

Homogene oder heterogene Katalyse? Simultane Verwendung von basischen und sauren Zeolithen in der flüssigen Phase bei der Umesterung und Veresterung

Frank Roessner*

DOI: 10.1002/cite.202000161



This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

In Gedenken an Prof. Dr.-Ing. Jens Weitkamp

Die basisch-katalysierte Umesterung von Triglyceriden mit Methanol wurde an einem K-LSX-Katalysator in flüssiger Phase durchgeführt. Freie Fettsäuren führen zu einer Desaktivierung. Deren Veresterung erfolgte an einem sauren H-Y-Zeolith. Überraschenderweise wurde bei der Vermischung beider Katalysatoren keine katalytische Aktivität beobachtet. Somit sollten beide Teilreaktionen homogen stattfinden, weil die Bildung des intermediären Methylation zum Erliegen kommt. Eine schnelle Ionenaustauschreaktion zwischen den K^+ -Ionen des K-LSX und den H^+ -Ionen des Y-Zeoliths könnten hierfür verantwortlich sein. Andererseits deutet die beobachtete Stofftransportlimitierung auf eine heterogen-katalysierte Reaktion. Somit ist bei Umsetzungen in einer flüssigen, auch nicht-wässrigen, Phase eine homogene Komponente zu berücksichtigen.

Schlagwörter: Katalysatorgift, Saure und basische Zeolithe, Simultane Um- und Veresterung

Eingegangen: 23. Juni 2020; *revidiert:* 24. Februar 2021; *akzeptiert:* 25. Februar 2021

Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? Simultaneous Application of Basic and Acidic Zeolites in the Liquid Phase for Esterification and Transesterification

Base catalyzed transesterification of triglycerides with methanol was studied in liquid phase on a K-LSX zeolite. The presence of free fatty acid results in its deactivation. Their esterification was catalyzed by an acidic H-Y zeolite. Surprisingly, in case of mixing of both catalysts, no catalytic activity was observed. Consequently, both reactions should proceed homogeneously because the formation of the intermediate methylat ion is suppressed. This could be explained in term of a fast ion exchange between the K^+ ions of K-LSX and the H^+ ions of Y-zeolite. On the other hand, the observed transport limitation indicates on a heterogeneously catalyzed reaction. Therefore, in case of even non-aqueous liquid phase reactions, a contribution of a homogeneous reaction path must be considered.

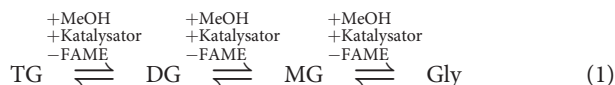
Keywords: Acidic and basic zeolites, Catalyst poisoning, Esterification, Transesterification

1 Problemstellung

Die Umesterung von Fettsäuretriglyceriden mit Methanol zu Fettsäuremethylestern (Gl. (1)) ist ein industriell etablierter Flüssigphasenprozess, der unter Verwendung eines homogenen Katalysators erfolgt. Als katalytisch aktives Intermediat wird dabei das Methanolat von Alkalimetallen angesehen, das in situ durch die Zugabe der entsprechenden

Hydroxide gebildet wird. Die Aufarbeitung des Gemischs ist komplex und wird durch die Bildung von Salzen belastet.

Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Roessner
frank.roessner@uni-oldenburg.de
Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg, Technische Chemie 2,
Ammerländer Heerstraße 114, 26111 Oldenburg, Deutschland.



Der Einsatz eines heterogenen Katalysators würde den Aufarbeitungsprozess entscheidend vereinfachen. Es konnte gezeigt werden, dass an einem zeolithischen Katalysator vom Typ K-LSX (*low silica X*) in einem Satzreaktor ein nahezu vollständiger Umsatz des Triglycerids erreicht werden konnte [1].

Bei dem Übergang von Modellverbindungen zu technischen Einsatzstoffen muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese in der Regel mit freien Fettsäuren (FA) verunreinigt sind. Diese können an einem sauren Katalysator zu den entsprechenden Fettsäuremethylestern (FAME) verestert werden.



Vor diesem Hintergrund bietet es sich an, die basen-katalysierte Umesterung und die sauer-katalysierte Veresterung als „Ein-Topf-Reaktion“ in einem Rührkessel heterogen-katalytisch durchzuführen. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse sollte eine gegenseitige Neutralisation von saurem und basischen Katalysator nicht zu erwarten sein.

2 Experimentelles

Die Zeolithe K-LSX (Si/Al = 1) und NH₄-Y (Si/Al = 2,73) wurden von der Süd-Chemie AG (jetzt Clariant) zur Verfügung gestellt. Als Modellschubstanzen wurde Glycerintrioctanoat (Aldrich, > 99 %) und Octansäure (Merck, 99 %) verwendet, um Phasenseparationsprobleme, wie sie bei länger-kettigen Resten auftreten, zu vermeiden. Ferner sind als Reaktionsprodukte ausschließlich Octansäuremethylester (des Weiteren als Methylester bezeichnet), Glycerin sowie die Mono- und Diglyceride des Glycerintrioctanoats zu erwarten.

Vor dem Versuch wurden 3,0 g Zeolith für 4 h in einem Röhrenofen bei $T = 300^\circ\text{C}$ in einem Stickstoffstrom aktiviert, da bei dieser Temperatur keine strukturellen Änderungen der Zeolithe zu erwarten sind. Der Wasserverlust betrug 18,8 % (K-LSX) bzw. 15,9 % (H-Y) und wurde bei der Einwaage entsprechend berücksichtigt. Bei der Verwendung von Katalysatormischungen wurden diese im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Unter Luftausschluss wurde der Katalysator in einen 100-mL Rundkolben, in dem Triglycerid vorgelegt wurde, überführt. Die Mischung wurde in einem Ölbad auf 60°C erwärmt. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurde mit einer Spritze die entsprechende Menge Methanol zugegeben (Molverhältnis Methanol:Triglycerid = 10:1).

Zur Analyse wurde jeweils 1-mL Gemisch entnommen und mit N,O-bis-Trimethylsilyl-trifluor-acetamid derivatisiert. Die gaschromatographische Analyse erfolgte an einem

HP 5890 Series II an einer Optima-5 MS Kapillarsäule (Macherey-Nagel). Zur quantitativen Analyse wurden die GC-Werte entsprechend dem *effective carbon number* Konzept korrigiert [2].

3 Ergebnisse und Diskussion

Die Umesterung von Triglyceriden erfolgt an basischen Katalysatoren. Mit dem K-LSX [3] steht ein weitporiger, stark basischer Zeolith aus der Gruppe der synthetischen Faujasite zur Verfügung. Dessen ungeachtet ist die Porengröße mit 0,74 nm nicht ausreichend, um den Zugang von voluminösen Molekülen wie z. B. Triglyceriden von Fettsäuren zu den im Inneren liegenden katalytischen Zentren zu erlauben. Die eigentliche katalytische Reaktion sollte deshalb an der äußeren Oberfläche des Festkörpers erfolgen.

Einer der grundlegenden Unterschiede zwischen homogen und heterogen katalysierter Reaktion ist das Auftreten von Stofftransportlimitierungen unter bestimmten Bedingungen. In Abb. 1 ist der Einfluss des Rührverhaltens auf die chemische Umsetzung dargestellt. Unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung wurde die effektive initiale Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit $k_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ bestimmt. Die Rührgeschwindigkeit betrug dabei 600 U min^{-1} . Ungerührt nahm der Umsatz erst sehr langsam zu ($k_{\text{ungerührt}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Wurde nach $t = 90 \text{ min}$ der Rührer eingeschaltet, wurde entsprechend zeitversetzt das gleiche Aktivitäts-Zeit Verhalten ($k_{90} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) beobachtet. Aus der Temperaturabhängigkeit wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie von $E_s = 37,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, die vergleichbar ist mit der von Song et al. [4] berechneten Aktivierungsenergie ($E_a = 56,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) für die Umesterung von cyclischen Carbonaten mit Methanol in der flüssigen Phase. Ohne auf weitere kinetische Details einzugehen, kann aus der beschriebenen

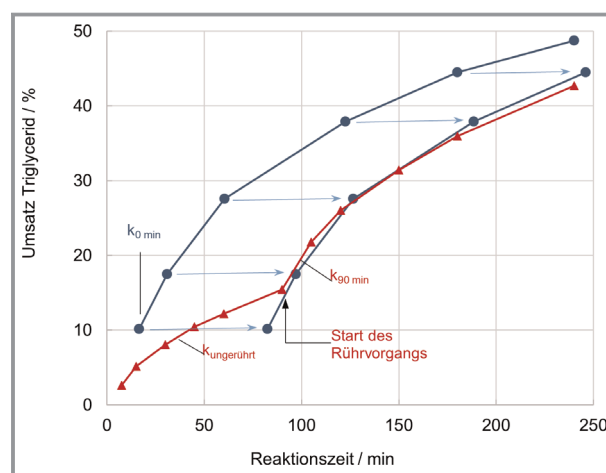


Abbildung 1. Einfluss des Rührverhaltens auf die Geschwindigkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol bei $T = 60^\circ\text{C}$ an einem Zeolith K-LSX, 63,7 mmol Trioctanoat, ● – Rührbeginn bei $t = 0 \text{ min}$, ▲ – zunächst ohne Rühren, Beginn des Rührens nach $t = 90 \text{ min}$.

äußeren Transportlimitierung auf eine heterogen katalysierte Reaktion geschlossen werden.

Ein weiterer Hinweis darauf ergibt sich aus dem in Abb. 2 dargestellten Stoppversuch. Die Ausbeute an Methylester für die Umesterung am K-LSX erreicht nach 100 min 97 % (zum Vergleich: mit KOH wurde dieser Wert nach 15 min erreicht [1]). Wird nach 15 min der K-LSX abgetrennt, so kommt die Umesterung zum Stillstand. Da die Reaktionsmischung nicht gequenchet wurde, ist der danach noch zu beobachtende leichte Anstieg auf die Fortsetzung der Reaktion während der Filtration zurückzuführen. Somit sollte die Umesterung auf eine heterogen katalysierte Reaktion, die unter Stofftransportlimitierung abläuft (s. o.), hinweisen.

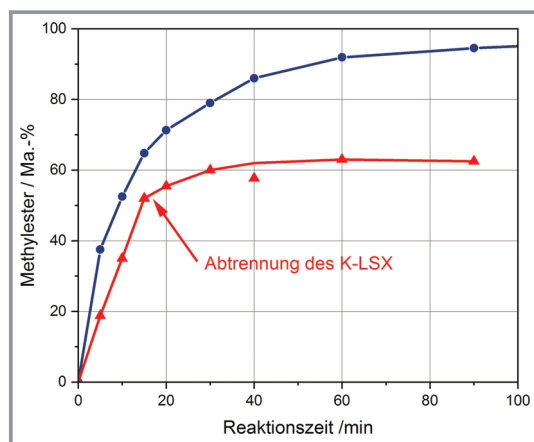
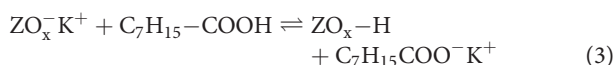
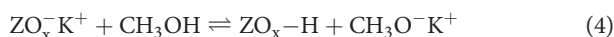


Abbildung 2. Umesterung von (●) Glycerintrioctanat an einem Zeolith K-LSX bei $T = 60^\circ\text{C}$ sowie (▲) nach der Abtrennung des Katalysators nach 17 min.

In Anwesenheit von freier Octansäure ändert sich das Aktivitäts-Zeitverhalten des K-LSX in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge deutlich (Abb. 3). Für die Einheitszelle des K-LSX ergibt sich unter Berücksichtigung von $\text{Si}/\text{Al} = 1$ die Summenformel $\text{K}_{96}[(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{96}]$. Die eingesetzte Zeolithmenge (3,0 g.) entspricht somit einer Stoffmenge von 0,19 mmol. Zu dieser Menge wurden nach jeweils 7 min unterschiedliche Mengen an Octansäure zudosiert. Bei einem unterstöchiometrischen Verhältnis (Abb. 3, ★) kommt es zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktion. Offensichtlich wird durch die Verseifung der freien Säure die Anzahl der basischen Zentren reduziert



und die Bildung des intermediären Methylations unterdrückt:



Bei äquimolaren bzw. überstöchiometrischen Verhältnissen kommt die Reaktion vollständig zum Erliegen (Abb. 3, ■ und ▲). Wird die freie Säure unmittelbar zu Beginn zu-

gesetzt, steigt die Ausbeute an Methylester auf 2 Ma.-% nach 120 min (Abb. 3, ▼). Da die Ausbeute an Mono- und Diglyceriden im Rahmen der Messgenauigkeit konstant blieb, weist der schwache Anstieg der Ausbeute an Methylester auf eine sehr langsame, basisch katalysierte Veresterung der Octansäure hin.

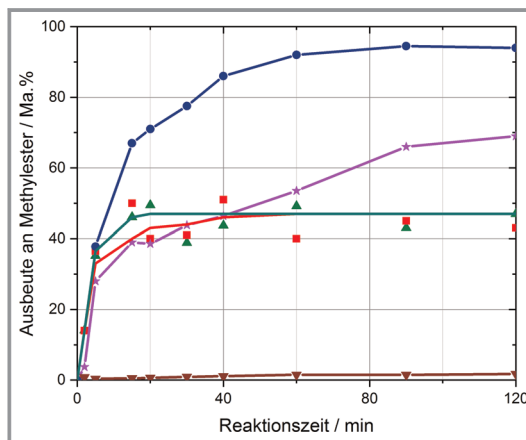


Abbildung 3. Umesterung von Glycerintrioctanat mit Methanol an Zeolith K-LSX in Anwesenheit von Octansäure: (●) ohne, (★) 0,06 mmol ($t = 7$ min), (■) 0,18 mmol ($t = 7$ min), (▲) 0,63 mmol ($t = 7$ min) und (▼) 0,18 mmol ($t = 0$ min).

Im Gegensatz dazu verläuft die sauer katalysierte Veresterung von Octansäure mit Methanol am H-Y-Zeolith deutlich schneller. Es bietet sich somit an, Um- und Veresterung parallel ablaufen zu lassen.

Erfolgt die Umsetzung der Mischung Trioctanat/Octansäure an dem sauren H-Y-Zeolith, so erhöht sich die Ausbeute des Methyl-octanats auf 10,5 Ma.-%, was auf die sauer katalysierte Umesterung des Trioctanats zurückzuführen ist. Eine Veresterung der Octansäure kann nicht ausgeschlossen werden, würde jedoch aufgrund der sehr geringen Menge an Octansäure keinen signifikanten Beitrag zur Ausbeute an Methylestern leisten. Wird diesem Gemisch nach 300 min K-LSX zugemischt, so führt dies überraschenderweise zu keinem signifikanten Anstieg der Ausbeute an Methylester, wie er ausgehend von der in Abb. 2 dargestellten Aktivität zu erwarten wäre. Der leichte Anstieg sollte auf eine langsame, sauer katalysierte Umesterung am H-Y-Zeolith zurückzuführen sein. Wird hingegen der basische Zeolith K-LSX unmittelbar zu Beginn der Reaktion mit dem sauren H-Y Zeolithen vermischt, so ist weder eine Um- noch eine Veresterung zu beobachten. Mit anderen Worten, beide Zeolithe neutralisieren sich analog zu einem Gemisch homogener Basen und Säuren. Diese Vermutung wird durch den Versuch bestätigt, in dem der H-Y-Zeolith nach 300 min abfiltriert wurde (Abb. 4). Nach der Zugabe des basischen K-LSX-Zeoliths stieg die Ausbeute aufgrund der beginnenden Umesterung signifikant an, d. h. im vorausgegangenen Schritt wurde ein Großteil der Octansäure verestert und trug nicht zur signifikanten Deaktivierung des K-LSX-Zeoliths bei (vgl. Abb. 3.).

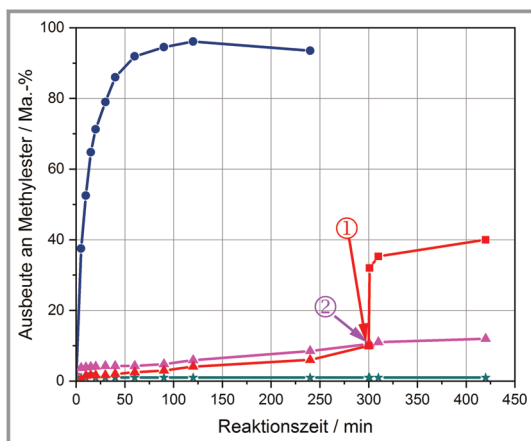


Abbildung 4. Bildung von Methylestern bei der Um- und Veresterung. ● – Umesterung von Trioctanat an Zeolith K-LSX, ★ – Veresterung von 0,03 mmol Octansäure und Umesterung von Trioctanat an den Zeolithen K-LSX und H-Y („Ein-Topf-Reaktion“), ▲ – Veresterung von 0,03 mmol Octansäure und Umesterung von Trioctanat am Zeolith H-Y und Zugabe von Zeolith K-LSX nach 300 min (Zeitpunkt ②), ■ – Veresterung am Zeolith H-Y, Abfiltration nach 300 min (①) und Zugabe von Zeolith K-LSX.

Somit lässt sich folgendes Bild zeichnen. Bei der Verwendung von zeolithischen Katalysatoren in der flüssigen Phase ist einerseits ein klassisches heterogen-katalytisches Verhalten wie die Stofftransportlimitierung (Abb. 1 und 2) zu beobachten. Andererseits erlaubt die unmittelbare gegenseitige Neutralisierung eines sauren und eines basischen Zeoliths die Schlussfolgerung, dass das aktive Intermediat in der homogenen Phase neutralisiert wird:



Letztendlich ist ein langsamer Austausch K^+ gegen H^+ (X-Zeolith) und H^+ gegen K^+ -Ionen zu erwarten und eine „Ein-Topf-Reaktionen“ an basischen und sauren Katalysatoren sollte nur bis zur Erreichung des Ionenaustauschgleichgewichts möglich sein. Offensichtlich findet dieser Ionenaustausch auch in nicht-wässrigen Systemen statt. Grundsätzlich sollte dieser Umstand bei der Anwendung von Zeolithen in der flüssigen Phase auch bei anderen Reaktionen zu berücksichtigen sein.

Es wird eine große Herausforderung sein, diese Hypothese experimentell zu belegen, da die möglichen Konzentrationsprofile von K^+ im Y-Zeolith einerseits und andererseits von H^+ im LSX zu bestimmen wären.

Besondere Aufmerksamkeit sollte den kinetischen Ansätzen gewidmet werden, um den Beitrag der heterogenen und homogenen Teilreaktionen quantitativ zu erfassen.

Vor dem Hintergrund der gewonnenen Erkenntnisse wird bei der technologischen Umsetzung die Separierung der Umesterung von der Veresterung nach wie vor erforderlich sein. Allerdings bieten sich bereits jetzt heterogene Katalysatoren für beide Teilreaktionen an, die die bisherigen homogenen ersetzen können. Dies sollte zu einem deutlich vereinfachten technologischen Prozess führen.

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

E_s	[kJ mol ⁻¹]	scheinbare Aktivierungsenergie
k	[min ⁻¹]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Abkürzungen

DG	Diglycerid
FA	Fettsäure / fatty acid
FAME	Fettsäuremethylester
Gly	Glycerin
MG	Monoglycerid
TG	Triglycerid
ZO_X^-	Anion des Zeolith LSX
ZO_Y^-	Anion des Zeolith Y

Literatur

- [1] O. Meyer, F. Roessner, R. W. Fischer, R. A. Rakoczy, in *Proc. of the DGMK conference Future Feedstocks for Fuels and Chemicals* (Eds: S. Ernst et al.), Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg **2008**.
- [2] S. Decker, L. Schubert, F. Schröter, M. Rüschen, Klaas, F. Roessner, *Sorpt. Chromatogr. Processes* **2013**, 13 (6), 785–793.
- [3] F. Wolf, H. Fürtig, E. Lemritz, Verfahren zur Herstellung kristalliner zeolithischer Molekularsiebe vom Typ Natrium-Kalium X, *Patent DD43221A5* **1965**, mit Zusatzpatent *DD58957*, **1967**.
- [4] Z. Song, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (44), 14977–14987. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03837>