

ABSCHLUSSBERICHT
Berichtszeitraum 1.12.2007 – 28.02.2011

**Nachhaltige chemische Prozessführung
in mikrostrukturierten Reaktoren:
Phasen - Transfer – Katalyse
unter Verwendung von „Green Solvents“**

Projektkurzname: **TRANSKAT**

Aktenzeichen: **25599/31**

Projektlaufzeit: Dezember 2007 bis Februar 2011

Projektleitung: mikrogas chemtech GmbH
Dr. Thomas R. Dietrich, Dipl.-Ing. Ralf Scholz

Projektpartner: Universität Mainz, Institut für Organische Chemie
Prof. Dr. Holger Löwe, Dipl.-Chem. Denis Breuch

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und
Umweltchemie
Dipl.Chem. Sabine Hübschmann, Dr. Dana Kralisch

Industriebeirat: Merck KGaA
Dr. Sebastian Härtner, Dr. Dirk Schmalz, Dr. Martin Wichmann,
Dr. Hanns Wurziger

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25599-31	Referat	Fördersumme	305.880 €
----	-----------------	---------	-------------	------------------

Antragstitel Nachhaltige chemische Prozessführung in mikrostrukturierten Reaktoren: Phasen-Transfer-Katalyse unter Verwendung von "Green Solvents"

Stichworte Mikroverfahrenstechnik, Ionische Flüssigkeiten, Ökobilanzierung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3 Jahre	01.12.2007	28.2.1011	Abschlussbericht

Zwischenberichte jährlich

Bewilligungsempfänger

mikroglas chemtech GmbH
 Galileo-Galilei-Straße 28
 55129 Mainz

Tel 06131/55550-50
 Fax 06131/55550-52

Projektleitung
 Dr. Thomas R. Dietrich

Bearbeiter

Kooperationspartner

Johannes Gutenberg Universität, 55129 Mainz

Friedrich-Schiller-Universität, 07743 Jena

Merck KGaA, 64293 Darmstadt

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die absehbare zunehmende Verknappung von Ressourcen und die notwendige Verringerung des Schadstoffausstoßes in die natürliche Umgebung erfordern ein Umdenken in der Prozessierung chemischer Verfahren. Neue Wege müssen zu effektiveren Prozessen und zu Ressourcenschonung führen. Ein Ansatz besteht darin, Reaktionen an Phasengrenzflächen, z.B. Wasser und organische Phase, ablaufen zu lassen, auch als Phasen-Transfer-Katalyse (PTC) bezeichnet. Eine optimierte PTC eröffnet eine ganze Reihe von Möglichkeiten der Intensivierung von chemischen Prozessen. Gleichzeitig sollten die genutzten Lösungsmittel den ökologischen Erfordernissen angepasst werden, d.h. statt der üblichen flüchtigen Lösungsmittel sollen ionische Flüssigkeiten Verwendung finden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Anhand von ausgewählten Beispielreaktionen sind geeignete mikrostrukturierte Reaktoren entwickelt worden, die es ermöglichen, die Reaktionen an Phasengrenzflächen durchzuführen und zu beobachten. Eine modulare mikroverfahrenstechnische Anlage ist entwickelt und gebaut worden, mit der die PTC-Verfahren erprobt und optimiert werden konnten. Anstelle von flüchtigen, herkömmlichen Lösungsmitteln sind Green Solvents, z.B. ionische Flüssigkeiten, hergestellt und auf ihre Eignung zur PTC geprüft worden. Die Tests an den Beispielreaktionen sind zusammen mit dem industriellen Anwender im Konsortium zu praxisrelevanten Verfahren optimiert worden. Der gesamte Prozess ist durch eine Ökobilanzanalyse begleitet worden, um eine Quantifizierung des Umweltentlastungspotenzials der neuen Technologie im Vergleich mit den bisher verwendeten Verfahren zu erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass die Durchführung der PTC-Reaktionen in Mikroreaktoren sinnvoll möglich ist. Verschiedene Reaktoren wurden getestet. Schon Standard-Reaktoren zeigten gute Ergebnisse. Mit den gewonnenen Resultaten wurden spezielle Reaktoren zur Erzeugung von kontrollierbaren Tropfenströmungen entwickelt und getestet.

Eine mikroverfahrenstechnische Anlage erlaubte es, unterschiedliche Mikroreaktoren zu betreiben. Online- und Offline-Analytik erlaubte die Charakterisierung und Optimierung der PTC-Reaktionen. Der modulare Aufbau der Anlage bringt hohe Flexibilität beim Einsatz neuer Module.

Die Untersuchungen an Mikroreaktoren zeigten, dass die Phasengrenzflächen genau definiert sind. Die Größe der einzelnen Tropfen lässt sich über die Geometrie der Reaktoren und die Flüsse der Reaktanten einstellen. Damit können in Mikroreaktoren die Reaktionen gut kontrolliert werden, was in konventionellen Rührkessel nicht möglich ist.

Zur weiteren Optimierung wurden ionische Flüssigkeiten getestet, die zum einen die herkömmlichen Lösungsmittel als auch die Katalysatoren ersetzen sollen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionen mit wesentlich höheren Ausbeuten durchführbar sind. Um das Potenzial des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten in mikrofluidischen System noch weiter auszunutzen und insbesondere die Ökobilanz zu verbessern, ist eine Rückführung der Lösungsmittel in die Anlage integriert worden. Zur kontinuierlichen Abtrennung wurden verschiedene Trennmodule gebaut und getestet. Zur Kontrolle der Reinheit ist neben der IR-Messung auch eine online-Viskositätsmessung integriert und getestet worden.

Eine ökologische Bewertung wurde anhand der Bewertungskriterien kumulierter Energieaufwand, Humantoxizitätspotential und Treibhauspotential durchgeführt, bei der die experimentellen Ergebnisse von verschiedenen Batch-Synthesen sowie von Synthesen im Mikroreaktor jeweils mit und ohne Phasentransfer-Katalysator und ionischen Flüssigkeiten untersucht wurden. Bei der Bewertung dieser Versuche zeigte die ökologische Bilanzierung große Vorteile des mikrofluidischen Ansatzes unter Einsatz von ionischen Flüssigkeiten. Die ökonomische Bilanzierung wurde für einen Laboraufbau ebenso wie für größere Produktionsdurchsätze durchgeführt. Hier ergaben sich erhebliche Kosteneinsparungen, so dass der mikrofluidische Weg auch kommerziell dem konventionellen Weg überlegen sein wird.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Huebschmann, S.; Kralisch, D.; Kreisel, G.: Environmental Assessment in Early Stages of Process Development – Microreaction Technology under Rough Conditions, 1st International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, München, 13.-16. Oktober 2008
- Jan Hauke Petersen, "Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten", Diplomarbeit Universität Mainz, Juli 2008
- Denis Breuch, "Methoden zur Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen", Diplomarbeit Universität Mainz, Juni 2009
- S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, T. Dietrich, R. Scholz: Decision Support Towards Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, Green Chemistry, 2011, eingereicht
- Huebschmann, S.; Kralisch, D.; Breuch, D.; Loewe, H.; Scholz, R.; Dietrich, T.: A Deliberate Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, Chemical Engineering Transactions, 21, 655-660, 2010 (DOI: 10.3303/CET1021110).
- S. Huebschmann, D. Kralisch, S. Huebner, K. Jähnisch, T. Dietrich, R. Scholz, H. Loewe, D. Breuch: Development of Environmentally Benign Chemical Processes in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, 11th IMRET, Kyoto, Japan, 08.-10.03.2010.
- S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, T. Dietrich, R. Scholz, K. Jaehnisch, S. Huebner: A Deliberated Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, 13th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Prag, 28.08.-01.09.2010.

Fazit

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse des Projektes, dass es möglich ist, eine mikrofluidische Anlage bei phasentransfer-katalytischen Reaktionen mit ionischen Flüssigkeiten in der Entwicklung und Produktion einzusetzen. Ökologische und ökonomische Verbesserungen durch den Einsatz von Mikroverfahrenstechnik, die Optimierung des Lösungsmittelverbrauchs und den Ersatz von VOCs gegen ionische Flüssigkeiten können erreicht werden.

Inhaltsangabe

Projektkennblatt.....	2
1. Literaturrecherche und vorläufige Ökobilanz zu Projektbeginn	6
1.1. Literaturrecherche und Auswertung.....	6
1.1.1. Phasentransferkatalyse.....	6
1.1.2. Beispielreaktion.....	7
1.1.3. Mikroreaktoren	9
1.2. Erste Ergebnisse der begleitenden ökologischen Bilanzierung.....	10
1.2.1. Ziel und Aufgabenstellung.....	10
1.2.2. Theorie der ökologischen Bilanzierung.....	10
1.2.3. Ergebnisse der Patentrecherche	11
1.2.4. Daten für die ökologische Bewertung	12
1.2.5. Wirkungsabschätzung	14
1.2.6. Ausblick.....	18
2. Entwicklung und Aufbau von Mikroreaktoren und Anlagen für PTC	19
2.1. Mikroreaktordesign, Herstellung, Test und Redesign (mikroglas).....	19
2.1.1. Zielsetzung für das Mischerdesign	19
2.1.2. Design und Herstellung des Mikromischers.....	20
2.1.3. Aufbau und erste Tests der Mikromischer	22
2.1.4. Neue mikrofluidische Module.....	22
2.1.4.1. Redesign der mikrofluidischen Bauteile für ionische Flüssigkeiten	22
2.1.4.2. Neue Reaktoren der zweiten Generation	24
2.1.4.3. Reaktoren der dritten Generation	26
2.1.4.4 Trennmodule.....	28
Mechanische Trennmethode.....	31
Geometrisch optimiertes Trennmodul.....	31
Dreieckstrennmodul	32
Trennmodul mit modifizierten Oberflächeneigenschaften	33
Kapillar-Trennmodul.....	35
Thermische Trennmethode	38
2.2. Planung, Design und Fertigung der Testanlage	39
2.2.1. Festlegung der Parameter der Anlage	39
2.2.2. Design der Anlage.....	39
2.2.3. Beschreibung der Komponenten der Anlage	41
2.2.3.1. Pumpen:	41
2.2.3.2. Sensoren:	42
2.2.3.3. Aktuatoren (Ventile):	43
2.2.3.4. Polystat:.....	43
2.2.3.5. Sicherheitseinrichtungen:.....	44
2.2.3.6. Steuerung:	44
2.2.4. Redesign der Mikroreaktionsanlage	47
2.2.4.1. Lösungsmittel-Abtrennung und Rückführung	47
2.2.4.2. Änderungen der Anlage für den Einsatz von IL	49
2.2.4.3. Einbindung eines Trennkreislaufs	50
2.3. Zusammenfassung	55
3. Synthese mit Hilfe von Phasentransferkatalyse (Uni Mainz)	56
3.1. Konventionelle Synthese.....	56
3.1.1. Standardprozedur:.....	56
3.1.2. Veresterung ohne Katalysator	57
3.1.3. Veresterung mit Benzyltributylammoniumbromid [BnTBA] als Phasentransferkatalysator.....	57
3.1.4. PT-katalytische Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten	58
3.2. Synthese im Mikroreaktor	59
3.2.1. Synthese mit Ionischen Flüssigkeiten.....	62

3.2.2. Phasentransferkatalyse mit alternativen Lösungsmitteln	64
3.2.3. Allgemeines zu den weiterführenden Reaktionsbedingungen der Modellreaktion	66
3.3. Charakterisierung des großen Rechteck-Interdigitalmischers.....	66
3.3.1. Bestimmung der Phasengrenzfläche	70
3.3.2. Modellreaktion	75
3.4. Trennung	78
3.4.1. Verwendung der Rückführungspumpe.....	84
3.5. Löslichkeitsgleichgewichte im Mischer und Batch	85
3.5.1. Untersuchungen im Mikroreaktor.....	88
3.6. Zusammenfassung und Ausblick	91
4. Begleitende Ökobilanzierung (AP1).....	93
4.1 Aufgabe und Zielstellung.....	93
4.2. Methodische Grundlagen	93
4.3. Ökologische Bewertung	95
4.3.1. Datenbasis	95
4.3.2 Industrielle Synthese	98
4.3.3 Ergebnisse der ökologischen Bewertung.....	98
4.3.3.1 Humantoxizitätspotential	99
4.3.3.2 Treibhauspotential	101
4.3.3.3 Einfluss der Produktisolierung.....	102
4.3.3.4 Ersatz der wässrigen Phase durch [EMIM]EtSO ₄	103
4.3.3.5 Gegenüberstellung der aktuellen Ergebnisse mit der industriellen Synthese von Phenylbenzoat	106
4.4 Zusammenfassung der ökologischen Bewertung.....	111
5. Ökonomische Bewertung	114
5.1 Aufgabe und Zielstellung.....	114
5.3 Kostenabschätzung	115
5.3.1 Datenbasis	115
5.3.2 Industrielle Synthese	116
5.3.3 Ergebnisse der Kostenabschätzung	116
5.4 Zusammenfassung	120
6. Ergebnisse und Ausblick	123
6.1 Gemeinsame Zusammenfassung	123
6.2 Veröffentlichungen der Projektergebnisse.....	124
6.3 Ausblick	125

1. Literaturrecherche und vorläufige Ökobilanz zu Projektbeginn

1.1. Literaturrecherche und Auswertung

Im Rahmen einer Diplomarbeit [1] wurden Literaturrecherchen sowohl für die Synthese von relevanten Ionischen Flüssigkeiten (IL) als auch für deren Anwendung in der Phasen-Transfer-Katalyse (PTC) erstellt und ausgewertet. Das Feld der ILs selbst bedarf einer Einschränkung hinsichtlich der verwertbaren und mit vernünftigem Aufwand herstellbarer Verbindungen. Davon ausgehend wurden bereits Ansätze für die Synthese im Makromaßstab validiert.

1.1.1. Phasentransferkatalyse

Bei einer Vielzahl von Synthesen werden hydrophobe, organische Komponenten mit organischen oder anorganischen Salzen zur Reaktion gebracht. Nucleophile Substitutionen, wie die Verseifung von Fetten, die Kolbe Nitril Synthese oder die Alkylierung von Alkoholaten sind hierfür klassische Beispiele[2].

In vielen dieser Fälle finden sich zwar polare, aprotische Lösungsmittel, wie DMF oder DMSO, aber für große Ansätze sind diese aufgrund ihrer Giftigkeit, hoher Kosten und Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Produkte nicht unproblematisch.

Die Alternative ist eine mehrphasige Reaktionsführung. Die Reaktanten liegen in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln vor und Reaktion findet an oder in der Nähe der Phasengrenzfläche statt.

Die Phasentransferkatalyse (PTC) ist eine gute Methode zur Erhöhung des Stoffaustauschs zwischen den Phasen. Durch Zusatz von Substanzen, wie quaternäre Ammoniumverbindungen, Kronenethern oder Polyethylenglycolen (PEG) wird ein schnellerer Transport der Reaktanten zueinander erreicht. Die PTC findet in der Industrie Anwendung in einer Vielzahl von Synthesen[3].

Die Größe der Phasengrenzfläche lässt sich durch unterschiedliche Mischtechniken einstellen. Neben den klassischen Rühr-, Schüttel- und Ultraschallbehandlungen mehrt sich im Labormaßstab in den letzten Jahren der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktoren[4]. Während es bei konventionellen Laborgeräten schwierig ist, die Phasengrenzfläche abzuschätzen, kann diese bei geeigneter Mikrostrukturierung des Reaktionsmediums genau definiert werden. Über die Wahl der Kanallänge und die Durchflussrate der Lösungen lässt sich die Verweilzeit gut einstellen. Dank der engen Dimensionierung besteht ein exzellenter Wärmeaustausch, so dass es in den meisten Fällen möglich ist, eine Reaktion isotherm zu führen. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, potentielle Nebenreaktionen gering zu halten und damit die Selektivität zu erhöhen[5].

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Phasengrenzfläche ist der Zusatz von Emulgatoren. Die damit verbundene Bildung von Emulsionen oder Mikroemulsionen kann sich in einigen Fällen als vorteilhaft erweisen, führt allerdings häufig zu Problemen bei der Aufarbeitung[6].

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen für Reaktionen von nicht mischbaren Substanzen wird in dieser Arbeit die Veresterung von Natriumphenolat mit Benzoylchlorid als Beispiel für diese Reaktionsklasse untersucht. Ziel ist eine Übertragung der PTC auf ein mikrostrukturiertes, kontinuierliches System. In diesem Zusammenhang werden auch Untersuchungen zur Synthese von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt und diese auf Anwendung als Katalysator überprüft.

Die Entwicklung der PTC begann um 1970 unter anderem mit Arbeiten von Starks[7], Brandström[8], Makosza[9], und Dehmlow[10]. Die Bezeichnung „Phasentransferkatalyse“

wird auf Starks zurückgeführt. Hierbei fand die PTC Anwendung bei der Synthese von Dichlorcarben[9, 10], bei Alkylierungen[8] und nucleophiler Substitution[7].

Die nucleophile Substitution ist der einfachste Fall und folgt dem in Abbildung 1.1 skizzierten Mechanismus. Dabei ist es in den meisten Fällen wichtig, dass die Abgangsgruppe X- hydrophiler ist als das Nucleophil Y- [11].



Abbildung 1.1: Allgemeine Reaktionsgleichung einer nucleophilen Substitution

Die Aufgabe des PT-Katalysators ist es, das Nucleophil aus der polaren Phase in die unpolare und von dort die Abgangsgruppe zurück in die polare zu überführen.

1.1.2. Beispielreaktion

Als Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit wurde die Synthese von Phenylbenzoat ausgewählt, da hierzu schon einige Untersuchungen sowohl im Einphasigen als auch unter PTC Bedingungen[12] vorliegen. Als Nebenreaktion kann hier die Hydrolyse des Benzoylchlorids ablaufen.

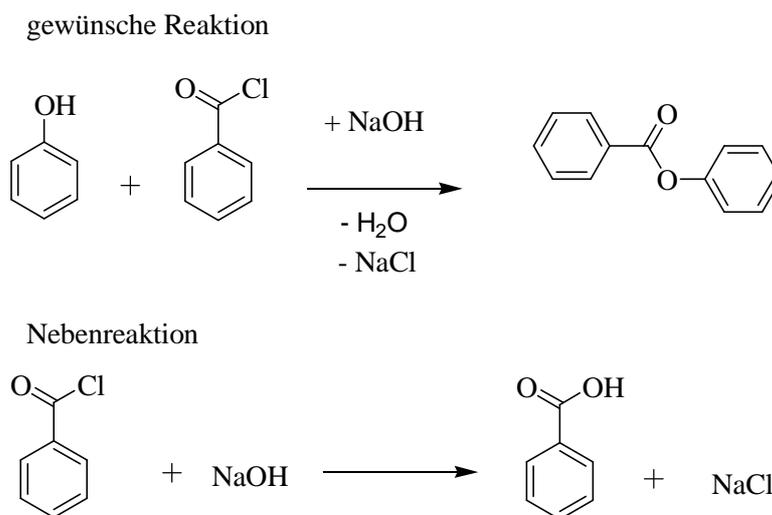


Abbildung 1.2: Reaktionsgleichung der Veresterung und Hydrolyse von Benzoylchlorid

Detaillierte Untersuchungen zu den Reaktionsbedingungen unter klassischen PTC Bedingungen von Lee et al. ergaben[12]:

Es wird von einem Extraktionsmechanismus ausgegangen, da vor Beginn der Reaktion der PT-Katalysator, Natriumhydroxid und Phenol in Wasser gemischt werden und das gebildete Natriumphenolat gelöst bleibt.

Als organische Phase bietet Dichlormethan die beste Lösungsmittelleffektivität. Damit bestätigten Lee et al. die Ergebnisse von Dehmlow [11]. Sie zeigten, dass bei Verwendung von Toluol bei kurzen Reaktionszeiten geringere Umsätze erzielt werden als mit Chlorbenzol, Hexan und Benzol, aber diese bei längeren Reaktionszeiten zu ihnen aufschließen.

Für den PT-Katalysator bestätigt sich, dass mit steigender Lipophilie[13] des Kations steigender Hydrophilie des Anions die Effektivität zunimmt:

- Benzyltributylbromid ([BnTBA]Br) >
 > Tetrabutylammoniumhydrogensulfat ([TBA]HSO₄) >
 > Tetrabutylammoniumbromid ([TBA]Br) >
 > Benzyltriethylammoniumchlorid ([BnTEA]Cl)

Der Zusatz von hydrophilen Salzen wie NaCl, Na₂SO₄ oder NaBr beschleunigt die Reaktion, während der Zusatz von KHSO₄ sie verlangsamt.

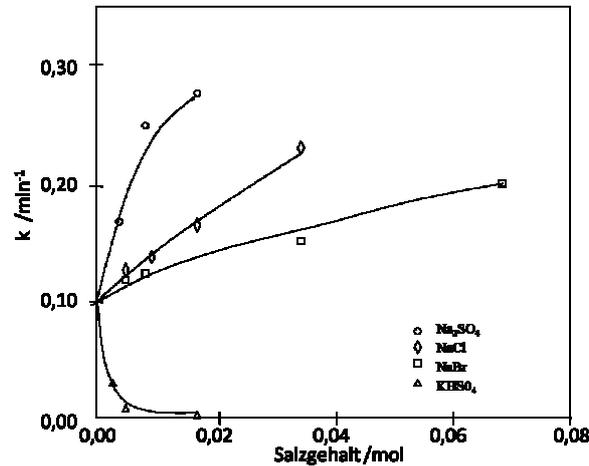


Abbildung 1.3: Ioneneffekt auf die Gesamtumsatzrate[10]

Als Nebenreaktion kann die Hydrolyse des Benzoylchlorids auftreten. Unter PTC Bedingungen in direkter Konkurrenz mit Hydroxid wird das Phenolat vom Katalysator nahezu exklusiv in die organische Phase extrahiert. Die Hydrolyse kann daher nur bei zu intensiver Mischung an der Phasengrenzfläche ablaufen. Bei klassischen Laborgeräten setzt die Hydrolyse, abhängig von der Wahl des Rührers, ab Drehzahlen von 1000 min⁻¹ ein [14].

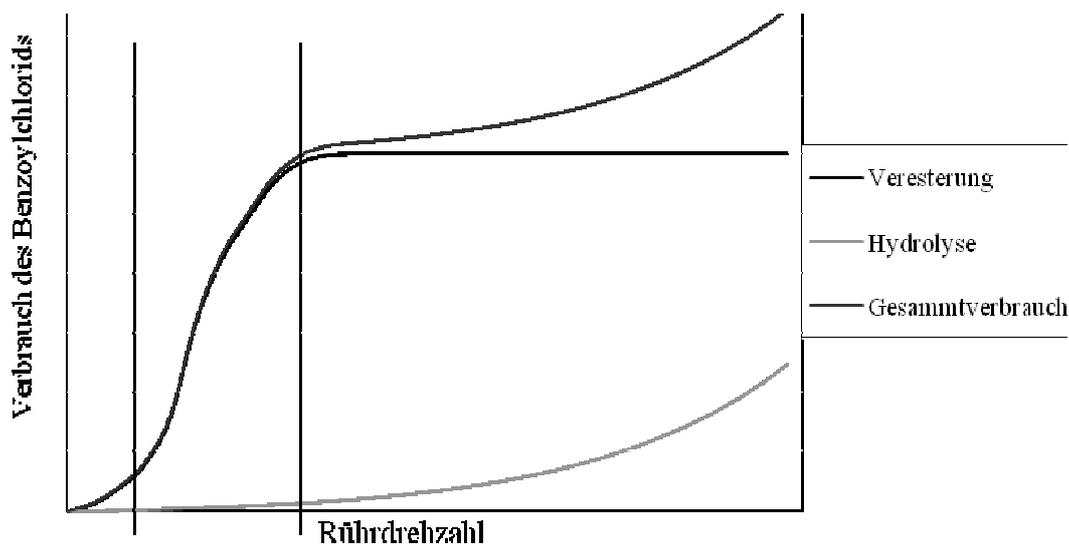


Abbildung 1.4: Schematischer Zusammenhang zwischen Rühdrehzahl Phasengrenzfläche, Veresterung und Hydrolyse [14]

In Abbildung 1.4 ist der Verlauf der Reaktion qualitativ dargestellt. Der Zusammenhang zwischen Phasengrenzfläche und Rühdrehzahl lässt sich in vielen Fällen nur schwer

abschätzen. Die erste Vertikale befindet sich an dem Punkt, bei dem die Hydrolyse nur in geringem Ausmaß abläuft, die Veresterung aber hinreichend schnell abläuft. Ab der zweiten Linie ist der Punkt erreicht, ab dem die Veresterung nicht mehr transportlimitiert ist. Da die Hydrolyse dies noch ist, führt eine weitere Erhöhung der Phasengrenzfläche nur zu der Zunahme der ungewollten Nebenreaktion.

1.1.3. Mikroreaktoren

Bei Mischprozessen ist ein Mikroreaktor konventionellen Laborgeräten meist überlegen. Durch die Mikrostruktur können zwischen den zu mischenden Komponenten sehr kleine Weglängen eingestellt werden, so dass die Diffusion bei Konzentrationsunterschieden schon nach einigen Millisekunden für eine vollständige Durchmischung sorgt.

Für eine optimale Zusammenführung unterschiedlicher Reaktanden gibt es eine Vielzahl von unterschiedlich aufgebauten, mikrostrukturierten Mischern. Umfangreiche Darstellungen der Aufbauten, Mischprinzipien und Anwendungsmöglichkeiten finden sich in aktuellen Übersichtsartikeln [4, 15] und Büchern [16]. Auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Mischer wird in Kapitel 2 näher eingegangen.

In mehrphasigen Systemen kann auf Grund der Rayleigh-Plateau Instabilität [13] die Bildung von Dispersionen [17] oder Tropfen mit eng definierter Größenverteilung erreicht werden [18]. Über die Tropfengröße kann die Oberfläche, und damit der Stoffaustausch eingestellt werden. Für die Umsetzung der Phasentransferkatalyse ist eine solche einstellbare und gut reproduzierbare Phasengrenzfläche wichtig. Um eine einfache Aufarbeitung zu ermöglichen, ist jedoch die Bildung von stabilen Emulsionen zu vermeiden.

In Mikroreaktoren ist Verhältnis der verfügbaren Oberfläche zum Reaktorvolumens mit 10000 bis 50000 m^2/m^3 wesentlich größer als in konventionellen Reaktoren, was zu einer enormen Verbesserung des Wärmetransports führt [19]. Während der Wärmetransport in Lösung zum Großteil über Konvektion verläuft, erfolgt dieser im Reaktorgehäuse nur über Wärmeleitung. Nach dem Fouriersche Gesetz ist die zu übertragene Wärmeleistung proportional zur durchströmenden Fläche. Die abzuführende Reaktionswärme hingegen ist proportional zur Stoffmenge und damit über Dichte und Konzentration auch zum Reaktionsvolumen. Da die Oberfläche im Vergleich zum Reaktionsvolumen sehr groß ist, ist es möglich, sogar besonders exotherme oder endotherme Reaktionen bei nahezu isothermen Bedingungen zu halten.

Die abzuführende Wärmeleistung ist auch proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit und somit abhängig von der Reaktionstemperatur. Mikroreaktoren bieten daher die Möglichkeit, Reaktionen, die in konventionellen Reaktoren mit aufwändiger Kühlung kinetisch gebremst werden, bei höheren Temperaturen zu kontrollieren, was zu schnelleren Umsätzen und erheblichen Kosteneinsparungen führen kann [20, 21]. Ebenso ist es möglich, höhere Konzentrationen zu verwenden und so teilweise oder sogar ganz auf Lösungsmittel zu verzichten.

Wird eine Akkumulation der Reaktionswärme durch effektive Gesamtwärmeabfuhr verhindert, kann es bei herkömmlichen Reaktoren dennoch lokal zur Bildung von „hot spots“ kommen. In diesen heißeren Regionen können dann ungewollte Zersetzungen und Nebenreaktionen stattfinden. Durch den Einsatz von Mikroreaktoren können diese vermieden und so die Selektivität erhöht werden [22].

Ebenso positiv kann sich die große, verfügbare Oberfläche auf katalysierte Reaktionen auswirken, wenn diese als Träger für den Katalysator fungiert [5].

Da in Mikroreaktoren überwiegend laminare Strömungen vorliegen, kann die Reaktionszeit über die Flussraten und das Reaktionsvolumens, das durch Länge und den Durchmesser der Verweilelemente bestimmt wird, eng definiert eingestellt werden [23]. Wenn schnelle Folgereaktionen zu erwarten sind, ist es möglich, Reaktionen nach sehr kurzer Zeit zu beenden, was mit gewöhnlichen Laborgeräten schwer zu erreichen ist.

Durch die gut einstellbare Reaktionstemperatur, Verweilzeit und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, ist ein Mikroreaktor auch ein geeignetes Instrument zur Reaktionsoptimierung.

1.2. Erste Ergebnisse der begleitenden ökologischen Bilanzierung

1.2.1. Ziel und Aufgabenstellung

Der vorliegende Abschnitt gibt den aktuellen Stand der begleitenden ökologischen Bewertung des von der Deutschen Bundestiftung Umwelt geförderten Projektes mit dem Kurznamen „TRANSKAT“ (Aktenzeichen: 25599-31) wieder. Obwohl es sich hierbei auf Grund der noch lückenhaften Datenlage lediglich um eine Abschätzung späterer potentieller Umweltwirkungen handelt, die mit der Wahl der jeweiligen Prozessbedingungen einhergehen können, soll auf diesem Wege bereits in der ersten Phase des Projektes ein Einblick in die Effizienz verschiedener alternativer Lösungswege sowie eine Einordnung der Relevanz verschiedener Einflussgrößen ermöglicht werden. Zum einen wurden daher die bisherigen experimentellen Ergebnisse zur Synthese der Beispielsubstanz Phenylbenzoat im Labormaßstab in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise gegenübergestellt. Auf Basis dieser ersten ökologischen Bewertung können Optimierungspotentiale der Synthesen im Labormaßstab herausgearbeitet werden. Zum anderen wurde eine erste Abschätzung der Umweltwirkungen vorgenommen, die aus der industriellen Synthese der Beispielsubstanz resultieren. Obwohl ein direkter Vergleich zu den Bewertungsergebnissen im Labormaßstab nicht gezogen werden sollte, ergeben sich auch hieraus einige interessante Erkenntnisse.

1.2.2. Theorie der ökologischen Bilanzierung

Die Anforderungen an die Erstellung von Ökobilanzen sind in den Normen DIN EN ISO 14040 [24] und 14044 [25] international festgelegt. Eine Ökobilanz gliedert sich danach in folgende 4 Stufen:

- 1) Festlegung von Ziel und Untersuchungsrahmen
- 2) Erstellung der Sachbilanz
- 3) Durchführung der Wirkungsabschätzung
- 4) Auswertung und Interpretation der Ergebnisse

In der ersten Stufe werden zunächst das Untersuchungsziel genau definiert und die zeitlichen, sachlichen und räumlichen Begrenzungen des Bilanzrahmens festgelegt. Weiterhin sind die funktionelle Einheit sowie die Methode zur Wirkungsabschätzung zu wählen.

Zur Erstellung der Sachbilanz werden die zu untersuchenden Prozesse durch Erfassung und Quantifizierung aller Energie- und Stoffströme innerhalb des festgelegten Bilanzrahmens modelliert und anhand der Prozessstrukturen in Modulen (kleinsten Untersuchungseinheiten) aggregiert.

Im nächsten Schritt werden die Wirkindikatoren der zu betrachtenden Wirkkategorien auf die Stoff- und Energieströme der Sachbilanz angewandt und die potentiellen ökologischen Auswirkungen des Systems quantifiziert. Für die begleitende ökologische Bewertung, die in Anlehnung an die Methode der Ökobilanz durchgeführt wird, wurden die Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand, Treibhauspotential und Humantoxizitätspotential zur Charakterisierung der Umweltwirkungspotentiale gewählt. Eine kurze Erläuterung der gewählten Wirkkategorien erfolgt im Abschnitt „Wirkungsabschätzung“.

Die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung und der Sachbilanz werden im letzten Schritt dem Untersuchungsziel gegenübergestellt. Anhand signifikanter Parameter, die entweder durch das Untersuchungsziel definiert wurden oder durch eine hohe Umweltrelevanz gekennzeichnet sind, können Schwachstellen analysiert und Handlungsempfehlungen abgeleitet werden.

1.2.3. Ergebnisse der Patentrecherche

Zur Gegenüberstellung der experimentellen Synthese im Labormaßstab mit dem Stand der Technik wurde eine Recherche zur industriellen Synthese von Benzoessäurephenylester am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie durchgeführt. Detaillierte Verfahrensdaten konnten durch diese Recherche jedoch nicht ermittelt werden. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse der Patentrecherche:

Edukte	Katalysatoren/ Hilfsstoffe	Reaktions- dauer	Reaktions- temperatur	Ausbeute Phenylbenzoat
Benzoessäure, Phenol	Kieselmolybdän- säure	3 h	Ca. 200 °C	20 % ^[26]
Benzoessäure, Phenol	Phosphorwolfram- säure	Einige Stunden	Ca. 200 °C	23 % ^[28]
Benzoylchlorid, Phenol	SO ₂ (l) (Lösungsmittel), AlCl ₃	3 h	RT	94 % ^[27]
Benzoylchlorid, Phenol	AlCl ₃	4 h	RT	70 % ^[29]
Benzoylchlorid, Phenol	Benzol, AlCl ₃	1,5 h	RT	90 % ^[29]
Benzoessäure	CuO, Xylol	5,5 h	260-300 °C	40,8 % ^[28]
Benzoessäure	Cu(OAc) ₂	5,5 h	255 °C	16,8 % ^[30]
Benzoessäure	CuCO ₃	> 6 h	255 °C	13,7 % ^[30]
Benzotrichlorid, Phenol, Wasser (Stoffmengen- verhältnis 1:1:1)	Toluol	18 h	120-130 °C	95 % ^[29]
Benzoessäure, Benzoessäure- anhydrid	CuO, MgO	Kontinuierlich (max. 12 h)	260 °C	68,7 % ^[30]
Phenol, Benzoessäure	Borsäure, Schwefelsäure, Toluol	24 h	120 °C	94 % ^[31]
Benzoessäure	p-Toluolsulfonsäure (pTSA), Pyridin, Dicyclocarbodiimid	24 h	RT	mit pTSA 96 %, ohne pTSA 20 % ^[32]
Benzoessäure, Phenol	PCl ₅ , Methylenchlorid	24 h	RT	94 % ^[33]
Benzoylchlorid, Methylphenyl- carbonat	P(C ₄ H ₉) ₄ Br	2 h	150 °C	97 % ^[34]
Benzoylbromid, Methylphenyl- carbonat	P(C ₄ H ₉) ₄ Br	1 h	150 °C	94 % ^[36]
Laurylsäure, Benzol	Pd(OAc) ₂ , Sb(OAc) ₃	6 h	160 °C	10 % ^[35]
Benzoessäure, Benzol	Pd(OAc) ₂ , Sb(OAc) ₃	6 h	160 °C	11 % ^[37]
Methylbenzoat, Phenol	Ti(C ₃ H ₇) ₄	4 h	190 °C	74 % ^[36]
Triphenylphos- phit, Benzoessäure	Cumol, NaOH, Wasser	1 h 20 h	20-150 °C 160-165 °C	57,6 % ^[37]

Tabelle 1.1: Übersicht über Patentrecherche zur Synthese von Benzoessäurephenylester

Die in Tabelle 1.1 vorgestellten Synthesevarianten spiegeln lediglich die Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab wieder, bei denen max. 110 g Phenylbenzoat pro Ansatz [36] hergestellt wurden. Auf Grund der geringen Ansatzgrößen, die in diesen Patenten beschrieben wurden, sind weitere (Patent-)Recherchen nötig, um die industrielle Synthese dieser Substanz besser in der ökologischen Bewertung abbilden zu können.

1.2.4. Daten für die ökologische Bewertung

Die Modellierung der verschiedenen Verfahrensalternativen erfolgte mittels der Bilanzierungssoftware Umberto® [38] in Verbindung mit der Ecoinvent®-Datenbank [39].

In der vorliegenden Studie wurden experimentelle Daten zur Synthese von Phenylbenzoat in der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Verfahrensweise, die im Rahmen einer Diplomarbeit [1] an der Universität Mainz erhalten wurden, einander gegenüber gestellt und mit der Synthese im industriellen Maßstab verglichen. Als funktionelle Einheit (FE) wurde 0,1 kg Benzoesäurephenylester festgelegt.

Die der Bilanzierung zu Grunde liegenden Laborsynthesen dienten kinetischen Untersuchungen des Reaktionssystems. Es wurden zunächst 4 Batch-Reaktionen ohne Phasentransferkatalysator und anschließend 3 Batch-Reaktionen unter Verwendung von Benzyltributylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator sowie 3 Reaktionen unter Einsatz verschiedener ionischer Flüssigkeiten durchgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten haben bei diesen Reaktionen ebenfalls die Funktion eines Phasentransferkatalysators. Schließlich wurde jeweils eine Reaktion mit und ohne Benzyltributylammoniumbromid in ein mikrostrukturiertes Reaktorsystem übertragen.

Auf Grund fehlender Informationen zur Synthese des Phasentransferkatalysators Benzyltributylammoniumbromid wurde zunächst auf die Bilanzierung dieses Katalysators sowie auf die Bilanzierung der ionischen Flüssigkeiten als weitere Katalysatorsysteme verzichtet. Die Katalysatoren werden im Allgemeinen in sehr geringen Mengen eingesetzt und werden insbesondere bei kommerziellen Anwendungen meist zurück gewonnen, so dass eine Vernachlässigung an dieser Stelle vertretbar erscheint. Die Validität dieser Annahme wird jedoch in späteren Untersuchungen noch geprüft.

Weiterhin wurden bei den Synthesen im Rahmen der genannten Diplomarbeit keine Energiemessungen vorgenommen. Es erfolgte daher eine Abschätzung des Energiebedarfs für die jeweiligen Temperaturen und Reaktionszeiten anhand von Energiemessungen am ITUC. Allerdings konnte für die Reaktionen im Mikroreaktor keine entsprechenden Abschätzungen vorgenommen werden, da die Energieverbrauchsdaten des verwendeten Systems nicht bekannt waren.

Die bilanzierten Daten für die Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab mit der entsprechenden für die Wirkungsabschätzung relevanten Nomenklatur sind in den Tabellen 1.2 und 1.3 zusammengefasst:

	BoK1	BoK2	BoK3	BoK4	BmK1	BmK2	BmK3	BIL	Einheit
Benzoylchlorid	0,211	0,211	0,213	0,213	0,21	0,211	0,21	0,225	g
Phenol	0,14	0,14	0,141	0,15	0,144	0,14	0,142	0,14	g
NaOH, 50 %	0,141	0,141	0,142	0,141	0,142	0,14	0,142	0,14	g
Toluol	50	50	50	50	50	50	50	50	mL
Wasser	10	10	10	10	10	10	10	10	g
Katalysator	-	-	-	-	0,036	0,036	0,036	0,024	g ^[1]
Produkt	0,17	0,13	0,17	0,2	0,25	0,26	0,2	0,17	g
Umsatz	70,2	46	68,4	84,6	100	98	100	69,6	%
org. Abfall	43,7	43,7	43,7	43,7	43,6	43,6	43,6	43,7	g
Energie	0,006	0,003	0,009	0,017	0,002	0,003	0,007	0,005	kWh
Temperatur	31,4	36	63	66	32	47,5	67	47,5	°C
Verweilzeit	135	63	57	90	60	37	35	63	min

^[1] Verwendung von Benzyltributylammoniumbromid bzw. [EMIM]EtSO₄ als Katalysator

Tabelle 1.2: Experimentelle Daten für die Batch-Synthese von Phenylbenzoat

	MoK	MmK	Einheit
Benzoylchlorid	0,055	0,017	mol/L
Phenol	0,5	1,35	mL/min
NaOH	0,5	0,32	mL/min
Toluol	1,5	1,35	mL/min
Wasser	0,5	0,32	mL/min
Temperatur	45	45	°C
Produkt	0,042	0,083	mol/L
Verweilzeit	4,5	6,67	min
[BnTBA]Br	-	0,02	mol/L
Umsatz	43	83	%

Tabelle 1.3: Experimentelle Daten für die Mikroreaktor-Synthese von Phenylbenzoat

Bei der Bilanzierung der Reaktionsdaten erwies sich weiterhin als problematisch, dass das Edukt Benzoylchlorid nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank vorhanden war und somit die Bereitstellung dieses Eduktes ebenfalls anhand von Literaturdaten bilanziert werden musste. Benzoylchlorid kann beispielsweise durch die Reaktion von Benzotrichlorid mit Benzoesäure synthetisiert werden [40]. Diese beiden Substanzen sind ebenfalls nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank vorhanden, so dass die Bereitstellung von Benzoylchlorid zunächst näherungsweise aus den Edukten Sauerstoff, Toluol und Benzalchlorid modelliert wurde. Hier sind jedoch weitere Recherchen nötig, um eine adäquate Bilanzierung des Eduktes Benzoylchlorid zu gewährleisten.

Darüber hinaus fehlen derzeit in der Gegenüberstellung auch die Auswirkungen, die sich aus der Aufarbeitung des Produktes ergeben, da in den experimentellen Arbeiten zunächst auf eine Aufreinigung des Produktes im Anschluss an die Synthese verzichtet wurde.

1.2.5. Wirkungsabschätzung

Zur Beurteilung der potentiellen Umweltwirkungen der bisher erhaltenen experimentellen Ergebnisse wurden die Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand, Treibhauspotential und Humantoxizitätspotential näher untersucht. Alle Ergebnisse beziehen sich hierbei auf eine funktionelle Einheit von 0,1 kg Phenylbenzoat. Für die Wirkkategorien Treibhauspotential und Humantoxizitätspotential wurde ein Zeithorizont von 100 Jahren angenommen, da die emittierten Schadstoffe meist sehr lange in der Umwelt verbleiben und nur langsam abgebaut werden.

Kumulierter Energieaufwand

Im kumulierten Energieaufwand werden alle Energien, die entlang einer Prozesskette von der Bereitstellung der Edukte und Energien bis hin zur Entsorgung von Produktionsabfällen benötigt werden, zusammengefasst. Diese Wirkkategorie wurde in der VDI-Richtlinie 4600 [41] definiert.

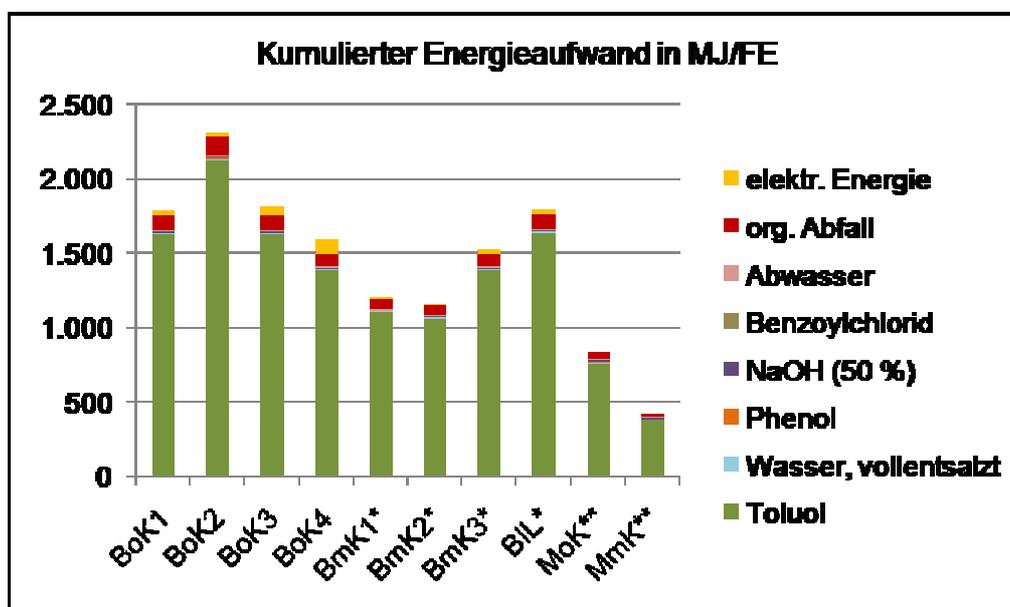


Abbildung 1.5: Kumulierter Energieaufwand für die Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab (* ohne Bilanzierung des Phasentransferkatalysators bzw. der ionischen Flüssigkeit, ** ohne Abschätzung des Energiebedarfs)

In Abbildung 1.5 ist zu sehen, dass der kumulierte Energieaufwand für die im Labormaßstab durchgeführten Synthesen noch sehr hoch ist und innerhalb der Synthesealternativen deutlich variiert. Der hohe Energiebedarf wird dabei hauptsächlich durch die Bereitstellung von Toluol hervorgerufen. Toluol wird in der Synthese als Lösungsmittel eingesetzt und in den bisherigen Experimenten nicht zurück gewonnen. Die Entsorgung des Lösungsmittels liefert ebenfalls einen relevanten Beitrag zum kumulierten Energieaufwand. Obwohl für die kontinuierliche Synthese im Mikrostrukturreaktor bisher keine Energiedaten vorliegen, zeichnet sich doch bereits eine Verbesserung der Energiebilanz ab. Es sollte jedoch auch in diesem Fall ein effizienterer Umgang mit dem Lösungsmittel gefunden werden.

Die Gegenüberstellung der experimentellen Ergebnisse mit einem industriellen Produktionsprozess für Phenylbenzoat war auf Grund fehlender Verfahrensdaten bisher noch nicht möglich. Eine Variante zur großtechnischen Synthese ist die Schotten-Baumann-

Reaktion, bei der – wie in der vorgestellten Modellsynthese dieses Projektes – Phenol und Benzoylchlorid als Edukte dienen. Darüber hinaus erfolgt eine Aktivierung mit stöchiometrischen Mengen Alkalihydroxid. Es wurde daher eine Abschätzung des Chemikalienbedarfs anhand der stöchiometrischen Mengen der Edukte vorgenommen, ergänzt um generische Daten für die Reaktorperipherie aus der Ecoinvent[®]-Datenbank. Hierbei wurde eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur sowie eine Ausbeute von 92 % angenommen (siehe hierzu Tabelle 1.1, Ref. [27]). Die Aufarbeitung des Produktes wurde, wie im Falle der Laborsynthese, zunächst nicht mit einbezogen. Bei den bisherigen Literaturrecherchen konnten weiterhin keine Informationen zu einem entsprechenden Lösungsmittel (Art und Menge) erhalten werden, so dass der Bedarf an Lösungsmittel zu 10 t Toluol je 1 t Phenylbenzoat abgeschätzt wurde.

Die für die industrielle Synthese benötigten chemischen Produktionsanlagen wurden anhand des Datensatzes „Chemische Fabrik, Organika“ der Ecoinvent[®]-Datenbank anteilig entsprechend der jährlichen Produktionskapazität abgeschätzt. Dieser Datensatz stellt eine grobe Abschätzung der Reaktorperipherie inklusive Gebäuden, Energiebereitstellung und Steuerelektronik für Unternehmen der chemischen Industrie dar [42].

In Tabelle 1.4 sind die bilanzierten Daten für die industrielle Synthese zusammengefasst:

Input		Output	
Benzoylchlorid	772 kg	Phenylbenzoat	1000 kg
Phenol	516 kg	Abwasser	91 kg
NaOH	220 kg	NaCl (gelöst)	321 kg
Toluol	10000 kg		
Chemische Fabrik	0,00002 Stk.		

Tabelle 1.4: Bilanzierte Daten für die industrielle Synthese von Benzoesäurephenylester

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist auf Grund dieser groben Abschätzung eine Gegenüberstellung der Synthese im Labormaßstab mit der industriellen Synthese von Phenylbenzoat NICHT sinnvoll. Abbildung 1.6 zeigt daher nur exemplarisch, in welcher Größenordnung der kumulierte Energieaufwand im Falle der industriellen Synthese von Phenylbenzoat liegen wird. In der Abbildung ist zu erkennen, dass der kumulierte Energieaufwand der industriellen Synthese durch die abgeschätzte Menge an Toluol sowie durch die anteilig berechnete Peripherie der Chemikalienfabrik (bei der Bewertung im Labormaßstab noch nicht berücksichtigt) bestimmt wird. Bei der Abschätzung des Lösungsmittelbedarfs wurde die in der Industrie übliche Lösungsmittelrückführung durch Destillation noch nicht berücksichtigt.

Der kumulierte Energieaufwand, der durch die Edukte Benzoylchlorid, Natriumhydroxid und Phenol hervorgerufen wird, liegt sowohl für die Synthese von 0,1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab als auch für die industrielle Synthese in der gleichen Größenordnung (z. B. MmK: 11,08 MJ/0,1 kg Phenylbenzoat vs. Industrielle Synthese: 11,94 MJ/0,1 kg Phenylbenzoat).

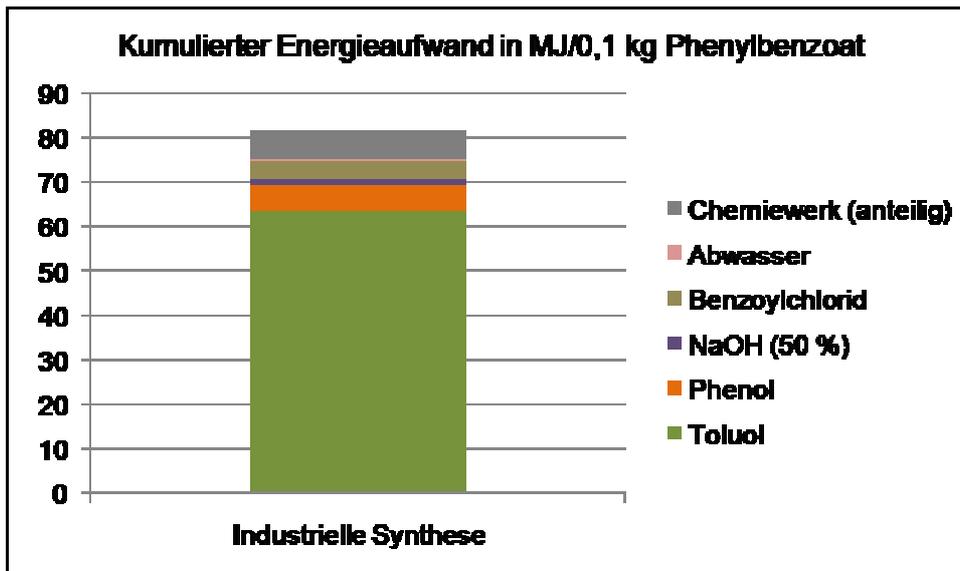


Abbildung 1.6: Kumulierter Energieaufwand für die industrielle Synthese von Phenylbenzoat

Humantoxizitätspotential

Die Wirkkategorie des Humantoxizitätspotentials ist in einer Veröffentlichung des Centroom for Milieuwetenschappen Leiden (NL) [43] näher erläutert. In dieser Wirkkategorie werden Emissionen, die durch Inhalation aus der Luft oder durch Nahrungsmittel in den menschlichen Organismus gelangen und sich negativ auf die menschliche Gesundheit auswirken, erfasst und in 1,4-Dichloräquivalenten quantifiziert. Schwermetalle und kanzerogene organische Substanzen haben einen starken Einfluss auf diese Wirkkategorie, so dass häufig Arbeitsplatzgrenzwerte zur Abschätzung der Gefährdungspotentiale dienen.

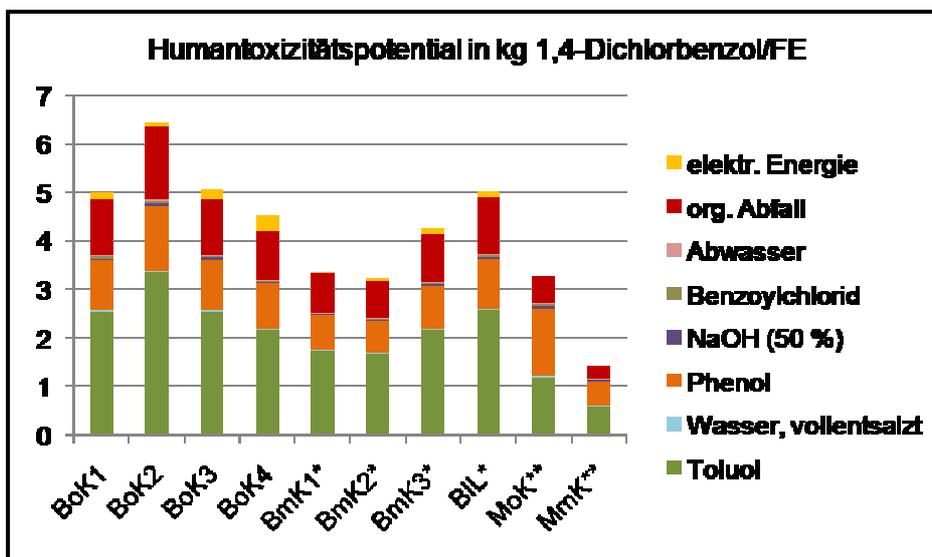


Abbildung 1.7: Humantoxizitätspotential für die Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab (* ohne Bilanzierung des Phasentransferkatalysators bzw. der ionischen Flüssigkeit, ** ohne Abschätzung des Energiebedarfs)

Abbildung 1.7 kann entnommen werden, dass die organischen Synthesebestandteile Toluol und Phenol ebenso wie die Entsorgung der organischen Phase einen starken Einfluss auf das Humantoxizitätspotential der Synthesen im Labormaßstab haben.

Treibhauspotential

In der Wirkkategorie Treibhauspotential [43] werden die Emissionen von Treibhausgasen wie Kohlendioxid, Stickoxiden oder Methan, die im Verlauf einer Prozesskette entstehen, erfasst und in CO₂-Äquivalenten quantifiziert.

In Abbildung 1.8 ist neben dem Lösungsmittel Toluol der deutliche Einfluss der Entsorgung der organischen Abfälle zu erkennen. Bei der Bilanzierung der organischen Lösungsmittel wurde davon ausgegangen, dass eine thermische Entsorgung stattfindet, so dass aus der Verbrennung eine Emission von Treibhausgasen resultiert.

Wie in den beiden anderen betrachteten Wirkkategorien zeigt sich der positive Einfluss des Phasentransferkatalysators Benzyltributylammoniumbromid sowie des geringeren Lösungsmittelverbrauchs im Falle der kontinuierlichen Synthese im Mikrostrukturreaktor. Eine weitere Optimierung ist jedoch in allen betrachteten Prozessalternativen erforderlich.

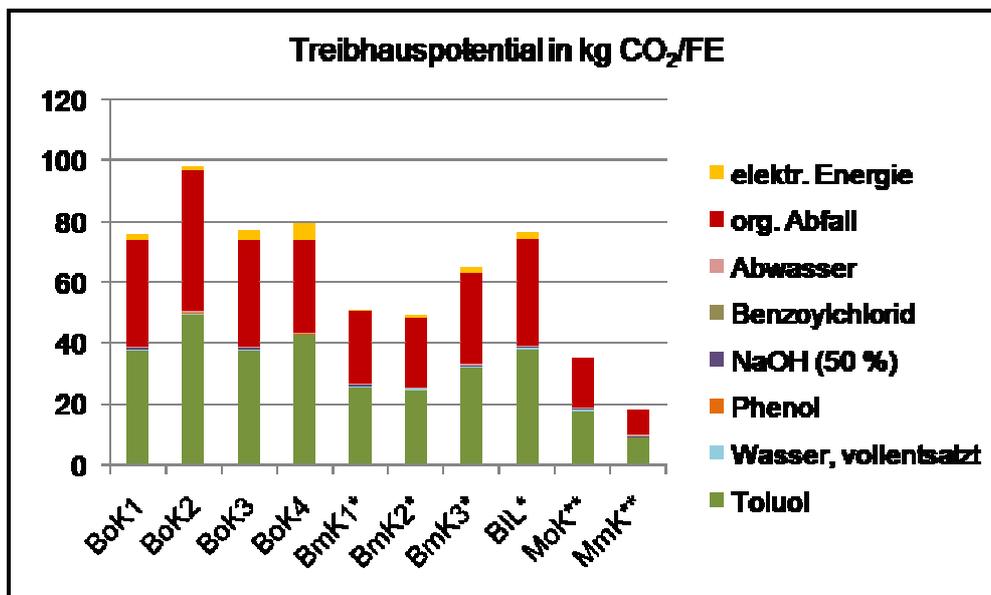


Abbildung 1.8: Treibhauspotential für die Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab (* ohne Bilanzierung des Phasentransferkatalysators bzw. der ionischen Flüssigkeit, ** ohne Abschätzung des Energiebedarfs)

Zusammenfassung

In den drei betrachteten Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand, Humantoxizitätspotential und Treibhauspotential zeigte sich jeweils der deutliche Einfluss der Bereitstellung des Lösungsmittels Toluol. Dieser Effekt spiegelte sich auch in dem Beitrag der Entsorgung organischer Abfälle in diesen Wirkkategorien wider. Der hohe Verbrauch an Toluol resultiert auch aus der (linearen) Extrapolation der gewählten Ansatzgrößen auf die funktionelle Einheit. Bei der Wahl eines größeren Ansatzes ist wahrscheinlich von einem deutlich geringeren Verbrauch an Toluol auszugehen.

Grundsätzlich ist zu festzustellen, dass die Synthesen unter Verwendung des Phasentransferkatalysators Benzyltributylammoniumbromid geringere Umweltwirkpotentiale aufweisen als die nicht-katalysierten Synthesen. Es ist jedoch zu beachten, dass die Bereitstellung des Phasentransferkatalysators sowie die Synthese der ionischen Flüssigkeit noch nicht in der Bilanzierung berücksichtigt wurden. Die Durchführung der Synthesen im Mikroreaktor zeigt eine weitere Reduktion der Umweltbelastungspotentiale, wobei der Energiebedarf für diese Synthesen derzeit noch nicht berücksichtigt werden konnte.

1.2.6. Ausblick

Die vorliegende Studie gibt den Stand der ökologischen Bewertung erster experimenteller Ergebnisse des Verbundprojektes wieder. Es handelt sich dabei um Vorversuche, die im Rahmen einer Diplomarbeit an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt wurden. Diese Synthesen werden im weiteren Verlauf des Projektes optimiert. Aus ökologischer Sicht sollte dazu zunächst eine Reduktion des Lösungsmittelbedarfs bzw. eine Rückführung des Toluols angestrebt werden, so dass nicht nur das Umweltwirkungspotential der Bereitstellung des Lösungsmittels vermindert wird, sondern auch die Entsorgung der organischen Abfälle einen geringeren ökologischen Einfluss auf das Umweltbelastungspotential der Synthese hat.

Für die aktuell vorgenommene ökologische Bewertung lagen noch keine realen Energieverbrauchsdaten vor, so dass hier zunächst eine Abschätzung über pauschale Energieverbrauchsmessungen eines Ölbadeseerfolgte. Im weiteren Verlauf des Projektes ist die Einbeziehung realer Energieverbrauchsdaten, die bei den einzelnen Syntheseschritten ermittelt werden, und für die Extrapolation der Umweltwirkungen auch eine Kalkulation über thermodynamische Gesetzmäßigkeiten erforderlich.

Es erfolgte bisher keine Aufarbeitung des erhaltenen Produktes, so dass dieser Schritt ebenfalls nicht in der ökologischen Bewertung enthalten ist. Für eine Übertragung in den industriellen Maßstab ist jedoch die ökologische Bewertung der Phasentrennung und Aufarbeitung voraussichtlich ebenfalls von großer Bedeutung.

In den kommenden Monaten wird zunächst die detailliertere Bilanzierung der industriellen Synthese im Mittelpunkt stehen. Hierzu ist die Literaturrecherche weiter zu intensivieren. Darüber hinaus muss eine detailliertere Bilanzierung des Eduktes Benzoylchlorid und die Bereitstellung der Phasentransferkatalysatoren, sofern diese in späteren Synthesen weiterhin eingesetzt werden sollen, erfolgen.

2. Entwicklung und Aufbau von Mikroreaktoren und Anlagen für PTC

2.1. Mikroreaktordesign, Herstellung, Test und Redesign (mikroglas)

Zu Beginn wurden Standard-Mikroreaktoren von mikroglas genutzt, um erste Erfahrungen mit dem Stoffsystem zu erhalten. Diese wurden bereits dahingehend untersucht, ob sich die erwarteten Flowpattern ausbilden. Gemäß Aufgabenstellung wurden dann in enger Zusammenarbeit der Projektpartner Designs der zu verwendenden Mikroreaktoren entworfen, diese gebaut und erste Tests durchgeführt.

Zur Herstellung wurde die FOTURAN-Technologie eingesetzt. Mit dem Spezialglas FOTURAN ist es möglich, sehr feine Strukturen in ein Glassubstrat zu ätzen. Durch Bonden verschiedener Schichten mit unterschiedlichen Funktionen übereinander ist es möglich, selbst komplizierte dreidimensionale fluidische Bauteile herzustellen.

2.1.1. Zielsetzung für das Mischerdesign

Ziel war es, Mikromischer zu entwickeln, die es erlauben, die Phasengrenze, die sich aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Reaktionspartner bildet, zu beobachten und zu vermessen. Eine genaue Kenntnis der Größe der Phasengrenzfläche erlaubt eine genaue Reaktionsbeschreibung und verbessert damit das Verständnis des Reaktionsverlaufs. Durch geometrische Variationen des Mikromischers kann Einfluss auf die Phasengrenzfläche genommen werden.

Die Eigenschaften von Glas (z.B. optische Transparenz, chemische Stabilität, bei Bedarf auch für Mikrowellen Bestrahlung geeignet) bieten optimal Voraussetzungen zur Erreichung der Projektziele.

An der Universität Mainz wurden zuerst Standard-Reaktoren, Mischer und Verweiler von mikroglas getestet. Dabei wurden zunächst Interdigitalmischer eingesetzt, bei denen die gebildeten Lamellen in einen einige mm breiten Kanal münden. Das Material Glas erlaubt dabei die Beobachtung der sich bildenden Lamellen.

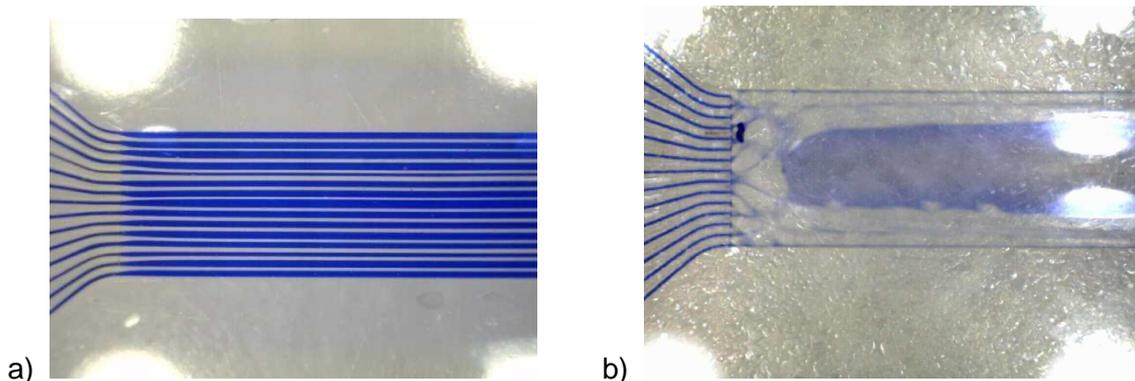


Abbildung 2.1: Reaktionskanal eines Interdigitalmischers, a) Lamellenbildung, b) keine Lamellenbildung wegen Deformation des Kanaldeckels

Die Fertigung der breiten Kanäle, insbesondere der Bondprozess, mussten optimiert werden, um eine saubere Ausbildung von Lamellen zu gewährleisten (s. Abb. 2.1).

Diese ersten Mischer und Reaktoren wurden am realen chemischen Systemen getestet, um daraus ein neues Design zu entwickeln.

2.1.2. Design und Herstellung des Mikromischers

Aus den Vorexperimenten ergab sich ein erstes Mischdesign, welches aus einem mittigen Hauptkanal und zwei Nebenkanälen besteht. Dies soll zu der Ausbildung einer genau definierten Tropfenströmung führen. Das Vermessen der Tropfen erlaubt eine exakte Bestimmung der Phasengrenzfläche. Durch geeignete Wahl der Flüsse kann die Tropfengröße und Frequenz eingestellt werden

Der generelle Aufbau von Mixern aus FOTURAN ist eine Schichtbauweisen. Die einzelnen Schichten werden mit Hilfe des FOTURAN-Prozesses strukturiert. Ein typischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Dabei enthält die obere Schicht die Zuführungen der Reaktionspartner und den Ausgang der Produktströme. Die zweite Schicht enthält die Mischzone und den Reaktionskanal und die dritte die Verteilstruktur. Die untere unstrukturierte Schicht bildet den Abschluss. Die so gefertigten einzelne funktionellen Schichten werden durch das Zusammenfügen zu einem fertigen Mikromischer. Die erzielbaren Strukturgrößen liegen im einige 10 µm-Bereich.

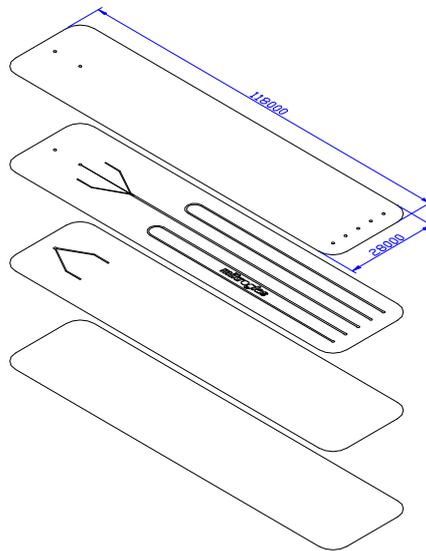


Abbildung 2.2: Typischer Aufbau eines Mikroreaktors aus Glas mit Schichten für Ein- und Auslässe, Misch- und Reaktionskanal, Verteilstruktur

Es wurden zunächst zwei Variationen konstruiert und gefertigt. In ersten Fall wurde ein gerader Mischkanal gefertigt, welcher die einfachste Variante darstellt. Das zweite Design wurde mit einem sich verjüngtem Kanal gefertigt. Diese Verjüngung stellt eine hydrodynamische Fokussierung des Fluids dar und definiert damit die zu erwartende Tropfengröße (s. Abb. 2.3 und 2.4).

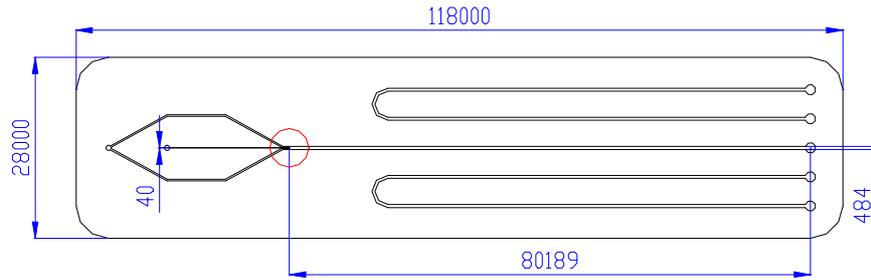
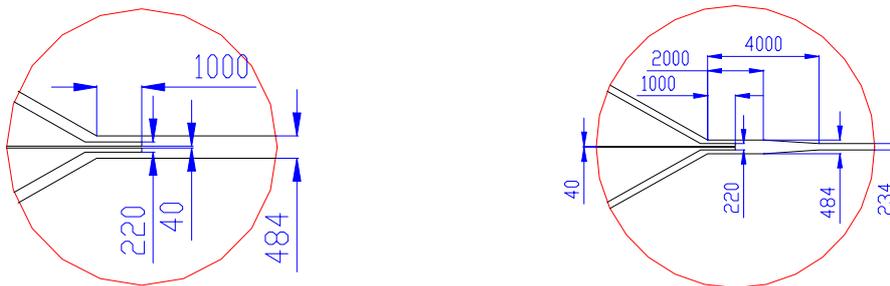


Abbildung 2.3: Mikroreaktor zur Erzeugung eines Tropfenstromes (ein mittlerer Hauptkanal mit zwei seitlichen Nebenkanälen)



Ausschnitt Mischbereich mit geradem Kanal

Ausschnitt Mischbereich mit sich verjüngtem Kanal

Abbildung 2.4: Mischzone von Reaktoren für die Erzeugung von definierten Tropfen in einem Fluidstrom

Abbildung 2.5 zeigt einen anschlussfertigen Mikromischer der die geforderten Spezifikationen nach optischer Transparenz und gewünschter Mischgeometrie erfüllt.

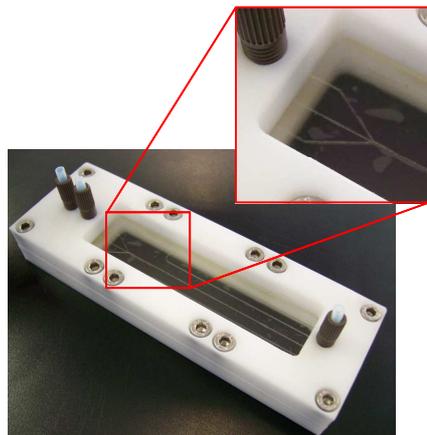


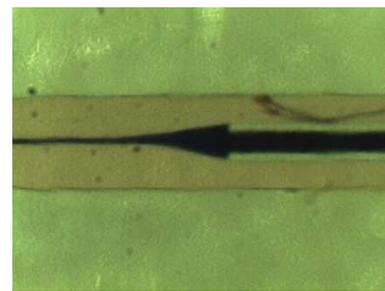
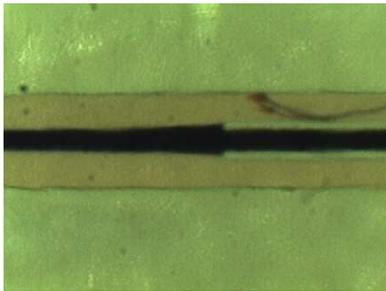
Abbildung 2.5: Mikromischer in Teflonhalterung

2.1.3. Aufbau und erste Tests der Mikromischer

Die gefertigten Mikromischer wurden bei mikroglas verschiedenen physikalischen Tests unterzogen.

Die Mischer wurden auf ihre Druckstabilität hin überprüft und zeigten kein Versagen bis 8 bar Überdruck. Die Druckbeständigkeit entspricht somit dem Anforderungsprofil der Mischer.

Eine strömungstechnische Untersuchung der Mikromischer ergab, dass die einzelnen Stromfäden, welche sich ausbilden, sehr empfindlich gegenüber einer ungleichmäßigen Strömungsverteilung sind. Dies bedeutet, dass eine Pulsation der Fördereinrichtungen (Pumpen) soweit wie möglich vermieden werden muss. Dies ging in das Design der zu bauenden Anlage ein.



Flussverhältnis 1 : 2,5

Flussverhältnis 1 : 10

Abbildung 2.6: Ausbildung von Lamellen bei unterschiedlichen Flussratenverhältnissen zwischen äußeren und inneren Flüssen

Abbildung 2.6 zeigt den geraden Mischkanal mit unterschiedlichen Flussverhältnissen (Hauptkanal zu Nebenkanal). Der Hauptkanal ist in der Mitte zu sehen während die beiden Seitenkanäle oben und unten am Bild zu erkennen sind.

Die Versuchsparameter waren:

Fluide:	Wasser (blau gefärbt) Hauptkanal Wasser (rein) Nebenkanal
Temperatur:	Raumtemperatur 22°C
Pumpen:	Kolbenpumpen mit Pulsationsdämpfer

Mit diesem Aufbau war es einfach möglich unterschiedliche Flüsse und Lamellenbreiten einzustellen. Weitere Experimente mit nicht-mischbaren Flüssigkeiten zeigten darüber hinaus, dass auch beliebige Tropfengrößen auf diese Weise herstellbar waren. Genauere Experimente hierzu wurden an der Universität Mainz durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten sollen dann zu einem Redesign des Mixers führen.

2.1.4. Neue mikrofluidische Module

2.1.4.1. Redesign der mikrofluidischen Bauteile für ionische Flüssigkeiten

Das Redesign des mikrofluidischen Chips hatte zum Ziel die geometrische Struktur auf die Anforderungen, die sich aus der Aufgabenstellung ergaben, weiter anzupassen und zu optimieren. Ziel war es einzelne Tropfen in einer kontinuierlichen Strömung zu erzeugen und dies bei akzeptablem Volumenstrom.

Das zu Anfang gewählte Design hatte einen rechteckigen Hauptkanal, welcher von zwei kleineren Nebenkanälen umgeben war. Es wurden zwei Designs entworfen. Im ersten Design bleibt die Breite des Reaktionskanals unverändert. Im zweiten Fall verjüngt sich der Kanal von 0,55 mm auf 0,25 mm. Weiterhin wurde die Kanalbreite zwischen 40 μm , 65 μm und 95 μm variiert.

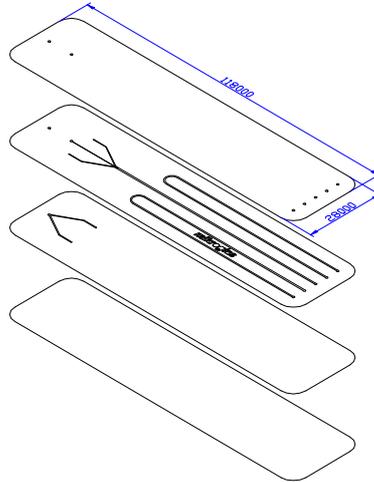


Abbildung 2.7: PSI-Mikromischerdesign

Experimentelle Versuchsergebnisse ergaben das sich keine stabile Tropfenströmung ausbilden konnte, da sich die bildenden Tropfen immer zur Kanalwand hingezogen wurden. Es bildeten sich eine Pfropfenströmung aus, welche eine kleine Phasengrenzfläche zur folge hatte. Auf diese weise war es schwierig, eine große Phasengrenzfläche zwischen den beiden Fluiden zu bekommen, da die Strömung aus Zylindrischen Pfropfen bestand. Die Phasengrenzflächenbestimmung bei großer Grenzfläche war ein Ziel, welches durch eine darauf abgestimmte mikrofluidische Geometrie erreicht werden sollte.



Abbildung 2.8: Plug Flow im PSI-Mikromischer

Durch eine Vergrößerung des Kanals, hauptsächlich in der Breite sollte der Einfluss der Seitenwände auf die Strömung verringert werden. Gleichzeitig stieg auch der Volumenstrom auf zur Analyse benötigten Mengen an. Dem Redesign gingen Test mit Standardmischern der Firma mikroglass chemtech GmbH voraus. Diese zeigten das ein größeres Volumen in der Mischkammer für die Bildung einer Tropfenströmung von Vorteil ist. Es bilden sich kreisrunde Zylinder aus welche durch die Mischkammer wandern. Die Phasengrenzfläche wurde so maximiert und auch gut messbar.

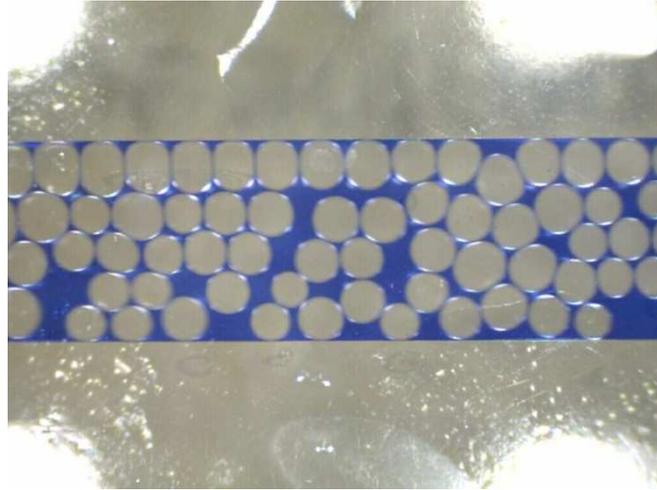


Abbildung 2.9: Tropfenverteilung in einem Glasmikromischer

2.1.4.2. Neue Reaktoren der zweiten Generation

Die zweite Generation von Mikromischern, welche im Projekt TRANSKAT verwendet wurden, hatten alle Designmerkmale die für die Aufgabenstellung von Vorteil sind. Dies wäre zum einen die interdigitale Einlaufstruktur, welche die Tropfenbildung initiiert, nach der Rayleigh-Plateau Instabilität. Als weiteren wichtigen und hinreichen Punkt wäre die breite und relativ hohe Mischkammer zu nennen, welche die Tropfen stabilisiert und somit die Phasengrenzfläche ausreichend lange aufrecht erhält. Um einen definiertes Reaktionsende zu bekommen, wurde eine Verjüngung am Ende des Kanals vorgesehen. Dies hatte zur folge, das die Tropfen koaleszieren und somit die Phasengrenzfläche zusammenbricht, was die Reaktion beendet.

Die Mischerschicht hat eine Höhe von 200 μm und ein internes Volumen von 18,6 mm^3 bei gleichzeitiger Breite von 4,55 mm. Die unverjüngte Mischkammer hat eine Länge von 70 mm und ist somit wesentlich länger als die Standard mikroglass chemtech GmbH Mischer. Nach diesem langer Reaktionsstrecke verjüngt sich der Kanal auf 1,6mm Deckel und Boden sind mit 2 mm Dicke ausreichend stark dimensioniert um eine hohe Druckstabilität von 6 bar Überdruck zu gewährleisten.



Abbildung 2.10: Mikromischer mit langem Verweilkanal

Den räumlichen Aufbau zeigt die untenstehende Explosionsgrafik des neuen Chips. Neben der Mischerschicht und den beiden Zuführungs- und Verteilschichten gibt es noch eine Boden und Deckelplatte. Insgesamt somit ein 5 Schichtaufbau.

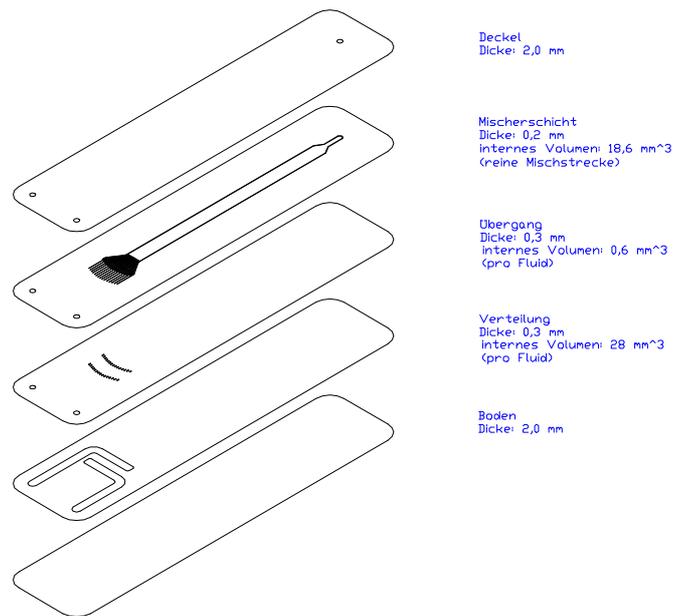


Abbildung 2.11: 3-D Aufbau des neuen Mikromischers

Die nächsten experimentellen Untersuchungen an dem neuen Design werden zeigen ob die lange und breite Mischkammer den gewünschten Effekt zeigt. Die multilaminare Einlaufstruktur besteht aus jeweils 15 Kanäle für Edukt A und 15 Kanäle für Edukt B.

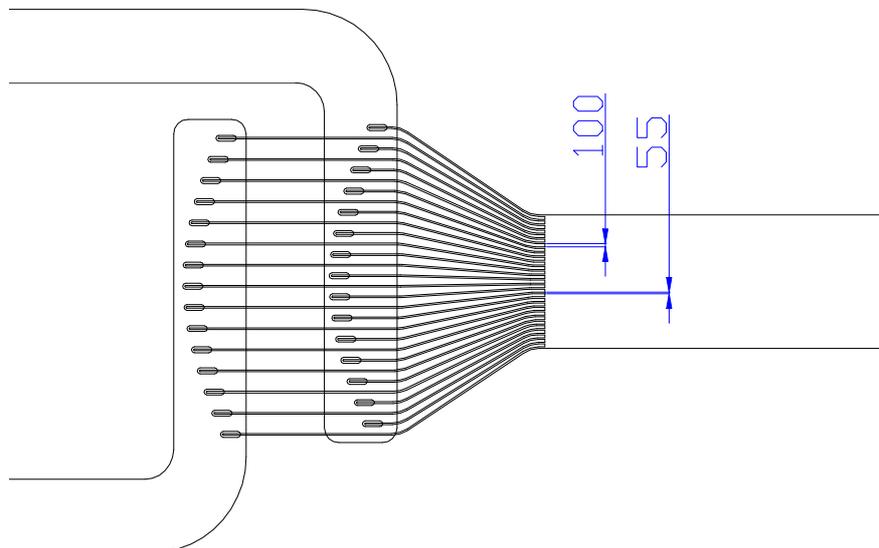


Abbildung 2.12: Bildausschnitt der Interdigitalstruktur des Mixers

Der lichte Kanaldurchmesser ist 55 μm die Wandstärke zwischen den Kanälen liegt bei ca. 100 μm . Diese münden in den Hauptkanal von 4,55 mm Durchmesser. Literatur [2.1]

In der Abbildung 2.13 ist sehr schön zu erkennen wie sich die Lamellen des interdigitalen Mischprinzips ausbilden. Gleichwohl ist auch zu erkennen, dass sich immer zwei Fluidlamellen direkt am Austritt zusammenschließen. Dieses Zusammenfließen ist vom Stoffsystem anhängig, welches man zur Mischung bringt.



Abbildung 2.13: Lamellenausbildung im Mikromischer mit langem Verweilkanal

Der Tropfenzerfall durch die Rayleigh-Taylor Instabilität ist in der Abbildung 2.14 zu sehen. Diese Instabilität tritt bei Flüssigkeit auf, die zwei Phasen bilden, also nicht oder nur schlecht mischbar sind. Gemischt wurden jeweils eine ionische Flüssigkeit 3-Ethyl-1-methylimidazoliummethylsulfat $[EMIM]EtSO_4$ und das Lösemittel Toluol.

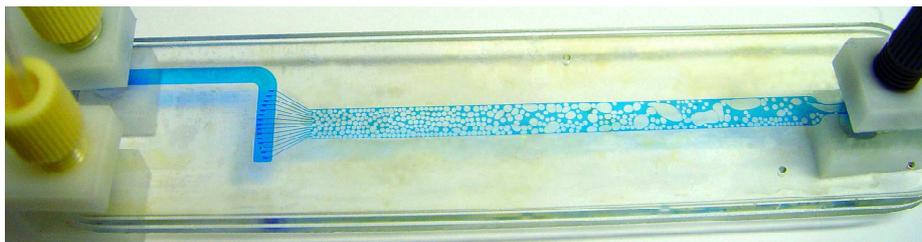


Abbildung 2.14 Tropfenbildung im Mikromischer mit langem Verweilkanal

2.1.4.3. Reaktoren der dritten Generation

Die dritte Generation von Mikromischern, welche im Projekt TRANSKAT entwickelt wurde, sollte zum Ziel haben, eine Tropfenstrasse in einem großen kontinuierlichen Hüllstrom zu erzeugen. Da einzeln gebildete Tropfen, welche einen geringen Abstand zu Wand haben, dazu neigen, eine Pfropfenströmung auszubilden. Wurde der Interdigitalmischer für ein Edukt so konstruiert, dass nur 3 einzelne Kanäle in die große Mischkammer führen. Dadurch erhält man einen großen kontinuierlichen Fluidstrom von Edukt 1 und kleine Tropfen mit genügend großem Abstand zur Wand von Edukt 2. Der restliche Fluidstrom von Edukt 2 wurde aus Pumpentechnischengründen (Mindestvolumenstrom) durch eine interne Rückführung zurückgeführt und gelangt so wieder in die Vorlage. Durch diesen Aufbau sollten sich 3 Tropfenstrassen ausbilden, mit Tropfen, die lange genug stabil sind, um die Mischkammer zu durchlaufen.

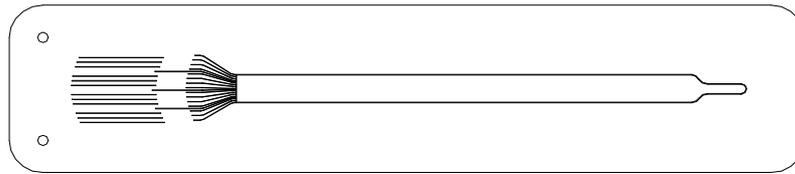


Abbildung 2.15: Kanal Interdigitalrechteckmischer mit Rückführung

Durch die Ausbildung einer kontinuierlichen Tropfenstrasse wäre die Phasengrenzfläche genau definiert und messbar. Über die Verweildauer im Reaktionskanal wird die Reaktionszeit eingestellt.

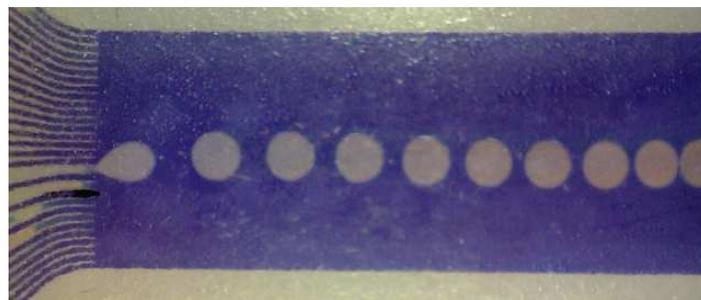
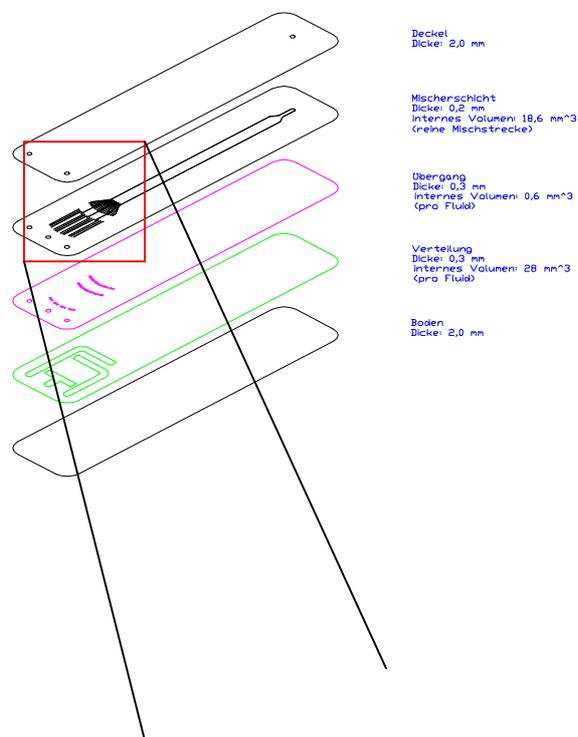


Abbildung 2.16: Ausbildung einer Tropfenstrasse im Mikromischer



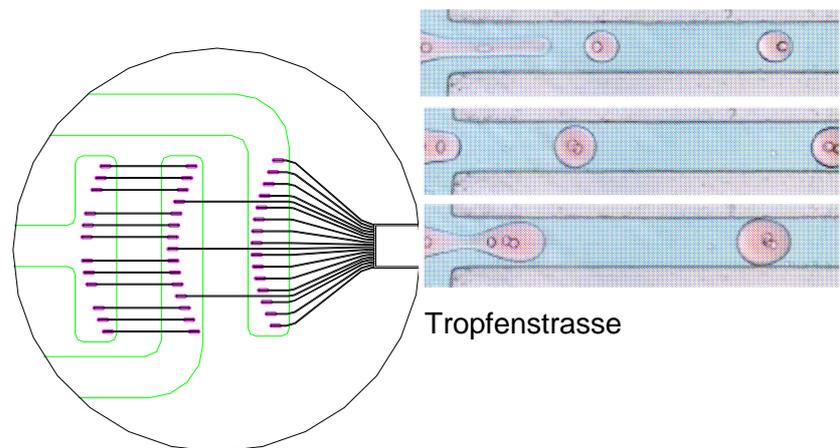


Abbildung 2.17: Aufbau des Interdigitalmischers mit interner Rückführung

Die Mischerschicht hat eine Höhe von 200 μm und ein internes Volumen von 18,6 mm^3 bei gleichzeitiger Breite von 4,55 mm. Die unverjüngte Mischkammer hat eine Länge von 70 mm und ist somit wesentlich länger als die Standard mikroglass chemtech GmbH Mischer. Nach dieser langer Reaktionsstrecke verjüngt sich der Kanal auf 1,6 mm. Deckel und Boden sind mit 2 mm

Der Mischer hat die gleichen Dimensionen wie der Mikromischer der zweiten Generation.

2.1.4.4 Trennmodule

Um die gestellte Aufgabe einer Rückgewinnung der Ionischen Flüssigkeit kurz IL zu ermöglichen, mussten neue Module entwickelt werden. Insbesondere kommt der Trennung von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten bei einer Kreisführung von Lösemitteln während einer Reaktionsfolge besondere Bedeutung zu. Im Idealfall wird das Lösemittel von dem entstandenen Produkt vollständig abgetrennt und wieder in den Reaktionsablauf am Anfang zugeführt. Diese Rückführung von Lösemitteln ist im Hinblick auf die Nachhaltigkeit von sehr großer Bedeutung. Die in diesem Projekt verwendeten Trennmodule lassen sich in drei Gruppen nach ihrem Wirkprinzip einteilen.

- Trennung nach Schwerkraft (Dichteunterschiede)
- Trennung nach den physikalischen Eigenschaften HYDROPHOB/ HYDROPHIL
- Thermische Trennung nach Siedepunkt
- Trennung durch Kristallisation wurde nicht betrachtet (Phasenänderung)

Die ersten Trennmodule setzten die Schwerkraft als Trenneffekt ein. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der zu trennenden Medien wird somit eine Trennung entlang eines Kanal möglich. Die leichtere Phase steigt nach oben und die schwerere Phase geht zu Boden ohne sonstiger Hilfsmittel. Da diese Art der Trennung eine ruhige laminare Strömung voraussetzt, ist man auf relativ große Volumina angewiesen, um den Einfluss der Wände und Kapillarkräfte zu minimieren. Die Fertigung von großen Hohlräumen in Glas war für das Bondverfahren der Firma mikroglass chemtech GmbH eine Herausforderung, welches schließlich zu zwei sich aufzeigenden Wegen geführt hat [2.2-2.3].

Erste Alternative

Das Kleben von Glasplatten wurde im Rahmen des Projektes TRANSKAT durchgeführt und funktionsfähige Fluidstrukturen (Mikromischer aus FOTURAN-Glas) gefertigt. Es wurden drei Techniken versuchsweise durchgeführt.

- Kleben mit Klebefolien (Transferklebefolien) von 3M
- Kleben mit flüssigen UV-Härtenden Klebern (VITRALIT 1558)
- Sprühkleber aus der Drucksprayflasche (Aerosol-Klebstoff)

Die Ergebnisse sind im Bild 2.18 zu sehen:

Von links nach rechts: braune Transferklebefolie, milchige Transferklebefolie, Sprühkleber

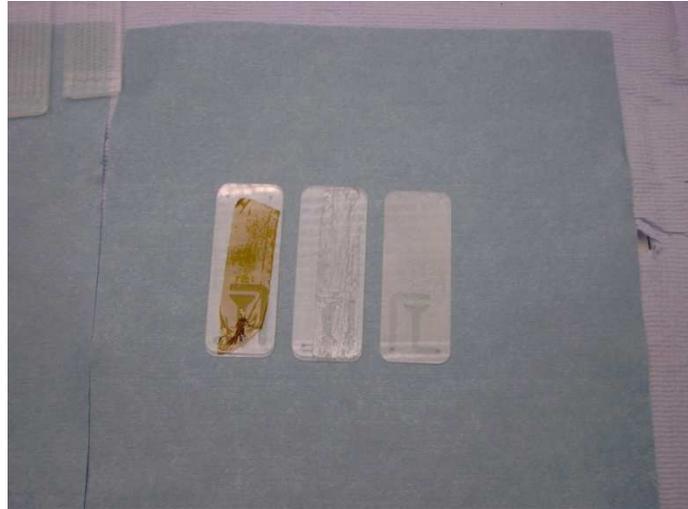


Abbildung 2.18: Klebeversuche

Es zeigte sich das weder die Transferfolie noch der Sprühkleber (Scotch -Weld Spray75) von 3M den Anforderungen gewachsen waren. Einzig der UV-Härtende flüssige Epoxidkleber der Firma PANACOL bzw. 3M zeigten in den 3 Hauptforderungen Übereinstimmung:

- Transparenz
- sehr gute chemische Stabilität
- hohe Klebekraft nach dem Aushärten die besten Übereinstimmungen
- sehr gute Temperaturbeständigkeit bis 130°C
[2.6]

Zweite Alternative

Das thermische Bonden bei niedrigen Temperaturen wurde im Rahmen dieses Projektes mit angestoßen und soll zur Fertigungsreife gebracht werden. Bei diesem Prozess werden die einzelnen Glaslayer der Fluidstrukturen thermisch miteinander gebondet. Um das Einsacken der Glasplatten über großen Hohlräumen zu vermeiden, soll bei Temperaturen weit unterhalb des Erweichungspunktes thermisch gebondet werden. Dem eigentlichen Bonden geht eine spezielle Oberflächenbehandlung CMP (chemisch-mechanisches Polieren) der Glasoberflächen voraus.

- Reinigen der Glassubstrate
- CMP der Glasplatten
- Bonden bei niedrigen Temperaturen (unterhalb des Erweichungspunktes)

Mechanische Trennmethode

Aufbau der Trennmodule, welche hauptsächlich die Schwerkraft als Trennfaktor nutzen. Es handelt sich bei diesen Modulen um große Hohlräume, die eine geometrisch günstige Form haben, welche die Trennung durch Schwerkraft unterstützt.

Im Allgemeinen sind dies schmale Einlaufstrukturen welche sich entlang der Trennstrecke wieder allmählich aufweiten. Die Abmessungen liegen im Millimeterbereich.

Geometrisch optimiertes Trennmodul

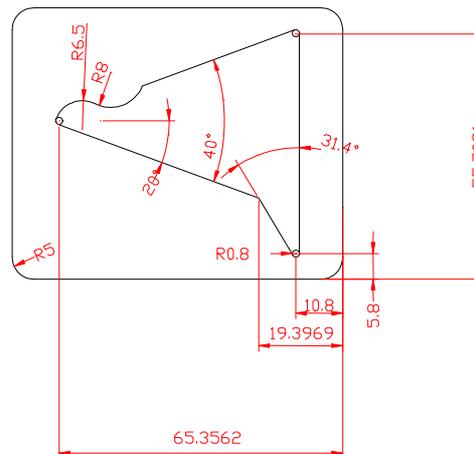


Abbildung 2.19: geometrisch optimiertes Trennmodul

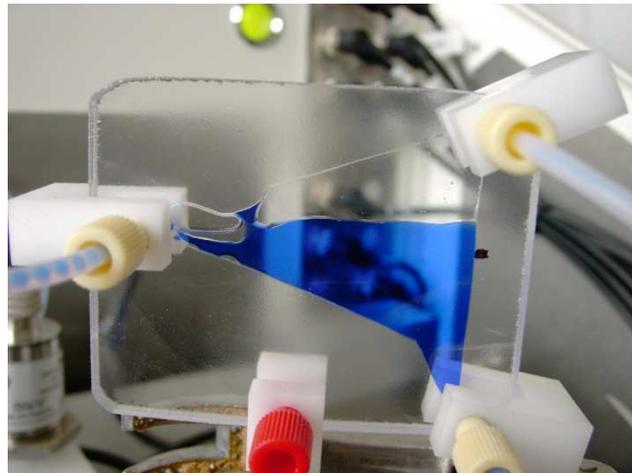


Abbildung 2.20: geometrisch optimiertes Trennmodul

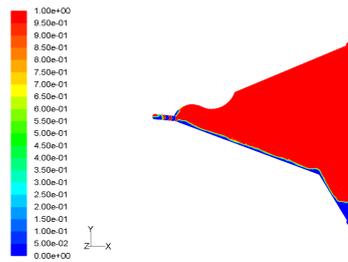


Abbildung 2.21: Fluiddynamische Simulation zum geometrisch optimiertem Trennmodul

Das geometrisch optimierte Trennmodul welches als Basis das einfache Dreieckstrennmodul hat ist dahingehend optimiert die Blasenbildung zu unterbinden. Diese Blasenbildung welche durch die Oberflächenspannung zwischen den beiden Glasdeckeln entsteht wird durch einen kleinen Vorsprung relativ gut unterbunden.

Dreieckstrennmodul

Das klassische Trennmodul, das mit Hilfe von Schwerkraft arbeitet, ist das Dreieckstrennmodul. Wichtig bei diesen Modulen ist die aufrechte Betriebsweise dieser Module. Auf diese Weise haben die Flüssigkeiten genügend Zeit sich zu trennen. Durch die Aufweitung wird die Strömungsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. Turbulenzen müssen bei diesen Modulen möglichst vermieden werden, um die koalizzierenden Tropfen nicht zu stören.

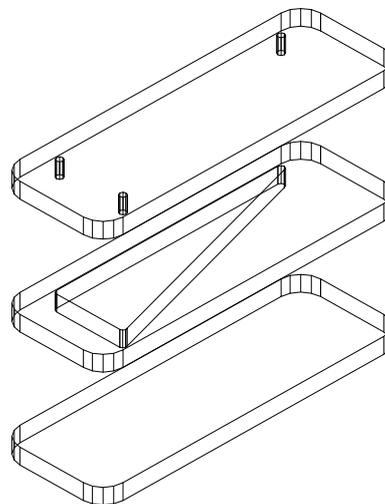


Abbildung 2.22: Dreieckstrennmodul

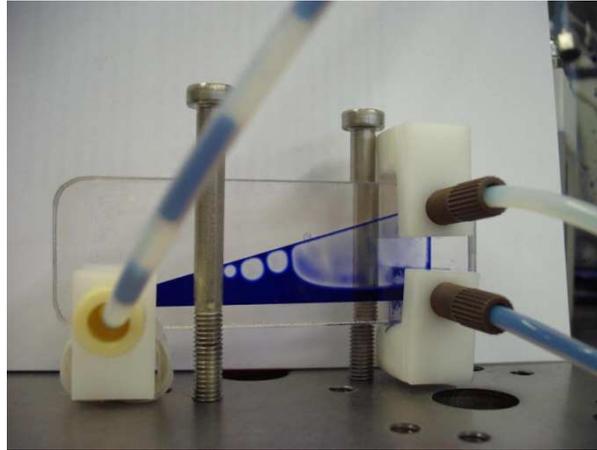


Abbildung 2.23: Gas-Flüssigtrennung im Dreiecksmodul

Das Bild 2.23 zeigt zwei Probleme die bei dieser Art von Modulen auftreten kann. Zum einen das Mitreißen von Tropfen in den falschen Ausgang und zum anderen das Benetzen der Oberfläche bis zum Ausgang. Das letztere bedingt eine schleichende Verschleppung in den falschen Ausgang. Die Erfahrung zeigte das dieses Trennmodul mit regelbaren Ventilen an den beiden Ausgängen zur Einstellung des Trennspiegels ausgestattet werden sollte.

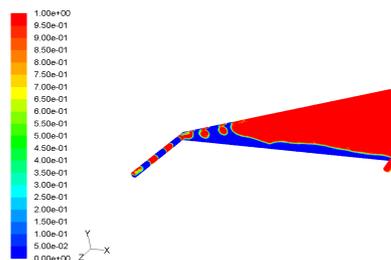


Abbildung 2.24: Fluidynamische Simulation der einfache Dreieckskammer

Trennmodul mit modifizierten Oberflächeneigenschaften

Eine sehr vielversprechende Trennmethode ist das Trennen nach der physikalischen Eigenschaft der zu trennenden Stoffe in HYDROPHIL bzw. HYDROPHOB.

Das im Rahmen des Projektes getestet Trennmodul war als Y-Y Doppelmischer aufgebaut. Hierin wurde ein Kanalschenkel HYDROPHOB beschichtet der Zweite stellt die reine Glasoberfläche dar, welche im Allgemeinen HYDROPHIL ist. Die Module wurden nach ihrem Zusammenbau (Bonden) durch ein Plasma welches innerhalb des Kanals gezündet wird beschichtet. Die Abscheidung der Beschichtung vollzieht sich aus der Gasphase. Literatur [2.2]

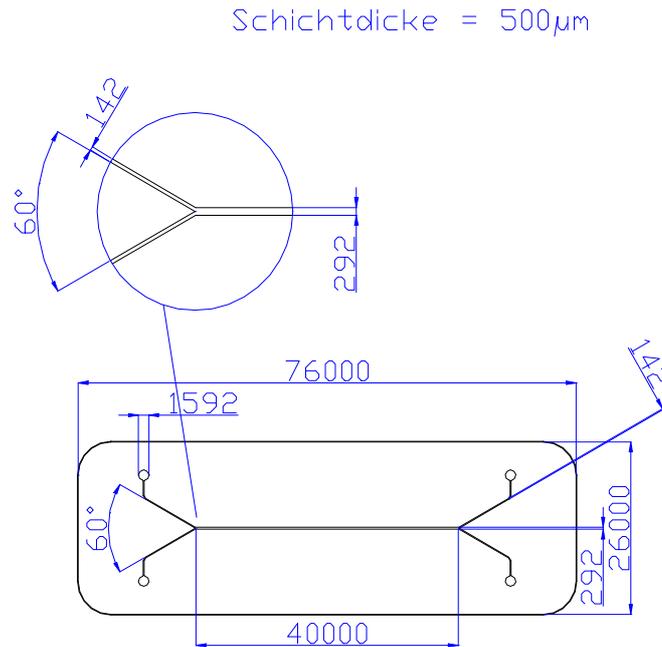


Abbildung 2.25: Doppel Y Mikromischer/ Trennmodul

In dem Bild 2.25 ist der Doppelt Y-Y Mischer im Betrieb zu sehen. Der untere Schenkel des Kanals ist HYDROPHOB beschichtet. Das Blaue ist gefärbtes Wasser. Die andere Flüssigkeit ist Toluol und somit eine Substanz mit hydrophoben Eigenschaften gegenüber Glas. Die Flussraten betragen 0,1ml/min für Wasser und Toluol. Die hierbei erzielbare Trennleistung ist für Wasser liegt bei fast 100%. In der Toluolphase sind noch 25% Wasser enthalten.

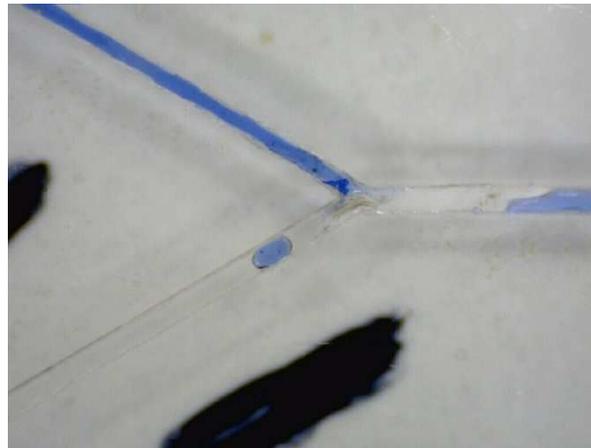


Abbildung 2.26: Bildausschnitt Y Trennstelle

Experimentell Messungen über einen Volumenstrombereich von $V = 0,02$ ml/min bis $V = 6$ ml/min ergaben folgendes Diagramm der Trennleistung gegenüber dem Volumenstrom.

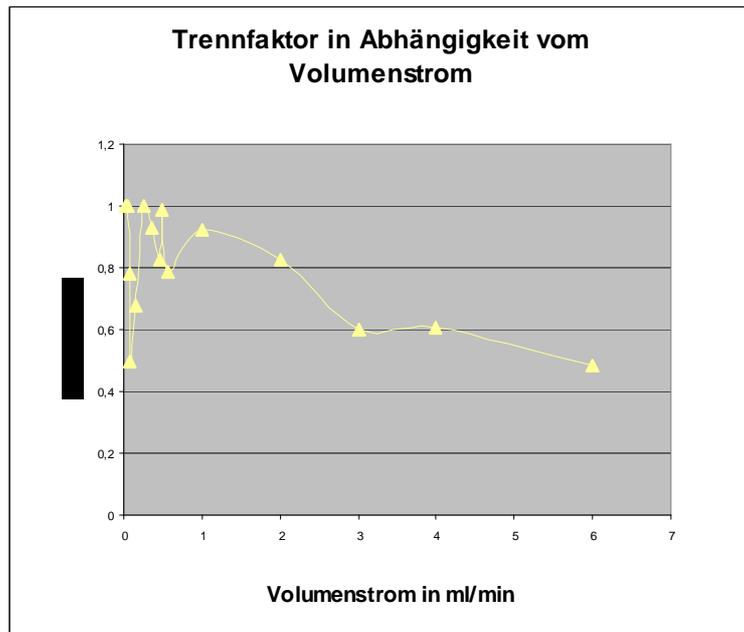


Abbildung 2.27: Trennfaktor in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass der Trennfaktor mit steigendem Volumenstrom stetig abnimmt. Der Trennfaktor 1 wäre eine vollkommene Trennung. Das untersuchte Stoffsystem war Toluol/ Wasser bei Raumtemperatur und Normaldruck. Um eine Referenz zu haben wurde ein unbeschichteter Mischer getestet. Das Ergebnis war 50: 50. D.h. es wurde kein Kanal bevorzugt, die Auftrennung in welchen Kanal Toluol oder Wasser floss war völlig zufällig.

Kapillar-Trennmodul

Ein Effekt der in Mikrostrukturen sehr zum Tragen kommt, ist der Kapillareffekt. Diese Kapillarität wird in einem Kapillartrennmodul zur Trennung von Flüssigkeit und Gas verwendet. Da die Kapillarkräfte von Flüssigkeiten in kleinen Kanälen sehr stark ausgeprägt ist, ist es nur folgerichtig sie auch in der Mikrotechnik zum Einsatz zu bringen.

In der Abbildung 2.28 ist der Aufbau des Kapillartrennmoduls zu sehen. In der mittleren Schicht ist ein langer gerader Kanal von jeweils 40 Kapillaren umgeben. Insgesamt sind dies 80 Stück mit einem Querschnitt von 50µm auf 200µm.

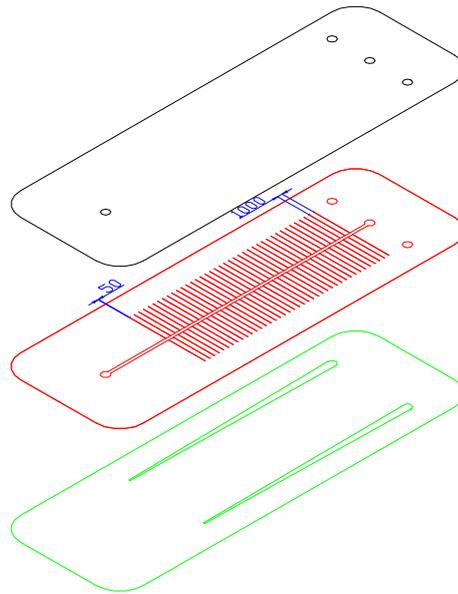


Abbildung 2.28: Aufbau Kapillartrennmodul

Bei einer Kapillare von $100\mu\text{m}$ im Durchmesser würde sich für Wasser eine Steighöhe von 28cm ergeben. Was einem Druck von 28mbar entsprechen würde.

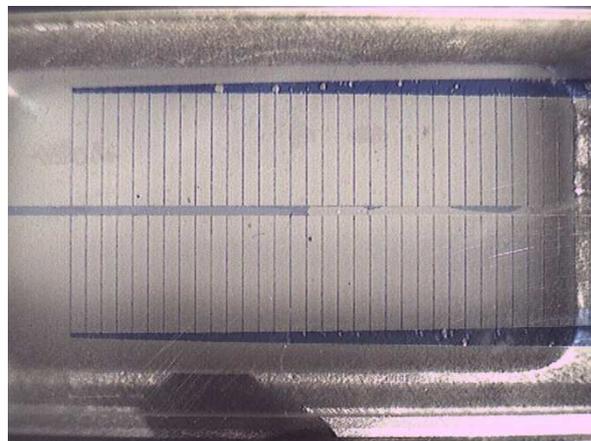


Abbildung 2.29: Kapillartrennmodul

In der Abbildung 2.29 ist zu erkennen, dass die Kapillaren mit blauem Wasser gefüllt sind und in die beiden äußeren Kanäle transportiert werden. Das Gas verbleibt im mittleren Hauptkanal und wird durch den nachfolgenden Fluss herausbefördert.

Das nachfolgende Diagramm zeigt den prozentualen Anteil der abgetrennten Luft im Verhältnis zum Wasser.

Das Wasser/Luftgemisch wurde durch eine Vormischer bereitgestellt und in das Kapillartrennmodul eingeleitet.

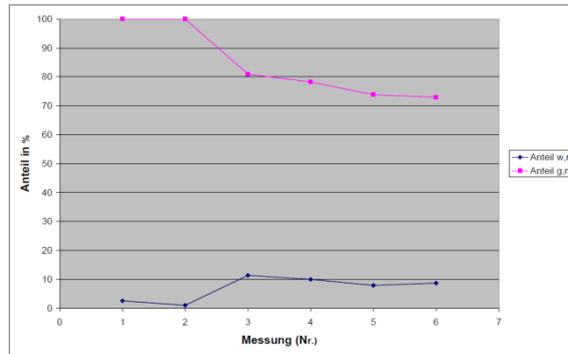


Abbildung 2.30: Diagramm zum Trennversuch Wasser/ Luft im Kapillartrennmodul:

Nr.	Qw in ml/min	Qg in ml/min
1	0,5	0,39
2	1,0	0,82
3	1,5	1,40
4	2,0	2,30
5	2,5	4,06
6	3,0	3,94

Abbildung 2.31: Volumenströme als Parameter des Versuchs

Der Versuch zeigt, dass mit steigendem Volumenstrom vom Gas bzw. des Wasser die Trennleistung etwas abnimmt. Welches durch das mitreisen von Flüssigkeit im Hauptkanal zustande kommt.

Thermische Trennmethode

Beispiele für thermische Trennmodule sind in Bild 2.32 zu sehen. Diese Module werden senkrecht aufgebaut und betrieben. Die Heizung erfolgt elektrisch über Metallplatten zwischen denen der Glaschip eingespannt wird. Das zu trennende Gemisch wird üblicherweise am Fuß des Mischer zugeführt. Eine aktive Kühlung am Kopf ist nicht vorgesehen. Es wird flächig der ganze Chip geheizt [2.5],

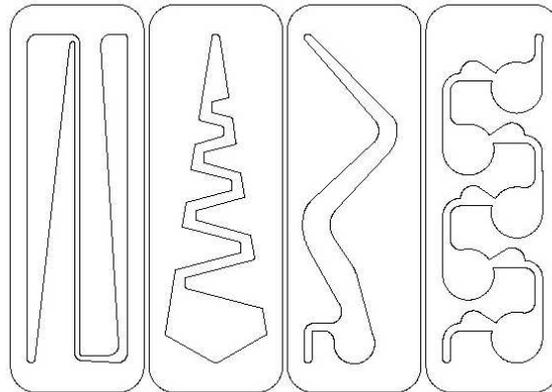


Abbildung 2.32: Designstudie Thermische Trennmodule

Durch die unterschiedlichen Geometrien wurde versucht, das optimale Design herauszufinden, welches ein Mitreisen der flüssigen Phase durch die sich bilden Dampfblasen verhindert. Experimentell Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass auch eine Auskristallisierung von Feststoffen in einem solchen Mikroverdampfer möglich ist. Die gebildeten Kristalle werden dann in einem zweiten Schritt wieder in einem Lösemittel gelöst und als Produkt aus dem Mikroverdampfer ausgeschleust. Die mittlere Strukturgröße der Mikroverdampfer liegt im Millimeterbereich.



Abbildung 2.33: Foto eines Thermischen Trennmoduls im Betrieb

2.2. Planung, Design und Fertigung der Testanlage

2.2.1. Festlegung der Parameter der Anlage

Im Rahmen des Projektes soll eine mikroverfahrenstechnische Anlage entwickelt werden, die es zum einen erlaubt, die Phasentransferkatalyse zu untersuchen und Verfahren für die Durchführung der Beispielreaktionen zu entwickeln. Zum anderen soll mit einer solchen Anlage auch eine spätere Produktion möglich sein.

Dazu wurden in einem ersten Schritt die Spezifikationen einer solchen Testanlage festgelegt. Dies betrifft z.B. die Festlegung von Drucken, Durchflüssen, und Temperaturen, um damit die geeigneten Pumpen, Sensoren, Ventile, Sicherheitseinrichtungen, etc. auszuwählen. Dabei sollte, wenn irgend möglich, auf Standardkomponenten zurückgegriffen werden. Nur im Bereich der eigentlichen Reaktoren und zugehörigen Sensorik werden Neuentwicklungen notwendig sein.

Folgende Anlagenparameter wurden in Zusammenarbeit mit der Universität Mainz festgelegt:

Temperaturbereich:	0°C bis 110°C am Mischer
Druckbereich:	0 bis 6 bar Überdruck
Durchflussbereich:	0,1 ml/min bis 5 ml/min
Viskositätsbereich :	maximal 100mPas
Materialien:	PEEK, Teflon, Keramik (Pumpengehäuse), Glas, FFKM (Dichtungswerkstoff)

2.2.2. Design der Anlage

Die Apparatur sollte so flexibel und modular aufgebaut sein, dass notwendige Veränderungen einfach und mit minimalem Aufwand durchführbar sind. Außerdem sollte bereits von Beginn an eine on-line Analytik integriert sein.

Als Basis für die zu entwickelnde Anlage wurde die mikroSyn-Plattform von mikroglass ausgewählt. Sie nutzt die standardisierte Schnittstellendefinition der Industriepattform Mikroverfahrenstechnik (MicroChemTec) und ist in allen Einzelkomponenten modular aufgebaut. Sie bietet damit die einfache Möglichkeit, auch noch in einem späteren Stadium Verbesserungen leicht zu implementieren. Die Anlage soll die Möglichkeit bieten, ohne großen Umbauaufwand eine Vielzahl von chemischen (Phasen-Transfer-Katalytischen) Reaktionen kontinuierlich durchzuführen.

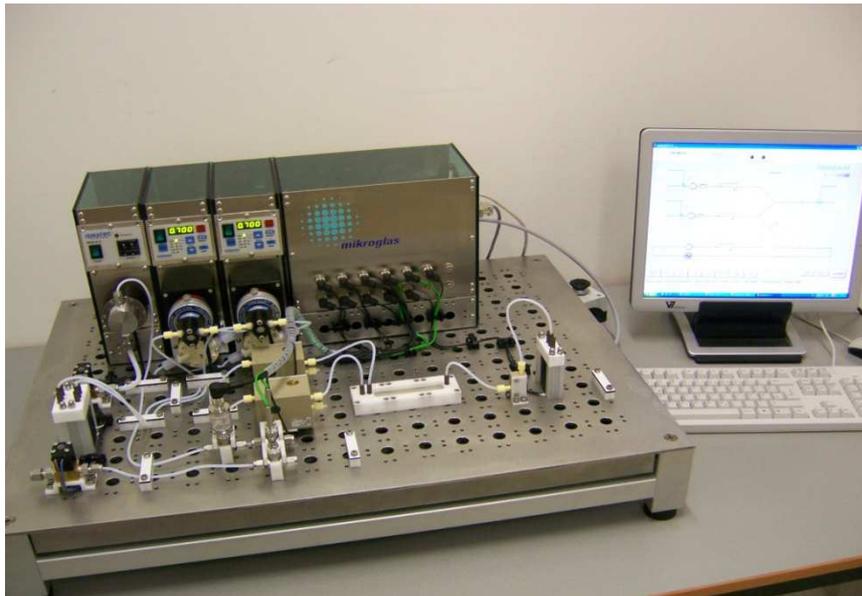


Abbildung 2.34: Mikroverfahrenstechnische Anlage zur Phasentransferkatalyse

Die Anlage bietet durch den modularen Aufbau höchstmögliche Flexibilität. Alle möglichen Funktionseinheiten wie z.B. Pumpen und messtechnische Schnittstellen befinden sich in eigens dafür entworfenen Modulkästen. Diese Modulkästen können beliebig ausgetauscht werden. Somit lässt sich die Anlage sehr gut zukünftigen Anforderungen anpassen. Durch Austausch oder Ergänzung von weiteren Modulkästen sind z.B. mehrstufige Reaktionen oder eine spätere Auftrennung und Rückführung des Lösungsmittels möglich.

In der Abbildung 2.34 ist zu sehen, dass die Modulkästen im hinteren Bereich einer Rasterplatte im IP μ VT-Standard angeordnet sind. Somit ist im vorderen Bereich genügend Raum, um die notwendige Sensorik (Temperatur und Druckaufnehmer) und Aktuatorik (Ventile) unter zu bringen. Zur schnellen Befestigung befinden sich M5 Gewindebohrungen in der Rasterplatte, die um größere Durchführungslöcher angeordnet sind. Auch die notwendigen fluidischen Verbindungen, welche hauptsächlich mit PTFE-Schlauch realisiert wurden, sind auf der Rasterplatte zu finden. Dabei ist es wichtig, die Wege zwischen den einzelnen Funktionseinheiten möglichst kurz zu halten, um den Hold-up zu minimieren. Unterhalb der Rasterplatte befindet sich eine ausziehbare Auffangwanne, um Flüssigkeiten bei eventuell auftretenden Leckagen aufzunehmen.

Ein Anlagenfließbild mit allen Komponenten ist in Abbildung 2.35 zu sehen.

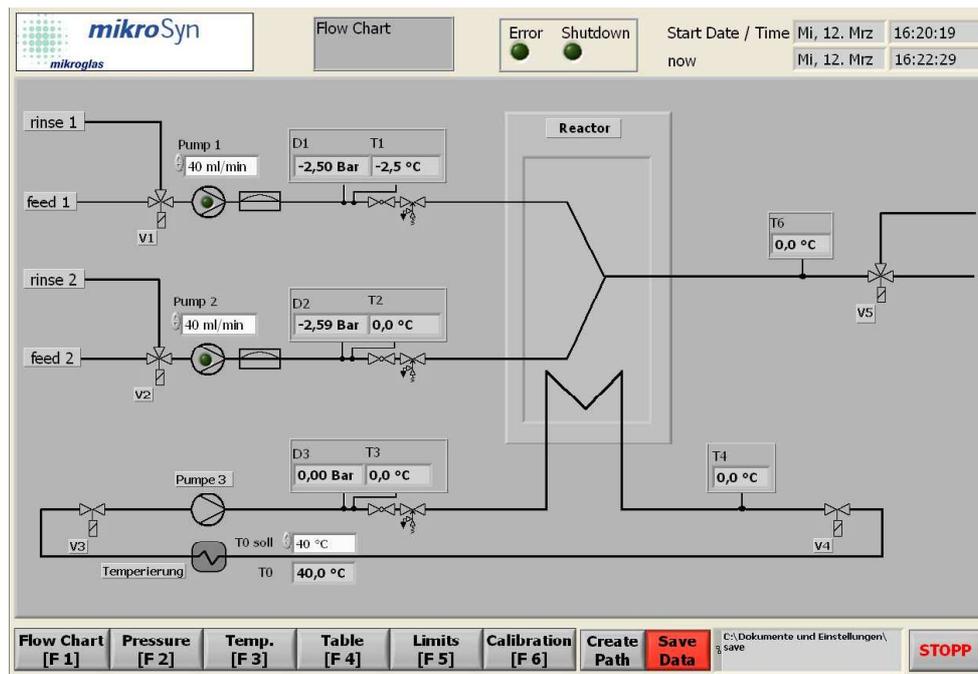


Abbildung 2.35: Anlagenfließbild

2.2.3. Beschreibung der Komponenten der Anlage

Die Aufgabe der Anlage ist das Mischen zweier Flüssigkeiten in einem mikrofluidischen Bauteil und deren Temperierung. Alle wichtigen Parameter wie Durchflüsse, Temperaturen und Druck werden registriert und protokolliert. Ein separater Spülkreislauf dient der Reinigung aller fluidberührten Bauteile. Verschiedene mechanische sowie elektrische Sicherheitseinrichtungen wurden realisiert.

Alle Messaufgaben und automatischen Abläufe werden durch eine elektronische Steuerung von National Instruments kontrolliert. Die Visualisierung wird mit Hilfe der Software LabView 8.0 realisiert und läuft auf einem handelsüblichen PC unter einer Windowsoberfläche.

2.2.3.1. Pumpen:

Zur Förderung der Reaktionsfluide wurden Taumelkolbenpumpen der Firma ISMATEC (Abb.36: Pumpe 1 und Pumpe 2) ausgewählt. Diese Pumpen bieten ein Höchstmaß an chemischer Stabilität und sind in der Handhabung robust. Der Förderstrom lässt sich sehr genau und reproduzierbar einstellen, da es sich um eine Kolbenpumpe handelt die nach dem Verdrängungsprinzip arbeitet. Um die Pulsation der Taumelkolbenpumpen auf ein vertretbares Maß zu senken, wurden Pulsationsdämpfer der Firma KNF nachgeschaltet. Experimente im Vorfeld zeigten eine deutliche Verringerung der Pulsation. Die erzielbaren Drücke bei der eingesetzten Pumpe liegen bei ca. 6 bar. Die Volumenströme sind von 0,1 – 45 ml/min einstellbar.

Zur Förderung des Heiz-/Kühlmediums wurde auf eine Zahnradpumpe (Abb.36: Pumpe 3) der Firma ISMATEC zurückgegriffen. Diese Pumpen haben ein Förderstrom von bis zu 500 ml/min und können Drücke bis 5 bar erzeugen. Dies ist für die Kühlstrukturen in den mikrofluidischen Bauteilen ausreichend.



Abbildung 2.36: links: Taumelkolbenpumpe für Edukte, rechts: Zahnradpumpe für Temperierung

2.2.3.2. Sensoren:

Zur Überwachung und Protokollierung der Versuchsparameter wurden Temperatursensoren und Drucksensoren in die Edukt-/Produktströme integriert. Bei den Temperatursensoren handelt es sich um glasgekapselte Pt100 Elemente, welche entweder einzeln aufgebaut oder in dem mikroglass-Sensorblock (Abb. 2.37) integriert sind. Der Standardmessbereich, welcher von der Auswerteelektronik verarbeitet werden kann, liegt zwischen -25°C und 120°C . Durch eine Kalibrierung lässt sich eine Genauigkeit von $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ erreichen.

Der Drucksensor ist (wie der Temperatursensor) ein Bestandteil des mikroglass-Sensorblocks und besteht aus einer Piezokeramik aus Aluminiumoxid. Durch diese Werkstoffwahl ist ein Höchstmaß an chemischer Stabilität gewährleistet. Das Housing kann je nach Anforderung aus PEEK oder PTFE gewählt werden. Der Druckbereich liegt zwischen 0 und 10 bar Überdruck mit einer Anzeigengenauigkeit von $\pm 0,2$ bar. Die Druckmesskammer wird kontinuierlich gespült, es können sich somit keine Todräume in der Messzelle bilden. Das Dichtungsmaterial in beiden Sensortypen ist FFKM und somit chemisch gegen die verwendeten Chemikalien stabil.

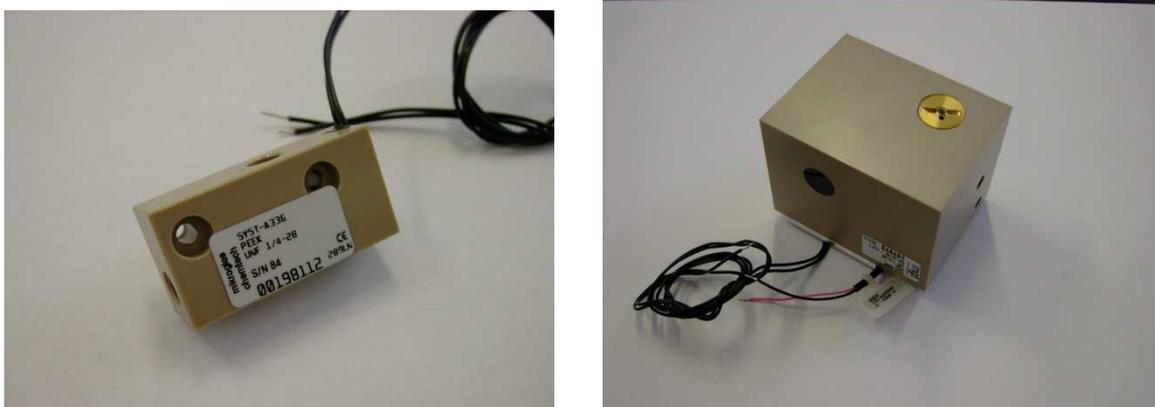


Abbildung 2.37: Temperatursensor (links) und Sensorblock (rechts) in PEEK-Gehäuse

Die Sensoren im Heiz-/Kühlkreislauf sind handelsübliche Edelstahlsensoren der Firma STW für Druck und TC-Direct für den PT100 Sensor. In beiden Fällen wurden die Sensoren in einem T-Stück von Swagelok verschraubt, um so direkt Kontakt mit dem Fluidstrom zu bekommen.



Abbildung 2.38: Drucksensor in Swagelok-Verschraubung

2.2.3.3. Aktuatoren (Ventile):

Die Lenkung der Edukt-/Produktströme wird durch 3/-2 Wege Membranventile von Bürkert bewerkstelligt. Der Druckbereich liegt bei 0 bis 3 bar. Durch diese Ventile kann ein separater Spülkreislauf die Sensoren sowie die mikrofluidischen Bauteile reinigen. Damit sind schnelle Wechsel von Reaktionen möglich und die Standzeit der Anlage wird erhöht. Das fluidberührte Gehäuse der Edukt-/Produktventile ist PEEK, der Flanschblock, der der Verbindung mit den PTFE-Schläuchen dient, besteht ebenfalls aus PTFE. Die Dichtmembranen der Ventile sind aus FFKM oder auch Keilrez.

Der Heiz-/Kühlkreislauf hat 2/-2 Wege Ventile, welche zum verschließen der Versorgungsschläuche nach außen zu den Polystaten dient. Das Gehäuse der Heiz-/Kühlkreislaufventile ist Messing. Die verwendeten Dichtmembranen im Ventil sind aus Viton.

2.2.3.4. Polystat:

Der zum Einsatz kommende Polystat für eine Flüssigtemperierung ist ein CC3-K6 der Firma Huber. Dieser Polystat hat einem Einsatzbereich von -25°C bis 200°C . Der Polystat ist in die Steuerung eingebunden und kann somit vom PC aus gesteuert und geregelt werden. Das Badvolumen beträgt 4,5 Liter, die Heizleistung 2 kW und die entsprechende Kälteleistung bei 0°C 0,15 kW.



Abbildung 2.39: Huber-Polystat zur Temperierung der Mikroreaktoren

2.2.3.5. Sicherheitseinrichtungen:

Zu den Sicherheitseinrichtungen zählen die mechanischen und konstruktiven Sicherheitseinrichtungen wie Auffangwanne und Schnellstop. In dem mikroglass Sensorblock sind ein Rückschlagventil sowie ein feder-belastetes Überdruckventil integriert (s. Abbildung 21). Diese Sicherheitseinrichtung arbeiten ohne elektrische Hilfsenergie und sind somit sehr zuverlässig.

Des weiteren gibt es elektronische Sicherheitseinrichtungen. Zu ihnen zählt das Abschalten der Anlage bei zu hohen Temperaturen oder Drücken. Die jeweiligen Grenztemperaturen bzw. Grenzdrücke können über eine Eingabemaske festgelegt werden.

Die eingesetzten Pumpen P1, P2, P3 haben alle interne Überlasteinrichtungen des Antriebes, welche den Motor sowie die Pumpenköpfe schützt. Der Polystat verfügt sowohl über eine elektrische Absicherung in Form einer Schmelzsicherung als auch einen Übertemperaturschutz und eine Füllstandsüberwachung des Temperierbades.

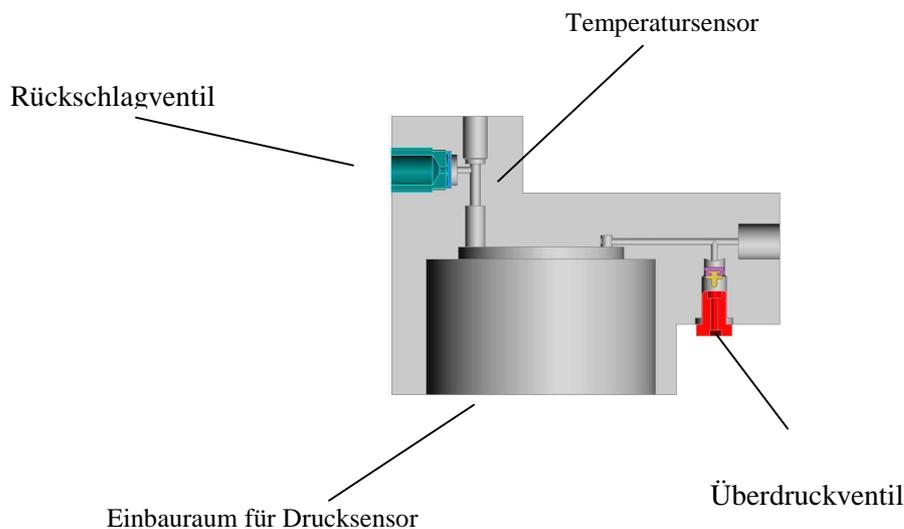


Abbildung 2.40: Sicherheitseinrichtungen im mikroglass-Sensorblock

2.2.3.6. Steuerung:

Die Steuerung setzt sich zusammen aus der Hardware, inklusive der Verdrahtung der verschiedenen Baugruppen, und der programmierten Software.

Bei der Hardware handelt es sich um ein Compact FieldPoint System der Firma National Instruments, dieses System ist durch seine austauschbaren Messdatenerfassungskarten ebenso flexibel wie der fluidische Aufbau und durch einen eigenen Controller auch ohne PC einsatzfähig. Alle verwendeten elektrischen Baugruppen des Compact FieldPoint zeichnen sich durch eine sehr hohe Zuverlässigkeit und Qualität aus.

Der Aufbau besteht aus folgenden Baugruppen:

1. Compact FieldPoint LabView Real-Time Controllers with Ethernet
2. Digital Output Modul mit 8 Kanälen
3. Analog Input Modul 16-Bit Auflösung mit 16 Kanäle
4. Analog Output Modul 12-Bit Auflösung 8 Kanäle
5. Temperaturmessmodul PT100 16-Bit Auflösung RTD 8 Kanäle
6. Backplane 4-Slot (zur Aufnahme aller Baugruppen)



Abbildung 2.41: Steuerung der mikroverfahrenstechnischen Anlage durch ein Compact FieldPoint System der Firma National Instruments

Das Steuerungsprogramm wurde mit der von National Instruments entwickelten Programmiersprache LabView 8.0 erstellt. Durch die grafische Programmiermöglichkeiten von LabView 8.0 gestaltet sich die Programmierung sehr komfortabel und flexibel. Die Schnittstelle zu dem bedienenden Personal ist ein Fließbild der Anlage, welches alle Messwerte darstellt und auch jede Sekunde aktualisiert. Die Eingabe erfolgt über die Maus bzw. Tastatur des PC's.

Neben den Messwerten werden die Zustände der Aktuatoren (Ventile), Pumpen und der Rohrleitungen aktiv visualisiert. Im Fall dieser Funktionsgruppen wird der aktuelle Zustand durch ein wechseln der Farbe von GRAU (nicht aktiv) zu GRÜN (aktiv) dargestellt.

Das Verfahrensfließbild teilt sich hierbei in 3 Hauptteile (s. Abb. 2.42):

- Oberer Teil: Bezeichnung, Datum, Startzeit, Modus und aktuelle Zeit
- Mittlerer Teil: Verfahrensfließbild mit Eingabe und Ausgabefelder, sowie aktiven Elementen
- Unterer Teil: Mit den Funktionsbuttons werden die verschiedenen Diagrammtypen angewählt.

Das Ausgabefeld Modus im oberen Teil blendet den Namen des aktuellen mittleren Teils ein. Alle Steuerbaren Elemente wie Ventile, Polystat und Pumpen werden durch einfaches Anklicken des jeweiligen Piktogramms gestartet oder gestoppt. Die Flussrate wird durch ein Eingabefeld oberhalb der Pumpe angewählt. Im Fall der Ventile findet ein Stellungswechsel statt. Die Messwerte für Temperatur und Druck werden in den dafür vorgesehenen Ausgabefeldern dargestellt. Am Polystaten wird der Sollwert sowie der Istwert der Temperatur im Polystaten angezeigt.

Zusätzliche Informationen wie eine "Error"- und "Shutdown"-Anzeige befindet sich im oberen Fließbildabschnitt in der Mitte.

Im unteren Feld können Diagramme zum zeitlichen Verlauf von Druck und Temperatur ausgewählt werden.

Eine weiter tabellarische Darstellung der Messwerte ist unter dem Button „Table“ zu finden. Auch das Abspeichern der Messdaten in einer Datei wird durch den Button "create" erzeugt und mit "save" abgespeichert.

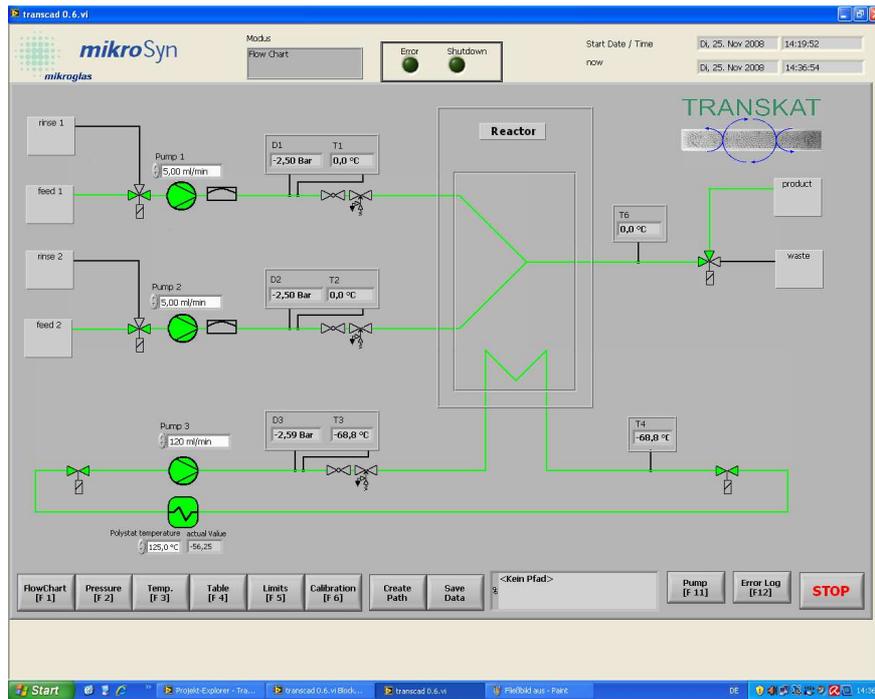


Abbildung 2.42: Verfahrensfließbild der Entwicklungsanlage

Im Kalibrierfenster (s. Abb. 2.43) besteht die Möglichkeit, alle Messwerte mit einem Kalibrierfaktor zu versehen. Damit ist es möglich, alle Temperatur und Druckmesswerte zu kalibrieren, um eventuell vorhandene Fertigungstoleranzen auszugleichen oder Übergangswiderstände in den Steckern und Anschlusskabel der Sensoren auszugleichen. Durch die Pumpenkalibrierung wird die tatsächlich ermittelte Förderrate der Pumpe zur Anzeige gebracht.

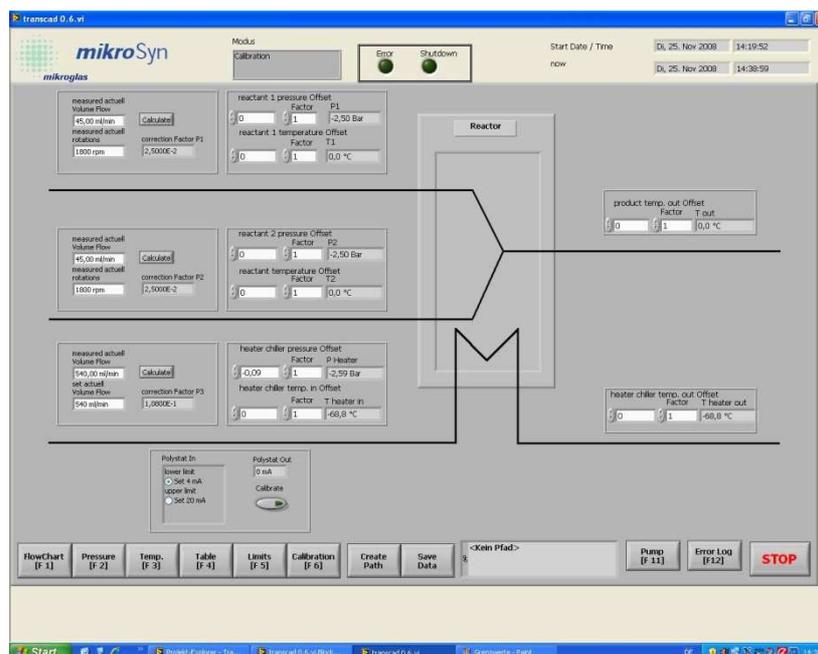


Abbildung 2.43: Kalibrierfenster der mikroverfahrenstechnischen Anlage

Aus Sicherheitsgründen können Grenzwerte für Temperatur und Druck eingegeben werden. Das Grenzwertfließbild (s. Abb. 2.44) ermöglicht, die Grenzwerte für Druck und Temperatur in einem Bereich von -20°C bis 120°C und 0 bis 10 bar zu wählen. Bei Überschreiten dieser Werte erfolgt ein "Shutdown" der Anlage; d.h. die Anlage wird kontrolliert heruntergefahren.

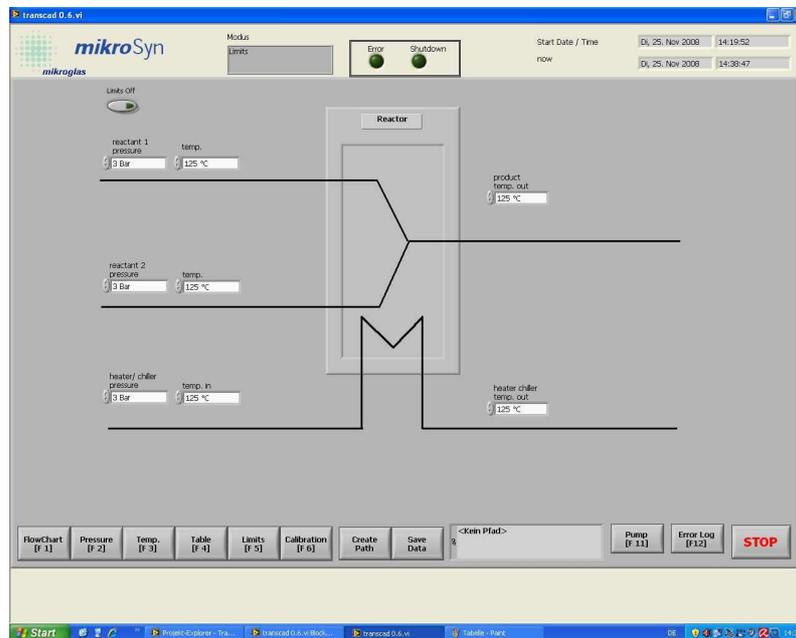


Abbildung 2.44: Eingabe-Bildschirm für die Einrichtung von Grenzwerten für Druck und Temperatur

Diese Anlage wurde der Universität Mainz für die ersten Versuche zur Phasentransferkatalyse überlassen. Sie ermöglicht das halb-automatisierte Testen verschiedener Reaktoren und Reaktionsbedingungen. Durch die modulare Bauweise ist es leicht möglich, weitere Komponenten anzuschließen und vergleichend zu testen.

Nach den Untersuchungen der nächsten Wochen soll die Anlage optimiert und für die noch anstehenden Aufgaben erweitert werden. Dies betrifft insbesondere den Ersatz von organischen Lösungsmitteln durch ionische Flüssigkeiten und die geplante Abtrennung der Produkte vom Lösungsmittel und dessen Rückführung.

2.2.4. Redesign der Mikroreaktionsanlage

2.2.4.1. Lösungsmittel-Abtrennung und Rückführung

Das Arbeitspaket 7 sieht den Einsatz von Alternativen Lösemitteln vor. Speziell in diesen Projekt sind ionische Flüssigkeiten als Alternative zu den üblichen Lösemitteln vorgesehen. Gerade der niedrige Dampfdruck prädestiniert diese Flüssigkeiten gerade dazu sie vom Produkt zu trennen und wieder zu verwerten. Auf diese Weise schont man die Ressourcen und die Wirtschaftlichkeit wird gesteigert.

Die Rückführung des Lösemittels, in unserem Fall Ionische-Flüssigkeit ist ein Trennmodul nach dem Reaktionsmodul einzusetzen. Dieses Trennmodul soll das Produkt von der ionischen-Flüssigkeit abtrennen um somit eine Wiederverwertung dieser zu ermöglichen. Das nachstehende Fließbild zeigt den möglichen Aufbau einer Flüssig-Flüssig-Reaktion mit nachgeschalteter Trennung in einem einstufigen Trennmodul. Die Ventile am Ausgang des Trennmoduls dienen der Einstellung des Trennspiegels bei durch Schwerkraft betriebenen Modulen.

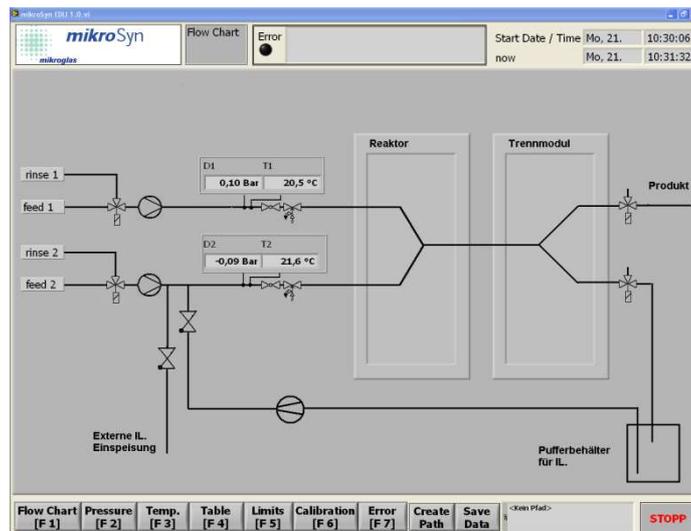


Abbildung 2.45: Fließbild der Transkat - Anlage mit Rückführungsweig

Damit die abgetrennte Phase wieder am Anfang der Reaktion eingesetzt werden kann, werden noch eine zusätzliche Pumpe sowie ein Pufferbehälter benötigt. Ein eventueller Verlust an Ionischer-Flüssigkeit wird mit einer externen Einspeisung ausgeglichen. Zur Kontrolle der Qualität der IL nach der Abtrennung vom Produkt wird ein Online-Viskositätssensor in die Rückführung eingesetzt. Dieser soll etwaige unerwünschte Nebenprodukte erkennen und der Steuerung melden. Da die Trennung im Mikromaßstab noch eine junge Disziplin ist, müssten in einer Testreihe mehrere unterschiedliche Module auf ihre Eignung in einem kontinuierlichen Produktionsablauf getestet werden.

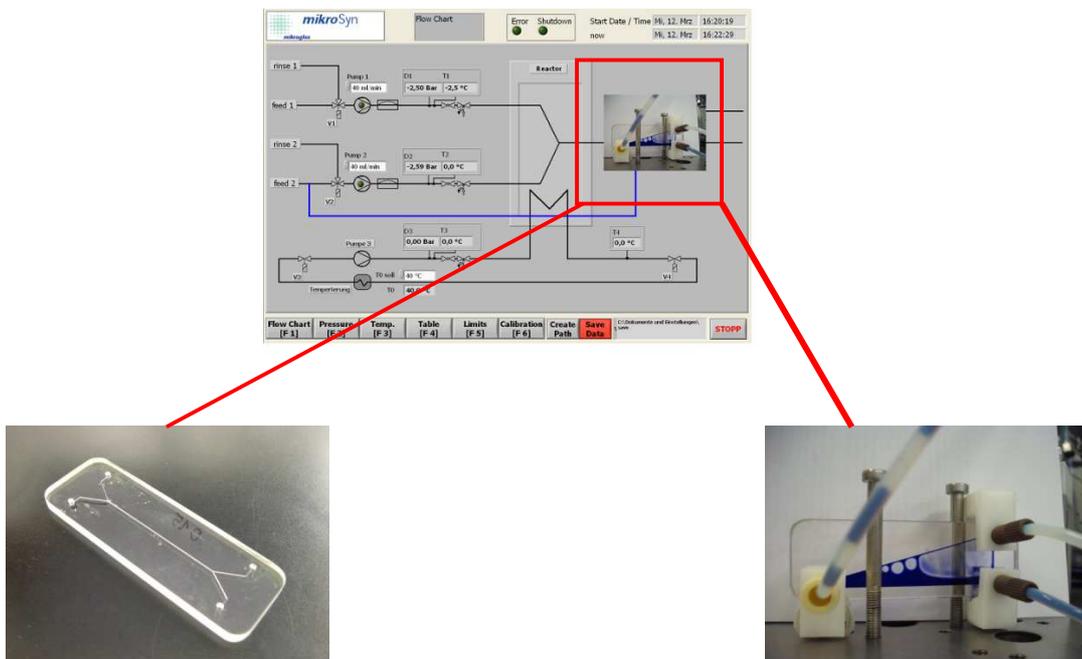


Abbildung 2.46: Variationsmöglichkeiten der Trennmodule in der Anlage
Es sind folgende Parameter interessant:

- Eignet sich das Trennmodul hinsichtlich des Volumenstroms den es Trennen kann ?

- Welche Trennmethode ist am besten geeignet hinsichtlich der physikalischen und chemischen Eigenschaften des zu trennenden Gemisches ?
- Muss das Trennmodul elektrisch gesteuert werden über Ventile ?

Neben den Hardwareerweiterungen sind auch Änderungen im Programmablauf vorgesehen. So soll der Viskositätssensor ein Warnmeldung im Fließbild generieren, wenn etwas anderes als die IL im Rückführungskreis ist. Auch eine optische Detektion der Phasengrenze wäre denkbar. Natürlich muss die zusätzliche Pumpe geregelt werden, damit immer gleiche Volumenstrom eingespeist wird. Eine Überwachung des Pufferbehälters ist auch vorgesehen und wird über eine Lichtschranke realisiert werden.

Als Ausblick in die Zukunft wäre eine mikrofluidische Struktur denkbar, die sowohl das Mischen als auch das Trennen im Mikromaßstab auf einem Chip vereinigt. Eine Verbindung über Schläuche mit entsprechendem Totvolumen wäre dann nicht mehr vorhanden. Die Zuverlässigkeit eines solchen Aufbaus wäre hoch, da keine externen Schlauchverbindungen vorhanden sind.

2.2.4.2. Änderungen der Anlage für den Einsatz von IL

Um die bestehende Anlage für den Einsatz von Ionischen-Flüssigkeiten vorzubereiten sind keine größeren Änderungen nötig. Um Fluide mit erhöhter Viskosität zu fördern, müssen die eingesetzten Kolbenpumpen von ISMATEC dementsprechend angepasst werden. Es muss das Zylinderfüllvolumen verkleinert werden sowie die Frequenz mit der sich der Zylinder dreht, um einen möglichst großen Füllungsgrad zu erreichen. Ein weiteres Mittel zur Förderung hochviskoser Fluide wäre das Erhöhen des Vordrucks der Pumpen auf der Saugseite, um die Füllung des Zylinders in vorgegebener Zeit zu erhöhen (Prinzip eines Turboladers bei Gasen).

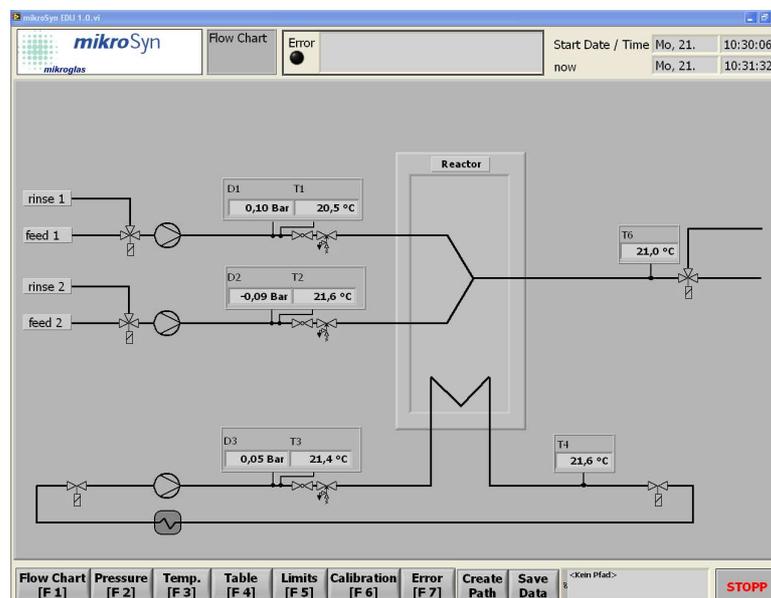


Abbildung 2.47: Fließbild der Transkat - Anlage ohne Rückführungsweig

Ein Wechsel der Pumpenart wäre die letzte Möglichkeit und sollte nur dann Verwendung finden wenn alle anderen Möglichkeiten ausgeschöpft sind.

Mögliche Pumpenvarianten wären

- Spritzenpumpen

- Zahnringpumpen

Alle anderen Komponenten sind für den Einsatz von Ionischen-Flüssigkeiten geeignet.

2.2.4.3. Einbindung eines Trennkreislaufs

Der erste Versuchsaufbau der ein Trennmodul enthielt ist in der Abbildung 2.48 zu sehen.

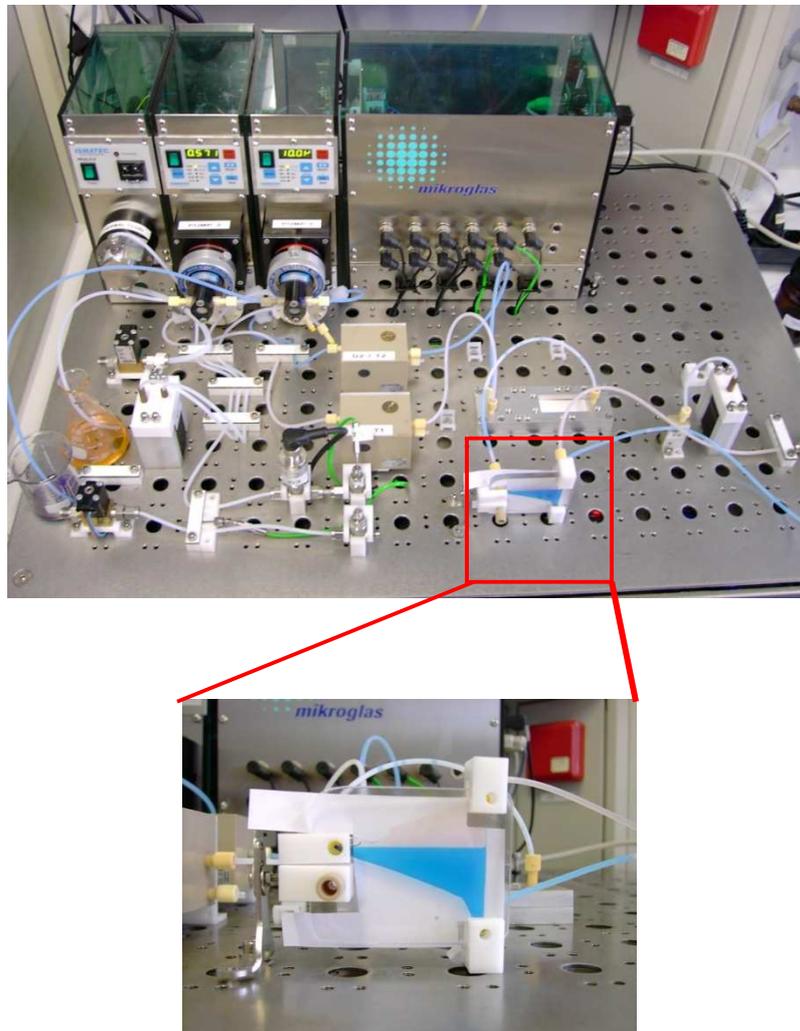


Abbildung 2.48: Foto der Transkat-Anlage mit einem Trennmodul

Es wurden zwei Fluidströme in einem Mischer vorgemischt und dann in das geometrisch optimierte Trennmodul eingeleitet. Es handelte sich um zwei nicht mischbare Flüssigkeiten. Zum einen Toluol und blau gefärbtes Wasser.

Es zeigt sich im Laufe des Versuchs, dass das Trennmodul keine stabile Grenzschicht ausbildet. Vielmehr beeinflussten die fluidischen Anschlüsse am Ausgang des Moduls die Stabilität der Grenzschicht. Ein Verändern der Schlauchführung hatte einen großen Einfluss auf die Lage der Grenzschicht.

Der nächste Schritt war nun eine stabile Grenzschicht in dem Trennmodul einzustellen. Hierfür wurde eine weitere Taumelkolbenpumpe in die Transkat-Anlage integriert. Diese Pumpe wurde so eingestellt das genau die gleiche Menge aus dem Trennmodul abgezogen wird wie von Edukt 1 zugegeben wurde. Der Trennspiegel blieb so konstant auf einer Höhe.

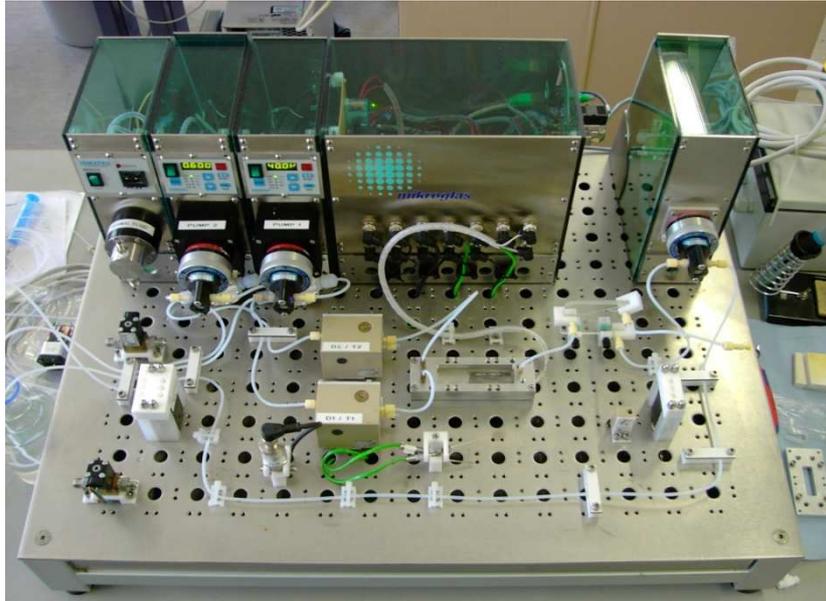


Abbildung 2.49: Foto der Transkat - Anlage mit Rückführungsweig

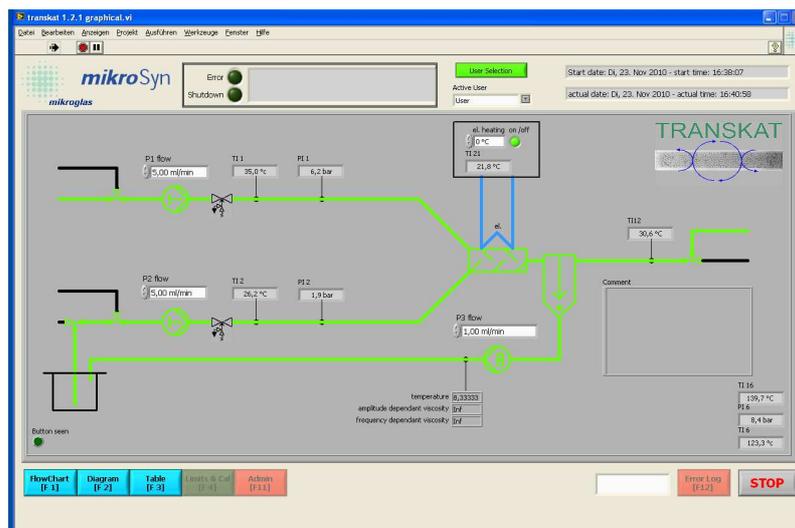


Abbildung 2.50: Fließbild der Transkat - Anlage mit Rückführungsweig

Um eine Online-Kontrolle über die Reinheit des Lösemittels zu bekommen, welches wieder zurückgeführt werden soll. Wurde von mikroglas ein Durchfluss-Viskosimeter vorgeschlagen. Diese Durchfluss-Viskosimeter arbeitet im kontinuierlichen Volumenstrom, ohne ihn zu beeinflussen. Der wichtigste Teil wird durch ein Edelstahlrohr gebildet, auf welchem sich zwei Spulen aus Kupferdraht befinden. Damit die Spulen unter Stromfluss eine Drehmoment entwickeln können, sind sie in einem Permanentmagnetfeld untergebracht. Diese Anordnung wird auch als Rohrschwinger bezeichnet.

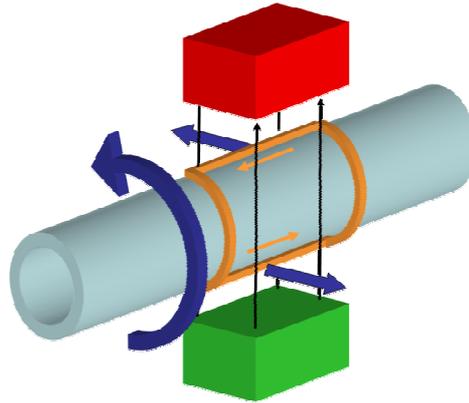


Abbildung 2.51: Schwingungsanregung eines Rohres

Das Drehmoment, welches durch die Lorenzkraft hervorgerufen wird, versetzt das Edelstahlrohr bzw. Glasrohr in Torsionsschwingungen. Durch diese Torsionsschwingungen wird die in dem Rohr enthaltene Flüssigkeit in eine Scherung gezwungen.

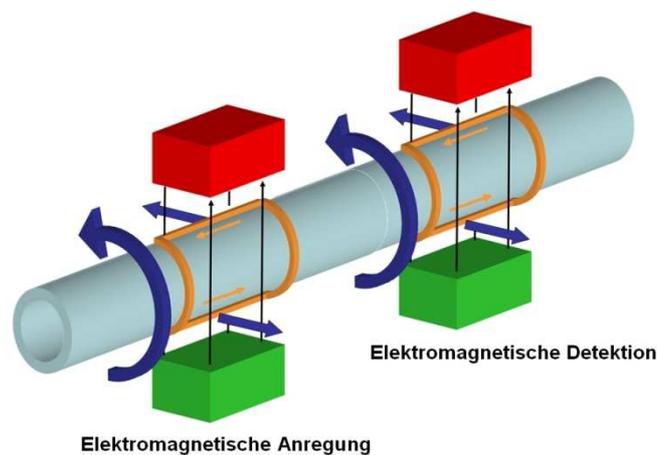


Abbildung 2.52: Anregungs- und Detektionsspulen

Die in dem Rohr befindlichen Flüssigkeiten dämpfen aktiv die Torsionsschwingungen, so dass mit steigender Viskosität die Dämpfung der Eigenfrequenz ein Maß für die Viskosität ist. Dieser Verlauf ist nicht linear wie Bild 2.53 zeigt.

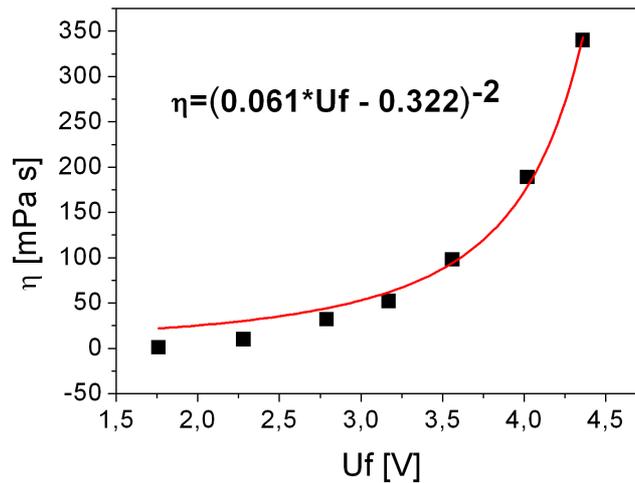


Abbildung 2.53: Viskosität in Abhängigkeit vom der Frequenz

Eine Auswertung der Resonanzfrequenzverschiebung ist ebenfalls möglich. Bei niedrigviskosen Medien würde man die Frequenzverschiebung als Messgröße bevorzugen. Die Änderungen sind hier größer als die beider Dämpfung.

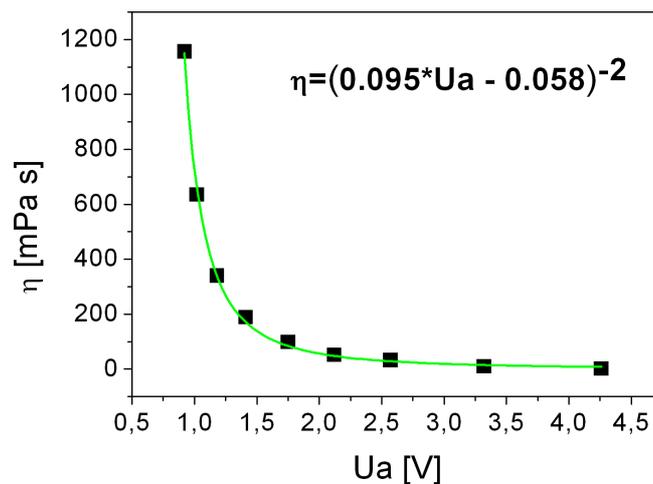


Abbildung 2.54: Viskosität in Abhängigkeit von der Dämpfung

Der mechanische Aufbau ist in Bild 2.55 dargestellt. Es handelt sich um ein massives Gehäuse aus Aluminium in das ein Edelstahlrohr beidseitig eingespannt ist. Die äußeren Abmessungen liegen bei 90 mm x 45 mm x 45 mm. Auf dem Edelstahlrohr befinden sich zur Schwingungsanregung und Detektion jeweils zwei Kupferdrahtspulen. Das ganze befindet sich zwischen den Polen eines Permanentmagneten. Das Edelstahlrohr hat eine Innendurchmesser von 1,6 mm. Durch die Verwendung von sehr dünnem Edelstahlrohr als Messkammer liegt das Messvolumen bei 75 µl. Der Viskositätsmessbereich liegt zwischen 1 und 1000 mPas. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten muss der Viskositätssensor bei einer definierten Temperatur betrieben werden, welche konstant gehalten werden muss.



Abbildung 2.55: Mechanischer Aufbau des Viskositätssensor

Der Prinzipielle Messaufbau ist in Bild 2.56 zu sehen.

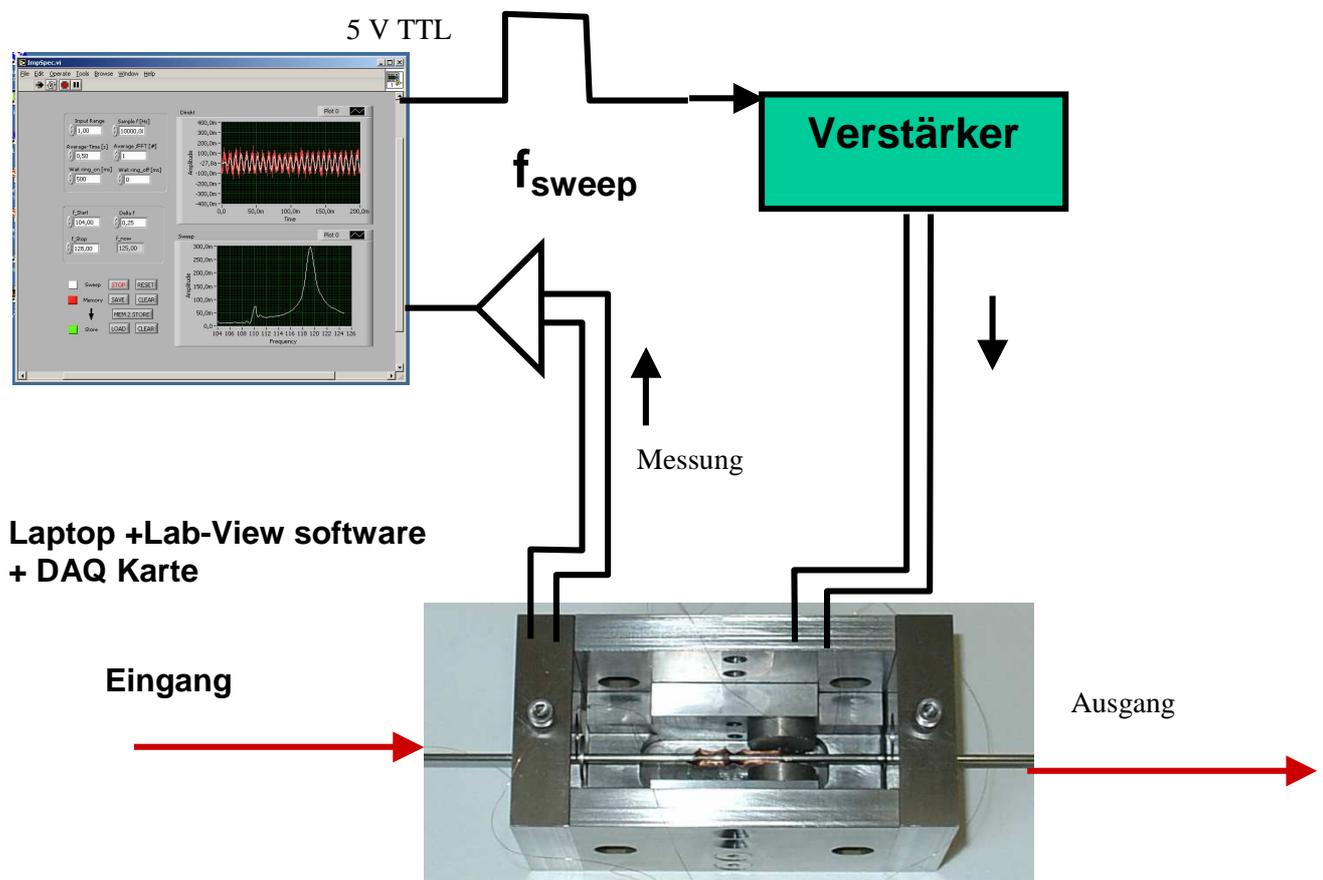


Abbildung 2.56: Messaufbau Viskositätssensor

Über ein 5 V TTL-Signal wird durch eine nachgeschalteten Verstärker die Erregerspule versorgt. Die zweite Spule dient dann zur Detektion der Dämpfung sowie der Frequenzverschiebung. Die letzte Ausbaustufe war eine Platine, welche alle hier gezeigten Funktionseinheiten vereinigt.

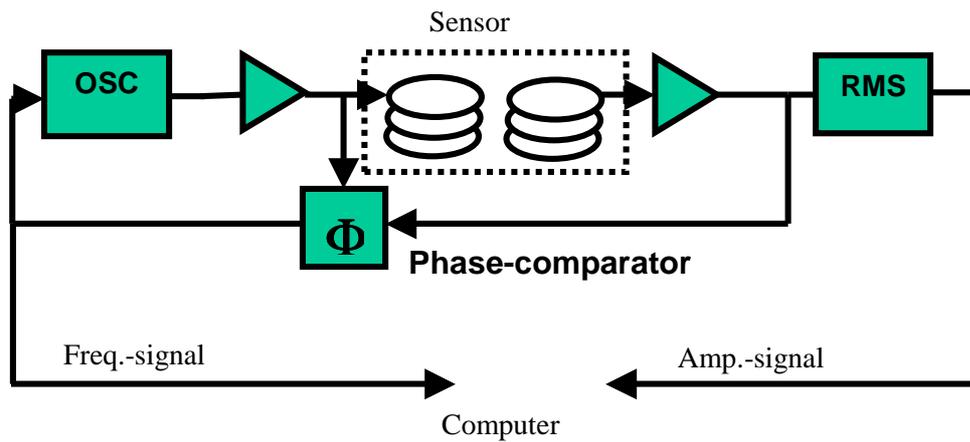


Abbildung 2.57: Blockschaltbild der Signalverarbeitung

Die fertig bestückte Platine ist im Bild 2.58 zu sehen. Sie wird auf das Gehäuse des Viskositätssensor aufgesteckt. Somit ist der Viskositätssensor eine kompakte Messeinheit. Einzig die Temperaturstabilisierung fehlt in dieser Aufbauweise.



Abbildung 2.58: Fertig bestückte und funktionsfähige Platine

2.3. Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes konnte eine mikroverfahrenstechnische Anlage entwickelt, gebaut und getestet werden, mit der eine Phasentransferkatalyse durchführbar ist. Der flexible modulare Aufbau der Anlage erlaubte eine Vielzahl von Tests und Änderungen zur Optimierung der Anlage. Dadurch konnte innerhalb der Projektlaufzeit die Reaktion effektiver gemacht werden:

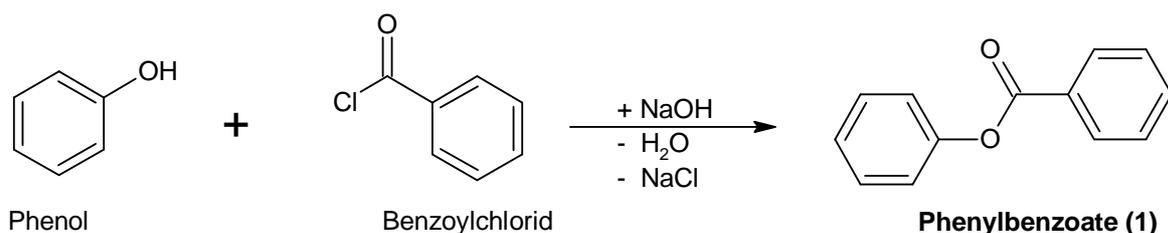
- Die üblichen Lösungsmittel wurden durch ionische Flüssigkeiten ersetzt, wodurch der negative Umwelteinfluss von VOCs minimiert werden konnte.
- Der Einsatz der ionischen Flüssigkeiten erlaubte den Verzicht auf konventionelle Katalysatoren, da die Reinheit des Produktes verbessert werden konnte.
- Durch die Entwicklung von Trennverfahren konnte die ionische Flüssigkeit wieder gewonnen und in den Kreislauf zurückgeführt werden. Dies minimiert Produktionskosten.

3. Synthese mit Hilfe von Phasentransferkatalyse (Uni Mainz)

3.1 Konventionelle Synthese

Die Untersuchung zur Phasentransferkatalyse (PTC) in mikrostrukturierten Reaktorsystemen wurde eine Referenzreaktion (Abbildung 3.1) gewählt, die in der Literatur bereits hinreichend untersucht [1,2] wurde, um so eine Vergleichbarkeit mit klassischen Verfahren gewährleisten zu können.

gewünschte Reaktion - Veresterung



Nebenreaktion - Hydrolyse

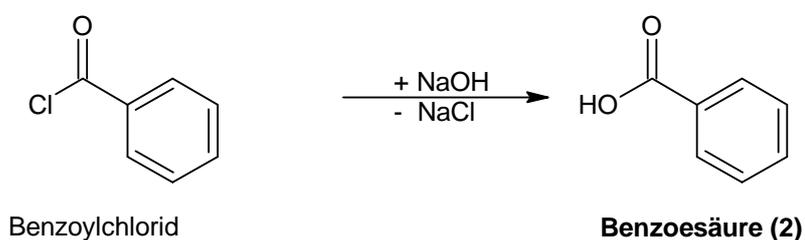


Abbildung 3.1: Referenzreaktion Veresterung von Phenol und Benzoylchlorid
Nebenreaktion die Hydrolyse von Benzoylchlorid zu Benzoessäure

3.1.1. Standardprozedur:

Im 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer mit halbkreisförmigen Blatt (Radius 2,5 cm) wurde eine Lösung aus 10 ml Wasser mit ca. 0,7 g (18 mmol) NaOH und 1,4 g (15 mmol) Phenol und gegebenenfalls 0,1 mmol PT-Katalysator vorgelegt. Hierzu wurde eine Lösung von 2,1 g Benzoylchlorid (15 mmol) und 0,21 g Biphenyl als interner Standard für die GC Analytik zugegeben. Die Mischung wurde bei 900 min⁻¹ gerührt. Es wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben genommen. Hierzu wurde der Rührer kurz ausgeschaltet, und auf eine Phasentrennung gewartet. Die Entnahmespritze wurde 3-mal mit der Lösung gespült bevor eine Entnahme (ca. 0,3 ml) erfolgte. Da die mehrfach Vermessung einiger Proben zeigten, dass es in einem Zeitraum von 4 h zu keiner nennenswerten (< 5%) Veränderung kam, wurden die Proben ohne weitere Aufarbeitung mittels GC-FID vermessen. In einigen Fällen wurde kein interner Standard zugegeben, so dass nur eine relative Auswertung möglich ist. Die Veresterung ohne Katalysator wurde zusätzlich mit FT-IR (alle übrigen nur mit GC-FID) vermessen. Der Anteil des Reaktionsprodukts in der organischen Phase wurde näherungsweise als Umsatz angenommen. Für Biphenyl ist von einer

vernachlässigbaren Löslichkeit in der wässrigen Phase auszugehen. Für Benzoesäure ist diese Näherung schwieriger. Da mit dem zur Verfügung FT-IR und GC-FID keine Analyse der wässrigen Phase möglich war, wurde hier analog verfahren. In einigen Fällen wurde nach Beendigung der Messreihe die wässrige Phase mit ca. 2 ml 1 M Salzsäure angesäuert und erneut kurz gerührt. In diesen Fällen konnte gegenüber der nicht angesäuerten Probe kein Zuwachs von Benzoesäure ermittelt werden.

3.1.2. Veresterung ohne Katalysator

Es wurden jeweils zwei Messungen bei niedriger (31,4 und 36 °C) und hoher (63 und 66 °C) Temperatur durchgeführt. Die schwierige Feineinstellung des eingesetzten Thermostats verhinderte das Arbeiten bei exakt gleichen Temperaturen, dennoch kann aus den erhaltenen Ergebnissen eine Reproduzierbarkeit abgeleitet werden.

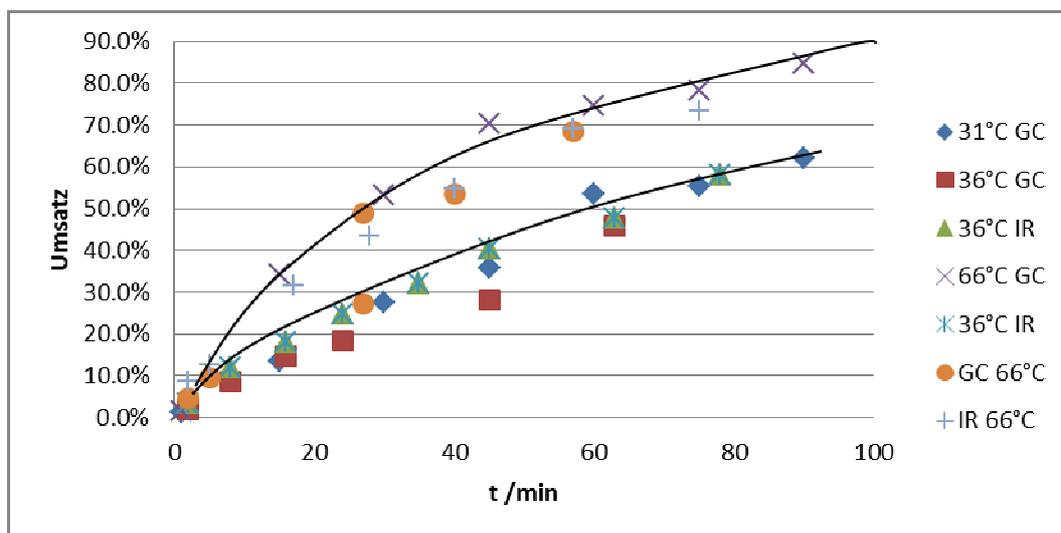


Abbildung 3.2: Umsatzverlauf der Veresterung ohne Katalysator

3.1.3. Veresterung mit Benzyltributylammoniumbromid [BnTBA] als Phasentransferkatalysator

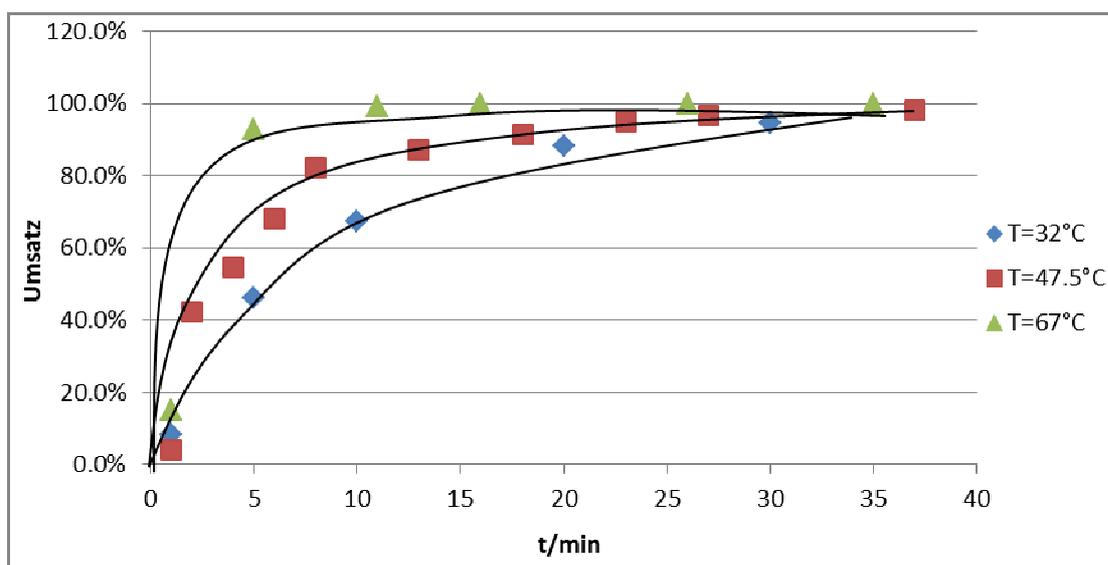


Abbildung 3.3: Veresterung in Gegenwart von [BnTBA]Br

3.1.4. PT-katalytische Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten

Bei 45 °C wurde die katalytische Aktivität von [EMIM]EtSO₄, [BMIM]Cl und [HMIM]Br untersucht.

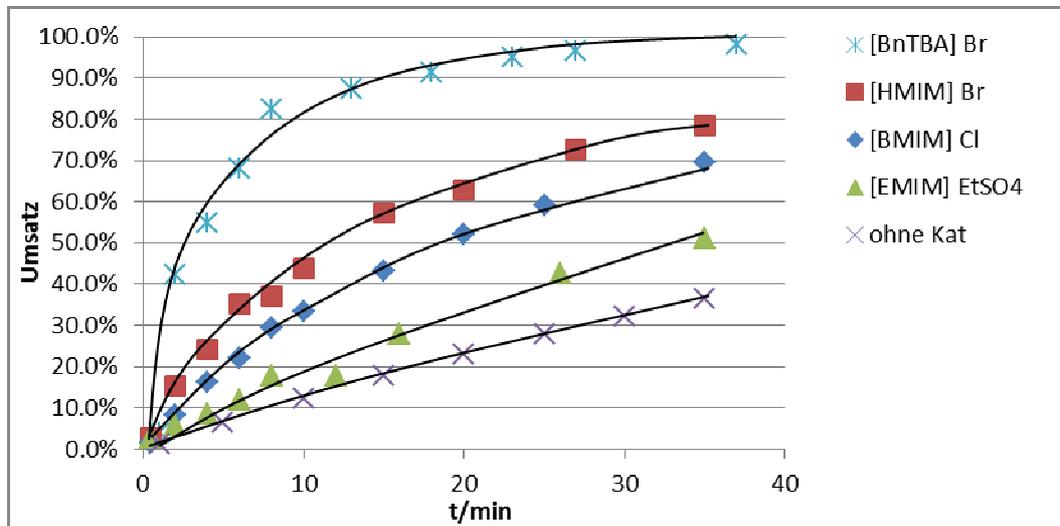


Abbildung 3.4: Vergleich der katalytischen Aktivität synthetisierter ILs

Der Abbildung 3.4 ist deutlich zu entnehmen, dass eine katalytische Aktivität vorliegt, die mit der Länge der Alkylkette des Kations ansteigt. Der skizzierte Kurvenverlauf der unkat. Veresterung bei 45 °C wurde mit den in Kapitel 2.4.5 bestimmten kinetischen Daten errechnet. Die katalytische Aktivität der ionischen Flüssigkeiten liegt deutlich unter der von [BnTBA]Br bei 47,5 °C. Der Temperaturunterschied von 2,5 °C kann für diese Aussage vernachlässigt werden. [EMIM]EtSO₄ zeigt im Vergleich zu dem berechneten Verlauf bei 45 °C nur eine sehr geringe katalytische Aktivität.

3.2. Synthese im Mikroreaktor

Vorangehend zur Synthese in der TRANSKAT-Anlage wurde die Flüssig-Flüssig Dispergierung im Interdigital-Mikromischer untersucht.

Die Tropfenbildung wurde anhand eines Interdigital-Mikromischer (Mikroglas, Abbildung 4.5) untersucht. Mit Hilfe dieses Glasmischer wurden Flüssigkeitslamellen bzw. Zylinder aus der dispersen Phase in einer kontinuierlichen Phase generiert. Das Modellsystem bestand aus Wasser / Dichlormethan mit Dichlormethan als dispergierte Phase. Zur besseren Unterscheidung der beiden Phasen, wurde die wässrige Phase mit handelsüblicher Tinte versetzt. Die Aufnahmen der Glasmischerkammer wurden mit einem Digitalmikroskop (DigiMicro 1.3) durchgeführt.

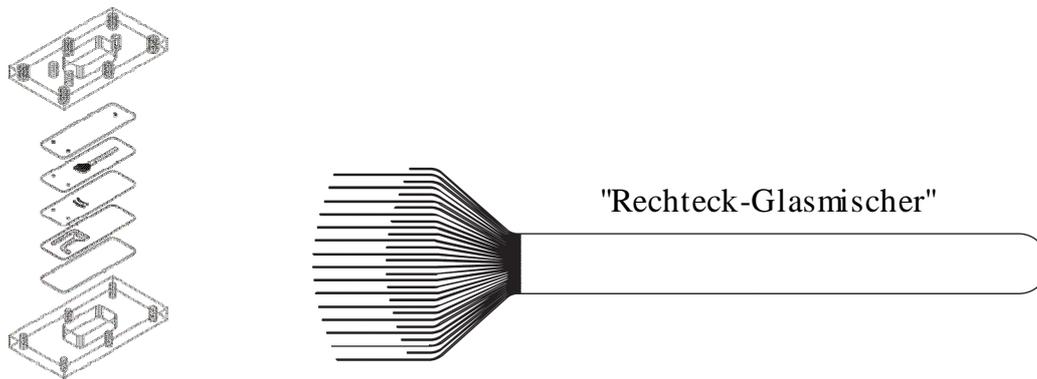
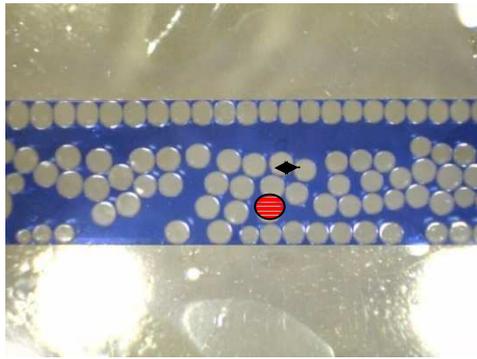


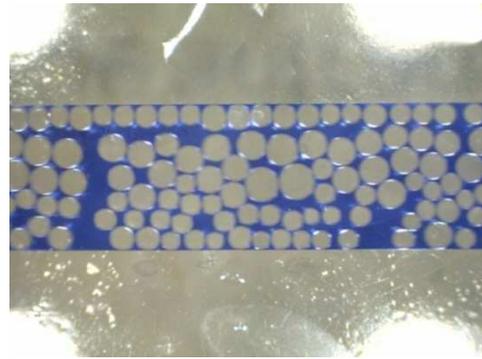
Abbildung 3.5: (Links) Explorationszeichnung des Interdigital-Mikromischer (Interdigital-Rechteckmischer)
(Rechts) Aufbau der Mischkammer

Der für die Untersuchungen eingesetzte Rechteckmischer weist eine Interdigitalstruktur, bestehend aus 30 Mikrokanälen auf, die jeweils $60\ \mu\text{m}$ breit und $150\ \mu\text{m}$ hoch sind. Getrennt sind die Kanäle jeweils durch $50\text{-}\mu\text{m}$ -Stege und münden gemeinsam in eine $3250\ \mu\text{m}$ breite und $150\ \mu\text{m}$ hohe Mischkammer.

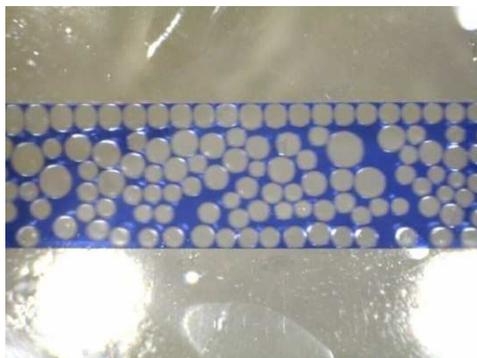
Zur Untersuchung der mittleren Tröpfchengröße wurden die Flussraten von Wasser und Dichlormethan sukzessive im gleichen Maße erhöht (Abbildung 3.6).



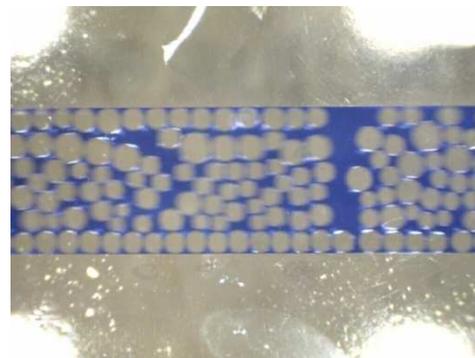
CH_2Cl_2 0,05 mL/min zu H_2O 0,05 mL/min



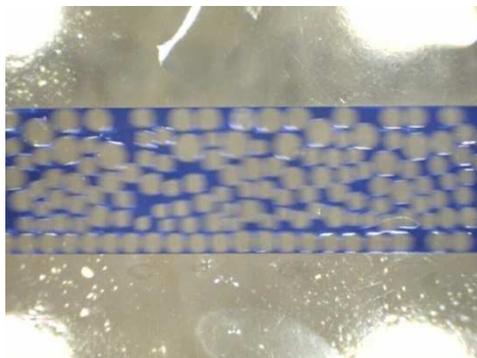
CH_2Cl_2 0,075 mL/min zu H_2O 0,075 mL/min



CH_2Cl_2 0,10 mL/min zu H_2O 0,10 mL/min



CH_2Cl_2 0,15 mL/min zu H_2O 0,15 mL/min



CH_2Cl_2 0,20 mL/min zu H_2O 0,20 mL/min



CH_2Cl_2 0,30 mL/min zu H_2O 0,30 mL/min

Abbildung 3.6: Wasser / Dichlormethan im Interdigital-Rechteckmischer bei unterschiedlichen Flussraten

Aus Abbildung 3.7 ist zu erkennen, dass die mittlere Größe der Dichlormethan-Tröpfchen nahezu identisch bleibt, wenn die Flussraten der beiden Phasen Dichlormethan und Wasser im gleichen Maße gesteigert werden. Die durchschnittliche, über alle 6 Flussraten gemittelte Größe der Dichlormethan-Tröpfchen beläuft sich auf $0,25 \mu\text{m}^2$.

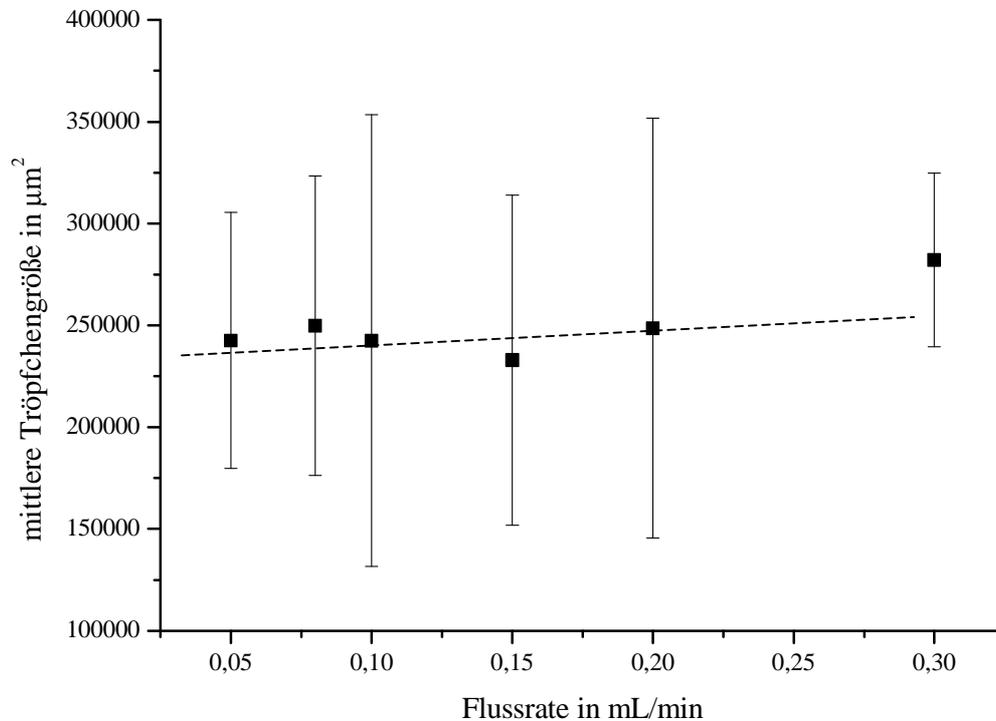


Abbildung 3.7: Graphische Darstellung der mittleren Tröpfchengröße von CH_2Cl_2 in H_2O

Ferner ist festzuhalten, dass die jeweiligen Standardabweichungen der Dichlormethan-Tröpfchengröße bei unterschiedlichen Flussraten tendenziell steigen (unter Vernachlässigung der letzten, höchsten Flussrate). Die Begründung liegt darin, dass sich mit steigender Flussrate der Energieeintrag erhöht und das System somit chaotischer wird. Folglich kommt es dadurch zu höheren statistischen Schwankungen der Dichlormethan-Tröpfchengröße.

Flussraten CH_2Cl_2 zu H_2O in mL/min	CH_2Cl_2 Tröpfchengröße / μm^2	Standardabweichung CH_2Cl_2 Tröpfchengröße / μm^2
0,05 zu 0,05	242630	62868
0,075 zu 0,075	249759	73574
0,10 zu 0,10	242468	110929
0,15 zu 0,15	232892	81055
0,20 zu 0,20	248581	103173
0,30 zu 0,30	282143	42716

Angaben zur mittleren Tröpfchengröße von CH_2Cl_2 in H_2O

Zur Abschätzung der für die PT-Katalyse relevanten Grenzfläche wurde ein einfaches Modell verwendet, welches von einer idealen, halbkugelförmigen Oberfläche der Dichlormethan-Tropfen ausgeht.

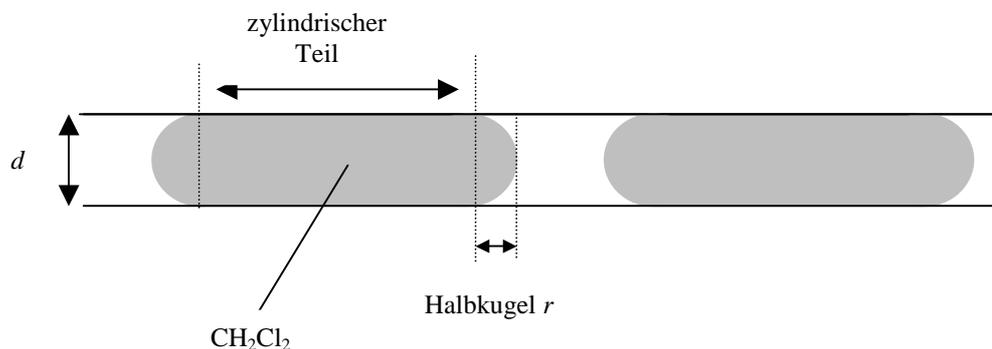


Abbildung 3.8: Model zur Tropfenform im Interdigitalrechteckmischer mit $d = 2 r$

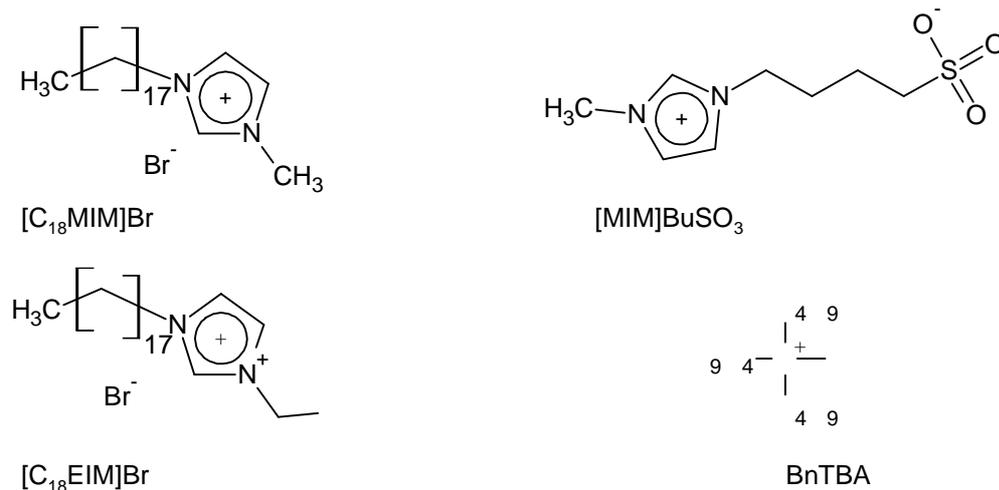
Aus der bekannten Höhe d des Mikromischers kann nun die mittlere Oberfläche der Dichlormethan-Tröpfchen berechnet werden, welche bei $0,133 \text{ mm}^2$ lag

3.2.1 Synthese mit Ionischen Flüssigkeiten

Aufgrund ihres zu etablieren PT-Katalysatoren wie etwa BnTBA analogen Aufbaus boten sich ionische Flüssigkeiten (ILs) für die Verwendung in der PT-Katalyse an.

Besonders katalytische Eigenschaften zeigten sich bei den IL's $[\text{C}_{18}\text{MIM}]\text{Br}$ und $[\text{MIM}]\text{BuSO}_3$, welche im Bereich von gängigen PT-Katalysatoren wie BnTBA lagen. Beim Einsatz von IL's als PT-Kat. zeigte sich, dass es vorteilhaft ist wenn eines der beiden N-Atome sterisch leicht zugänglich ist. So weist $[\text{C}_{18}\text{EIM}]\text{Br}$ eine unverhältnismäßig geringere katalytische Aktivität als $[\text{C}_{18}\text{MIM}]\text{Br}$ auf.

Die Reaktionen wurden an der TRANSKAT Anlage unter Verwendung des Interdigitalrechteck-Mischers durchgeführt. (Flussrate $0,03 \text{ mmol/min}$; Verweilzeit $0,8 \text{ s}$)



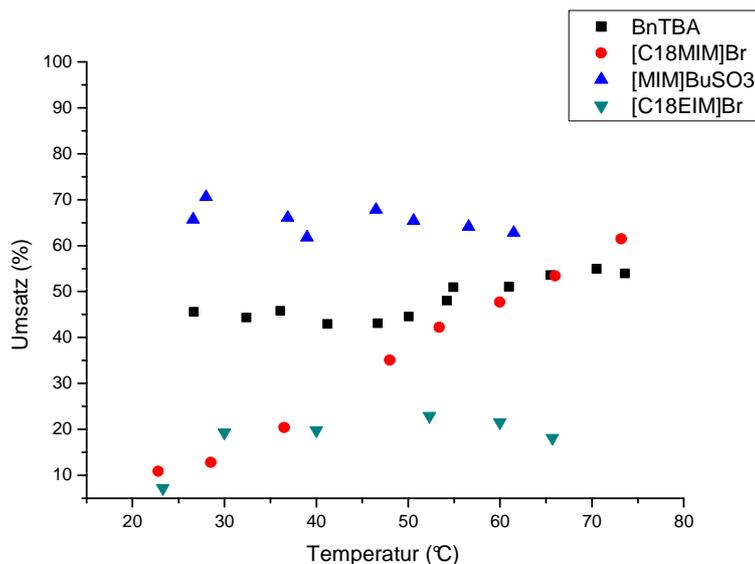


Abb. 3.9: Vergleich verschiedener IL's als PT-Katalysator

Die katalytischen Eigenschaften des Zwitterions $[\text{MIM}]\text{BuSO}_3$ wurden bereits in der Literatur beschrieben [3], so dass deren Einsatz als PT-Katalysator naheliegend war.

Die Untersuchungen wurden am Interdigital-Rechteckmischer unter den angegebenen Standardbedingungen durchgeführt, mit der Variation, dass die Flussraten bei der jeweiligen Reaktionstemperatur sukzessive erhöht wurden. Die gewählten Flussraten lagen somit für toluolische Phase zu wässriger Phase bei:

- 1.) Toluol/H₂O (0,9 mL/min / 0,3 mL/min) ; Verweilzeit 0,83 s
- 2.) Toluol/H₂O (1,2 mL/min / 0,4 mL/min) ; Verweilzeit 0,62 s
- 3.) Toluol/H₂O (1,5 mL/min / 0,5 mL/min) ; Verweilzeit 0,50 s
- 4.) Toluol/H₂O (1,8 mL/min / 0,6 mL/min) ; Verweilzeit 0,42 s
- 5.) Toluol/H₂O (2,1 mL/min / 0,7 mL/min) ; Verweilzeit 0,36 s

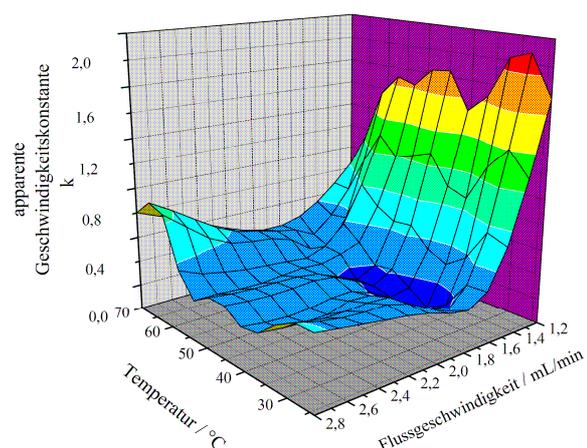
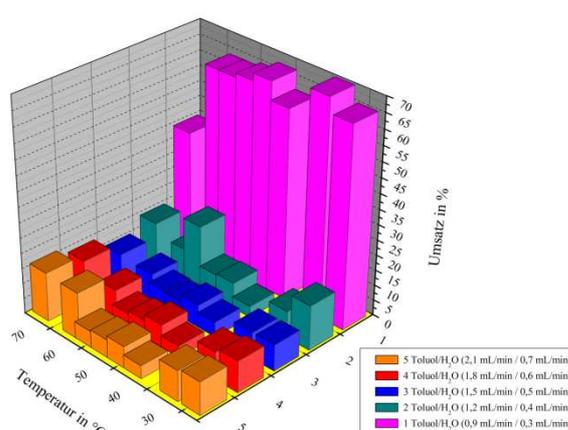


Abbildung 3.10 (Rechts) Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung im Interdigital Rechteckmischer unter Zusatz des PTC $[\text{MIM}]\text{BuSO}_3$ bei unterschiedlichen Flussraten

(Links) Veresterung im Interdigital-Rechteckmischer unter Zusatz des PTC $[\text{MIM}]\text{BuSO}_3$ bei unterschiedlichen Flussraten

Betrachtet man nun die apparenten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur und der Flussgeschwindigkeit, so wird aus dem Konturdiagramm (Abbildung 3.10) deutlich, dass die apparenten Geschwindigkeitskonstanten zunächst mit steigender Flussgeschwindigkeit (und somit fallender Verweilzeit) niedriger werden, im Bereich der höheren Flussraten wieder ansteigen. Die Begründung für diesen Sachverhalt ist wahrscheinlich das Zustandekommen von Turbulenzen und dementsprechend Rückvermischung bei bestimmten Flussraten.

3.2.2. Phasentransferkatalyse mit alternativen Lösungsmitteln

Im nächsten Schritt wurde die wässrige Phase direkt durch verschiedene toluolunlösliche IL's (Abbildung 3.11) ersetzt. Diese dienten sowohl als eigenständige Phase, als auch als Katalysator. Als Mischer wurde dabei ein Raupenmischer mit Heringbonestruktur verwendet (mikroglas).

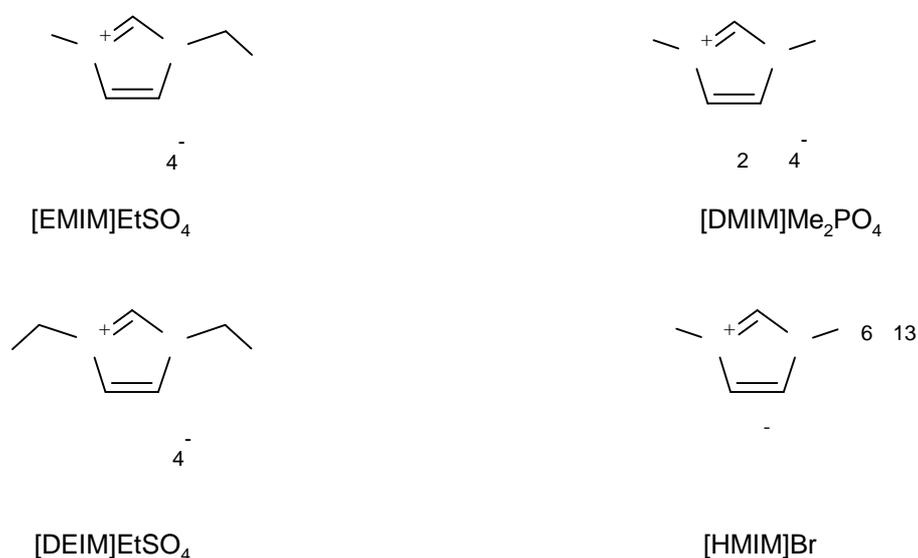


Abbildung 3.11: In der PT-Katalyse als eigenständige Phase eingesetzte IL's

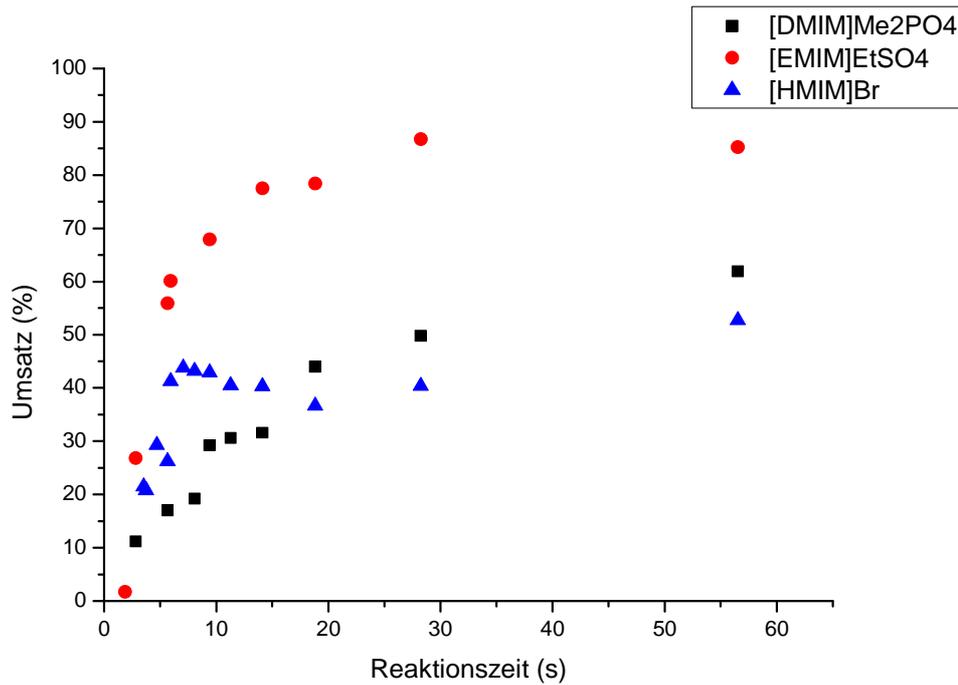


Abbildung 3.12: PT-Katalyse in ionischen Flüssigkeiten bei RT (27°C)

Hinsichtlich der Hervorragenden Eigenschaften von [EMIM]EtSO₄ wurde dieses weiter untersucht als eigenständige Phase zur PTK.

3.2.3. Allgemeines zu den weiterführenden Reaktionsbedingungen der Modellreaktion

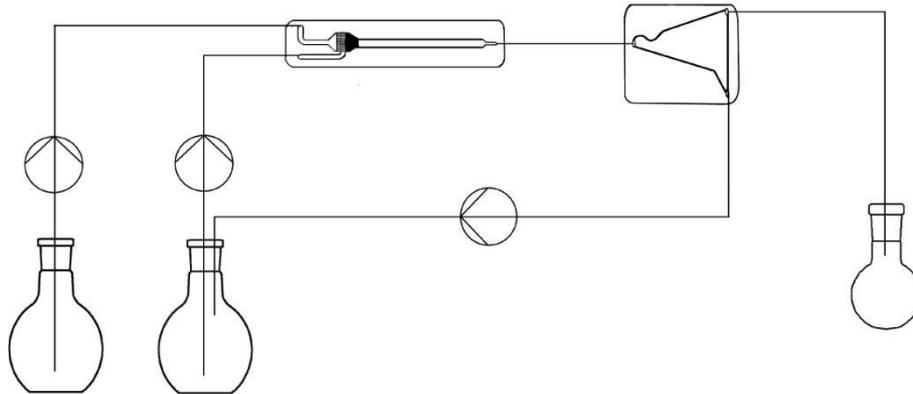


Abbildung 3.13. Schema der Transkatanlage

Toluol Phase: 0,1 mol/l Benzoylchlorid
Flussrate 0,3 ml/min (0,03 mmol/min)

[EMIM]EtSO₄-Phase: 0,3 mol/l Phenol
0,35 ml/l NaOH
8 Vol-% Wasser
Flussrate 0,1 ml/min (0,03 mmol Phenol/min)

Da sich Salze in [EMIM]EtSO₄ nicht lösen, muss Natriumhydroxid in Wasser vorgelöst werden. Aber auch die Löslichkeit von Natriumhydroxid-Lösung in der ionischen Flüssigkeit ist schlecht und stets fällt ein weißer Feststoff aus. Daher wurden je 4 Vol-% Wasser zur ionischen Flüssigkeit gegeben und diese so vorher verdünnt. Mit den restlichen 4 Vol-% Wasser wurde die Natriumhydroxid-Lösung angesetzt. Vor dem Eintragen der NaOH-Lösung wurde die ionische Flüssigkeit mit einem Heißluftfön erhitzt. Unter ständigem Rühren und Erhitzen wurde die Natriumhydroxid-Lösung langsam eingetropft. Um den ausgefallenen Feststoff wieder in Lösung zu bringen, wurde die Mischung für ca. zwei Stunden weitergerührt und in regelmäßigen Abständen erhitzt bis eine klare Lösung erhalten wurde.

3.3. Charakterisierung des großen Rechteck-Interdigitalmischers

Zur Untersuchung des neuen Mischers und für alle Trennversuche wurde die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ mit handelsüblicher Tinte der Farbe Königsblau eingefärbt. Anschließend wurde das in der Tinte enthaltene Wasser am Rotationsverdampfer abdestilliert, da gelöstes Wasser die Viskosität und Oberflächenspannung von [EMIM]EtSO₄ stark beeinflusst.

Die Interdigitalstruktur des großen Interdigitalmischers setzt sich aus 30 Mikrokanälen zusammen, welche jeweils 70 µm breit und 200 µm hoch sind. Durch 85 µm breite Stege werden die Kanäle voneinander getrennt. Sie münden in eine Mischkammer, die 200 µm hoch, 75,00 mm lang und 4,55 mm breit. Daher beträgt das Volumen der Mischkammer 63,7 µl.

Die Untersuchungen des Fließverhaltens im großen Rechteck-Interdigitalmischer in Abhängigkeit der Flussraten erfolgten mittels Spritzenpumpen, welche vom IMM gebaut wurden und mit der Transkat-Anlage.

Aufgrund der größeren Viskosität und Oberflächenspannung neigte die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ dazu, das Toluol zurück in Kanäle zu drücken und diese für Toluol zu sperren (Vgl. Abbildung 3.14). Dies war auch anhand des Drucksensors ersichtlich, da bei gleichen Flussraten der Druck am Drucksensor von Toluol auf ca. 0,7 bar anstieg. Besonders auffällig war dies bei kleinen Flüssen. Mit zunehmender Flussrate war der Gegendruck aufgrund der erhöhten Pumpleistung groß genug, um die Toluol-Kanäle frei zu spülen.

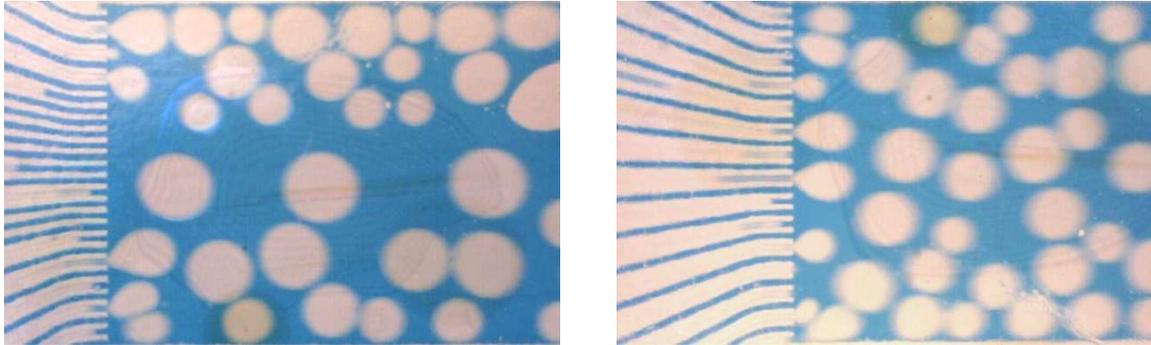


Abbildung 3.14: Fließverhalten ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ und Toluol (1:1); je 0,05 ml/min (rechts); je 0,1 ml/min (links)

Um dieses Phänomen zu unterdrücken musste der Rechteck Interdigitalmischer mindestens mit einem Flussverhältnis von ionischer Flüssigkeit zu Toluol 1:3 betrieben werden.

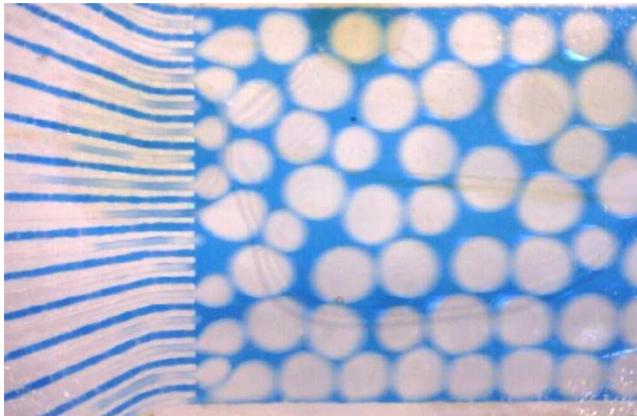


Abbildung 3.15: Fließverhalten bei 0,05 ml /min [EMIM]EtSO₄ 0,15 ml/min Toluol

Wurde Toluol in großem Überschuss gepumpt, zog dieses die stark viskose ionische Flüssigkeit mit sich. Die ionische Flüssigkeit bildete Stränge aus, an deren Anfang sich Pfropfen bildeten.

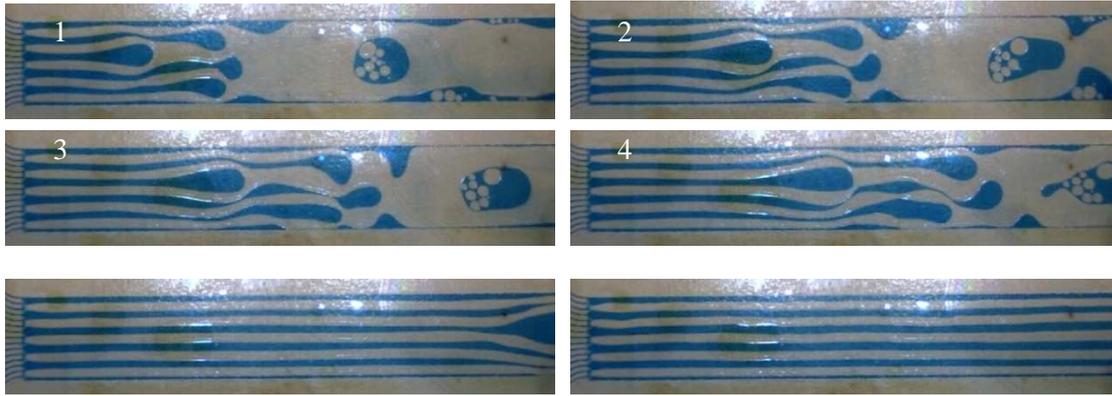


Abbildung 3.16: Lamellenbildung bei 90-fachem Toluol-Überschuss (0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ 1,80 ml/min Toluol)

Durch Verunreinigungen, welche sich auf der Oberfläche des Kanals absetzten, wurde das Fließverhalten in der Mischkammer erheblich beeinträchtigt (siehe Abbildung 3.16).

Die Reinigung des Mischers war in diesen Fällen lediglich durch abwechselndes Spülen mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure möglich. Eine Reinigung mit organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Ethanol, Toluol oder Petrolether war nicht erfolgreich. Ebenso konnten die Verunreinigungen nicht mit konzentrierter Natriumhydroxid-Lösung entfernt werden.

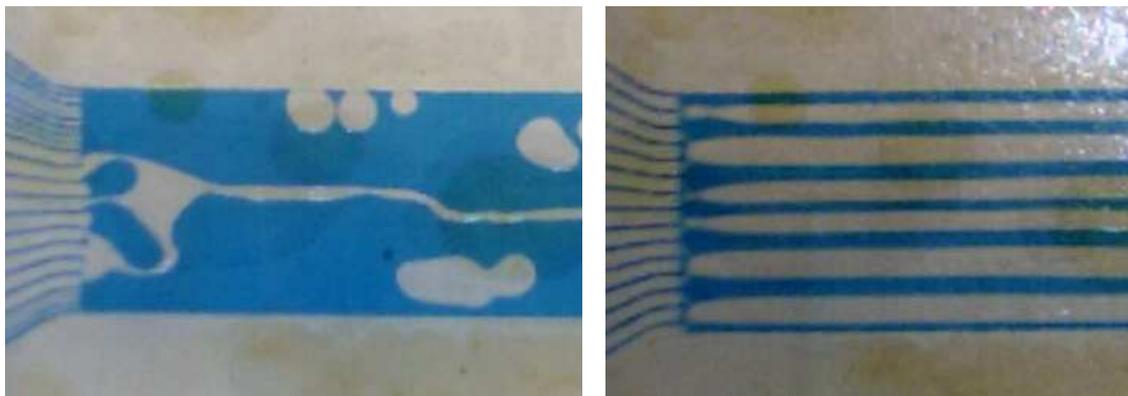


Abbildung 3.17: Fließverhalten bei 0,02ml /min [EMIM]ETSO₄ 1,80 ml/min Toluol – Mischer verunreinigt (links); Mischer nach Reinigung mit konz. H₂SO₄ und konz. HCl (rechts)

Anhand der Untersuchung der Lamellenausbildung war die Pulsation der Taumelkolbenpumpen in der Transkat-Anlage ersichtlich. Wurden die Spritzenpumpen vom IMM betrieben, bildeten sich geradlinige Lamellen aus, welche nicht abrissen. Bei der Verwendung der Transkat-Anlage versetzte die Pulsation die einzelnen Lamellen in Schwingungen, so dass wellenförmige Lamellen entstanden. Diese waren jedoch nicht stabil und rissen in der Mitte der Mischkammer ab. Wohingegen die geradlinigen Lamellen bei der Verwendung der Spritzenpumpen bis ans Ende der Mischkammer stabil waren. Dies zeigt deutlich, dass die eingebauten Pulsationsdämpfer nicht geeignet sind, um die Pulsation der Pumpen auszugleichen.



Abbildung 3.18: [EMIM]EtSO₄ : 0,02 ml/min und Toluol: 1,8 ml/min

Mit den Spritzenpumpen konnte sogar soweit gegangen werden, dass der Mischer hochkant gestellt werden konnte und die Lamellen trotz Schwerkraft stabil waren und nicht zusammenbrachen.

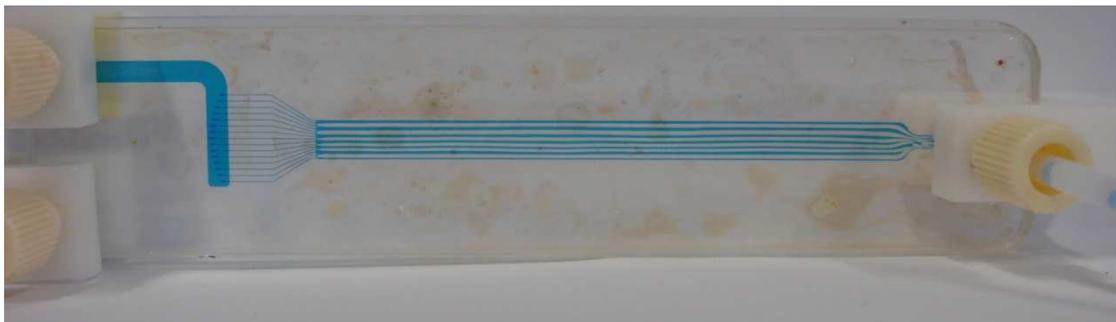


Abbildung 3.19: Spritzenpumpen – Mischer hochkant [EMIM]EtSO₄ : 0,02 ml/min; Toluol: 1,8 ml/min

Wie bereits erwähnt wurde, drückte sich die ionische Flüssigkeit in die Toluolkanäle wenn die ionische Flüssigkeit im Überschuss gepumpt wurde und der Druck im Zulaufkanal stieg an. Wurden die Pumpen abgeschaltet, kam es in der Mischkammer aufgrund des herrschenden Überdrucks zur Ausbildung einer Tropfenstraße, deren Tropfen alle die gleiche Größe aufwiesen. Dass nur ein Toluolkanal dieses Phänomen zeigte, lag daran, dass die ionische Flüssigkeit aufgrund ihrer Viskosität und Oberflächenspannung einen Gegendruck auf die Kanalöffnungen ausübte und sich der Überdruck nur über einen Kanal abbaute.

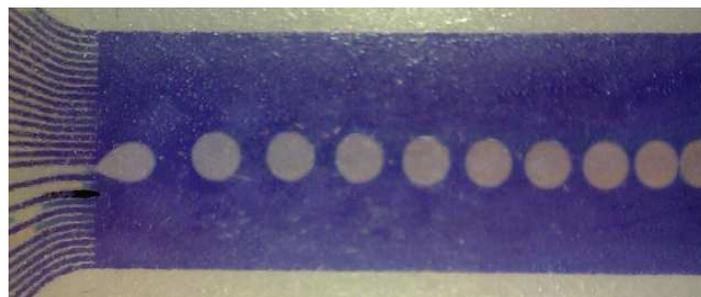


Abbildung 3.20: Ausbildung einer Tropfenstraße nach Ausschalten der Pumpe

Auf dieser Basis wird von der mikroglass chemtech GmbH ein Mischer entwickelt, der es ermöglichen soll, in einem kontinuierlichen Hauptfluss einzelne Tropfenstraßen zu erzeugen. Dazu werden bei der bekannten Interdigital Struktur von einem der zwei Eduktteilströmen nur drei Kanäle in die Mischkammer geführt, so dass drei Tropfenstraßen entstehen sollten. Intern wird aus diesem Eduktteilstrom eine Rückführung integriert, um einen Überdruck in dem Mischer vorzubeugen. Der überschüssige Volumenstrom wird zurück in die Vorlage gefördert.

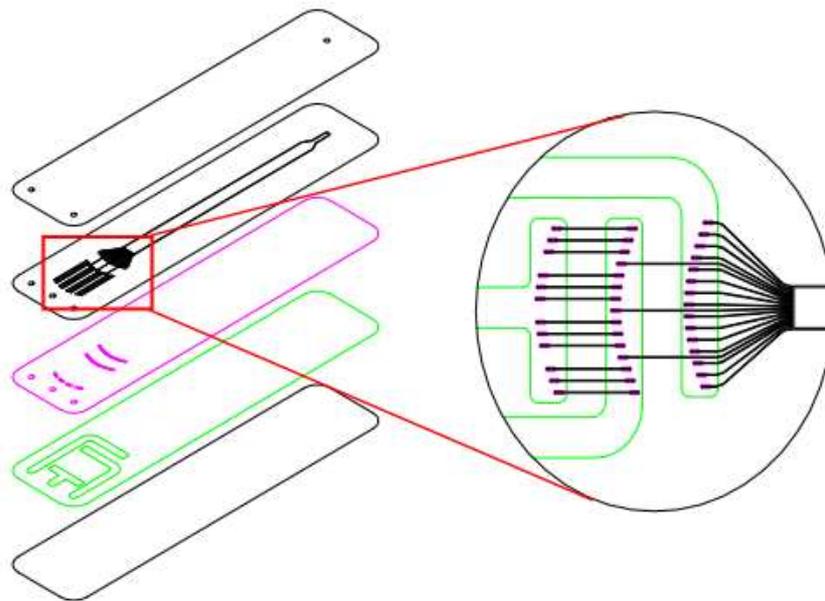


Abbildung 3.21: Entwurf des drei-Kanal-Rechteck-Interdigitalmischers

Die Fertigung dieses Mischers ist noch nicht abgeschlossen und daher konnte nicht mit ihm gearbeitet werden.

3.3.1. Bestimmung der Phasengrenzfläche

Bei der Phasentransferkatalyse ist ein zentraler Punkt die Phasengrenzfläche. Der Mischkanal, des bisherigen Modells des Interdigitalmischers, wies eine Länge von 27,4 mm und Breite von 3,25 mm auf. Um eine größere Phasengrenzfläche zu erhalten, wurde ein Mischer entwickelt, der einen längeren und breiteren Kanal (75,0 mm x 4,55 mm) besitzt. Das Ende der Mischkammer wurde verjüngt, um eine Koaleszenz der Phasen sicher zu stellen.

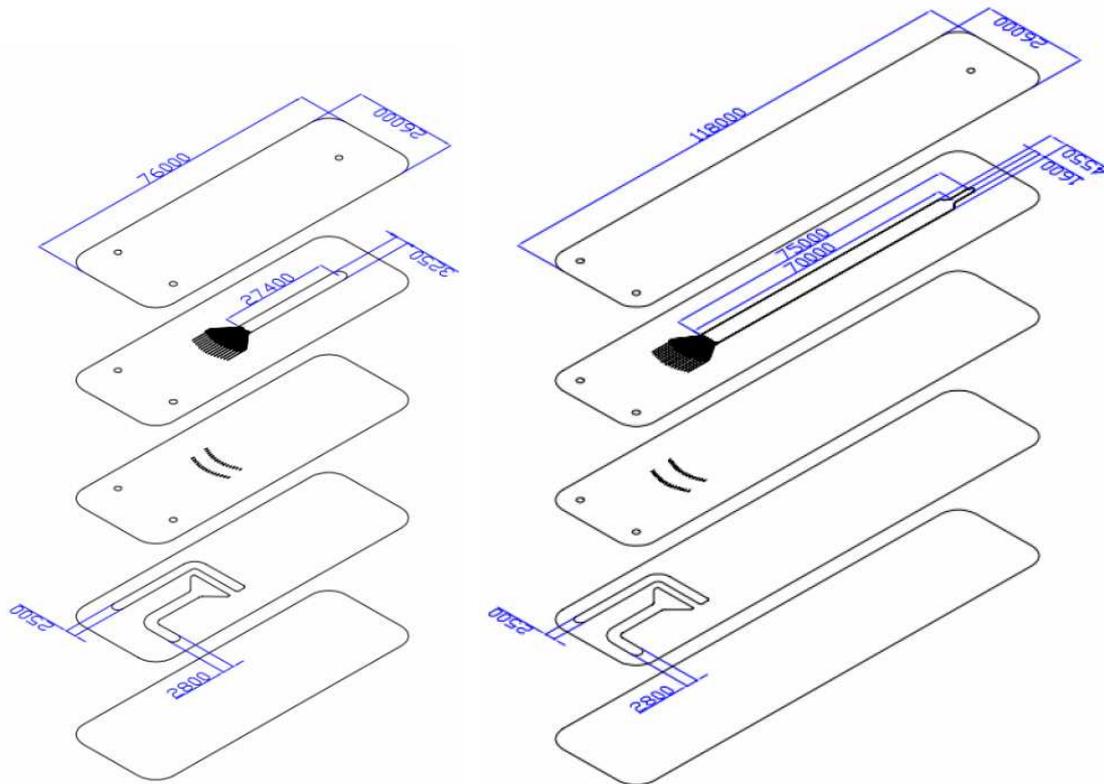


Abbildung 3.22: Maßzeichnungen des kleinen und großen Rechteck-Interdigitalmischers (Maßeinheit: μm)

Die Untersuchung erfolgte mittels Spritzenpumpe, welche vom IMM gebaut wurden. Diese können mit kleineren Flussraten als die Transkat-Anlage betrieben werden. Aufgrund der Limitierung des Mikroskops war ein ausreichend langsamer Fluss nötig, um hinreichend scharfe Aufnahmen zu erhalten.

Zur Bestimmung der Phasengrenzfläche in dem neuen Mischer wurde der Mischer in 5 mm große Bereiche eingeteilt. Mit dem Mikroskop wurden die jeweiligen Bereiche bei jeweiligen Fließgeschwindigkeiten abfotografiert.

Zum Auslauf hingehend trat im Mischkanal bereits Koaleszenz der Phasen auf, daher ist es nicht möglich ein allgemeines Modell für die Oberfläche der Toluolblasen aufzustellen. Zur Berechnung der Phasengrenzfläche wurde zunächst der Umfang U der Toluolblasen mit Hilfe des Programms Image J 1.44i gemessen.

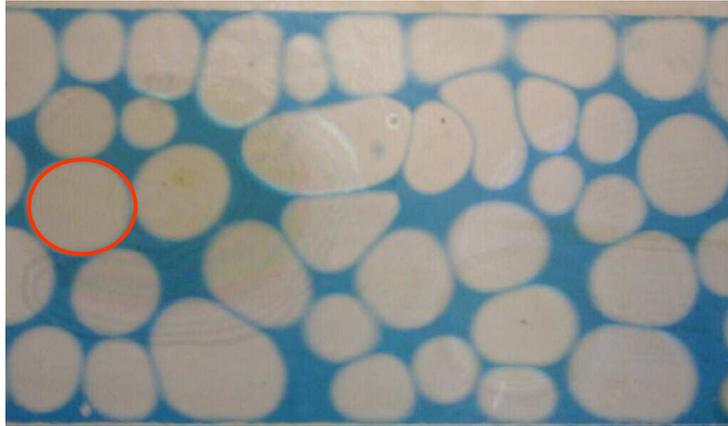


Abbildung 3.23: 0,06 ml/min Toluol 0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ (Sicht auf die Mischkammer)

Anschließend wurde zur Abschätzung der Phasengrenzfläche angenommen, dass die Oberfläche der Toluolblasen halbkugelförmig sind (Vgl. Abbildung 3.8). Dabei entspricht der Durchmesser der Kugel der Höhe des Kanals. Somit lässt sich die Oberfläche eines Tröpfchens wie folgt berechnen:

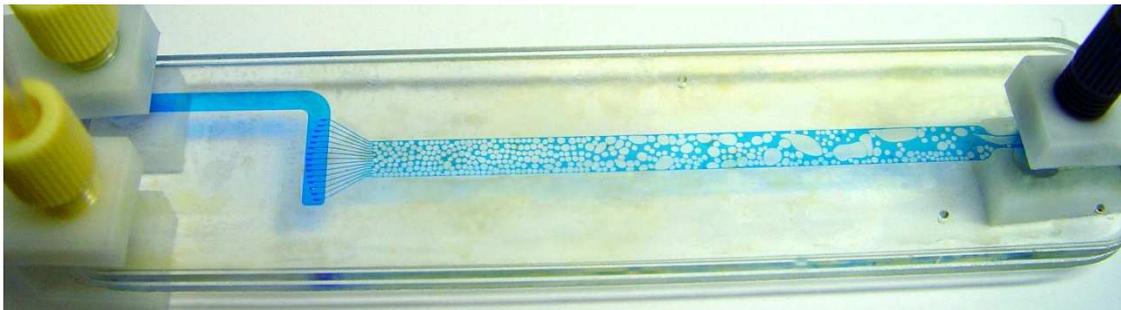


Abbildung 3.24: 0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ 0,06 ml/min Toluol (oben); 0,03 ml/min [EMIM]EtSO₄ 0,09 ml/min Toluol (mitte); 0,05 ml/min [EMIM]EtSO₄ 0,15 ml /min Toluol (unten)

Je näher am Einlauf die Koaleszenz in der Mischkammer auftritt, desto kleiner ist auch die Phasengrenzfläche. In Abbildung 3.25 ist die mittlere Phasengrenzfläche, die sich in der gesamten Mischkammer ausbildete, in Abhängigkeit der Flussrate von [EMIM]EtSO₄ und ihrer Standardabweichung aufgetragen.

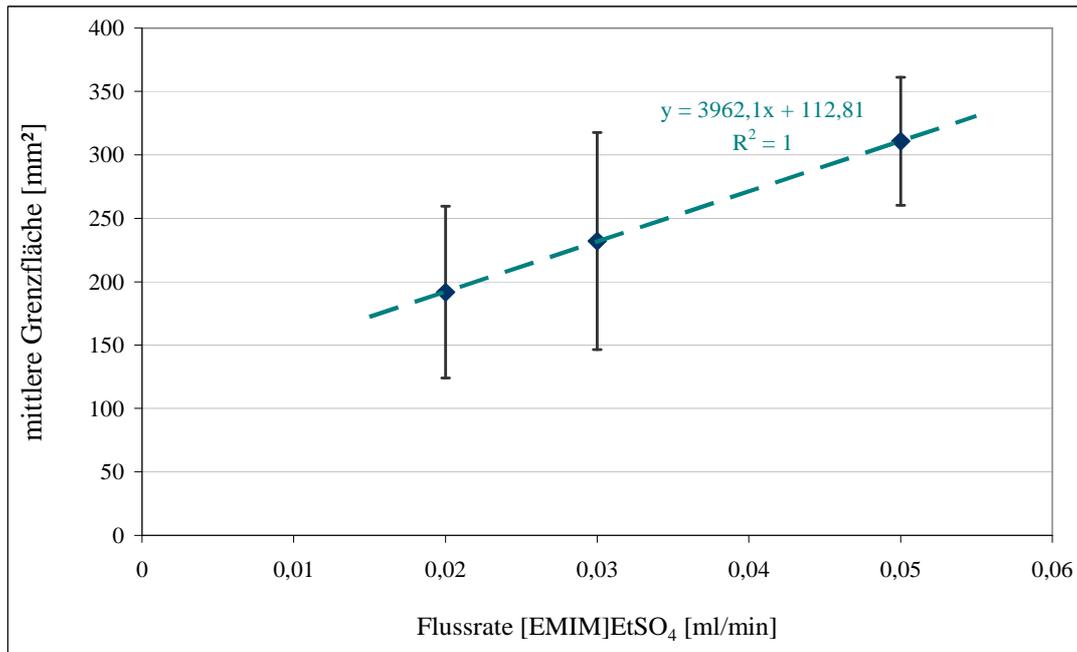


Abbildung 3.25: mittlere Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der Flussrate von [EMIM]EtSO₄ ([EMIM]EtSO₄ : Toluol = 1:3)

Die relativ großen Standardabweichungen sind durch die Koaleszenz bedingt. Bei den hinteren Abschnitten in der Mischkammer variierte die Phasengrenzfläche aufgrund der unterschiedlich großen Toluol- und [EMIM]EtSO₄ – Akkumulationen erheblich.

Daten zur Phasengrenzflächenbestimmung

Flussrate [EMIM]EtSO ₄ zu Toluol [ml min ⁻¹]	Verweilzeit [s]	Phasengrenzfläche [mm ²]	Standardab- weichung [mm ²]
0,02 zu 0,06	47,8	191,80	67,64
0,03 zu 0,09	31,9	232,05	85,46
0,05 zu 0,15	19,1	310,79	50,50

Die Phasengrenzfläche, die sich bei den Reaktionsbedingungen der Modellreaktion (0,10 ml/min [EMIM]EtSO₄ 0,30 ml/min Toluol) ausbildet, konnte mit Hilfe der optischen Auswertung durch das Mikroskop nicht ermittelt werden. Die Flussraten 0,05 ml/min für [EMIM]EtSO₄ und 0,15 ml/min für Toluol bringen das Mikroskop bereits an die Grenzen seines Auflösungsvermögens. Die Flüssigkeiten bewegen sich zu schnell, damit eine scharfe Auflösung noch möglich ist. Die ermittelten Phasengrenzflächen bei den kleinen Flussraten bilden jedoch eine Gerade, so dass eine graphische Auswertung mittels linearer Regression möglich ist.

Als Ergebnis wird eine 509,02 mm² 132,62 mm² große Phasengrenzfläche bei den Flussraten von 0,10 ml/min für [EMIM]EtSO₄ und 0,30 ml/min für Toluol erhalten. Betrachtet man das Fließverhalten bei diesen Flussraten (Vgl. Abbildung 3.26), wird deutlich, dass die einzelnen Toluolblasen im Mittel sowohl kleiner sind als auch erst weiter hinten im Mischer

koaleszieren und dies in kleinerem Ausmaß als bei 0,05 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,15 ml/min Toluol. Daher war auch eine größere Phasengrenzfläche zu erwarten gewesen.

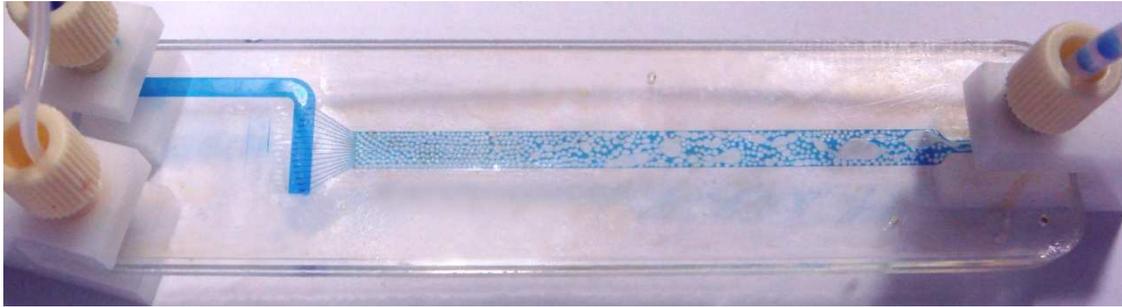


Abbildung 3.26: Fließverhalten bei 0,10 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,30 ml/min Toluol

Die Abschätzung der Phasengrenzfläche kann im Gegensatz zu der Tröpfchenströmung bei der Lamellenströmung (Vgl. Abbildung 3.27) einfacher bestimmt werden.

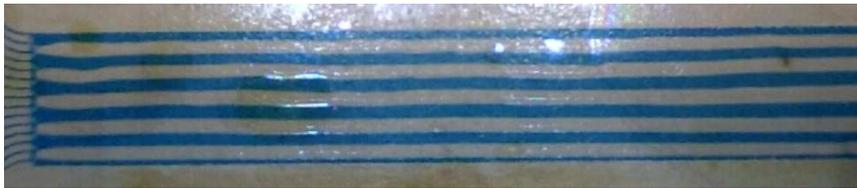


Abbildung 3.27: Ausbildung der Lamellenströmung im großen Rechteck-Interdigitalmischer (0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 1,80 ml/min Toluol) bei Verwendung von Spritzenpumpen

Allerdings ist hier eine kleinere Phasengrenzfläche als bei der Tröpfchenströmung zu erwarten. Für eine Reaktion ist diese Strömungsart aufgrund des großen Überschusses der Toluolphase nur wenig geeignet.

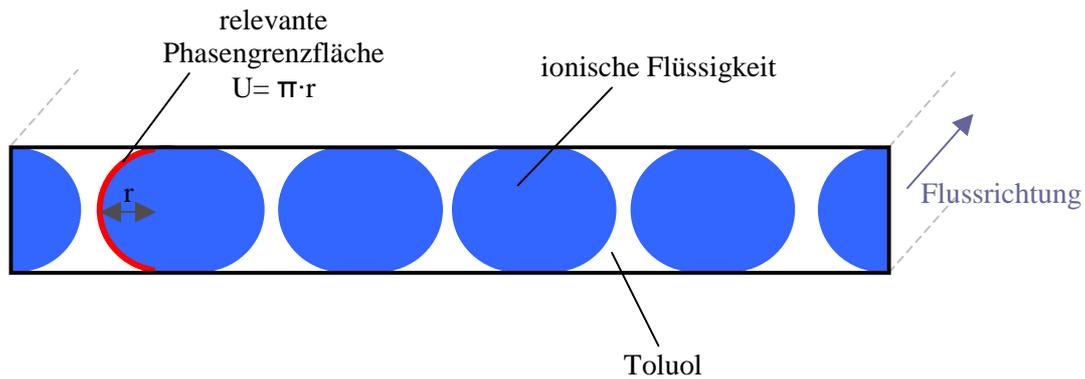


Abbildung 3.28: Modell zur Abschätzung der Phasengrenzfläche bei der Lamellenströmung (0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 1,80 ml/min Toluol) im großen Rechteck Interdigitalmischer (Querschnitt durch den Mischkanal)

Die gesamte Phasengrenzfläche lässt sich durch folgende Formel berechnen:

$$A_{Lamelle} = \pi \cdot r \cdot L \cdot N_{Lamelle} = \pi \cdot \frac{d}{2} \cdot L \cdot N_{Lamelle}$$

Hierbei ist L die Länge des Kanals, $N_{Lamelle}$ die Anzahl der Lamellen (hier = 10), r der Radius der Kugeloberfläche einer Lamelle und d die Höhe der Mischkammer.

Als Ergebnis erhält man für die Phasengrenzfläche der Lamellenströmung bei 0,02 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 1,80 ml/min Toluol 235,6 mm². Dieser Wert liegt zwischen den ermittelten Phasengrenzflächen bei Verweilzeiten von 47,8 s und 19,1 s. Weitere Untersuchungen zur Lamellenströmung sind weiterführenden Arbeiten vorbehalten.

3.3.2. Modellreaktion

Die Untersuchung der Reaktion im neuen großen Rechteck-Interdigitalmischer erfolgte mit den Spritzenpumpen vom IMM.

Zunächst wurde die Reaktion mit 14% Wasser in der [EMIM]EtSO₄-Phase durch-geführt. Wie bereits erwähnt, löste sich Natriumhydroxid nur sehr schlecht in der ionischen Flüssigkeit. Daher wurde diese vor der Benutzung durch PET-Spritzenfilter (ø 25 mm; 0,20 µm Porengröße) filtriert, um einer Verstopfung des Mixers vorzubeugen. In Abhängigkeit der Verweilzeit wurde mittels GC und ATR-FT-IR die Ausbeute von Phenylbenzoat bestimmt.

Verweilzeit [s]	Q(IL) ^[a] : Q(T) ^[b] [ml min ⁻¹]	Ausbeute [%]
19,1	0,03 : 0,09	9,3
9,6	0,05 : 0,15	8,6
3,2	0,10 : 0,30	7,2

[a]: Volumenstrom der [EMIM]EtSO₄-Phase; [b]: Volumenstrom der Toluolphase

Tabelle 3.1 : Ausbeute an Phenylbenzoat bei 14% Wasser in der [EMIM]EtSO₄-Phase bei Verwendung des großen Rechteck-Interdigitalmischer

Die Ausbeute im großen Rechteck-Interdigitalmischer lag hier bei allen drei Verweilzeiten unterhalb von 10% (Vgl. Tabelle 3.1). Entgegen der Erwartung sinkt die Ausbeute bei größer

werdenden Flussraten und somit auch größer werdenden Phasengrenzflächen. Zwar nimmt die Phasengrenzfläche mit steigenden Flussraten zu, aber die Verweilzeit nimmt ab.

Damit es zu einer Reaktion kommen konnte, musste das Phenol als Phenolat vorliegen. Löst sich nun jedoch das Natriumhydroxid nicht, kann es auch nicht Phenol deprotonieren. Um die Löslichkeit von Natriumhydroxid zu erhöhen, wurde die [EMIM]EtSO₄-Phase weiter verdünnt bis der Wassergehalt 50% betrug. Entsprechend war es nötig, dass Flussratenverhältnis anzupassen, damit die beiden Edukte in einem 1:1 Molverhältnis zu einander gefördert wurden. Auch hier wurde vorher ungelöster Feststoff mit einem Spritzenfilter abgetrennt.

Die Ausbeute konnte bei der Zusammensetzung von 50% Wasser und 50% [EMIM]EtSO₄ um ca. 30% erhöht werden. Hier jedoch musste beachtet werden, dass durch die gewaltige Erhöhung des Wassers sich die Oberflächenspannung und die Viskosität der [EMIM]EtSO₄-Phase ändert und daher die Phasengrenzfläche nicht zwangsläufig mit den in Abschnitt 3.1 bestimmten in Verbindung gebracht werden kann.

Verweilzeit [s]	Q(IL) ^[a] : Q(T) ^[b] [ml min ⁻¹]	großer Interdigitalmischer	Rechteck-Mischer	Herringbone-Mischer
		Ausbeute [%]	Ausbeute [%]	Ausbeute [%]
19,1	0,05 : 0,15	38,6	34,2	34,2
15,3	0,10 : 0,15	25,9	25,4	25,4
3,19	0,30 : 0,90	17,6	16,8	16,8

Tabelle 3.2

Verweilzeit [s]	Q(IL) ^[a] : Q(T) ^[b] [ml min ⁻¹]	großer Interdigitalmischer	Rechteck-Mischer	Herringbone-Mischer
		Ausbeute [%]	Ausbeute [%]	Ausbeute [%]
19,1	0,05 : 0,15	38,6	34,2	34,2
15,3	0,10 : 0,15	25,9	25,4	25,4
3,19	0,30 : 0,90	17,6	16,8	16,8

[a]: Volumenstrom der [EMIM]EtSO₄-Phase; [b]: Volumenstrom der Toluolphase

Tabelle 3.3 Ausbeute an Phenylbenzoat bei 50% Wasser in der [EMIM]EtSO₄-Phase

Um die Basizität in der [EMIM]EtSO₄-Phase weiter zu erhöhen wurde zusätzlich 1 Methylimidazol hinzugegeben. In dem kleinen Rechteck-Interdigitalmischer, in dem eine kleinere Phasengrenzfläche aufgrund der kürzeren Mischkammer herrscht, wurde so eine Ausbeute von 23,6% bei Flussraten von 0,06 ml/min [EMIM]EtSO₄-Phase und 0,09 ml/min Toluol-Phase erhalten, wie in Tabelle 3.4 zu sehen ist.

kleiner Rechteck-Interdigitalmischer			Herringbone-Mischer		
Verweilzeit [s]	$Q(IL)^{[a]} : Q(T)^{[b]}$ [ml min ⁻¹]	Ausbeute [%]	Verweilzeit [s]	$Q(IL)^{[a]} : Q(T)^{[b]}$ [ml min ⁻¹]	Ausbeute [%]
8,59	0,06 : 0,09	23,6	19,1	0,05 : 0,15	45,1
2,06	0,20 : 0,30	28,7	15,3	0,10 : 0,15	47,5
0,69	0,60 : 0,90	18,9	3,19	0,30 : 0,90	28,0

[a]: Volumenstrom der [EMIM]EtSO₄-Phase; [b]: Volumenstrom der Toluolphase
Tabelle 3.4: Ausbeute an Phenylbenzoat bei 47,6% Wassegehalt und 4,8% MIM in der [EMIM]EtSO₄-Phase

Zum Vergleich wurde die Reaktion auch noch im Herringbone-Mischer von der Firma mikroglass chemtech GmbH durchgeführt.

Dieser Mischertyp erlaubte es nicht, durch optische Verfahren die Grenzfläche zu bestimmen. Ein angestrebtes Ziel war es über die Ausbeute eine Aussage über die Größe der Phasengrenzfläche treffen zu können.

Bei 50% Wasseranteil in der [EMIM]EtSO₄-Phase lag der Umsatz in der gleichen Größenordnung wie beim großen Rechteck-Interdigitalmischer (Vgl. Tabelle 4.3). In Tabelle 3.4 ist zu erkennen, dass beim Zusatz von 1 Methylimidazol ein Umsatz von 45% erreicht werden konnte.

Einerseits zeigt dies, dass die Phasengrenzflächen im Herringbone-Mischer und in dem großen Rechteck-Interdigitalmischer eine vergleichbare Größe aufweisen. Andererseits wird deutlich, dass für die Reaktion der Basengehalt von zentraler Bedeutung ist. Dass es zu einer Reaktion kommen kann, muss Phenol als Phenolat vorliegen. Messungen des pH-Wertes der ionischen Flüssigkeiten zeigten, dass diese schwach sauer war. Durch die Zugabe 1 Methylimidazol wird diese Acidität ausgeglichen und das sich lösenden Natriumhydroxid steht vollständig für die Deprotonierung des Phenols zur Verfügung.

Das generelle Vorgehen bei der Testung der einzelnen Trennmodule ist in Abbildung 3.29 skizziert. An der Transkat-Anlage wurden blau eingefärbte ionische Flüssigkeit und Toluol vorgelegt und mit gewünschten, variierenden Flussraten gefördert. Als Mischelement wurde der kleine Rechteck-Interdigitalmischer verwendet. Bei großem [EMIM]EtSO₄-Überschuss war es nötig den Mischer durch ein T-Stück aus Teflon zu ersetzen, da die ionische Flüssigkeit sich in die Toluolkanäle drückte. Daher konnte kein Toluol mehr in die Mischkammer gelangen und der Druck stieg deutlich, so dass die Sicherheitsvorrichtung der Anlage griff und sie sich ausschaltete.

Mit einem möglichst kurzen Schlauch, damit die Emulsion erhalten blieb, wurde das Mischelement mit dem Trennmodul verbunden. Zur Messung der Trennleistung wurden die Flüssigkeiten, die aus den beiden Ausgängen des Trennmoduls tropften, in Messzylinder aufgefangen und anschließend deren Volumenverhältnis bestimmt.

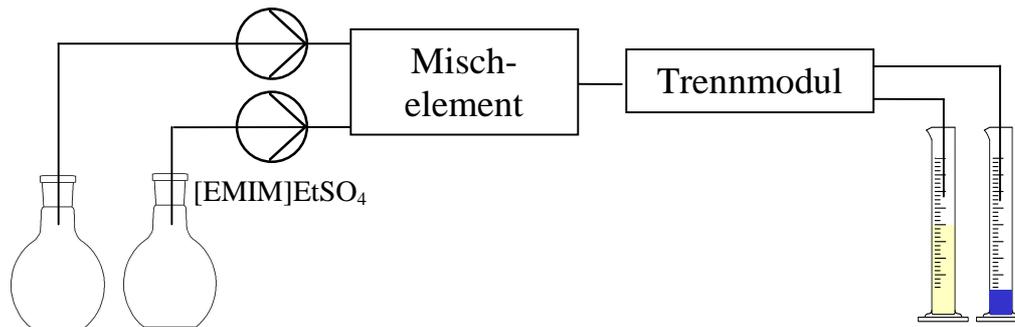


Abbildung 3.29: schematische Darstellung des Aufbaus zur Phasentrennung

3.4. Trennung

Die einfachste denkbare Variante um eine Trennung zu erhalten ist die Verwendung eines einfachen T-Stück mit einem Metall- und einem Teflonschlauch.

Hier zeigte sich allerdings zum ersten Mal das Problem, welches sich aus dem verwendeten System von Toluol und [EMIM]EtSO₄ ergab. Die beiden Flüssigkeiten weisen erhebliche Unterschiede in Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung auf. Diese unterschiedlichen Eigenschaften bedingen, dass das Heraustropfen aus den Schläuchen einem empfindlichen Gleichgewicht unterliegt, welches in enormen Maß von der Schlauchlänge und dem Höhenunterschied zwischen den Schlauchenden beeinflusst wird. So sperrte ein Schlauch und die Flüssigkeiten liefen ungetrennt aus dem anderen Ausgang. Eine manuelle Sperrung des „offenen“ Schlauchendes, führte dazu, dass der andere Schlauch befüllt wurde und aus diesem schließlich das Flüssigkeitsgemisch heraustropfte. Wurde der andere Schlauch schließlich ebenfalls geöffnet, lief dessen Inhalt allerdings über den anderen Schlauch hinaus, da dieser wieder Luft ansaugte.

Mit Hilfe eines Ventils war es ebenfalls nicht möglich dieses Problem in den Griff zu bekommen, so dass die Trennung über ein einfaches T-Stück für das System Toluol/[EMIM]EtSO₄ nicht umzusetzen war.

Von der Firma mikrogas chemtech GmbH standen folgende Trennmodule zur Verfügung:

- Pfeiltrennmodul

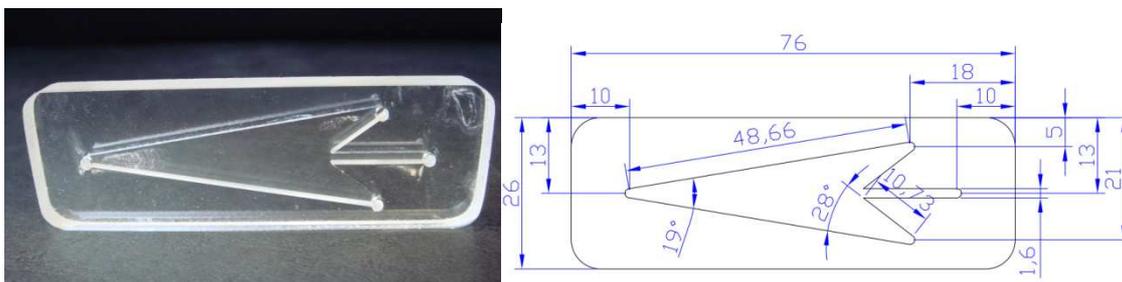


Abbildung 3.30: Pfeiltrennmodul - Foto (links); Maßzeichnung (Einheit mm) (rechts)

Die Planung des Moduls erfolgte auf Basis einer Simulation, welche als Eingang für die zu trennenden Phasen die Pfeilspitze annahm. Außerdem wurden drei Ausgänge geplant, wobei die zwei äußeren die getrennten Phasen abführen sollen. Der mittlere Ausgang war für die Abtrennung einer Aufrahmung gedacht. Dieser Ausgang war aber für das Modellsystem nicht notwendig, da die beiden Phasen aufgrund der Dichteunterschiede sich weitgehend voneinander separieren. Daher wurde dieser Ausgang verschlossen.

Das Pfeiltrennmodul gibt es sowohl beschichtet als auch unbeschichtet. Die Beschichtung erfolgt mittels eines Plasmaverfahrens. Genauer ist über das Beschichtungsverfahren aufgrund eines laufenden Patents nichts bekannt.

Bei den beschichteten Modulen gibt es zwei unterschiedliche Arten mit den Nr. 119/120 und 121/122. Sie unterscheiden sich in der Reihenfolge, in der die Beschichtung erfolgte. Beim Modul der Nr.119/120 wird zuerst die hydrophile und anschließend die hydrophobe Beschichtung aufgebracht. Die Beschichtung beim Modul Nr.121/122 erfolgt in umgekehrter Reihenfolge. Zeigen die Anschlüsse nach vorne, so ist immer die untere Hälfte des Moduls hydrophil und die obere Hälfte hydrophob beschichtet.

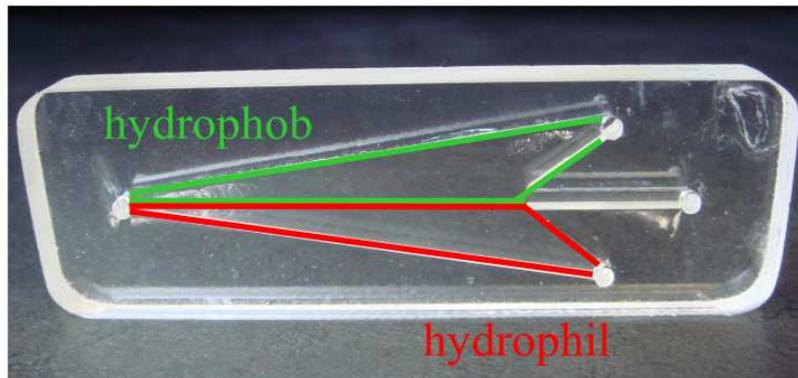


Abbildung 3.31: Beschichtung des Pfeiltrennmoduls

Das innere Volumen der Pfeiltrennmodule beträgt 746 μl . Generell bedingt dieses kleine Volumen das bereits beschriebene Problem, dass das Fließverhalten der einzelnen Phasen durch die Schläuche einem empfindlichen Gleichgewicht unterliegt. Dieses hängt von der Oberflächenspannung und der Viskosität der Flüssigkeiten als auch von dem Druck, der im Modul herrscht, ab. Es war schwierig, eine konstante Höhe der Phasengrenzfläche im Modul einzustellen. Es kam zu einem Sperren der Schläuche und das Modul lief komplett leer, da ein Schlauch Luft ansaugte.

Die Trennung erfolgt bei dem unbeschichteten Trennmodul rein über die Schwerkraft. Theoretisch sollte bei den beschichteten Modulen aufgrund von Polarität und Schwerkraft getrennt werden. Wurde ein beschichtetes Modul falsch herum betrieben, also die hydrophobe Hälfte nach unten, so konnte kein Unterschied durch die verschiedene Beschichtung auf die Separation der Phasen festgestellt werden. Allerdings haftete die ionische Flüssigkeit nicht an der hydrophoben Hälfte, so dass beim Sinken der Phasengrenzfläche die bei unbeschichteten Modulen entstehenden Schlieren von ionischer Flüssigkeit nicht auftreten.

Die Trennleistung des unbeschichteten Pfeiltrennmoduls wurde auch bei hochkantigem Einbau getestet. Hier war es jedoch nicht möglich die Phasengrenzfläche bei einer konstanten Höhe zu halten, so dass keine dauerhafte Trennung der Phasen möglich war.

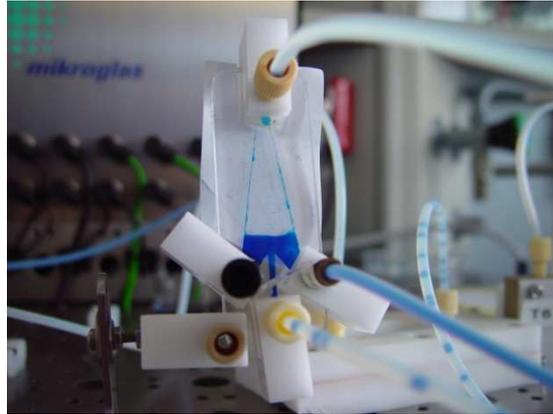


Abbildung 3.32: 0,5 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 2,7 ml/min Toluol

- Settler

Die Trennung beim Settler-Modul erfolgt nur über die Gravitation. Ursprünglich wurde das Modul für die Gas-Flüssig-Trennung entwickelt. Daher befindet sich nach dem Eingang an dem oberen Rand eine Nase, welche dazu dienen sollte, mögliche Flüssigkeitshäute um Gasblasen zu zerstören.

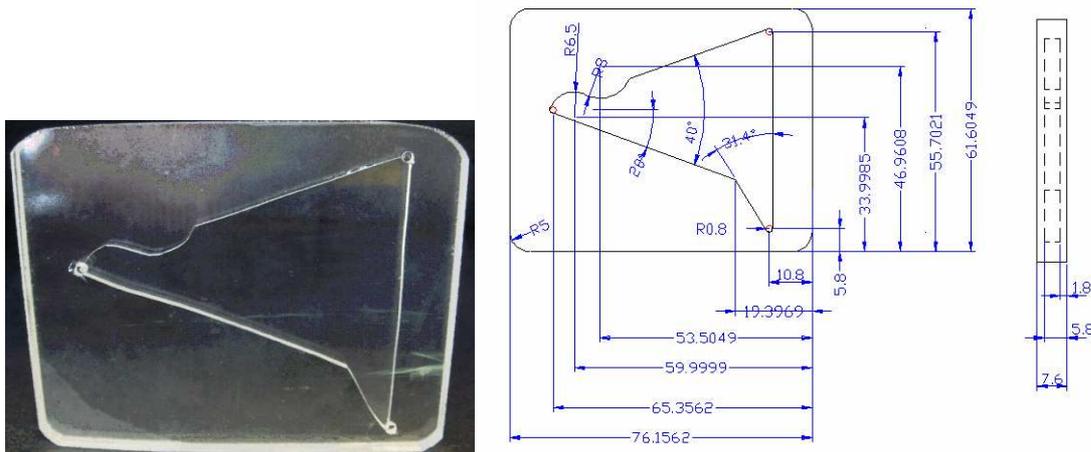


Abbildung 3.33: Settler-Modul - Foto (links); Maßzeichnung (Einheit mm) (rechts)

Das interne Volumen des Moduls beträgt 2,5 ml. Durch diese Größe des Moduls lässt sich die Höhe der Phasengrenzfläche gut kontrollieren und es kommt nicht zu dem Problem des ruckartigen Leerlaufens wie bei den Pfeiltrennmodulen.

Mit Hilfe eines Schraubventils am Toluol-Auslassschlauch ließ sich die Höhe der Phasengrenzfläche regeln. Dabei wurde manuell und mit Augenmaß die Ventileinstellung gesucht, bei der das Verhältnis der Tropfgeschwindigkeiten aus den Schläuchen dem Pumpverhältnis entsprach.

In Tabelle 3.5 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zur Trennleistung des Settler-Moduls zusammengefasst.

Q_{IL} [ml min ⁻¹]	Q_T [ml min ⁻¹]	Sollwert IL:T ^[a]	V_{IL} [ml]	V_T [ml]	IL:T ^[b] gemessen	Abweichung [%]
0,3	0,1	3,00	4,2	1,2	3,50	16,67
0,2	0,2	1,00	2,2	2,3	0,96	4,35
0,1	0,3	0,33	2,0	5,4	0,37	11,11
0,1	0,9	0,11	2,1	13,1	0,16	44,27
0,2	0,8	0,25	2,8	12,1	0,23	7,44
0,3	0,7	0,43	25,0	50,0	0,50	16,67
0,4	0,6	0,67	27,0	35,0	0,77	15,71
0,5	0,5	1,00	43,0	43,0	1,00	0,00
0,6	0,4	1,50	20,0	14,0	1,43	4,76
0,7	0,3	2,33	29,0	13,0	2,23	4,40
0,8	0,2	4,00	34,0	9,00	3,78	5,56
0,9	0,1	9,00	42,0	4,00	10,5	16,67
1,9	0,1	19,00	39,0	2,2	17,7	6,70
1,5	0,5	3,00	39,0	13,0	3,00	0,00
0,5	1,5	0,33	15,0	45,0	0,33	0,00
0,1	1,9	0,05	2,1	35,0	0,06	14,00
5,0	5,0	1,00	48,0	42,0	1,14	14,29
5,0	5,0	1,00	50,0	47,0	1,06	6,38
5,0	5,0	1,00	57,0	54,0	1,06	5,56

[a]: Verhältnis der Flussraten; [b]: Verhältnis der Volumina
Tabelle 3.5 Trennleistung des Settler-Moduls

Es konnte jeweils eine vollständige Trennung der Phasen erreicht werden. Allerdings entsprach das jeweilig getrennte Volumenverhältnis nicht exakt dem gepumpten Volumenverhältnis, da die Höhe der Phasengrenzfläche über die Messdauer nicht konstant geblieben war, sondern sich minimal verändert hatte.

Wurden die ionische Flüssigkeit und Toluol in einem Verhältnis eins zu eins gefördert, war es möglich, bis zu Flussraten von je 5,0 ml/min, mit nur 5% Abweichung von dem Sollverhältnis, eine vollständige Trennung der Phasen zu erhalten.

Selbst bei einem 19-fachem Überschuss an gefördertem Toluol, was Flussraten von 0,1 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 1,9 ml/min Toluol entsprach, konnte eine vollständige Trennung realisiert werden. Das Volumenverhältnis der getrennten Phasen wich um 14% von dem gepumpten Sollverhältnis ab. Wurde umgekehrt [EMIM]EtSO₄ in 19-fachem Überschuss

gepumpt (1,9 ml/min [EMIM]EtSO₄; 0,1 ml/min Toluol), betrug die Abweichung vom Sollvolumenverhältnis bei vollständiger Trennung nur 8%.

In Abhängigkeit der Verhältnisse der Flussgeschwindigkeiten erfolgte eine teilweise Trennung bereits in dem Schlauch vom Mischer zum Trennmodul. War die Emulsion bis zum Trennmodul stabil, konnten kleine Perlen aus [EMIM]EtSO₄ beobachtet werden, welche stabil waren und auf der schrägen Phasengrenzfläche hinabrollten. (Vgl. Abbildung 3.34 links)

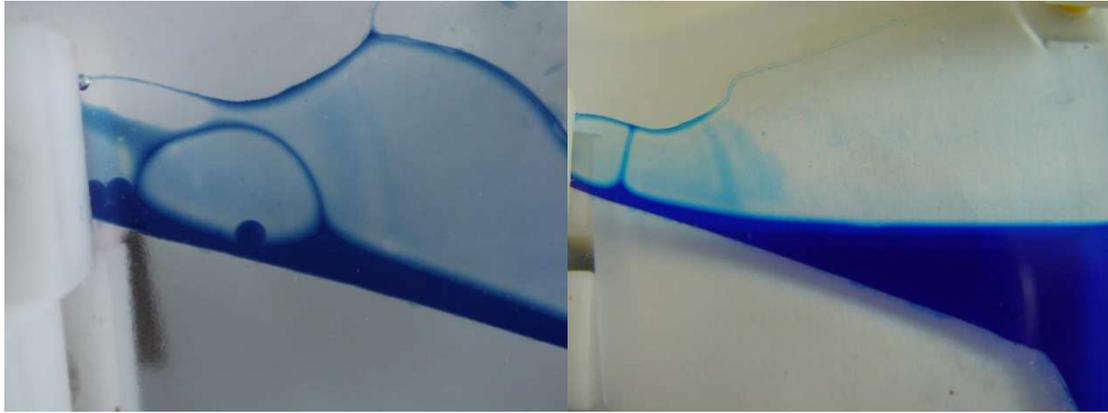


Abbildung 3.34: Settler-Modul – 1,0 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 5,0 ml/min Toluol (links); 0,5 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 1,5 ml/min Toluol (rechts)

Die bereits erwähnte Nase am oberen Rand des Moduls wirkte sich auch bei der Flüssig-Flüssig-Trennung positiv aus. Die ionische Flüssigkeit neigte aufgrund ihrer großen Oberflächenspannung dazu, an der Einlassöffnung zu haften. Dies führte zu einer Blasenbildung mit [EMIM]EtSO₄ als Haut und Toluol im Inneren. Stieß diese Haut an die Nase, so öffnete sich die Blase und die Haut wanderte bis zum Ende der Nase an der sie schließlich zerriss (Vgl. Abbildung 3.36 rechts).

Blasen- und Perlengröße waren abhängig von den Flussverhältnissen der beiden Phasen. Je größer der Überschuss an [EMIM]EtSO₄, desto kleiner sind die entstehenden Blasen. Große Perlen erhält man bei Toluolüberschuss.

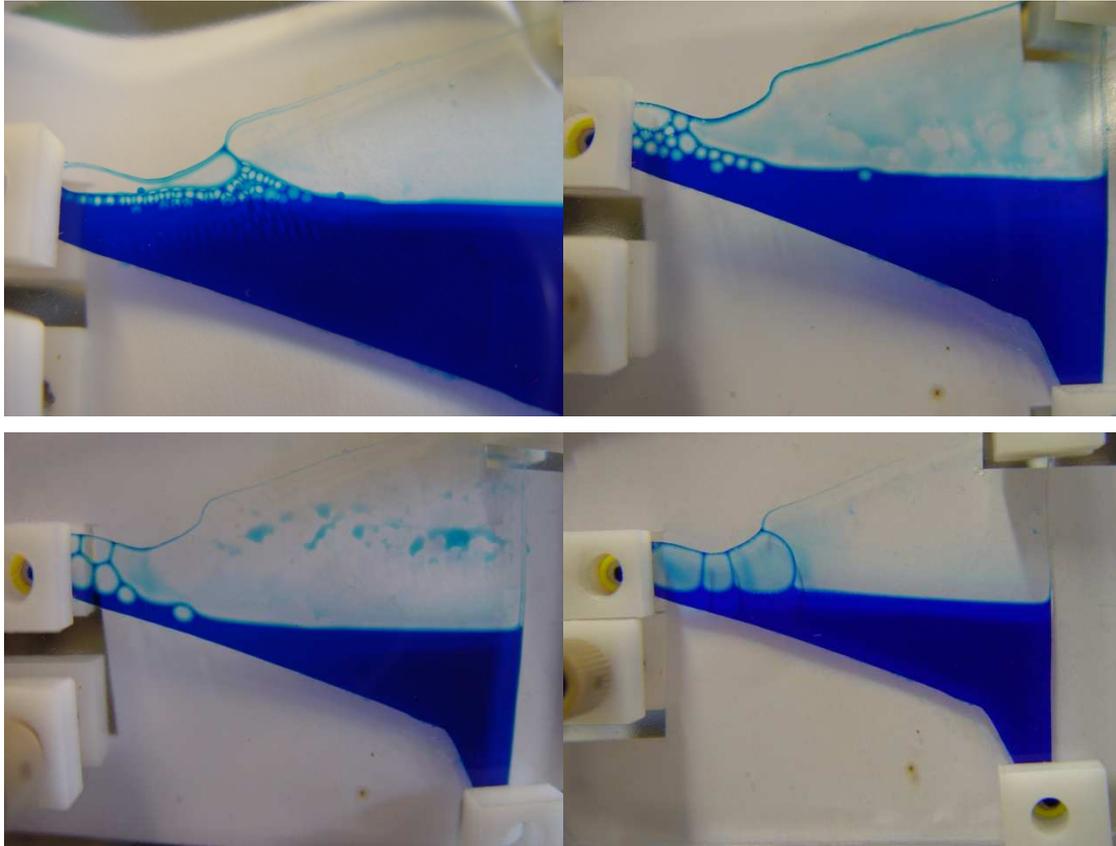


Abbildung 3.36: Settler - 1,9 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,1 ml/min Toluol (oben links); 0,7 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,3 ml/min Toluol (oben rechts); 0,4 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,6 ml/min Toluol (unten links); 0,3 ml/min [EMIM]EtSO₄ und 0,7 ml/min Toluol (unten rechts)

- Dreiecksmodul mit rechteckiger Aussparung

Ein weiteres Trennmodul war das Dreiecksmodul mit einer rechteckigen Aussparung. Diese Aussparung kann sowohl nach oben als auch nach unten ausgerichtet werden. Aber auch bei diesem Modul besteht wieder das Problem der Regulation einer konstanten Höhe der Phasengrenzfläche. Generell zeigten jedoch die Untersuchungen, dass die Betriebsweise mit der rechteckigen Aussparung nach oben eine Trennung eher behindert. Die obere Phase, Toluol, wird hinter dem Rechteck zurückgehalten und verhindert ein Abfließen des Toluols. Dies wird besonders deutlich, wenn das Modul hauptsächlich mit ionischer Flüssigkeit gefüllt war.

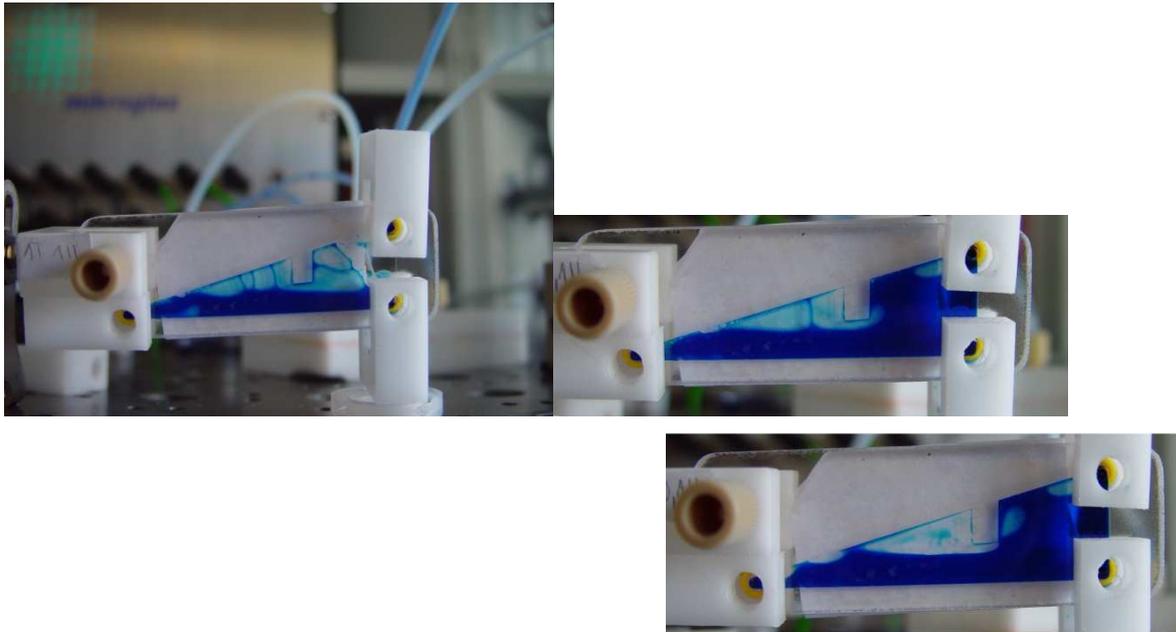


Abbildung 3.37: Dreieckmodul mit rechteckiger Aussparung – 1,0 ml/min [EMIM]EtSO₄, 1,0 ml/min Toluol (links); 0,1 ml/min [EMIM]EtSO₄, 1,0 ml/min Toluol (rechts)

Wurde hingegen das Modul mit der Aussparung nach unten betrieben, unterstützt die Treppe die Trennung eher. Zwar sammelte sich auch hier die ionische Flüssigkeit hinter dem Rechteck, aber dieses hinderte nicht ein kontinuierliches Abfließen. Bei der umgekehrten Betriebsweise konnten sich nur in Intervallen nur einzelne Toluolblasen abschnüren.

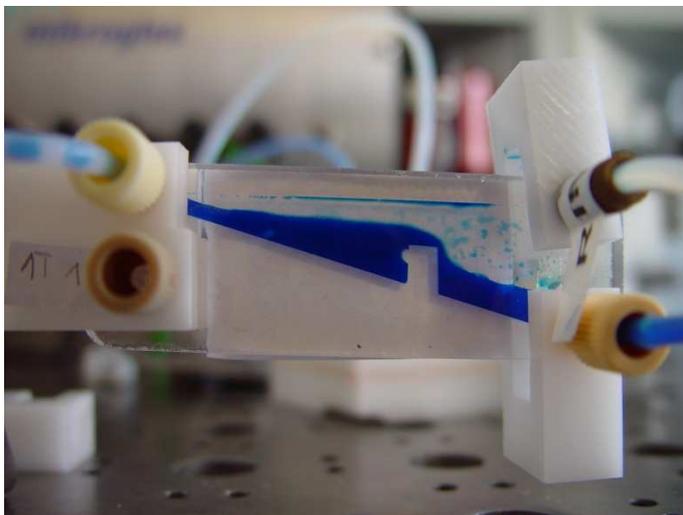


Abbildung 3.38: Dreieckmodul mit rechteckiger Aussparung unten 1,0 ml/min [EMIM]EtSO₄, 1,0 ml/min

3.4.1. Verwendung der Rückführungspumpe

Nach Aufrüstung der Anlage mit einer weiteren Pumpe für die Rückführung wurden die einzelnen Trennmodule nochmals getestet. Die Pumpe verhindert das Leerlaufen des Moduls, da keine Luft durch die Schläuche ansaugt werden kann. Das Fördervolumen hängt von dem Vordruck ab, der im Vorlagegefäß herrscht, was in diesem Fall das Trennmodul ist. Aufgrund der unterschiedlichen Größe und vor allem durch die Beschichtung wird der

Vordruck durch die verschiedenen Module stark beeinflusst. Daher war es nötig, für jedes Trennmodul die Pumpe für die Rückführung neu zu kalibrieren. Aufgrund von Problemen mit der Software musste dies manuell, durch Rein- bzw. Rausdrehen des Pumpenkopfes, erfolgen. Hierbei ist zu bedenken, dass die Förderungsrate der Rückführungspumpe mit der Eduktförderrate für die ionische Flüssigkeit abgestimmt werden musste. Dies alleine war schon eine Herausforderung. Erschwerend kam noch hinzu, dass über die Software die Drehzahl der Pumpe nicht geändert werden konnte, weshalb der erneute Test auf die Flussraten, die auch bei der Modellreaktion eingesetzt werden, beschränkt wurde.

Mit allen vier Trennmodulen (Settler, unbeschichtetes Pfeiltrennmodul, beschichtetes Pfeiltrennmodul 119/120 und 121/122) konnte eine vollständige Trennung der zwei Phasen erreicht werden (Vgl. Tabelle 3.6).

Messparameter	Settler	Pfeiltrennmodul		
		unbeschichtet	119/120	121/122
Q_{IL} [ml min ⁻¹]	0,1	0,1	0,1	0,1
Q_T [ml min ⁻¹]	0,3	0,3	0,3	0,3
Sollwert IL:T ^[a]	0,33	0,33	0,33	0,33
V_{IL} [ml]	4,6	7,0	8,2	5,4
V_T [ml]	12,0	19,0	22,6	14,6
IL:T ^[b] gemessen	0,38	0,37	0,36	0,37
Abweichung [%]	15,00	10,53	8,85	10,96

[a]: Verhältnis der Flussraten; [b]: Verhältnis der Volumina

Tabelle 3.6: Trennleistung der Trennmodule mit der Rückführungspumpe

3.5. Löslichkeitsgleichgewichte im Mischer und Batch

Für eine ökonomische und ökologische Prozessführung ist es entscheidend, die ionische Flüssigkeit und damit den Katalysator nach der Reaktion zurück zu gewinnen und erneut einzusetzen.

Die Löslichkeit der einzelnen Edukte, des Produktes sowie des Nebenproduktes in [EMIM]EtSO₄ und Toluol ist eine essenzielle Grundlage zur Beurteilung, ob die ionische Flüssigkeit zunächst Reinigungsschritten unterzogen werden muss oder ob und um wie viel Edukt erneut hinzu geführt werden muss.

Zum einen wurde die Löslichkeitsverteilung der einzelnen Substanzen, die für die Modellreaktion relevant sind, im Batch und zum anderen an der Anlage mit dem großen Rechteck-Interdigitalmischer und dem Settler-Modul untersucht. Die Untersuchungen erfolgten in Abhängigkeit der Temperatur (RT bis 85°C) und der Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeitsphase (die reine ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄, mit 8% Wasser und mit 8% Wasser sowie mit 0,35 mol/l NaOH). Jeweils wurde getrocknetes Toluol verwendet. Untersucht wurde die toluolische Phase mit Hilfe der Gaschromatographie. Dazu wurde je ca. 0,0154 g (0,1 mmol) Biphenyl als interner Standard abgewogen, mit 1 ml der Probe vermischt und auf 10 ml aufgefüllt. Die Verdünnung war nötig, da ansonsten mit höheren Konzentrationen Peakfronting auftrat.

In einem 50 ml Rundkolben wurde die jeweilige Substanz eingewogen und jeweils 15 ml der beiden Lösungsmittel hinzugefügt.

Mit einem Magnetrührkern wird die Mischung bei entsprechender Temperatur (RT, 40°C, 55°C, 70°C oder 85°C), die über ein Kontaktthermometer geregelt wurde, für 45 min bei 500 min⁻¹ gerührt (schnelleres Rühren war nicht möglich da sonst der Magnetrührkern an die Kolbenwand schlug). Anschließend wurde der Magnetrührer ausgeschaltet, zwei Minuten gewartet bis eine Phasentrennung eintrat und schließlich mit einer Eppendorf-Pipette 1 ml der Toluollösung entnommen.

Bei der Untersuchung ohne Zugabe von Wasser und Natriumhydroxid konnte bei keiner Temperatur in der toluolischen Phase Phenol sowie Benzoesäure nachgewiesen werden. Sowohl Phenol als auch Benzoesäure lösten sich also völlig in der ionischen Flüssigkeit. Dies ist aufgrund der Polarität der beiden Substanzen allerdings nicht überraschend.

Phenylbenzoat löste sich hingegen zu 82,8% im Toluol und zu 17,2% in [EMIM]EtSO₄. In Abhängigkeit der Temperatur trat jedoch an diesem Verhältnis keine merkliche Änderung auf.

Benzoylchlorid hingegen zeigte ein temperaturabhängiges Verhalten. Bei Raumtemperatur löste sich 78,9% in der Toluolphase. Die restlichen 21,1% lösten sich entweder in der ionischen Flüssigkeit oder wurden durch das in der ionischen Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ enthaltene Wasser, aufgrund dessen hygroskopischen Eigenschaften, zu Benzoesäure hydrolysiert, welche sich in [EMIM]EtSO₄ löst. Bei 40°C sank die Benzoylchloridkonzentration auf 25,3%. Bei 55°C können noch 7,6% nachgewiesen werden. Ab 70°C hingegen kann in der toluolischen Phase kein Benzoylchlorid mehr gemessen werden.

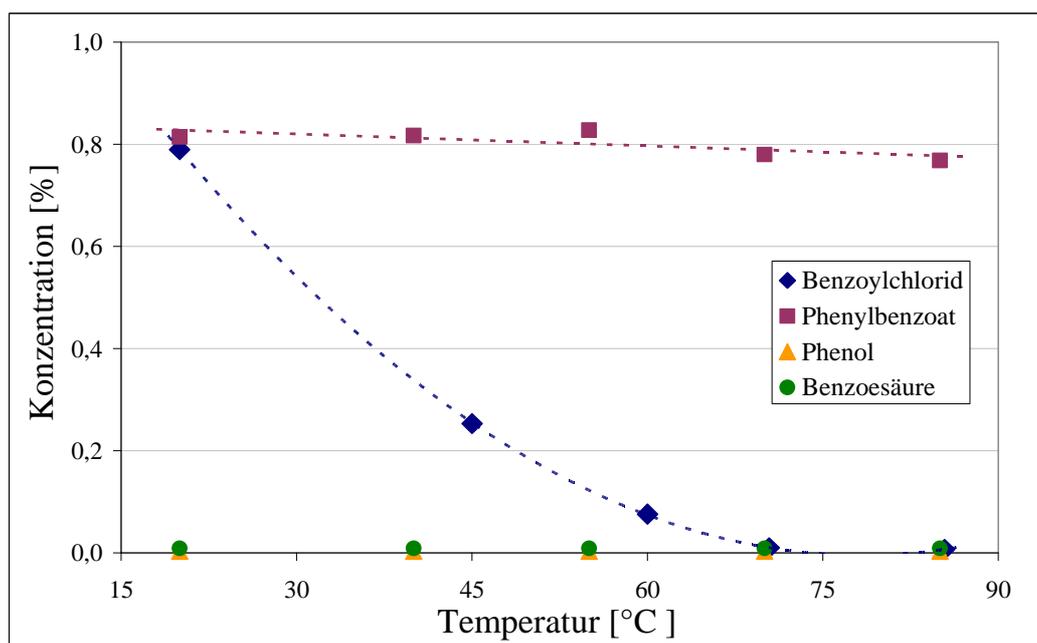


Abbildung 3.39: Untersuchung zur Löslichkeitsverteilung im Batch ohne Zugabe von Wasser und Natriumhydroxid zur ionischen Flüssigkeit

Die Zugabe von Wasser erniedrigte die Löslichkeit von Phenylbenzoat in der ionischen Flüssigkeit, so dass im Mittel 92,5% in Toluol nachgewiesen wurden. Aber auch hier konnte kein temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten beobachtet werden.

Auch hier lösten sich Phenol und Benzoesäure vollständig in der ionischen Flüssigkeit, daher wurde kein Phenol oder Benzoesäure in der Toluolphase nachgewiesen.

Benzoylchlorid ließ sich nur noch bei Raumtemperatur und dies auch nur zu 48,7% nachweisen. Bei den höheren Temperaturen liegt das Benzoylchlorid völlig hydrolysiert und somit als Benzoesäure in der ionischen Flüssigkeit vor.

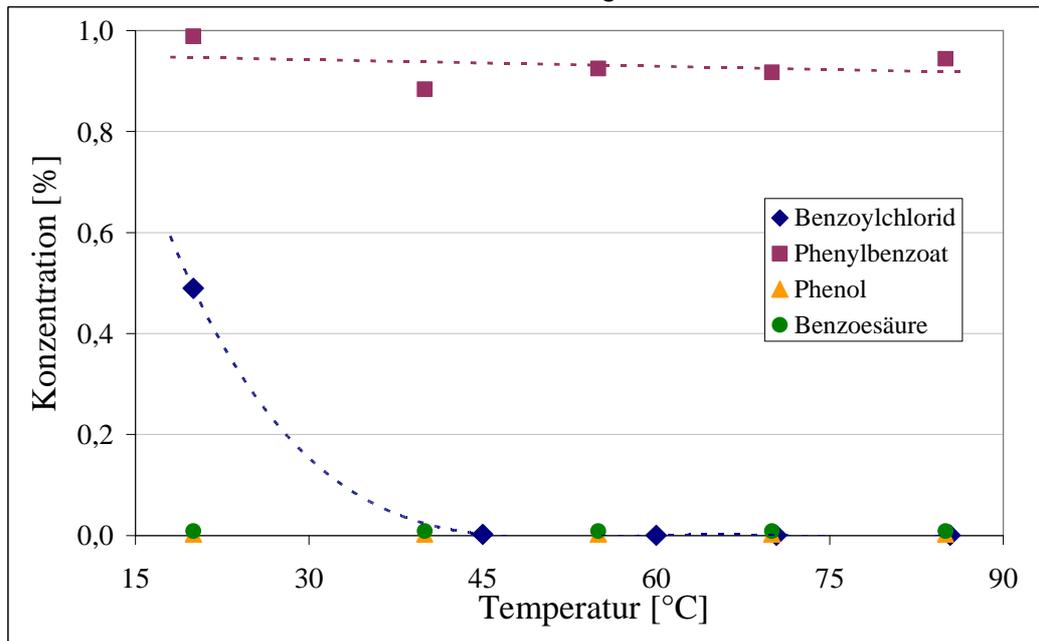


Abbildung 3.40: Untersuchung zur Löslichkeitsverteilung im Batch bei Zugabe von 8% Wasser zur ionischen Flüssigkeit

Entsprach die Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit mit Wasser und NaOH der Zusammensetzung der Modelreaktion, wurde Benzoylchlorid nahezu vollständig hydrolysiert und ging in Form von Benzoesäure in die ionische Flüssigkeit über, so dass 3,9% in der Toluolphase nachgewiesen wurden. Das Löslichkeitsverhalten von Phenol und Benzoesäure änderte sich auch bei Anwesenheit von Natriumhydroxid nicht. Weder Phenol noch Benzoesäure wurden in der Toluolphase nachgewiesen.

Die Löslichkeit von Phenylbenzoat in der ionischen Flüssigkeit erhöhte sich durch die Zugabe von Natriumhydroxid, so dass im Mittel nur noch 59,5% in der Toluolphase gemessen wurden. Aber auch hier zeigte sich keine Änderung in Abhängigkeit der Temperatur.

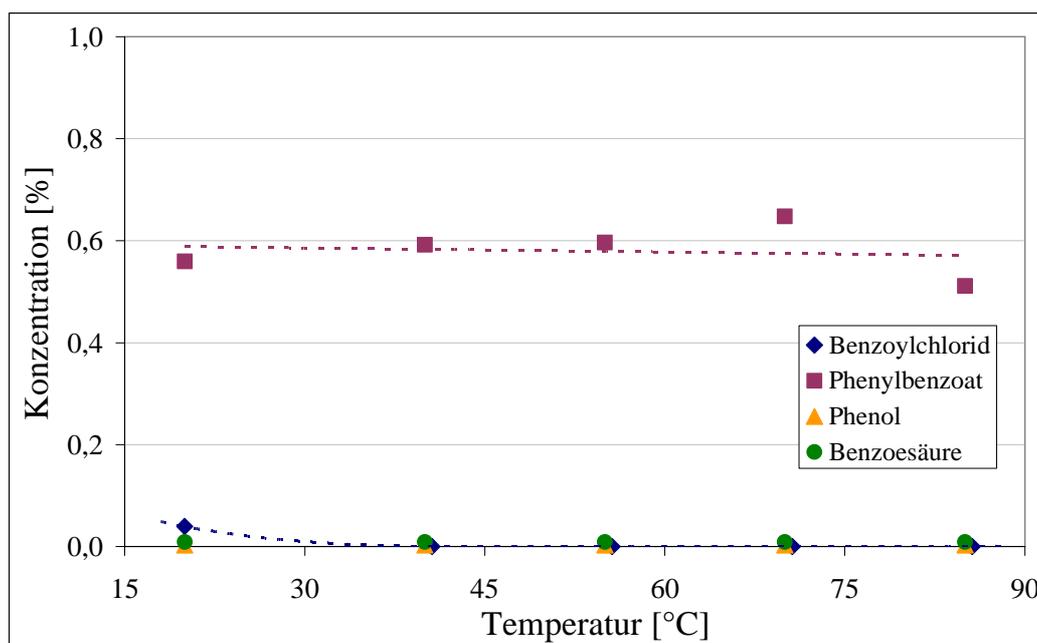


Abbildung 3.41: Untersuchung zur Löslichkeitsverteilung im Batch bei Zugabe von 8% Wasser und 0,35 mol/l Natriumhydroxid zur ionischen Flüssigkeit

3.5.1. Untersuchungen im Mikroreaktor

Zur Untersuchung der Verteilung von Benzoylchlorid, Phenol, Benzoessäure und Phenylbenzoat in Toluol und [EMIM]EtSO₄ in Abhängigkeit der Temperatur wurden vier Lösungen angesetzt, deren Konzentrationen in Tabelle 4.7 aufgelistet sind.

Toluolphase	[EMIM]EtSO ₄ -Phase
0,1 mol/l Benzoylchlorid	0,3 mol/l Phenol
0,1 mol/l Phenylbenzoat	
0,1 mol/l Benzoessäure	

Tabelle 3.7: Konzentrationen der einzelnen Lösungen zur Untersuchung der Löslichkeitsverteilung im Mikroreaktor

Als [EMIM]EtSO₄-Phase wurde wasserfrei, mit 8% Wasser und mit 8% Wasser sowie 0,35 mol/l Natriumhydroxid eingesetzt. Enthielt eine der Phasen eine der Substanzen, wurde die jeweilige andere Phase rein verwendet.

Als Mischelement wurde der große Rechteck-Interdigitalmischer verwendet. Die Phasen wurden anschließend mit Hilfe des Settler-Moduls kontinuierlich getrennt und die Toluolphase mit der Gaschromatographie untersucht.

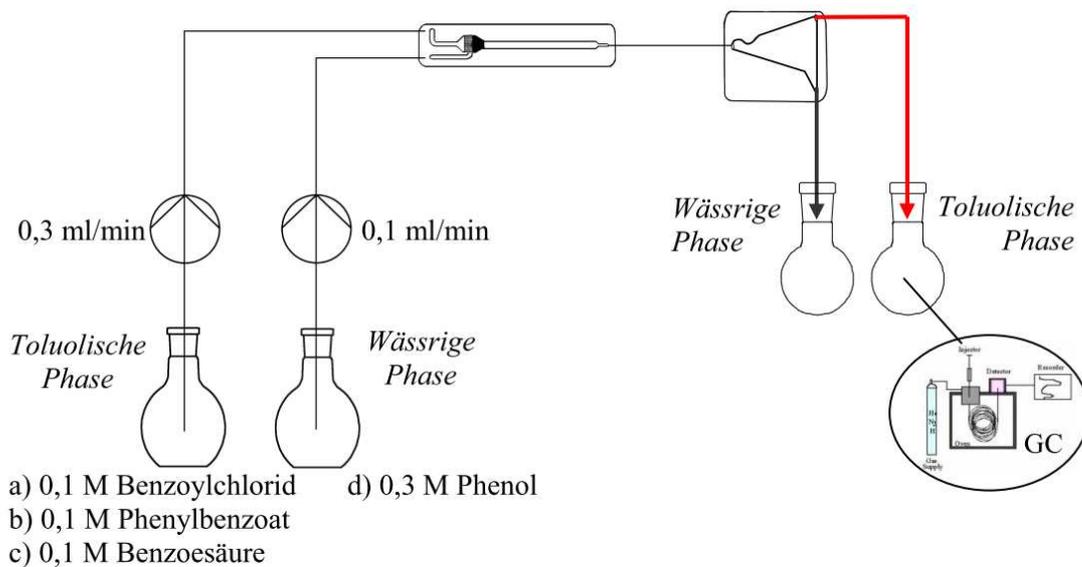


Abbildung 3.42: Schema zur Untersuchung der Löslichkeitsverteilung an der Transkat-Anlage

Das Erhitzen erfolgte mit der elektrischen Heizung. Allerdings ist aufgrund der Sicherheitsabschaltung, die einsetzt, wenn die Heizpatrone eine Temperatur von 140°C erreicht, nur eine Maximaltemperatur von 82°C möglich.

Beim Erhitzen, selbst bei 40°C, trat das Problem auf, dass sich in dem Einlasskanal vom Toluol Gasblasen bildeten. Diese Gasblasen konnten nicht auf das Sieden des Azeotrops von Toluol und Wasser (Sdp.: 84,1°C [3]) zurückgeführt werden, da die Temperatur zu niedrig war und vor allem Atmosphärendruck oder höchstens Überdruck herrschte und es nicht durch Unterdruck zu einer Siedepunktserniedrigung kommen konnte. Allerdings konnte nach 30 minütigem Entgasen des trockenen Toluols im Vakuum zumindest von Raumtemperatur bis 55°C die Gasblasentstehung unterdrückt werden. Daher können die Ergebnisse bei 70°C und 82°C mit der vorhergehend berechneten Phasengrenzflächen nicht in Verbindung gebracht werden.

Phenol und Benzoesäure lösten sich auch bei allen Untersuchungen im Mikroreaktor zu 100% in der [EMIM]EtSO₄-Phase.

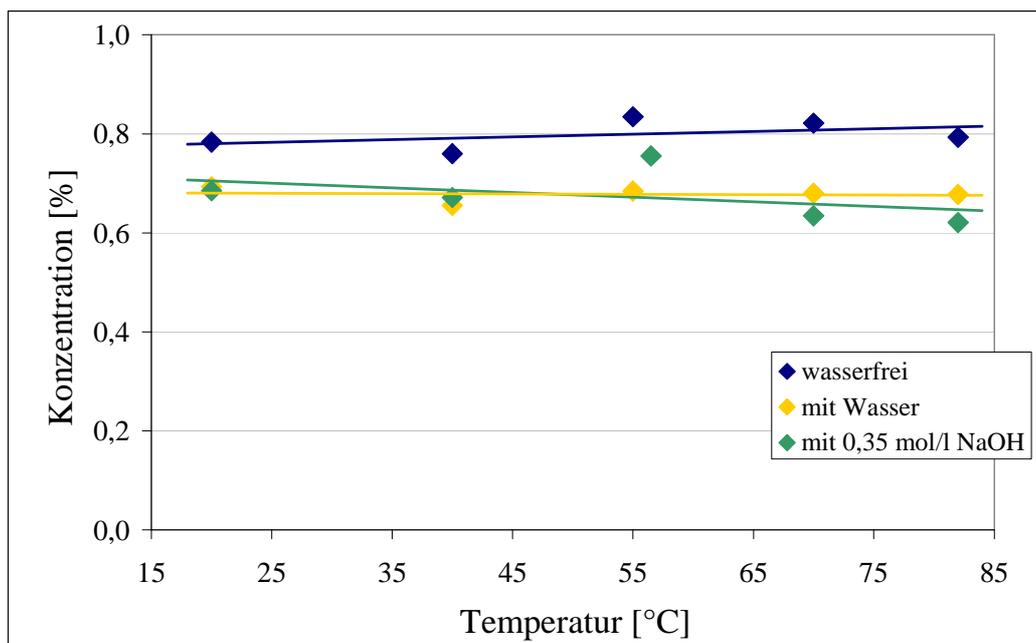


Abbildung 3.43: Verteilung von Benzoylchlorid im Mikroreaktor

Die Verteilung von Benzoylchlorid in $[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4$ und Toluol zeigte im Gegensatz zu den Untersuchungen im Batch keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. Wie zu erwarten war, war die Benzoylchlorid-Konzentration ohne Zusatz von Wasser zur $[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4$ -Phase höher als die bei Wasserzusatz. Die Konzentrationsverteilung bei der wasserhaltigen und der natriumhydroxidhaltigen $[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4$ -Phase sind sich ähnlich. Auch hier ist keine Temperaturabhängigkeit zu erkennen.

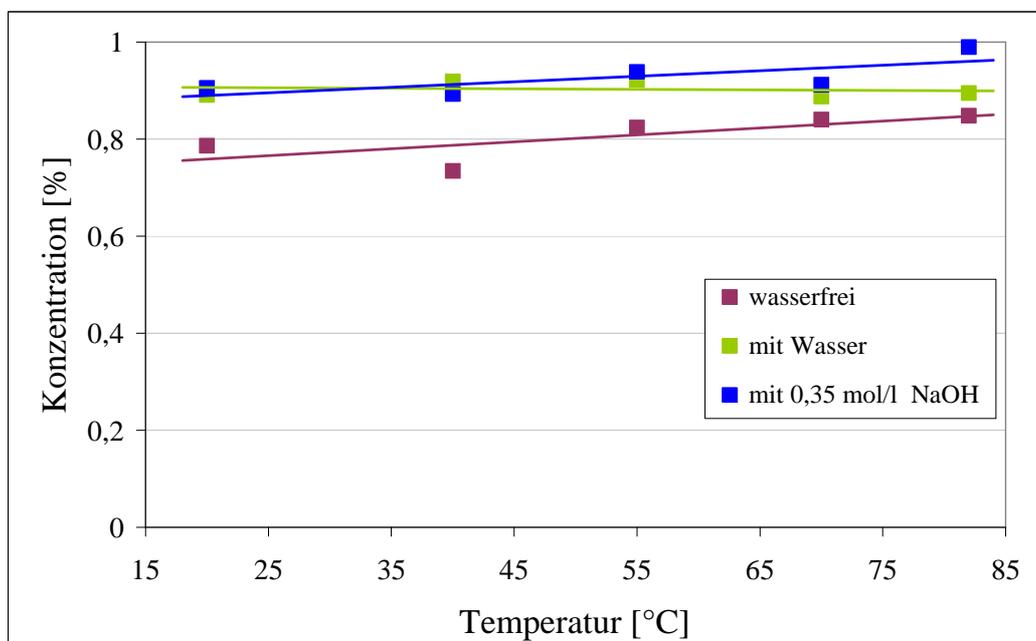


Abbildung 3.44: Verteilung von Phenylbenzoat im Mikroreaktor

Auch bei den Untersuchungen im Mikroreaktor zeigte Phenylbenzoat kein temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten zwischen den beiden Phasen. Außerdem lagen die

gemessenen Phenylbenzoatkonzentrationen bei den jeweiligen Temperaturen und verschiedenen Zusammensetzungen der [EMIM]EtSO₄-Phase nah beieinander.

Die generellen Unterschiede zwischen den Ergebnissen aus den Versuchen im Batch und im Mikroreaktor sind darauf zurück zu führen, dass in der Mischkammer des Mikroreaktors die Phasen nur eine Verweilzeit von 9,45 Sekunden hatten und daher auch nur für 9,45 Sekunden erhitzt wurden. Außerdem lag eine endliche Phasengrenzfläche vor.

Für das Transkat-Projekt bedeuten die Ergebnisse, dass es während der Reaktion nicht zu einem Auswaschen von Phenol aus der [EMIM]EtSO₄-Phase kommt. Phenol geht also nicht an die Toluolphase verloren und nur umgesetztes Phenol muss bei erneuter Verwendung der ionischen Flüssigkeit zugeführt werden. Allerdings kann die zwangs-läufige Anreicherung des unerwünschten Nebenproduktes Benzoesäure die Katalysatoraktivität von [EMIM]EtSO₄ herabsetzen. Dies müsste noch weiter untersucht werden.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass sich das Produkt zu ca. 80% in der Toluolphase löst und somit eine einfache Gewinnung durch Destillation möglich ist.

3.6. Zusammenfassung und Ausblick

Die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ wurde in einem kontinuierlichen Prozess synthetisiert und ein optimales Flussratenverhältnis der Edukte gefunden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken.

Der neue große Rechteck-Interdigitalmischer wurde charakterisiert und dessen Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der Flussratengeschwindigkeit bestimmt. Hierbei konnte die Pulsation der Pumpen in der TransKat-Anlage sichtbar gemacht werden. Mit Hilfe der neuen elektrischen Heizung ist eine temperaturabhängige Untersuchung der Phasengrenzfläche möglich.

Für die Rückführung wurden die Löslichkeitsverteilungen der einzelnen Reaktionskomponenten untersucht.

Phenol und Benzoesäure lösen sich aufgrund ihrer Polarität generell nur in der ionischen Flüssigkeit. Phenol betreffend ist dies ein Vorteil, da so nicht das Edukt aus der zu recycelnden Phase gewaschen wird. Nachteilig ist hingegen, dass sich das Nebenprodukt Benzoesäure ebenfalls in der ionischen Flüssigkeit ansammelt und daher die Katalysatoraktivität beeinträchtigen kann. Dies gilt es weiter zu untersuchen. Da sich Phenylbenzoat zu 82,4% in Toluol aufhält, ist eine einfache Produktabtrennung durch eine Phasentrennung möglich. Wie zu erwarten war, zeigten die Messungen von Benzoylchlorid, dass dessen Konzentration in Toluol bei wasserfreier Reaktionsführung höher ist. Bei Zusatz von Wasser hingegen kommt es zur Hydrolyse und die entstehende Benzoesäure löst sich vollständig in der ionischen Flüssigkeit.

Der zweite Teil zur Rückführung bestand in der Untersuchung der Trennmodule. Der Settler eignet sich bei der Untersuchung am besten. Mit ihm konnte die vollständige Trennung der Phasen in einem großen Bereich der Eduktflussraten erzielt werden. Bei den anderen Trennmodulen war es nicht möglich ein Gleichgewicht der Drücke der zwei Auslassschläuche einzustellen. Daher kam es zu dem Phänomen, dass ein Schlauch Luft ansog und so dass Trennmodul leer lief.

Die kontinuierliche, automatisierte Betreibung der Trennmodule, die auf der Gravitation beruhen, erfordert eine exakte Kontrolle der Flüsse aus den einzelnen Schläuchen. Dafür wären elektrische Ventile möglich, diese sind allerdings nach unten limitiert, so dass es keine elektrischen Ventile für Flussraten bei 0,1 ml/min auf dem Markt erhältlich sind. Eine weitere Möglichkeit besteht darin die Höhe der Phasengrenzfläche über eine Lichtschranke zu

verfolgen. Erreicht die Phasengrenze eine bestimmte Höhe öffnet sich ein Ventil, erreicht die Phasengrenze einen unteren Grenzwert schließt es sich wieder.

Sobald ein Y-Y-Trennmodul gefertigt ist, kann dieses auf seine Trennleistung untersucht werden. Eine Trennung sollte hier durch eine hydrophobe und hydrophile Beschichtung der Kanäle erfolgen.

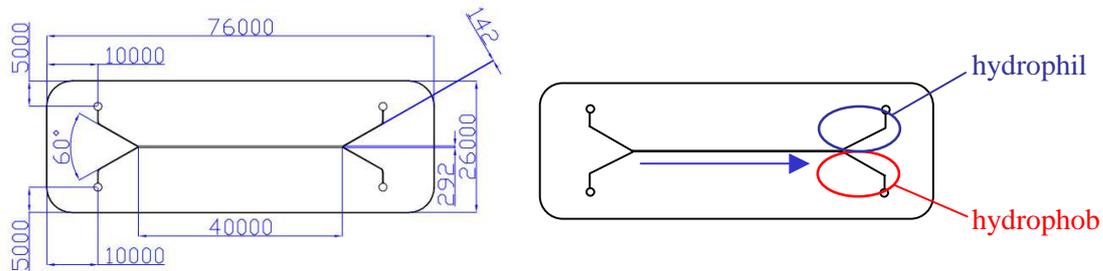


Abbildung 3.45: Y-Y-Trennmodul – Maßzeichnung (links); Beschichtung (rechts)

Auf der Grundlage der Ergebnisse von der Charakterisierung des großen Rechteckinterdigitalmischers wurde ein neuer Mischer entwickelt. Nach der Fertigstellung des 3-Kanal-Interdigitalmischers gilt es diesen zu charakterisieren.

Außerdem muss die Katalysatoreffizienz bei der Rückführung der ionischen Flüssigkeit geklärt werden: Nach wie vielen Zyklen ist der Katalysator erschöpft? Welche Möglichkeiten gibt es, die ionische Flüssigkeit von Verunreinigungen zu befreien?

Literatur:

- [1] Y. -S. Lee, M. -Y. Yeh, Y.- P. Sih, Ind. Eng. Chem. Res. 1995,34, 1572 – 1580
- [2] H.-M. Yang, C.-C. Huang, Applied Catalysis A: General 299, 2006, 258 - 265
- [3] A. C. Cole, J.L. Jensen, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 5962-5963
- [4] Organikum, 22. Auflage, WILEY-VCH, Weinheim, 2004

4. Begleitende Ökobilanzierung (AP1)

4.1 Aufgabe und Zielstellung

Im Rahmen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung wurden die experimentellen Ergebnisse, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Holger Löwe an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz erzielt wurden, hinsichtlich ihres Umweltbelastungspotentials bewertet. Untersuchungsgegenstand war die zweiphasige Reaktion von Phenol und Benzoylchlorid zur Bildung von Phenylbenzoat. Dabei wurden zunächst durch diskontinuierliche Synthesen die phasentransferkatalytischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten untersucht, die ebenfalls in der Arbeitsgruppe von Prof. Löwe hergestellt wurden. Anschließend erfolgte eine Übertragung der Reaktion in eine von mikrogas chemtech GmbH entwickelte Mikroreaktoranlage, in der sowohl verschiedene Mischstrukturen als auch verschiedene ionische Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysatoren untersucht wurden. Im nächsten Schritt wurde die wässrige Phase durch die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ ersetzt, um eine automatisierte Rückführung der ionischen Flüssigkeit zu ermöglichen. Hierzu wurde auch die mikroreaktionstechnische Anlage jeweils angepasst und schließlich um ein Trennmodul sowie um einen Viskositätssensor zur Überprüfung der Reinheit der zurückzuführenden ionischen Flüssigkeit ergänzt.

Mit Hilfe der forschungsbegleitenden Ökobilanzierung sollten während der Projektlaufzeit folgende Sachverhalte untersucht werden:

- 1) Eignung der ionischen Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysatoren
- 2) Vergleich verschiedener Mikromischer zur Erhöhung der Phasengrenzfläche
- 3) Gegenüberstellung der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Synthese im Labormaßstab
- 4) Abschätzung der Umweltbelastungspotentiale, die aus der Produktisolierung bzw. aus der Rückführung der ionischen Flüssigkeiten resultieren
- 5) Bewertung des ökologischen Potentials von [EMIM]EtSO₄ als Ersatzmedium für die wässrige Phase sowie
- 6) Vergleich der Umweltbelastungspotentiale der kontinuierlichen Synthese im Mikroreaktor mit den Umweltwirkpotentialen, die aus der konventionellen industriellen Synthese resultieren.

Weiterhin sollte das ökonomische Potential der kontinuierlichen Synthese im Mikroreaktor im Labormaßstab sowie extrapoliert in den Industriemaßstab gegenüber den jeweiligen diskontinuierlichen Synthesen abgeschätzt werden. Die Ergebnisse hierzu sind im Abschnitt 5 dargelegt.

4.2. Methodische Grundlagen

Häufig werden Ökobilanzierungen erst am Ende einer Prozessentwicklung, z. B. im Pilot- oder Industriemaßstab, durchgeführt, da die Kenntnisse im Forschungs- und Entwicklungsstadium häufig nicht die Anforderungen der Normen DIN EN ISO 14040 [4.1] und 14044 [4.2] an Vollständigkeit und Qualität erfüllen. Darüber hinaus werden die Umweltbelastungspotentiale, die aus der Prozessentwicklung resultieren, oftmals als gering eingestuft. [4.3] Mit Hilfe der forschungs- und entwicklungsbegleitenden Ökobilanzierung ist jedoch eine frühzeitige Identifikation kritischer Verfahrensparameter sowie eine Entscheidungsunterstützung bei Auswahl verschiedener Prozessalternativen möglich, um eine zielgerichtete Entwicklung ökologisch vorteilhafter Verfahren zu erleichtern. Auf diese Weise können Entscheidungen vermieden werden, die das Umweltbelastungspotential des

resultierenden Prozesses nachhaltig negativ beeinflussen und nur mit hohem zeitlichen und finanziellen Aufwand im Pilot- oder Industriemaßstab korrigiert werden können. [4.4-4.6]

Es wurde daher die Methode der vereinfachten ökologischen Bewertung in Anlehnung an den von der SETAC Europe vorgeschlagenen „Desimplification Approach“ gewählt [4.7], bei dem zwar alle Prozessstufen in die Betrachtungen einbezogen werden, jedoch mit einem dem jeweiligen Kenntnisstand entsprechenden Detaillierungsgrad. Datenlücken wurden dabei durch Verwendung von Literaturwerten und generischen Daten sowie durch Erstellung von Massen- und Energiebilanzen überwunden, bis die jeweilige Datenlücke anhand von experimentellen Ergebnissen gefüllt werden konnte. Auf diese Weise beruht die ökologische Bewertung im Laufe des Entwicklungsprozesses zunehmend auf experimentellen Daten.

Neben den Vorketten der verwendeten Substanzen sowie der Energiebereitstellung und der Synthese wurden ebenfalls die Umweltwirkpotentiale der Produktisolierung, Lösungsmittelrückführung und Entsorgung der Prozessabfälle abgeschätzt. Auf eine weiterführende Untersuchung nachgelagerter Prozessketten wurde verzichtet, da es sich hier um einen Vergleich verschiedener Prozessalternativen handelt und die Umweltbelastungspotentiale der *downstream*-Prozesse (Weiterverarbeitung, Verpackung/Vertrieb, Transport, Nutzung, Entsorgung des Endproduktes) für alle Alternativen gleich sind. Darüber hinaus wurde die Reaktorperipherie nicht in die Betrachtungen einbezogen, da in vorherigen Studien gezeigt werden konnte, dass die Umweltbelastungspotentiale, die aus der Bereitstellung von Substanzen und Energien für die Synthese, die Produktisolierung, die Rückführung von Lösungsmitteln sowie die Entsorgung von Reaktionsabfällen signifikant höher sind als die Umweltbelastungspotentiale, die aus der Herstellung der Peripherie resultieren. [4.8]

Die Prozessmodellierung und Berechnung der Umweltbelastungspotentiale anhand der Sachbilanzdaten erfolgte mit der Software Umberto® [4.9], in die die Datenbank Ecoinvent® [4.10] implementiert ist. Mit Hilfe dieser Datenbank ist die Berücksichtigung der Vorketten für die Bereitstellung der verwendeten Substanzen und Energien der verfügbaren Datensätze möglich. Sofern die Bereitstellung einzelner Substanzen nicht in der Datenbank zur Verfügung stand, wurde die Herstellung anhand von Literaturwerten modelliert, die Toxizitätsdaten aus Sicherheitsdatenblättern entnommen und verbal diskutiert.

Zur Auswertung der Umweltwirkpotentiale wurden im Rahmen der forschungsbegleitenden ökologischen Bewertung zunächst nur die Wirkkategorien Humantoxizitätspotential [4.11], Treibhauspotential [4.11] und kumulierter Energieaufwand [4.12] herangezogen. Die daraus gezogenen Schlussfolgerungen wurden jedoch schließlich auch anhand weiterer Umweltbelastungspotentiale nach Guinée [4.11] verifiziert. Das Humantoxizitätspotential spiegelt die Schädigung der menschlichen Gesundheit durch die Emission von Schadstoffen wider, die sowohl aus akut oder chronisch toxischen sowie aus krebserzeugenden Wirkungen resultieren können. Das Treibhauspotential repräsentiert hingegen die Emission von anthropogenen klimarelevanten Luftschadstoffen wie Kohlendioxid, Methan oder Stickoxiden. Da das Treibhauspotential stark durch die Verbrennung fossiler Rohstoffe beeinflusst wird, besteht eine enge Korrelation dieser Wirkkategorie zum kumulierten Energieaufwand. Im kumulierten Energieaufwand sind alle Prozessenergien der Bereitstellung von Substanzen und Energieverbrauchswerte der Synthese und Aufarbeitung sowie der Entsorgung der Prozessabfälle zusammengefasst.

4.3. Ökologische Bewertung

4.3.1. Datenbasis

Die experimentellen Ergebnisse, die als Grundlage für die ökologische Bewertung dienen, wurden durch die Arbeitsgruppe von Prof. Löwe in Form von zwei Diplomarbeiten [4.13, 4.14] sowie durch persönliche Mitteilungen an das Institut für Technische Chemie und Umweltchemie übermittelt. In Tabelle 4.1 sind die Standardreaktionsbedingungen für die zweiphasige Reaktion von Benzoylchlorid und Phenol zu Phenylbenzoat sowohl in der diskontinuierlichen als auch in der kontinuierlichen Verfahrensweise dargestellt.

	<i>Diskontinuierliche Verfahrensweise</i>	<i>Kontinuierliche Verfahrensweise</i>
Wässrige Phase	10 mL	0,3 mL/min
Phenol	1,5 mmol	0,3 mol/L
NaOH	1,75 mmol	0,35 mol/L
PT-Kat. (IL)	0,1 mmol	0,01 mol/L
Toluol	50 mL	0,9 mL/min
Benzoylchlorid	1,5 mmol	0,1 mol/L

Tabelle 4.1: Standardreaktionsbedingungen für die diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahrensweise der zweiphasigen Reaktion von Phenol und Benzoylchlorid

Als Phasentransferkatalysatoren wurden in der diskontinuierlichen Synthese zunächst Benzyltributylammoniumbromid [BnTBA]Br (1 μ mol/Ansatz) sowie die ionischen Flüssigkeiten [EMIM]EtSO₄, [BMIM]Cl und [HMIM]Br eingesetzt. Auf Grund der Datenverfügbarkeit wurden jedoch nur die Vorketten der ionischen Flüssigkeiten, die in der Arbeitsgruppe Löwe synthetisiert wurden, in die Betrachtungen einbezogen. Auch die ionischen Flüssigkeiten [C₁₈MIM]Br und [MIM]BuSO₃ wurden im Vorfeld der mikroreaktionstechnischen Untersuchungen synthetisiert und anhand der Synthesevorschriften in die ökologische Bewertung aufgenommen.

So wurde [BMIM]Cl durch verschiedene kontinuierliche Synthese von 1-Methylimidazol und Butylchlorid, u. a. in äquimolaren Mengen bei 150°C und 7 bar im Mikroreaktor mit einer Ausbeute von 82 % hergestellt [4.13], die als ökologisch günstigste Variante für die Bewertung herangezogen wurde. [4.15] Weiterhin wurde auch [HMIM]Br durch kontinuierliche Synthese im Mikroreaktor aus 1-Methylimidazol und Hexylbromid bei 120 °C mit einer Ausbeute von 100 % bezogen auf 1-Methylimidazol erhalten. [4.13] Für die Synthese von [EMIM]EtSO₄ aus 1-Methylimidazol und Diethylsulfat wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Löwe verschiedene Verfahrensalternativen verwendet. Auf Grund der besseren Datenverfügbarkeit bezüglich des Energieverbrauchs wurde die diskontinuierliche Synthese im 3-Halskolben bei 7-50 °C innerhalb von 5-6 Stunden (stufenweise Erwärmung je nach Reaktionsfortschritt), mit der eine Ausbeute von 92 % erzielt wurde, für die ökologische Bewertung herangezogen. [4.13] Auch [C₁₈MIM]Br wurde mittels diskontinuierlicher Synthese bei 90 °C in 48 Stunden aus Octadecylbromid und 1-Methylimidazol mit einer Ausbeute von 52 % erhalten. [4.14] Hingegen erfolgte die Synthese von [MIM]BuSO₃ aus 1-Methylimidazol und 1,4-Butansulton im halbkontinuierlichen Verfahren, in dem die Edukte in siedendes Toluol getropft wurden. Die Ausbeute betrug hierbei ca. 55 %. [4.14]

Eine Abschätzung der Toxizitätsdaten mit Hilfe von Sicherheitsdatenblättern erweist sich für diese Substanzklasse als schwierig, da Angaben zur akuten bzw. chronischen Toxizität teilweise noch nicht erhoben wurden und die Zuordnung zu einer Wassergefährdungsklasse häufig anhand von Selbsteinstufungen vorgenommen wurde. Die ionische Flüssigkeit [BMIM]Cl wird als toxisch (LD₅₀ Ratte weiblich oral 50-300 mg/kg) und reizend sowie stark wassergefährdend (WGK 3) eingestuft. [4.16] Hingegen gilt [C₁₈MIM]Cl, das kommerziell verfügbare Analogon zu dem im Rahmen dieses Projektes eingesetzten Katalysators

[C₁₈MIM]Br, als gesundheitsgefährdend (keine Angabe von LD₅₀-Werten) und reizend, während keine Angaben zur Wassergefährdungsklasse vorliegen. [4.17] Auch [EMIM]EtSO₄ wird als gesundheitsgefährdend (akute Toxizität 4, LD₅₀ Ratte oral > 2000 mg/kg) und darüber hinaus als schwach wassergefährdend (WGK 1) klassifiziert. [4.18] Allerdings ist das Edukt Diethylsulfat zur Darstellung von [EMIM]EtSO₄ toxisch (akute Toxizität 3, LD₅₀ Ratte oral 880 mg/kg), ätzend sowie krebserregend [4.19], so dass zumindest im Rahmen der Synthese von [EMIM]EtSO₄ hohe Anforderungen an die Sicherheitsvorkehrungen zu stellen sind. Für [MIM]BuSO₃ und [HMIM]Br konnten keine Aussagen zur Toxizität sowie zur Wassergefährdungsklasse ermittelt werden.

Neben den ionischen Flüssigkeiten wurde auch die Bereitstellung des Eduktes Benzoylchlorid anhand von Literaturwerten in der ökologischen Bewertung erfasst, da diese Substanz nicht in der Ecoinvent-Datenbank verfügbar war. Benzoylchlorid wird kommerziell durch die Hydrolyse von Benzotrichlorid gewonnen [4.20] oder kann durch Gasphasen-Chlorierung von Benzaldehyd in Stickstoff-Atmosphäre bei 325 °C hergestellt werden [4.21]. Letztere Synthesvariante wurde auf Grund der besseren Datenverfügbarkeit für die Bilanzierung dieses Ausgangsstoffes verwendet. Benzoylchlorid gilt als gesundheitsgefährdend (akute Toxizität 4, LD₅₀ Ratte oral 1900 mg/kg) und ätzend sowie schwach wassergefährdend (WGK 1). [4.22] Bei der Handhabung sollte daher ein direkter Hautkontakt vermieden werden.

Die experimentellen Arbeiten wurden unter verschiedenen Synthesebedingungen, z. B. bei Reaktionstemperaturen zwischen 25 und 80 °C und unter Verwendung verschiedener ionischer Flüssigkeiten durchgeführt. Bei der Analyse der daraus resultierenden Umweltwirkpotentiale hat sich gezeigt, dass die Reaktionsausbeute am besten geeignet ist, den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf das Umweltbelastungspotential darzustellen. Es wurden daher für die ökologische Bewertung stets die Parameterkonstellationen herangezogen, die zu den jeweils höchsten Umsätzen/Ausbeuten führten.

Zur Erhöhung der Phasengrenzfläche wurden folgende Mischstrukturen eingesetzt: Interdigital-Mischer, Herringbone-Mischer sowie Emulsionsmischer. In Tabelle 4.2 sind die speziellen in der ökologischen Bilanzierung berücksichtigten Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Reaktionsnr.	Katalysator	Temperatur [°C]	Mischstruktur	Verweilzeit [s]	Ausbeute [%]
1	Ohne	57	Interdigital-Mischer	0,83	10
2	Ohne	57	Herringbone-Mischer	18,8	26
3	[C ₁₈ MIM]Br	62	Herringbone-Mischer	18,8	45
4	[C ₁₈ MIM]Br	68	Emulsionsmischer	1.355	51
5	[C ₁₈ MIM]Br	75	Interdigital-Mischer	0,83	62
6	[MIM]BuSO ₃	30	Interdigital-Mischer	0,83	70
7	[EMIM]EtSO ₄	RT	Interdigital-Mischer	0,83	79
8	[EMIM]EtSO ₄	RT	Herringbone-Mischer	28	86
9	Ohne	66	Batch-Synthese	5400 (90 min)	66
10	[BMIM]Cl	45,5	Batch-Synthese	2700 (45 min)	72
11	[HMIM]Br	45,5	Batch-Synthese	2100 (35 min)	78
12	[EMIM]EtSO ₄	47,5	Batch-Synthese	3780 (63 min)	53

Tabelle 4.2: Spezielle Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung

Zur Berechnung des Energiebedarfs wurden von mikrogas chemtech GmbH Angaben zur Leistungsaufnahme der mikroreaktionstechnischen Anlage zur Verfügung gestellt. Diese Informationen umfassten die Leistungsaufnahme der eingesetzten Pumpen, der Steuerelemente sowie des zunächst für die Temperierung eingesetzten Thermostaten. [4.23] Auf Grund der hohen Leistungsaufnahme (2000 W) des Thermostaten wurde jedoch der Energiebedarf zur Temperierung des Reaktionsgemisches thermodynamisch abgeschätzt. Zur Gewährleistung einer konsistenten ökologischen Bewertung wurde dieser Ansatz auch für die Bewertung der diskontinuierlichen Synthesen sowie zur Destillation von Lösungsmitteln gewählt.

Der Fokus der experimentellen Arbeiten lag auf der Etablierung eines automatisierten kontinuierlichen Verfahrens zur Synthese von Phenylbenzoat. Daher wurde die Produktausbeute meist gaschromatographisch aus der toluolischen Phase analysiert. Neben einer Redestillation des Toluols erfolgte meist keine weitere Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Aus diesem Grund wurde exemplarisch für zwei kontinuierlich geführte Synthesen unter Implementierung von $[C_{18}MIM]Br$ und $[MIM]BuSO_3$ als Phasentransferkatalysatoren hypothetische Aufarbeitungsszenarien betrachtet [4.24], um die aus der Produktisolierung resultierenden Umweltbelastungspotentiale abschätzen zu können. Dabei wurde zunächst eine Trennung der beiden Phasen durch Auffangen der Reaktionslösung und Absetzen der nicht mischbaren Lösungsmittel Wasser und Toluol vorausgesetzt. In der wässrigen Phase verbleiben hierdurch neben nicht-umgesetztem Phenol und Natriumhydroxid auch die jeweilige ionische Flüssigkeit sowie das bei der Reaktion entstehende Natriumchlorid. Die toluolische Phase enthält hingegen nicht-umgesetztes Benzoylchlorid sowie das Produkt Phenylbenzoat. Auf Grund des hohen Siedepunktes von Phenylbenzoat (315°C) muss die toluolische Phase mehrfach mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung (zur Abtrennung des verbliebenen Benzoylchlorids in Form von Natriumbenzoat) sowie mit Wasser gewaschen, anschließend getrocknet und das Toluol destillativ entfernt werden. Zur umweltgerechten Entsorgung der in der wässrigen Phase enthaltenen ionischen Flüssigkeiten wurden eine destillative Abtrennung des Wassers und eine Entsorgung des Rückstandes als organischer Abfall angenommen.

Da diese Aufarbeitungsprozedur sehr arbeitsaufwändig und energieintensiv ist, wurde schließlich ein Ersatz der wässrigen Phase durch eine geeignete ionische Flüssigkeit angestrebt, die eine automatisierte Phasentrennung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit ermöglicht. Aus diesem Grund wurde die ionische Flüssigkeit $[EMIM]EtSO_4$ als Lösungsmittel und Phasentransferkatalysator herangezogen und die mikroreaktionstechnische Anlage durch ein Phasentrennmodul sowie einen Viskositätssensor zur Reinheitskontrolle der zurückzuführenden ionischen Flüssigkeit erweitert. Bei der Rückführung der ionischen Flüssigkeit ist zu beachten, dass sich sowohl Reaktionswasser sowie durch die Reaktion in stöchiometrischen Mengen gebildetes Natriumchlorid in der ionischen Flüssigkeits-Phase lösen und zu einer Verminderung der phasentransferkatalytischen Aktivität führen können. Daher wurde eine Reinigung der ionischen Flüssigkeit bei 50 % Wassergehalt durch destillative Abtrennung des Wassers sowie Filtration des ausfallenden Natriumchlorids angenommen. Eine hypothetische Reinigung bei 10 % Wassergehalt würde zu ähnlichen Umweltbelastungspotentialen führen, da bei einer thermodynamischen Abschätzung des Energieverbrauchs neben der spezifischen Wärmekapazität und der Verdunstungsenergie nur die Stoffmenge einen signifikanten Einfluss hat.

4.3.2 Industrielle Synthese

Die im ersten Berichtszeitraum durchgeführte Patent- und Literaturrecherche zur industriellen Synthese von Phenylbenzoat konnte in den weiteren Projektphasen nicht weiter ergänzt werden. Es lagen somit nur Synthesevorschriften im Labormaßstab vor. Jedoch wurde mit Hilfe von Merck KGaA eine *Scale-up*-Berechnung von zwei ausgewählten Patentschriften durchgeführt [4.25], die als Berechnungsgrundlage für die ökologische Bewertung sowie für die Kostenabschätzung der konventionellen Synthese diente. Die industrielle Relevanz dieser beiden Verfahren kann hieraus jedoch leider nicht abgeleitet werden. Sie dienen somit nur als grobe Abschätzung der Umweltbelastungspotentiale der konventionellen technischen Synthese von Phenylbenzoat. In Tabelle 4.3 sind die Massen der verwendeten Substanzen zusammengefasst, die als Grundlage für die ökologische und ökonomische Bewertung jeweils herangezogen wurden.

Die Energie zur Rückführung von Toluol wurde anhand thermodynamischer Stoffdaten abgeschätzt, wobei ein Rückführungsverlust von 5 % berücksichtigt wurde. Die Energie für die diskontinuierliche Rührwerksanlage sowie zur Förderung der Reaktionsmedien wurde anhand eines Datensatzes, der am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie in einer früheren Studie ermittelt wurde, abgeschätzt. [4.26] Dabei wurden die unterschiedlichen Produktionskapazitäten der betrachteten Anlagen durch einen Kapazitätsexponenten angepasst, der häufig in ökonomischen Abschätzungen Anwendung findet. [4.27]

<i>Patent</i>	<i>Substanz</i>	<i>Masse [kg]</i>
US 2 345 006 [4.28]	Phenol	320
	Aluminiumtrichlorid	533
	Benzoylchlorid	467
	Toluol	3480
	Eiswasser	2000
	Verdünnte Schwefelsäure	1000
	Verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung	1000
	<i>Phenylbenzoat</i>	598 (91 %)
US 3 772 389 [4.29]	Phenol	432
	Benzoessäure	561
	Toluol	3480
	Borsäure	13,44
	Xylol	22,1
	Schwefelsäure 96-98%	8
	Wasser	1500
	Verdünnte Natriumhydrogencarbonat-Lösung	1000
	<i>Phenylbenzoat</i>	855,4 (94 %)

Tabelle 4.3: Datenbasis für die ökologische und ökonomische Bewertung der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat im Industriemaßstab

4.3.3 Ergebnisse der ökologischen Bewertung

In den nachfolgenden Abschnitten sind die Umweltbelastungspotentiale ausführlich anhand des Humantoxizitätspotentials sowie des Treibhauspotentials als Vertreter nicht-energiebasierter und energiebasierter Wirkpotentiale dargestellt. Hierfür werden i. d. R. Säulendiagramme gewählt, in denen die Beiträge einzelner Systemkomponenten (Substanzen, Energiebedarf, Entsorgung von Prozessabfällen) farblich gekennzeichnet sind. Weitere Umweltbelastungspotentiale werden schließlich in Netzdiagrammen aggregiert. Alle Umweltbelastungspotentiale wurden auf die funktionelle Einheit „Bereitstellung von 1 kg Phenylbenzoat“ bezogen. Auf Grund der geringen Ausbeute und der daraus resultierenden

hohen Umweltwirkpotentiale wurde die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer ohne Implementierung eines Phasentransferkatalysators (Reaktion 1) als Basis herangezogen und die Wirkpotentiale aller anderen Szenarien darauf normiert.

4.3.3.1 Humantoxizitätspotential

In Abbildung 4.1 ist das Humantoxizitätspotential der kontinuierlich geführten Reaktionen ohne und mit Implementierung von $[C_{18}MIM]Br$ und $[MIM]BuSO_3$ als Phasentransferkatalysatoren dargestellt. Neben dem Beitrag der Energie der Reaktorperipherie hat auch die Bereitstellung des Eduktes Phenol einen hohen Einfluss auf diese Wirkkategorie.

Der Abbildung kann weiterhin die starke Abhängigkeit des Umweltbelastungspotentials von der erzielten Reaktionsausbeute entnommen werden. So weist die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer ohne Implementierung eines Phasentransferkatalysators das höchste Humantoxizitätspotential bei einer Ausbeute von 10 % auf. Allerdings kann bereits ohne Implementierung einer ionischen Flüssigkeit durch einen Wechsel der Mischstruktur zu einem Herringbone-Mischer eine signifikante Verringerung des Humantoxizitätspotentials um 61 % erzielt werden.

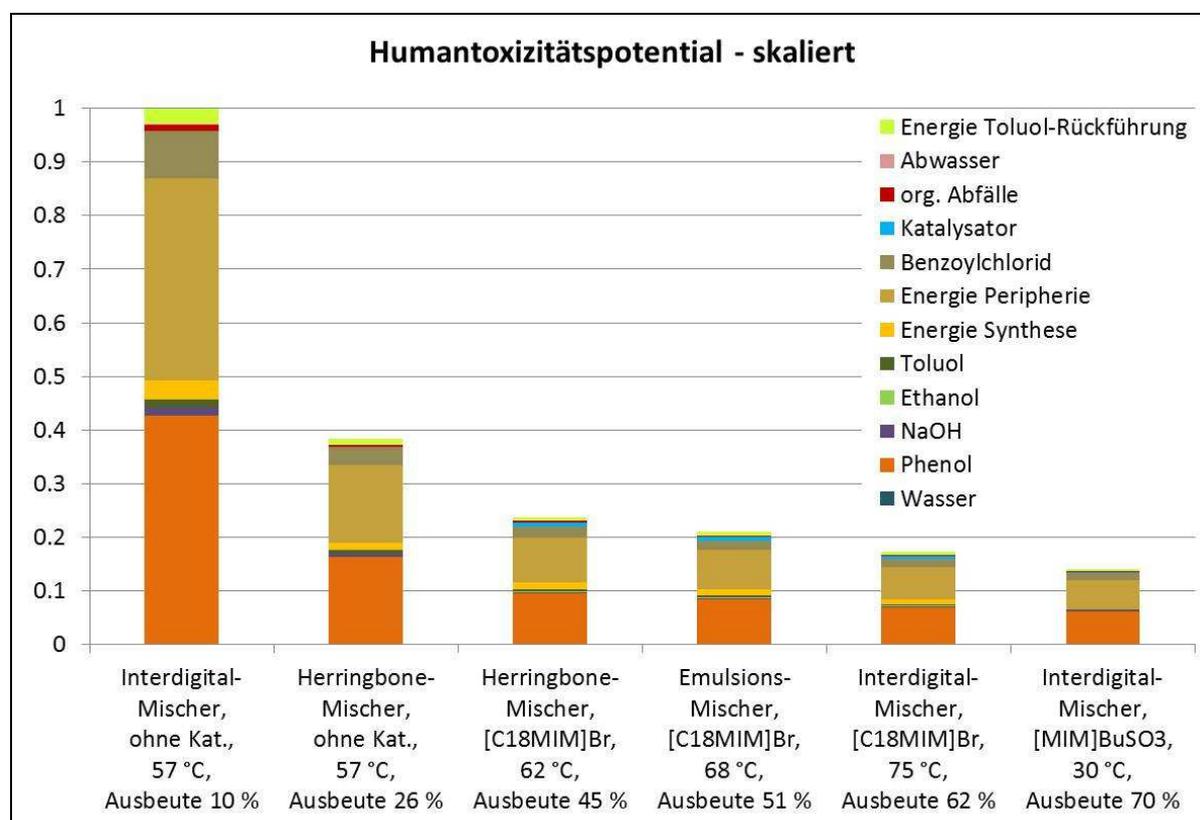


Abbildung 4.1: Humantoxizitätspotential für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat in verschiedenen Mischstrukturen mit und ohne Implementierung von ionischen Flüssigkeiten

Aus der Implementierung von $[C_{18}MIM]Br$ resultiert eine weitere Reduktion des Humantoxizitätspotentials um 34 % gegenüber der unkatalysierten Reaktion im Herringbone-Mischer. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Reaktionsführung ohne Katalysator erwies sich der Interdigital-Mischer bei Nutzung des Phasentransferkatalysators $[C_{18}MIM]Br$ als günstigste Mischstruktur, gefolgt von Emulsions- und Herringbone-Mischer. Den niedrigsten Beitrag zum Humantoxizitätspotential weist jedoch die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer unter Verwendung von $[MIM]BuSO_3$ mit einer Ausbeute von 70 % auf.

Frühere Studien haben gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten auf Grund ihrer aufwändigen Herstellung und ihres potentiellen Umweltgefährdungspotentials nicht *a priori* als „grüne“ Lösungsmittel gelten können. [4.30, 4.31] Am Beispiel der Phasentransferkatalyse zur Synthese von Phenylbenzoat wird jedoch deutlich, dass der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten trotz des ökologischen Rucksackes dieser Substanzklasse, ganzheitlich betrachtet zu einer signifikanten Reduktion des Toxizitätspotentials einer chemischen Synthese führen kann, wenn sie, wie in diesem Anwendungsbeispiel, in katalytischen Mengen eingesetzt werden.

Eine Gegenüberstellung der beiden kontinuierlichen Synthesen im Interdigital-Mischer unter Implementierung von $[C_{18}MIM]Br$ und $[MIM]BuSO_3$ als Phasentransfer-Katalysatoren mit den diskontinuierlichen Synthesen erfolgt in Abbildung 4.2. Dieser Abbildung kann entnommen werden, dass die diskontinuierlichen Synthesen mit und ohne Katalysator ähnliche Humantoxizitätspotentiale aufweisen wie die katalysierten Reaktionen im Interdigital-Mischer. Weiterhin ist zu beobachten, dass das phasentransferkatalytische Potential der verwendeten ionischen Flüssigkeiten in der diskontinuierlichen Verfahrensweise weniger ausgeprägt ist als in der kontinuierlichen Verfahrensweise. Die katalytischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten $[BMIM]Cl$ und $[HMIM]Br$ in den diskontinuierlichen Synthesen spiegeln sich hauptsächlich durch eine signifikante Reduktion der Reaktionsdauer sowie eine leichte Erhöhung der Reaktionsausbeute wider.

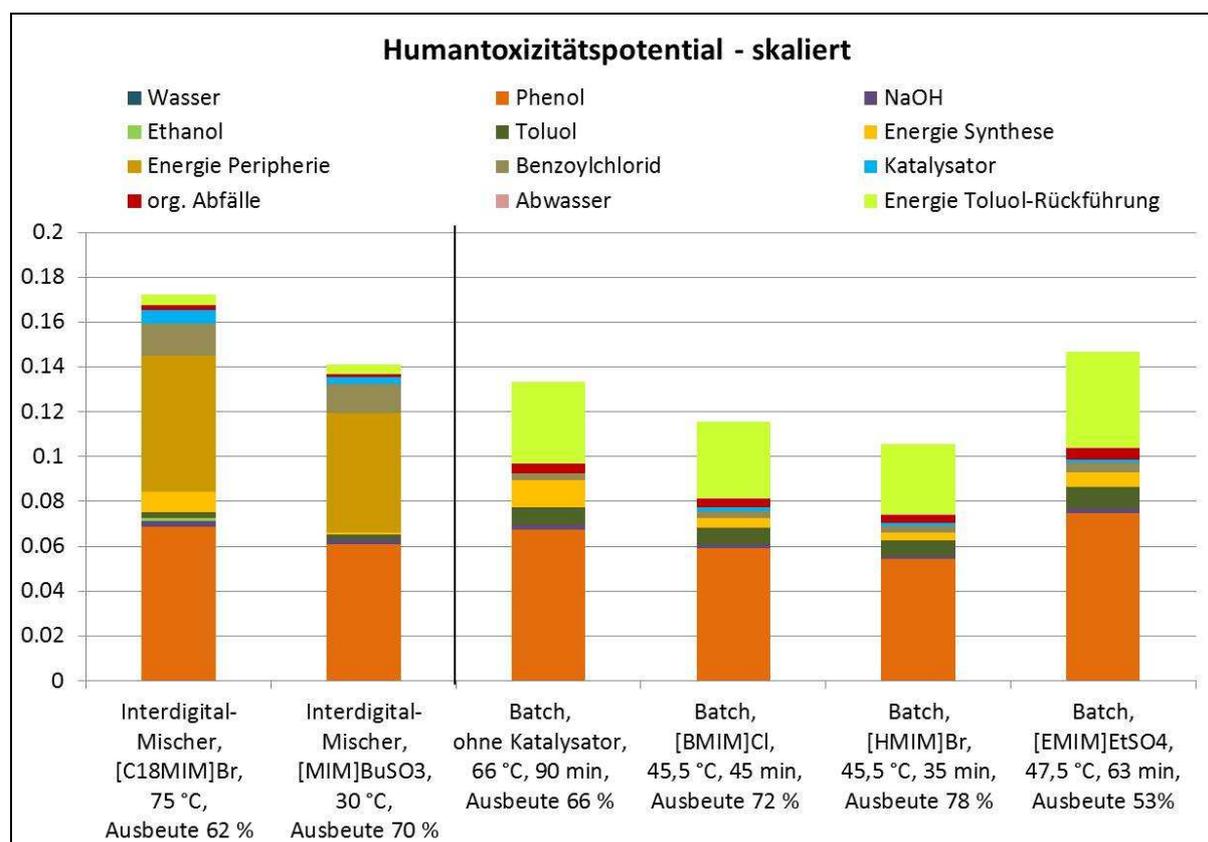


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung des Humantoxizitätspotentials für die kontinuierliche im Interdigital-Mischer und für die diskontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat

4.3.3.2 Treibhauspotential

Im Gegensatz zum Humantoxizitätspotential wird das Treibhauspotential (Abbildung 4.3) der kontinuierlichen Synthese in der mikroreaktionstechnischen Anlage maßgeblich durch die Energiebereitstellung für die Reaktorperipherie beeinflusst. Darüber hinaus zeichnet sich ebenso im Rahmen dieser energiebasierten Wirkkategorie eine deutliche Abhängigkeit des Umweltbelastungspotentials von der Reaktionsausbeute ab.

Darüber hinaus werden bei der Betrachtung des Treibhauspotentials die im Rahmen des Humantoxizitätspotentials diskutierten Trends widergespiegelt: Durch den Austausch der Mikromischer vom Interdigital-Mischer zum Herringbone-Mischer kann für die unkatalysierte kontinuierliche Synthese eine deutliche Reduktion des Treibhauspotentials von über 60 % erzielt werden. Hingegen erwies sich auch innerhalb des Treibhauspotentials der Interdigital-Mischer als ökologisch günstigste Reaktorgeometrie für die katalysierten Synthesen infolge der hohen erzielten Reaktionsausbeuten.

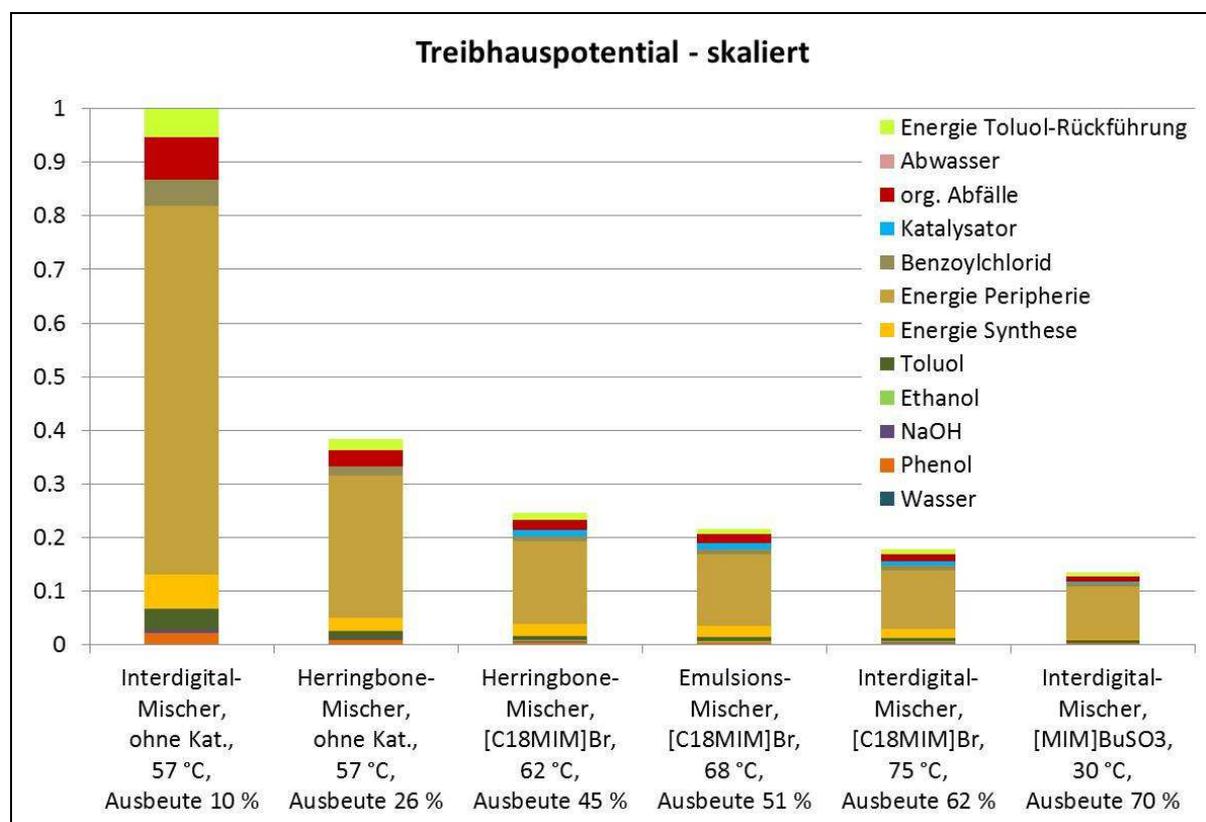


Abbildung 4.3: Treibhauspotential für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat in verschiedenen Mischstrukturen mit und ohne Implementierung von ionischen Flüssigkeiten

In Abbildung 4.4 sind die Beiträge zum Treibhauspotential, die aus der diskontinuierlichen Synthese ohne und mit Implementierung von ionischen Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysatoren resultieren, dargestellt. Die destillative Rückführung von Toluol sowie die Entsorgung der organischen Abfallstoffe weisen für die diskontinuierlichen Reaktionen einen signifikanten Beitrag zum Treibhauspotential auf. In Summe sind jedoch die Treibhauspotentiale der diskontinuierlichen Synthesen vergleichbar zu den Treibhauspotentialen der kontinuierlichen Reaktionen. Allerdings sollte beachtet werden, dass der Energiebedarf der Reaktorperipherie einen hohen Einfluss auf das Treibhauspotential der kontinuierlichen Synthesen aufweisen. Bei der Übertragung der diskontinuierlichen Synthese in den Pilot- oder Industriemaßstab wird zusätzlich zur Energie

für die Erwärmung der Reaktionsmischung ebenfalls Energie zur Förderung der Reaktionslösung, zum Mischen sowie zur Überwachung benötigt, die im Labormaßstab nur für die kontinuierliche Synthese berücksichtigt wurden. Somit würde sich bei einer Übertragung der diskontinuierlichen Synthesen in den Produktionsmaßstab ein zusätzlicher Beitrag zum Umweltbelastungspotential durch den Energiebedarf der Reaktorperipherie ergeben.

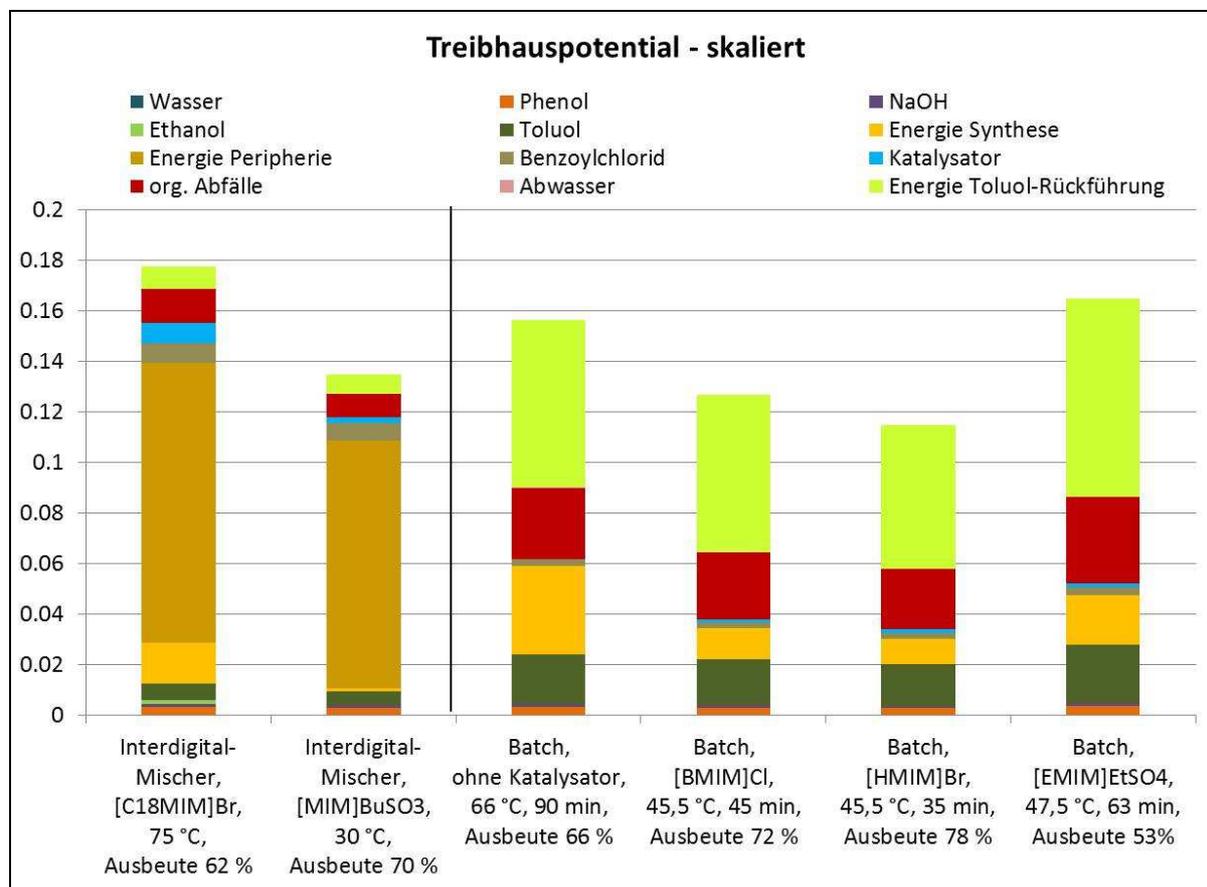


Abbildung 4.4: Gegenüberstellung des Treibhauspotentials für die kontinuierliche im Interdigital-Mischer und für die diskontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat

4.3.3.3 Einfluss der Produktisolierung

Anhand des Humantoxizitätspotentials werden exemplarisch in Abbildung 4.5 die Umweltbelastungspotentiale dargestellt, die sich aus der Berücksichtigung hypothetischer Aufarbeitungsszenarien für die kontinuierliche Synthesen von Phenylbenzoat im Interdigital-Mischer unter Implementierung von [C₁₈MIM]Br und [MIM]BuSO₃ ergeben. Insbesondere durch den hohen Energiebedarf zur Abtrennung des Wassers für eine umweltgerechte Entsorgung der organischen Abfallstoffe (inkl. ionischer Flüssigkeiten) resultiert ein signifikant höheres Umweltbelastungspotential der betrachteten Reaktionen. Sofern für die wässrige Phase eine andere Entsorgungsprozedur möglich ist, z. B. eine Abtrennung des Wassers durch geeignete Membranen [4.32], würde sich der Einfluss der Aufarbeitung infolge der energieintensiven Wasserabtrennung jedoch vermindern.

Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für das Treibhauspotential, da auch innerhalb dieser Wirkkategorie (sowie in allen weiteren) die Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur zu einer Erhöhung der Umweltbelastungspotentiale führt.

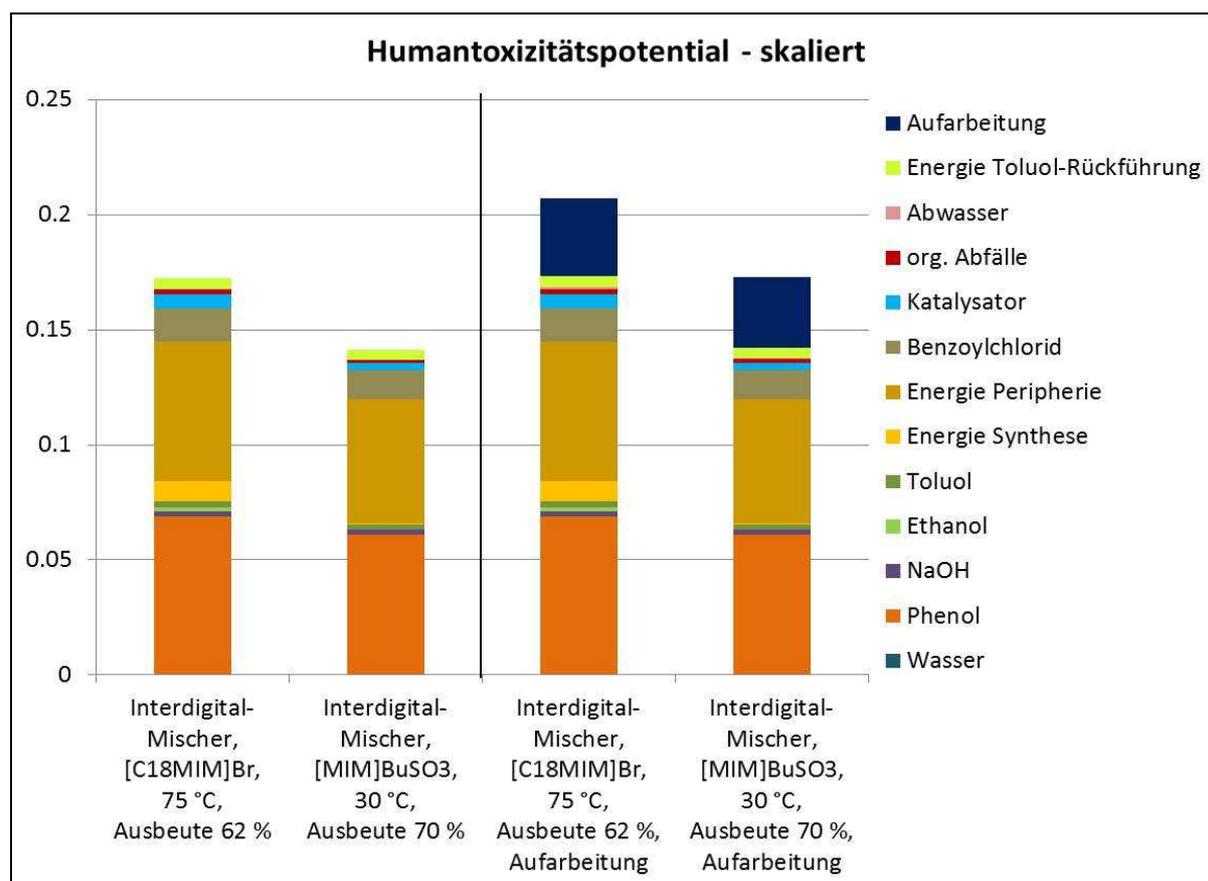


Abbildung 4.5: Humantoxizitätspotential für die Gegenüberstellung zweier ausgewählter kontinuierlicher Synthesen von Phenylbenzoat ohne und mit Berücksichtigung hypothetischer Aufarbeitungsszenarien

4.3.3.4 Ersatz der wässrigen Phase durch [EMIM]EtSO₄

Auf Grund der arbeits- und energieintensiven Aufarbeitungsprozedur der kontinuierlich geführten Synthesen unter Implementierung von [C₁₈MIM]Br und [MIM]BuSO₃ in einem Wasser/Toluol-Gemisch, die sich in diskontinuierlicher Verfahrensweise an die Reaktion im Mikroreaktor anschließen würde, wurde schließlich der Ersatz der wässrigen Phase durch eine geeignete ionische Flüssigkeit angestrebt. Hierfür wurde [EMIM]EtSO₄ als Lösungsmittel und Phasentransferkatalysator gewählt, um eine kontinuierliche Produktabtrennung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit zu gewährleisten. Weiterhin wurde die mikroreaktionstechnische Anlage um eine Phasentrenneinheit (Trennmodul und weitere Pumpe zur Gewährleistung eines stabilen Flusses) sowie einen Pufferbehälter und einen Viskositätssensor zum Auffangen der ionischen Flüssigkeit und deren Reinheitsüberprüfung erweitert.

Mit Hilfe dieser ionischen Flüssigkeit ist es weiterhin möglich, bei Raumtemperatur zu arbeiten, so dass die Temperiereinheit (Thermostat bzw. elektrische Beheizung) nicht oder nur zur Gewährleistung einer gleichmäßigen Temperatur benötigt wird. Für die Prozessierung im Interdigital-Mischer wurde für die ionische Flüssigkeits-Phase eine Flussrate von 0,1 mL/min sowie für die toluolische Phase eine Fließgeschwindigkeit von 0,3 mL/min gewählt. Im Herringbone-Mischer wurden jedoch weiterhin die Standardflussgeschwindigkeiten von 0,3 mL/min für die ionische Flüssigkeit und 0,9 mL/min für die Toluol-Phase verwendet.

Der Ersatz der wässrigen Phase durch [EMIM]EtSO₄ ohne Rückführung der ionischen Flüssigkeit führt zu einer signifikanten Erhöhung des Humantoxizitätspotentials (Abbildung 4.6) sowie des Treibhauspotentials (Abbildung 4.7), da die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit sehr material- und energieintensiv ist. Bei einer Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedien tragen somit die Vorketten stärker zum Umweltbelastungspotential der betrachteten Reaktion bei als bei einem Einsatz in katalytischen Mengen. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass der Energiebedarf für die Peripherie einen höheren Beitrag sowohl zum Humantoxizitätspotential als auch zum Treibhauspotential der Reaktion im Interdigital-Mischer unter Verwendung von [EMIM]EtSO₄ als Ersatz für die wässrige Phase aufweist. Dies resultiert aus den geringeren Flussraten und der sich daraus ergebenden geringeren Produktmenge je Syntheszyklus.

Bei Verwendung von [EMIM]EtSO₄ als eigenständige zweite Phase spiegelt sich derselbe Trend wider, der bereits bei den unkatalysierten kontinuierlichen Reaktionen beobachtet werden konnte: Die Reaktionsausbeute im Herringbone-Mischer ist höher als im Interdigital-Mischer. Dies scheint aus einer erhöhten Phasengrenzfläche gegenüber der Vermischung im Interdigital-Mischer zu resultieren.

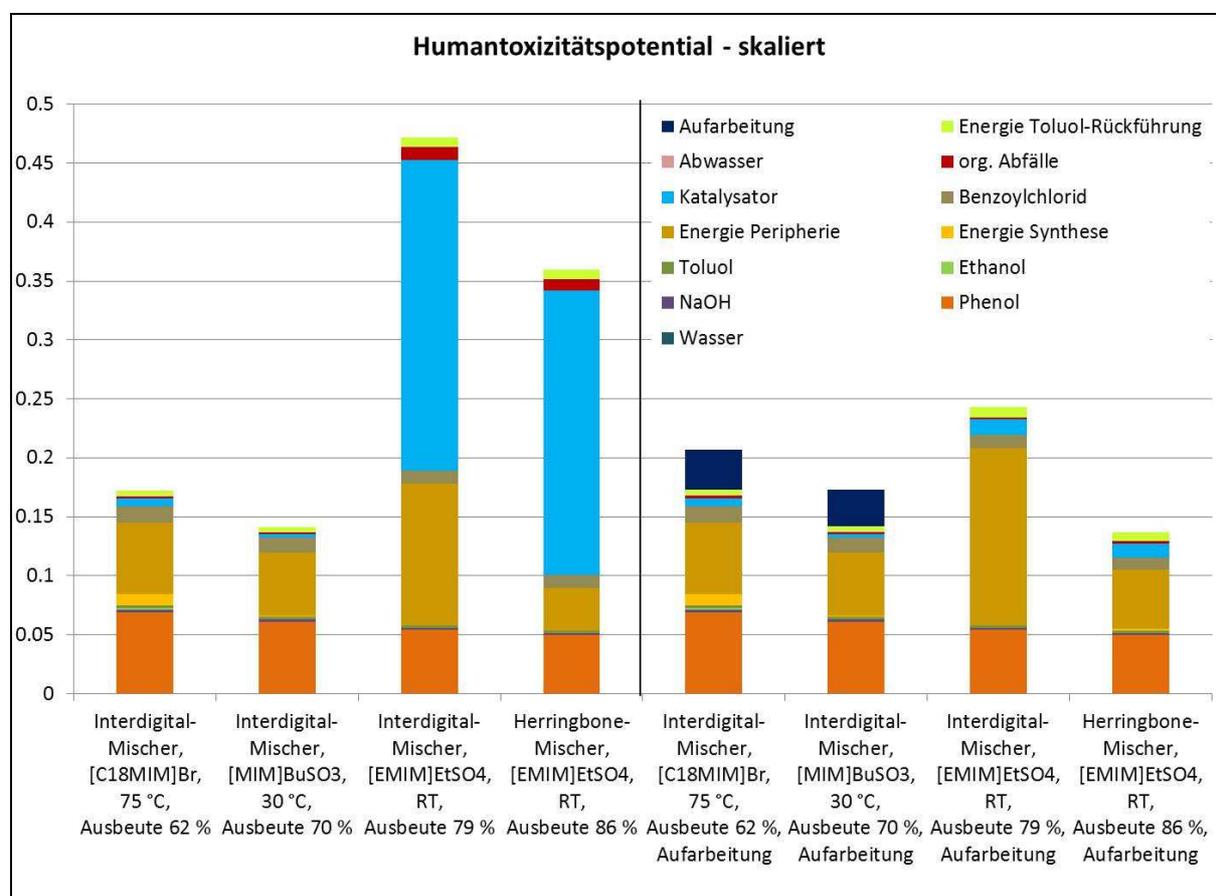


Abbildung 4.6: Humantoxizitätspotential für die Gegenüberstellung der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysator ([C₁₈MIM]Br, [MIM]BuSO₃) sowie als eigenständige Phase ([EMIM]EtSO₄) ohne und mit Aufarbeitung

Sofern eine automatisierte Phasentrennung zur Produktisolierung sowie effiziente Rückführung von [EMIM]EtSO₄ realisiert werden kann, kann jedoch das Umweltbelastungspotential der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat signifikant reduziert werden. Sowohl Abbildung 4.6 als auch Abbildung 4.7 kann entnommen werden, dass in diesem Falle eine Reduktion des Umweltbelastungspotentials der Reaktion im Herringbone-Mischer um 21 % bzw. 19 % gegenüber der Synthese im Interdigitalmischer unter Implementierung von [MIM]BuSO₃ als Phasentransferkatalysator unter Berücksichtigung einer hypothetischen Aufarbeitungsprozedur gesenkt werden kann.

➔ Die Verwendung von [EMIM]EtSO₄ als Ersatz der wässrigen Phase erscheint daher unter der Prämisse der automatisierten Phasentrennung und Rückführung der Reaktionsmedien im Herringbone-Mischer als ökologisch vorteilhafteste Synthese-Alternative zur Übertragung in den Pilot- oder Industriemaßstab.

Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass von Diethylsulfat, das zur Herstellung von [EMIM]EtSO₄ eingesetzt wird, erhebliche Gesundheits- und Umweltgefährdungen ausgehen, so dass die Handhabung unter Einhaltung strenger Sicherheitsvorschriften erfolgen sollte.

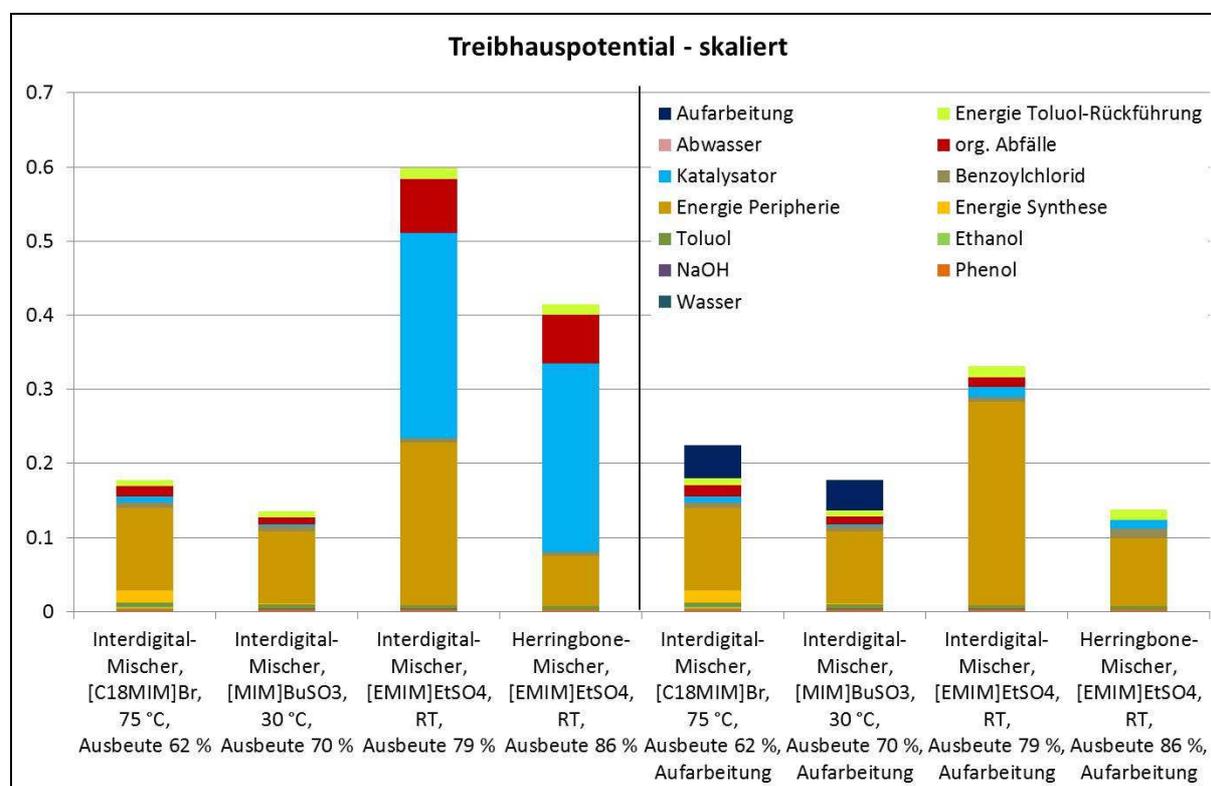


Abbildung 4.7: Treibhauspotential für die Gegenüberstellung der kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysator ([C₁₈MIM]Br, [MIM]BuSO₃) sowie als eigenständige Phase ([EMIM]EtSO₄) ohne und mit Aufarbeitung

4.3.3.5 Gegenüberstellung der aktuellen Ergebnisse mit der industriellen Synthese von Phenylbenzoat

In Abbildung 4.8 ist das Humantoxizitätspotential der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat unter Implementierung von [MIM]BuSO₃ und [EMIM]EtSO₄ im Interdigital- bzw. Herringbone-Mischer unter Berücksichtigung der Aufarbeitung im Vergleich zur konventionellen Herstellung dargestellt, die anhand der beiden Patentschriften abgeschätzt wurde. Für die Reaktion im Herringbone-Mischer unter Implementierung von [EMIM]EtSO₄ wurde zusätzlich ein BestCase-Szenario unter der Annahme einer Produktausbeute von 95 % sowie einer Energiebereitstellung für die Rückführung von Toluol in Form von Dampf (höherer Wirkungsgrad als Erhitzen mittels Ölbad im Labormaßstab) analysiert.

Das Humantoxizitätspotential, das aus der Abschätzung der konventionellen Synthese anhand von Patentschriften resultiert, ist um 50 % (US 2 345 006) bzw. 60 % (US 3 772 389) geringer als das Humantoxizitätspotential, das durch die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im Herringbone-Mischer unter Verwendung von [EMIM]EtSO₄ verursacht wird. Auch die kontinuierliche Synthese im Herringbone-Mischer unter Annahme von BestCase-Bedingungen trägt signifikant stärker zum Humantoxizitätspotential bei als die konventionellen Verfahren auf Basis der Patentschriften. Die Ursache hierfür liegt im vergleichsweise hohen Energiebedarf der peripheren Geräte, insbesondere der Pumpen. Die Bereitstellung des Ausgangsstoffes Phenol stellt den zweiten dominierenden Einflussfaktor dar, der jedoch für die konventionelle Batch-Synthese und für die kontinuierliche Synthese im Labormaßstab einen vergleichbaren Beitrag aufweist.

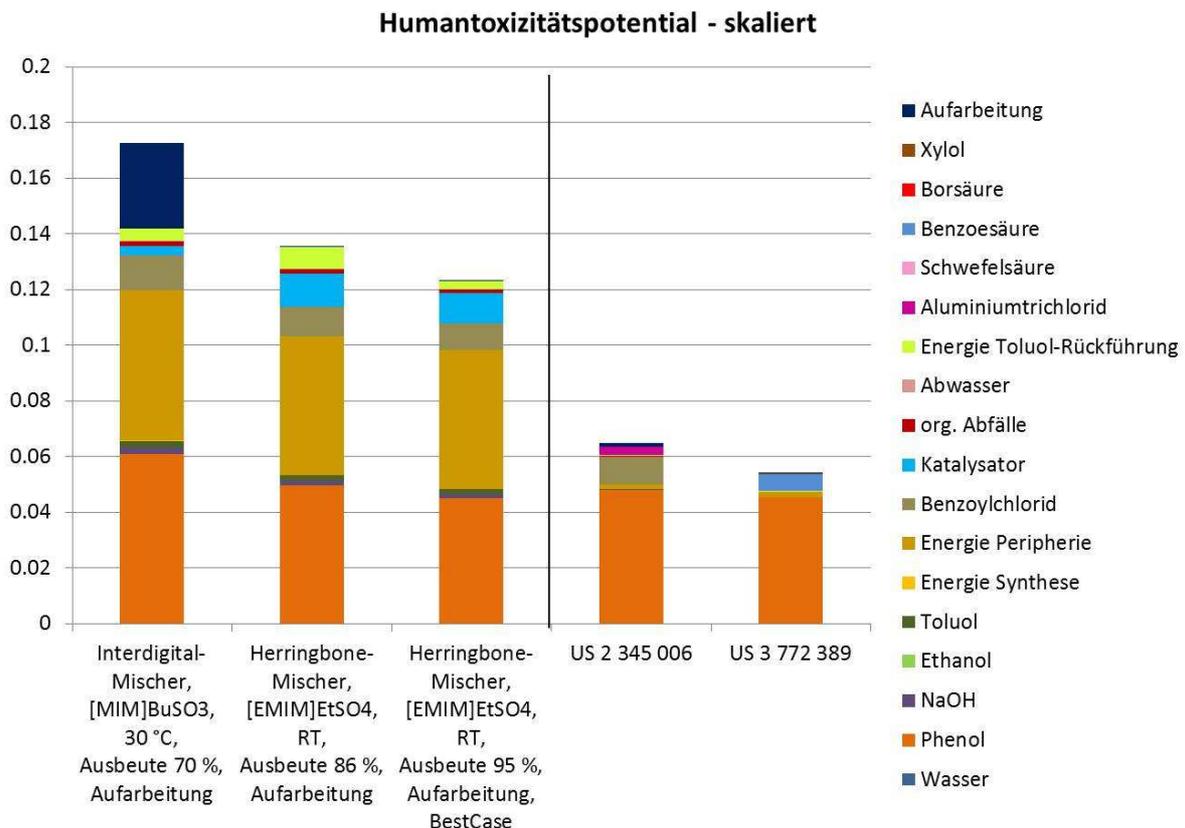


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung des Humantoxizitätspotentials der kontinuierlich geführten Reaktionen im Interdigital- bzw. Herringbone-Mischer unter Implementierung von [MIM]BuSO₃ bzw. [EMIM]EtSO₄ (inkl. BestCase-Szenario) mit der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat, abgeschätzt auf Basis von Patentschriften

Der Effekt des hohen Energiebedarfs der Peripherie der mikroreaktionstechnischen Anlage spiegelt sich auch deutlich in der Wirkkategorie des Treibhauspotentials wider, das in Abbildung 4.9 dargestellt ist. Hier beträgt das Treibhauspotential, das anhand der Patentschriften abgeschätzt wurde, 11 % (US 2 345 006) bzw. 6 % (US 3 772 389) des Treibhauspotentials, das durch die kontinuierliche Synthese im Herringbone-Mischer unter Verwendung von [EMIM]EtSO₄ hervorgerufen werden würde, wenn diese ohne Änderungen des derzeitigen *Set-ups*, z. B. durch dessen Vervielfältigung, in der Produktion eingesetzt werden würde.

- ➔ Bei einer späteren Übertragung in den Industriemaßstab sollte daher der Energiebedarf zur Förderung der Reaktionslösungen sowie zur Steuerung und Überwachung der mikroreaktionstechnischen Anlage deutlich reduziert werden, z. B. durch eine bessere Kapazitätsauslastung der Geräte, um eine ökologische Konkurrenzfähigkeit der kontinuierlichen Synthese gegenüber der diskontinuierlichen Reaktion zu gewährleisten.

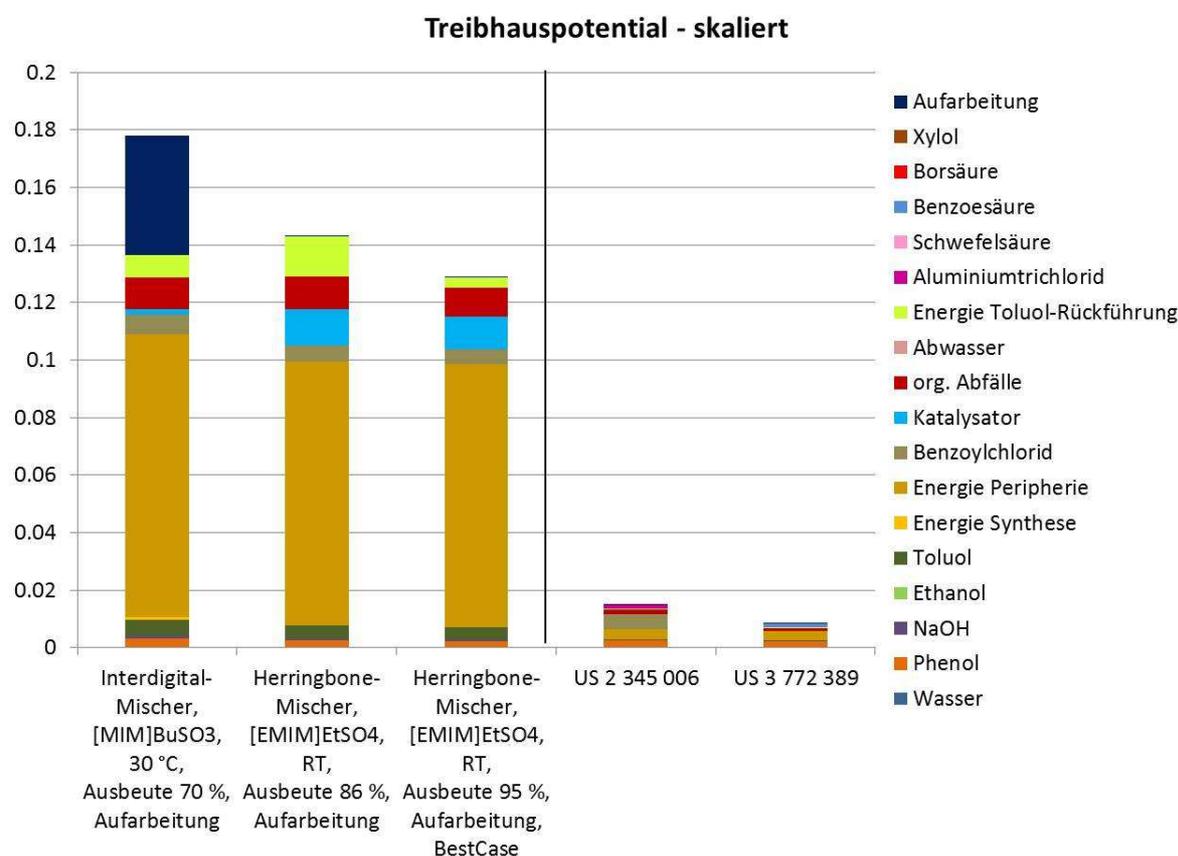


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung des Treibhauspotentials der kontinuierlich geführten Reaktionen im Interdigital- bzw. Herringbone-Mischer unter Implementierung von [MIM]BuSO₃ bzw. [EMIM]EtSO₄ (inkl. BestCase-Szenario) mit der konventionellen Synthese von Phenylbenzoat, abgeschätzt auf Basis von Patentschriften

4.3.3.6 Weitere ökologische Aspekte

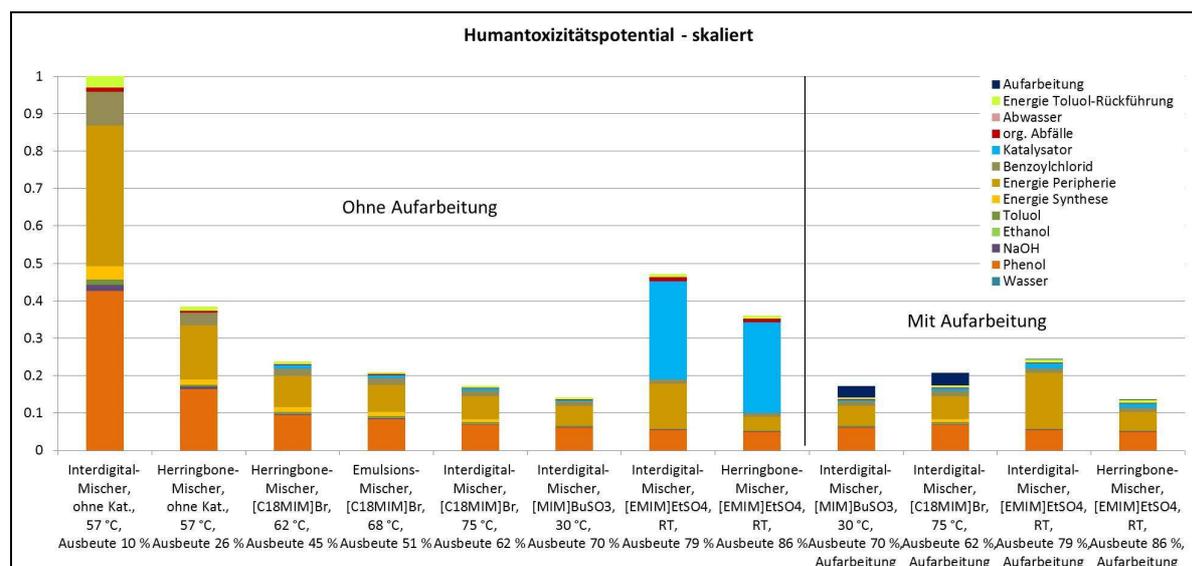


Abbildung 4.10: Humantoxizitätspotential der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat

In Abbildung 4.10 ist exemplarisch das Humantoxizitätspotential aller kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat im Labormaßstab zusammengefasst. Hieraus kann nochmals deutlich die Abhängigkeit des Umweltbelastungspotentials von der Reaktionsausbeute entnommen werden.

Allerdings rückt die erzielte Reaktionsausbeute in den Hintergrund, wenn die ionischen Flüssigkeiten als eigenständige Phase statt als Katalysator verwendet werden, da hier das Umweltbelastungspotential der ionischen Flüssigkeiten ein starker Einflussfaktor ist. Weiterhin ist die Bedeutung der Implementierung der Aufarbeitungsprozedur in die ökologische Bewertung zu erkennen: Bei alleiniger Berücksichtigung der Reaktion wäre die kontinuierliche Synthese im Interdigital-Mischer unter Verwendung von $[MIM]BuSO_3$ die ökologisch günstigste Synthesevariante. Unter Einbezug der Aufarbeitungsprozedur zeigt sich jedoch, dass es ökologisch vorteilhafter ist, eine geeignete ionische Flüssigkeit in größeren Mengen bzw. als eigenständige Phase einzusetzen und diese nach der Reaktion effizient zurückzuführen.

Weitere Ökotoxizitätspotentiale der betrachteten kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat sind in Abbildung 4.11 aggregiert dargestellt. In dieser Darstellung weist die kontinuierliche Reaktion im Interdigital-Mischer ohne Einsatz eines Katalysators ebenfalls das höchste Umweltbelastungspotential auf, so dass sie als rote Linie am äußeren Rand des Diagramms gekennzeichnet ist. Alle weiteren Szenarien ordnen sich, wie bereits anhand des Humantoxizitätspotentials dargestellt, entsprechend ihres Umweltbelastungspotentials ein, wobei die kontinuierliche Synthese im Herringbone-Mischer unter Verwendung von $[EMIM]EtSO_4$ und Rückführung der ionischen Flüssigkeit als ökologisch günstigstes Szenario in der Mitte des Diagramms zu finden ist.

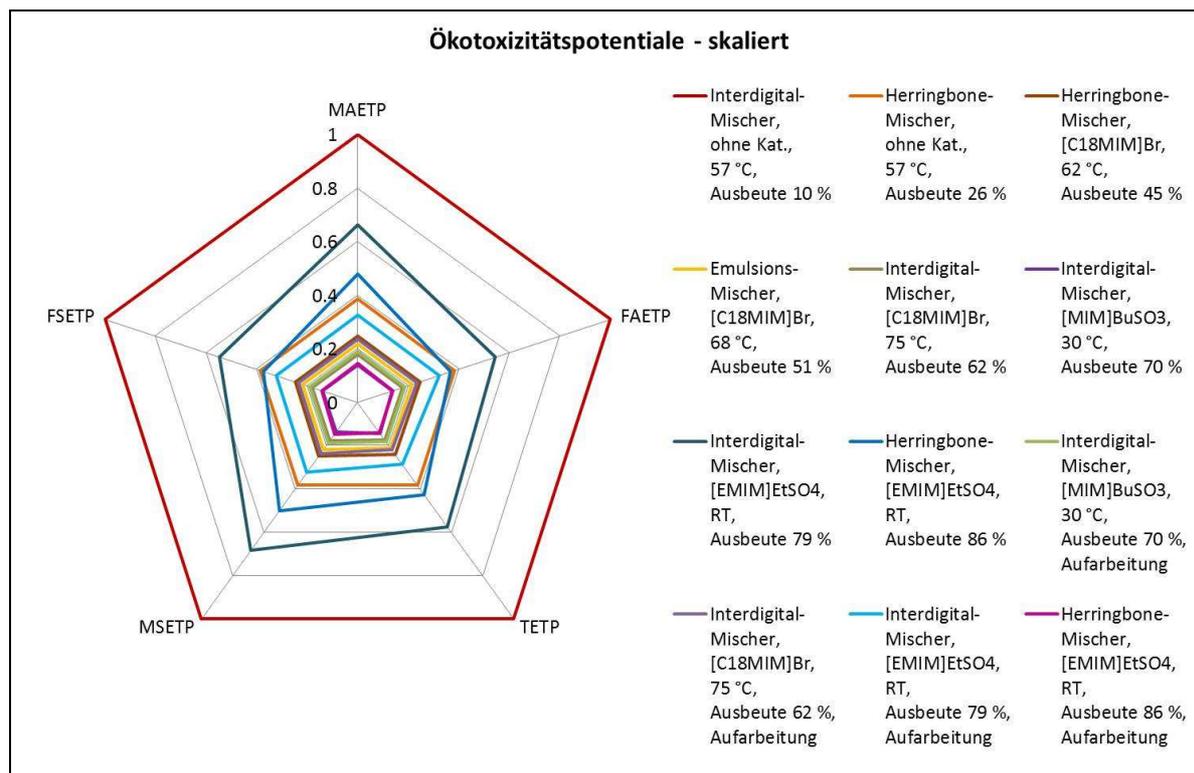


Abbildung 4.11: Ökotoxizitätspotentiale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat (MAETP-Marines Seewasser-Ökotoxizitätspotential, FAETP-Süßwasser-Ökotoxizitätspotential, TETP-Boden-Ökotoxizitätspotential, MSETP-Marines Sediment-Ökotoxizitätspotential, FSETP-Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotential)

Ein ähnliches Bild stellt sich auch in Abbildung 4.12 dar, in der alle weiteren Umweltbelastungspotentiale inklusive kumuliertem Energieaufwand zusammengefasst sind. Allerdings ist hier zu bemerken, dass aus den kontinuierlichen Synthesen unter Implementierung von [EMIM]EtSO₄ als eigenständige Phase im Interdigital- sowie im Herringbone-Mischer ohne Rückführung der ionischen Flüssigkeit (gekennzeichnet mit *) sehr hohe Eutrophierungs- und Versauerungspotentiale resultieren. Die entsprechenden Graphen in Abbildung 4.12 wurden daher aus Gründen der Übersicht jeweils auf 1 festgesetzt. Das Versauerungspotential für die Verwendung von [EMIM]EtSO₄ liegt etwa um einen Faktor von 2 höher im Vergleich zur kontinuierlichen Synthese im Interdigital-Mischer ohne Implementierung eines Phasentransferkatalysators und das entsprechende Eutrophierungspotential ist um einen Faktor von etwa 6 erhöht. Die hohen Werte für das Versauerungs- und Eutrophierungspotential werden durch die Bereitstellung von 1-Methylimidazol verursacht. Da der dominante Einfluss der Bereitstellung dieses Eduktes durch eine effiziente Rückführung der ionischen Flüssigkeit deutlich gesenkt werden kann, sollte dieser Weg gewählt werden.

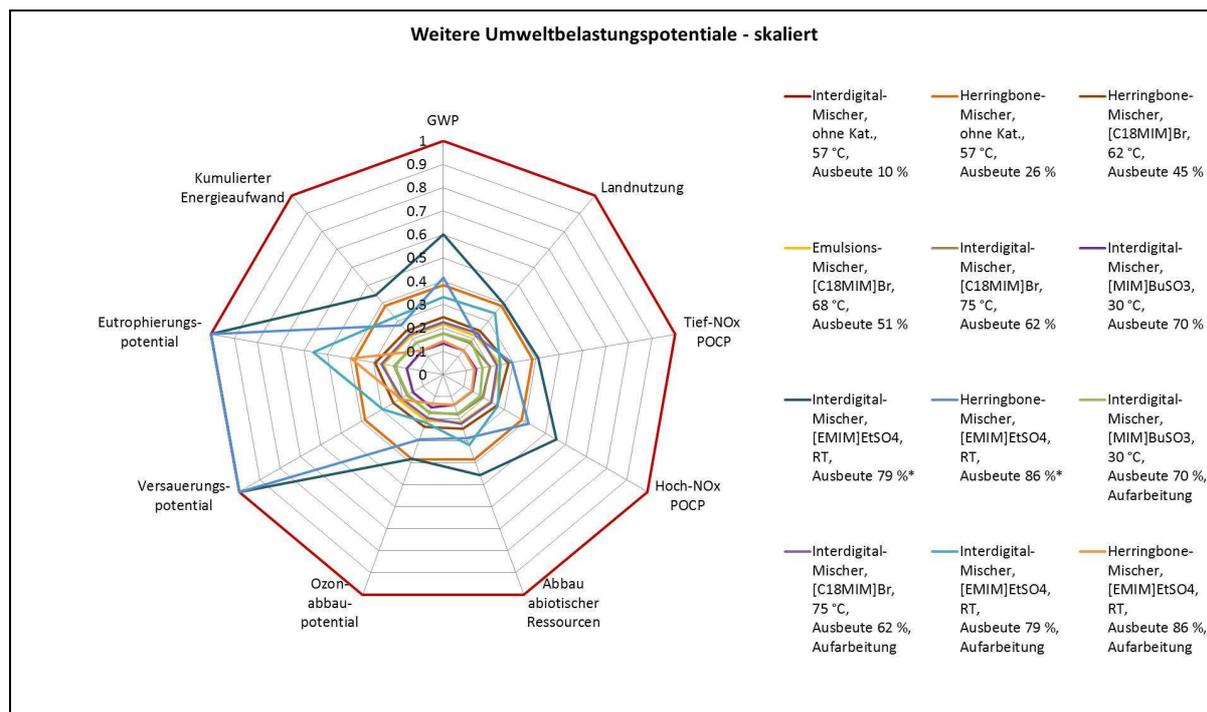


Abbildung 4.12: Weitere Umweltwirkpotentiale der kontinuierlich geführten Synthesen von Phenylbenzoat (* - Festsetzung von Eutrophierungs- und Versauerungspotential auf 1 zur besseren Übersicht – tatsächliche Werte Eutrophierungspotential: 2,1 bzw. 1,8 im Interdigital- bzw. Herringbone-Mischer ohne Rückführung von [EMIM]EtSO₄, Versauerungspotential: 6,2 bzw. 5,6 im Interdigital- bzw. Herringbone-Mischer ohne Rückführung von [EMIM]EtSO₄; GWP-Treibhauspotential, POCP-Potential zur Bildung von Photooxidantien)

Eine Gegenüberstellung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten anhand ihrer jeweiligen Umweltbelastungspotentiale, die aus den Vorketten resultieren, können in aggregierter Form Abbildung 4.13 entnommen werden. Der Vergleich beruht auf jeweils 1 mol ionische Flüssigkeit.

Auf Grund des hohen Energiebedarfs zur Synthese von [C₁₈MIM]Br stellt sich diese ionische Flüssigkeit als ökologisch ungünstigster Phasentransferkatalysator der betrachteten Alternativen dar. Die Vorketten der Edukte 1-Methylimidazol sowie 1,4-Butansulton führen ebenfalls zu vergleichsweise hohen Umweltwirkpotentialen von [MIM]BuSO₃. Aus der Vorkette von 1,4-Butansulton resultieren auch die höheren Umweltbelastungspotentiale in den Wirkkategorien Ozonabbaupotential und Bodenökotoxizitätspotential (TETP). Hingegen weisen die ionischen Flüssigkeiten [BMIM]Cl, [HMIM]Br sowie [EMIM]EtSO₄ deutlich geringere Umweltbelastungspotentiale auf, die sich untereinander stark ähneln. Die Verwendung von [EMIM]EtSO₄ als Lösungsmittel scheint daher bei effizienter Rückführung ökologisch vertretbar zu sein.

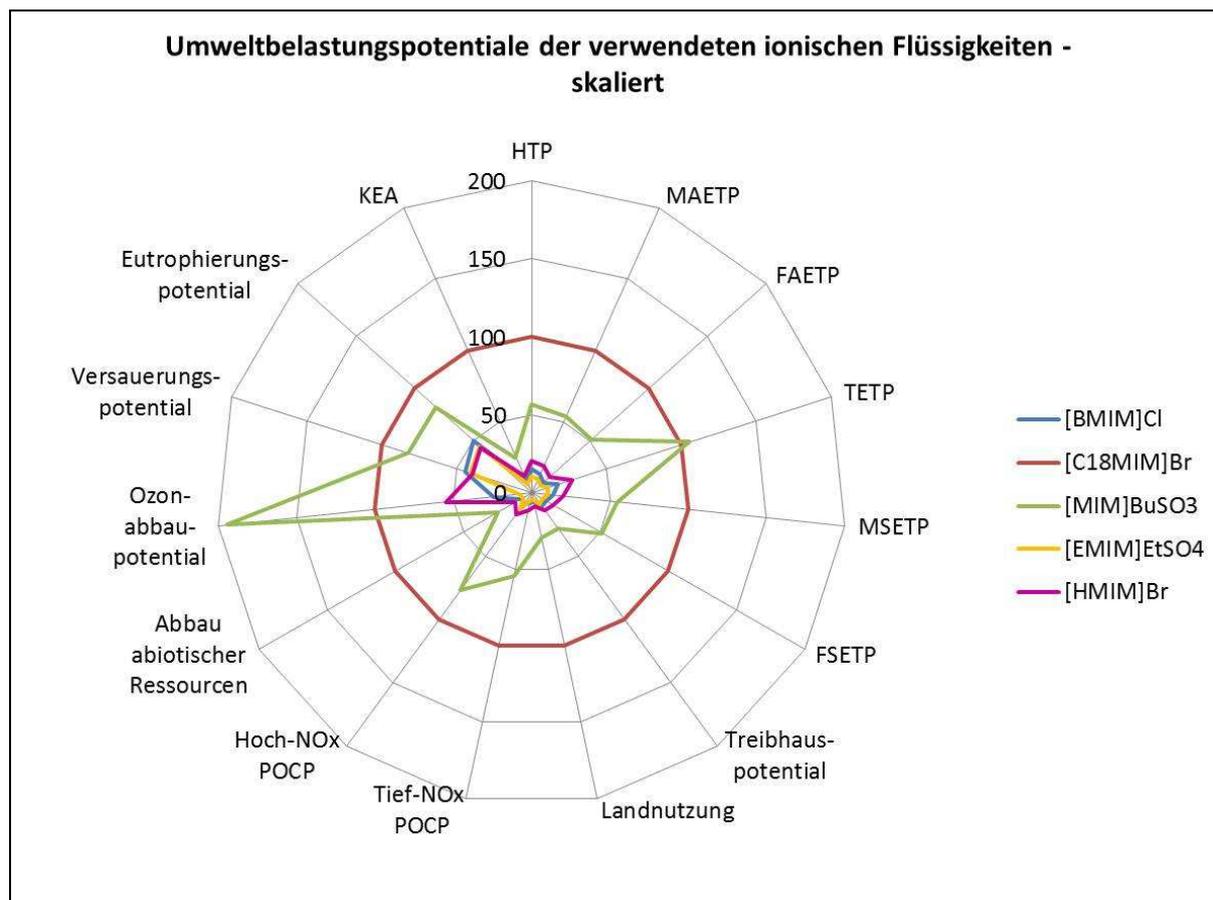


Abbildung 4.13: Gegenüberstellung der ionischen Flüssigkeiten anhand der Umweltbelastungspotentiale, die aus der Bereitstellung von jeweils 1 mol Substanz resultieren (KEA-Kumulierter Energieaufwand, HTP-Humantoxizitätspotential, POCP – Bildungspotential photochemischer Oxidantien)

4.4 Zusammenfassung der ökologischen Bewertung

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass die aus den kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat in der mikroreaktionstechnischen Anlage resultierenden Umweltbelastungspotentiale deutlich mit der erzielten Reaktionsausbeute zusammenhängen. Allerdings gilt dies nur bei einer effizienten Produktisolierung und Rückführung der jeweils als Phasentransferkatalysator eingesetzten ionischen Flüssigkeit. Die im Rahmen dieses Projektes erarbeitete kontinuierliche Verfahrensweise ist im Labormaßstab ökologisch konkurrenzfähig zur diskontinuierlichen Reaktion. Zur Gewährleistung einer ökologischen Wettbewerbsfähigkeit mit der konventionellen Synthese im Industriemaßstab sollte der Energiebedarf der Reaktorperipherie (Pumpen, Überwachung, Steuerung) signifikant gesenkt werden, z. B. durch bessere Kapazitätsauslastung bei gleich bleibender oder höherer Reaktionsausbeute.

Für die zu Beginn dieses Kapitels abgeleiteten Untersuchungsziele konnten schließlich folgende Resultate gefunden werden:

- 1) Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten, insbesondere $[\text{C}_{18}\text{MIM}]\text{Br}$ sowie $[\text{MIM}]\text{BuSO}_3$ eignen sich als Phasentransferkatalysatoren.
- 2) Der Vergleich der verschiedenen Mikromischer zur Erhöhung der Phasengrenzfläche zeigte, dass der Interdigital-Mischer unter phasentransferkatalytischen Bedingungen am vorteilhaftesten eingesetzt werden kann. Allerdings eignet sich der Herringbone-Mischer besser für reine zweiphasige Reaktionen (Wasser/Toluol bzw. $[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4/\text{Toluol}$).
- 3) Die kontinuierlichen Reaktionen unter phasentransferkatalytischen Bedingungen und diskontinuierlichen Synthesen im Labormaßstab weisen vergleichbare Umweltbelastungspotentiale auf. Allerdings ist bei den diskontinuierlichen Systemen zu beachten, dass bei einer Übertragung in den Pilot- oder Industriemaßstab zusätzlich Energie für die Förderung der Reaktionslösung sowie zur Überwachung und Steuerung benötigt wird. Diese Energie wurde bei den kontinuierlichen Synthesen bereits im Labormaßstab berücksichtigt.
- 4) Aus der Produktisolierung resultieren im Falle der katalysierten kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat höhere Umweltbelastungspotentiale. Diese Erhöhung basiert auf dem hohen Energieaufwand zur Abtrennung des Wassers aus der wässrigen Phase für eine umweltgerechte Entsorgung der darin gelösten organischen Substanzen. Eine Rückführung der ionischen Flüssigkeiten wurde auf Grund der geringen Mengen dieser Substanzen vernachlässigt.
- 5) Sofern eine effiziente Rückführung und automatisierte Produktisolierung etabliert werden kann, ist die Verwendung von $[\text{EMIM}]\text{EtSO}_4$ als Ersatz für die wässrige Phase ökologisch vorteilhafter gegenüber der Verwendung katalytischer Mengen ionischer Flüssigkeit in einem Toluol/Wasser-Gemisch.
- 6) Die Umweltbelastungspotentiale der kontinuierlichen Synthese in der mikroreaktionstechnischen Anlage im Labormaßstab sind signifikant höher als die Umweltbelastungspotentiale, die aus der konventionellen, diskontinuierlichen Reaktionsführung im Industriemaßstab resultieren. Dies beruht vorrangig auf dem hohen Energiebedarf für die Reaktorperipherie.

Abkürzungen

[BMIM]Cl	1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid
[C ₁₈ MIM]Br	1-Octadecyl-3-Methylimidazoliumbromid
[EMIM]EtSO ₄	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumethylsulfat
[HMIM]Br	1-Hexyl-3-Methylimidazoliumbromid
[MIM]BuSO ₃	1-Butylsulfonat-3-Methylimidazolium
FAETP	Süßwasser-Ökotoxizitätspotential (freshwater aquatic ecotoxicity potential)
FSETP	Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotential (freshwater sediment ecotoxicity potential)
GWP	Treibhauspotential (global warming potential)
HTP	Humantoxizitätspotential (human toxicity potential)
IL	ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
LD ₅₀	lethale Dosis 50 (Dosis, bei der 50 % der Versuchsindividuen sterben)
MAETP	Marines Seewasser-Ökotoxizitätspotential (marine aquatic ecotoxicity potential)
MSETP	Marines Sediment-Ökotoxizitätspotential (marine sediment ecotoxicity potential)
POCP	Potential zur Bildung von Photooxidantien (photo-oxidant creation potential)
SETAC	Society of Environmental Chemistry and Toxicology
TETP	Bodenökotoxizitätspotential (terrestrial ecotoxicity potential)
WGK	Wassergefährdungsklasse

5. Ökonomische Bewertung

5.1 Aufgabe und Zielstellung

Neben der ökologischen Wettbewerbsfähigkeit ist auch die ökonomische Vorteilhaftigkeit ausschlaggebend für eine industrielle Adaption einer technologischen Innovation als Ersatz für konventionelle Technologien. Daher wurden auf Basis der experimentellen Ergebnisse und der *Scale-up*-Berechnungen [4.25] für die zuvor genannten Patentschriften US 2 345 066 [4.28] bzw. US 3 772 389 [4.29] sowie anhand des Aufbaus der mikroreaktionstechnischen Anlage die Kosten für die Synthese von 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise ermittelt. Darüber hinaus erfolgte eine Abschätzung der Kosten für die kontinuierliche Herstellung von Phenylbenzoat im Industriemaßstab, die den Kosten der konventionellen Synthese gegenübergestellt wurden.

Folgende Untersuchungsziele standen im Fokus der ökonomischen Betrachtungen:

- 1) Ist die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im Mikroreaktor konkurrenzfähig zu der konventionellen diskontinuierlichen Verfahrensweise im Labormaßstab?
- 2) Welche Kostenart beeinflusst maßgeblich die Gesamtkosten?
- 3) Wie reduzieren sich die Kostenbeiträge bei einer Überführung in den Industriemaßstab?
- 4) Wäre eine äquivalente mikroreaktionstechnische Synthese im industriellen Produktionsmaßstab konkurrenzfähig zur konventionellen Synthese?

5.2 Methodische Grundlagen

Die Untersuchung dieser Fragestellungen erfolgte in Anlehnung an die Lebenszyklus-Kosten-Analyse, für die jedoch noch keine standardisierte Methodik entwickelt wurde. Im Rahmen der Kostenabschätzung wurden daher die Material-, Energie-, Personal- und fixen Kosten sowohl für die diskontinuierliche Synthese und kontinuierliche Reaktion im Labormaßstab als auch im Industriemaßstab abgeschätzt. Hierbei wurden jedoch aus Vereinfachungsgründen keine Inflationsraten oder Preisschwankungen sowie Änderungen in den Personalkosten (z. B. durch fiskalische Maßnahmen) einbezogen, da es sicher hierbei um eine relative Gegenüberstellung verschiedener Synthesealternativen handelt und Kostenschwankungen alle Prozessvarianten gleichermaßen betreffen.

Hierzu wurde zunächst die maximale jährliche Produktionskapazität auf Basis der Reaktionsausbeute berechnet. Auf Grund der vollständigen Automatisierung der mikroreaktionstechnischen Anlage, die sich im Havarie-Fall selbstständig abschalten würde, wurde daher eine Betriebsdauer von 350 Tagen pro Jahr und 24 Stunden pro Tag angesetzt (insgesamt 8400 Betriebsstunden pro Jahr). Für die diskontinuierliche Synthese im Labormaßstab, die auf Grund der kurzen Reaktionsdauern von ca. 45-90 min ständig personell betreut werden muss, wurde eine jährliche Arbeitszeit von 250 Tagen pro Jahr zu Grunde gelegt. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit der kontinuierlichen Synthese wurde weiterhin ein 3-Schicht-Betrieb mit jeweils 8 Arbeitsstunden pro Schicht angenommen (insgesamt 6000 Arbeitsstunden pro Jahr). Darüber hinaus wurde für die diskontinuierliche Verfahrensweise eine Reinigung der verwendeten Geräte nach jeder Synthese sowie für die kontinuierliche Prozessführung eine wöchentliche Reinigung der mikroreaktionstechnischen Anlage vorausgesetzt.

Auf Basis der so abgeschätzten jährlichen Produktionskapazitäten im Labormaßstab wurden weiterhin die jährlichen Verbrauchsmengen an Rohstoffen sowie der jährliche Energiebedarf kalkuliert. Die Verbrauchsmengen wurden mit aktuellen Katalogpreisen multipliziert und auch für Wasser und elektrische Energie wurden aktuelle Marktpreise herangezogen.

Als Grundlage für die Berechnung der Fixkosten wurde eine Nutzungs- und Lebensdauer der mikroreaktionstechnischen Anlage von 10 Jahren unterstellt. Die Fixkosten wurden mit Hilfe der Nettoinvestitionskosten für die mikroreaktionstechnische Anlage [5.1] ermittelt, die um die Wartungs- sowie Wiederbeschaffungskosten für einzelne Anlagenanteile mit einer Lebensdauer von weniger als 10 Jahren ergänzt wurden. Schließlich wurden die Nettoinvestitionskosten eines Jahres anhand der jährlichen Produktionskapazität auf die funktionelle Einheit von 1 kg Phenylbenzoat bezogen. Ähnlich wurde bei der Ermittlung der Fixkosten für die diskontinuierliche Synthese im Labormaßstab verfahren. Hier wurden die Nettoinvestitionskosten auf Basis von Versuchsbeschreibungen [4.13] mit Hilfe von Katalogpreisen ermittelt. Die Abschätzung der jeweiligen Lebensdauer der Ausstattungskomponenten wurde entweder anhand der gesetzlichen Gewährleistung von 2 Jahren oder aus Erfahrungswerten vorgenommen.

Der Personalaufwand wurde schließlich auf Basis der jährlichen Betriebsdauer sowie anhand der anfallenden Arbeitsschritte [5.2] abgeschätzt. Weiterhin wurde ein mittlerer Stundenlohn eines Chemielaboranten in Höhe von 18 €/Stunde inklusive Arbeitgeberanteile zur Sozialversicherung zu Grunde gelegt. [5.3]

5.3 Kostenabschätzung

5.3.1 Datenbasis

Die Material- und Energiekosten wurden auf Basis der Reaktionsprotokolle der Arbeitsgruppe Löwe linear auf die jeweilige jährliche Produktionskapazität unter Berücksichtigung von Anlagenreinigungszeiten (mikroreaktionstechnische Anlage 1 x wöchentlich, konventioneller Laborarbeitsplatz nach jedem Ansatz) extrapoliert. Eine detaillierte Darstellung der ermittelten Verbrauchswerte würde jedoch den Umfang dieses Berichtes deutlich überschreiten, so dass an dieser Stelle auf eine tabellarische Auflistung der ermittelten Verbrauchsdaten verzichtet wird. Die Substanzmengen wurden durch Multiplikation mit Katalogpreisen [5.4] in die Berechnungen einbezogen. Zur Kalkulation der Energiekosten wurden 0,20 €/kWh [5.5] und für Wasser 1,99 €/m³ [5.6] zu Grunde gelegt.

Der Personalaufwand wurde auf Grund der permanenten Betreuung der diskontinuierlichen Synthese auf 6000 Arbeitsstunden festgesetzt. Pro Ansatz werden inklusive Reaktionsvorbereitung, Syntheseüberwachung, Produktisolierung sowie Reinigung der verwendeten Laborgeräte ca. 2 Stunden im Routinefall benötigt. [5.2] Für die kontinuierliche Reaktionsführung im Labormaßstab wurde hingegen ein Personalbedarf von 110 min [5.2] pro Tag angenommen, wobei eine personelle Besetzung des fiktiv angenommenen Labors jedoch nur an 250 Tagen im Jahr gegeben ist. In diesem Personalbedarf sind ebenfalls die Vorbereitung der Reaktion (z. B. durch Befüllen der Vorratsgefäße), die Überwachung (Probenahme, Überprüfung der Betriebsparameter), Produktisolierung sowie 1 x wöchentliche Reinigung der mikroreaktionstechnischen Anlage enthalten.

Im Rahmen der Fixkostenanalyse wurde für die diskontinuierliche Synthese ein Standardlaborarbeitsplatz, bestehend aus Magnetrührer (inkl. Heizplatte), 500 mL-3-Hals-Kolben, Rückflusskühler, KPG-Rührer inkl. Rührwerk sowie Stativmaterial abgeschätzt. Auf Grund der im Laufe des Projektes erfolgten Anpassungen der mikroreaktionstechnischen Anlage wurde je nach Synthesart (ionische Flüssigkeit als Katalysator oder ionische Flüssigkeit als eigenständige Phase) zwischen zwei Aufbauvariationen gewählt, die in

Tabelle 5.1 dargestellt sind. Anlagenkomponenten, die in beiden Varianten gleich sind (Bodenplatte, Steuerung, Schläuche, Ventile), werden aus Vereinfachungsgründen hier nicht aufgeführt.

	<i>Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysatoren</i>		<i>Verwendung ionischer Flüssigkeiten als eigenständige Phase</i>	
	<i>Komponente</i>	<i>Anzahl</i>	<i>Komponente</i>	<i>Anzahl</i>
Reaktion	Mikromischer	1	Mikromischer	1
			Trennmodul	1
Förderung	Kolbenpumpe (Edukte)	2	Kolbenpumpe (Edukte)	2
			Kolbenpumpe (Produkt)	1
Temperierung	Thermostat	1	Heizpatrone	1
	Zahnradpumpe	1		

Tabelle 5.1: Aufbauvariationen der mikroreaktionstechnischen Anlage im Labormaßstab

5.3.2 Industrielle Synthese

Im Rahmen der *Scale-up*-Berechnungen der beiden Patentschriften wurden neben den Substanzmengen und –preisen ebenfalls die Kosten für Personalbedarf sowie die Kosten zum Betrieb der konventionellen Rührwerk-Anlage bestimmt. [4.25] Diese Kosten (in €/kg Produkt) wurden ebenfalls für die Abschätzung der Kosten für die kontinuierliche mikroreaktionstechnische Synthese im Industriemaßstab herangezogen. Als Produktionskapazität wurde eine Herstellmenge von 1000 t Phenylbenzoat pro Jahr zu Grunde gelegt. [4.25]

Neben der Extrapolation der Verbrauchsmengen für Substanzen und Energie auf die jährliche Produktionskapazität wurden darüber hinaus Preise für Chemikalien für Absatzmengen im t-Maßstab ermittelt. [4.25, 5.7, 5.8] Da diese Daten oftmals nur kommerziell zur Verfügung gestellt werden, wird in Tabelle 5.2 lediglich eine Auswahl frei verfügbarer Katalogpreise den Preisen für industrielle Absatzmengen gegenübergestellt.

<i>Substanz</i>	<i>Katalogpreis [€/kg]</i>	<i>Industriepreis [€/kg]</i>	<i>Datenquelle</i>
Ethanol	28.63	0.68	http://www.icispricing.com
Aceton	5.17	0.85	http://www.icispricing.com
Xylol	6.20	0.74	http://www.chemweek.com
Toluol	24.17	0.69	http://www.chemweek.com
Natriumhydroxid	22.34	0.20	http://www.chemweek.com

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der Preise für Labor- und Industrie-Absatzmengen ausgewählter Chemikalien

5.3.3 Ergebnisse der Kostenabschätzung

Als Vertreter der diskontinuierlichen Verfahrensweise im Labormaßstab wurden die Synthese ohne Katalysator sowie die Reaktion unter Implementierung von [BMIM]Cl herangezogen. Im Rahmen der kontinuierlichen Prozessierung wurden die Reaktionen unter Implementierung von [C₁₈MIM]Br und [MIM]BuSO₃ als Phasentransferkatalysatoren sowie unter Einsatz von [EMIM]EtSO₄ als Ersatz für die wässrige Phase (inkl. automatisierter Produktisolierung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit) betrachtet, da diese jeweils die höchsten Reaktionsausbeuten innerhalb der kontinuierlichen Verfahren aufweisen und somit auch zu den jeweils niedrigsten Kosten führen.

Bei der Gegenüberstellung der Synthesen von Phenylbenzoat in der kontinuierlich arbeitenden mikroreaktionstechnischen Anlage mit der konventionellen diskontinuierlichen Verfahrensweise zeigt sich ein signifikanter ökonomischer Vorteil der kontinuierlichen Syntheseführung (Abbildung 5.1). Dieser Vorteil resultiert vorrangig aus den deutlich geringeren Personalkosten der kontinuierlichen Synthesen, die auf der hohen Automatisierung der mikroreaktionstechnischen Anlage beruhen. Weiterhin kann der Abbildung ein höherer Beitrag der Fixkosten zu den Gesamtkosten der kontinuierlichen Syntheseführung im Vergleich zur diskontinuierlichen Reaktionsweise im Labormaßstab entnommen werden, der auf der preisintensiveren Anlagenausstattung beruht.

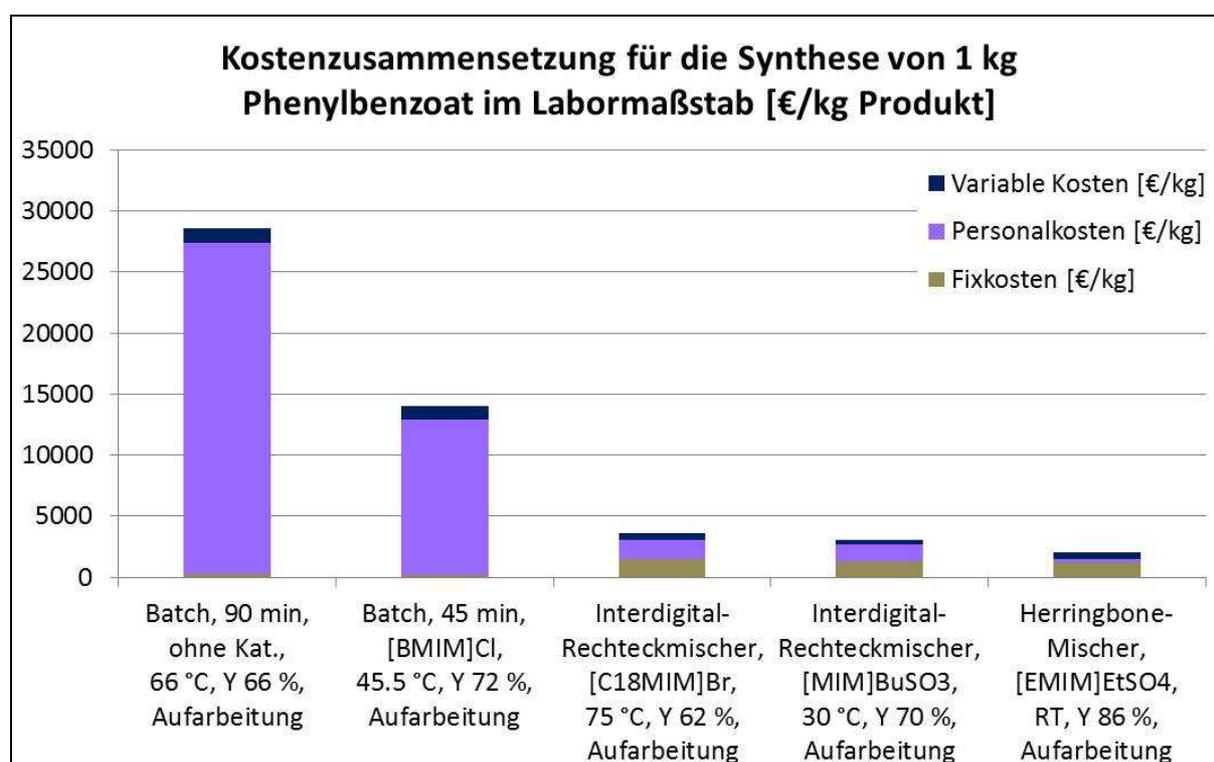


Abbildung 5.1: Gegenüberstellung der Kosten für die Herstellung von 1 kg Phenylbenzoat im Labormaßstab für die diskontinuierliche sowie für die kontinuierliche Syntheseführung

Ähnlich wie für die ökologische Bewertung ist auch im Rahmen der Kostenabschätzung eine Abhängigkeit der Gesamtkosten von der erzielten Reaktionsausbeute zu erkennen, sodass die kontinuierliche Synthese im Herringbone-Mischer unter Implementierung von [EMIM]EtSO₄ sowie unter Rückführung der ionischen Flüssigkeit die geringsten Gesamtkosten innerhalb der betrachteten Verfahrensalternativen aufweist.

Kostenzusammensetzung der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat mit [EMIM]EtSO₄ im Labormaßstab

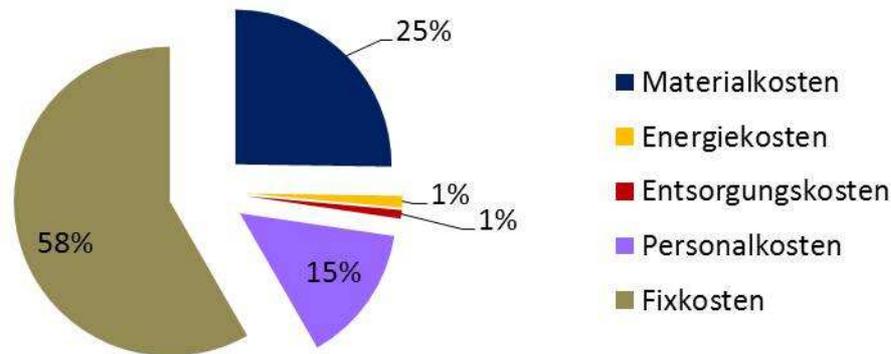


Abbildung 5.2: Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Implementierung von [EMIM]EtSO₄ als eigenständige Phase (Labormaßstab)

In Abbildung 5.2 ist die Kostenzusammensetzung exemplarisch für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Verwendung von [EMIM]EtSO₄ als eigenständige Phase dargestellt. Hier ist deutlich die Dominanz der Fixkosten zu erkennen. Darüber hinaus werden die Gesamtkosten weiterhin maßgeblich von den Materialkosten (Chemikalien, Wasser) sowie vom Personalaufwand geprägt.

Hingegen nimmt der prozentuale Einfluss der Fixkosten dieser Synthesevariante bei Extrapolation in den industriellen Produktionsmaßstab stark ab, so dass die Energie- und Materialkosten schließlich maßgeblich zu den Gesamtkosten beitragen (Abbildung 5.3). Auch die Personalkosten treten bei einer Maßstabsvergrößerung auf Grund der automatisierten Überwachung deutlich in den Hintergrund.

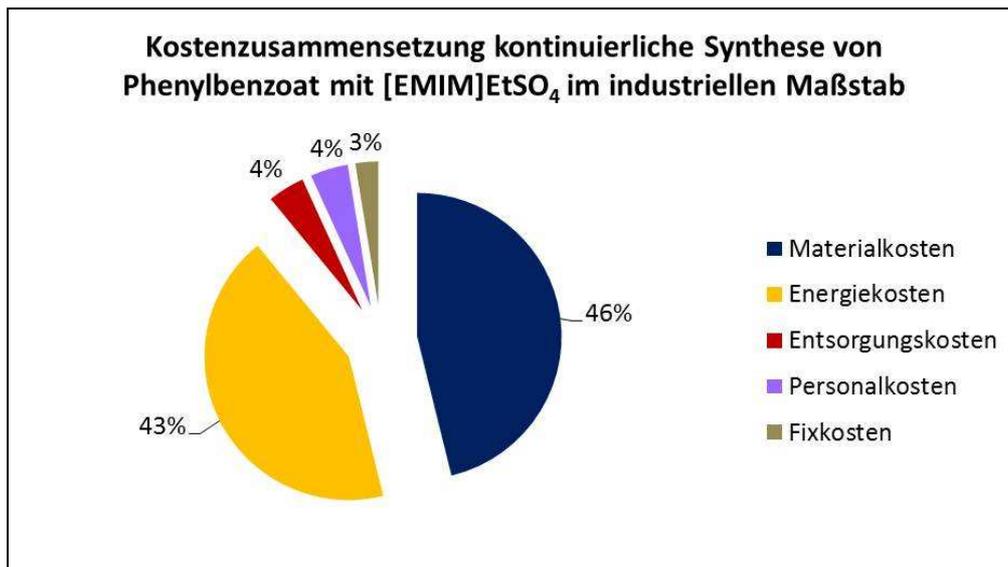


Abbildung 5.3: Prozentuale Zusammensetzung der Gesamtkosten für die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Implementierung von [EMIM]EtSO₄ als eigenständige Phase (Industriemaßstab)

Innerhalb des industriellen Maßstabs wurde die im Rahmen dieses Projektes entwickelten kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten sowohl den durch *Scale-up*-Berechnungen für den Industriemaßstab abgeschätzten Patentschriften US 2 345 006 und US 3 772 389 gegenübergestellt als auch in Bezug zu dem aktuellen Marktpreis des Produktes gesetzt. Abbildung 5.4 ist für alle betrachteten Szenarien eine Dominanz der variablen Kosten zu entnehmen. Allerdings zeichnen sich die kontinuierlich geführten Reaktionen in der mikroreaktionstechnischen Anlage im Vergleich zu den konventionellen Synthesen durch höhere Gesamtkosten aus. Häufig sind etablierte konventionelle Verfahren durch eine starke Ausnutzung von Synergieeffekten gekennzeichnet (z. B. Wärmerückführung/Nutzung von Abwärme). Für neue Technologien müssen jedoch solche Einsparpotentiale zunächst identifiziert und technisch umgesetzt werden, so dass bei einer linearen Extrapolation der kontinuierlichen Synthese im Labormaßstab mögliche Synergieeffekte vorerst nicht berücksichtigt werden konnten.

- **Aus ökonomischer (wie auch aus ökologischer) Sicht ist eine signifikante Reduktion des Energiebedarfs für die Wettbewerbsfähigkeit gegenüber der konventionellen Synthese notwendig.**
- **Dennoch sind die Gesamtkosten der kontinuierlichen Reaktionen im Mikroreaktor deutlich niedriger als der aktuelle Marktpreis von Phenylbenzoat, so dass bereits zum jetzigen Zeitpunkt eine Kostendeckung wahrscheinlich erscheint.**

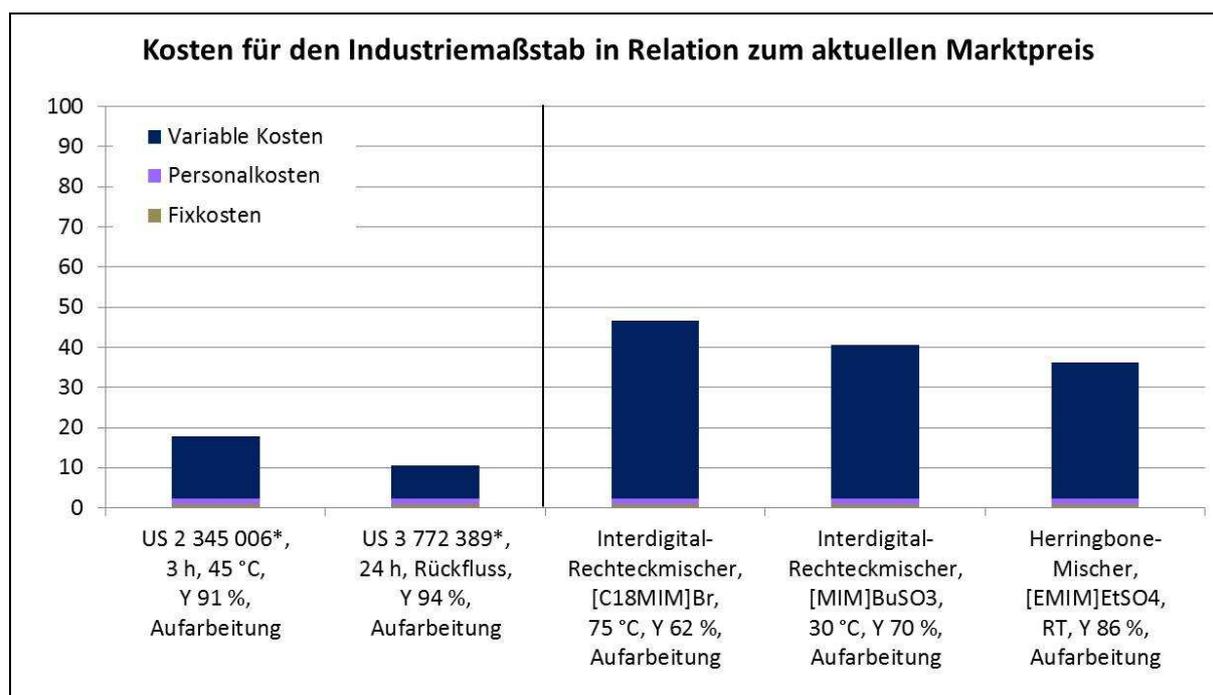


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung der Kosten für die Herstellung von 1 kg Phenylbenzoat im Industriemaßstab für die diskontinuierliche sowie für die kontinuierliche Syntheseführung bezogen auf den aktuellen Marktpreis von Phenylbenzoat

5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der Kostenabschätzung wurden zunächst die Kosten der kontinuierlichen Synthese mit den Gesamtkosten der diskontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab gegenübergestellt. Dabei erwies sich die kontinuierliche Reaktionsführung unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysatoren ($[C_{18}MIM]Br$, $[MIM]BuSO_3$) bzw. als eigenständige Phase ($[EMIM]EtSO_4$) als ökonomisch günstiger, da auf Grund der Automatisierung der mikroreaktionstechnischen Anlage der Personalbedarf zur Synthesevorbereitung, Überwachung und schließlich auch zur Aufarbeitung deutlich gesenkt werden konnte.

Allerdings weisen die konventionellen Prozesse zur Herstellung von Phenylbenzoat im industriellen Maßstab deutlich geringere Gesamtkosten auf als die kontinuierlich geführten Reaktionen. Dies ist vorrangig auf den derzeit noch hohen Energiebedarf für die Reaktorperipherie zurückzuführen. Der Beitrag des Energiebedarfs sollte jedoch u. a. durch eine bessere Kapazitätsauslastung bei höheren Produktionsmengen deutlich gesenkt werden können. Eine Kostendeckung der Synthese in einer industriellen mikroreaktionstechnischen Synthese scheint aber bereits zum jetzigen Zeitpunkt gegeben zu sein. Wichtig ist für eine Herstellung von Phenylbenzoat in einer kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor-Anlage weiterhin die Aufrechterhaltung bzw. weitere Erhöhung der im Labormaßstab erzielten Reaktionsausbeuten, da diese ebenfalls zu einer Reduktion der variablen Kosten führen (effizientere Ressourcennutzung und somit Senkung von Material-, Energie- und Entsorgungskosten).

Schließlich kann jedoch festgehalten werden, dass:

- 1) im Labormaßstab die kontinuierliche Synthese von Phenylbenzoat im Mikroreaktor ökonomisch vorteilhafter ist als die diskontinuierliche Reaktion.
- 2) die Gesamtkosten im Labormaßstab innerhalb der betrachteten diskontinuierlichen Synthesen vorrangig durch die Personalkosten und die Gesamtkosten der kontinuierlichen Reaktionen durch die Fixkosten dominiert werden.
- 3) bei industriellen Produktionsmengen der Anteil von Fix- und Personalkosten an den Gesamtkosten deutlich reduziert ist, so dass die Gesamtkosten maßgeblich durch die variablen Kosten beeinflusst werden. Im Rahmen der diskontinuierlichen Prozesse überwiegen die Kosten der verwendeten Substanzen, während die kontinuierlichen Verfahren in mikroreaktionstechnischen Anlagen derzeit neben Materialkosten auch hohe Beiträge der Energiebereitstellungskosten aufweisen.
- 4) für eine ökonomische Konkurrenzfähigkeit der kontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat in einer industriellen mikroreaktionstechnischen Anlage der Energiebedarf gesenkt und die im Labormaßstab erzielte Ausbeute beibehalten oder erhöht werden sollte. Allerdings scheint eine Kostendeckung bereits zum jetzigen Zeitpunkt gegeben zu sein.

Auf die Berechnung von Rentabilitätskennzahlen, wie z. B. Rendite, Amortisationszeit, Break-Even-Point, bzw. auf *Cash-Flow*-Analysen wird an dieser Stelle verzichtet, da die Abschätzung der Gesamtkosten sowohl für die konventionelle Synthese anhand der Patentschriften als auch für die kontinuierliche Reaktion auf sehr vielen Annahmen beruht. Auf Grund der daraus resultierenden Unsicherheiten würde die Ableitung von Rentabilitätskennzahlen zu keinen belastbaren Ergebnissen führen.

Literaturangaben

- [4.1] DIN EN ISO 14040: Umweltmanagement, Ökobilanz, *Grundsätze und Rahmenbedingungen*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [4.2] DIN EN ISO 14044: Umweltmanagement, Ökobilanz, *Anforderungen und Anleitungen*, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [4.3] G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W.-P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema, D. W. Pennington: Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications, Environment International, 30, 701-720, 2004
- [4.4] A. Biwer, E. Heinzle: Prozesssimulation zur frühen ökologischen Bewertung biotechnologischer Prozesse: Beispiel Zitronensäure, Chemie Ingenieur Technik, 73, 1467-1472, 2001
- [4.5] S. Kheawom, M. Hirao: Decision support tools for process design and selection, Computers & Chemical Engineering, 26, 747-755, 2002
- [4.6] G. Fleischer, W.-P. Schmidt: Iterative Screening LCA in an Eco-Design Tool, International Journal of Life Cycle Assessment, 2, 20-24, 1997
- [4.7] *Simplifying LCA: Just a Cut?*, Report, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC, Hrsg.), Brüssel, 1997
- [4.8] D. Kralisch, G. Kreisel: Assessment of the ecological potential of microreaction technology, Chemical Engineering Science, 62, 1094-1100, 2007
- [4.9] Umberto 5.5: ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie und Umweltforschung, Heidelberg, 2008
- [4.10] Ecoinvent v2.1, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2009
- [4.11] *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, Hrsg.: J. B. Guinée, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science – Leiden University, Leiden (NL), 2001

- [4.12] *Cumulative Energy Demand – Terms, Definitions, Methods of Calculation*, VDI-Richtlinie 4600, 1997
- [4.13] J. H. Petersen: „Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten“, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Juli 2008
- [4.14] D. Breuch: „Methoden zur Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen“, Diplomarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Juni 2009
- [4.15] S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, J. H. Petersen, T. Dietrich, R. Scholz: *Decision Support Towards Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment*, Green Chemistry, 2011, eingereicht
- [4.16] Sicherheitsdatenblatt „1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid“, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011
- [4.17] Sicherheitsdatenblatt „1-Octadecyl-3-Methylimidazoliumchlorid“, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.11
- [4.18] Sicherheitsdatenblatt „1-Ethyl-3-Methylimidazoliumethylsulfat“, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.11
- [4.19] Sicherheitsdatenblatt „Diethylsulfat“, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.11
- [4.20] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Kapitel: "Benzoic Acid and Derivatives"), 7th Edition, DVD, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
- [4.21] R. W. Etherington, W. F. Brill: *Preparation of Aromatic Acid Chlorides by Vapor Phase Chlorination of Aromatic Aldehydes*, US 3 274 242, Houston (Texas), 1966
- [4.22] Sicherheitsdatenblatt "Benzoylchlorid", Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 20.01.2011
- [4.23] R. Scholz, mikrogas chemtech GmbH, persönliche Mitteilung, August 2009
- [4.24] D. Breuch, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, persönliche Mitteilung, Oktober 2010
- [4.25] M. Dittmann, Merck KGaA, persönliche Mitteilung, November 2010
- [4.26] C. Pitzel: „Untersuchung und Optimierung des Sekundärenergiebedarfs ausgewählter Standardlaboroperationen“, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2003
- [4.27] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West: *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, International Edition, 5. Auflage, McGraw Hill, Singapore, 1994
- [4.28] J. Ross, R. L. Brandt, J. H. Percy: *Method of Making Esters*, US 2 345 006, Colgate-Palmolive-Peet Company, Jersey City, 1939
- [4.29] W. W. Lowrance: *Process for the Synthesis of Phenyl Esters*, US 3 772 389, Eastman Kodak Company, Rochester, 1973
- [4.30] D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. König, G. Kreisel: *Evaluating the greenness of alternative reaction media*, Green Chemistry, 10, 1170-1181, 2008
- [4.31] D. Kralisch, A. Stark, S. Körsten, G. Kreisel, B. Ondruschka: *Energetic, Environmental and Economic Balances: Spice up your Ionic Liquid Research Efficiency!*, Green Chemistry, 7 (5), 301-309, 2005
- [4.32] S. Härtner, Merck KGaA, persönliche Mitteilung, Dezember 2010
- [5.1] R. Scholz, mikrogas chemtech GmbH, persönliche Mitteilung, Oktober 2009
- [5.2] D. Breuch, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, persönliche Mitteilung, Januar 2010
- [5.3] Bruttoarbeitslohn Chemielaborant, <http://www.gehaltscheck.de>, Abfrage 19.02.2010 bzw. 06.08.2010
- [5.4] Preisabfragen im Internet: <http://www.sigmaaldrich.com>, <http://www.carl-roth.de>, <http://www.vwr.com>
- [5.5] Preisabfrage im Internet: <http://www.entega.de>, Abfragedatum: 04.11.2009
- [5.6] Preisabfrage im Internet: <http://www.stadtwerke-mainz.de>, Abfragedatum 04.11.2009
- [5.7] Preisabfragen im Internet: <http://www.chemweek.com>, <http://www.icispricing.com>, Abfrage 25.11.2010
- [5.8] S. Härtner, Merck KGaA, persönliche Mitteilung, Dezember 2010

6. Ergebnisse und Ausblick

6.1 Gemeinsame Zusammenfassung

Die absehbare zunehmende Verknappung von Ressourcen und die notwendige Verringerung des Schadstoffausstoßes in die natürliche Umgebung erfordern ein Umdenken in der Prozessierung chemischer Verfahren. Neue Wege müssen zu effektiveren Prozessen und zu Ressourcenschonung führen. Ein Ansatz besteht darin, Reaktionen an Phasengrenzflächen, z.B. Wasser und organische Phase, ablaufen zu lassen, auch als Phasen-Transfer-Katalyse (PTC) bezeichnet. Eine optimierte PTC eröffnet eine ganze Reihe von Möglichkeiten der Intensivierung von chemischen Prozessen. Gleichzeitig sollten die genutzten Lösungsmittel den ökologischen Erfordernissen angepasst werden, d.h. statt der üblichen flüchtigen Lösungsmittel sollen ionische Flüssigkeiten Verwendung finden.

Die Ziele des Vorhabens bestanden deshalb

- in der Entwicklung und Optimierung von Phasentransfer-katalytischen Reaktionen
- dem Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Phasentransfer-Katalysator und "grünem" Lösungsmittel
- der Entwicklung von entsprechender Hardware (Mikroreaktoren, Mikrotrennmodulen und mikroverfahrenstechnischen Anlagen)
- dem vergleichenden Test von neuer PTC-Chemie in mikroverfahrenstechnischen PTC-Anlagen mit herkömmlichen Prozessen
- einer ökologischen und ökonomischen Bilanzierung

Im Rahmen des Projektes konnte eine mikroverfahrenstechnische Anlage entwickelt, gebaut und getestet werden, mit der eine Phasentransferkatalyse durchführbar ist. Der flexible modulare Aufbau der Anlage erlaubte eine Vielzahl von Tests und Änderungen zur Optimierung der Anlage:

- Die übliche Lösungsmittel wurden durch Ionische Flüssigkeiten ersetzt, wodurch der negative Umwelteinfluss von VOCs minimiert werden konnte.
- Der Einsatz der Ionischen Flüssigkeiten erlaubte den Verzicht auf konventionelle Katalysatoren, so dass die Reinheit des Produktes verbessert werden konnte.
- Durch die Entwicklung von Trennverfahren konnte die Ionische Flüssigkeit wieder gewonnen und in den Kreislauf zurückgeführt werden. Dies minimiert Produktionskosten.

Die ionische Flüssigkeit [EMIM]EtSO₄ wurde in einem kontinuierlichen Prozess synthetisiert und ein optimales Flussratenverhältnis der Edukte gefunden, um Nebenreaktionen zu unterdrücken. Dies wiederum führte zur Weiterentwicklung der Interdigitalmischer zur Durchführung der PTC-Reaktion. Es wurde darüber hinaus ein neues Konzept zur Rückführung der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit entwickelt und getestet. Dazu wurden verschiedene Trennverfahren getestet und erfolgreich entsprechende Trennmodule entwickelt.

Die technischen Ziele des Projektes wurden somit erreicht !

Die neuen Verfahren sollten aber auch eine positive Ökobilanz aufweisen. Deshalb wurden begleitende Berechnungen durchgeführt.

Es konnte gezeigt werden, dass die aus den kontinuierlichen Synthesen von Phenylbenzoat in der mikroreaktionstechnischen Anlage resultierenden Umweltbelastungspotentiale deutlich mit der erzielten Reaktionsausbeute zusammenhängen. Die Rückführung der jeweils als Phasentransferkatalysator eingesetzten ionischen Flüssigkeit ist dabei essentiell. Die im Rahmen dieses Projektes erarbeitete kontinuierliche Verfahrensweise ist im Labormaßstab ökologisch konkurrenzfähig zur diskontinuierlichen Reaktion. Zur Gewährleistung einer

ökologischen Wettbewerbsfähigkeit mit der konventionellen Synthese im Industriemaßstab sollte der Energiebedarf der Reaktorperipherie (Pumpen, Überwachung, Steuerung) signifikant gesenkt werden, z. B. durch bessere Kapazitätsauslastung bei gleich bleibender oder höherer Reaktionsausbeute.

Im Rahmen der Kostenabschätzung wurden zunächst die Kosten der kontinuierlichen Synthese mit den Gesamtkosten der diskontinuierlichen Synthese von Phenylbenzoat im Labormaßstab gegenübergestellt. Dabei erwies sich die kontinuierliche Reaktionsführung unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten als Phasentransferkatalysatoren ($[C_{18}MIM]Br$, $[MIM]BuSO_3$) bzw. als eigenständige Phase ($[EMIM]EtSO_4$) als ökonomisch günstiger, da auf Grund der Automatisierung der mikroreaktionstechnischen Anlage der Personalbedarf zur Synthesevorbereitung, Überwachung und schließlich auch zur Aufarbeitung deutlich gesenkt werden konnte.

Allerdings weisen die konventionellen Prozesse zur Herstellung von Phenylbenzoat im industriellen Maßstab deutlich geringere Gesamtkosten auf als die kontinuierlich geführten Reaktionen. Dies ist vorrangig auf den derzeit noch hohen Energiebedarf für die Reaktorperipherie zurückzuführen. Der Beitrag des Energiebedarfs sollte jedoch u. a. durch eine bessere Kapazitätsauslastung bei höheren Produktionsmengen deutlich gesenkt werden können. Eine Kostendeckung der Synthese in einer industriellen mikroreaktionstechnischen Synthese scheint aber bereits zum jetzigen Zeitpunkt gegeben zu sein. Wichtig ist für eine Herstellung von Phenylbenzoat in einer kontinuierlich arbeitenden Mikroreaktor-Anlage weiterhin die Aufrechterhaltung bzw. weitere Erhöhung der im Labormaßstab erzielten Reaktionsausbeuten, da diese ebenfalls zu einer Reduktion der variablen Kosten führen (effizientere Ressourcennutzung und somit Senkung von Material-, Energie- und Entsorgungskosten).

6.2 Veröffentlichungen der Projektergebnisse

Die Ergebnisse der Arbeiten des Projektes wurden in verschiedenen Konferenzen und Publikationen vorgestellt, wie folgende Liste zeigt:

- Huebschmann, S.; Kralisch, D.; Kreisel, G.: Environmental Assessment in Early Stages of Process Development – Microreaction Technology under Rough Conditions, 1st International Symposium on Green Chemistry for Environment and Health, München, 13.-16. Oktober 2008
- Jan Hauke Petersen, "Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten", Diplomarbeit Universität Mainz, Juli 2008
- Denis Breuch, "Methoden zur Phasentransferkatalyse in mikrostrukturierten Reaktorsystemen", Diplomarbeit Universität Mainz, Juni 2009
- S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, T. Dietrich, R. Scholz: Decision Support Towards Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, Green Chemistry, 2011, eingereicht
- Huebschmann, S.; Kralisch, D.; Breuch, D.; Loewe, H.; Scholz, R.; Dietrich, T.: A Deliberate Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, Chemical Engineering Transactions, 21, 655-660, 2010 (DOI: 10.3303/CET1021110).
- S. Huebschmann, D. Kralisch, S. Huebner, K. Jähnisch, T. Dietrich, R. Scholz, H. Loewe, D. Breuch: Development of Environmentally Benign Chemical Processes in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, 11th IMRET, Kyoto, Japan, 08.-10.03.2010.
- S. Huebschmann, D. Kralisch, H. Loewe, D. Breuch, T. Dietrich, R. Scholz, K. Jaehnisch, S. Huebner: A Deliberated Green Process Design in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment, 13th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Prag, 28.08.-01.09.2010.

6.3 Ausblick

Im Projekt TRANSKAT sollten Phasentransfer-katalytische Reaktionen untersucht werden, bei denen eine Phase durch eine ionische Flüssigkeit ersetzt wird. Dies kann sowohl die organische, als auch die anorganische (wässrige) Phase sein. Als Referenzreaktion wurde, auf Vorschlag von MERCK KGaA, die Veresterung von Phenol mit Benzoylchlorid untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass nicht nur der Ersatz der wässrigen Phase möglich ist, sondern das auch gleichzeitig die ionische Flüssigkeit als Phasentransferkatalysator agiert. Auch die Rückgewinnung und Wiederverwendung der eingesetzten ionischen Flüssigkeit konnte erfolgreich gezeigt werden. Dies schlägt sich in einer positiven Ökobilanz des Gesamtprozesses nieder.

Weitere erforderliche Prozessoptimierungen:

- Es steht ein praktikables Verfahren zur Verfügung, das jedoch nun auf einen speziellen Fälle von konkreten Synthesen abgebildet werden muss. Dies konnte im abgeschlossenen Projekt nicht durchgeführt werden, sondern muss über eine direkte Verwertung im Rahmen weiterer Industriekooperationen durchgeführt werden.
- Ebenfalls konnte die Synthese von speziellen und angepassten ionischen Flüssigkeiten nicht vollständig bearbeitet werden. Die bekannten Synthesen beinhalten bislang nur unbefriedigende Verfahren. Dabei ist ein wesentliches Problem die Aufreinigung der hergestellten IL. Hier müssen neue Verfahren und Anlagen entwickelt werden. Dies würde einen weiteren Sprung in der Ökoeffizienz der Verfahren bringen.

Weitere Reaktor- und Anlagenoptimierung:

- Es konnte im Projekt prinzipiell gezeigt werden, dass kontinuierliche Trennverfahren möglich und ökologisch/ökonomisch sinnvoll sind. Die getesteten Bauteile zeigen allerdings noch Optimierungsbedarf. Insbesondere sind die Einsatzbereiche in Bezug auf Durchflüsse, Mengenverhältnisse der zu trennenden Komponenten und chemischer Resistenz zu verbessern, was in den nächsten Monaten geschehen soll.
- Das Anlagenkonzept für einen Laboraufbau konnte die prinzipiellen Möglichkeiten aufzeigen. Allerdings besteht auch hier noch Optimierungsbedarf in Hinblick auf die o. g. Einsatzbedingungen. Insbesondere muss ein Upscale-Konzept für eine solche Anlage für den Einsatz in realen Produktionen erarbeitet und umgesetzt werden.

Diese Arbeiten werden zur Zeit bereits angegangen und sollen innerhalb von 1-2 Jahren zu marktreifen Produkten führen.