend auf diesem Kapitel bei *Chemistry – Methods* eingereicht und zur Veröffentlichung akzeptiert (18.01.2021, Titel „*The Guerbet Reaction Network – a Ball-in-a-Maze-Game or: Why Ru-MACHO-BH is Poor in Coupling two Ethanol to n-Butanol*“).

Wie in Kapitel 5 bereits beschrieben wurde, ist die Synthese höherer Alkohole aus C<sub>1</sub>-Chemikalien schwierig umzusetzen und bedarf in homogen katalysierten Synthesen mehrerer Schritte. Wenn allerdings mit Ethanol bereits ein höherer Alkohol vorliegt, erlaubt die Guerbet-Reaktion eine direktere Synthese der längerkettigen Alkohole.

Die Guerbet-Reaktion bezeichnet formell die Kondensation zweier Alkohole unter Wasserabspaltung, bei der eine C-C-Bindungsknüpfung an der β-Position zur Hydroxylgruppe stattfindet (Schema 15). Benannt ist die Reaktion nach Marcel Guerbet, der 1899 die Kondensation von *n*-Pentanol mit sich selbst beobachtete, als er es zusammen mit Natrium zum Siedepunkt erhitzte [114]. Die Guerbet-Reaktion kann sowohl homogen als auch heterogen katalysiert stattfinden [115]. Da im Rahmen dieser Arbeit an einem homogen katalysierten Reaktionssystem gearbeitet wurde, beschränken sich die weiteren Ausführungen auf Guerbet-Reaktionen mit homogener Katalyse. Nun wird die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu

*n*-Butanol analysiert in dem Sinne, dass sie in ihre Bestandteile zerlegt wird. Im Folgenden ist mit „Butanol“ nur *n*-Butanol und keines der Isomere (2-Butanol, *iso*-Butanol, *tert*-Butanol) gemeint.

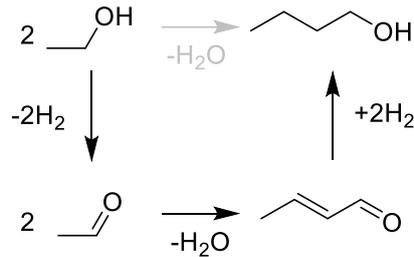


**Schema 15:** Bruttoreaktion der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Die neu gebildete C-C-Bindung ist hervorgehoben.

Die Guerbet-Reaktion verläuft über drei Teilschritte, wie sie in Schema 16 für zwei Äquivalente Ethanol gezeigt sind [116,117]. Zunächst werden beide Alkohole dehydriert, wobei zwei Äquivalente Acetaldehyd gebildet werden. Diese reagieren dann unter basischen

Bedingungen in einer Aldolkondensation miteinander, wobei ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyd, das

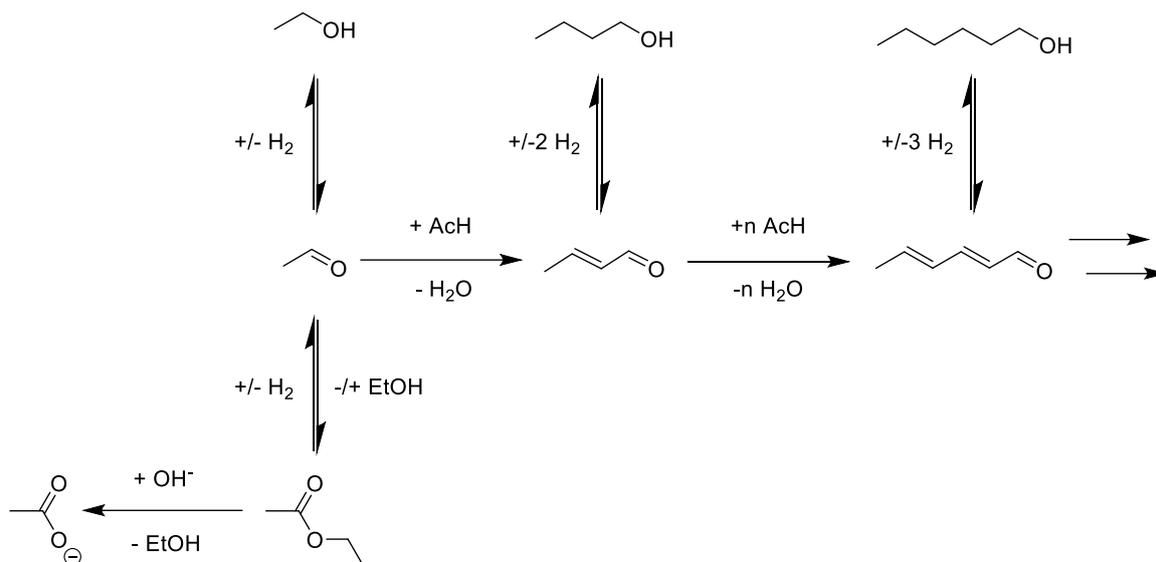
Crotonaldehyd gebildet wird. Dieser wird wieder hydriert und ein gesättigter Alkohol wird als Produkt erhalten. In Summe wird also nur Wasser abgespalten, da die Wasserstoffbilanz zwischen Hydrierung und Dehydrierung ausgeglichen ist. Die Guerbet-Reaktion ist damit auch ein Beispiel für *borrowing hydrogen*-Chemie [118], die keine externe Wasserstoffquelle benötigt.



**Schema 16:** Die drei Reaktionsschritte der homogen katalysierten Guerbet-Reaktion. Die senkrechten Reaktionsschritte sind Redox-katalysiert, während der waagerechte Schritt basenkatalysiert ist.

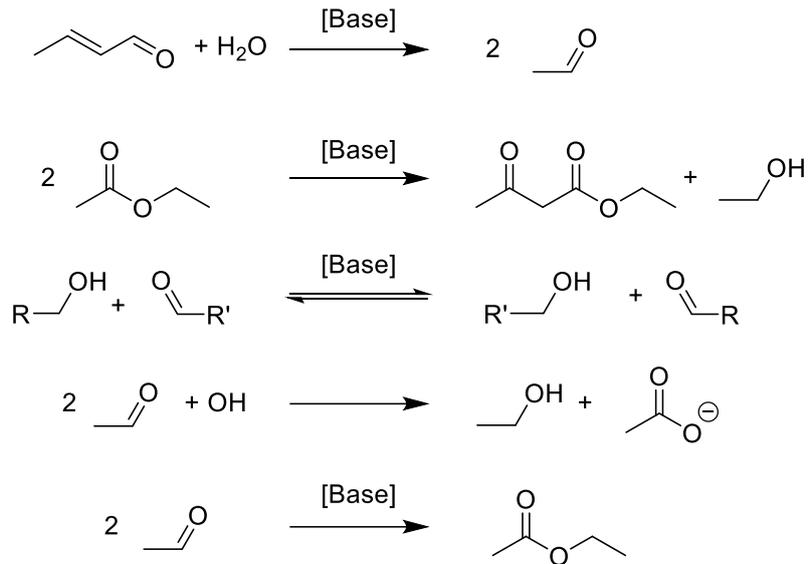
Da die Guerbet-Reaktion auf Katalysatoren mit Redox- und Basenfunktionalität angewiesen ist, sind einige Nebenreaktionen [116,119] denkbar, die sich in der Regel negativ auf die Ausbeute und Selektivität auswirken. Um eine gute Übersicht über die Reaktionsschritte zu behalten, werden Redoxschritte immer in senkrechte Richtung aufgetragen und basenkatalysierte Schritte in waagerechte Richtung. Dabei werden Schritte, die Wasserstoff verbrauchen, nach oben gezeichnet und Schritte, die Wasser verbrauchen, nach links.

Aldolkondensationen, die höhere Aggregate als das „Dimer“ Crotonaldehyd bilden, führen nach einer Hydrierung entweder zu Alkoholen mit 6, 8, 10 oder mehr Kohlenstoffatomen oder der Bildung von mehrfach ungesättigten Polymeren, die ausfallen und für eine Hydrierung nicht mehr zur Verfügung stehen. Letzteres führt zum Aufbau von Wasserstoffdruck im Reaktionssystem. Die Überoxidation von Acetaldehyd führt in Ethanol zum Ester Ethylacetat, in Wasser zu Essigsäure bzw. Acetat im basischen Milieu. Während die Oxidation zu Ethylacetat reversibel ist, ist die Bildung von Acetat nicht reversibel. Leider kann auch Ethylacetat in Kombination mit Wasser und Base zu Acetat verseifen. Wasser kann bei der Guerbet-Reaktion nicht ausgeschlossen werden, da es bei der Reaktion als Koppelprodukt gebildet wird. Die Bildung von Acetat verbraucht die Base, die für die Aldolkondensation benötigt wird.



**Schema 17:** Neben den drei erwünschten Reaktionsschritten sind die Überoxidation zu Ethylacetat und die anschließende Verseifung sowie die Aldolkondensation zu C<sub>6+</sub>-Spezies unerwünschte Nebenreaktionen. Die senkrechten Reaktionsschritte sind Redox-katalysiert, während die waagerechten Schritte basenkatalysiert sind bzw. Base verbrauchen.

Weitere Nebenreaktionen sind die Retro-Aldolkondensation [120], die Claisen-Kondensation zwischen Estern [119] sowie Redoxreaktionen, die ohne Redoxkatalysator stattfinden (Schema 18). Wie in Kapitel 6.7 und 6.9 gezeigt wird, sollten diese unter den in dieser Arbeit gewählten Reaktionsbedingungen eine untergeordnete Rolle spielen. Die Retro-Aldolkondensation von Crotonaldehyd ist deutlich langsamer als die Aldolkondensation und durch die recht geringe Wasserkonzentration weiter unterdrückt. Die Claisen-Kondensation verläuft deutlich langsamer als die Aldolkondensation, da Ethylacetat weniger acide ist als Acetaldehyd [121], was die Bildung eines Enolats behindert. Die weiteren Redoxreaktionen ohne Katalysator sollten wiederum deutlich langsamer verlaufen als katalysierte Redoxreaktionen. Gemeint sind mit Redoxreaktionen die Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer-Reaktion [122] zwischen Alkoholen und Aldehyden sowie Disproportionierungen von Acetaldehyd unter basischen Bedingungen, bei denen Ethanol und Acetat (Cannizzaro [122]) oder Ethylacetat (Tischtschenko [123]) gebildet werden.



**Schema 18:** Reaktionen des Guerbet-Reaktionsnetzwerks, von denen angenommen wird, dass sie eine untergeordnete Rolle spielen. V. o. n. u.: Retro-Aldolreaktion, Claisen-Kondensation, Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer-Reaktion, Cannizzarro-Reaktion, Tischtschenko-Reaktion.

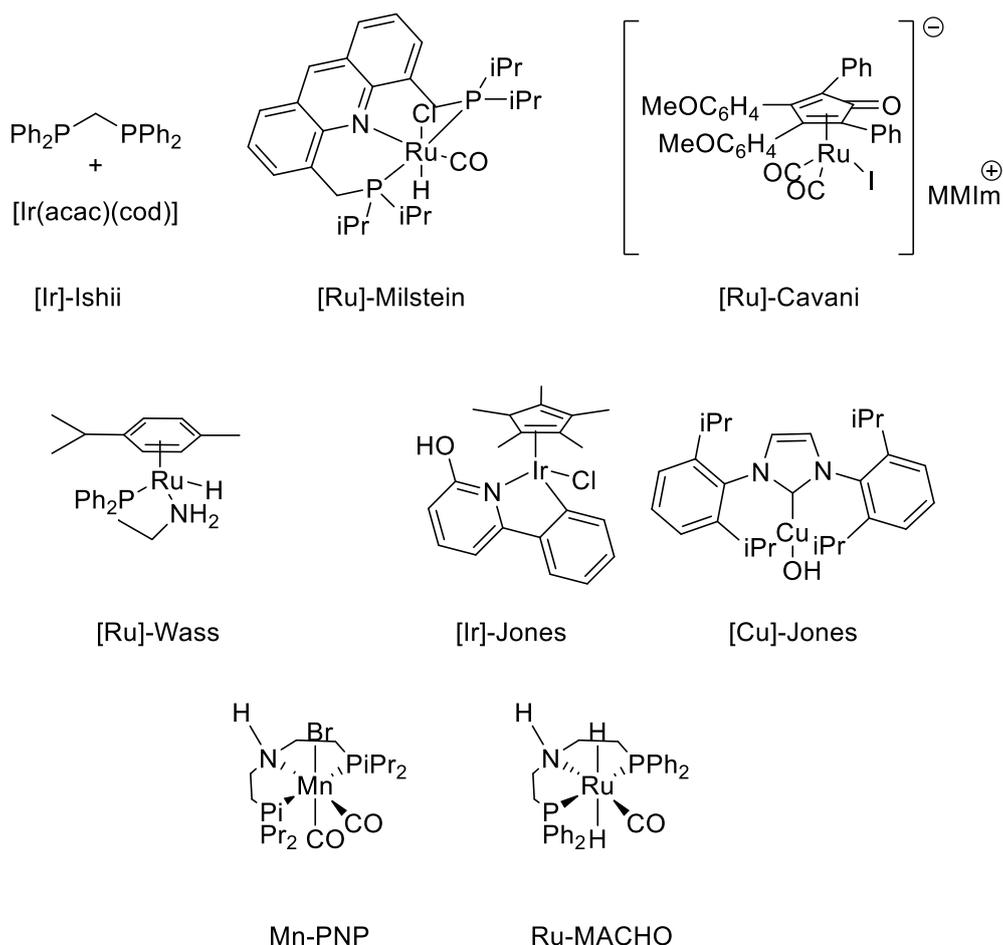
Für die weitere Betrachtung in dieser Arbeit wird die Hydrierung der höheren Aggregate zu  $\text{C}_{6+}$ -Alkoholen vernachlässigt, um das Reaktionsnetzwerk zu vereinfachen. Da das Zielmolekül der Guerbet-Reaktion von Ethanol  $n$ -Butanol ist, würde die Bildung von  $\text{C}_{6+}$ -Alkoholen ebenso eine Verringerung der Selektivität bedeuten wie die Bildung eines Polymers. Dafür wird die Hydrierung des Crotonaldehyds zu Butanol genauer betrachtet. Da Crotonaldehyd zum einen eine C-C-Doppelbindung, zum anderen eine C-O-Doppelbindung aufweist, kann es zunächst zu But-2-en-1-ol (Crotylalkohol) oder Butanal hydriert werden, wonach eine weitere Hydrierung zu  $n$ -Butanol führt. Dies komplettiert das Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion, wie es in dieser Arbeit verwendet wird.



ausgeschlossen werden können. Mit dem [Ru]-Cavani-Katalysator, der von Cavani et al. [119] publiziert wurde, ist es sogar möglich, die Guerbet-Reaktion in wasserhaltigem Ethanol zu hohen Umsätzen und Selektivitäten zu führen. Erfreulich an dieser Arbeit ist auch die Transparenz, da über einen *carbon loss* der Anteil an Ethanol ermittelt wurde, der zu unerwünschten Nebenprodukten umgesetzt wurde. Hierzu musste der Reaktionsmischung vor der Gaschromatographie-Analyse (GC) Tetrahydrofuran als interner Standard zugegeben werden, da sowohl Acetat-Salze als auch Polymere die Chromatographie-Säule nicht passieren und so nicht analysiert werden können. Auch in der Arbeit von Jones et al. [126] wird auf ähnliche Weise ein Anteil an *missing EtOH* bestimmt. In den übrigen Arbeiten wurden GC-Analysen ohne internen Standard verwendet, sodass die in Tabelle 9 angegebenen Umsätze zu niedrig angesetzt werden bzw. die Ausbeuten und Selektivitäten überschätzt werden.

**Tabelle 9:** Übersicht über publizierte Ergebnisse der homogen katalysierten Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol. Aus den publizierten Versuchseinträgen wurden diejenigen ausgewählt, die die höchste Butanol-Ausbeute zeigen.

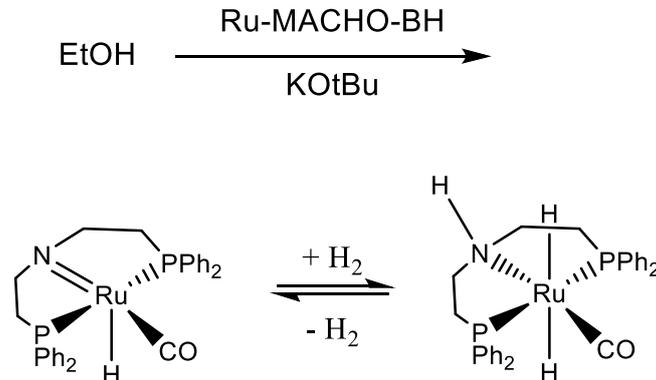
Katalysator, Base/Quelle	$X_{\text{EtOH}}$	$Y_{\text{BuOH}}$	$S_{\text{BuOH}}$	Besonderheit
[Ir]-Ishii, NaOEt/[124]	41%	21%	51%	1,7-Octadien als H <sub>2</sub> -Akzeptor zugesetzt
[Ru]-Milstein, NaOEt/[127]	62.4%	35.9%	68.1%	
[Ru]-Cavani, NaOH/[119]	50%	25%	50%	5% Wasser in Ethanol, korrekte Umsatz-Bestimmung
[Ru]-Wass, NaOEt/[128]	25.1%	21.9%	91.1%	Auch behandelt in [129,130]
[Ir]+[Cu]-Jones/[125]	32%	28%	>99%	Sterisch anspruchsvolle Base führt zu hoher Selektivität
Mn-PNP, NaOEt/Jones [126]	70%	31%	43%	Korrekte Umsatz-Bestimmung
Mn-PNP, NaOEt/Fu [131]	28.6%	22.7%	87%	
Ru-MACHO, NaOEt/[128]	13.3%	1.6%	12.4%	



**Abbildung 39:** Metallkomplexe, die als Katalysatoren in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol eingesetzt werden mit der Bezeichnung, wie sie in Tabelle 9 verwendet wird [119,124–131].

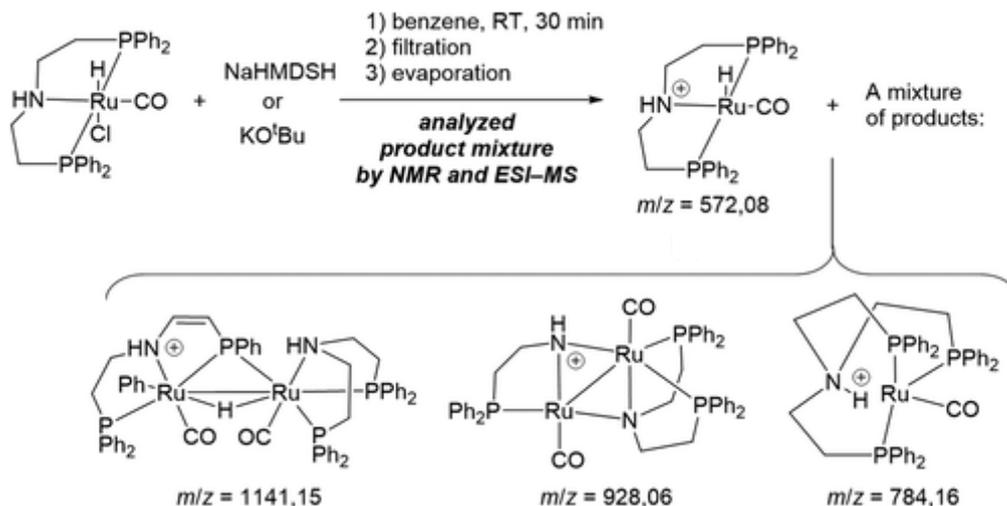
Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dem Redox-Katalysator Ru-MACHO als Ru-MACHO-BH-Precursor gearbeitet. Dieser Katalysator wurde 2011 von Takasago [132] entwickelt und für die Hydrierung von Estern zu Alkoholen kommerzialisiert. Im reduzierten Zustand lagert sich ein Wasserstoffatom am Ru-Zentrum und eines am Stickstoffatom des Liganden an, weshalb Bis[2-(diphenylphosphinomethyl)ethyl]amin hier als sog. non-innocent Ligand fungiert [133]. Leider haben Wass et al. [130] gezeigt, dass der Ru-MACHO-Katalysator nur zu geringen Butanol-Ausbeuten in der Guerbet-Reaktion führt (2% Ausbeute bei 12% Selektivität). Dennoch birgt die Nutzung des Ru-MACHO-Katalysators zwei praktische Vorteile: der Katalysator ist käuflich zu erwerben und so entfällt eine aufwändige Synthese und der Katalysator wurde bereits in einigen wissenschaftlichen Arbeiten [132,134–137] verwendet, wodurch Experimente und computerchemische Rechnungen dieses Katalysators mit den relevanten  $\text{C}_2$  und  $\text{C}_4$ -Chemikalien bekannt sind. Dies erlaubt eine Einordnung der hier erarbeiteten Ergebnisse und ermöglicht die mikrokinetische Simulation in Kapitel 6.9 unter Berücksichtigung vieler Einzelschritte. Als Base wird standardmäßig Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt, da *tert*-Butanol nicht zum Keton dehydriert werden kann und so keine

Nebenreaktionen aufgrund der Base zu erwarten sind. Von der Verwendung von Ethanolat-Basen wird abgesehen, da sich diese an Luft schnell gelb verfärben und so verunreinigen.



**Schema 20:** Katalytisches System für die Guerbet-Reaktion von Ethanol in dieser Arbeit und Ru-MACHO in oxidierter und reduzierter Form.

Schaub et al. [138] haben gezeigt, dass der Ru-MACHO-Katalysator unter basischen Bedingungen nicht stabil ist, sondern sich in eine Vielzahl von Ruthenium-Komplexen mit mehrzähligen P/N-Liganden umlagert. Der Ligand Bis[2-(diphenylphosphinomethyl)ethyl]amin alkyliert sich unter basischen Bedingungen selbst, sodass Komplexe mit zweizähligen PN-Liganden, dreizähligen PNP-Liganden und dreizähligen PPP-Homoscorpionatliganden in Lösung beobachtet werden können. Nichtsdestotrotz bleiben die Ruthenium-Komplexe in Redoxreaktionen aktiv, weswegen zur Ermittlung kinetischer Parameter vereinfachend angenommen wird, dass die genaue Struktur der Komplexe unerheblich ist und nur die Konzentration an Ruthenium entscheidend ist.

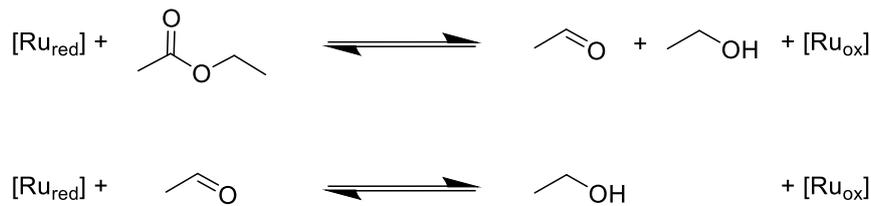


**Schema 21:** Zerfallsprodukte von Ru-MACHO unter basischen Bedingungen, wie sie über NMR und ESI-MS nachgewiesen wurden [138]. Das Schema aus Quelle [138] wurde mit Erlaubnis der American Chemical Society verwendet (Copyright 2018).

## 6.2 Unterteilung des Reaktionsnetzwerks in Subsysteme

Die Kinetik der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol hängt neben der Wahl von Base und Redox-Katalysator von der Temperatur, dem Wasserstoffdruck, den eingesetzten Konzentrationen der Katalysatoren, den aktuellen Konzentrationen der beteiligten Spezies und, wie im Folgenden gezeigt wird, auch den Konzentrationen an Wasser und Salz ab. Durch die Vielzahl an Einflussgrößen wären Experimente, bei denen alle Reaktionsschritte ineinander greifen, nur schwer zu interpretieren. Deshalb wird das Netzwerk in Subsysteme unterteilt, die durch gezieltes Weglassen von Base oder Redox-Katalysator unabhängig voneinander betrachtet werden können (Schema 22). Die ermittelten kinetischen Parameter der Subsysteme werden anschließend in Kapitel 6.8 zusammengefasst und nach Ergänzung durch computerchemisch ermittelte Aktivierungsparameter aus der Literatur in Kapitel 6.9 zur Simulation des Reaktionsnetzwerks genutzt. Wird nur der Redox-Katalysator eingesetzt und mit einer geringen Menge an Base aktiviert, lassen sich die Redox-Schritte isoliert untersuchen. In Kapitel 6.3 wird so die Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol in Abhängigkeit von Wasserstoffdruck und Temperatur untersucht. In Kapitel 6.4 wird das Redoxsystem der C<sub>4</sub>-Substanzen betrachtet. Hierzu wird Crotylalkohol als Modellsubstrat für die Transferhydrierung mit Ethanol eingesetzt. Von dem Einsatz des Crotonaldehyds wird abgesehen, da dieser äußerst giftig [139] ist und bei der Demontage der Sonden aus dem Autoklaven ein Hautkontakt nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Wird die Base ohne den Redox-Katalysator eingesetzt, können sowohl die Verseifung von Ethylacetat (Kapitel 6.5) als auch die Aldolkondensation von Acetaldehyd (Kapitel 6.6) isoliert betrachtet werden. Da diese Reaktionen bekanntermaßen schon bei Raumtemperatur stattfinden, werden bei diesen Untersuchungen Temperaturen bis 60 °C durchgeführt, um ausreichend Messpunkte für die kinetische Modellierung zu erhalten. Über die Aktivierungsparameter werden anschließend die Geschwindigkeitskoeffizienten bei Reaktionstemperatur extrapoliert.





**Schema 24:** Reaktionen der Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol mit den oxidierten und reduzierten Katalysatorspezies als stöchiometrische Reaktionspartner.

Die Konzentration des Ruthenium-haltigen Katalysators beträgt in den Versuchen üblicherweise die Größenordnung von  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , was die Quantifizierung des Katalysators über in-situ-IR-Spektroskopie nahezu [140] unmöglich macht. Eine gezielte Messung von reduzierter und oxidiertes Spezies unter Reaktionsbedingungen ist deshalb utopisch. Für die kinetische Modellierung in diesem Kapitel wird deshalb gemäß Schema 23 angenommen, dass die oxidierte und reduzierte Katalysatorspezies unabhängig vom Wasserstoffdruck in einem festen Verhältnis vorliegen und die Kinetik dieser Reaktionen neben der eingewogenen Katalysatorkonzentration direkt vom Wasserstoffdruck über der Lösung abhängt. Für Hydrierungen wird ein proportionaler Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Wasserstoffdruck angenommen (Reaktionsordnung +1), für Dehydrierungen ein inverser Zusammenhang (Reaktionsordnung -1). Darüber hinaus wird angenommen, dass die Reaktionen hin zum Acetaldehyd geschwindigkeitsbestimmend sind, während die Reaktionen mit Acetaldehyd als Substrat sehr schnell ablaufen. Dies führt zu einem vereinfachten Geschwindigkeitsgesetz, wie es in Gleichung (59) formuliert ist. Mithilfe der Massenbilanz von Ethylacetat und Ethanol (Gleichung (60)) lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit so umformen, sodass sie bei konstantem Wasserstoffdruck nur linear von der Ethylacetatkonzentration abhängt (Gleichung (61)).

$$r = k_1 \cdot c_{\text{Ru}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{EtOAc}} - k_2 \cdot \frac{c_{\text{Ru}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot c_{\text{EtOH}} \quad (59)$$

$$c_{\text{sum}} = c_{\text{EtOAc}} + \frac{1}{2} c_{\text{EtOH}} \quad (60)$$

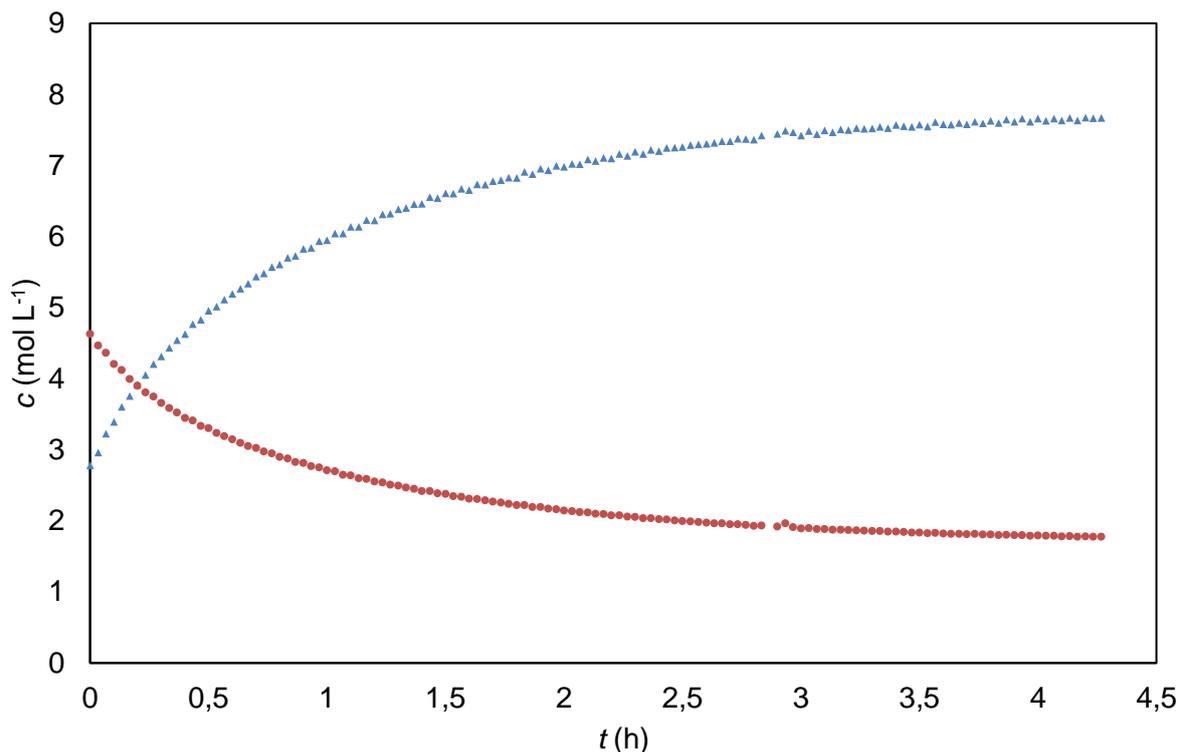
$$r = k_1 \cdot \left( p_{\text{H}_2} + \frac{2}{K_{\text{eq}} \cdot p_{\text{H}_2}} \right) \cdot c_{\text{Ru}} \cdot c_{\text{EtOAc}} - 2k_2 \cdot \frac{c_{\text{Ru}}}{p_{\text{H}_2}} \cdot c_{\text{sum}} \quad (61)$$

Die Modellierung nach Schema 24 wird in der MatLab-Simulation in Kapitel 6.9 durchgeführt. Dennoch ist die kinetische Modellierung dieses Kapitels nach Schema 23 sinnvoll, da dank der geringen Anzahl an benötigten Variablen klare Trends erkennbar sind, wie die Redoxreaktion zwischen Ethanol und Ethylacetat von Wasserstoffdruck und Temperatur abhängt.

Die Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol wurde unter isobaren Bedingungen, d. h. mit offener Leitung zum Druckminderer einer Wasserstoffflasche durchgeführt, um den Wasserstoffdruck

während der Reaktion möglichst konstant zu halten und die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck aus einer Reihe von Versuchen zu ermitteln. Um den Wasserstoffdruck möglichst genau einzustellen, wurden alle Substanzen zunächst unter Wasserstoffgegenstrom zugeführt und der Autoklav verschlossen, auch gegenüber der Wasserstoffflasche. Da beim Aufheizen der Druck abgenommen hat, wurde davon ausgegangen, dass die Wasserstoffatmosphäre innerhalb des Autoklaven quantitativ aufgebraucht wurde und beim Erreichen der Reaktionstemperatur nur der Dampfdruck von Ethylacetat und Ethanol die Gasphase ausgefüllt hat (ca. 5 bar bei 120 °C). Vor dem Öffnen des Ventils zur Gasflasche wurde am Druckminderer der abgelesene Dampfdruck plus den gewünschten Wasserstoffdruck eingestellt. Nichtsdestotrotz ist der Wasserstoffdruck in der Größenordnung von 1 bar fehlerbehaftet, da zum einen der Dampfdruck der Lösung während der Reaktion nicht konstant ist und zum anderen das verwendete Manometer mit einem Messbereich bis 400 bar nicht für die feine Messung von 0.1 bar-Schritten ausgelegt ist. Der Fehler auf den Wasserstoffdruck wirkt sich umso stärker aus, je geringer der angelegte Wasserstoffdruck gewählt wird.

Zusätzlich wurde bei einem festgelegten Wasserstoffdruck die Temperatur variiert, um die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtslage zu ermitteln. In Abbildung 40 ist ein beispielhafter Konzentrations-Zeit-Verlauf einer Hydrierung dargestellt. Wie zu erkennen ist, pendelt sich bei 120 °C Reaktionstemperatur die Gleichgewichtslage binnen Stunden ein, wodurch die Gleichgewichtskonzentrationen ermittelt werden können (siehe Tabelle 10). Bei einem Wasserstoffdruck von 10 bar und darunter bleibt ein signifikanter Restanteil an Ethylacetat bestehen. Bei höheren Temperaturen und gleichem  $p$  erhöht sich der Restanteil an Ethylacetat. Umgekehrt bedeutet dies, dass bei Temperaturen unter 120 °C bzw. einem Wasserstoffdruck über 10 bar bei diesen Temperaturen die Dehydrierung von Ethanol unterdrückt ist. Die Guerbet-Reaktion ausgehend von Ethanol kann also nur bei höheren Temperaturen bzw. niedrigeren Wasserstoffdrücken durchgeführt werden, da Ethanol ansonsten nicht umgesetzt wird.

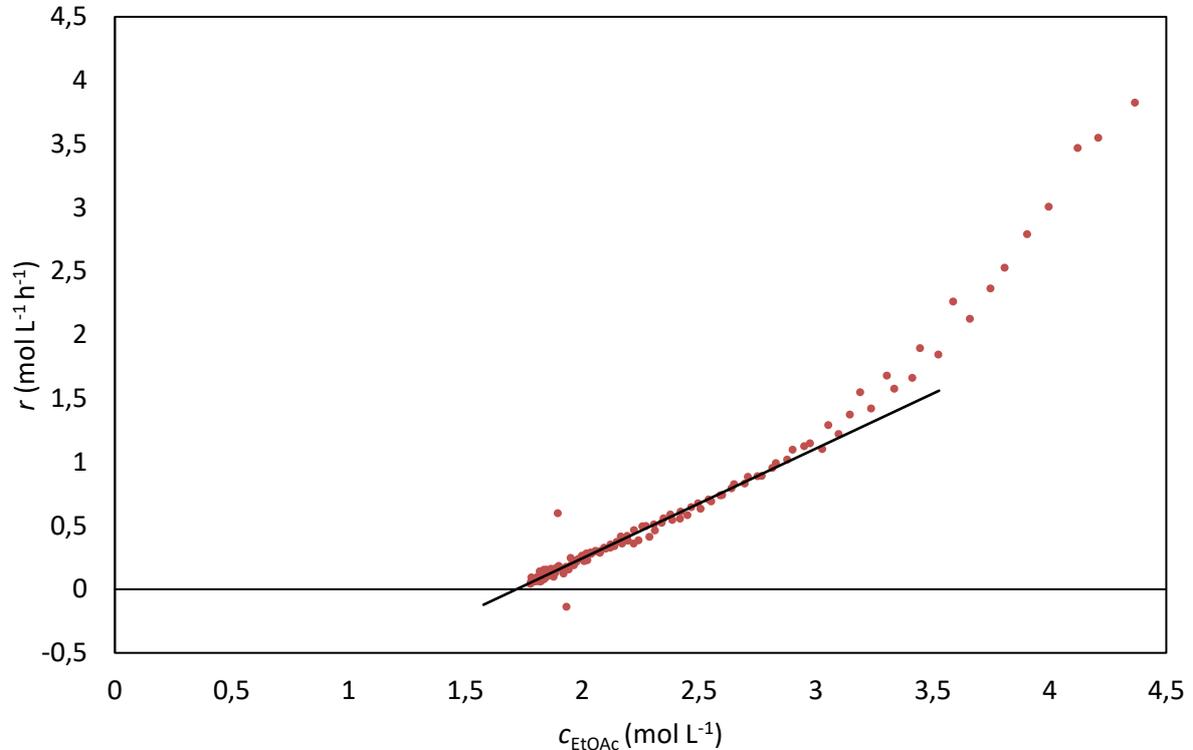


**Abbildung 40:** Konzentrationsprofil der Hydrierung von Ethylacetat bei 120 °C und 6 bar aufgepresstem Wasserstoff (Ethanol blau/steigend, Ethylacetat rot/sinkend). Unter diesen Bedingungen bleibt ein deutlicher Restanteil an Ethylacetat übrig.

Durch die numerische Ableitung der Ethylacetat-Konzentration nach der Zeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten (Abbildung 41). Wird diese gegen die Ethylacetatkonzentration aufgetragen, lässt sich eine lineare Funktion an die Werte annähern. Dies deckt sich mit dem oben angenommenen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Ethylacetatkonzentration. Die Krümmung bei hohen Ethylacetatkonzentrationen lässt sich darauf zurückführen, dass durch die starke Änderung der Zusammensetzung der Flüssigphase hier die Änderung des Dampfdrucks am drastischsten ist und sich so der Wasserstoffdruck ändert. Die Steigung der linearen Funktion ist der apparente Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient, in dem der Geschwindigkeitskoeffizient mit dem Wasserstoffdruck, der Gleichgewichtskonstante und der Katalysatorkonzentration verrechnet ist. Unter der Annahme, dass der Quotient  $\frac{2}{K_{eq} \cdot p_{H_2}}$  klein gegenüber dem Wasserstoffdruck ist, vereinfacht sich der Zusammenhang zwischen  $k_1$  und  $k_{app}$  zu Gleichung (62). Die ermittelten Werte für  $k_{app}$  und  $k_1$  finden sich in Tabelle 10. Für die Versuche bei 130 °C und 140 °C konnte leider kein Geschwindigkeitskoeffizient ermittelt werden, da die Startkonzentrationen an Ethanol und Ethylacetat sich zu nah an der Gleichgewichtslage befanden.

$$k_1 = \frac{k_{app}}{p_{H_2} \cdot c_{Ru}} \quad (62)$$

$$K_{eq} = \frac{c_{EtOH}^2}{c_{EtOAc} \cdot p_{H_2}^2} \quad (63)$$



**Abbildung 41:** Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Ethylacetat-Konzentration. Die lineare Regression greift erst ab einem fortgeschrittenen Zeitpunkt der Reaktion, da der Dampfdruck der Reaktionsmischung sich bei einer großen Reaktionsgeschwindigkeit ändert und so der Wasserstoffdruck driftet. Das ändert sich, wenn die Änderung des Dampfdrucks deutlich kleiner als der absolute angelegte Wasserstoffdruck ist. Der Schnittpunkt der Regression mit der Abszisse liegt bei der Gleichgewichtskonzentration.

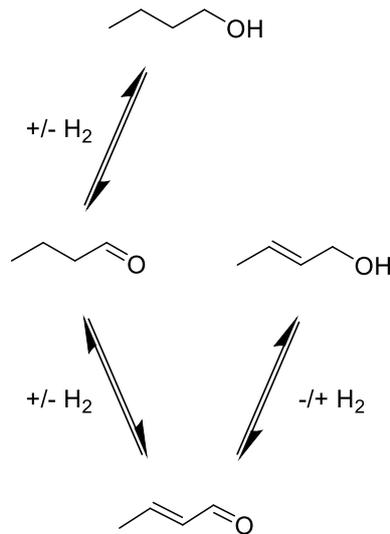
**Tabelle 10:** Zusammenfassung der ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten der Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol. Bei den letzten beiden Versuchen konnte kein Geschwindigkeitskoeffizient ermittelt werden, da die Startkonzentrationen zu nah an den Gleichgewichtskonzentrationen lagen.

Versuch	$\theta$ in °C	$p_{H_2}$ in bar	$k_1$ in $L \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$K$ in $\text{mol L}^{-1} \text{ bar}^2$
NVS-08	120	20	$70 \pm 6$	$3.1 \pm 0.8$
NVS-15	120	15	$90 \pm 6$	$4.5 \pm 0.9$
NVS-16	120	10	$94 \pm 6$	$6.1 \pm 0.8$
NVS-17	120	5	$68 \pm 5$	$1.67 \pm 0.14$
NVS-18	120	6	$57 \pm 3$	$0.90 \pm 0.07$
NVS-19	140	10	-	$0.0117 \pm 0.0008$
NVS-20	130	10	-	$0.0200 \pm 0.0012$

Die ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  liegen reproduzierbar zwischen 50 und 100 L mol<sup>-1</sup> bar<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> und die Auftragung von  $r$  gegen die Ethylacetatkonzentration lässt sich durch eine lineare Regression beschreiben. Dies lässt darauf schließen, dass das in diesem Kapitel angewandte kinetische Modell die Hydrierung von Ethylacetat hinreichend beschreibt und vor allem die angenommenen Reaktionsordnungen plausibel sind. Aus dem Quotient von Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeitskoeffizient bzw. dem Quotient aus Produkten und Substraten lässt sich nun die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beschreiben (Gleichung (63)). Setzt man nun den angelegten Wasserstoffdruck und die Gleichgewichtskonzentrationen von Ethanol und Ethylacetat ein, erhält man die Gleichgewichtskonstante. Mit steigender Temperatur ist eine Abnahme der Gleichgewichtskonstanten erkennbar, d. h., bei hohen Temperaturen wird tendenziell Wasserstoff freigesetzt. Das deckt sich mit der Beobachtung, dass bei höheren Temperaturen eine höhere Gleichgewichtskonzentration an Ethylacetat gemessen wurde. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten für 120 °C liegen zwischen 0.9 und 6.1 mol L<sup>-1</sup> bar<sup>2</sup>. Die breite Streuung lässt sich damit erklären, dass der eingestellte Wasserstoffdruck zu Beginn der Reaktion durch die Veränderung des Dampfdrucks während der Reaktion verfälscht wird. Nichtsdestotrotz helfen die hier ermittelten Trends, die Ergebnisse der Simulation in Kapitel 6.9 zu bewerten.

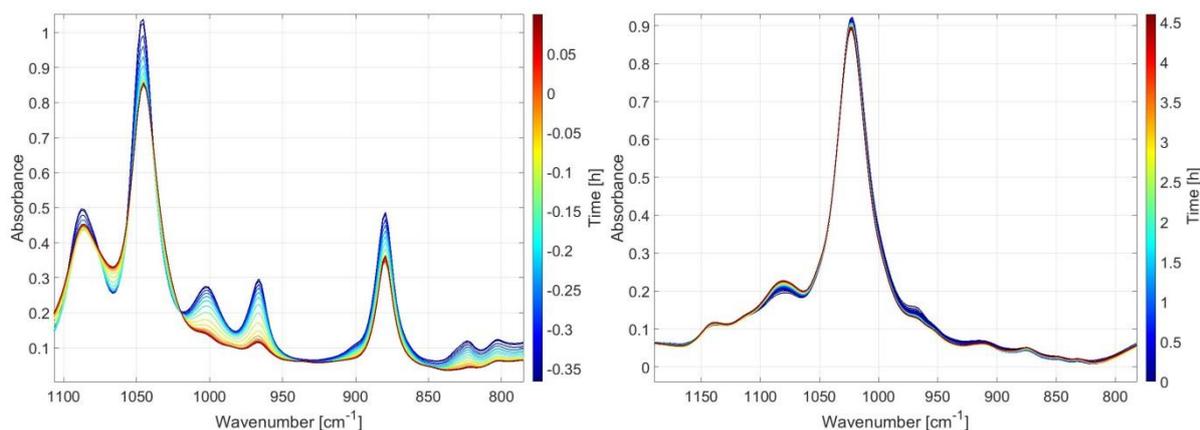
### 6.4 Das Redoxsystem der C<sub>4</sub>-Substanzen

Nach der Aldolkondensation muss der Crotonaldehyd mit zwei Äquivalenten Wasserstoff hydriert werden, um das gewünschte Produkt *n*-Butanol zu erhalten. Dabei kann entweder zuerst der Aldehyd hydriert werden und es wird Crotylalkohol erhalten, oder es wird zuerst die C-C-Doppelbindung hydriert und Butanal ist das Zwischenprodukt. De Vries et al. [134] haben die Transferhydrierung von Crotonaldehyd mit Ethanol bzw. *iso*-Propanol mit dem in dieser Arbeit verwendeten Ru-MACHO-BH-Katalysator untersucht. Ethanol bzw. *iso*-Propanol wurden hier als Wasserstoffquelle eingesetzt und in Ethylacetat bzw. Aceton umgesetzt. Dabei haben sie festgestellt, dass bei Siedetemperatur unter Rückfluss zunächst binnen weniger Minuten Crotylalkohol selektiv hergestellt wird, der anschließend langsam zu Butanol umgesetzt wird. Die Hydrierung des Aldehyds ist also gegenüber der Hydrierung der C-C-Doppelbindung bevorzugt. Die langsame Hydrierung des Crotylalkohols konnte in derselben Arbeit mithilfe von quantenchemischen DFT-Rechnungen begründet werden. Die Aktivierungsbarriere für die direkte Hydrierung des Crotylalkohols zu *n*-Butanol  $\Delta G^{++}$  liegt mit 31.4 kcal mol<sup>-1</sup> so hoch, dass diese Reaktion vernachlässigbar langsam wird. Es ist daher wahrscheinlicher, dass Crotylalkohol wieder zu Crotonaldehyd dehydriert wird und über Butanal zu Butanol umgesetzt wird, als dass eine direkte Hydrierung stattfindet. Das Reaktionsschema der Transferhydrierung lässt sich also am ehesten so wiedergeben, wie es in Schema 25 dargestellt ist.



**Schema 25:** Redox-Subsystem der C<sub>4</sub>-Substanzen. Die Aktivierungsbarriere der Hydrierung von Crotylalkohol mit Ru-MACHO ist so groß, dass diese Reaktion praktisch nicht stattfindet.

Da Crotonaldehyd äußerst giftig ist, wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen auf dessen Einsatz verzichtet. Stattdessen wurde Crotylalkohol (als E/Z-Mischung) als Substrat für die Transferhydrierung eingesetzt. Da sich dieses als erstes Zwischenprodukt in der Transferhydrierung ansammelt und für die Produktion von *n*-Butanol auch die anderen beiden C<sub>4</sub>-Spezies durchlaufen werden müssen, erscheint Crotylalkohol als gute Wahl. Die Transferhydrierung wurde bei 60 °C, 80 °C und 100 °C zum einen mit dem in der Guerbet-Reaktion verwendeten Ethanol und zum anderen mit Methanol als Wasserstoffquelle getestet. Durch die Verwendung von Methanol sollte ausgeschlossen werden, dass verbrauchter Crotylalkohol durch Aldolkondensation mit Acetaldehyd zu längerkettigen Spezies reagiert und die Produktion des *n*-Butanols im IR-Spektrum besser sichtbar gemacht werden. Leider besitzt *n*-Butanol nämlich ein recht schwaches IR-Absorptionsspektrum und in Mischungen mit Ethanol und Crotylalkohol keine isolierte Absorptionsbande, was die Quantifizierung von *n*-Butanol erschwert. Wie in der Abbildung 42 links zu erkennen ist, läuft die Transferhydrierung von Crotylalkohol mit Ethanol bereits bei recht moderaten 80 °C sehr schnell ab. Die Reaktion beginnt bereits in der Aufheizphase und ist nach Erreichen der Reaktionstemperatur nach etwa 15 min vollständig abgeschlossen. Auch in Methanol läuft die Transferhydrierung zu *n*-Butanol ab, jedoch findet diese etwas langsamer statt (Abbildung 42 rechts). Durch die schnelle Reaktion in Ethanol sind zu wenige Messpunkte vorhanden, als dass hieraus belastbare kinetische Parameter extrahiert werden könnten. Hinzukommt, dass das Reaktionsschema aus Schema 25 ein recht komplexes kinetisches Modell benötigt, was nicht durch so wenige Messpunkte sinnvoll unterstützt werden kann. Deshalb lässt sich aus diesen Messungen nur extrahieren, dass die Reaktion sehr schnell abläuft und bei der Simulation der Reaktion die kinetischen Parameter so gewählt werden müssen, dass eine ähnlich schnelle Reaktion des Crotylalkohols reproduziert werden kann.



**Abbildung 42:** Zeitlich abhängige Spektren der Transferhydrierung von Crotylalkohol mit Ethanol als Reduktionsmittel (80 °C, links) und Methanol als Reduktionsmittel (120 °C, rechts). Die Transferhydrierung in Ethanol findet deutlich schneller statt. Da das Oxidationsprodukt von Ethanol Acetaldehyd ist, wird in Ethanol nach kurzer Zeit ein Polymer gebildet, während dies in Methanol ausgeschlossen werden kann.

## 6.5 Die Verseifung von Ethylacetat

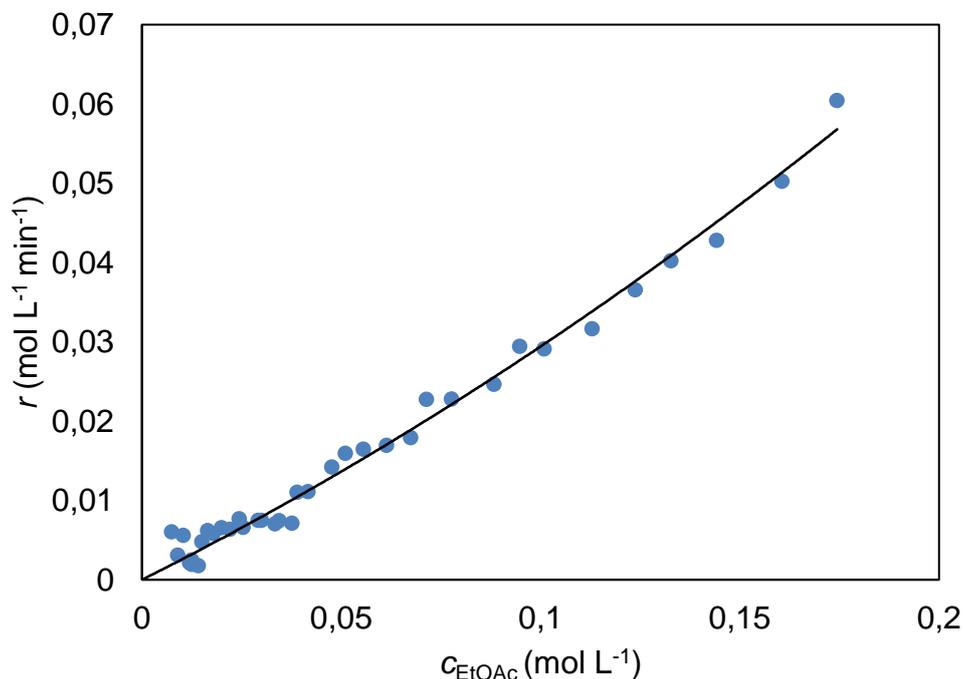
In diesem und dem folgenden Kapitel werden die Reaktionsschritte des Netzwerks betrachtet, die nur die Base, aber keinen Redoxkatalysator benötigen. Die Verseifung des Ethylacetats ist die wichtigste Nebenreaktion des Netzwerks, da bei dieser Reaktion die Base verbraucht wird und so die Guerbet-Reaktion einer ihrer Katalysatoren beraubt wird. Die Bestimmung der Kinetik der Verseifung von Ethylacetat wurde bereits häufig durchgeführt [141] und ist zum Beispiel an der RWTH Aachen ein Praktikumsversuch für das erste Semester im Chemie-Bachelorstudiengang [142]. Dennoch ist die Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit wichtig, da das Reaktionsmedium der Guerbet-Reaktion Ethanol ist und die Untersuchung der Verseifung in diesem Lösungsmittel eher unüblich ist. Neben reinem Ethanol werden auch Zusätze von Wasser, Kaliumacetat oder Wasser und Kaliumacetat in Kombination in den kinetischen Experimenten verwendet. Da an der Verseifung ionische Spezies beteiligt sind, wird erwartet, dass sowohl Salz als auch Wasser einen Effekt auf die Kinetik der Reaktion haben werden. Kaliumacetat und Wasser sind Neben- bzw. Koppelprodukt der Guerbet-Reaktion, weshalb es naheliegend ist, diese beiden Substanzen einzusetzen. Alle vier Lösungsmittelkombinationen (Ethanol, mit/ohne Salz, mit/ohne Wasser) wurden für kinetische Messungen der Verseifung von Ethylacetat mit Kaliumhydroxid bei vier Temperaturen zwischen 25 °C und 60 °C mit in-situ-IR-Spektroskopie eingesetzt. Von der Verwendung höherer Temperaturen wurde im Rahmen dieser Arbeit abgesehen, da der Siedepunkt von Ethanol überschritten werden würde und die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen so hoch wäre, dass die zeitliche Auflösung von einigen Sekunden nicht mehr zur Auflösung der Reaktionskinetik gereicht hätte. Abhilfe würde hier schaffen, die Reaktion mit sehr kurzer Verweilzeit in einem Mikroreaktor durchzuführen, der entsprechend druck- und temperatur-beständig [143,144] ist und die Reaktionskinetik über in-line-spektroskopische

Messungen ermitteln [145–147]. Die in-line Messung könnte hier entweder in räumlicher Nähe zum Reaktor mit verschiedenen Verweilzeiten oder bei konstanter Flussgeschwindigkeit räumlich aufgelöst im Reaktor stattfinden.

Die Verseifung ist die Beispielreaktion einer Reaktion zweiter Ordnung in Lehrbüchern [18]. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration der Substrate und dem Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{app}$  ab (Gleichung (64)). Da beide Substrate äquimolar miteinander reagieren, lässt sich die Basen-Konzentration durch die Ester-Konzentration und einen Über/Unterschuss der Ester-Konzentration substituieren (Gleichung (65)). Die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Ester-Konzentration lässt sich also immer mit einer quadratischen Regression annähern, die keinen Achsenabschnitt besitzt (Abbildung 43). Aus dieser Regression lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient direkt ablesen. Wie in Tabelle 11 zu erkennen ist, nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient mit der Temperatur zu. Der Zusatz von Wasser beschleunigt die Reaktion, während die Zugabe von Salz keinen Effekt auf die Geschwindigkeit der Verseifung hat.

$$r = k_{app}c_{EtOAc}c_{OH^-} \quad (64)$$

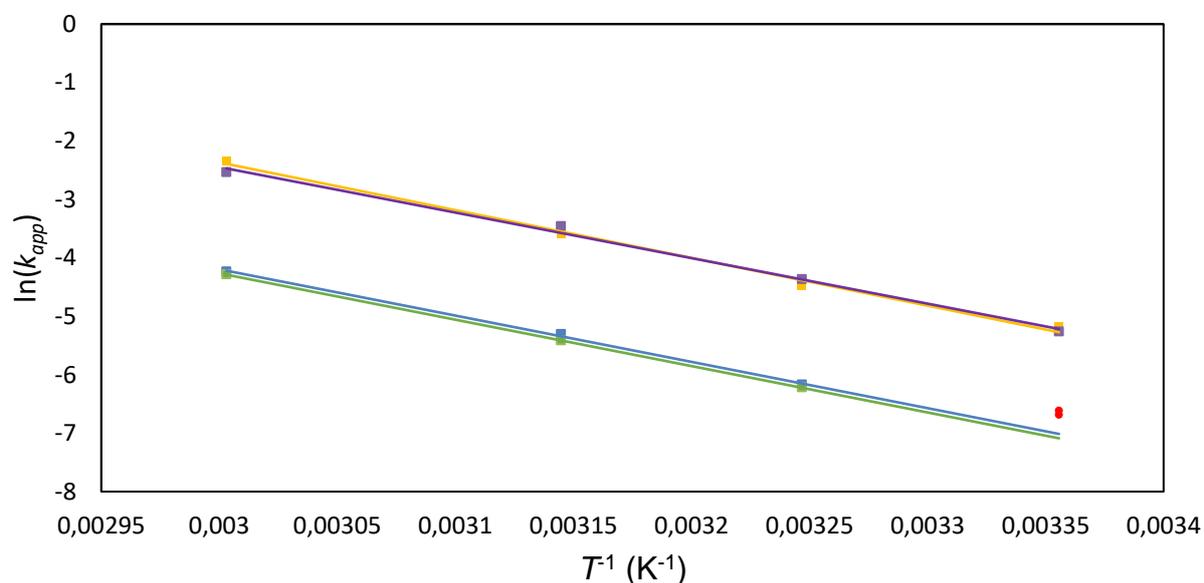
$$r = k_{app}c_{EtOAc}^2 + k_{app} \cdot Z \cdot c_{EtOAc} \quad (65)$$



**Abbildung 43:** Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung gegen die Ethylacetat-Konzentration bei 35 °C (mit Salz, ohne Wasser). Die quadratische Regression zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten besitzt einen Schnittpunkt mit dem Ursprung, unabhängig davon, ob der Ester oder die Base im Überschuss eingesetzt wird.

**Tabelle 11:** Zusammenfassung der ermittelten apparenten Geschwindigkeitskoeffizienten der Verseifung von Ethylacetat. Ein Tabelleneintrag ist je einer Versuchsreihe (Zeile) und einer Temperatur (Spalte) zugeordnet.

$k_{app}$ in $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
V1 ( - )	0.075	0.126	0.297	0.870
V2 ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.335	0.677	1.664	5.785
V3 (KOAc)	0.080	0.120	0.267	0.825
V4 ( $\text{H}_2\text{O} + \text{KOAc}$ )	0.310	0.763	1.886	4.736



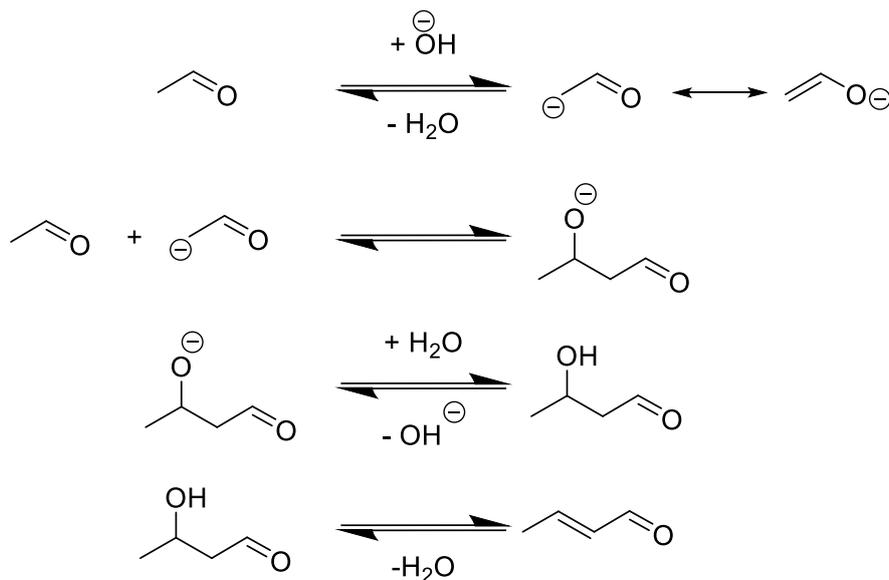
**Abbildung 44:** Arrhenius-Diagramm der Verseifung von Ethylacetat der vier Versuchsreihen: ohne Wasser, ohne Salz (blau) – ohne Wasser, mit Salz (grün) – mit Wasser, ohne Salz (gelb) – mit Wasser, mit Salz (lila). Wasser hat einen deutlich positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit, während Salz kaum einen Einfluss besitzt. Die Werte bei 25 °C ohne Wasser wurden aus der Auswertung herausgenommen, da das Lösen von Kaliumhydroxid in Ethanol bei dieser Temperatur so lange gebraucht hat, dass Wasser aus der Luft in der Reaktionsmischung kondensiert ist.

Trägt man nun die Geschwindigkeitskoeffizienten einer Versuchsreihe logarithmiert gegen die inverse Temperatur auf, so wird gemäß der Arrhenius-Gleichung ein linearer Trend erkennbar (Abbildung 44). Lediglich die Geschwindigkeitskoeffizienten der Versuche ohne Wasser bei 25 °C erscheinen „zu hoch“. Dies lässt sich damit erklären, dass bei diesen Versuchen aufgrund der geringen Temperatur sehr viel Zeit benötigt wurde, bis das Kaliumhydroxid vollständig in Ethanol gelöst war. In dieser Zeit hat sich wahrscheinlich Wasser aus der Umgebungsluft in der Reaktionslösung gesammelt und so die Zusammensetzung verfälscht. Aus der linearen Regression lassen sich die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor ermitteln. Überraschenderweise sind die Aktivierungsenergien aller Versuchsreihen identisch,

lediglich der Frequenzfaktor ist bei einem Zusatz von Wasser erhöht. Dieses Verhalten lässt sich mit den Ergebnissen von computerchemischen Rechnungen an der Verseifung von Ethylacetat erklären [148]. Der Mechanismus der Verseifung kann zum einen ohne Wasser, zum anderen in der Anwesenheit von Wasser stattfinden. Nimmt man diese beiden Mechanismen nun als Parallelreaktionen mit derselben Aktivierungsenergie an, lässt sich der Frequenzfaktor aus einer Linearkombination des Mechanismus mit und des Mechanismus ohne Wasser darstellen. Die Aktivierungsenergie der Verseifung beträgt also etwa  $66 \text{ kJ mol}^{-1}$  und der Frequenzfaktor lässt sich in Abhängigkeit des Wassergehalts berechnen. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie liegt im Bereich der Aktivierungsenergien, die bereits publiziert wurden. Dieser Satz an kinetischen Parametern kann in dieser Form direkt in die kinetische Simulation von Kapitel 6.9 einfließen.

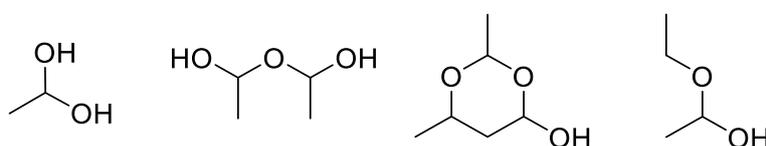
## 6.6 Die Aldolkondensation von Acetaldehyd

Analog zu den Versuchen im vorigen Kapitel wurde die Kinetik der Aldolkondensation in Abhängigkeit von Wasser- und Kaliumacetatzusatz sowie bei Temperaturen zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Um mehrfache Aldolkondensationen zu Polymeren zu unterbinden und die Reaktionsmischung nah an der Zusammensetzung während der Guerbet-Reaktion zu halten, wurden nur geringe Konzentrationen an Acetaldehyd eingesetzt. Die basenkatalysierte Aldolkondensation läuft nach dem Mechanismus ab, wie er in Schema 26 dargestellt ist [120]. Eines der beiden Aldehyd-Moleküle wird in  $\alpha$ -Position deprotoniert und greift anschließend als Nucleophil am Carbonyl-Kohlenstoffatom des anderen Aldehyds an. Nach Protonierung und Abspaltung von Wasser wird der  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyd als Produkt erhalten.



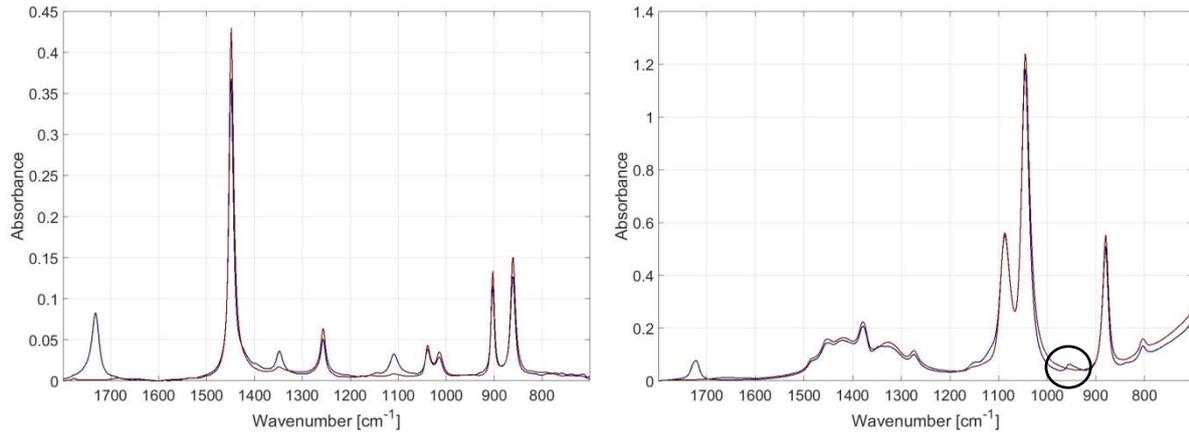
**Schema 26:** Mechanismus der basenkatalysierten Aldolkondensation von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd [120].

Da sich Publikationen über die Aldolkondensation von Acetaldehyd [120,149] zumeist mit der Reaktion in wässriger Lösung beschäftigen, ist es im Rahmen dieser Arbeit notwendig, die kinetischen Messungen in Ethanol selbst durchzuführen. Scheithauer et al. [149] haben gezeigt, dass Acetaldehyd in wässriger Lösung während einer Aldolkondensation nicht nur in bekannter Form als Aldehyd vorliegt, sondern auch als hydratisiertes Ethan-1,1-diol, Di(oxymethylmethyl)glycol (Dimer des Hydrates) und 2,6-Dimethyl-1,3-dioxan-4-ol („Aldoxan“, Vollacetal mit dem Aldol-Additionsprodukt) (Abbildung 45). Diese Intermediate verringern die Konzentration des „aktiven“ Acetaldehyds, das für die Aldolkondensation zur Verfügung steht. Bei geringen Molenbrüchen des Acetaldehyds von  $x = 0.1$  und Temperaturen von 90 °C werden jedoch die Konzentrationen der Hydrate und Acetale geringer als bei höheren Konzentrationen und niedrigeren Temperaturen.



**Abbildung 45:** Intermediate der Aldolkondensation von Acetaldehyd. In wässriger Lösung treten Ethan-1,1-diol, Di(oxymethylmethyl)glycol und 2,6-Dimethyl-1,3-dioxan-4-ol („Aldoxan“) auf, in ethanolischer Lösung ist auch 1-Ethoxyethanol als Intermediat denkbar.

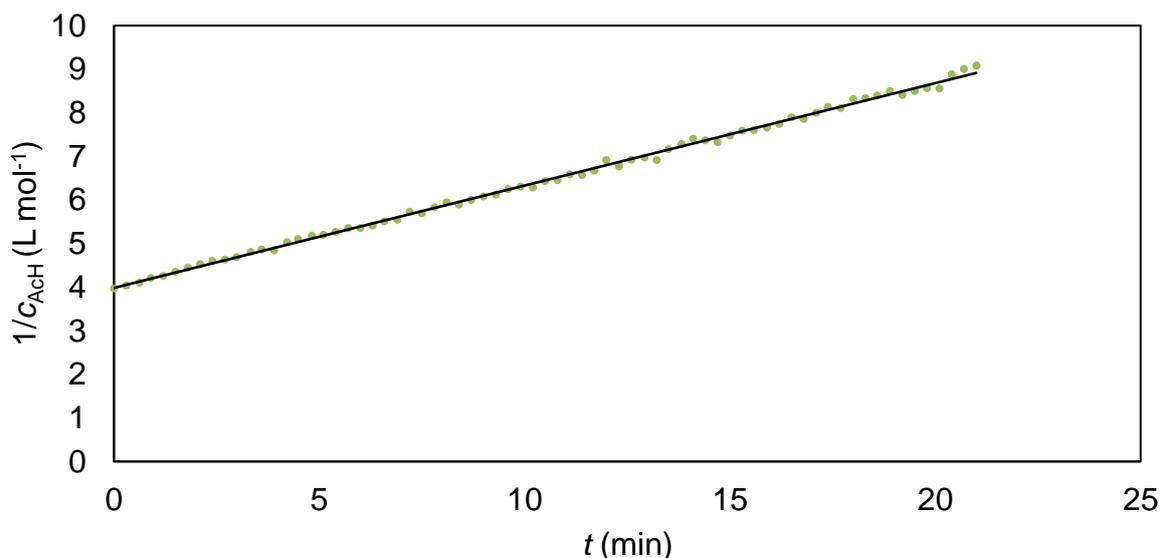
Da während einer Guerbet-Reaktion nur geringe Wassermengen und sehr geringe Konzentrationen an Acetaldehyd zu erwarten sind und die Temperaturen noch höher liegen, sollte die Bildung von Aldoxan und Hydrat vernachlässigbar klein sein. Jedoch übersteigt die Konzentration an Ethanol die Konzentration an Acetaldehyd deutlich, weshalb die Bildung eines Halbacetals aus Acetaldehyd und Ethanol plausibel erscheint. Bei Kalibrationsmessungen und den experimentellen Messungen der Aldolkondensation bis 60 °C wurde jedenfalls immer eine Mischung aus Acetaldehyd beobachtet, das als Monomer eine Carbonylbande aufweist bzw. als Hydrat oder Halbacetal eine Absorptionsbande, die einer C-O-Einfachbindung zugeordnet werden kann (Abbildung 46). Zur Kontrolle wurde Acetaldehyd auch im nicht protischen Lösungsmittel Cyclohexan gelöst. In dieser Lösung verschwindet die Absorptionsbande einer C-O-Einfachbindung und Acetaldehyd liegt nur als Aldehyd mit Carbonylfunktion vor. Die Bildung des Hydrats bzw. Halbacetals hat auch die Kalibration des Acetaldehyds erschwert, sie ist aber dennoch geglückt (siehe Anhang 8.7.9).



**Abbildung 46:** Acetaldehyd in Mischung mit Cyclohexan (links) und Ethanol (rechts). Das reine Lösungsmittel ist als rotes Spektrum aufgetragen, das Mischungsspektrum ist blau. Während in Cyclohexan (links) nur die Banden von monomerem Acetaldehyd zu erkennen sind, ist in Ethanol (rechts) zusätzlich noch die C-O-Bande des Halbacetals 1-Ethoxyethanol bei  $950\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

Die Hinreaktion der Aldolkondensation hängt in zweiter Ordnung von Acetaldehyd und in erster Ordnung vom basischen Katalysator Kaliumhydroxid ab. Da Acetaldehyd bei den Experimenten immer vollständig abreagiert ist, wird für das kinetische Modell angenommen, dass die Rückreaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar ist. Zudem wird angenommen, dass sich das Halbacetal bzw. Hydrat und Acetaldehyd schnell ineinander umwandeln können und so für die Aldolkondensation die gleiche Reaktivität aufweisen. Deshalb wird die Summe aller „Acetaldehyd-Spezies“ als Konzentration für Acetaldehyd gesetzt. Da die Konzentration der Base während der Reaktion konstant bleibt, kann die Aldolkondensation als Reaktion zweiter Ordnung angenommen werden, die nur von der Acetaldehyd-Konzentration abhängt. Deshalb wird zur Auswertung des Geschwindigkeitskoeffizienten die Literatur-bekannte Linearisierung [18] der inversen Acetaldehyd-Konzentration gegen die Zeit verwendet (Gleichung (66)).

$$\frac{1}{c_{\text{AcH}}} = 2k_{\text{app}} \cdot t + \frac{1}{c_{\text{AcH},0}} \quad (66)$$



**Abbildung 47:** Linearisierung der zeitabhängigen Acetaldehyd-Konzentration nach dem Modell einer Reaktion zweiter Ordnung ( $1/c$  vs  $t$ ). Hier ist die Summe aus Acetaldehyd-Monomer- und Halbacetal-Konzentration aufgetragen, da kein Unterschied in der Reaktivität festgestellt werden konnte.

**Tabelle 12:** Zusammenfassung der ermittelten apparenten Geschwindigkeitskoeffizienten der Aldolkondensation von Acetaldehyd. Ein Tabelleneintrag ist je einer Versuchsreihe (Zeile) und einer Temperatur (Spalte) zugeordnet

$k_{app}$ in $L^2 mol^{-2} min^{-1}$	25 °C	35 °C	45 °C	60 °C
V1 ( - )	2.07	17.4	18.2	163
V2 (H <sub>2</sub> O)	2.64	16.3	13.9	137
V3 (KOAc)	4.09	33.1	25.7	465
V4 (H <sub>2</sub> O + KOAc)	7.83	50.0	48.2	2643

Wie in Abbildung 47 zu erkennen ist, passt die lineare Regression sehr gut auf die Daten, weshalb das kinetische Modell valide ist. Die ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten aller Versuche sind in Tabelle 12 angegeben. Während die alleinige Zugabe von Wasser nur einen kleinen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt, erhöht die Salzzugabe den Geschwindigkeitskoeffizienten deutlich. Werden Wasser und Salz kombiniert zugegeben, verstärkt sich die Beschleunigung der Reaktion erneut. Die Kinetik der Aldolkondensation besitzt also einen starken Salzeffekt. Da ab 45 °C die Reaktion mit denselben Konzentrationen wie bei 35 °C zu schnell war, wurde die Basenkonzentration ab dieser Temperatur geringer gewählt. Da auch Kaliumhydroxid selbst ein Salz ist, ist bei Experimenten ab 45 °C also weniger Salz in der Lösung vorhanden. Deshalb erscheint die Reaktion bei 45 °C langsamer als bei 35 °C.

Zur Modellierung des Geschwindigkeitskoeffizienten wird ein kinetischer Salzeffekt auf die Reaktion angenommen, wie er in Kapitel 2.1.3 beschrieben ist. Der logarithmierte Geschwindigkeitskoeffizient hängt linear über die Setschenow-Konstante mit der Salzkonzentration zusammen und besitzt als Achsenabschnitt den Geschwindigkeitskoeffizienten unter salzfreien Bedingungen (Gleichung (67)). Als Salzkonzentration wird die Summe der Konzentrationen von Kaliumhydroxid und Kaliumacetat bezeichnet. Da die Zugabe von Wasser in Kombination mit Salz die Reaktion weiter beschleunigt, wird angenommen, dass nur dissoziiertes Salz die Reaktion beschleunigt.

$$\ln k_{app} = \ln k_0 + K_S c_{diss}(Salz) \quad (67)$$

Zur Berechnung des Dissoziationsgrades von Kaliumsalzen wurden Leitfähigkeitsmessungen von Kaliumacetat in Ethanol-Wasser-Mischungen herangezogen, die von Mishima et al. [150] durchgeführt wurden. Die Leitfähigkeit bei gegebener Konzentration geteilt durch die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ergibt den Dissoziationsgrad. Der Dissoziationsgrad lässt sich nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz in eine Dissoziationskonstante überführen (Gleichung (68)). Aus dieser wiederum lässt sich die freie Dissoziationsenthalpie des Kaliumacetats bei gegebener Temperatur und Zusammensetzung nach Gleichung (69) berechnen. Um nun auf andere Zusammensetzungen oder Temperaturen extrapolieren zu können, ist es notwendig, die Dissoziationsenthalpie und -entropie zu kennen (Gleichung (70)). Es wird angenommen, dass die Dissoziationsentropie eines binären Salzes konstant bei  $-133.89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  liegt [151]. Dieser Wert entspricht in etwa der Dissoziationsentropie verschiedener Perchlorat-Salze in organischen Lösungsmitteln. Aus einer linearen Regression der freien Dissoziationsenthalpie gegen den Molenbruch von Wasser lassen sich so die Dissoziationsenthalpien von Wasser und Ethanol voneinander separieren und es wird Gleichung (71) erhalten, mit der die freie Dissoziationsenthalpie für beliebige Lösungsmittelzusammensetzungen und Temperaturen berechnet werden kann. Aus dieser lässt sich dann mithilfe der Gleichungen (68) und (69) der Dissoziationsgrad von Kaliumsalzen simulieren. Da in den betrachteten Gemischen immer Kaliumacetat und Kaliumhydroxid nebeneinander vorliegen, die beide binäre Salze mit demselben Kation sind, wird angenommen, dass man die Salzkonzentrationen beider Spezies addieren kann und den Dissoziationsgrad für die gesamte Salzkonzentration berechnen darf. Dieses Vorgehen findet sich auch in der MatLab-Simulation von Kapitel 6.9 wieder.

$$K_D = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c(Salz) \quad (68)$$

$$\Delta G_{diss} = -RT \cdot \ln K_D \quad (69)$$

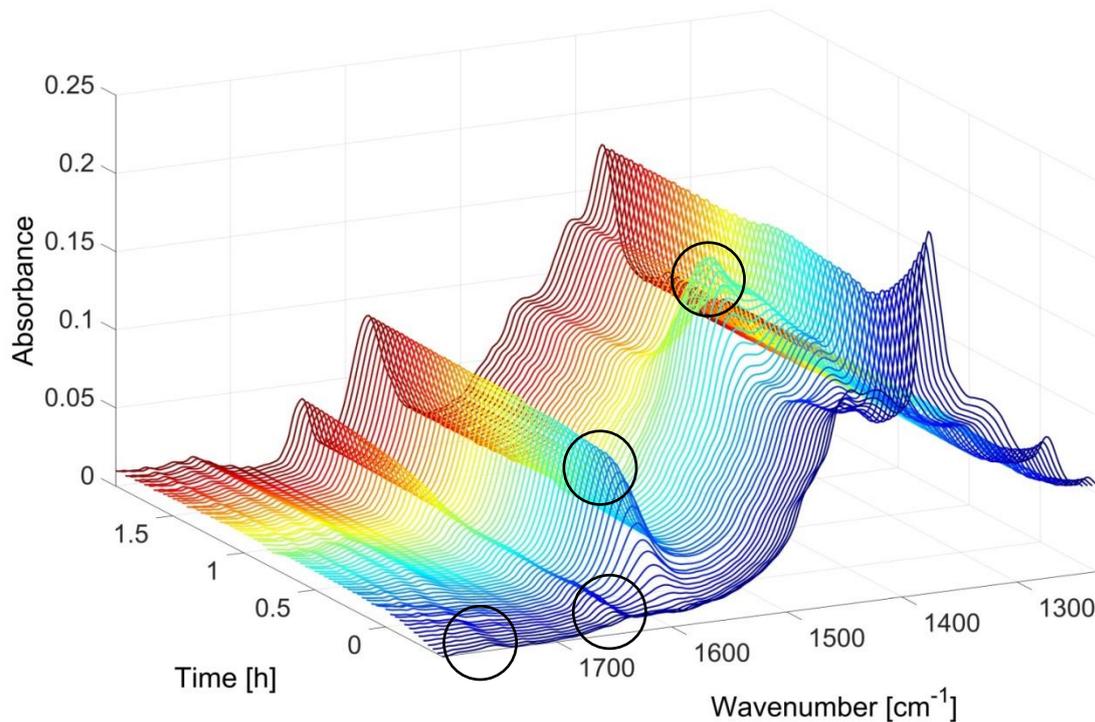
$$\Delta G_{diss} = \Delta H_{diss} - T \Delta S_{diss} \quad (70)$$

$$\Delta G_{diss} = (\Delta H_{diss,EtOH} \cdot x_{EtOH} + \Delta H_{diss,H_2O} \cdot x_{H_2O}) - T \Delta S_{diss} \quad (71)$$

Mithilfe dieses Ansatzes zur Berechnung der dissoziierten Salzkonzentration lassen sich aus einer linearen Regression der apparenten Geschwindigkeitskoeffizienten gegen die dissoziierte Salzkonzentration Setschenow-Konstanten und Geschwindigkeitskoeffizienten unter salzfreien Bedingungen für jede Temperatur ermitteln. Da bei 60 °C die Anzahl Messpunkte aufgrund der schnellen Reaktion sehr gering war, wird diesen Werten nur wenig Glauben geschenkt. Die Setschenow-Konstanten der anderen drei Temperaturen hingegen liegen eng beieinander, sodass von einer Temperatur-unabhängigen Setschenow-Konstante von  $68.3 \text{ L mol}^{-1}$  für die Aldolkondensation von Acetaldehyd ausgegangen wird. Aus dem Geschwindigkeitskoeffizienten unter salzfreien Bedingungen lassen sich die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor einer Aldolkondensation unter salzfreien Bedingungen ermitteln, indem  $\ln k$  gegen die inverse Temperatur aufgetragen wird. Die Aktivierungsenergie beträgt  $87 \text{ kJ mol}^{-1}$ , der Frequenzfaktor  $5.13 \cdot 10^{13} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie ist deutlich höher, als in anderen Arbeiten ermittelt wurde. Dies kann aber damit erklärt werden, dass das anwesende Salz die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt. Da in Aldolkondensationen allerdings immer die Base als ionische Spezies beteiligt ist, kann die Reaktion nie unter salzfreien Bedingungen ablaufen.

### 6.7 Versuche am Reaktionsnetzwerk

Das Ergebnis, das mit dem Ru-MACHO-Katalysator nur geringe Ausbeuten und Selektivitäten an Butanol erreicht werden, konnte im Rahmen der hier durchgeführten Experimente leider bestätigt werden. Genauer konnte bei 120 °C keine nennenswerte Konzentration an Butanol festgestellt werden, unabhängig von eingesetzten Katalysatorkonzentrationen und aufgespresstem Wasserstoffdruck. Die Nutzung von in-situ-IR-Spektroskopie erlaubt dennoch interessante Einblicke in das Reaktionssystem. In Abbildung 48 sind beispielhaft die zeitabhängigen IR-Spektren eines Versuches gezeigt. Da kein Butanol gebildet wird und Ethanol nur in geringen Mengen abreagiert, wird nur der Bereich von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1800 \text{ cm}^{-1}$  gezeigt, in dem der Aufbau der Nebenprodukte ersichtlich ist.



**Abbildung 48:** Zeitlich abhängige Spektren des Versuchs der Guerbet-Reaktion ohne zusätzlich aufgepressten Wasserstoff bei 120 °C. Es können in zeitlicher Reihenfolge die Bildung von Nebenprodukten detektiert werden: Ethylacetat (1750  $\text{cm}^{-1}$ ), Wasser (1650  $\text{cm}^{-1}$ ), Acetat-Anion (1580  $\text{cm}^{-1}$ ) und Hydroxid (1500  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus der Bilanzierung der Bildung von Wasser und Acetat kann darauf geschlossen werden, dass auch Acetaldehyd-Polymere bzw. Oligomere gebildet werden.

Von Beginn an sind charakteristische Schwingungsbanden für Ethylacetat und Wasser zu erkennen. Kurz darauf erscheint die Carbonylbande des Acetat-Anions, die in einem Sättigungsverlauf wächst. Sobald die Acetat-Bande aufhört zu wachsen, erscheint intermediär eine Bande bei 1500  $\text{cm}^{-1}$ , die wieder abfällt und keinem bekannten Spektrum zugeordnet werden kann. Nachdem die Bande bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  verschwunden ist, steigt die Bande des Wassers kontinuierlich an. Da zu der Bande bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  keine korrespondierenden Banden im gesamten gemessenen Spektralbereich (700-1900  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachtet werden konnten, wird davon ausgegangen, dass diese Bande zu einem sehr kleinen Molekül gehört. Da die Abnahme dieser Bande mit der Zunahme von Wasser zusammenfällt, ist die plausible Schätzung des Autors, dass die Absorptionsbande bei 1500  $\text{cm}^{-1}$  einem Addukt aus Hydroxid und Ethanol zugeordnet werden kann, das vergleichbar zu der Deformationsschwingung von Wasser schwingt. Dies würde aufgrund der hohen Dipolmoment-Änderung der Schwingung eine solch intensive Bande erklären und die höhere Masse des Addukts würde eine geringere Schwingungsfrequenz als 1650  $\text{cm}^{-1}$  bei Wasser erklären.

Die Bildung von Wasser und Acetat in der Reaktionsmischung ist darauf zurückzuführen, dass in jedem Fall Aldolkondensationen stattgefunden haben müssen. Da allerdings kein Aufbau von *n*-Butanol detektiert wurde und in den Proben der Reaktionslösung ein weißer Niederschlag festgestellt wurde, der nicht wasserlöslich ist, haben die Aldolkondensationen

zur Bildung von Polymeren geführt anstatt zu einer erfolgreichen Guerbet-Reaktion. Bei der Bildung von Acetat wird Base verbraucht. Die Bilanzierung von gebildeter Acetatmenge und eingesetzter Basenmenge zeigt, dass unter den verwendeten Bedingungen die Base nicht vollständig verbraucht wird, sondern ein gewisser Restanteil der Base die Reaktionszeit überdauert. Dies zeigt sich auch im konstanten Anstieg der Wasserbande über den Reaktionsverlauf. Die Sorge, dass die Reaktion aufgrund fehlender Base gestoppt wird, ist also unbegründet.

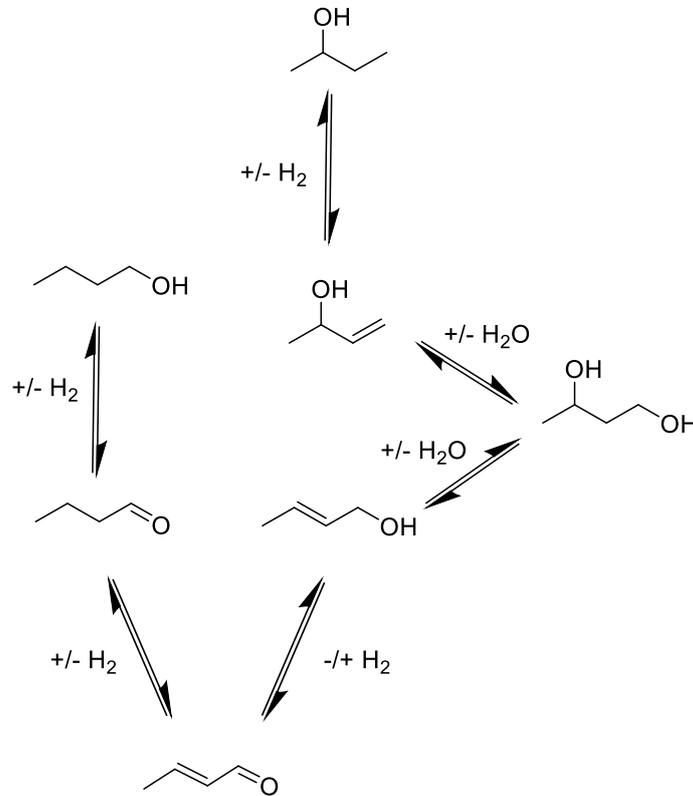
Die oben gezeigten Ergebnisse stützen also das Reaktionsnetzwerk, wie es in dieser Arbeit angenommen wird. Insbesondere zeigt die Reihenfolge der auftretenden Nebenprodukte, dass erst Ethylacetat und Wasser vorliegen, bevor Acetat gebildet wird. Dies stützt die Annahme, dass Acetat aus aufeinanderfolgender Dehydrierung und Verseifung entsteht und nicht durch die Cannizzarro-Reaktion von zwei Acetaldehyd-Molekülen. Darüber hinaus konnte in Kapitel 6.6 gezeigt werden, dass Acetaldehyd in alkalischer Ethanol-Lösung immer im Gleichgewicht zwischen dem „monomeren“ Acetaldehyd mit Carbonylgruppe und dem Halbacetal-1-Ethoxyethanol vorliegt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Bildung von Ethylacetat nicht über den Mechanismus einer Tischtschenko-Reaktion verläuft ([/doi.org/10.1246/cl.2006.824](https://doi.org/10.1246/cl.2006.824)), sondern über die Dehydrierung des Halbacetals. Das Reaktionsschema der Guerbet-Reaktion wird deswegen um die Spezies des Halbacetals erweitert.

Da computerchemische Rechnungen [134] zeigen, dass Crotylalkohol mit dem Ru-MACHO-Katalysator nicht direkt zu *n*-Butanol hydriert werden kann, wird der Reaktionspfeil zwischen diesen beiden Spezies gekappt.

Im Vergleich dazu wird in publizierten Arbeiten manchmal die Bildung von Acetat unterschlagen bzw. wenig thematisiert [129,130]. Ebenso wird die Bildung von langkettigen Polymeren nicht thematisiert. Insbesondere wird die Bildung beider Spezies nicht quantifiziert [124,127–130]. Eine positive Ausnahme stellt die Arbeit von Cavani et al. [119] dar, die beide Spezies gesammelt als *Carbon Loss* dargestellt haben. Im Reaktionsschema dieser Arbeit wurden jedoch Tischtschenko- und Cannizzarro-Reaktionen als Nebenreaktionen zu Carboxylat-Spezies angenommen, die aufgrund der niedrigen Konzentration an Acetaldehyd jedoch unwahrscheinlicher sind als die Dehydrierung des Halbacetals. Zudem wird in dieser Arbeit eine Isomerisierung zwischen Crotylalkohol und Butanal dargestellt, für die es zum aktuellen Zeitpunkt keinen etablierten Katalysator gibt.

Felix Herter fand im Rahmen seiner Masterarbeit [152] heraus, dass neben *n*-Butanol auch 2-Butanol im Produktspektrum zu finden ist. Erklären lässt sich das mit der basenkatalysierten Isomerisierung von Crotylalkohol zu But-3-en-2-ol, die durch einen nucleophilen Angriff von Hydroxid an der C-C-Doppelbindung initiiert wird (Schema 27). Dieses kann anschließend an

der C-C-Doppelbindung hydriert werden und es wird 2-Butanol erhalten. Dies verfeinert das Reaktionsschema erneut, wird aber in der folgenden Simulation nicht weiter verfolgt, da zu diesem Isomerisierungs-Schritt und der folgenden Hydrierung (noch) keine kinetischen Daten erhoben wurden oder verfügbar sind.

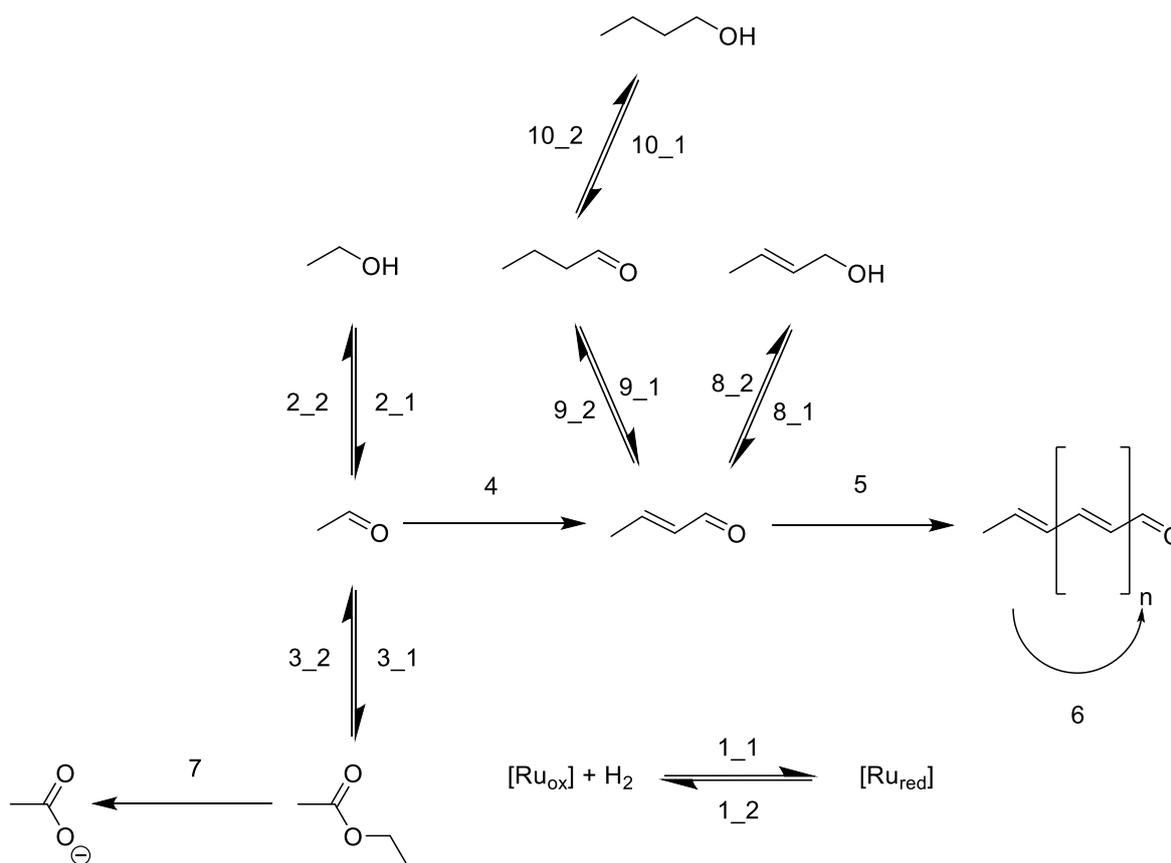


**Schema 27:** Erweitertes Reaktionsschema der C<sub>4</sub>-Substanzen mit Reaktionsroute zu 2-Butanol [152]. Die Bildung von 2-Butanol wird im Folgenden bei der Simulation nicht berücksichtigt, da keine kinetischen Parameter für diese Reaktionsschritte zugänglich sind.

## 6.8 Aufbau des mikrokinetischen Modells

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel kurz zusammengefasst. Ziel der Untersuchungen der Einzelschritte war es, Aktivierungsparameter zu erhalten, die für eine Simulation des gesamten Netzwerks genutzt werden können. Die Versuche am kompletten Reaktionsnetzwerk führten leider zu keiner messbaren *n*-Butanol-Bildung, haben jedoch das angenommene Reaktionsnetzwerk gestützt. Bei der Untersuchung der Redox-katalysierten Schritte wurden konnten die Teilschritte des Netzwerks experimentell nicht hinreichend voneinander separiert werden. Deshalb wurde hier für die Modellierung Redoxsystem zwischen Ethanol und Ethylacetat nur eine Hin- und Rückreaktion zwischen diesen beiden Spezies angenommen, ohne das Zwischenprodukt Acetaldehyd und das Gleichgewicht zwischen reduzierter und oxidiertes Spezies des Katalysators zu berücksichtigen. Für das Redoxsystem der C<sub>4</sub>-Spezies konnte sogar nur ermittelt werden, dass Reaktionen zwischen diesen Substanzen schnell stattfinden, ohne ein kinetisches Modell anzulegen. Deshalb werden für die folgende Simulation Aktivierungsparameter aus

Literaturquellen verwendet, die auf DFT-Rechnungen am Ru-MACHO-Katalysator [134] bzw. an Ru-Katalysatoren mit einem dreizähligen SNS- Liganden [153] basieren, der in *mer*-Stellung am Ruthenium angreift. Daraus folgt, dass nun auch die Katalysatorspezies in oxidierte und reduzierte Form unterschieden werden kann. Die Aktivierungsparameter aus der Literatur sind jedoch nur als Startwerte für die Simulation zu verstehen. In Kapitel 6.9.1 werden sie so angepasst, dass das experimentell beobachtete Verhalten der Reaktionsschritte reproduziert werden kann. Die kinetischen Modelle der Esterverseifung und der Aldolkondensation sind hingegen so detailliert, dass sie unverändert in der Simulation übernommen werden. Es wird angenommen, dass das Halbacetal 1-Ethoxyethanol und Acetaldehyd sich so schnell ineinander umwandeln, dass sie wie ein und dieselbe Spezies angenommen werden können. Im Folgenden werden die Reaktionsschritte des Netzwerks so durchnummeriert, wie es in Schema 28 zu erkennen ist. Die Terme zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 13 gelistet. Aus diesen wurden Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der beteiligten Substanzen abgeleitet (Tabelle 14).



**Schema 28:** Guerbet-Reaktionsnetzwerk mit Nummerierung der Reaktionsschritte für die Simulation in MatLab. Bei den Redoxschritten besitzen alle Reaktionen mit der oxidierten Katalysatorspezies den Zusatz „\_1“ und Reaktionen mit der reduzierten Katalysatorspezies den Zusatz „\_2“.

**Tabelle 13:** Übersicht über die verwendeten Beschreibungen der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Reaktionsnummer $i$	Reaktionsgeschwindigkeit $r_i$
1_1	$k_{1,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot p_{H_2}$
1_2	$k_{1,2} \cdot c_{Ru,red}$
2_1	$k_{2,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot c_{EtOH}$
2_2	$k_{2,2} \cdot c_{Ru,red} \cdot c_{AcH}$
3_1	$k_{3,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot c_{AcH} \cdot c_{EtOH}$
3_2	$k_{3,2} \cdot c_{Ru,red} \cdot c_{EtOAc}$
4	$k_4 \cdot c_{AcH}^2 \cdot c_{Base}$
5	$k_5 \cdot c_{AcH} \cdot c_{CrAl} \cdot c_{Base}$
6	$k_6 \cdot c_{AcH} \cdot c_{Polymer} \cdot c_{Base}$
7	$k_7 \cdot c_{OH^-} \cdot c_{EtOAc}$
8_1	$k_{8,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot c_{CrOH}$
8_2	$k_{8,2} \cdot c_{Ru,red} \cdot c_{CrAl}$
9_1	$k_{9,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot c_{BuAl}$
9_2	$k_{9,2} \cdot c_{Ru,red} \cdot c_{CrAl}$
10_1	$k_{10,1} \cdot c_{Ru,ox} \cdot c_{BuOH}$
10_2	$k_{10,2} \cdot c_{Ru,red} \cdot c_{BuAl}$

**Tabelle 14:** Terme zur Beschreibung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte.

Stoff A	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $R_A$
[Ru <sub>ox</sub> ]	$-r_{1,1} + r_{1,2} - r_{2,1} + r_{2,2} - r_{3,1} + r_{3,2} - r_{8,1} + r_{8,2} - r_{9,1} + r_{9,2} - r_{10,1} + r_{10,2}$
[Ru <sub>red</sub> ]	$+r_{1,1} - r_{1,2} + r_{2,1} - r_{2,2} + r_{3,1} - r_{3,2} + r_{8,1} - r_{8,2} + r_{9,1} - r_{9,2} + r_{10,1} - r_{10,2}$
EtOH	$-r_{2,1} + r_{2,2} - r_{3,1} + r_{3,2} + 2 \cdot r_7$
AcH	$r_{2,1} - r_{2,2} - r_{3,1} + r_{3,2} - 2 \cdot r_4 - r_5 - r_6$
EtOAc	$r_{3,1} - r_{3,2} - r_7$
Base	$-r_7$
KOAc	$r_7$
H <sub>2</sub> O	$r_4 + r_5 + r_6 - r_7$
CrAl	$r_4 - r_5 + r_{8,1} - r_{8,2} + r_{9,1} - r_{9,2}$
Oligomer (C <sub>6</sub> )	$r_5 - r_6$
Polymer (C <sub>8+</sub> )	$r_6$
CrOH	$-r_{8,1} + r_{8,2}$
BuAl	$-r_{9,1} + r_{9,2} + r_{10,1} - r_{10,2}$
BuOH	$-r_{10,1} + r_{10,2}$

## 6.9 Simulation des Reaktionsnetzwerks in MatLab

Für die Simulation des kompletten Reaktionsnetzwerkes wurde in MatLab ein Programm erstellt, das die Berechnung von zeitabhängigen Konzentrationen unter reaktiven

Bedingungen erlaubt. Das Kernstück der Simulation ist ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem (ODE) der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten aller Substanzen. Mithilfe eines ODE-Solvers werden ausgehend von den Startkonzentrationen zeitabhängige Konzentrationen ermittelt, die sich von Schritt zu Schritt aufgrund der stattfindenden Reaktionen ändern. Die Struktur des Programms mit seinen Skripten ist in Schema 29 dargestellt. Der Quellcode, der komplett von Jan Wurm [113] programmiert wurde, befindet sich im Anhang in Kapitel 8.8.

Die Simulation der Reaktion erfolgt mikrokinetisch in einem isobar und isotherm betriebenen Batch-Reaktor, d. h., jegliche Stofftransportprozesse werden vernachlässigt oder so schnell eingeschätzt, dass sie die Reaktion nicht beeinflussen. Das Reaktionsschema wird inklusive der Nummerierung der Reaktionsschritte so verwendet, wie in Kapitel 6.8 beschrieben wurde. Dementsprechend werden auch die Wasser- und Salzeffekte auf die Aldolkondensation und Ester-Verseifung bei der kinetischen Modellierung berücksichtigt. Vereinfachend wird angenommen, dass die Aldolkondensation von zwei Acetaldehyd-Molekülen denselben Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten aufweist wie die Aldolkondensation von Acetaldehyd mit Crotonaldehyd bzw. Acetaldehyd mit dem C<sub>6</sub>-Oligomer. Ab einer Kettenlänge von acht C-Atomen wird angenommen, dass sich ein Polymer gebildet hat, das ausfällt. Diese Näherung überschätzt die Bildungsgeschwindigkeit des C<sub>6</sub>- und C<sub>8</sub>-Oligomers und damit die Bildung von Nebenprodukten, da Acetaldehyd selbst reaktiver ist als der Crotonaldehyd und der C<sub>6</sub>-Aldehyd [154]. Dafür werden im Gegenzug Aldolkondensationen zwischen C<sub>4+</sub>-Aldehyden komplett vernachlässigt, was diesem Effekt entgegenwirkt.

Darüber hinaus wird in der Simulation zwischen Alkoholat (genauer Kaliumethanolat) und Kaliumhydroxid als Base unterschieden, da beide Basen zwar die Aldolkondensation katalysieren, jedoch nur mit Hydroxid eine Verseifung stattfinden kann. Zur Vereinfachung wurde auf die Verwendung von tert-Butanolat und Deprotonierungen anderer Spezies verzichtet. Es wird angenommen, dass Ethanol und Hydroxid bzw. Ethanolat und Wasser im Gleichgewicht miteinander befinden. Zur Abschätzung der Gleichgewichtskonstante (Gleichung (72)) wurden die pK<sub>a</sub>-Werte bei Raumtemperatur (16 bzw. 14) miteinander verrechnet und eine Reaktionsentropie von 60 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> angenommen [121,155]. Wasser ist also acider als Ethanol, jedoch begünstigt eine höhere Temperatur die Deprotonierung von Ethanol aus entropischen Gründen.

$$K = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{EtOH}}}{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{EtOK}}} \quad (72)$$

Die Dampfdrücke der Komponenten der Flüssigphase werden nicht berücksichtigt, während ein konstanter Wasserstoffdruck über der Lösung angenommen wird. Die Wasserstofflöslichkeit in der Flüssigphase wird gemäß dem Henry-Gesetz [156] implementiert,

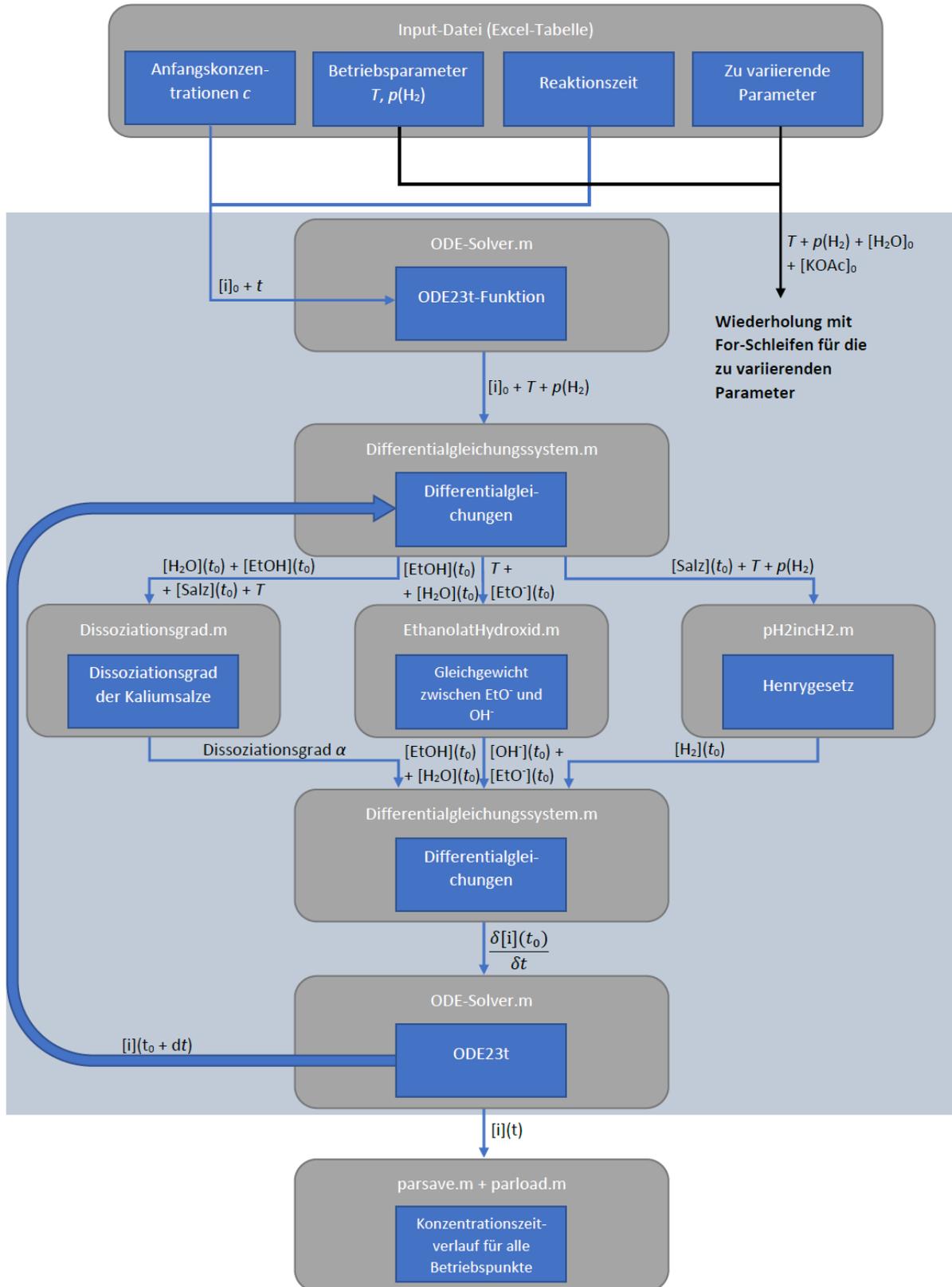
wobei die Henrykonstante von Ethanol als repräsentativ für die gesamte Reaktionsmischung angesehen wird (Gleichung (73)). Die Henrykonstante von Ethanol stammt aus druck und temperaturabhängigen Messungen, die Korrekturterme (Poynting-Faktor, Fugazitätskoeffizient) werden als Konstanten nahe 1 angenommen [156]. Die Abhängigkeit von der Temperatur wird über eine polynomische Regression dritten Grades angenähert (Gleichung (74)). Da die Wasserstofflöslichkeit durch die Anwesenheit von Salz sinkt (Aussalzen) [157], wird angenommen, dass die Setschenow-Konstante der Wasserstofflöslichkeit negativ ist (Gleichung (75)). Der Wert hierfür wurde aus Messungen des Wasserstoffanteils in ethanolischen Kaliumacetat-Lösungen bezogen.

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \cdot H \cdot \frac{PCF}{\Phi_{\text{H}_2}^V} \quad (73)$$

$$\ln\left(\frac{H}{\text{MPa}}\right) = -5.26 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 6.23 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2.59 \cdot 10^{-1} \cdot T + 40.59 \quad (74)$$

$$\ln x_{\text{H}_2} = \ln x_{\text{H}_2,0} + K_S c_{\text{diss}}(\text{Salz}) \quad (75)$$

In der Literatur zu homogen katalysierten Guerbet-Reaktionen findet sich zur Zeit genau eine mikrokinetische Simulation, die auf DFT-Rechnungen basiert, die THF über ein implizites *conductor-like polarizable continuum solvent model* (CPCM) als Lösungsmittel annimmt [154]. Als Redox-Katalysator wurde hier der Mangan-PNP-Komplex eingesetzt. Im Gegensatz zu den hier getroffenen Annahmen wurde in der Simulation von Pathak et al. [154] die Dehydrierung von Acetaldehyd sowie die Verseifung komplett vernachlässigt und ebenso wurde der Einfluss von Salz und Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Aldolkondensation und die Löslichkeit von Wasserstoff ignoriert. Die Ergebnisse von Pathak et al. sind deshalb nur dann belastbar, wenn die Dehydrierung von Acetaldehyd mit dem Mn-PNP-Katalysator nicht oder kaum stattfindet. In jedem Fall sind die DFT-Rechnungen der Aldolkondensation unzureichend, da das angenommene Lösungsmittel THF den existenten Salzeffekt dieser Reaktion nicht beschreibt.



**Schema 29:** Flussdiagramm der Arbeitsschritte der MatLab-Simulation [113].

Das Skript ODE-Solver.m greift auf die Input-Excel-Datei zu, aus der die Startkonzentrationen, Reaktionsdruck und -temperatur, anvisierte Reaktionszeit und die Information ausgelesen

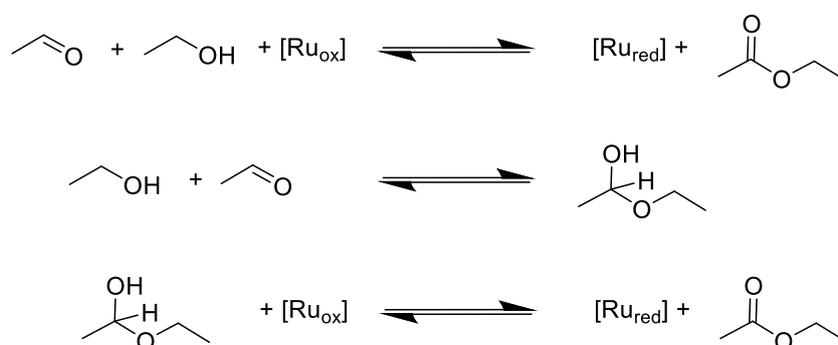
werden, welche Reaktionsparameter variiert werden sollen. Durch eine For-Schleife ist es möglich, in einem Programm-Durchlauf mehrere Versuche mit unterschiedlicher Temperatur, Druck und Startkonzentration an Wasser und Kaliumacetat zu simulieren. Die ODE-Solver-Funktion im ODE-Solver-Skript greift wiederum auf die Funktion Differentialgleichungssystem.m zu und übergibt die Startkonzentrationen, die Temperatur und den Wasserstoffdruck für den jeweiligen Versuch. In diesem Skript wird das Differentialgleichungssystem unter den gegebenen Bedingungen erstellt, indem aus den Modellgleichungen die Geschwindigkeitskoeffizienten bei den aktuellen Bedingungen ermittelt werden. Diese werden anschließend in die Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte eingesetzt. Aus der jeweiligen Linearkombination der Reaktionsgeschwindigkeiten werden die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten zusammengesetzt, die das Differentialgleichungssystem für den ODE-Solver aufspannen. Differentialgleichungssystem.m greift dabei selbst wiederum auf die Funktionen Dissoziationsgrad.m, EthanolatHydroxid.m und p2inch2.m zu, die für die Berechnung der dissoziierten Salzkonzentration, des Verhältnisses an Hydroxid zu Ethanolat und der Wasserstofflöslichkeit benötigt werden. Nach einem Zeitschritt des ODE-Solvers wird der neue Satz an Konzentrationen erneut an Differentialgleichungssystem.m übergeben usw. usf., bis die gewünschte Reaktionszeit erreicht ist. Die Zeitschritte sind dabei umso kleiner, je stärker die Konzentrationsänderungen sind und die Zeitschritte sind größer, wenn die Änderungen gering sind. Abschließend werden die zeitabhängigen Konzentrationen in einem Cell-Array über die Funktionen parsave.m und parload.m gespeichert.

Zur Auswertung des umfangreichen Datensatzes wird zum einen die Funktion Konzentrationsverlauf.m genutzt. Mit ihr werden die Konzentrations-Zeit-Verläufe der Substanzen in einem Graphen dargestellt. Zum anderen wird das Skript Butanolmaximum.m verwendet. Dieses erlaubt es, die höchste erreichte Butanolkonzentration in einem Konzentrations-Zeit-Verlauf zu bestimmen und in einen 3D-Plot in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffdruck einzufügen. Da die Rechenzeit eines Versuches erfreulich kurz ist (je nach Parametersatz zwischen wenigen Sekunden und Minuten), war es möglich, für einen Satz an Startkonzentrationen immer ein Screening nach Druck und Temperatur durchzuführen, das 29 mal 31 (899) Druck-Temperatur-Kombinationen umfasst.

In Kapitel 6.8 wurden kinetische Parameter für die Redoxreaktionen eingeführt, die aus computerchemischen Rechnungen stammen. Im folgenden Kapitel wird erläutert, wie diese Parameter angepasst wurden, um die experimentell bestimmten Ergebnisse aus den Kapiteln 6.3 und 6.4 zu reproduzieren.

### 6.9.1 Anpassung der kinetischen Parameter

Mit den aus der Literatur erhaltenen kinetischen Parametern für die Redoxreaktionen liefen Simulationen der Hydrierung von Ethylacetat bei 120 °C deutlich zu langsam ab. Deshalb wurden die Aktivierungsenthalpien aller Reaktionsschritte dieses Redoxsystems abgesenkt, während die Aktivierungsentropien unangetastet blieben (Tabelle 15). Lediglich die Aktivierungsentropie der Dehydrierung von Acetaldehyd wurde im Betrag dramatisch gesenkt, da die Rechnung einen trimolekularen Reaktionsmechanismus zwischen Katalysator, Ethanol und Acetaldehyd vorschlägt, während die Messungen dieser Arbeit einen bimolekularen Mechanismus zwischen 1-Ethoxyethanol und dem Katalysator vermuten lassen. Die Aktivierungsentropie einer unimolekularen Reaktion beträgt ca.  $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , einer bimolekularen Reaktion ca.  $-200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und einer trimolekularen Reaktion ca.  $-400 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .



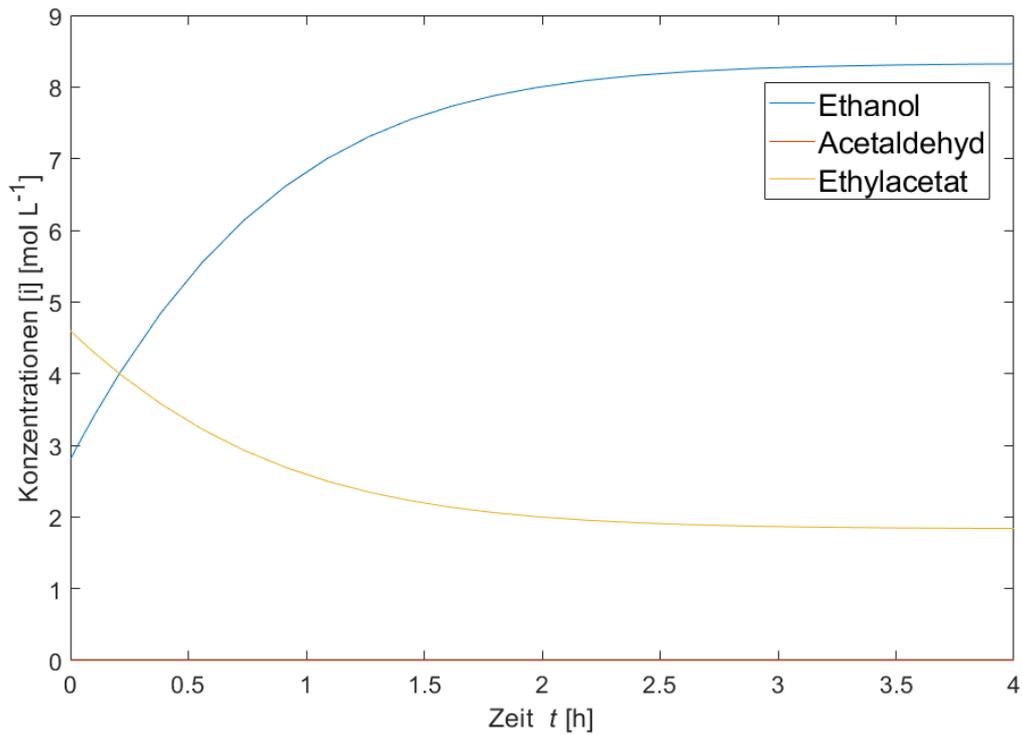
**Schema 30:** Dehydrierung von zu Ethylacetat ausgehend von Acetaldehyd und Ethanol mit einem trimolekularen Mechanismus (oben) und ausgehend von 1-Ethoxyethanol (unten) mit vorgelagertem Gleichgewicht (mittig).

Im Speziellen wurden Reaktionsschritte, bei denen Acetaldehyd abreagiert, besonders beschleunigt, damit sich diese Substanz nicht in nennenswerten Mengen akkumuliert. Die Aktivierungsenthalpie der Dehydrierung des Katalysators wurde wieder nahe dem Ausgangswert erhöht, um die Gleichgewichtslage zwischen Ethanol und Ethylacetat beizubehalten.

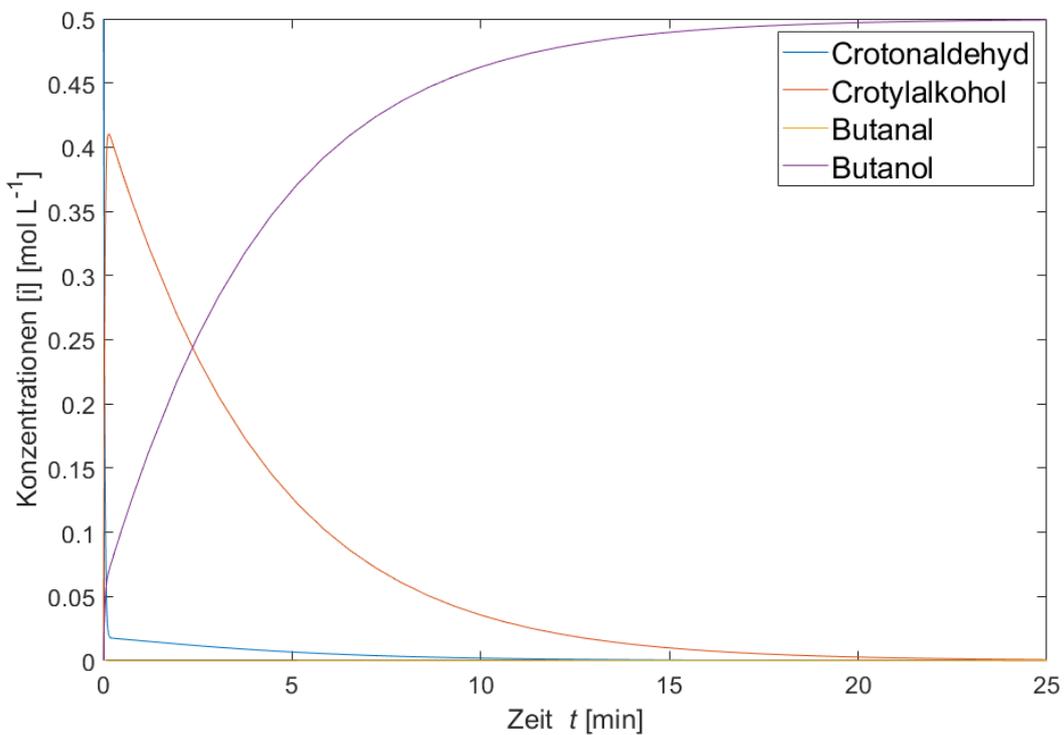
**Tabelle 15:** Aktivierungsparameter der Redox-Schritte nach Literaturquellen (links) sowie die korrigierten Werte, die eine Reproduktion der experimentellen Ergebnisse erlauben (rechts). Die Quellenangaben befinden sich in der ersten Spalte.

Reaktion	Literatur		Korrektur		Simulation	
	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\ddagger$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
1_1 [158]	45.7	-166	-20.5	0	25.2	-166
1_2 [158]	91.9	-17.5	-3.0	0	88.9	-17.5
2_1 [134]	7.7	-219	-23.0	0	-15.3	-219
2_2 [134]	-9.9	-194	-31.0	0	-40.9	-194
3_1 [153]	-53.0	-414	31.3	+187	-21.7	-227
3_2 [153]	24.4	-212	-23.0	0	1.4	-212
8_1 [134]	3.9	-234	0	0	3.9	-234
8_2 [134]	-0.5	-201	0	0	-0.5	-201
9_1 [134]	64.3	-223	0	0	64.3	-223
9_2 [134]	7.9	-192	0	0	7.9	-192
10_1 [134]	5.3	-224	0	0	5.3	-224
10_2 [134]	-10.2	-195	0	0	-10.2	-195

Beispielhaft sind die Simulation der Hydrierung von Ethylacetat bei 6 bar Wasserstoff und 120 °C in Abbildung 49 und die Hydrierung von Crotonaldehyd bei 6 bar Wasserstoff und 60 °C in Abbildung 50 gezeigt. Eine Transferhydrierung ohne Wasserstoffdruck kann im Rahmen dieser Simulation nicht durchgeführt werden, da dies unter isobaren Bedingungen einem offenen Gefäß bei Unterdruck entsprechen würde und jeglicher Wasserstoff die Reaktionsmischung verließ. Beide Konzentrations-Zeit-Verläufe reproduzieren gut die experimentellen Befunde und die simulierten Ergebnisse werden als belastbar angesehen.



**Abbildung 49:** Simulation der Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol bei 120 °C und 6 bar Wasserstoff. Die Konzentrationsverläufe entsprechen in guter Deckung den experimentellen Ergebnissen.



**Abbildung 50:** Simulation der (Transfer-)hydrierung der C<sub>4</sub>-Spezies bei 60 °C und 6 bar Wasserstoff. Die Konzentrationsverläufe entsprechen in guter Deckung den experimentellen Ergebnissen.

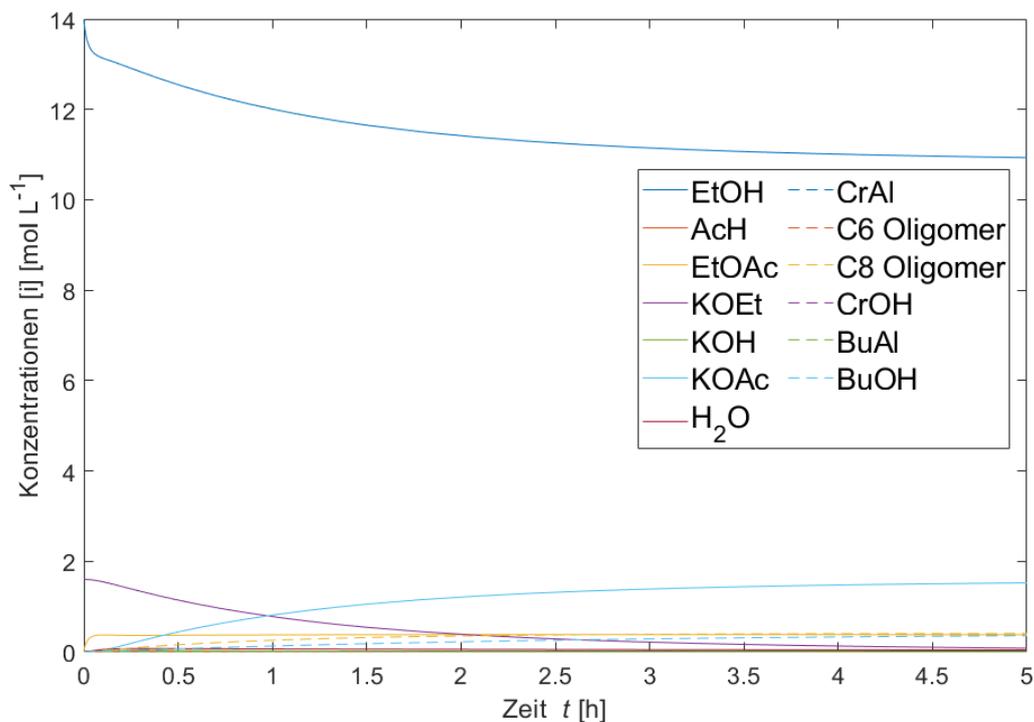
## 6.9.2 Screening von Druck-Temperatur-Bereichen mit Variation der Startkonzentrationen

Dieses Kapitel befasst sich mit den Ergebnissen der Simulation des kompletten Guerbet-Reaktionsnetzwerkes. Dabei wird das Verhalten der Guerbet-Reaktion auf folgende Parameter betrachtet:

- Es werden der Wasserstoff-Druck und die Reaktionstemperatur als Raster in einem Parameterfenster von 8 bar und 100 °C bis 116 bar und 160 °C eingestellt. Alle Punkte dieses Rasters werden auch bei den anderen Parameter-Änderungen angefahren.
- Die Startkonzentration der Base Kaliumethanolat wird auf 0.8 mol L<sup>-1</sup>, 1.6 mol L<sup>-1</sup>, 2.4 mol L<sup>-1</sup>, 3.2 mol L<sup>-1</sup>, bzw. 5 mol L<sup>-1</sup> festgelegt.
- Es werden Wasser (1.5 mol L<sup>-1</sup>) und Kaliumacetat als Salzzusatz (0.6 mol L<sup>-1</sup>) zu Beginn zugesetzt.
- Es wird zusätzlich zu Ethanol Ethylacetat (5:1 Stoffmengen-Verhältnis) als Wasserstoff-Akzeptor zugegeben.

Aus einer einzelnen Simulation werden zunächst Konzentrations-Zeit-Verläufe aller beteiligten Komponenten erhalten. Exemplarisch ist in Abbildung 51 gezeigt, wie die Reaktion bei 104 bar Wasserstoffdruck und 413 K (140 °C) ausgehend von Ethanol und den beiden Katalysatoren ohne weitere Zusätze abläuft. Ethanol wird verbraucht und zu dem Zielprodukt Butanol und den unerwünschten Nebenprodukten Acetat und dem Acetaldehyd-Oligomer umgesetzt, solange eine nennenswerte Konzentration an Base vorliegt. Gleichzeitig stellt sich das Gleichgewicht zwischen Ethanol und Ethylacetat ein. Genauer ist als Reihenfolge zu erkennen, dass zuerst Ethylacetat gebildet wird, anschließend Butanol und Oligomer und zuletzt Acetat. Diese Reihenfolge ist mit den zeitabhängigen Spektren aus Kapitel 6.7 im Einklang. Auffällig ist jedoch, dass sich Wasser bzw. Hydroxid nicht in nennenswerten Mengen aufbaut, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung bei dieser Temperatur anscheinend überschätzt wird. Da die simulierte Wasser-Konzentration vernachlässigbar gering ist, werden weder die Verseifung noch die Aldolkondensation durch die Anwesenheit von Wasser nennenswert beschleunigt. Die Bildungsgeschwindigkeiten von Butanol und dem Oligomer sind bei den Startbedingungen am größten, während die Bildungsgeschwindigkeit von Acetat bei etwa 1 h Reaktionszeit maximal ist. Der Hintergrund hiervon ist, dass Butanol und das Oligomer beide aus Crotonaldehyd gebildet werden, während für die Verseifungsreaktion Ethylacetat und Hydroxid benötigt werden. Insbesondere die Ethylacetat-Konzentration baut sich über einen längeren Zeitraum auf, wodurch die Verseifung erst zu einem späteren Zeitpunkt maximal schnell wird. Während Butanol und das Oligomer zu Beginn in nahezu gleicher Konzentration gebildet werden, wird Butanol im späteren Verlauf mit größerer

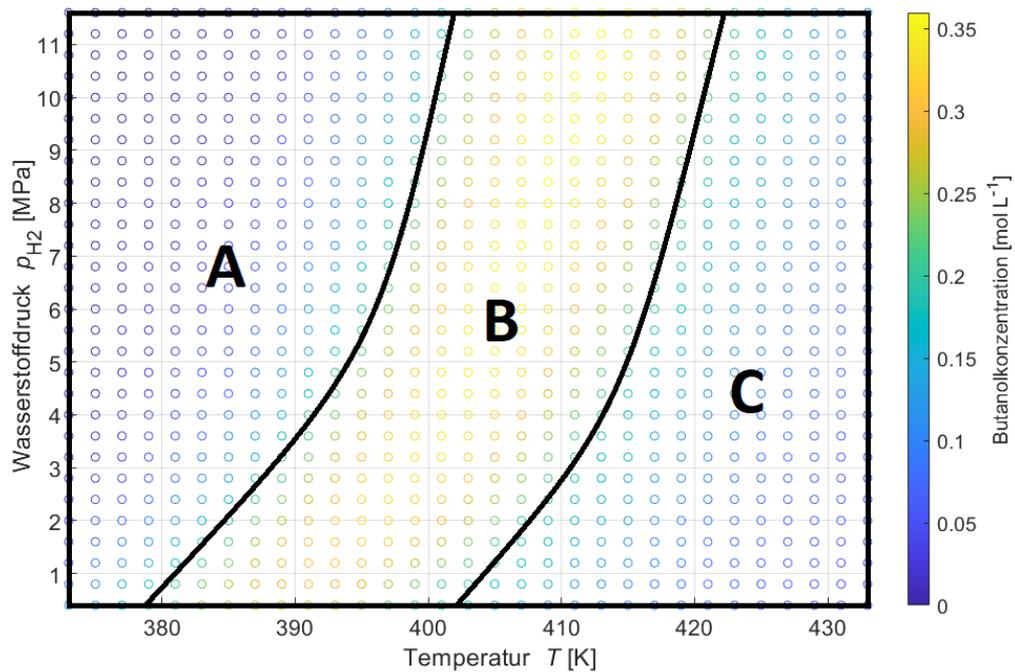
Selektivität gebildet. Dies lässt sich damit erklären, dass die Basen-Konzentration mit der Zeit abnimmt, während die Redox-Katalysator-Konzentration konstant bleibt. Dadurch wird das Verhältnis  $\frac{c_{Ru}}{c_{Base}}$  mit der Zeit größer und die Redox-Schritte werden im Vergleich zur Aldolkondensation schneller.



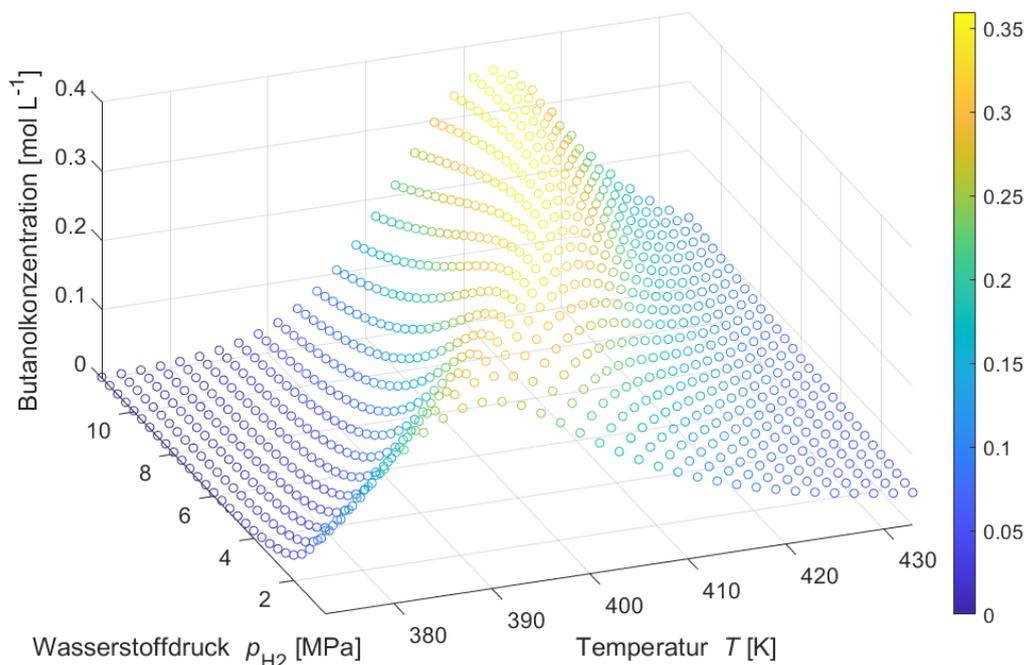
**Abbildung 51:** Konzentrationsprofil der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol bei 104 bar Wasserstoffdruck und 160 °C (1.6 mol L<sup>-1</sup> KOEt).

Um nun alle simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufe im Druck-Temperatur-Raster vergleichend auswerten zu können, werden die Butanol-Konzentrationen nach fünf Stunden Reaktionszeit betrachtet. In Abbildung 52 und Abbildung 53 ist zu erkennen, dass grundsätzlich drei Druck-Temperatur-Bereiche zu unterscheiden sind:

- A) Bei hohen Wasserstoff-Drücken bzw. niedrigen Temperaturen ist die Butanol-Ausbeute nahe Null, da die Dehydrierung von Ethanol nur sehr langsam stattfindet und so auch kein Umsatz an Ethanol beobachtet werden kann.
- B) Hier ist die Butanol-Ausbeute entlang einer Druck-Temperatur-Linie maximal, jedoch ist kein scharfer Punkt zu erkennen, bei dem die Butanol-Ausbeute besonders hoch ist.
- C) Bei niedrigen Wasserstoff-Drücken bzw. hohen Temperaturen geht die Butanol-Ausbeute wieder gegen Null, da hier die Reaktionsgeschwindigkeit der Aldolkondensation von Crotonaldehyd deutlich schneller ist als die Geschwindigkeit der Hydrierung von Crotonaldehyd.

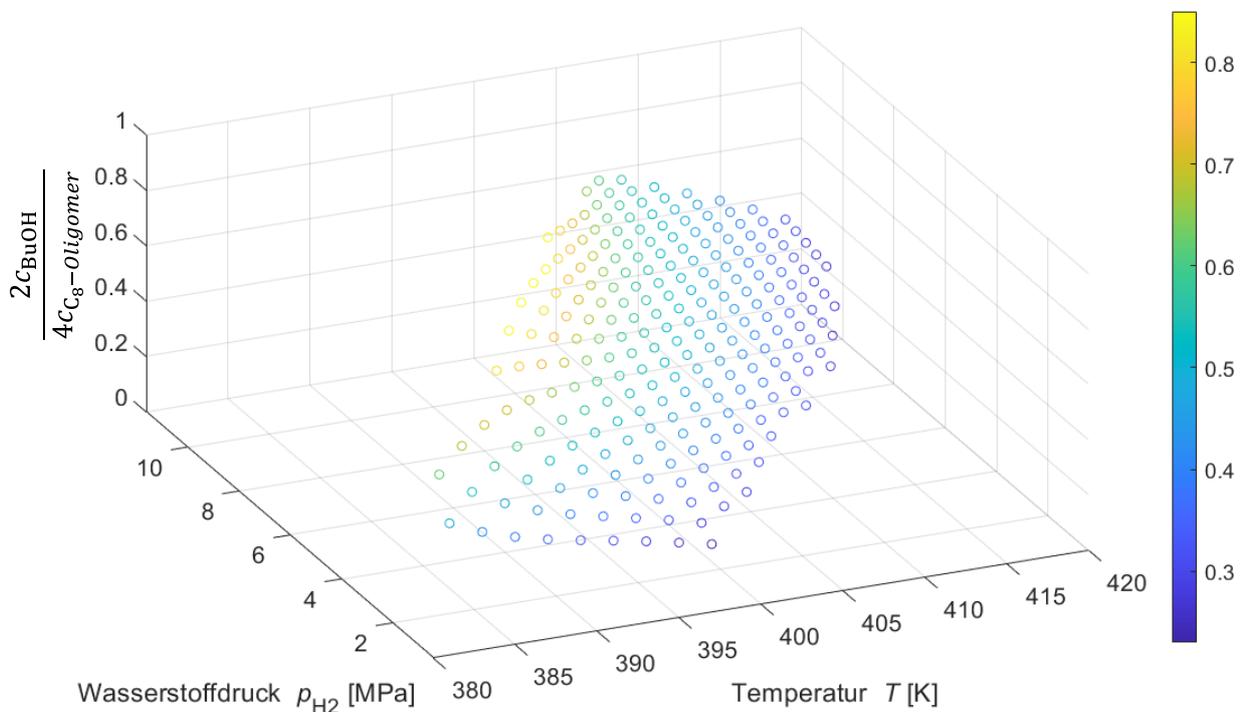


**Abbildung 52:** Unterteilung des Parameterraums aus Wasserstoffdruck und Temperatur für die Guerbet-Reaktion. Im Bereich A wird kein Butanol gebildet, da die Dehydrierung von Ethanol quasi nicht stattfindet. Im Bereich B ist die Butanol-Ausbeute maximal, da die Reaktionsschritte des Netzwerks passend ineinander greifen. Im Bereich C wird kein Butanol gebildet, da die Geschwindigkeit der Aldolkondensation die Hydrierung von Crotonaldehyd dominiert.



**Abbildung 53:** Druck-Temperatur-Screening der Guerbet-Reaktion in Bezug auf die Butanol-Ausbeute bei  $1.6 \text{ mol L}^{-1}$  Kaliummethanolat-Konzentration.

In den Bereichen B und C wird die Base zu einem Großteil verbraucht und zu Acetat umgesetzt. Da die Verseifungsreaktion in der Simulation so schnell eingeschätzt wird, dass kein Wasser akkumuliert, ist der Umsatz an Ethanol durch die eingesetzte Basenmenge gedeckelt. Ebenso kann die Verseifungsreaktion durch die Variation von Wasserstoff-Druck und Temperatur nicht verhindert werden, da bei der Bildung von Butanol immer ein Äquivalent Wasser entsteht. Es verändern sich jedoch die relativen Bildungsgeschwindigkeiten von Butanol und Oligomer zueinander. Wertet man nun den gewichteten Quotienten der Butanol- und Oligomer-Konzentration  $\frac{2c_{\text{BuOH}}}{4c_{\text{C}_8\text{-Oligomer}}}$  über den Wasserstoff-Druck und die Temperatur aus (Abbildung 54), so ist erkennbar, dass bei hohen Wasserstoff-Drücken und niedrigen Temperaturen die Selektivität an Butanol maximal wird. Leider ist im Bereich B kein Punkt enthalten, bei dem Butanol bevorzugt gegenüber dem Oligomer gebildet wird, da der Quotient  $\frac{2c_{\text{BuOH}}}{4c_{\text{C}_8\text{-Oligomer}}}$  hier immer kleiner als eins ist. Entlang der maximalen Butanol-Konzentration verändert sich der Quotient  $\frac{2c_{\text{BuOH}}}{4c_{\text{C}_8\text{-Oligomer}}}$  kaum, wodurch kein exakter Punkt des Druck-Temperatur-Bereichs als „optimale“ Parameterkombination ausgewählt werden kann. Dieses Ergebnis deckt sich damit, dass weder die hier vorgestellten Versuche, Wass et al. [130] noch Felix Herter im Rahmen seiner Masterarbeit [152] hohe Ausbeuten an Butanol mit dem eingesetzten Ru-MACHO-Katalysator erhalten haben.



**Abbildung 54:** Auftragung der relativen Selektivitäten zwischen Butanol und Acetaldehyd-Polymer in Abhängigkeit von Wasserstoffdruck und Temperatur im Bereich hoher Butanol-Ausbeuten. In Richtung von geringen Temperaturen und hohe Drücken ist ein Maximum zu erkennen, jedoch wird im betrachteten Bereich immer mehr Polymer als Butanol gebildet.

Auch bei den weiteren Variationen der Startkonzentration an Base, Wasser, Salz oder Ethylacetat wurde keine besondere Erhöhung der Butanol-Ausbeute beobachtet. In einer Auftragung der finalen Butanol-Konzentration über Druck und Temperatur ergab sich immer ein Bild mit den oben beschriebenen Bereichen A, B und C. Die Lage und Höhe des Bereichs B ist dabei aber sensitiv auf die veränderten Startkonzentrationen. Die qualitativen Zusammenhänge zwischen Umsatz (Gleichungen (76) und (77)), Butanol-Ausbeute (Gleichung (78)), -Selektivität (Gleichung (79)) und den Startkonzentrationen sind in Tabelle 16 aufgelistet. Da sich unabhängig von der Guerbet-Reaktion ein Gleichgewicht zwischen Ethanol und Ethylacetat ausbildet und die beiden Komponenten reversibel ineinander überführt werden können, werden Ethanol und Ethylacetat gemeinsam als Restanteil des Substrates betrachtet. Die Selektivität an Butanol lässt sich dementsprechend nach Gleichung (79) berechnen.

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{c_{\text{EtOH},0} - c_{\text{EtOH}} - 2 \cdot c_{\text{EtOAc}}}{c_{\text{EtOH},0}} \quad (76)$$

$$X_{\text{EtOK}} = \frac{c_{\text{EtOK},0} - c_{\text{KOAc}}}{c_{\text{EtOK},0}} \quad (77)$$

$$Y_{\text{BuOH}} = \frac{2 \cdot c_{\text{BuOH}}}{c_{\text{EtOH},0}} \quad (78)$$

$$S_{\text{BuOH}} = \frac{2 \cdot c_{\text{BuOH}}}{c_{\text{EtOH},0} + c_{\text{EtOK},0} - c_{\text{KOAc}} - c_{\text{EtOH}} - 2 \cdot c_{\text{EtOAc}}} \quad (79)$$

**Tabelle 16:** Qualitative Zusammenhänge des Guerbet-Reaktionsnetzwerks zwischen eingesetzten Startkonzentrationen, Lage und Höhe des Butanol-Maximums im  $p_2/T$ -Bereich und der Selektivität.

Erhöhung von $c_A$	Einfluss auf				
	$X_{\text{EtOH}}$	$Y_{\text{BuOH}}$	$S_{\text{BuOH}}$	$p_{\text{H}_2}(\text{B})$	$T(\text{B})$
Kaliumethanolat	↑	↑	↓	↑	↓
Kaliumacetat	≈	↓	↓	↑	↓
Wasser	≈	↓	↓	≈	≈
Ethylacetat	≈	↓	↓	≈	≈

Eine Erhöhung der Basen-Konzentration führt zunächst zu einer Erhöhung des Umsatzes an Ethanol, da durch die erhöhte Basen-Menge die Aldolkondensation beschleunigt wird und mehr Wasser durch die Verseifung abgefangen werden kann, bis die Base verbraucht ist. Da beide Nebenreaktionen durch die Base beschleunigt werden, nimmt die Selektivität der Reaktion ab. Bei sehr hohen Basen-Konzentrationen nimmt dadurch auch die Butanol-Ausbeute selbst ab (Tabelle 17). Des Weiteren wirkt die Base auch als Salz, wodurch die Wasserstoff-Löslichkeit abnimmt. Deshalb wird der Bereich mit hohen Butanol-Ausbeuten hin

zu höheren Wasserstoffdrücken bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben. Der letztgenannte Effekt ist im Grunde genommen vorteilhaft, da so mildere Bedingungen für die Guerbet-Reaktion eingesetzt werden können.

**Tabelle 17:** Ergebnistabelle der Variation der Basenkonzentration. Bei Erhöhung der Basenkonzentration nimmt die Ausbeute an Butanol zunächst zu, dann aber wieder ab, da die Aldolkondensation überproportional durch den Salzeffekt beschleunigt wird.

$c_{\text{EtOK},0}$ mol L <sup>-1</sup>	$T$ [K]	$p_{\text{H}_2}$ [MPa]	$X_{\text{EtOH}}$	$Y_{\text{BuOH}}$	$S_{\text{BuOH}}$	$\frac{c_{\text{BuOH},max}}{c_{\text{Polymer},max}}$	$X_{\text{EtOK}}$
0.8	419	11.2	0.12	0.040	0.29	1.7	0.90
1.6	413	11.6	0.21	0.051	0.19	0.94	0.92
2.4	407	11.6	0.29	0.057	0.15	0.65	0.92
3.2	403	11.6	0.39	0.058	0.11	0.46	0.94
5.0	395	11.6	0.60	0.055	0.068	0.26	0.95

Durch die Zugabe von Kaliumacetat als Salz lassen sich ähnliche Effekte wie bei der Erhöhung der Basen-Konzentration beobachten. Die erhöhte Salz-Konzentration verringert auch hier die Wasserstoff-Löslichkeit in der Reaktionsmischung, wodurch der B-Bereich zu höheren Wasserstoff-Drücken bzw. niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Zudem wird die Aldol-Kondensation selektiv durch die Salz-Zugabe beschleunigt, was die Selektivität der Guerbet-Reaktion herabsenkt.

Wasser wirkt sich nachteilig auf die Guerbet-Reaktion aus. Das Wasser reagiert mit Ethylacetat über die Verseifung ab und senkt so die Butanol-Ausbeute und Selektivität. Auf die Lage der Butanol-Maxima im Druck-Temperatur-Diagramm wirkt sich das Wasser nicht aus, da die Wasserstoff-Löslichkeit durch die Wasser-Zugabe in der Simulation nicht ändert.

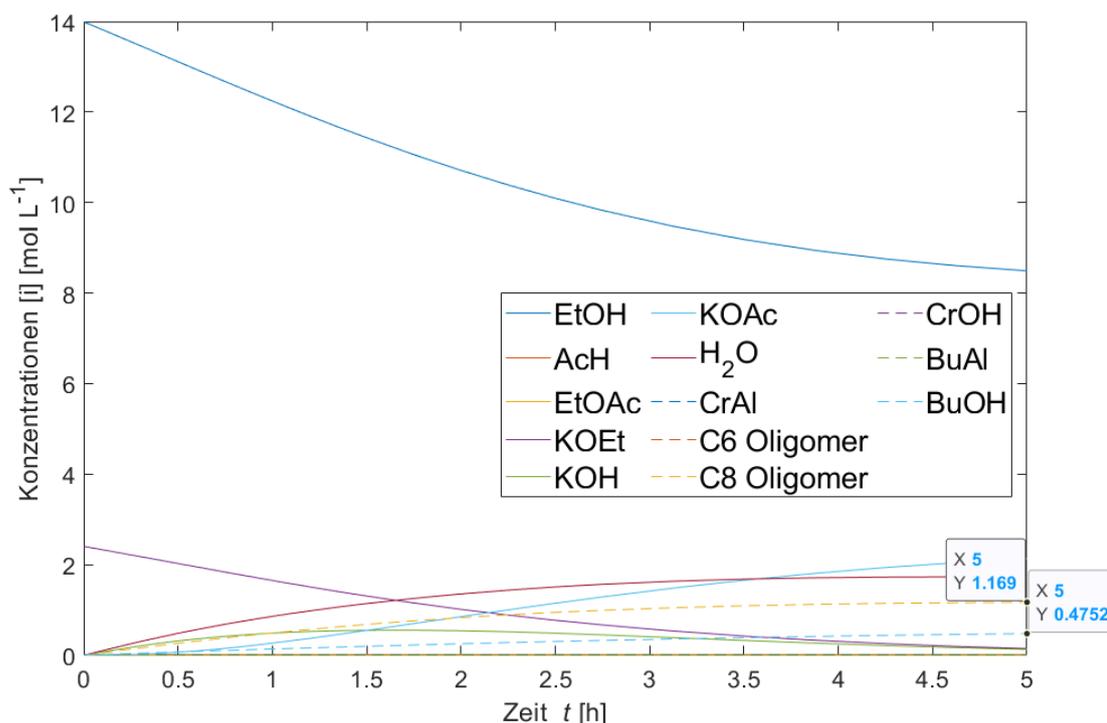
Die Zugabe von Ethylacetat als Startmaterial in der Simulation hat die Butanol-Ausbeute der Guerbet-Reaktion schwach abgesenkt, da von Beginn an die Verseifung gegenüber den Simulationen ohne Ethylacetat-Zusatz beschleunigt wird. Die Lage der Maxima in Abhängigkeit von Druck und Temperatur wird aber nicht verändert, da Ethylacetat und Ethanol sich schnell ineinander umwandeln lassen. Bei der Betrachtung dieses Ergebnisses ist es wichtig zu beachten, dass die Simulation in einer isobaren Umgebung stattfindet. Dadurch wird das Redox-Potential der Reaktionsmischung durch den Wasserstoffdruck aus einem „unendlichen“ Reservoir eingestellt. Ethylacetat konnte also im Rahmen dieser Simulation nicht als Wasserstoff-Akzeptor wirken, um die Guerbet-Reaktion unter tendenziell oxidativen Bedingungen bzw. unter Wasserstoff-Mangel durchzuführen. Hierfür wäre die Simulation eines isochoren Reaktors notwendig, in der zwischen der Flüssig-Phase und der Gas-Phase bilanziert wird.

### 6.9.3 Variation des Katalysators

Wie oben beschrieben, konnte weder durch die Einstellung des Wasserstoff-Drucks und der Temperatur, noch durch die Variation der Startkonzentrationen eine befriedigend hohe Butanol-Ausbeute erhalten werden. Es drängt sich also der Verdacht auf, dass der Ru-MACHO-Katalysator nicht für die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol geeignet ist. Ein zentrales Problem ist, dass durch die Verseifung die Base schnell verbraucht wird und so der Umsatz durch die Menge an eingesetzter Base limitiert ist. Wenn es also einen Redox-Katalysator gäbe, der die Dehydrierung von Acetaldehyd zu Ethylacetat selektiv schlechter katalysiert als die übrigen Redox-Schritte, würde das den Verbrauch der Base eindämmen und so die Selektivität der Guerbet-Reaktion erhöhen. Um diese These zu überprüfen, wurde die Aktivierungsbarriere der Dehydrierung von Acetaldehyd (Schritt 3\_1) schrittweise erhöht und die Guerbet-Reaktion in Abhängigkeit von Wasserstoff-Druck und Temperatur simuliert (Tabelle 18). Wird die Aktivierungsbarriere um bis zu  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhöht, so ändert sich die Butanol-Ausbeute kaum, jedoch wird etwas mehr Oligomer gebildet. Bei einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere um  $15\text{-}20 \text{ kJ mol}^{-1}$  wird die Butanol-Ausbeute deutlich gesteigert, jedoch sinkt die Selektivität deutlich ab. Wie in Abbildung 55 zu erkennen ist, wird bei einer Reaktion mit einem solchen Katalysator Wasser in der Reaktionsmischung akkumuliert und die Guerbet-Reaktion „toleriert“ das Wasser. Unter diesen Umständen ist auch eine Vordosierung des Wassers denkbar, ohne einen dramatischen Einbruch der Butanol-Ausbeute zu erwarten. Bei einer weiteren Erhöhung der Aktivierungsbarriere bleiben die Butanol-Ausbeute und die Selektivität konstant, da kein Ethylacetat mehr in nennenswerten Mengen gebildet wird und die Verseifung quasi ausgeschaltet ist.

**Tabelle 18:** Die Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Dehydrierung von Acetaldehyd bzw. 1-Ethoxyethanol führt dazu, dass die Ausbeute an Butanol steigt, da so die folgende Verseifung unterdrückt werden kann. Sobald die Dehydrierung praktisch nicht mehr stattfindet (ab  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  Erhöhung), sackt die Selektivität ab, da die Base nicht mehr abgebaut wird und so die Geschwindigkeit der Aldolkondensation hoch bleibt.

Erhöhung $\Delta H_{3_1}^\ddagger$ kJ mol <sup>-1</sup>	$p_{\text{H}_2}$ [MPa]	$T$ [K]	$c_{\text{BuOH},max}$ [mol L <sup>-1</sup> ]	$\frac{c_{\text{BuOH},max}}{c_{\text{Polymer},max}}$
0	11.6	407	0.40	0.65
5	11.6	407	0.40	0.60
10	11.2	405	0.41	0.57
15	11.6	407	0.48	0.41
20	11.6	409	0.53	0.23
25	11.2	407	0.53	0.24
40	11.2	407	0.53	0.24



**Abbildung 55:** Konzentrationsprofil der Guerbet-Reaktion mit einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Dehydrierung von Acetaldehyd um  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $134 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $116 \text{ bar}$  Wasserstoff,  $2.4 \text{ mol L}^{-1}$  KOEt). Unter diesen Bedingungen wird die Bildung von Kaliumacetat deutlich unterdrückt und es sammelt sich Wasser im Reaktionsgemisch an.

Es lässt sich vermuten, dass diese selektiv hohe Aktivierungsbarriere für die Dehydrierung von Acetaldehyd (bzw. genauer dem Halbacetal 1-Ethoxyethanol) eine wichtige Eigenschaft für einen guten Guerbet-Redox-Katalysator darstellt. Da bis jetzt noch keine computerchemische Berechnung der Dehydrierung von 1-Ethoxyethanol publiziert wurde, kann diese These aber nicht anhand von Literaturdaten überprüft werden. Da sich Wasser in der Reaktionsmischung unter diesen Bedingungen ansammelt, wäre auch (Bio-)Ethanol aus der Fermentation von Zucker mit einem Restanteil Wasser als Substrat denkbar. Genau dieses Ethanol-Wasser-Gemisch wurde in der Studie von Cavani et al. [119]. genutzt und der dort verwendete Katalysator [Ru]-Cavani führte trotz der Anwesenheit von Wasser zu hohen Butanol-Ausbeuten. Es ist daher anzunehmen, dass der Katalysator [Ru]-Cavani die Dehydrierung von 1-Ethoxyethanol schlecht katalysiert, während er hohe Aktivität für die anderen Redox-Schritte im System aufweist.

## 6.10 Das Guerbet-Reaktionsnetzwerk als Kugellabyrinth

Das Guerbet-Reaktions-Netzwerk lässt sich metaphorisch als ein 2D-Kugellabyrinth mit zwei Drehachsen darstellen (Abbildung 56). In diesem Labyrinth entsprechen Pfade in senkrechter Richtung den Redox-Reaktionsschritten und Pfade in waagerechter Richtung den Basen-

abhängigen Reaktionsschritten. Zwischen zwei Substanzen, die über einen Pfad verbunden sind, muss eine Erhöhung überwunden werden, die der Aktivierungsbarriere entspricht. Die Substanzen befinden sich gemäß der freien Reaktionsenthalpien in unterschiedlichen Höhen zueinander.



**Abbildung 56:** Ein Kugellabyrinth als Metapher für das Guerbet-Reaktionsnetzwerk. Über das Rad an der Seite werden Redoxschritte initiiert, über das Rad am unteren Rand basenkatalysierte Schritte.

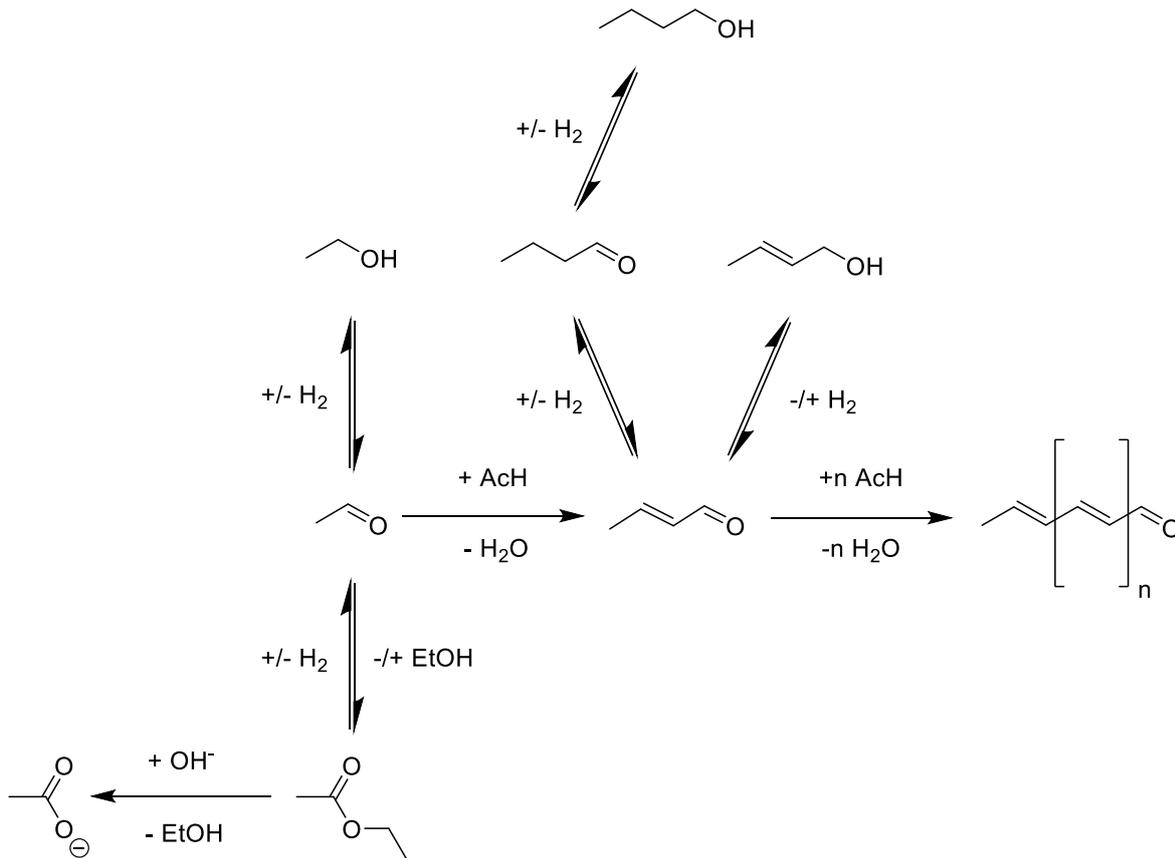
Mit diesem Kugellabyrinth lässt sich nun die Guerbet-Reaktion „nachspielen“. Die Kugel wird zu Beginn auf Ethanol gelegt und die Achsen werden bewegt. Das Produkt der Reaktion wird danach bestimmt, wo die Kugel liegen bleibt. Der Umsatz sowie die Produktverteilung lassen sich bestimmen, indem man das Spiel häufig genug wiederholt und die Häufigkeit zählt, wie oft die Kugel bei Ethanol, Butanol, usw. liegen bleibt.

Hat man das Bild des Kugellabyrinths vor Augen, lassen sich einige Eigenheiten des Reaktionsnetzwerks nachvollziehen. Die Drehachsen des Labyrinths lassen sich unabhängig voneinander umso leichter bewegen, je mehr Redox-Katalysator oder Base eingesetzt werden. Bei einer höheren Temperatur lassen sich beide Drehachsen um einen größeren Winkel drehen. Durch den Wasserstoff-Druck wird das Brett des Labyrinths im Mittel mehr in Richtung gesättigter Alkohole oder in Richtung Ethylacetat gedreht. Bei einer niedrigen Temperatur und einem hohen Wasserstoff-Druck bleibt die Kugel nahezu immer bei Ethanol liegen, während bei hoher Temperatur und niedrigem Wasserstoffdruck kein Butanol gebildet

wird, da die Kugel nach einer Aldolkondensation bis zum Acetaldehyd-Oligomer durchrollt. Je nach Wasser-Konzentration wird das Brett im Mittel mehr in Richtung Acetat oder Acetaldehyd-Oligomer gedreht. Während die Bildung von Ethylacetat und Butanol reversibel sind, sind die Verseifung von Ethylacetat und die Polymerisation von Acetaldehyd irreversibel. Landet die Kugel also bei einem der unerwünschten Nebenprodukte, ist die Kugel „ins Loch gefallen“ und der Spielversuch misslungen. Für die Bildung von Butanol muss die Kugel auf dem idealen Pfad (Dehydrierung, Aldolkondensation, Hydrierung) bleiben, ohne falsch abzubiegen. Hierfür müssen sich die Reaktionsparameter in Balance zueinander befinden. Die Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Dehydrierung von Acetaldehyd/1-Ethoxyethanol schließlich führt dazu, dass es leichter ist, auf dem idealen Weg zu bleiben, da die Kugel nicht so leicht zu Ethylacetat durchrollt.

### 6.11 Zwischenfazit

Die Guerbet-Reaktion mit ihren erwünschten drei Teilreaktionen mag auf den ersten Blick überschaubar aussehen, da aber die Verseifung von Ethylacetat und die Aldolkondensation zu höheren Aggregaten die Selektivität stark herabsenken können, spannt sich ein komplexes Reaktionsnetzwerk mit vielen Abhängigkeiten auf. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsschritte aus Schema 31 zum einen das Reaktionsnetzwerk hinreichend beschreiben, zum anderen jeder Reaktionsschritt relevant ist und nicht vernachlässigt werden darf. Im Vergleich zu publizierten Arbeiten ist an diesem Netzwerk besonders, dass das Halbacetal 1-Ethoxyethanol als relevante Komponente für die Dehydrierung zum Ethylacetat identifiziert wurde. Der Einsatz von in-situ-IR-Spektroskopie war dabei besonders hilfreich, da bei der Untersuchung der Aldolkondensation von Acetaldehyd 1-Ethoxyethanol detektiert wurde. Bei Versuchen, die Guerbet-Reaktion durchzuführen, wurden die Nebenprodukte Ethylacetat, Wasser und Acetat in dieser Reihenfolge detektiert, was die Zusammenstellung des Reaktionsnetzwerks unterstützt. Leider wurde in denselben Experimenten kein Aufbau des Zielprodukts Butanol festgestellt, weshalb reproduziert werden konnte, dass Ru-MACHO kein guter Katalysator für die Guerbet-Reaktion von Ethanol ist.



**Schema 31:** Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol mit allen Schritten, die notwendig und hinreichend sind, um das Reaktionssystem gut zu beschreiben.

Aus Untersuchungen an den Einzelschritten des Reaktionsnetzwerks konnten kinetische Modelle (Verseifung, Aldolkondensation), mindestens aber detaillierte Konzentrations-Zeit-Verläufe (Redox-Schritte) erhalten werden, aus denen in Kombination mit Aktivierungsbarrieren aus DFT-Rechnungen ein mikrokinetisches Modell auf experimenteller Basis erstellt werden konnte. Dieses Modell wurde verwendet, um Versuche in Abhängigkeit von Temperatur, Wasserstoff-Druck und der Startkonzentration von Kaliummethanolat, Wasser bzw. Kaliumacetat zu simulieren. Bei der Variation von Temperatur und Wasserstoff-Druck können drei Bereiche unterschieden werden, die sich qualitativ unterscheiden:

- A) Bei hohen Wasserstoff-Drücken bzw. niedrigen Temperaturen ist die Butanol-Ausbeute nahe Null, da die Dehydrierung von Ethanol nur sehr langsam stattfindet und so auch kein Umsatz an Ethanol beobachtet werden kann.
- B) Hier ist die Butanol-Ausbeute entlang einer Druck-Temperatur-Linie maximal, jedoch ist kein scharfer Punkt zu erkennen, bei dem die Butanol-Ausbeute besonders hoch ist.
- C) Bei niedrigen Wasserstoff-Drücken bzw. hohen Temperaturen geht die Butanol-Ausbeute wieder gegen Null, da hier die Reaktionsgeschwindigkeit der

Aldolkondensation von Crotonaldehyd deutlich schneller ist als die Geschwindigkeit der Hydrierung von Crotonaldehyd.

Je nach eingesetzten Startkonzentrationen verschiebt sich der interessante Bereich B, da die Wasserstofflöslichkeit oder die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte dadurch beeinflusst werden. Unabhängig von den eingestellten Reaktionsparametern und Startkonzentrationen konnte kein Parametersatz ermittelt werden, bei dem die Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol selektiv in hohen Ausbeuten stattfindet. Man weiß nun mit Sicherheit, dass Ru-MACHO kein guter Katalysator für die Guerbet-Reaktion ist.

Als ein Kernproblem wurde dabei erkannt, dass bei der Ru-MACHO-katalysierten Guerbet-Reaktion die eingesetzte Base verbraucht wird und die Verseifung die Wasser-Konzentration in der Reaktionsmischung nahe Null hält. Wird nun der Redox-Katalysator so modifiziert, dass die Dehydrierung des Acetaldehyds/1-Ethoxyethanols (Schritt 3\_1) durch eine höhere Aktivierungsbarriere selektiv verlangsamt wird, so steigt die Butanol-Ausbeute an und es sammelt sich Wasser in der Reaktionsmischung an. Die Vermutung liegt nahe, dass eine selektiv hohe Aktivierungsbarriere für diesen Reaktionsschritt ein Deskriptor für einen guten Guerbet-Redox-Katalysator ist. Diese Vermutung ließe sich überprüfen, indem man die Aktivierungsbarriere dieses Reaktionsschritts im Vergleich mit der Dehydrierung von Ethanol für verschiedene Redox-Katalysatoren [119,124–127,130] berechnet, die (nicht) erfolgreich in der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol eingesetzt wurden.

## 7 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen wurden bereits in den Kapiteln 4.3, 5.5 und 6.10 zusammengefasst und bewertet. Hier soll noch einmal der Bogen darüber gespannt werden, welche allgemeinen Schlüsse aus den hier durchgeführten Untersuchungen geschlossen werden können.

Alle drei betrachteten Prozesse befassen sich mit der Wertschöpfung ausgehend von C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Chemikalien. Die Reaktionen finden alle mit hohen Substrat-Konzentrationen oder sogar ohne Lösungsmittel statt, weshalb die Lösungsmittel-Umgebung sich mit dem Reaktionsverlauf teils dramatisch ändert. Ob die Änderung des Lösungsmittels auch einen Lösungsmittelleffekt auf die Reaktion ausübt, hängt vom Mechanismus der Reaktion ab. Bei einer S<sub>N</sub>2-Reaktion (Kapitel 4), einer säurekatalysierten (Kapitel 5.3) oder basenkatalysierten (Kapitel 6.6) Reaktion wurde immer ein starker Einfluss des Lösungsmittels offenbar, während bei Reaktionen an einem Metallkomplex mit mehrzähligem Liganden (Kapitel 6.3) kein Lösungsmittelleffekt festgestellt werden konnte. Während die aktiven Spezies der drei erstgenannten Mechanismen alle direkt durch umliegende Lösungsmittel solvatisiert werden, erschafft der mehrzählige Ligand am Metallzentrum anscheinend eine eigene Umgebung um das aktive Zentrum. Dadurch werden die aktiven Spezies des metallkatalysierten Mechanismus weniger stark vom Lösungsmittel beeinflusst.

Die zentrale Methode dieser Arbeit war die in-situ-Spektroskopie in Batch-Experimenten zur Reaktionsverfolgung. Die eingesetzten Substanzen der C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Chemie besitzen im Allgemeinen nur wenige Schwingungen, was häufig zu „aufgeräumten“ IR- und Raman-Spektren mit überschaubar vielen Signalen geführt hat. Die hohen eingesetzten Konzentrationen waren zum einen förderlich für die Konzentrationsbestimmung, da so immer ausreichend Messsignal für die Auswertung zur Verfügung stand. Zum anderen haben die spezifischen Wechselwirkungen der Substanzen untereinander, insbesondere mit Wasser, die Genauigkeit der Kalibration verringert. Als Beispiele seien hier die Bildung von Essigsäure-Dimeren, -Oligomeren und -Monomeren (Kapitel 5) und die Bildung von Halbacetalen (Kapitel 6.6) genannt.

Die Auswahl der Experimente wurde jeweils an die Fragestellung des Reaktionssystems angepasst. In Kapitel 4 wurden „einfache“ Kinetik-Experimente durchgeführt, um die ideale Startzusammensetzung zu ermitteln. In Kapitel 5 wurden zusätzlich zu den Kinetik-Experimenten die Verteilungsgleichgewichte und Stofftransportprozesse im zweiphasigen flüssig/flüssig-Reaktor untersucht, um die Effizienz einer Extraktion zu bestimmen und den limitierenden Schritt (Kinetik oder Massentransport) dieses Systems zu identifizieren. In Kapitel 6 wurde ein komplexes Reaktionsnetzwerk in seine Teilschritte zerlegt und diese

isoliert in Kinetik-Experimenten untersucht, um anschließend ein kinetisches Modell des gesamten Netzwerks zusammen zu setzen. In allen drei Studien hat sich gezeigt, dass durch die Nutzung von in-situ-Spektroskopie eine vergleichsweise niedrige Anzahl an Experimenten benötigt wird und dennoch belastbare Ergebnisse erzielt werden. Darüber hinaus wurden spannende Details offenbar, die ohne die Nutzung von in-situ-Spektroskopie wohl verborgen geblieben wären. So wurde in Kapitel 4 aus der Kinetik ein Rückschluss auf die mikroskopische Struktur des IL-Methanol-Systems gezogen. In Kapitel 5 zeigte sich, dass die Bildung von Essigsäure-Dimeren, -Oligomeren und -Monomeren nicht nur die Analyse der Spektren beeinflusst, sondern auch die Reaktionskinetik der Veresterung und den Stofftransport über die Phasengrenze. In Kapitel 6 konnte das Halbacetal 1-Ethoxyethanol als wichtiges Intermediat der Guerbet-Reaktion von Ethanol identifiziert werden. Aus der Menge an gesammelten Daten konnte schließlich ermittelt werden, warum Ru-MACHO kein guter Katalysator für die Guerbet-Reaktion ist und dass eine selektiv hohe Aktivierungsbarriere für die Redoxreaktion zwischen Acetaldehyd/1-Ethoxyethanol und Ethylacetat ein Deskriptor für einen guten Guerbet-Redox-Katalysator darstellt.

## 8 Anhang

### 8.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker Matrix-MF-Spektrometer aufgenommen. Die Messungen mit den Parametern in Tabelle 19 aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem RXN2-Spektrometer von Kaiser Optical Systems aufgenommen. Die Messungen wurden mit den Parametern in Tabelle 20 aufgenommen. Je nach Anwendung wurde lediglich die Messzeit oder die Anzahl Scans angepasst. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 21 aufgelistet. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Chemikalien ohne weitere Aufreinigung verwendet.

**Tabelle 19:** Einstellungen des Matrix-MF-Spektrometers und der anschließenden Fast-Fourier-Transformation zur Messung von IR-Spektren.

Parameter	Einstellung
Anzahl Scans	100
Auflösung	4 cm <sup>-1</sup>
Spiegelgeschwindigkeit	20 kHz
Phasenauflösung	32
Phasenkorrektur	Power-Spektrum
Apodisierung	Blackman-Harris-3-Term
Zerofilling	1X

**Tabelle 20:** Einstellungen des RXN2-Spektrometers zur Messung von Raman-Spektren.

Parameter	Einstellung
Wellenlänge Laser	785 nm
Leistung Laser	400 mW
Messzeit pro Scan	5 s
Anzahl Scans	10

**Tabelle 21:** Übersicht über die Chemikalien, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Substanz	Hersteller	Reinheit
Methanol	Fisher Scientific	>99%
	Sigma Aldrich	>99.9%
Dimethylcarbonat	Sigma Aldrich	>99%
Triethylamin	Sigma Aldrich	>99%
N-Ethylimidazol	Sigma Aldrich	>99%
Ethylmethylimidazolium- monomethylcarbonat	Santa Cruz Biotechnology	30% in Methanol
Cyclohexan	Sigma Aldrich	>99.7%
Ethanol	Sigma Aldrich	Uvasol, >99.9%
Essigsäure	Sigma Aldrich	>99.8%
Ethylacetat	abcr	>99.5%
	Sigma Aldrich	>99.7%
Ru-MACHO-BH	abcr	98%
Kalium- <i>tert</i> -butanolat	Abcr	95-99%
	Sigma Aldrich	98%
Crotylalkohol, E/Z-Mischung	Sigma Aldrich	96%
<i>n</i> -Butanol	Sigma Aldrich	Emprove Essential NF, >99.5%
Crotonaldehyd, E/Z-Mischung	Sigma Aldrich	>99%
Acetaldehyd	Sigma Aldrich	>99.5%
Kaliumacetat	Sigma Aldrich	>99%
Natriumacetat	Sigma Aldrich	>99%
Kaliumhydroxid	abcr	>85%

## 8.2 Kalibrierung

Um Substanzen zu kalibrieren, müssen Proben mit bekannter Konzentration hergestellt werden. Als Strategie für die Kalibrierung wurden Mischungen für Proben ausgewählt, die jeweils gut die Konzentrationsbereiche und Zusammensetzungen unter Reaktionsbedingungen darstellen. Das heißt, es wurden nicht nur binäre Mischungen von Substanz und Lösungsmittel eingesetzt, sondern auch Proben, die möglichst viele Substanzen aus dem Reaktionsgemisch gleichzeitig beinhalten und im Phasendiagramm im Bereich der Reaktionstrajektorien liegen. Einzige Einschränkung ist, dass zwischen Einwaage und Messung keine Reaktion stattfinden darf.

Ein geeignetes Probenvolumen für die Messung von IR- und Ramanspektren ist etwa 2 mL. Hierzu wurden alle Substanzen eingewogen und die Masse genau notiert. Das Volumen der Probe wurde über die Dichte der Reinsubstanzen (auch bei gelösten Feststoffen) als Summe der Einzelvolumina berechnet, sodass etwaige Volumen-Kontraktionen oder –Expansionen vernachlässigt wurden. Schließlich wurde aus Masse, Volumen und molarer Masse die Konzentration der Probe berechnet. Die Messung der Probe wurde dann mit den Messparametern durchgeführt, die auch bei der Anwendung im Experiment zum Einsatz kamen. Die Messungen wurden im Allgemeinen bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre durchgeführt. Lediglich für Proben mit dem leicht flüchtigen Acetaldehyd wurden die Spritzen zum Überführen gekühlt und die Probengefäße bis kurz vor der Messung in einem gekühlten Sandbad gelagert, um eine Verfälschung der Konzentration zu vermeiden. Ethylmethylimidazolium-monomethylcarbonat und Triethylmethylammoniummonomethylcarbonat wurde für die Kalibration unter Hochvakuum von Methanol befreit. Die eingesetzten Konzentrationen finden sich jeweils in den Kapiteln mit den chemometrischen Modelldetails.

### 8.3 Fehlerbetrachtung

Das zentrale methodische Element dieser Arbeit ist die Bestimmung von Konzentrationen aus in-situ-spektroskopischen Messungen. Alle weiteren Größen, die ausgewertet werden, basieren auf diesem Schritt der Datenverarbeitung.

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, sind die Konzentrationen, die durch chemometrische Modellierung erhalten wurden, fehlerbehaftet und werden im zum einen durch die Standardabweichung ( $RMSEC$  bzw.  $RMSECV$ ), zum anderen durch die systematische Abweichung vom Mittelwert ( $Bias CV$ ) beschrieben, sofern keine qualitativ anderen Proben zur Validierung des Modells vorliegen. Im Regelfall wird in dieser Arbeit Wert auf die Fehler der Kreuzvalidierung gelegt ( $RMSECV$  und  $Bias CV$ ). Bei allen verwendeten Modellen wurde darauf geachtet, dass der  $Bias CV$  nahe Null ist und insbesondere bei Proben, die keine Substanz enthalten, auch tatsächlich keine scheinbare Konzentration durch das Modell hineininterpretiert wird. Den Modellen wird also insoweit vertraut, dass eine ermittelte Konzentration auch auf dem Vorliegen der Substanz beruht und Fehler in der Konzentrationsbestimmung statistisch gestreut sind. Das Verhältnis zwischen  $RMSECV$  und eingesetzter Konzentration in der Kalibration (relativer Fehler  $u_{rel}$ ) beträgt im Normalfall weniger als 2%. Unter Reaktionsbedingungen werden manchmal kleinere Konzentrationen eingesetzt (z. B. Aldolkondensation und Ester-Verseifung), sodass hier mit Fehlern um die 10% gerechnet werden muss.

Von der Konzentration abgeleitete Größen sind:

- Die Gleichgewichtskonstante  $K$ ,
- Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ ,
- Der (Reaktions-)Geschwindigkeitskoeffizient  $k$ .

Um von dem Fehler der Konzentration auf den Fehler einer abgeleiteten Größe zu schließen, benötigt man die Formel für die Fehlerfortpflanzung (Gleichung (80)) [17]. Der Fehler der abgeleiteten Größe hängt neben den partiellen Ableitungen zum einen von der Varianz (Quadrat der Standardabweichung) der Variablen ab, zum anderen von der Kovarianz von je zwei Variablen. Die Kovarianz ist gleich null, wenn zwei Variablen voneinander unabhängig sind. Im Fall zweier vollständig korrelierter Variablen ist die Kovarianz gleich der Varianz.

$$u_f = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} u_i\right)^2 + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{k=i+1}^m \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_k} u(x_i, x_k)\right]} \quad (80)$$

Die Gleichgewichtskonstante wird aus einem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Der relative Fehler auf die Gleichgewichtskonstante setzt sich daher aus der Wurzel der Summe der relativen Varianzen zusammen. In dieser Arbeit setzen sich die betrachteten Gleichgewichtskonstanten aus zwei bis vier Konzentrationen zusammen. Selbst im ungünstigen Fall, dass jede Konzentration mit einem relativen Fehler von 10% behaftet ist, kann die Gleichgewichtskonstante also auf 15-20% Genauigkeit in Bezug auf die Konzentrationsmessungen bestimmt werden. Darüber hinaus sind Gleichgewichtskonstanten, in denen der Partialdruck von Wasserstoff mit eingerechnet wird, in dieser Arbeit stärker fehlerbehaftet, da hierfür der Dampfdruck der anderen Komponenten unter Reaktionsbedingungen geschätzt werden musste.

Beispielrechnung des Fehlers einer Gleichgewichtskonstanten aus zwei Konzentrationen:

$$K = \frac{c_A}{c_B}$$

$$u_K = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{\partial c_A} RMSECV(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial K}{\partial c_B} RMSECV(B)\right)^2}$$

$$u_K = \sqrt{\left(\frac{RMSECV(A)}{c_B}\right)^2 + \left(\frac{-c_A RMSECV(B)}{c_B^2}\right)^2}$$

$$u_{rel,K} = \frac{u_K}{K} = \sqrt{\left(\frac{RMSECV(A)}{c_A}\right)^2 + \left(\frac{RMSECV(B)}{c_B}\right)^2}$$

$$u_{rel,K} = \sqrt{10\%^2 + 10\%^2} \approx 15\%$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in dieser Arbeit aus dem Differenzenquotienten von Konzentration und Zeit berechnet. Es wird vereinfachend angenommen, dass der Fehler der Zeitmessung vernachlässigt werden kann. Da die Konzentration derselben Substanz zwei Mal in diesem Term auftaucht, wird der Fehler auf diese Größe zum einen auf den Fehler der Kalibration, zum anderen auf Konzentrationsschwankungen aufgrund von Inhomogenitäten im Reaktor (nicht vollständige Durchmischung, Temperaturgradienten) zurückgeführt. Da die Konzentration derselben Substanz zwei Mal an ähnlichen Spektren bestimmt wird, wird angenommen, dass die Variablen vollständig korreliert sind und die Kovarianz gleich dem Quadrat des *RMSECV* ist. Unter diesen Annahmen heben sich die Fehler der Kalibration gegenseitig auf und nur der Fehler aufgrund von Konzentrationsschwankungen der Reaktionsmischung bleibt bestehen.

Beispielrechnung des Fehlers einer Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = \frac{c_{A,2} - c_{A,1}}{t_2 - t_1}$$

$$u_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial c_2} RMSECV(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial c_2} u_{ind}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial c_1} RMSECV(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial c_1} u_{ind}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial r}{\partial c_2} \frac{\partial r}{\partial c_1} RMSECV(A)^2\right)}$$

$$u_r = \sqrt{\left(\frac{\partial r}{\partial c_2} u_{ind}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial c_1} u_{ind}\right)^2} = \sqrt{2} \frac{u_{ind}}{\Delta t}$$

Der Fehler auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also ab, je größer das Zeitintervall des Steigungsdreiecks gewählt wird. Ein allzu großes Intervall sollte jedoch nicht gewählt werden, da dann über einen großen Zeitraum gemittelt wird und so nur schlecht von einer zeitlich aufgelösten Reaktionsgeschwindigkeit gesprochen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, immer einen Kompromiss zu finden, bei dem das Zeitintervall möglichst klein gewählt wird, aber die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu stark streut.

Der Geschwindigkeitskoeffizient wiederum wird aus dem Quotient von Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentrationen der Substrate und Katalysatoren bestimmt (gegebenenfalls modifiziert durch die Reaktionsordnung). Gemäß der Fehlerfortpflanzung setzt sich der relative Fehler erneut aus der Wurzel der Summe der relativen Varianzen

zusammen. Der Fehler, der auf die Konzentrationsbestimmungen aus spektroskopischen Messungen zurückzuführen ist, ist deshalb wieder in der Größenordnung von 15-20%.

Beispielrechnung des Fehlers eines Geschwindigkeitskoeffizienten, der von zwei Konzentrationen abhängt:

$$k = \frac{r}{c_A c_B}$$

$$u_k = \sqrt{\left(\frac{\partial k}{\partial r} u_r\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial c_A} RMSECV(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial k}{\partial c_B} RMSECV(B)\right)^2}$$

$$u_k = \sqrt{\left(\frac{u_r}{c_A c_B}\right)^2 + \left(\frac{-r RMSECV(A)}{c_A^2 c_B}\right)^2 + \left(\frac{-r RMSECV(B)}{c_A c_B^2}\right)^2}$$

$$u_{rel,k} = \frac{u_k}{k} = \sqrt{\left(\frac{u_r}{r}\right)^2 + \left(\frac{RMSECV(A)}{c_A}\right)^2 + \left(\frac{RMSECV(B)}{c_B}\right)^2}$$

$$> \sqrt{\left(\frac{RMSECV(A)}{c_A}\right)^2 + \left(\frac{RMSECV(B)}{c_B}\right)^2}$$

$$u_{rel,k} > \sqrt{10\%^2 + 10\%^2} \approx 15\%$$

## 8.4 IL-Synthese aus Triethylamin und Dimethylcarbonat

### 8.4.1 Experimentelle Details

Vor jedem Versuch wurde der Autoklav mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Autoklav wurde zusammengesetzt und mit einer IR-Sonde für die untere Phase ausgestattet. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums gegen Luft wurden 5.30 mL Methanol, 6.03 mL Triethylamin und 3.67 mL Dimethylcarbonat dem Autoklaven zugegeben und der Autoklav wurde verschlossen. Anschließend wurde die kontinuierliche Messung gestartet und der Autoklav auf Reaktionstemperatur geheizt (Tabelle 22). Nach 5-6 h Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, der Autoklav heruntergekühlt und die Reaktionslösung in ein Probengefäß überführt.

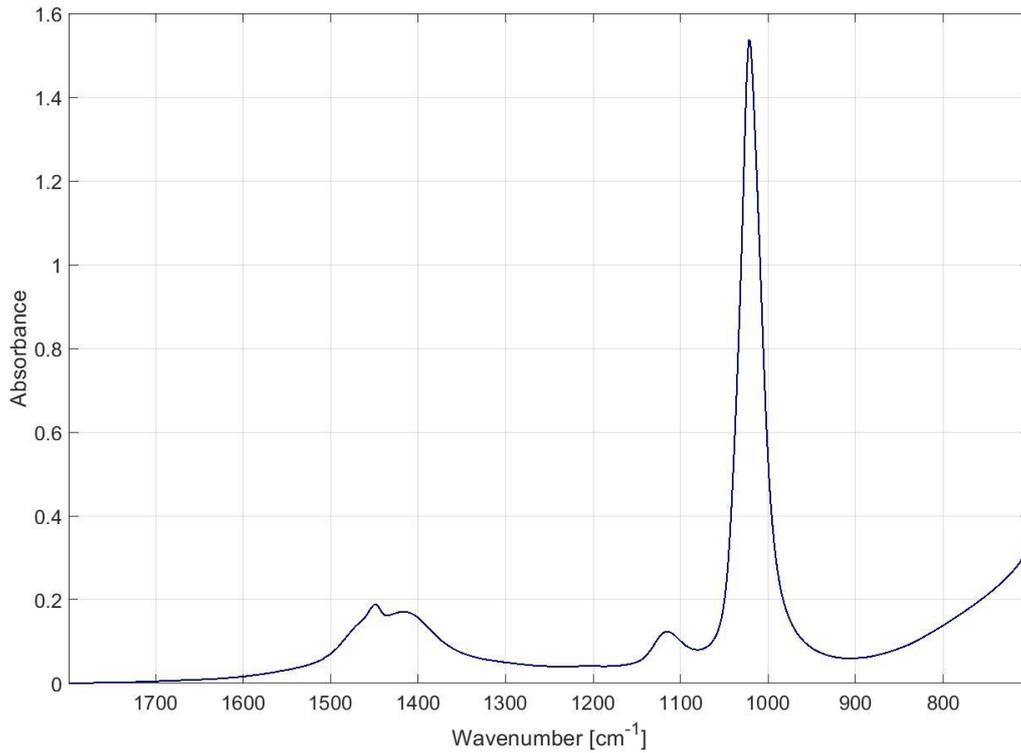
Um eine Kalibration des Produkts zu ermöglichen, wurden die flüchtigen Bestandteile (Methanol, Dimethylcarbonat und Triethylamin) unter Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt.

**Tabelle 22:** Reaktionstemperaturen der einzelnen Versuche. Bei allen Versuchen wurden dieselben Mengen an Chemikalien eingesetzt.

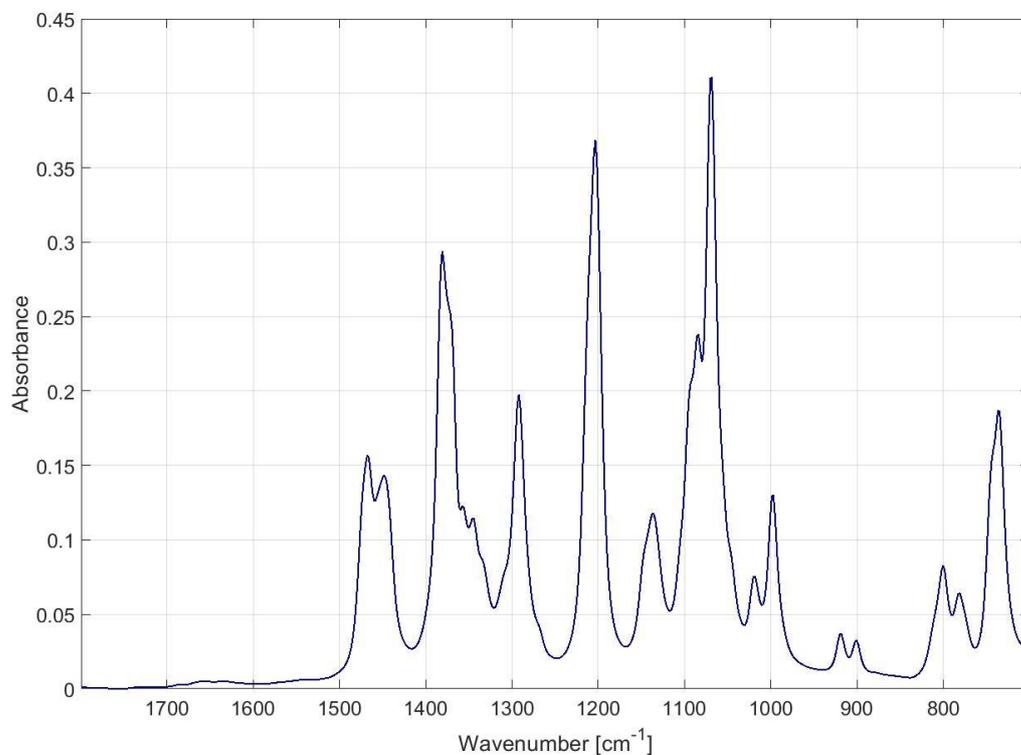
Versuch	Temperatur $T$ [K]
OHL-057	363.15
OHL-069	378.15
OHL-068	388.15
OHL-067	393.15
OHL-056	398.15
OHL-064	398.15
OHL-066	398.15
OHL-060	403.15
OHL-054	408.15
OHL-061	413.15

#### 8.4.2 Zuordnung der Schwingungsbanden

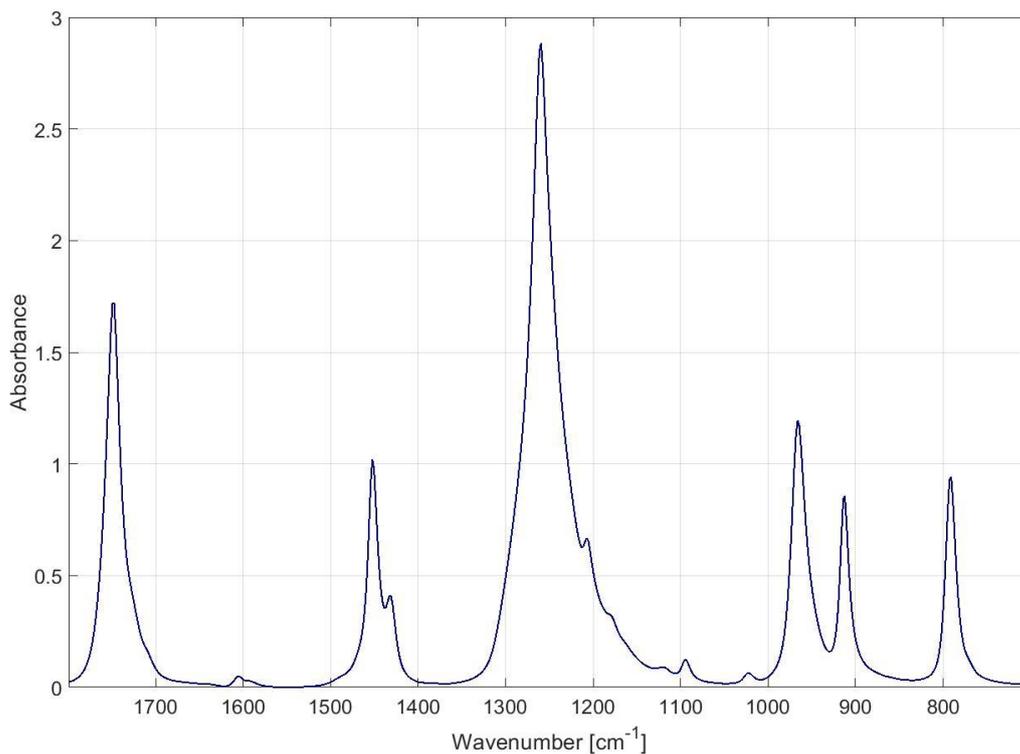
Um die zeitlich aufgelösten Spektren eines Reaktionsverlaufs besser deuten zu können, ist ein Blick auf die Spektren der Reinstoffe hilfreich. In den Abbildungsunterschriften werden dabei die Absorptionsbanden einer Molekülvibration zugeordnet, die für die chemometrische Modellierung verwendet wurden. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Schwingungsmodi den Absorptionsbanden über Rechnungen der NIST Computational Chemistry Benchmark Database [159] zugeordnet.



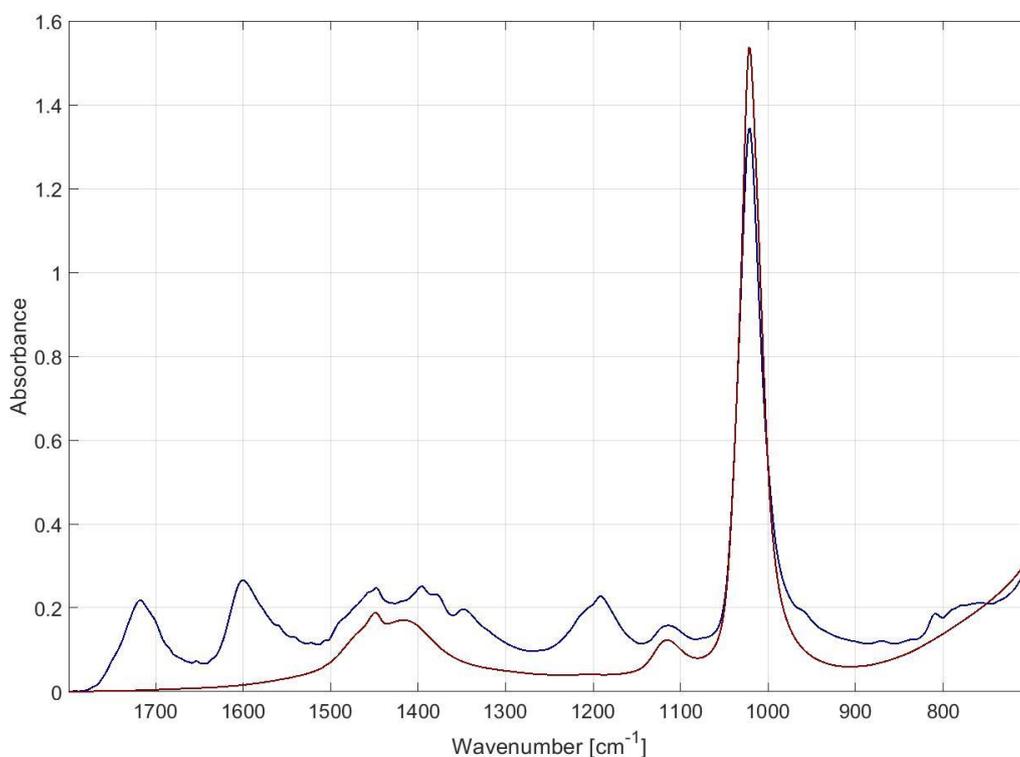
**Abbildung 57:** IR-Spektrum von **Methanol**. Bei 1020 cm<sup>-1</sup> ist die Bande der Streckschwingung der C-O-Bindung zu erkennen ( $\nu(\text{C-O})$ ). Der Anstieg des Spektrums hin zu kleinen Wellenzahlen ist auf Schwingungen von Wasserstoffbrückenbindungs-Systemen zurückzuführen.



**Abbildung 58:** IR-Spektrum von **Triethylamin**. Für die chemometrische Modellierung wurde die Absorptionsbande bei 730 cm<sup>-1</sup> verwendet, die der Deformationsschwingung von Stickstoff und den drei angrenzenden Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist ( $\delta(\text{NC}_3)$ ).



**Abbildung 59:** IR-Spektrum von **Dimethylcarbonat**. Für die chemometrische Modellierung wurde der Peak bei 1750 cm<sup>-1</sup> verwendet, der der Streckschwingung der C-O-Doppelbindung zuzuordnen ist ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).



**Abbildung 60:** IR-Spektrum der IL **MeNET<sub>3</sub> MeOCOO** in Methanol (blau) in Gegenüberstellung mit dem Spektrum von Methanol (rot). Für die chemometrische Modellierung wurde die Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup> verwendet, die der Streckschwingung der C-O-Doppelbindung zuzuordnen ist ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).

### 8.4.3 Chemometrische Modelldetails

Im Anhang dieser Arbeit werden die chemometrischen Modelle grob beschrieben, indem die Vorbehandlung der Spektren, die Anzahl zu quantifizierender Komponenten, die Anzahl Kalibrationsproben und die statistische Auswertung der Kalibrierung mit Fehlerangaben dokumentiert sind. Ausführlichere Informationen zu den Modellen finden sich auf dem Git-Server der RWTH Aachen [160]. Falls das Git-Projekt in Zukunft nicht mehr verfügbar ist, sind dieselben Dateien auf dem simplearchive-Dienst der RWTH Aachen gegengespeichert und können über Prof. Liauw beschafft werden.

#### DMC NEt3 Reaktion\_PI\_revisited\_Paper.pxm

##### Pretreatment Model

Data Range [649.96853892688 3996.24573488574]

Baseline Correction Offset subtraction

##### Integration Model Summary

Components 7

Component names Methanol+andere, Methanol Überhang links, Methanol Überhang rechts, Methanol Hauptpeak, NEt3, MeOCOO C=O, DMC C=O

##### Calibration Summary

Calibration method PI normal

Components 4

Component names c(NEt3) in mol/L, c(DMC) in mol/L, c(MeNEt3 MeOCOO) in mol/L, c(MeOH) in mol/L

Linked Integration Model components NEt3, DMC C=O, MeOCOO C=O, Methanol Hauptpeak

Training samples 24

Test samples 6

Cross-validation 10-fold

##### Calibration: Component Summary

Feature name c(NEt3) in mol/L

Regression function cubic

Range [0 6.35570549866]

R<sup>2</sup> 0.998631221

RMSEC 0.07840587

**RMSECV 0.117059994**

RMSEP 0.205086102

Bias C -7.04822E-16

**Bias CV 0.000513974**

Bias P 0.204381554

Recovery Intercept 0.002395879

Recovery Slope 0.998631221

Training Samples 24

Test Samples 6

**Feature name**            **c(DMC) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [0 3.90270974282075]  
 R<sup>2</sup>            0.999671226  
 RMSEC            0.024125056  
**RMSECV            0.024945123**  
 RMSEP            0.133925342  
 Bias C 0.004770702  
**Bias CV            0.004230119**  
 Bias P 0.112868042  
 Recovery Intercept    0.006992126  
 Recovery Slope        0.99738336  
 Training Samples      24  
 Test Samples 6

**Feature name**            **c(MeNEt3 MeOCOO) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [0 1.46389920008365]  
 R<sup>2</sup>            0.97798423  
 RMSEC            0.045535246  
**RMSECV            0.064015672**  
 RMSEP            0.043034632  
 Bias C 0.021837349  
**Bias CV            0.013737935**  
 Bias P 0.029088362  
 Recovery Intercept    0.025272649  
 Recovery Slope        0.958698463  
 Training Samples      24  
 Test Samples 6

**Feature name**            **c(MeOH) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [2.93401513803 24.6566791511]  
 R<sup>2</sup>            0.909752696  
 RMSEC            1.783637779  
**RMSECV            1.864144357**  
 RMSEP            0.920980225  
 Bias C 0.141927019  
**Bias CV            0.117077257**  
 Bias P 0.875049018  
 Recovery Intercept    2.740902723  
 Recovery Slope        0.843073331  
 Training Samples      24  
 Test Samples 6

## 8.5 IL-Synthese aus Ethylimidazol und Dimethylcarbonat

### 8.5.1 Experimentelle Details

Für diese Versuche wurde N-Ethylimidazol unter Argon-Atmosphäre destilliert und aufbewahrt. Dimethylcarbonat wurde vom Hersteller unter Argon-Atmosphäre geliefert und aufbewahrt.

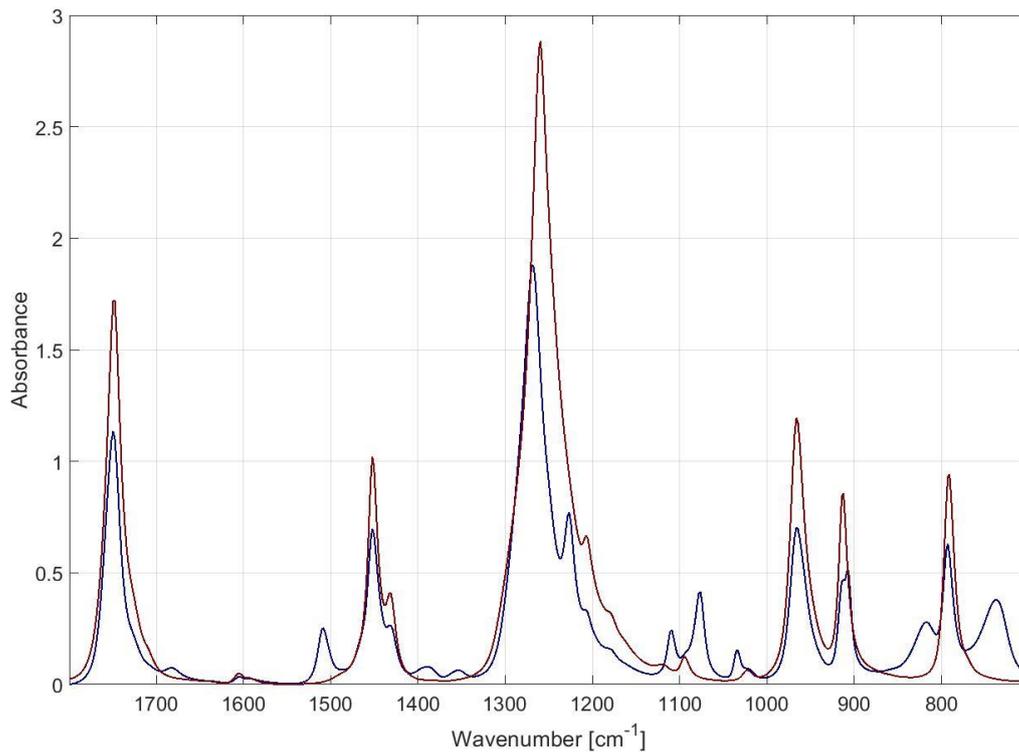
Vor jedem Versuch wurde der Autoklav mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Autoklav wurde zusammengesetzt und mit einer IR-Sonde für die untere Phase ausgestattet. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums gegen Luft wurden Methanol, N-Ethylimidazol und Dimethylcarbonat dem Autoklaven zugegeben und der Autoklav wurde verschlossen. Auf den Einsatz von Schutzatmosphäre wurde verzichtet, da die verbleibende Menge an Luftsauerstoff zum einen gering ist und zum anderen die Anwesenheit von Luft keine Auswirkungen auf die Reaktion hat. Anschließend wurde die kontinuierliche Messung gestartet und der Autoklav auf 125 °C Reaktionstemperatur geheizt. Die Volumina sind Tabelle 23 zu entnehmen. Nach 5-6 h Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, der Autoklav heruntergekühlt und die Reaktionslösung in ein Probengefäß überführt.

**Tabelle 23:** Eingesetzte Volumina der IL-Synthese ausgehend von N-Ethylimidazol und Dimethylcarbonat.

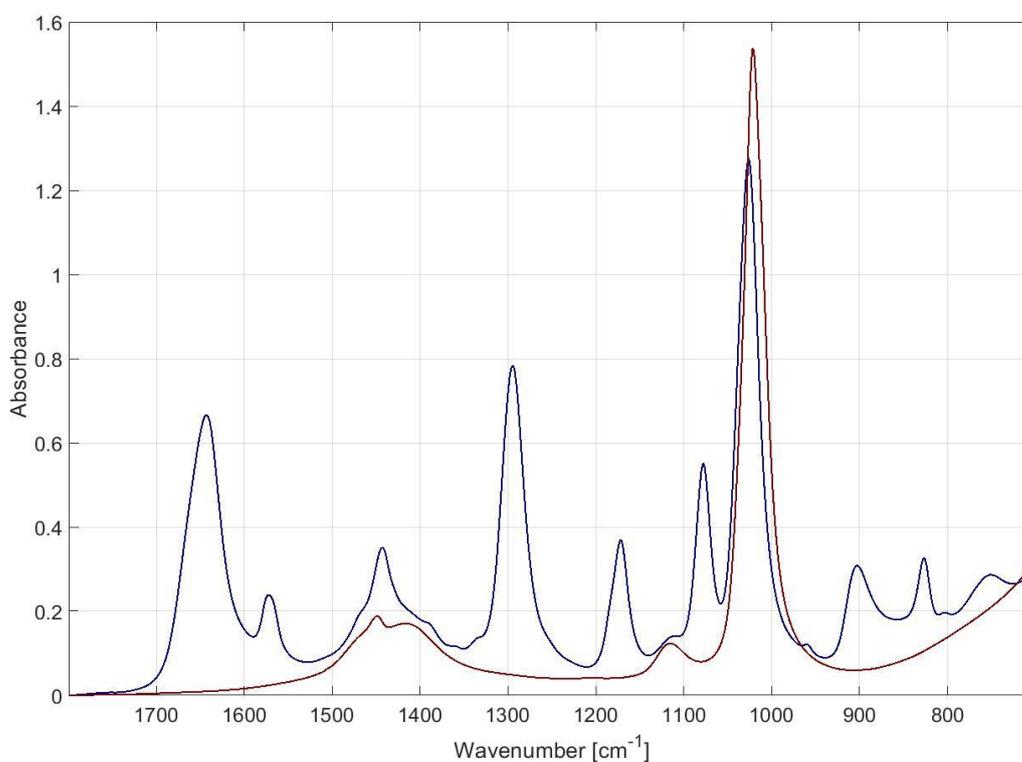
Versuch	$x(\text{DMC})$	$x(\text{Elm})$	$x(\text{MeOH})$	$V(\text{DMC})$ in mL	$V(\text{Elm})$ in mL	$V(\text{MeOH})$ in mL
COE-01	0.65	0.35	0.00	12.4	7.6	0.0
COE-05	0.30	0.30	0.40	7.2	8.2	4.6
COE-08	0.70	0.10	0.20	15.4	2.5	2.1
COE-09	0.45	0.15	0.40	11.1	4.2	4.7
COE-10	0.15	0.05	0.80	5.1	1.9	13.0
COE-11	0.30	0.10	0.60	8.5	3.2	8.2
COE-12	0.50	0.30	0.20	10.7	7.3	2.1
COE-16	0.80	0.20	0.00	15.6	4.4	0.0

### 8.5.2 Zuordnung der Schwingungsbanden

Die Spektren von Methanol und Dimethylcarbonat sind bereits in Kapitel 8.4.2 beschrieben worden.



**Abbildung 61:** IR-Spektrum von **N-Ethylimidazol** in Dimethylcarbonat (blau) in Gegenüberstellung mit Dimethylcarbonat (rot). Für die chemometrische Modellierung wurde der Peak bei 1510 cm<sup>-1</sup> verwendet, der der Streckschwingung von C-C- bzw. C-N-Doppelbindungen zugeordnet werden kann ( $\nu(\text{C}=\text{C})$  und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ).



**Abbildung 62:** IR-Spektrum der IL EMIm MeOCOO in Methanol (blau) in Gegenüberstellung mit Methanol (rot). Für die chemometrische Modellierung wurde der Peak bei 1650 cm<sup>-1</sup> genutzt, der der Streckschwingung der C-O-Doppelbindung zugeordnet werden kann ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).

### 8.5.3 Chemometrische Modelldetails

Das Modell Peakintegration Elm IL DMC.pxm wird zur Bestimmung der Konzentrationen an Dimethylcarbonat, N-Ethylimidazol und Etlm MeOCOO verwendet. Das Modell Mischung IL-Modell revisited high interaction truncated.pxm wird zur Bestimmung der Methanol-Konzentration verwendet.

#### Pretreatment Model

Data Range [700 1800]  
Baseline Correction Offset subtraction

#### Integration Model Summary

Components 9  
Component names DMC, IL, IL high, IL low, IL high linear fit, Etlm, Etlm #2, Etlm#3, MeOH

#### Calibration Summary

Calibration method PI normal  
Components 4  
Component names c(DMC) [mol L-1], c(Etlm) [mol L-1], c(MeOh) [mol L-1], c(IL) [mol L-1]  
Linked Integration Model components DMC, Etlm, MeOH, IL high linear fit  
Training samples 66  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

#### Calibration: Component Summary

**Feature name c(DMC) [mol L-1]**  
Regression function quadratic  
Range [0 11.3628873870047]  
R<sup>2</sup> 0.987616061  
RMSEC 0.299060364  
**RMSECV 0.314707049**  
RMSEP  
Bias C -6.2408E-16  
**Bias CV -0.002485863**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.052478267  
Recovery Slope 0.987616061  
Training Samples 66  
Test Samples 0

**Feature name c(Etlm) [mol L-1]**  
Regression function simple  
Range [0 6.27313326719104]  
R<sup>2</sup> 0.973393642  
RMSEC 0.251268095  
**RMSECV 0.25890742**  
RMSEP  
Bias C -0.048220764  
**Bias CV -0.047511091**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.056322982  
Recovery Slope 1.005179777  
Training Samples 66  
Test Samples 0

**Feature name**            **c(MeOh) [mol L-1]**  
 Regression function    simple  
 Range [0.778265485152339 20.1572757112577]  
 R<sup>2</sup>            0.9427781  
 RMSEC            1.088467929  
**RMSECV            1.099629824**  
 RMSEP  
 Bias C -0.555391178  
**Bias CV            -0.554249597**  
 Bias P  
 Recovery Intercept    -1.080438724  
 Recovery Slope        1.093465545  
 Training Samples      66  
 Test Samples 0

**Feature name**            **c(IL) [mol L-1]**  
 Regression function    simple  
 Range [0 6.36714770384665]  
 R<sup>2</sup>            0.989081185  
 RMSEC            0.200814132  
**RMSECV            0.207253119**  
 RMSEP  
 Bias C 0.021621528  
**Bias CV            0.020404915**  
 Bias P  
 Recovery Intercept    0.066660097  
 Recovery Slope        0.977409526  
 Training Samples      66  
 Test Samples 0

### Mischung IL-Modell revisited high interaction truncated.pxm

#### Pretreatment Model

Data Range [880 1132.03;1330 1550]  
 Excluded Ranges [1132.03 1330]  
 Baseline Correction    Offset subtraction

#### Hard Model Summary

Underlying sample  
 RMS Residuals  
 Baseline            Linear  
 Component names    Untitled, IL, Dimethylcarbonat, Ethylimidazol, Methanol  
 Total components    5  
 Significant components    4  
 Total peaks    57  
 Peaks per component        0, 8, 19, 22, 8  
 Degree of freedom (total free parameters) 236  
 Component fitting mode    High Interaction (W/B, Full Peaks)  
 Component shift        Yes  
 Considered interacting peaks        21  
 Component weight threshold 0.001

### Calibration Summary

Calibration method HM normal  
Components 4  
Component names c(DMC) [mol L-1], c(EtIm) [mol L-1], c(MeOh) [mol L-1], c(IL) [mol L-1]  
Linked Hard Model components Dimethylcarbonat, Ethylimidazol, Methanol, IL  
Training samples 66  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

### Calibration: Component Summary

#### Feature name c(DMC) [mol L-1]

Regression function simple  
Range [0 11.3628873870047]  
R<sup>2</sup> 0.990825814  
RMSEC 0.257402785  
**RMSECV 0.271048644**  
RMSEP  
Bias C -0.066417138  
**Bias CV -0.06308199**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.192684471  
Recovery Slope 1.029796848  
Training Samples 66  
Test Samples 0

#### Feature name c(EtIm) [mol L-1]

Regression function simple  
Range [0 6.27313326719104]  
R<sup>2</sup> 0.892824247  
RMSEC 0.504304565  
**RMSECV 0.51460884**  
RMSEP  
Bias C -0.250961111  
**Bias CV -0.241000145**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.342080027  
Recovery Slope 1.058252645  
Training Samples 66  
Test Samples 0

#### Feature name c(MeOh) [mol L-1]

Regression function simple  
Range [0.778265485152339 20.1572757112577]  
R<sup>2</sup> 0.975840964  
RMSEC 0.707252184  
**RMSECV 0.748036118**  
RMSEP  
Bias C 0.125017895  
**Bias CV 0.125699674**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.451277449  
Recovery Slope 0.941921399  
Training Samples 66  
Test Samples 0

**Feature name**      **c(IL) [mol L<sup>-1</sup>]**  
 Regression function   simple  
 Range [0 6.36714770384665]  
 R<sup>2</sup>      0.928272518  
 RMSEC      0.514694244  
**RMSECV      0.541412728**  
 RMSEP  
 Bias C -0.023624523  
**Bias CV      -0.022212548**  
 Bias P  
 Recovery Intercept   0.09395293  
 Recovery Slope      0.941025427  
 Training Samples    66  
 Test Samples 0

## 8.6 Zweiphasige Veresterung

### 8.6.1 Experimentelle Details

Zur Bestimmung der **Verteilungskoeffizienten** von Ethanol, Essigsäure und Ethylacetat zwischen Wasser und Cyclohexan wurde ein Versuch je Substanz durchgeführt. Hierzu wurden ähnlich große Volumina Wasser und Cyclohexan in dem Fensterautoklaven mit einer kleinen Menge an Ethanol, Essigsäure oder Ethylacetat versetzt (Tabelle 24) und der Autoklav verschlossen (Abbildung 29). Raman-Sonden in beiden Phasen ermöglichten die abwechselnde Untersuchung in beiden Phasen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60 °C, 80 °C bzw. 100 °C Temperatur aufgeheizt und jeweils so lange gewartet, bis die Raman-Spektren sich über einen Zeitraum von 10 min nicht mehr verändert haben.

**Tabelle 24:** Volumina, die eingesetzt wurden, um die Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Cyclohexan für die zweiphasige Veresterung zu bestimmen.

Versuch	Gelöster Stoff A	$V(\text{Cy})$ in mL	$V(\text{H}_2\text{O})$ in mL	$V(\text{A})$ in mL
MKU-08	Ethylacetat	8.5	8	4
MKU-10	Ethanol	9	7	3
MKU-11	Essigsäure	9	7	3

Zur Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten wurde die wässrige Phase für die Messungen im Autoklaven vorgelegt und die Cyclohexan-Phase vorsichtig mit einer Spritze überschichtet. Erst danach wurde der Rührer gestartet, um Verwirbelungen an der Grenzfläche zu vermindern. In beiden Sonden war eine Raman-Sonde installiert. Hier wurde für die Messung eine Messzeit von 3 s gewählt, um den schnellen Effekt des Stoffübergangs hinreichend gut auflösen zu können. Die gewählten Volumina sind in Tabelle 25 aufgelistet.

**Tabelle 25:** Volumina, die eingesetzt wurden, um die Stoffübergangskoeffizienten zu bestimmen. Ethanol und Essigsäure wurden jeweils in Cyclohexan vorgelegt, Ethylacetat in Wasser. Die zugehörige Versuchsnummer ist MKU-15.

Gelöster Stoff A	$V(\text{Cy})$ in mL	$V(\text{H}_2\text{O})$ in mL	$V(\text{A})$ in mL
Ethylacetat	10	7	3
Ethanol	10	7	3
Essigsäure	10	13	1

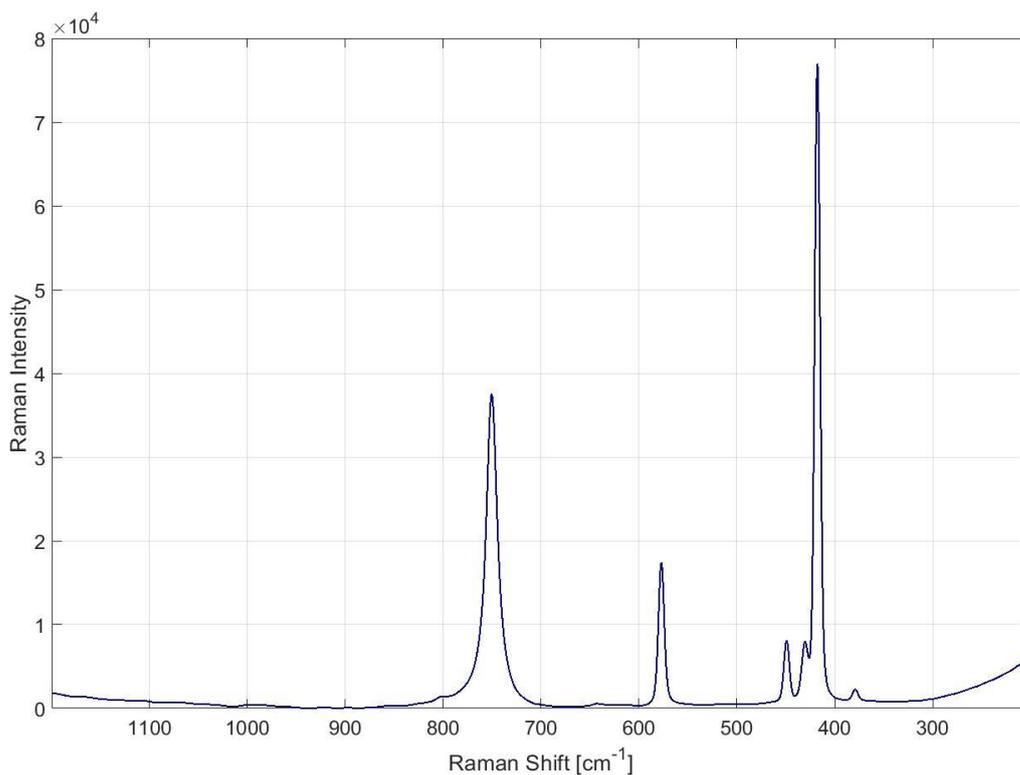
Zur Bestimmung der Kinetik wurden die Versuche analog zu Kapitel 8.4.1 durchgeführt, nur dass anstelle einer IR-Sonde eine Raman-Sonde eingesetzt wurde. Hierdurch entfällt die Hintergrundmessung. Die eingesetzten Volumina und Temperaturen sind in Tabelle 26 gelistet.

**Tabelle 26:** Eingesetzte Volumina und Reaktionstemperaturen für die Veresterung von Essigsäure und Ethanol.

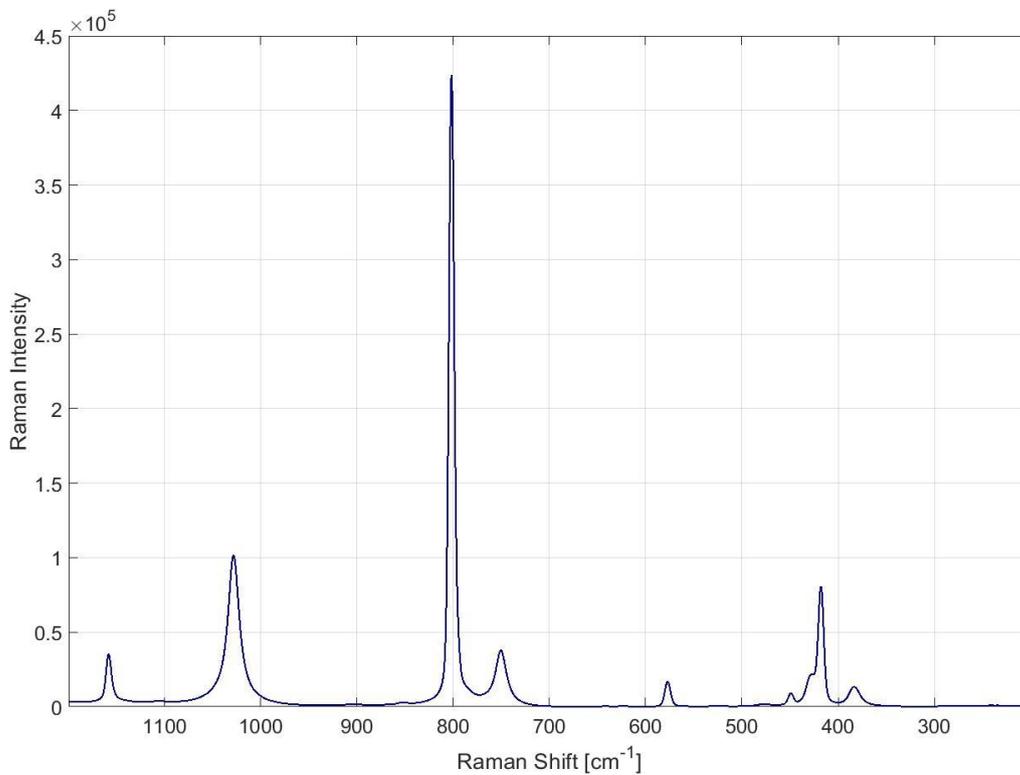
Versuch	$V(\text{AcOH})$ in mL	$V(\text{EtOH})$ in mL	$V(\text{H}_2\text{O})$ in mL	$\vartheta$ in °C
MKU-18	8	3	3	100
MKU-22	7.5	4	3	95
MKU-16	9	2	3	90
MKU-17	7.5	4	3	90
OHL-98	7.5	4	3	90
OHL-99	7.5	4	3	90
MKU-21	7.5	4	3	85
MKU-19	7	3	3	80
MKU-20	10	2	3	70

### 8.6.2 Zuordnung der Schwingungsbanden

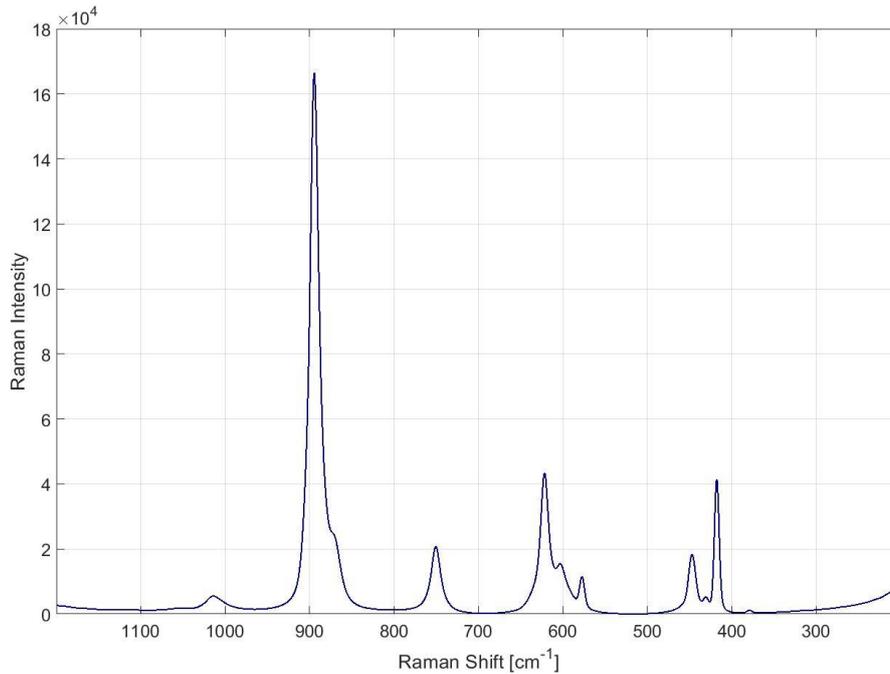
Für die Modellierung der Raman-Spektren wurde der Spektralbereich von  $200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1200\text{ cm}^{-1}$  gewählt, da in diesem Bereich vor allem die Schwingungen der Alkylgruppen zu sehen sind. Diese sind nicht so stark von der Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflusst wie die Carbonyl-Schwingungen.



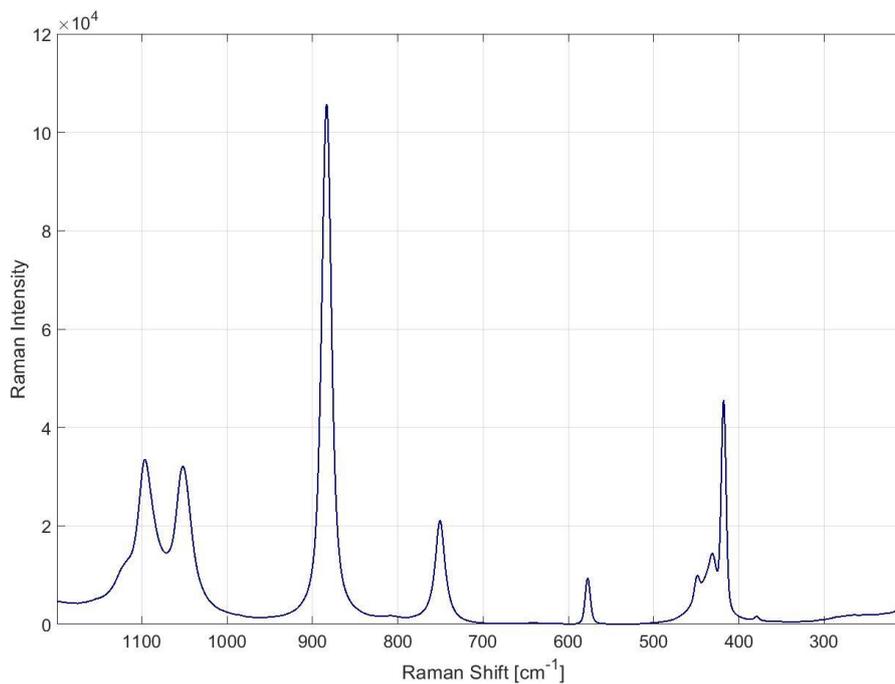
**Abbildung 63:** Raman-Spektrum von **Wasser**. Wasser hat in diesem Bereich keine Raman-aktiven Schwingungen, sodass alle sichtbaren Signale der Saphir-Linse der Raman-Sonde zugeordnet werden können.



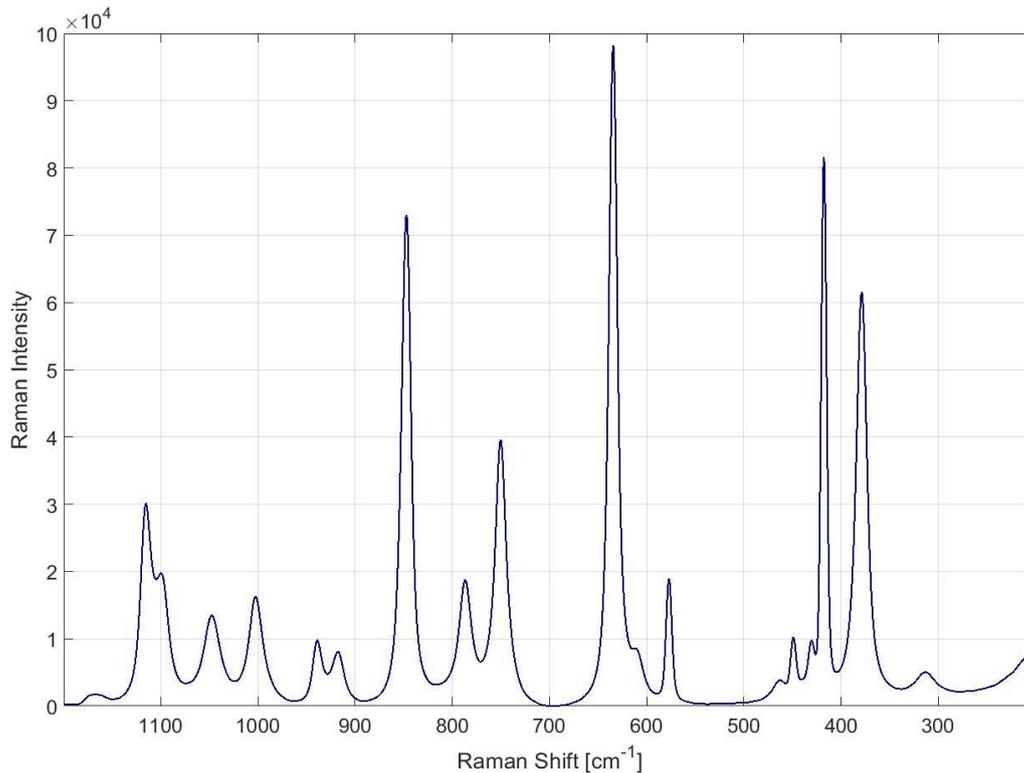
**Abbildung 64:** Raman-Spektrum von **Cyclohexan**. Die Bande bei 800  $\text{cm}^{-1}$  kann einer C-C-Streckschwingung mit dem Mulliken-Symbol  $A_{1g}$  zugeordnet werden, die Bande bei 1030  $\text{cm}^{-1}$  einer C-C-Streckschwingung mit dem Symbol  $E_{1g}$ . [161]



**Abbildung 65:** Raman-Spektrum von **Essigsäure**. Die Bande bei 1020 cm<sup>-1</sup> kann der C-O-Streckschwingung der Einfachbindung zugeordnet werden, die Bande bei 900 cm<sup>-1</sup> ein symmetrischen Streckschwingung von C, O und O gegen das zentrale C-Atom, die Bande bei 600 cm<sup>-1</sup> einer out-of-plane Schwingung des Zentralatoms.



**Abbildung 66:** Raman-Spektrum von **Ethanol**. Der Bande bei 1100 cm<sup>-1</sup> kann die C-O-Streckschwingung zugeordnet werden, der Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup> die Streckschwingung der C-C-Bindung. Zu der Bande bei 890 cm<sup>-1</sup> gehört die symmetrische Streckschwingung von C, C und O.



**Abbildung 67:** Raman-Spektrum von **Ethylacetat**. Die Banden bei 1100 cm<sup>-1</sup> gehören zu den C-C-Streckschwingungen, die Banden zwischen 1050 cm<sup>-1</sup> und 900 cm<sup>-1</sup> den C-O-Streckschwingungen. Im Bereich zwischen 900 cm<sup>-1</sup> und 600 cm<sup>-1</sup> liegen die Banden der C-O-Deformationsschwingungen, out-of-plane-Schwingungen der C-Atome und C-H-rocking-Schwingungen.

### 8.6.3 Chemometrische Modelldetails

Die Peakintegrationsmodelle PI Essigsäure.pxm, PI Essigsäure-dimer in Cy.pxm, PI Ethanol.pxm und PI EtOAc.pxm wurden verwendet, um die „einfachen Mischungen“ aus einer gelösten Substanz in Cyclohexan und Wasser zu quantifizieren. Dies wird zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten und Stoffübergangskoeffizienten eingesetzt. Das Modell Mischung-aq.pxm wird zur Quantifizierung des Ethylacetats in Kinetik-Versuchen eingesetzt.

#### PI Essigsäure.pxm

##### Pretreatment Model

Resampling Thinning  
 Thinning Factor 4  
 Data Range [200 1200]  
 Baseline Correction Linear fit subtraction  
 Standardization Peak normalization  
 Reference Peak Value Maximum  
 Reference Peak Range [740 760]  
 Reference Peak Baseline None

##### Integration Model Summary

Components 1  
 Component names Essigsäure

**Calibration Summary**

Calibration method PI normal  
Components 1  
Component names c(AcOH) in mol/L  
Linked Integration Model components Essigsäure  
Training samples 20  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

**Calibration: Component Summary**

**Feature name** c(AcOH) in mol/L  
Regression function quadratic  
Range [0.0886408 13.1181838903454]  
R<sup>2</sup> 0.998864817  
RMSEC 0.154939388  
**RMSECV 0.194965945**  
RMSEP  
Bias C 7.85483E-16  
**Bias CV -0.01309775**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.005544721  
Recovery Slope 0.998864817  
Training Samples 20  
Test Samples 0

**PI Essigsäure-dimer in Cy.pxm**

**Pretreatment Model**

Resampling Thinning  
Thinning Factor 4  
Data Range [200 1200]  
Baseline Correction Linear fit subtraction  
Standardization Peak normalization  
Reference Peak Value Maximum  
Reference Peak Range [740 760]  
Reference Peak Baseline None

**Integration Model Summary**

Components 1  
Component names Essigsäure

**Calibration Summary**

Calibration method PI normal  
Components 1  
Component names c(AcOH) in mol/L  
Linked Integration Model components Essigsäure  
Training samples 21  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

**Calibration: Component Summary**

**Feature name**            **c(AcOH) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [0 17.4854]  
 R<sup>2</sup>            0.998802629  
 RMSEC            0.183624979  
**RMSECV**        **0.200916562**  
 RMSEP  
 Bias C 0.019994559  
**Bias CV**        **0.020690601**  
 Bias P  
 Recovery Intercept    0.083773909  
 Recovery Slope        0.992645302  
 Training Samples     21  
 Test Samples 0

**PI Ethanol.pxm****Pretreatment Model**

Resampling    Thinning  
 Thinning Factor    4  
 Data Range    [300 1200]  
 Baseline Correction    Linear fit subtraction  
 Standardization    Peak normalization  
 Reference Peak Value    Maximum  
 Reference Peak Range    [740 760]  
 Reference Peak Baseline    None

**Integration Model Summary**

Components 1  
 Component names    Ethanol

**Calibration Summary**

Calibration method    PI normal  
 Components 1  
 Component names    c(EtOH) in mol/L  
 Linked Integration Model components    Ethanol  
 Training samples    21  
 Test samples 0  
 Cross-validation    10-fold

**Calibration: Component Summary**

**Feature name**            **c(EtOH) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [0 17.1326]  
 R<sup>2</sup>            0.999173495  
 RMSEC            0.150194514  
**RMSECV**        **0.157006176**  
 RMSEP  
 Bias C -0.032149529  
**Bias CV**        **-0.032070635**  
 Bias P  
 Recovery Intercept    -0.111914094  
 Recovery Slope        1.009288616  
 Training Samples     21  
 Test Samples 0

### PI EtOAc.pxm

#### Pretreatment Model

Data Range [200 3200]  
Baseline Correction Offset subtraction  
Standardization Peak normalization  
Reference Peak Value Maximum  
Reference Peak Range [740 760]  
Reference Peak Baseline None

#### Integration Model Summary

Components 1  
Component names EtOAc

#### Calibration Summary

Calibration method PI normal  
Components 1  
Component names c(EtOAc) in mol/L  
Linked Integration Model components EtOAc  
Training samples 17  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

#### Calibration: Component Summary

**Feature name** c(EtOAc) in mol/L  
Regression function simple  
Range [0.0899606 3.51469]  
R<sup>2</sup> 0.997904913  
RMSEC 0.043973921  
**RMSECV 0.044963905**  
RMSEP  
Bias C 0.022218041  
**Bias CV 0.021249149**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.05897456  
Recovery Slope 0.969188198  
Training Samples 17  
Test Samples 0

### Mischung-aq.pxm

#### Pretreatment Model

Resampling Thinning  
Thinning Factor 4  
Data Range [200 1200]  
Baseline Correction Rubber band subtraction  
Standardization Peak normalization  
Reference Peak Value Maximum  
Reference Peak Range [740 760]  
Reference Peak Baseline None

**Hard Model Summary**

Underlying sample K:\Raman\MKU-12\Wasser-AcOH 06.spc#1  
 RMS Residuals 0.010316784  
 Baseline Linear  
 Component names leer, Saphir, Ethanol, Ethylacetat, Essigsäure  
 Total components 5  
 Significant components 4  
 Total peaks 31  
 Peaks per component 0, 7, 6, 11, 7  
 Degree of freedom (total free parameters) 132  
 Component fitting mode High Interaction (W/B, Full Peaks)  
 Component shift Yes  
 Considered interacting peaks 15  
 Component weight threshold 0.001

**Calibration Summary**

Calibration method HM normal  
 Components 3  
 Component names c(EtOH) in mol/L, c(AcOH) in mol/L, c(EtOAc) in mol/L  
 Linked Hard Model components Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat  
 Training samples 88  
 Test samples 14  
 Cross-validation 10-fold

**Calibration: Component Summary**

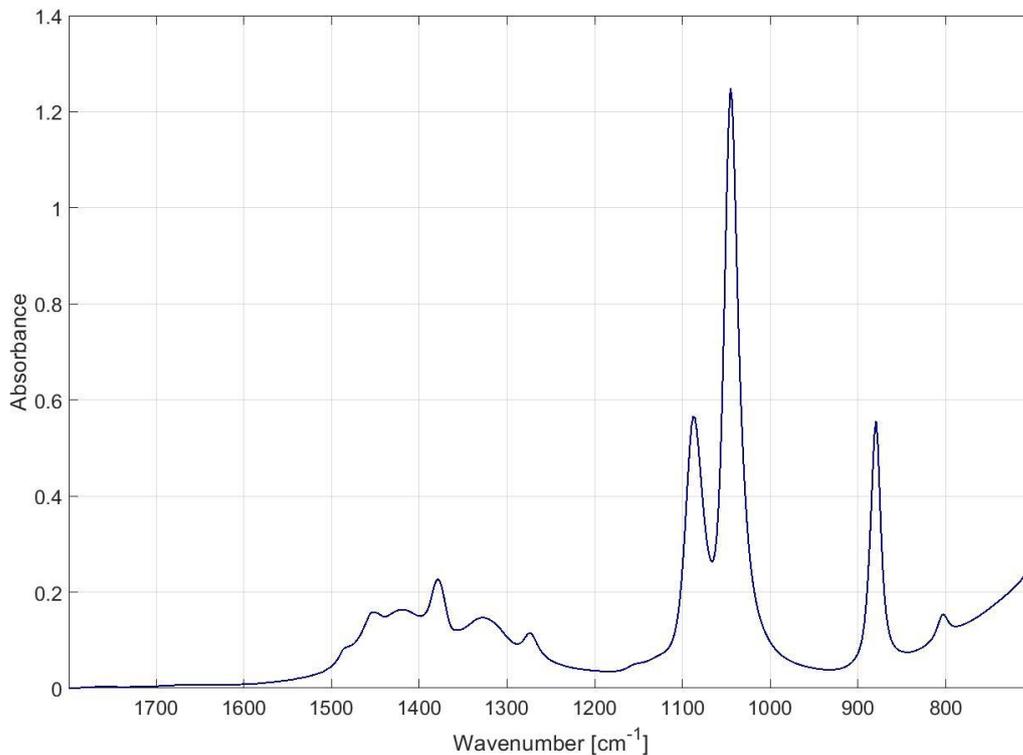
**Feature name c(EtOH) in mol/L**  
 Regression function simple  
 Range [0 17.1326]  
 R<sup>2</sup> 0.987347752  
 RMSEC 0.527512708  
**RMSECV 0.539060027**  
 RMSEP 0.830768909  
 Bias C -0.031795871  
**Bias CV -0.035452211**  
 Bias P 0.611681956  
 Recovery Intercept -0.00526787  
 Recovery Slope 0.992382051  
 Training Samples 88  
 Test Samples 14

**Feature name c(AcOH) in mol/L**  
 Regression function simple  
 Range [0 17.4854288093256]  
 R<sup>2</sup> 0.977454294  
 RMSEC 0.82291826  
**RMSECV 0.836697964**  
 RMSEP 0.853269506  
 Bias C -0.005755712  
**Bias CV -0.006812834**  
 Bias P -0.73539457  
 Recovery Intercept 0.089200167  
 Recovery Slope 0.978292522  
 Training Samples 88  
 Test Samples 14

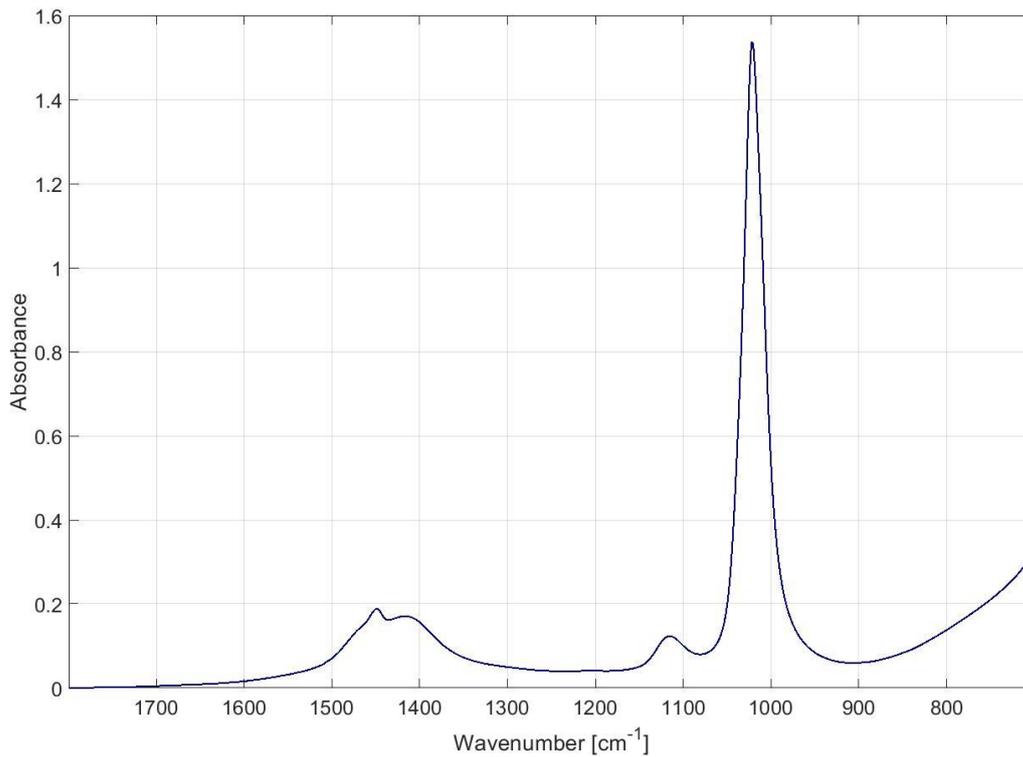
**Feature name**      **c(EtOAc) in mol/L**  
Regression function   simple  
Range [0 7.80799]  
R<sup>2</sup>      0.996284487  
RMSEC      0.094941461  
**RMSECV      0.095127834**  
RMSEP      0.153531928  
Bias C 0.026193264  
**Bias CV      0.026056823**  
Bias P 0.141317748  
Recovery Intercept   0.031469869  
Recovery Slope      0.990369091  
Training Samples    88  
Test Samples 14

## 8.7 Guerbet-Reaktionsnetzwerk

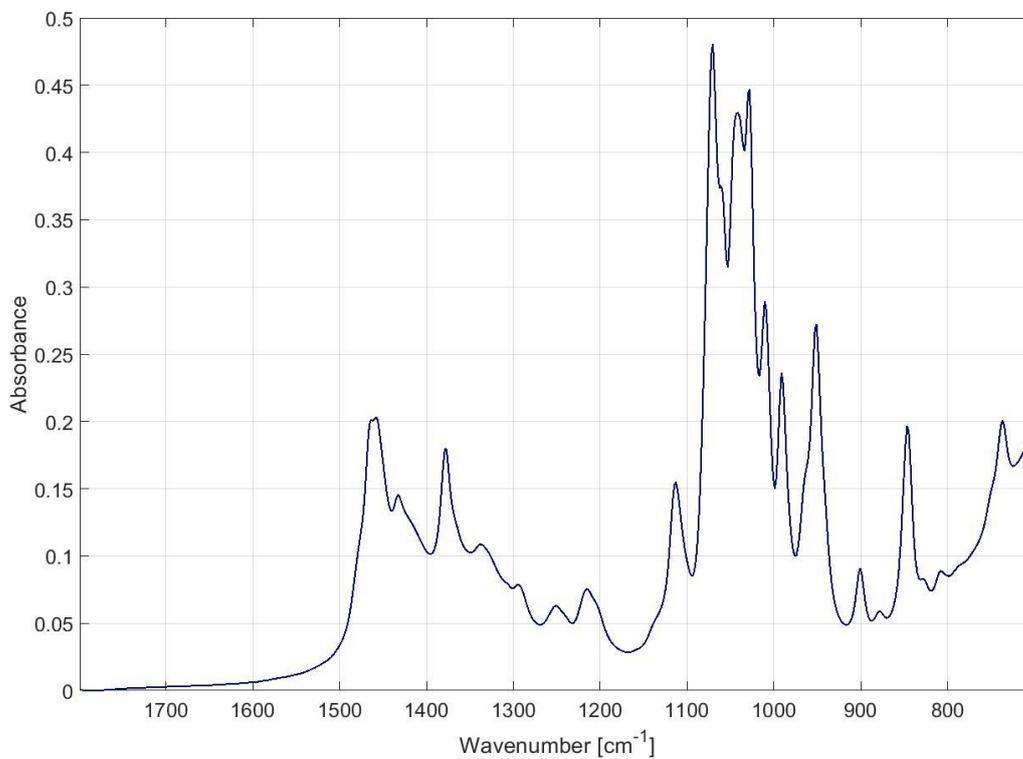
### 8.7.1 Zuordnung der Schwingungsbanden



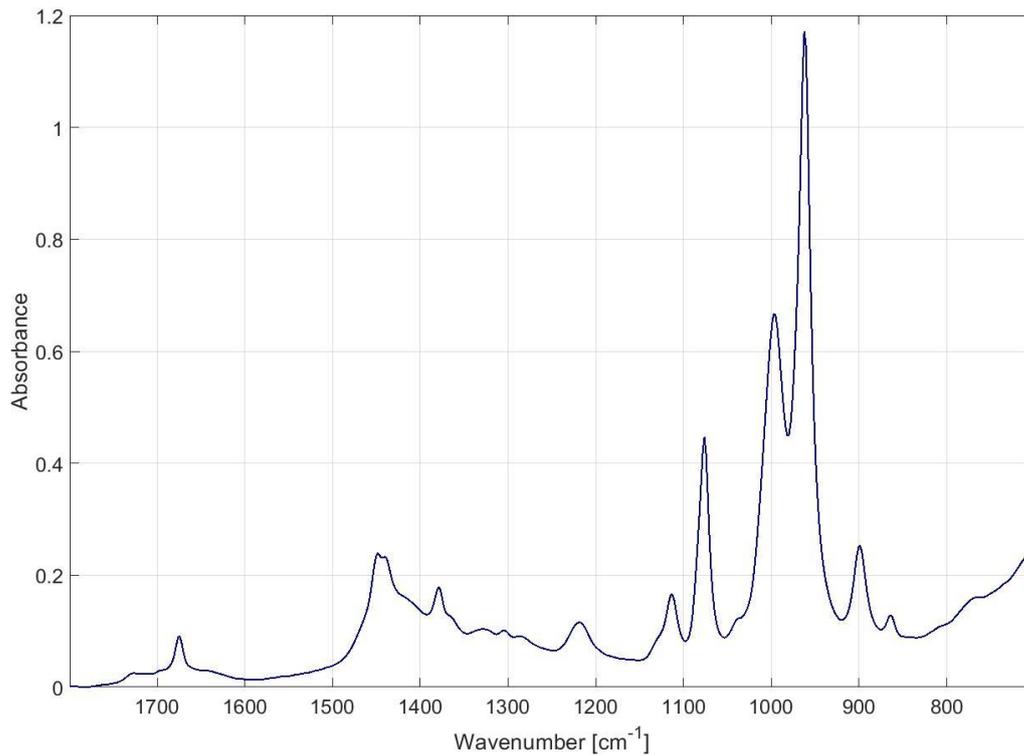
**Abbildung 68:** IR-Spektrum von **Ethanol**. Der Bande bei 1100 cm<sup>-1</sup> kann die C-O-Streckschwingung zugeordnet werden, der Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup> die Streckschwingung der C-C-Bindung. Zu der Bande bei 890 cm<sup>-1</sup> gehört die symmetrische Streckschwingung von C, C und O.



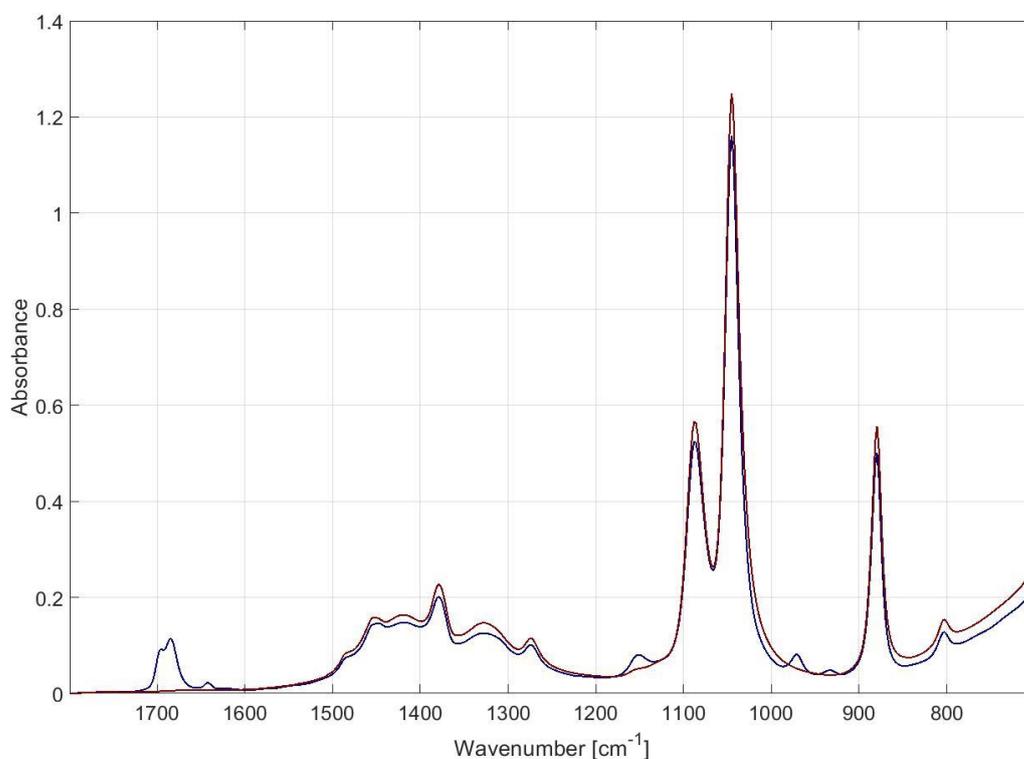
**Abbildung 69:** IR-Spektrum von **Methanol**. Bei 1020 cm<sup>-1</sup> ist die Bande der Streckschwingung der C-O-Bindung zu erkennen ( $\nu(\text{C-O})$ ). Der Anstieg des Spektrums hin zu kleinen Wellenzahlen ist auf Schwingungen von Wasserstoffbrückenbindungs-Systemen zurückzuführen.



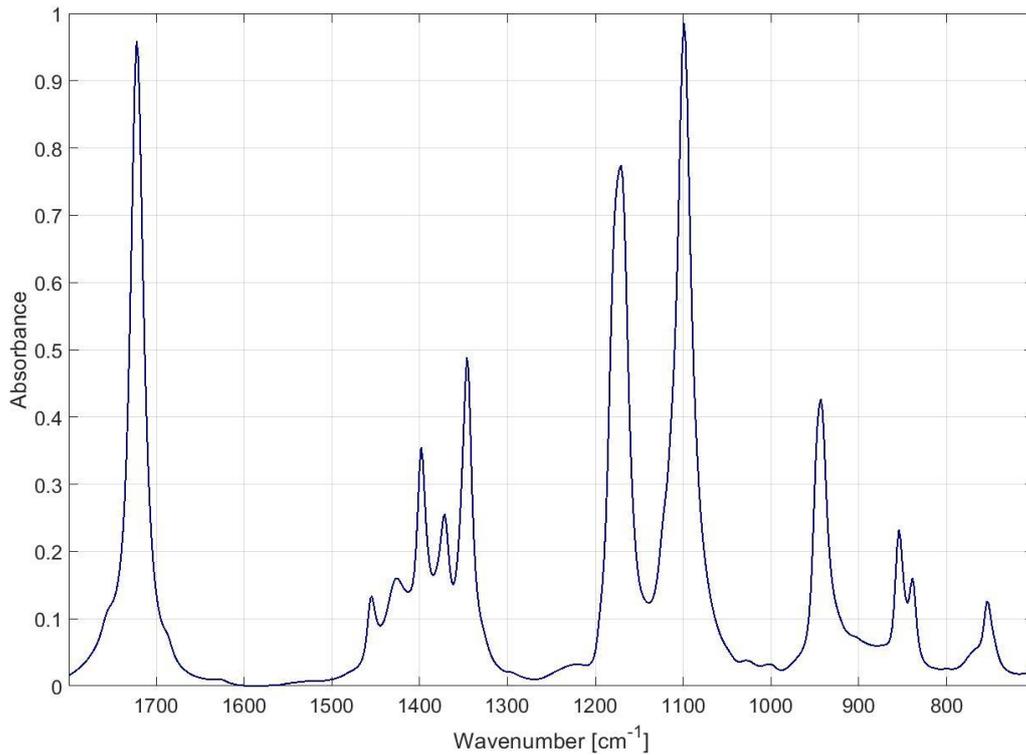
**Abbildung 70:** IR-Spektrum von **n-Butanol**. Im Allgemeinen hat *n*-Butanol nur ein schwaches IR-Spektrum. Die intensivste Bande im Bereich von 1070 cm<sup>-1</sup> kann der C-O-Streckschwingung zugeordnet werden.



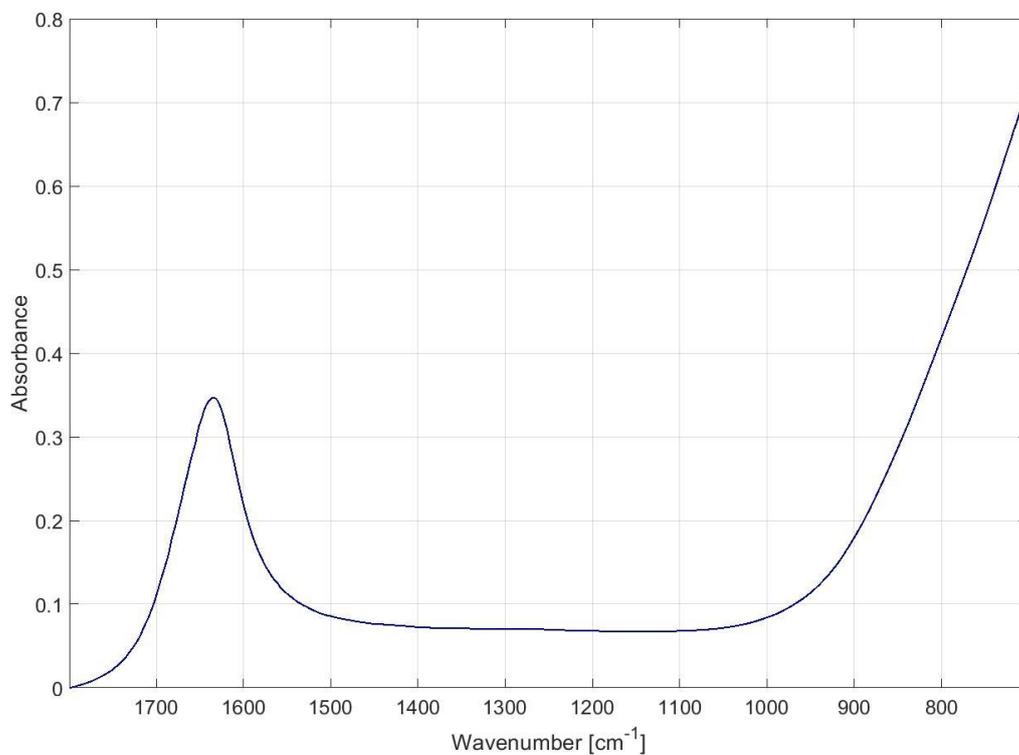
**Abbildung 71:** IR-Spektrum von **Crotylalkohol**. Die Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  kann der Streckerschwingung der C-C-Doppelbindung zugeordnet werden. Die intensiveren Banden bei  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$  und  $970\text{ cm}^{-1}$  können den Streckerschwingungen der C-C- und C-O-Einfachbindungen zugeordnet werden [162].



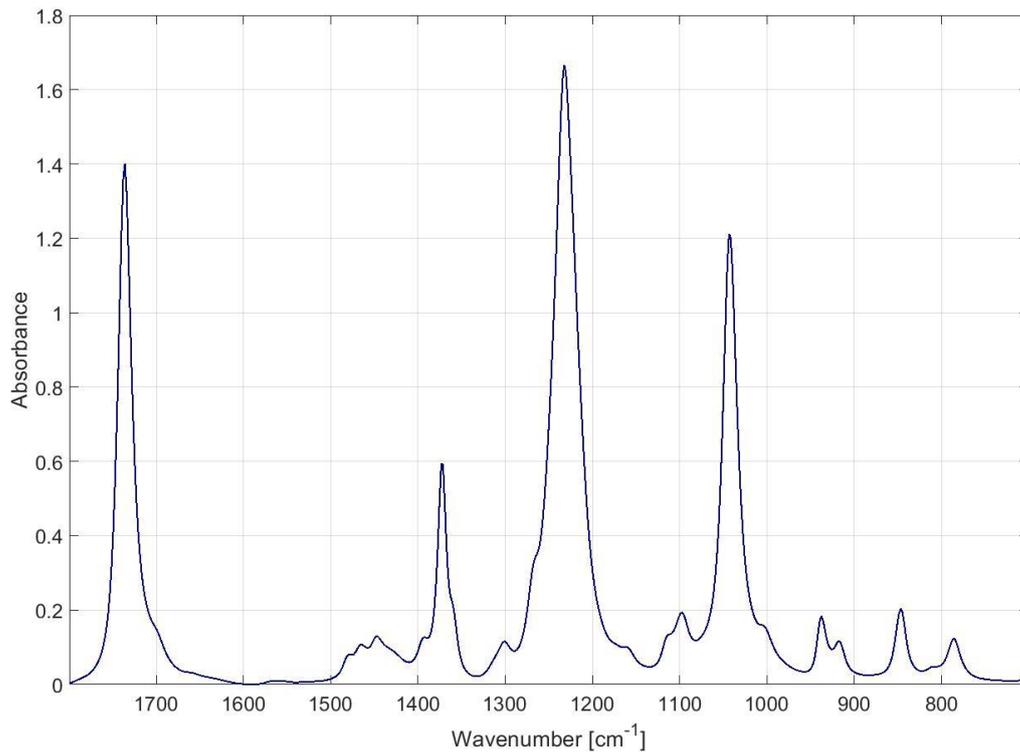
**Abbildung 72:** IR-Spektrum von **Crotonaldehyd**. Zu erkennen sind die Peaks bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  und  $1700\text{ cm}^{-1}$ , die den Streckerschwingungen der Carbonylfunktion und der C-C-Doppelbindung zuzuordnen sind ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  und  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ).



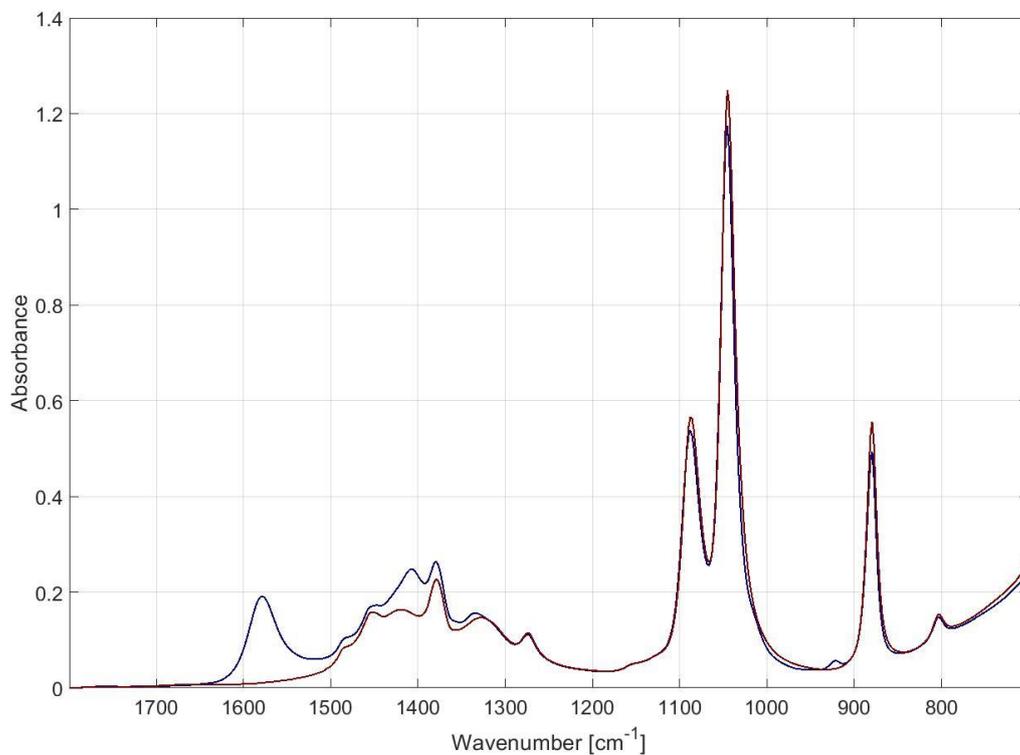
**Abbildung 73:** IR-Spektrum von **Acetaldehyd**. Für die chemometrische Modellierung wurde die Bande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$  verwendet, die der Carbonylschwingung des Acetaldehyd-Monomers zugeordnet werden kann ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ). Zudem ist bei 950  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande zu erkennen, die einer C-O-Einfachschwingung  $\nu(\text{C}-\text{O})$  von (Halb-)Acetalen Strukturen zugeordnet werden kann.



**Abbildung 74:** IR-Spektrum von **Wasser**. Bei 1630  $\text{cm}^{-1}$  ist eine Bande zu erkennen, die der Knickschwingung von Wasser zuzuordnen ist ( $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$ ). Das übrige Signal ist Wassercluster zurückzuführen, die über Wasserstoffbrücken verbunden kollektiv miteinander schwingen.



**Abbildung 75:** IR-Spektrum von **Ethylacetat**. Zu erkennen ist der Peak bei 1730 cm<sup>-1</sup>, der der Streckschwingung der Carbonylfunktion zugeordnet werden kann ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).



**Abbildung 76:** IR-Spektrum von **Kaliumacetat** in Ethanol (blau) in Gegenüberstellung mit Ethanol (rot). Zu erkennen ist der Peak bei 1580 cm<sup>-1</sup>, der der Streckschwingung der Carbonylfunktion zugeordnet werden kann ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ).

### 8.7.2 Ethylacetat-Hydrierung Experimentelle Details

Für diese Versuche wurden das eingesetzte Ethanol und Ethylacetat durch 20-minütiges Einblasen von Argon von Sauerstoff befreit. Die Base Kalium-tert-Butanolat wurde in einem 50 mL-Schlenkrohr an der Schlenklinie unter Argon-Atmosphäre gesetzt und in eine Glovebox geschleust. In dieser wurde der Katalysator Ru-MACHO-BH eingewogen. Um den Katalysator zu aktivieren, wurde eine gewisse Menge an Ethanol zu Katalysator und Base gegeben und zehn Minuten gewartet. Anschließend wurde Ethylacetat zugegeben. Obwohl der Katalysator Ru-MACHO-BH angeblich [134] unter basenfreien Bedingungen arbeitet, konnte bei Variationen des Vorgehens keine Aktivität in der Hydrierung von Ethylacetat festgestellt werden.

Vor jedem Versuch wurde der Autoklav mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Autoklav wurde zusammengesetzt und mit einer IR-Sonde für die untere Phase ausgestattet. Der Autoklav wurde mithilfe einer Membran-Vakuumpumpe mehrfach evakuiert und mit Wasserstoff unter leichtem Überdruck (0.3-0.5 bar) befüllt. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums wurde die angesetzte Reaktionsmischung unter Wasserstoff-Gegenstrom dem Autoklaven zugegeben und der Autoklav wurde verschlossen. Anschließend wurde die kontinuierliche Messung gestartet und der Autoklav auf Reaktionstemperatur geheizt. Eine Druckabnahme beim Aufheizen wurde so interpretiert, dass nahezu der komplette Wasserstoff der Atmosphäre entzogen wurde. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Dampfdruck der Lösung notiert, die Leitung zur Wasserstoffflasche geöffnet und ein gewünschter Überdruck eingestellt. Die Massen, Volumina und die Reaktionstemperatur sind Tabelle 27 zu entnehmen. Nach 5-6 h Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, der Autoklav heruntergekühlt und die Reaktionslösung in ein Probengefäß überführt.

**Tabelle 27:** Einwaagen und Reaktionsparameter für die Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol.

Versuch	$m(\text{KOtBu})$ in g	$m([\text{Ru}])$ in mg	$V(\text{EtOAc})$ in mL	$V(\text{EtOH})$ in mL	$\vartheta$ in °C	$p(\text{H}_2)$ in bar
MKU-18	0.0953	7.8	10.0	1.5	120	20.0
MKU-22	0.1997	20.1	11.5	4.5	120	15.0
MKU-16	0.1999	20.8	11.5	4.5	120	5.0
MKU-17	0.1996	20.2	11.5	4.5	120	6.0
OHL-98	0.2006	22.9	11.0	4.5	120	10.0
MKU-19	0.1995	20.4	11.0	4.5	140	10.0
MKU-20	0.2006	22.9	11.0	4.5	130	10.0

### 8.7.3 Ethylacetat-Hydrierung Chemometrische Modelldetails

#### PI-Ethanol Ethylacetat ab Mindetmenge Ethanol.pxm

##### Pretreatment Model

Data Range [649.96853892688 3996.24573488574]  
Baseline Correction Offset subtraction

##### Integration Model Summary

Components 2  
Component names EtOAc - C=O, EtOH

##### Calibration Summary

Calibration method PI normal  
Components 2  
Component names c(EtOH), c(EtOAc)  
Linked Integration Model components EtOH, EtOAc - C=O  
Training samples 35  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

##### Calibration: Component Summary

**Feature name c(EtOH)**  
Regression function quadratic  
Range [2.59949184806113 17.1326242674191]  
R<sup>2</sup> 0.999865768  
RMSEC 0.049489619  
**RMSECV 0.056760933**  
RMSEP  
Bias C -3.00712E-15  
**Bias CV -0.00118052**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.001317841  
Recovery Slope 0.999865768  
Training Samples 35  
Test Samples 0

**Feature name c(EtOAc)**  
Regression function quadratic  
Range [0 8.66757062418233]  
R<sup>2</sup> 0.999923228  
RMSEC 0.022321539  
**RMSECV 0.024552556**  
RMSEP  
Bias C -8.16807E-16  
**Bias CV 0.000348325**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.00033493  
Recovery Slope 0.999923228  
Training Samples 35  
Test Samples 0

### 8.7.4 Transfer-Hydrierung Experimentelle Details

Für diese Versuche wurden das eingesetzte Methanol, Ethanol und Crotylalkohol durch 20-minütiges Einblasen von Argon von Sauerstoff befreit. Die Base Kalium-tert-Butanolat wurde in einem 50 mL-Schlenkrohr an der Schlenklinie unter Argon-Atmosphäre gesetzt und in eine Glovebox geschleust. In dieser wurde der Katalysator Ru-MACHO-BH eingewogen. Um den Katalysator zu aktivieren, wurden Methanol bzw. Ethanol und Crotylalkohol zu Katalysator und Base gegeben und zehn Minuten gewartet.

Vor jedem Versuch wurde der Autoklav mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Autoklav wurde zusammengesetzt und mit einer IR-Sonde für die untere Phase ausgestattet. Der Autoklav wurde mithilfe einer Membran-Vakuumpumpe mehrfach evakuiert und mit Argon unter leichtem Überdruck (0.3-0.5 bar) befüllt. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums wurde die angesetzte Reaktionsmischung unter Argon-Gegenstrom dem Autoklaven zugegeben und der Autoklav verschlossen. Anschließend wurde die kontinuierliche Messung gestartet und der Autoklav auf Reaktionstemperatur geheizt. Die Massen, Volumina und die Reaktionstemperatur sind Tabelle 28 zu entnehmen. Nach 5-6 h Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, der Autoklav heruntergekühlt und die Reaktionslösung in ein Probengefäß überführt.

**Tabelle 28:** Einwaagen und Reaktionstemperaturen für die Transferhydrierung von Crotylalkohol mit Ethanol bzw. Methanol als Wasserstoffquelle.

Versuch	$V(\text{MeOH})$ in mL	$V(\text{EtOH})$ in mL	$V(\text{CrOH})$ in mL	$m([\text{Ru}])$ in mg	$m(\text{KOtBu})$ in mg	$\vartheta$ in °C
OHL-117	0	12	3	22.9	199.5	120
CAC-03	0	12	3	20.5	202.1	60
CAC-05	0	12	3	18.8	210.1	80
CAC-06	12	0	3	20.9	200.1	120
CAC-07	12	0	3	18.0	203.5	80
CAC-08	12	0	3	19.4	201.3	60

Durch einen Handversuch mit Crotylalkohol und Kaliumhydroxid konnte überprüft werden, dass Crotylalkohol unter basischen Bedingungen stabil bleibt und sich nicht zersetzt, obwohl sich die Lösung tief gelb färbt. Hierfür wurde im Abstand von zwei Wochen je eine NMR-Probe von Crotylalkohol in deuteriertem Chloroform gemessen.

### **8.7.5 Transfer-Hydrierung Chemometrische Modelldetails**

Da für die Transferhydrierung zwischen Crotylalkohol und Ethanol bzw. Methanol keine quantitativen Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird auf die Darstellung der durchgeführten Kalibrationen und verwendeten Modelle verzichtet.

### **8.7.6 Ethylacetat-Verseifung Experimentelle Details**

Vor jedem Versuch wurden das eingesetzte 100 mL-Becherglas mitsamt Rührkern mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die IR-Sonde wurde in einem 100 mL-Becherglas in definierter Höhe installiert und ein Hintergrundspektrum gegen Luft aufgenommen. Eine Lösung von Kaliumhydroxid (und evtl. Kaliumacetat) in Ethanol (und evtl. VE-Wasser) wurde in diesem Becherglas auf Reaktionstemperatur gebracht so lange gerührt, bis der Feststoff komplett gelöst war. Das Becherglas war mit Aluminiumfolie bedeckt, um das Verdampfen der Lösung zu behindern. Anschließend wurde die Messung mit 10 Scans je Messung gestartet und Ethylacetat mit einer Spritze zugegeben. Die Messung wurde abgebrochen, sobald sich das Spektrum der Reaktionsmischung nicht mehr merklich geändert hat (etwa 20 min). Die Massen, Volumina und die Reaktionstemperatur sind Tabelle 29 zu entnehmen. Der simple Versuchsaufbau hatte hier den Vorteil, dass man ohne auf die Reinigung zu warten vier Versuche an einem Tag durchführen konnte.

**Tabelle 29:** Einwaagen und Reaktionstemperaturen der Verseifung von Ethylacetat mit Zuordnung zu den Versuchsreihen. V1 – ohne Salz, ohne Wasser, V2 – ohne Salz, mit Wasser, V3 – mit Salz, ohne Wasser, V4 – mit Salz, mit Wasser.

Versuch	$m(\text{KOH})$	$V(\text{EtOAc})$	$V(\text{H}_2\text{O})$	$m(\text{KOAc})$	$V(\text{EtOH})$	$T$ in K	Reihe
	in g	in mL	in mL	in g	in mL		
JMU-25	1.541	1.5	0	0	50	298	V1(25)
JMU-33	1.517	1.5	0	0	50	308	V1(35)
JMU-49	1.464	1.5	0	0	50	318	V1(45)
JMU-46	1.482	1.5	0	0	50	333	V1(60)
JMU-23	1.502	1.5	2.5	0	50	298	V2(25)
JMU-27	1.524	1.5	2.5	0	50	308	V2(35)
JMU-48	1.526	1.5	2.5	0	50	318	V2(45)
JMU-45	1.507	1.5	2.5	0	50	333	V2(60)
JMU-26	1.529	1.5	0	1.5090	50	298	V3(25)
JMU-34	1.521	1.5	0	1.5176	50	308	V3(35)
JMU-51	1.457	1.5	0	1.5394	50	318	V3(45)
JMU-43	1.566	1.5	0	1.5468	50	333	V3(60)
JMU-24	1.520	1.5	2.5	1.5130	50	298	V4(25)
JMU-28	1.546	1.5	2.5	1.5560	50	308	V4(35)
JMU-50	1.470	1.5	2.5	1.5052	50	318	V4(45)
JMU-47	1.470	1.5	2.5	1.4940	50	333	V4(60)

### 8.7.7 Ethylacetat-Verseifung Chemometrische Modelldetails

#### Hard Model Esterverseifung.pxm

##### Pretreatment Model

Data Range [1500 1800]

Baseline Correction Rubber band subtraction

##### Hard Model Summary

Underlying sample D:\Dokumente lokal\Daten und Auswertungen Matrix MF\JMU-16\EtOH-EtOAc-H2O-5.0#AB-1

RMS Residuals 0.001001156

Baseline Linear

Component names leer, AcO-, H2O, EtOAc

Total components 4

Significant components 3

Total peaks 8

Peaks per component 0, 2, 1, 5

Degree of freedom (total free parameters) 38

Component fitting mode Medium Interaction (W/B, Peak Positions)

Component shift No

Considered interacting peaks 15

Component weight threshold 0.001

### Calibration Summary

Calibration method HM normal  
Components 3  
Component names c(EtOAc) in mol/L, c(KOAc) in mol/L, c(H2O) in mol/L  
Linked Hard Model components EtOAc, AcO-, H2O  
Training samples 22  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

### Calibration: Component Summary

#### Feature name c(EtOAc) in mol/L

Regression function simple  
Range [0 2.16555395606104]  
R<sup>2</sup> 0.998632751  
RMSEC 0.024849554  
**RMSECV 0.02678742**  
RMSEP  
Bias C 0.008280419  
**Bias CV 0.007784554**  
Bias P  
Recovery Intercept 0.019963483  
Recovery Slope 0.984664845  
Training Samples 22  
Test Samples 0

#### Feature name c(KOAc) in mol/L

Regression function simple  
Range [0 1.24602592585833]  
R<sup>2</sup> 0.997318297  
RMSEC 0.017633357  
**RMSECV 0.020510804**  
RMSEP  
Bias C -0.002628686  
**Bias CV -0.001481331**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.00303256  
Recovery Slope 1.001968876  
Training Samples 22  
Test Samples 0

#### Feature name c(H2O) in mol/L

Regression function simple  
Range [0 9.04907730158212]  
R<sup>2</sup> 0.953278331  
RMSEC 0.666689314  
**RMSECV 0.702575036**  
RMSEP  
Bias C -0.105809218  
**Bias CV -0.102423099**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.083088109  
Recovery Slope 0.993756918  
Training Samples 22  
Test Samples 0

### 8.7.8 Aldolkondensation Experimentelle Details

Vor jedem Versuch wurden das eingesetzte 100 mL-Becherglas mitsamt Rührkern mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Die IR-Sonde wurde in einem 100 mL-Becherglas in definierter Höhe installiert und ein Hintergrundspektrum gegen Luft aufgenommen. Eine Lösung von Kaliumhydroxid (und evtl. Kaliumacetat) in Ethanol (und evtl. VE-Wasser) wurde in diesem Becherglas auf Reaktionstemperatur gebracht so lange gerührt, bis der Feststoff komplett gelöst war. Das Becherglas war mit Aluminiumfolie bedeckt, um das Verdampfen der Lösung zu behindern. Anschließend wurde die Messung mit 10 Scans je Messung gestartet und Acetaldehyd mit einer vorgekühlten Spritze zugegeben. Bei Versuchen bei 60 °C wurde Acetaldehyd mit Ethanol vor der Zugabe gemischt, um das Verdampfen des Acetaldehyds beim Einspritzen zu verhindern. Die Messung wurde abgebrochen, sobald sich die Reaktionsmischung sichtbar gelb gefärbt hat, da dann länger-kettige Oligomere in der Reaktionsmischung zu erwarten sind, die das Ergebnis verfälschen. Die Massen, Volumina und die Reaktionstemperatur sind Tabelle 30 zu entnehmen. Der simple Versuchsaufbau hatte hier den Vorteil, dass man ohne auf die Reinigung zu warten vier Versuche an einem Tag durchführen konnte.

**Tabelle 30:** Einwaagen und Reaktionstemperaturen der Aldolkondensation von Acetaldehyd mit Zuordnung zu den Versuchsreihen. V1 – ohne Salz, ohne Wasser, V2 – ohne Salz, mit Wasser, V3 – mit Salz, ohne Wasser, V4 – mit Salz, mit Wasser.

Versuch	$m(\text{KOH})$ in g	$V(\text{AcH})$ in mL	$V(\text{H}_2\text{O})$ in mL	$m(\text{KOAc})$ in g	$V(\text{EtOH})$ in mL	$T$ in K	Reihe
JMU-38	0.159	1	0	0	50	298	V1(25)
JMU-55	0.175	1	0	0	50	308	V1(35)
JMU-59	0.093	1	0	0	50	318	V1(45)
JMU-37	0.083	1.026	0	0	50.974	333	V1(60)
JMU-39	0.174	1	2.5	0	50	298	V2(25)
JMU-53	0.137	1	2.5	0	50	308	V2(35)
JMU-57	0.086	1	2.5	0	50	318	V2(45)
JMU-36	0.164	1.026	2.5	0	50.974	333	V2(60)
JMU-40	0.177	1	0	1.514	50	298	V3(25)
JMU-56	0.176	1	0	0.176	50	308	V3(35)
JMU-60	0.088	1	0	1.489	50	318	V3(45)
JMU-42	0.086	1	0	1.507	50	333	V3(60)
JMU-41	0.178	1	2.5	1.516	50	298	V4(25)
JMU-54	0.161	1	2.5	1.497	50	308	V4(35)
JMU-58	0.082	1	2.5	1.492	50	318	V4(45)
JMU-35	0.175	1.026	2.5	0	50.974	333	V4(60)

### 8.7.9 Aldolkondensation Chemometrische Modelldetails

Um zunächst das Acetaldehyd-Monomer zu quantifizieren, wurde das Modell Acetaldehyd PI\_in Ethanol.pxm an einer Verdünnungsreihe von Acetaldehyd in Cyclohexan kalibriert. Mit diesem Modell wurde die Monomer-Konzentration in Mischungsproben mit Ethanol, Wasser und Kaliumacetat bestimmt und durch die Einwaage auf die Konzentration an 1,1-Ethandiol bzw. 1-Ethoxyethanol zurückgeschlossen. Mit diesen separierten Konzentrationen wurde das Modell ShortModel.pxm kalibriert.

#### Acetaldehyd PI\_in Ethanol.pxm

##### Pretreatment Model

Data Range [700 1800]  
Baseline Correction Offset subtraction

##### Integration Model Summary

Components 4  
Component names AcH, Ach2, Hydrat, EtOH

##### Calibration Summary

Calibration method PI normal  
Components 1  
Component names c(AcH-pure) in mol/L  
Linked Integration Model components AcH  
Training samples 26  
Test samples 0  
Cross-validation 10-fold

##### Calibration: Component Summary

**Feature name** c(AcH-pure) in mol/L  
Regression function simple  
Range [0.034142485777818 1.52220364703749]  
R<sup>2</sup> 0.94021395  
RMSEC 0.096606382  
**RMSECV 0.099058886**  
RMSEP  
Bias C -0.024821917  
**Bias CV -0.024348651**  
Bias P  
Recovery Intercept -0.032588688  
Recovery Slope 1.016243561  
Training Samples 26  
Test Samples 0

#### ShortModel.pxm

##### Pretreatment Model

Data Range [850 980;1500 1800]  
Excluded Ranges [980 1500]  
Baseline Correction Rubber band subtraction

**Hard Model Summary**

Underlying sample D:\Dokumente lokal\Daten und Auswertungen\_Matrix MF\JMU-32\EtOH-AcH-H2O-15.0#AB-1  
 RMS Residuals 0.03889184  
 Baseline Linear  
 Component names leer, AcH-Hydrat, H2O, AcH-Monomer, EtOH, Cr-CHO, AcO-  
 Total components 7  
 Significant components 6  
 Total peaks 12  
 Peaks per component 0, 2, 1, 1, 2, 5, 1  
 Degree of freedom (total free parameters) 60  
 Component fitting mode Medium Interaction (W/B, Peak Positions)  
 Component shift No  
 Considered interacting peaks 15  
 Component weight threshold 0.001

**Calibration Summary**

Calibration method HM normal  
 Components 6  
 Component names c(EtOH) in mol/L, c(KOAc) in mol/L, c(H2O) in mol/L, c(C3H5-CHO) in mol/L, c(AcH-Hydrat) in mol/L, c(AcH-pure) in mol/L  
 Linked Hard Model components EtOH, AcO-, H2O, Cr-CHO, AcH-Hydrat, AcH-Monomer  
 Training samples 43  
 Test samples 0  
 Cross-validation 10-fold

**Calibration: Component Summary**

**Feature name c(EtOH) in mol/L**  
 Regression function simple  
 Range [12.7140666434942 17.0686739847072]  
 R<sup>2</sup> 0.112835942  
 RMSEC 1.087085141  
**RMSECV 1.10778872**  
 RMSEP  
 Bias C -0.034831413  
**Bias CV -0.034701426**  
 Bias P  
 Recovery Intercept 7.399033537  
 Recovery Slope 0.507631784  
 Training Samples 43  
 Test Samples 0

**Feature name c(KOAc) in mol/L**  
 Regression function simple  
 Range [0 1.24602592585833]  
 R<sup>2</sup> 0.997740562  
 RMSEC 0.011832866  
**RMSECV 0.014354434**  
 RMSEP  
 Bias C 5.95772E-05  
**Bias CV 0.000624006**  
 Bias P  
 Recovery Intercept 0.000250482  
 Recovery Slope 0.997662059  
 Training Samples 43  
 Test Samples 0

**Feature name**            **c(H<sub>2</sub>O) in mol/L**

Regression function   simple  
Range [0 9.06931165546736]  
R<sup>2</sup>            0.962272937  
RMSEC            0.537964059  
**RMSECV        0.549025611**  
RMSEP  
Bias C -0.003588481  
**Bias CV        -0.00317074**  
Bias P  
Recovery Intercept   0.086861798  
Recovery Slope       0.963429959  
Training Samples     43  
Test Samples 0

**Feature name**            **c(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-CHO) in mol/L**

Regression function   simple  
Range [0 1.97165227533388]  
R<sup>2</sup>            0.99884494  
RMSEC            0.019066595  
**RMSECV        0.020883796**  
RMSEP  
Bias C 0.006533656  
**Bias CV        0.006575253**  
Bias P  
Recovery Intercept   0.008363972  
Recovery Slope       0.993231367  
Training Samples     43  
Test Samples 0

**Feature name**            **c(AcH-Hydrat) in mol/L**

Regression function   simple  
Range [0.0302078544021131 2.72878730276059]  
R<sup>2</sup>            0.993760982  
RMSEC            0.059141857  
**RMSECV        0.066108548**  
RMSEP  
Bias C -0.027168837  
**Bias CV        -0.026486713**  
Bias P  
Recovery Intercept   -0.059704071  
Recovery Slope       1.036710624  
Training Samples     26  
Test Samples 0

**Feature name**            **c(AcH-pure) in mol/L**  
 Regression function    simple  
 Range [0.034142485777818 1.52220364703749]  
 R<sup>2</sup>            0.929156226  
 RMSEC            0.10516149  
**RMSECV**        **0.108056521**  
 RMSEP  
 Bias C 0.009147531  
**Bias CV**        **0.007849501**  
 Bias P  
 Recovery Intercept    0.05641819  
 Recovery Slope        0.901137308  
 Training Samples     26  
 Test Samples 0

### 8.7.10 Guerbet-Reaktion Experimentelle Details

Für diese Versuche wurde das eingesetzte Ethanol durch 20-minütiges Einblasen von Argon von Sauerstoff befreit. Die Base Kalium-tert-Butanolat wurde in einem 50 mL-Schlenkrohr an der Schlenklinie unter Argon-Atmosphäre gesetzt und in eine Glovebox geschleust. In dieser wurde der Katalysator Ru-MACHO-BH eingewogen. Um den Katalysator zu aktivieren, wurde Ethanol zu Katalysator und Base gegeben und zehn Minuten gewartet.

Vor jedem Versuch wurde der Autoklav mit VE-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Autoklav wurde zusammengesetzt und mit einer IR-Sonde für die untere Phase ausgestattet. Gegebenenfalls eingesetztes Kaliumacetat wurde in den Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde mithilfe einer Membran-Vakuumpumpe mehrfach evakuiert und mit Wasserstoff unter leichtem Überdruck (0.3-0.5 bar) befüllt. Nach der Aufnahme eines Hintergrundspektrums wurde die angesetzte Reaktionsmischung unter Wasserstoff-Gegenstrom dem Autoklaven zugegeben und der Autoklav wurde verschlossen. Anschließend wurde die kontinuierliche Messung gestartet und der Autoklav auf Reaktionstemperatur geheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Dampfdruck der Lösung notiert, die Leitung zur Wasserstoffflasche geöffnet und ein gewünschter Überdruck eingestellt. Die Massen, Volumina und die Reaktionstemperatur sind Tabelle 31 zu entnehmen. Nach 5-6 h Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktion abgebrochen, der Autoklav heruntergekühlt und die Reaktionslösung in ein Probengefäß überführt.

**Tabelle 31:** Einwaagen der Versuche am kompletten Reaktionsnetzwerk der Guerbet-Reaktion. Die Besonderheiten, die von Versuch zu Versuch variiert wurden, sind fett markiert.

Versuch	$V(\text{MeOH})$ in mL	$V(\text{EtOH})$ in mL	$m([\text{Ru}])$ in mg	$m(\text{KOtBu})$ in mg	$m(\text{NaOEt})$ in mg	$m(\text{NaOAc})$ in mg	$\vartheta$ in °C	$p(\text{H}_2, \text{kalt})$ in bar
CAC-10	0	12,5	<b>23,1</b>	1726	0	0	120	<b>0</b>
CAC-11	0	12	<b>27</b>	1600	0	0	120	<b>7.6</b>
CAC-12	0	12,5	<b>26,1</b>	1611	0	0	120	<b>18.2</b>
CAC-13	0	15	<b>6,5</b>	1563	0	0	120	<b>5.1</b>
CAC-14	0	15	1,6	1566	0	0	<b>140</b>	10.5
CAC-15	0	13	2,8	0	<b>1071</b>	0	120	5.4
CAC-16	<b>12</b>	<b>0,5</b>	1,5	1601	0	0	120	5.5
CAC-17	0	15	1,8	1626	0	<b>1073</b>	120	5.6

### 8.7.11 Guerbet-Reaktion Chemometrische Modelldetails

Da für die Guerbet-Reaktion von Ethanol keine quantitativen Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wird auf die Darstellung der durchgeführten Kalibrationen und verwendeten Modelle verzichtet.

## 8.8 Guerbet-Reaktionsnetzwerk MatLab-Modellierung

Folgende Informationen:

- Die Anleitung zur Benutzung der MatLab-Skripta,
- die MatLab-Skripta ODE-Solver.m, Differentialgleichungssystem.m, Dissoziationsgrad.m, Ethanolathydroxid.m, pH2inCH2.m, parsave.m und parload.m,
- weitere Skripta zum Auswerten des Outputs,

finden sich auf dem Git-Server der RWTH Aachen [163]. Falls das Git-Projekt in Zukunft nicht mehr verfügbar ist, sind dieselben Dateien auf dem simplearchive-Dienst der RWTH Aachen gegengespeichert und können über Prof. Liauw beschafft werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 2019.
- [2] P. Gabrielli, M. Gazzani, M. Mazzotti, The Role of Carbon Capture and Utilization, Carbon Capture and Storage, and Biomass to Enable a Net-Zero-CO<sub>2</sub> Emissions Chemical Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 7033–7045. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06579>.
- [3] J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 7296–7343. <https://doi.org/10.1002/anie.201507458>.
- [4] J. Bremer, K.H.G. Rätze, K. Sundmacher, CO<sub>2</sub> methanation: Optimal start-up control of a fixed-bed reactor for power-to-gas applications, *AIChE J.* 63 (2017) 23–31. <https://doi.org/10.1002/aic.15496>.
- [5] Carbon2Chem, (n.d.). <https://www.thyssenkrupp.com/carbon2chem/de/carbon2chem> (accessed August 25, 2020).
- [6] Kopernikus-Projekte, (n.d.). <https://www.kopernikus-projekte.de/> (accessed August 25, 2020).
- [7] F. Asinger, Methanol — Chemie- und Energierohstoff, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-70763-6>.
- [8] P. Kumar, J.W. Thybaut, S. Svelle, U. Olsbye, G.B. Marin, Single-Event Microkinetics for Methanol to Olefins on H-ZSM-5, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1491–1507. <https://doi.org/10.1021/ie301542c>.
- [9] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: process technology, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 49–66. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00320-5).
- [10] P.E. JagadeeshBabu, K. Sandesh, M.B. Saidutta, Kinetics of Esterification of Acetic Acid with Methanol in the Presence of Ion Exchange Resin Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 7155–7160. <https://doi.org/10.1021/ie101755r>.

- [11] W. Alharbi, E.F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength, *ACS Catal.* 5 (2015) 7186–7193. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01911>.
- [12] J.H. Jones, The Cativa Process for the Manufacture Plant of Acetic Acid, *Platin. Met. Rev.* 44 (2000) 94–105.
- [13] W. Crawford Jones, E. Hawkins Cwirko, US5922911, 1999.
- [14] M. Di Girolamo, M. Lami, M. Marchionna, D. Sanfilippo, M. Andreoni, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, Methanol carbonylation to methyl formate catalyzed by strongly basic resins, *Catal. Letters.* 38 (1996) 127–131. <https://doi.org/10.1007/BF00806911>.
- [15] P. Tundo, M. Selva, The Chemistry of Dimethyl Carbonate, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 706–716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>.
- [16] M. Qian, M. Liauw, G. Emig, Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 238 (2003) 211–222. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00340-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00340-X).
- [17] A. Ohligschläger, C. Gertig, D. Coenen, S. Brosch, D. Firaha, K. Leonhard, M.A. Liauw, Monitoring an ionic liquid synthesis with in-situ IR-spectroscopy – The intricacy of solvent effects, *Chem. Eng. J.* 368 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.195>.
- [18] S.R. Logan, *Grundlagen der Chemischen Kinetik*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [19] A. Jalan, R.W. Ashcraft, R.H. West, W.H. Green, Predicting solvation energies for kinetic modeling, *Annu. Reports Sect. "C" (Physical Chem.* 106 (2010) 211. <https://doi.org/10.1039/b811056p>.
- [20] E.D. Hughes, C.K. Ingold, 55. Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part IV. A discussion of constitutional and solvent effects on the mechanism, kinetics, velocity, and orientation of substitution, *J. Chem. Soc.* (1935) 244. <https://doi.org/10.1039/jr9350000244>.
- [21] G. Akerlöf, DIELECTRIC CONSTANTS OF SOME ORGANIC SOLVENT-

- WATER MIXTURES AT VARIOUS TEMPERATURES, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139. <https://doi.org/10.1021/ja01350a001>.
- [22] C. Reichardt, Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität, *Angew. Chemie.* 77 (1965) 30–40. <https://doi.org/10.1002/ange.19650770105>.
- [23] R.W. Taft, J.-L.M. Abboud, M.J. Kamlet, M.H. Abraham, Linear solvation energy relations, *J. Solution Chem.* 14 (1985) 153–186. <https://doi.org/10.1007/BF00647061>.
- [24] B.E. Pohling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed., McGraw-Hill Education, Singapore, 2001.
- [25] C.M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A Users's Handbook*, CRC Press LLC, Boca Raton, 2000.
- [26] Dielektrische Relaxationsspektroskopie, (n.d.). <https://web.archive.org/web/20010307184808/http://www.psrc.usm.edu/mauritz/dilect.html> (accessed August 25, 2020).
- [27] Z.B. Maksimović, C. Reichardt, A. Spirić, Determination of empirical parameters of solvent polarity  $E_T$  in binary mixtures by solvatochromic pyridinium-N-phenol betaine dyes, *Fresenius' Zeitschrift Für Anal. Chemie.* 270 (1974) 100–104. <https://doi.org/10.1007/BF00434059>.
- [28] D.J. Eyckens, B. Demir, T.R. Walsh, T. Welton, L.C. Henderson, Determination of Kamlet–Taft parameters for selected solvate ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 13153–13157. <https://doi.org/10.1039/C6CP01216G>.
- [29] R.F. Blanks, J.M. Prausnitz, Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 3 (1964) 1–8. <https://doi.org/10.1021/i160009a001>.
- [30] A. Klamt, G. Schürmann, COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* (1993) 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.
- [31] A. Klamt, The COSMO and COSMO-RS solvation models, *WIREs Comput. Mol.*

- Sci. 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/wcms.1338>.
- [32] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [33] J. Setschenow, Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 4U (1889). <https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0409>.
- [34] W.-H. Xie, W.-Y. Shiu, D. Mackay, A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater, *Mar. Environ. Res.* 44 (1997) 429–444. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(97\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(97)00017-2).
- [35] H.-J. Bart, Prozessintensivierung durch reaktive Carrier bei Reaktivextraktion und -sorption, *Chemie Ing. Tech.* 77 (2005) 1773–1783. <https://doi.org/10.1002/cite.200500115>.
- [36] K. Martinek, A.N. Semenov, I. V. Berezin, Enzymatic synthesis in biphasic aqueous-organic systems. I. Chemical equilibrium shift, *Biochim. Biophys. Acta - Enzymol.* 658 (1981) 76–89. [https://doi.org/10.1016/0005-2744\(81\)90251-5](https://doi.org/10.1016/0005-2744(81)90251-5).
- [37] K. Martinek, A.N. Semenov, Enzymatic synthesis in biphasic aqueous-organic systems. II. Shift of ionic equilibria, *Biochim. Biophys. Acta - Enzymol.* 658 (1981) 90–101. [https://doi.org/10.1016/0005-2744\(81\)90252-7](https://doi.org/10.1016/0005-2744(81)90252-7).
- [38] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005. <https://doi.org/10.1007/3-540-28887-2>.
- [39] S. Hardy, I.M. de Wispelaere, W. Leitner, M.A. Liauw, Comprehensive monitoring of a biphasic switchable solvent synthesis, *Analyst.* 138 (2013) 819–824. <https://doi.org/10.1039/C2AN36044F>.
- [40] *Chemische Beständigkeit der NIROSTA-Stähle*, 2008.
- [41] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed., Cengage Learning, Belmont, 2007.
- [42] F. Goos, H. Hänchen, Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion, *Ann. Phys.* 436 (1947) 333–346. <https://doi.org/10.1002/andp.19474360704>.
- [43] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmitt, *Optik für Ingenieure*, 3rd ed.,

- Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [44] NIST Chemistry Webbook, (n.d.). <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed August 25, 2020).
- [45] F. Alsmeyer, H.-J. Koß, W. Marquardt, Indirect Spectral Hard Modeling for the Analysis of Reactive and Interacting Mixtures, *Appl. Spectrosc.* 58 (2004) 975–985. <https://doi.org/10.1366/0003702041655368>.
- [46] A. de Juan, E. Casassas, R. Tauler, Soft Modeling of Analytical Data, in: *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2000. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5208>.
- [47] K.A. Bakeev, ed., *Process Analytical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470689592>.
- [48] D. Engel, C. Minnich, *PEAXACT User Manual*, 2019.
- [49] D.E. Weisshaar, G.W. Earl, E.M. Villa, J.L.P. Zierke, C.J. Fry, K.L. Becvar, S.K. Li, M.C. Schafer, Kinetic study of the reaction of dimethyl carbonate with trialkylamines, *Int. J. Chem. Kinet.* 42 (2010) 221–225. <https://doi.org/10.1002/kin.20476>.
- [50] D.G. Blackmond, Reaction Progress Kinetic Analysis: A Powerful Methodology for Mechanistic Studies of Complex Catalytic Reactions, *Angew. Chemie Int. Ed.* 44 (2005) 4302–4320. <https://doi.org/10.1002/anie.200462544>.
- [51] A. Ohligschläger, M.A. Liauw, Intricate kinetics: In situ FTIR-spectroscopy discloses a phase change during ionic liquid synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 18018–18022. <https://doi.org/10.1039/c7cp03257a>.
- [52] A. Ohligschläger, *Dimethylcarbonat und Methylformiat als Methylierungsmittel - die in-situ-spektroskopische Untersuchung der Substitution durch Triethylamin*, RWTH Aachen University, 2017.
- [53] D.H. Coenen, *Untersuchung der Kinetiken und Prozessdesign für die Synthese Ionischer Flüssigkeiten aus Dimethylcarbonat*, RWTH Aachen University, 2018.
- [54] B.A. V. Santos, V.M.T.M. Silva, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Review for the Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate, *ChemBioEng Rev.* 1 (2014) 214–229.

- <https://doi.org/10.1002/cben.201400020>.
- [55] Q. Cai, C. Jin, B. Lu, H. Tangbo, Y. Shan, Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon dioxide using Potassium Methoxide as Catalyst under Mild Conditions, *Catal. Letters*. 103 (2005) 225–228. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-7158-2>.
- [56] T. Zhao, X. Hu, D. Wu, R. Li, G. Yang, Y. Wu, Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol at Room Temperature Using Imidazolium Hydrogen Carbonate Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst and Dehydrant, *ChemSusChem*. 10 (2017) 2046–2052. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700128>.
- [57] A. Bansode, A. Urakawa, Continuous DMC Synthesis from CO<sub>2</sub> and Methanol over a CeO<sub>2</sub> Catalyst in a Fixed Bed Reactor in the Presence of a Dehydrating Agent, *ACS Catal*. 4 (2014) 3877–3880. <https://doi.org/10.1021/cs501221q>.
- [58] J. Wang, Z. Hao, S. Wohlrab, Continuous CO<sub>2</sub> esterification to diethyl carbonate (DEC) at atmospheric pressure: application of porous membranes for in situ H<sub>2</sub>O removal, *Green Chem*. 19 (2017) 3595–3600. <https://doi.org/10.1039/C7GC00916J>.
- [59] Sicherheitsdatenblatt Phosgen, Basking Ridge, 2008. <https://www.mathesongas.com/pdfs/msds/MAT18660.pdf>.
- [60] Sicherheitsdatenblatt Chlormethan, Grimbergen, 2015. [https://www.chemogas.com/sites/default/files/pdfs/10032gb\\_CLP\\_II\\_134\\_ATP4\\_0000\\_chloormethaan.pdf](https://www.chemogas.com/sites/default/files/pdfs/10032gb_CLP_II_134_ATP4_0000_chloormethaan.pdf).
- [61] Sicherheitsdatenblatt Methyljodid, Fair Lawn, 2010. <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=M212I100&productDescription=METHYL+IODIDE+CERTIFIED+100ML&vendorId=VN00033897&countryCode=US&language=en>.
- [62] Sicherheitsdatenblatt Dimethylsulfat, Darmstadt, 2018. [https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA\\_CHEM-803071](https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-803071).
- [63] Sicherheitsdatenblatt Dimethylcarbonat, Darmstadt, 2020. [https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA\\_CHEM-](https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-)

- 845152?Origin=PDP.
- [64] G. Spahlinger, J.E. Jackson, Nucleofugality in oxygen and nitrogen derived pseudohalides in Menshutkin reactions: the importance of the intrinsic barrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 24559–24569. <https://doi.org/10.1039/C4CP03741C>.
- [65] R. Kalb, Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, ionischer Feststoffe oder Gemische derselben, EP1658262B1, 2004.
- [66] J.L. Ferguson, J.D. Holbrey, S. Ng, N. V. Plechkova, K.R. Seddon, A.A. Tomaszowska, D.F. Wassell, A greener, halide-free approach to ionic liquid synthesis, *Pure Appl. Chem.* 84 (2011) 723–744. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-11-07-21>.
- [67] D. Depuydt, A. Van den Bossche, W. Dehaen, K. Binnemans, Halogen-free synthesis of symmetrical 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids using non-enolisable starting materials, *RSC Adv.* 6 (2016) 8848–8859. <https://doi.org/10.1039/C5RA22798D>.
- [68] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. <https://doi.org/10.1039/B006677J>.
- [69] U. Hintermair, G. Zhao, C.C. Santini, M.J. Muldoon, D.J. Cole-Hamilton, Supported ionic liquid phase catalysis with supercritical flow, *Chem. Commun.* (2007) 1462. <https://doi.org/10.1039/b616186c>.
- [70] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępniać, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 5567–5580. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016>.
- [71] A.J. Bissette, S.P. Fletcher, Mechanisms of Autocatalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 12800–12826. <https://doi.org/10.1002/anie.201303822>.
- [72] N. Menshutkin, Beiträge zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 5U (1890) 589–600. <https://doi.org/10.1515/zpch-1890-0546>.
- [73] G.H. Grant, C.N. Hinshelwood, 316. The interaction of benzoyl chloride and

- aniline in carbon tetrachloride and in hexane solution, *J. Chem. Soc.* (1933) 1351. <https://doi.org/10.1039/jr9330001351>.
- [74] T. Matsui, N. Tokura, Solvent Effects on  $\rho$  Values of the Hammett Equation. II., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 756–761. <https://doi.org/10.1246/bcsj.44.756>.
- [75] Y. Pocker, 241. Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part LIX. Kinetics and mechanism of the reaction of methyl bromide with pyridine in benzene, *J. Chem. Soc.* (1957) 1279. <https://doi.org/10.1039/jr9570001279>.
- [76] A. Große Böwing, A. Jess, Kinetics of single- and two-phase synthesis of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *Green Chem.* 7 (2005) 230–235. <https://doi.org/10.1039/B417124A>.
- [77] D.S. Firaha, Y.U. Paulechka, Kinetics of the Synthesis of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids in Dilute and Concentrated Solutions, *Int. J. Chem. Kinet.* 45 (2013) 771–779. <https://doi.org/10.1002/kin.20812>.
- [78] K. Dutta Dubey, T. Stuyver, S. Kalita, S. Shaik, Solvent Organization and Rate Regulation of a Menshutkin Reaction by Oriented External Electric Fields are Revealed by Combined MD and QM/MM Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 9955–9965. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13029>.
- [79] S. Shaik, D. Mandal, R. Ramanan, Oriented electric fields as future smart reagents in chemistry, *Nat. Chem.* 8 (2016) 1091–1098. <https://doi.org/10.1038/nchem.2651>.
- [80] S. Shaik, D. Danovich, J. Joy, Z. Wang, T. Stuyver, Electric-Field Mediated Chemistry: Uncovering and Exploiting the Potential of (Oriented) Electric Fields to Exert Chemical Catalysis and Reaction Control, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 12551–12562. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05128>.
- [81] R. Kleijwegt, W. Winkenwerder, J. van der Schaaf, Kinetic studies of quaternary ammonium salt degradation for process intensification purposes, in: 2019 AIChE Annu. Meet. Conf. Progr., AIChE, Orlando, 2019. <https://aiche.confex.com/aiche/2019/meetingapp.cgi/Paper/571778>.
- [82] C.G. Swain, R.W. Eddy, Concerted Displacement Reactions. II. Termolecular Displacement Reactions of Methyl Halides in Benzene Solution 1, *J. Am. Chem.*

- Soc. 70 (1948) 2989–2994. <https://doi.org/10.1021/ja01189a046>.
- [83] C.E.S. Bernardes, M.E. Minas da Piedade, J.N. Canongia Lopes, The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2067–2074. <https://doi.org/10.1021/jp1113202>.
- [84] A. Gupta, S. Sharma, H.K. Kashyap, Composition dependent structural organization in trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride ionic liquid-methanol mixtures, *J. Chem. Phys.* 142 (2015) 134503. <https://doi.org/10.1063/1.4916308>.
- [85] D. Hermida-Merino, G. Portale, P. Fields, R. Wilson, S.P. Bassett, J. Jennings, M. Dellar, C. Gommès, S.M. Howdle, B.C.M. Vrolijk, W. Bras, A high pressure cell for supercritical CO<sub>2</sub> on-line chemical reactions studied with x-ray techniques, *Rev. Sci. Instrum.* 85 (2014) 93905. <https://doi.org/10.1063/1.4895717>.
- [86] A. Stoppa, J. Hunger, G. Hefter, R. Buchner, Structure and Dynamics of 1- N - Alkyl-3- N -Methylimidazolium Tetrafluoroborate + Acetonitrile Mixtures, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 7509–7521. <https://doi.org/10.1021/jp3020673>.
- [87] R. Kalb, Method for reacting 1,3-heteroaromatic 2-carboxylates with water, EP2079707A2, 2007.
- [88] C. Hardacre, J.D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, T.G.A. Youngs, Structure and Solvation in Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1146–1155. <https://doi.org/10.1021/ar700068x>.
- [89] M. Umer, K. Leonhard, Ab Initio Calculations of Thermochemical Properties of Methanol Clusters, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 1569–1582. <https://doi.org/10.1021/jp308908j>.
- [90] M. Kulbach, Spektroskopische Untersuchungen der Veresterung von Ethanol und Essigsäure zu Ethylacetat, RWTH Aachen University, 2018.
- [91] A. Elfasakhany, A.-F. Mahrous, Performance and emissions assessment of n-butanol–methanol–gasoline blends as a fuel in spark-ignition engines, *Alexandria Eng. J.* 55 (2016) 3015–3024.

- <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.016>.
- [92] R. Sharma, D. Kumar, M. Chhabra, G. Dwivedi, Analysis of Higher Alcohol Fuel Blends for IC Engine—A Review, in: 2019: pp. 605–612. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-6577-5\\_58](https://doi.org/10.1007/978-981-13-6577-5_58).
- [93] S. Schmidt, C. Göbel, J. Nebel, T. Wiesmann, C. Hamel, A. Reinsdorf, D. Wolf, S. Gehrman, N. Tenhumberg, M. Muhler, S. Kaluza, Recent Developments in the Conversion of Synthesis Gas to Short-Chain Alcohols over Cu-Co-Based Catalysts, *Chemie Ing. Tech.* 90 (2018) 1465–1475. <https://doi.org/10.1002/cite.201800023>.
- [94] A. Cao, J. Schumann, T. Wang, L. Zhang, J. Xiao, P. Bothra, Y. Liu, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, Mechanistic Insights into the Synthesis of Higher Alcohols from Syngas on CuCo Alloys, *ACS Catal.* 8 (2018) 10148–10155. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01596>.
- [95] A. Cao, G. Liu, Y. Yue, L. Zhang, Y. Liu, Nanoparticles of Cu–Co alloy derived from layered double hydroxides and their catalytic performance for higher alcohol synthesis from syngas, *RSC Adv.* 5 (2015) 58804–58812. <https://doi.org/10.1039/C5RA05190H>.
- [96] Q. Qian, M. Cui, Z. He, C. Wu, Q. Zhu, Z. Zhang, J. Ma, G. Yang, J. Zhang, B. Han, Highly selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into C<sub>2+</sub> alcohols by homogeneous catalysis, *Chem. Sci.* 6 (2015) 5685–5689. <https://doi.org/10.1039/C5SC02000J>.
- [97] Y. Wang, J. Zhang, Q. Qian, B.B. Asare Bediako, M. Cui, G. Yang, J. Yan, B. Han, Efficient synthesis of ethanol by methanol homologation using CO<sub>2</sub> at lower temperature, *Green Chem.* 21 (2019) 589–596. <https://doi.org/10.1039/C8GC03320J>.
- [98] M. Cui, Q. Qian, Z. He, Z. Zhang, J. Ma, T. Wu, G. Yang, B. Han, Bromide promoted hydrogenation of CO<sub>2</sub> to higher alcohols using Ru–Co homogeneous catalyst, *Chem. Sci.* 7 (2016) 5200–5205. <https://doi.org/10.1039/C6SC01314G>.
- [99] M. Schmitz, C. Erken, A. Ohligschläger, J.-K. Schnoor, N.F. Westhues, J. Klankermayer, W. Leitner, M.A. Liauw, Homogeneously Catalyzed Synthesis of

- (Higher) Alcohols (C1–C4) from the Combination of CO<sub>2</sub>/CO/H<sub>2</sub>, Chemie-Ingenieur-Technik. 90 (2018) 1476–1488. <https://doi.org/10.1002/cite.201800053>.
- [100] A. Witsuthammakul, T. Sooknoi, Selective hydrodeoxygenation of bio-oil derived products: acetic acid to propylene over hybrid CeO<sub>2</sub>–Cu/zeolite catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1737–1745. <https://doi.org/10.1039/C5CY01485A>.
- [101] J. Hanika, J. Kolena, J. Lederer, P. Moravek, Q. Smejkal, D. Skala, Verfahren zum Herstellen von Ethylacetat durch Veresterung Essigsäure mit Ethylalkohol, DE60025239T2, 1999.
- [102] J. Chocholoušová, J. Vacek, P. Hobza, Acetic Acid Dimer in the Gas Phase, Nonpolar Solvent, Microhydrated Environment, and Dilute and Concentrated Acetic Acid: Ab Initio Quantum Chemical and Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. A.* 107 (2003) 3086–3092. <https://doi.org/10.1021/jp027637k>.
- [103] A. Golikova, A. Samarov, M. Trofimova, S. Rabdano, M. Toikka, O. Pervukhin, A. Toikka, Chemical Equilibrium for the Reacting System Acetic Acid–Ethanol–Ethyl Acetate–Water at 303.15 K, 313.15 K and 323.15 K, *J. Solution Chem.* 46 (2017) 374–387. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0583-1>.
- [104] H.S. Harned, R. Pfanstiel, A STUDY OF THE VELOCITY OF HYDROLYSIS OF ETHYL ACETATE, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 2193–2205. <https://doi.org/10.1021/ja01431a014>.
- [105] R.C. Cantelo, R.D. Billinger, THE ETHYL ACETATE EQUILIBRIUM, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 3212–3215. <https://doi.org/10.1021/ja01399a008>.
- [106] H.M. Trimble, E.L. Richardson, Equilibrium in an Esterification Reaction with Perchloric Acid as Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1018–1019. <https://doi.org/10.1021/ja01862a009>.
- [107] R.J. Williams, A. Gabriel, R.C. Andrews, THE RELATION BETWEEN THE HYDROLYSIS EQUILIBRIUM CONSTANT OF ESTERS AND THE STRENGTHS OF THE CORRESPONDING ACIDS, *J. Am. Chem. Soc.* 50 (1928) 1267–1271. <https://doi.org/10.1021/ja01392a005>.
- [108] H.J. Arnikaar, T.S. Rao, A.A. Bodhe, A gas chromatographic study of the kinetics

- of the uncatalysed esterification of acetic acid by ethanol, *J. Chromatogr. A.* 47 (1970) 265–268. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(70\)80037-1](https://doi.org/10.1016/0021-9673(70)80037-1).
- [109] H. Oguz, A. Brehm, Dynamische Meßmethoden zur Ermittlung von volumenbezogenen Gas/Flüssigkeits-Stoffübergangskoeffizienten im Vergleich, *Chemie Ing. Tech.* 59 (1987) 947–950. <https://doi.org/10.1002/cite.330591211>.
- [110] N. van Staalduinen, Kinetische Studie der Hydrierung von Ethylacetat als Untersystem im Guerbet-Reaktionsnetzwerk von C2- zu C4-Alkoholen mittels in-situ-IR-Spektroskopie, RWTH Aachen University, 2019.
- [111] C. Cormann, Untersuchung des Guerbet-Reaktionssystems für Ethanol und der Transferhydrierung von Crotylalkohol mit in-situ-IR-Spektroskopie, RWTH Aachen University, 2020.
- [112] J. Mühlhans, Kinetische Untersuchungen an Einzelschritten des Guerbet-Reaktionsnetzwerks mit in-situ-Spektroskopie, RWTH Aachen University, 2020.
- [113] J.C. Wurm, Mikrokinetische Simulation der Guerbet-Reaktion von Ethanol zu Butanol basierend auf experimentell bestimmten Parametern, RWTH Aachen University, 2020.
- [114] M. Guerbet, Action de l'alcool amylique de fermentation sur son dérivé sodé, *Comptes Rendus l'Académie Des Sci.* 128 (1899) 511–513. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30841.image.f511.langDE>.
- [115] D. Gabriëls, W.Y. Hernández, B. Sels, P. Van Der Voort, A. Verberckmoes, Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 3876–3902. <https://doi.org/10.1039/C5CY00359H>.
- [116] H. Machemer, Über die Guerbetsche Reaktion und ihre technische Bedeutung, *Angew. Chemie.* 64 (1952) 213–220. <https://doi.org/10.1002/ange.19520640803>.
- [117] S. Veibel, J.I. Nielsen, On the mechanism of the Guerbet reaction, *Tetrahedron.* 23 (1967) 1723–1733. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)82571-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)82571-0).
- [118] A. Corma, J. Navas, M.J. Sabater, Advances in One-Pot Synthesis through Borrowing Hydrogen Catalysis, *Chem. Rev.* 118 (2018) 1410–1459.

- <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00340>.
- [119] R. Mazzoni, C. Cesari, V. Zanotti, C. Lucarelli, T. Tabanelli, F. Puzzo, F. Passarini, E. Neri, G. Marani, R. Prati, F. Viganò, A. Conversano, F. Cavani, Catalytic Biorefining of Ethanol from Wine Waste to Butanol and Higher Alcohols: Modeling the Life Cycle Assessment and Process Design, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 224–237. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02959>.
- [120] J.P. Guthrie, The Aldol Condensation of Acetaldehyde: the Equilibrium Constant for the Reaction and the Rate Constant for the Hydroxide Catalyzed RetroAldol Reaction, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2037–2040. <https://doi.org/10.1139/v74-294>.
- [121] C. Thilgen, pKA-Werte ausgewählter Vertreter verschiedener Verbindungsklassen, (n.d.). [http://www.diederich.chem.ethz.ch/teach/pKa\\_Table.pdf](http://www.diederich.chem.ethz.ch/teach/pKa_Table.pdf) (accessed August 25, 2020).
- [122] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002. <https://doi.org/10.1007/b114293>.
- [123] T. Seki, T. Nakajo, M. Onaka, The Tishchenko Reaction: A Classic and Practical Tool for Ester Synthesis, *Chem. Lett.* 35 (2006) 824–829. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.824>.
- [124] K. Koda, T. Matsuura, Y. Obora, Y. Ishii, Guerbet Reaction of Ethanol to n -Butanol Catalyzed by Iridium Complexes, *Chem. Lett.* 38 (2009) 838–839. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.838>.
- [125] S. Chakraborty, P.E. Piszal, C.E. Hayes, R.T. Baker, W.D. Jones, Highly Selective Formation of n -Butanol from Ethanol through the Guerbet Process: A Tandem Catalytic Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14264–14267. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10257>.
- [126] N. V. Kulkarni, W.W. Brennessel, W.D. Jones, Catalytic Upgrading of Ethanol to n -Butanol via Manganese-Mediated Guerbet Reaction, *ACS Catal.* 8 (2018) 997–1002. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03653>.
- [127] Y. Xie, Y. Ben-David, L.J.W. Shimon, D. Milstein, Highly Efficient Process for Production of Biofuel from Ethanol Catalyzed by Ruthenium Pincer Complexes,

- J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 9077–9080.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b05433>.
- [128] R.L. Wingad, P.J. Gates, S.T.G. Street, D.F. Wass, Catalytic Conversion of Ethanol to n-Butanol Using Ruthenium P–N Ligand Complexes, *ACS Catal.* 5 (2015) 5822–5826. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01327>.
- [129] G.R.M. Dowson, M.F. Haddow, J. Lee, R.L. Wingad, D.F. Wass, Catalytic Conversion of Ethanol into an Advanced Biofuel: Unprecedented Selectivity for n-Butanol, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 9005–9008. <https://doi.org/10.1002/anie.201303723>.
- [130] H. Aitchison, R.L. Wingad, D.F. Wass, Homogeneous Ethanol to Butanol Catalysis—Guerbet Renewed, *ACS Catal.* 6 (2016) 7125–7132. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01883>.
- [131] S. Fu, Z. Shao, Y. Wang, Q. Liu, Manganese-Catalyzed Upgrading of Ethanol into 1-Butanol, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 11941–11948. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05939>.
- [132] W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, Catalytic Hydrogenation of Esters. Development of an Efficient Catalyst and Processes for Synthesising (R)-1,2-Propanediol and 2-(l-Menthoxy)ethanol, *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012) 166–171. <https://doi.org/10.1021/op200234j>.
- [133] P. Chaudhuri, C.N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2213–2223. <https://doi.org/10.1021/ja003831d>.
- [134] R.A. Farrar-Tobar, Z. Wei, H. Jiao, S. Hinze, J.G. de Vries, Selective Base-free Transfer Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds using i PrOH or EtOH as Hydrogen Source, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 2725–2734. <https://doi.org/10.1002/chem.201705423>.
- [135] A. Kaithal, M. Schmitz, M. Hölscher, W. Leitner, On the Mechanism of the

- Ruthenium-catalyzed  $\beta$ -methylation of Alcohols with Methanol, *ChemCatChem*. 12 (2020) 781–787. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901871>.
- [136] A. Kaithal, M. Schmitz, M. Hölscher, W. Leitner, Ruthenium(II)-Catalyzed  $\beta$ -Methylation of Alcohols using Methanol as C1 Source, *ChemCatChem*. 11 (2019) 5287–5291. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900788>.
- [137] E. Alberico, A.J.J. Lennox, L.K. Vogt, H. Jiao, W. Baumann, H.-J. Drexler, M. Nielsen, A. Spannenberg, M.P. Checinski, H. Junge, M. Beller, Unravelling the Mechanism of Basic Aqueous Methanol Dehydrogenation Catalyzed by Ru–PNP Pincer Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14890–14904. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05692>.
- [138] A. Anaby, M. Schelwies, J. Schwaben, F. Rominger, A.S.K. Hashmi, T. Schaub, Study of Precatalyst Degradation Leading to the Discovery of a New Ru0 Precatalyst for Hydrogenation and Dehydrogenation, *Organometallics*. 37 (2018) 2193–2201. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00353>.
- [139] Sicherheitsdatenblatt Crotonaldehyd, Darmstadt, 2017. [https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA\\_CHEM-802667?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/DE/de/product/msds/MDA_CHEM-802667?Origin=PDP).
- [140] J.M. Dreimann, E. Kohls, H.F.W. Warmeling, M. Stein, L.F. Guo, M. Garland, T.N. Dinh, A.J. Vorholt, In Situ Infrared Spectroscopy as a Tool for Monitoring Molecular Catalyst for Hydroformylation in Continuous Processes, *ACS Catal.* 9 (2019) 4308–4319. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b05066>.
- [141] L.T. Reicher, Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung, *Justus Liebig's Ann. Der Chemie*. 228 (1885) 257–287. <https://doi.org/10.1002/jlac.18852280302>.
- [142] U. Simon, W. Richtering, Praktikumsordnung zum Praktikum Allgemeine und Analytische Chemie I des Moduls Allgemeine Chemie 1 im Rahmen des Bachelorstudiengangs Chemie, (2019). [https://www.chemie.rwth-aachen.de/global/show\\_document.asp?id=aaaaaaaaahcwfrm](https://www.chemie.rwth-aachen.de/global/show_document.asp?id=aaaaaaaaahcwfrm) (accessed August 25, 2020).
- [143] S. Marre, A. Adamo, S. Basak, C. Aymonier, K.F. Jensen, Design and Packaging of Microreactors for High Pressure and High Temperature Applications, *Ind. Eng.*

- Chem. Res. 49 (2010) 11310–11320. <https://doi.org/10.1021/ie101346u>.
- [144] J. Keybl, K.F. Jensen, Microreactor System for High-Pressure Continuous Flow Homogeneous Catalysis Measurements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11013–11022. <https://doi.org/10.1021/ie200936b>.
- [145] J.S. Moore, K.F. Jensen, “Batch” Kinetics in Flow: Online IR Analysis and Continuous Control, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 470–473. <https://doi.org/10.1002/anie.201306468>.
- [146] C. Zhang, J. Zhang, G. Luo, Kinetics determination of fast exothermic reactions with infrared thermography in a microreactor, *J. Flow Chem.* 10 (2020) 219–226. <https://doi.org/10.1007/s41981-019-00071-8>.
- [147] K.C. Aroh, K.F. Jensen, Efficient kinetic experiments in continuous flow microreactors, *React. Chem. Eng.* 3 (2018) 94–101. <https://doi.org/10.1039/C7RE00163K>.
- [148] R. Gómez-Bombarelli, E. Calle, J. Casado, Mechanisms of Lactone Hydrolysis in Neutral and Alkaline Conditions, *J. Org. Chem.* 78 (2013) 6868–6879. <https://doi.org/10.1021/jo400258w>.
- [149] A. Scheithauer, T. Grützner, C. Rijksen, D. Zollinger, E. von Harbou, W.R. Thiel, H. Hasse, NMR Spectroscopic Study of the Aldoxane Formation in Aqueous Acetaldehyde Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 8395–8403. <https://doi.org/10.1021/ie5004043>.
- [150] K. Mishima, M. Sakemi, M. Nagatani, S. Yonezawa, Y. Arai, Electric Conductivities of Aqueous Solutions Containing Various Salts and Alcohol-Water Solutions Containing Potassium Acetate., *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU.* 18 (1992) 732–739. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.18.732>.
- [151] J.T. Denison, J.B. Ramsey, The Free Energy, Enthalpy and Entropy of Dissociation of Some Perchlorates in Ethylene Chloride and Ethylidene Chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2615–2621. <https://doi.org/10.1021/ja01614a085>.
- [152] F. Herter, Batch-to-contin transition of the Guerbet reaction, RWTH Aachen University, 2020.
- [153] X. Chen, Y. Jing, X. Yang, Unexpected Direct Hydride Transfer Mechanism for

- the Hydrogenation of Ethyl Acetate to Ethanol Catalyzed by SNS Pincer Ruthenium Complexes, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 1950–1957. <https://doi.org/10.1002/chem.201504058>.
- [154] K.S. Rawat, S.C. Mandal, P. Bhauriyal, P. Garg, B. Pathak, Catalytic upgrading of ethanol to n-butanol using an aliphatic Mn–PNP complex: theoretical insights into reaction mechanisms and product selectivity, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2794–2805. <https://doi.org/10.1039/C9CY00501C>.
- [155] M.H. Abraham, T. Hill, H.C. Ling, R.A. Schulz, R.A.C. Watt, Single-ion gibbs energies, enthalpies and entropies of transfer from water to aqueous methanol based on the (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>)= Ph<sub>4</sub>B<sup>−</sup> assumption, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 80 (1984) 489. <https://doi.org/10.1039/f19848000489>.
- [156] J.V.H. d'Angelo, A.Z. Francesconi, Gas–Liquid Solubility of Hydrogen in n - Alcohols ( $1 \leq n \leq 4$ ) at Pressures from 3.6 MPa to 10 MPa and Temperatures from 298.15 K to 525.15 K, *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 671–674. <https://doi.org/10.1021/je000189u>.
- [157] J.V.H. d'Angelo, A.Z. Francesconi, Salt effect in the solubility of hydrogen in n-alcohols at pressures up to 10 MPa and temperatures up to 498.15 K, *Brazilian J. Chem. Eng.* 17 (2000) 497–506. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322000000400014>.
- [158] J. Neumann, C. Bornschein, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, Hydrogenation of Aliphatic and Aromatic Nitriles Using a Defined Ruthenium PNP Pincer Catalyst, *European J. Org. Chem.* 2015 (2015) 5944–5948. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201501007>.
- [159] R.D. Johnson III, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, (n.d.). <https://doi.org/10.18434/T47C7Z>.
- [160] Git-Projekt über die PEAXACT-Modelle dieser Arbeit, (n.d.). <https://git.rwth-aachen.de/andreas.ohlgschaeger/peaxact-modelle-fuer-dissertation> (accessed September 11, 2020).
- [161] The vibration spectrum and molecular configuration of cyclohexane, *Proc. R.*

- Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci. 190 (1947) 245–256.  
<https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0074>.
- [162] V. Ločař, L. Smoláková, Selective oxidation of crotyl alcohol and crotonaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO: In situ FTIR study, *React. Kinet. Catal. Lett.* 96 (2009) 117–123. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-5402-2>.
- [163] Git-Projekt über die MatLab-Simulation des Guerbet-Reaktionsnetzwerkes, (n.d.). <https://git.rwth-aachen.de/andreas.ohlgschaeger/matlab-simulation-of-the-guerbet-reaction-network> (accessed September 11, 2020).