

Abschlussbericht zum Verbundprojekt

Ressourceneffiziente chemische Synthese – Prozessentwicklung in Kugelmøhlen für Lösungsmittelfreie Reaktionen (RESPEKT)



gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

AZ: 29622-31
Laufzeit: 01.07.2012 – 31.12.2015
Koordinator: Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)
Projektpartner: Technische Universität Braunschweig
Institut für Partikeltechnik (IPAT)
Fritsch GmbH
Zoz GmbH
Assoziierter Partner: Evonik Degussa GmbH

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29622-31	Referat	31	Fördersumme	743.086,00 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	---------------------

Antragstitel **Ressourceneffiziente chemische Synthese – Prozessentwicklung in Kugelmühlen für lösungsmittelfreie Reaktionen (RESPEKT)**

Stichworte Umweltchemikalien
Lösemittel, Green Chemistry, chemisches Verfahren

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3,5 Jahre	01.07.2012	31.12.2015	3

Zwischenberichte Juli 2013, August 2014

Bewilligungsempfänger	Friedrich-Schiller-Universität Jena	Tel	03641 948413
	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie	Fax	03641 948402
	Lessingstraße 12	Projektleitung	
	07743 Jena	PD Dr. habil. Achim Stolle	
		Bearbeiter	
		PD Dr. habil. Achim Stolle	

Kooperationspartner Technische Universität Braunschweig, Institut für Partikeltechnik (Volkmaroder Straße 5, 38104 Braunschweig)
Fritsch GmbH (Industriestraße 8, 55743 Idar-Oberstein)
Zoz GmbH (Maltoz®-Straße, 57482 Wenden)

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Chemische Reaktionen bedürfen in der Regel des Einsatzes signifikanter Mengen an Lösungsmitteln. Eine Reduzierung der Menge bzw. der Anzahl im Verlaufe einer chemischen Synthese kann zur Steigerung der Nachhaltigkeit des Prozesses und zur Reduzierung der Umweltlast beitragen. Insbesondere Reaktionen zwischen Feststoffen stellen eine Herausforderung an die Verfahrenstechnik dar, da diese in der Regel zuerst gelöst werden müssen. Kugelmühlen haben sich in diesem Zusammenhang als Werkzeug für die Realisierung von Reaktionen zwischen Feststoffen bewährt (DBU-Projekt AZ 27281-31). Die Kombination von hoher Mischeffizienz und der in situ Energieerzeugung führt zu einer Überwindung von Transportlimitierungen und ermöglicht entsprechende Reaktionen. Bisher wurden derartige Synthesen in der Regel in Planeten- oder Schwingkugelmühlen im Labormaßstab durchgeführt. Für eine Abschätzung des technologischen Potentials sind maßstabsvergrößerte Reaktionen in Rührwerkskugelmühlen mit der Möglichkeit eines aktiven Wärmemanagements sinnvoll.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Im Mittelpunkt dieses Projektes stehen Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung organisch-chemischer Reaktionen in Kugelmühlen sowie die Erstellung von Skalierungskriterien für einen Übergang von Planetenkugelmühlen für Laboruntersuchungen hin zu Rührwerkskugelmühlen für den Einsatz im Technikum oder für kleinen Produktionskampagnen. An ausgewählten Beispielen soll gezeigt werden, inwieweit dieses Ziel erreicht werden kann. Als Ausgangspunkt für eine Maßstabsvergrößerung sind detaillierte Reaktionsstudien in Planetenkugelmühlen notwendig. Auf Basis dieser Daten ist eine Übertragung der Reaktionen auf Rührwerkskugelmühlen geplant. Über entsprechende Versuchsreihen mit unterschiedlich großen Mühlen sollen Parameter identifiziert und Kriterien festgelegt werden, welche die Übertragung einer Reaktion vom Labor- in den Pilotmaßstab gewährleisten. In diesem Zusammenhang ist die Modellierung der Mahlkörperbewegungen in beiden Typen von Kugelmühlen notwendig. Anhand dieser Modellierung können Aussagen zum globalen Energieeintrag als auch zur Energieübertragung bei einzelnen Mahlkörperkollisionen getroffen werden, welche mit kinetischen Daten von Reaktionen zu koppeln sind, um die Prozesse des reaktiven Vermahlens in ihrer Gesamtheit abbilden zu können. Darüber hinaus ist ein Ziel dieser Studie, reaktive Prozesse in Kugelmühlen in Form von Energiebilanzen zu bewerten, um derartige Systeme mit klassischen Syntheserouten in Lösungsmitteln vergleichen zu können.

Ergebnisse und Diskussion

Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab: Für zwei Modellreaktionen – a) die Knoevenagel-Kondensation von Vanillin mit Barbitursäure und b) die mechanochemische Depolymerisation von Cellulose – wurden Zusammenhänge zwischen Prozessparametern von Planetenkugelmühlen und Reaktionsvariablen wie Umsatz oder Ausbeute offengelegt. Insbesondere die Optimierung des Mahlkörper- und des Mahlgutfüllgrades ist ein wesentlicher Parameter, den es bei einer Optimierung und Skalierung der mechanochemischen Prozesse zu berücksichtigen gilt. In Bezug auf eine Maßstabsvergrößerung beider Modellreaktionen wurde demonstriert, dass unter Voraussetzung des optimalen Mahlgutfüllgrades in Verbindung mit genügend großen Mahlkugeln eine Skalierung innerhalb des Systems Planetenkugelmühle erfolgreich zu realisieren ist. Als hinreichende Bedingungen für die Durchführung derartiger mechanochemischer Reaktionen können formuliert werden: a) ein Arbeiten unterhalb des Schmelzpunktes der am niedrigsten schmelzenden Reaktionskomponente, b) eine stetige und ausreichende Vermischung des Mahlgutes durch die bewegten Mahlkörper und c) eine stetige Partikelzerkleinerung.

DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®: Die Mühlen-Simulationen basierend auf der Diskrete-Elemente-Methode eignen sich, um die Mechanismen des Prozesses aufzuklären und den benötigten Leistungseintrag zu ermitteln. Entgegen der Erfahrungen mit anderen Rührwerkskugelmühlen und Planetenkugelmühlen zeigte sich eine Abhängigkeit zwischen Leistung und Mahlkörpergröße, was auf die Größe der Mahlkörper zurückzuführen ist. Durch die Korrelation von Reaktionsdauer und simulierten Beanspruchungsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Knoevenagel-Kondensation unabhängig von der Beanspruchungsintensität abläuft. Sie unterscheidet sich damit deutlich von einem Zerkleinerungsprozess. Die Übertragung auf den größeren Simoloyer® ist unproblematisch, als dass die Beanspruchungsbedingungen hinsichtlich Intensität und Häufigkeit keinen großen Einfluss besitzen.

Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®: Die Durchführung und das Up-Scaling der Knoevenagel-Kondensation sind im Rahmen dieses Projekts erfolgreich mittels Hochenergiekugelmühlen durchgeführt worden. Für weitere Modellreaktionen konnte die Anwendbarkeit der Hochenergiekugelmühle Simoloyer® zur mechanochemischen Synthese im technischen Maßstab. Die hier durchgeführten drei Modellreaktionen zeigen, dass eine industrielle lösungsmittelfreie Synthese bei einfacher und mechanistisch korrekter Reaktionsführung möglich und von industrieller Relevanz ist.

Bewertung einer ausgewählten Modellreaktion: Eine Maßstabsvergrößerung der betrachteten Modellsynthese durch ein Scale-up der Kugelmühle führt sowohl zu einer Verringerung des kumulierten Energieaufwandes als auch der resultierenden Umweltwirkungspotentiale. Zwischen den Effekten eines Numbering-up bzw. Scale-up der Mahlbecher wurden nur geringe Unterschiede gefunden. Deutlich positivere Effekte ergaben sich bei der vergleichenden Kostenanalyse.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Ausgewählte Publikationen: a) C. F. Burmeister, A. Stolle, R. Schmidt, K. Jakob, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Chem. Eng. Technol.* **2014**, 37, 857; b) A. Stolle, R. Schmidt, K. Jakob, *Faraday Discuss.* **2014**, 170, 267; c) R. Schmidt, C. Burmeister, M. Balaz, A. Kwade, A. Stolle, *Org. Process Res. Devel.* **2015**, 19, 427. Ausgewählte Tagungsbeiträge: a) 13. European Symposium on Comminution and Classification (9.-12. 9. 2013, Braunschweig/D), b) FD 170 – Mechanochemistry from Functional Solids to single Molecules (21.-23. 5. 2014, Montreal/Can), c) 8. International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (22.-26. 6. 2014, Krakau/Pl).

Fazit

Innerhalb des Projektes konnte gezeigt werden, dass eine Maßstabsvergrößerung mechanochemischer Reaktion in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer® ohne Lösungsmittel unter Beibehaltung von Ausbeute und Reaktionszeit möglich ist.

Inhalt

Projektkennblatt	III
Problemstellung und Lösungskonzept	1
Schlussfolgerungen	3
1 Teil 1 – Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab	7
1.1 Auswahl geeigneter Modellsynthesen	8
1.1.1 Modellreaktion A.....	9
1.1.2 Modellreaktion B.....	9
1.2 Evaluierung geeigneter Analyseverfahren	10
1.2.1 Modellreaktion A.....	10
1.2.2 Modellreaktion B.....	13
1.3 Parameterabhängigkeit im System Planetenkugelmühle	13
1.3.1 Einfluss der Betriebsfrequenz.....	14
1.3.2 Einfluss des Mahlkugelfüllgrades.....	16
1.3.3 Einfluss des Mahlkugeldurchmessers.....	17
1.3.4 Einfluss der Mahlbechergeometrie.....	19
1.3.5 Einfluss des Mahlgutfüllgrades	20
1.3.6 Einfluss des Materials der Mahlkörper	21
1.3.7 Dynamik der Mahlbetttemperatur.....	21
1.4 Maßstabsvergrößerungen für Modellreaktionen A und B	24
1.5 Einfluss von Mahlhilfsmitteln im Fall von Modellreaktion A	27
1.5.1 Einsatz flüssiger Mahlhilfsmittel	27
1.5.2 Einsatz oxidischer Mahlhilfsmittel	30
1.5.3 Einsatz von Salzen als Mahlhilfsmittel	31
1.5.4 Verwendung von KF in Kombination mit Al_2O_3	32
1.5.5 Fazit zum Einsatz von Mahlhilfsmitteln	33
1.6 Verschleißuntersuchungen	33
1.7 Mechanochemische Realisierung von Modellreaktion A.....	38
1.7.1 Reaktivvermahlung in verschiedenen Mühlen.....	38
1.7.2 Reaktivvermahlung unter isothermen Bedingungen.....	40
1.8 Zusammenfassung.....	43
2 Teil 2 – DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®	46
2.1 Grundlagen	47
2.1.1 Planetenkugelmühle	47
2.1.2 Simoloyer®	47
2.1.3 Diskrete-Elemente-Methode (DEM).....	47
2.1.4 Beanspruchungsbedingungen	48
2.2 Methoden	54

2.2.1	Parameter	54
2.2.2	Regressionsanalyse	57
2.3	Ergebnisse.....	58
2.3.1	Simulationsergebnisse	58
2.3.2	Experimentelle Ergebnisse.....	64
2.3.3	Korrelation von Simulation und Experiment.....	65
2.3.4	Notwendige und hinreichende Bedingung	80
2.4	Zusammenfassung.....	81
3	Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“.....	83
3.1	Durchgeführte Arbeiten und wissenschaftlich-technische Ergebnisse	84
3.1.1	Modellreaktion 1 – Knoevenagel-Kondensation.....	84
3.2	Erweiterung des Projektes durch weitere Modellreaktionen.....	88
3.2.1	Komplexbildungsreaktion.....	88
3.2.2	Neutralisationsreaktion	91
3.3	Zusammenfassung.....	93
4	Teil 4 – Bewertung einer ausgewählten Modellreaktion.....	94
4.1	Ziel und Untersuchungsrahmen.....	95
4.1.1	Das Produktsystem und das Allokationsmodell	95
4.1.2	Datenverfügbarkeit, Systemgrenzen und funktionelle Einheit	96
4.1.3	Datenqualität	97
4.1.4	Art der Wirkungsabschätzung.....	97
4.2	Sachbilanz.....	98
4.2.1	Der Rhodia-Prozess zur Bereitstellung von Vanillin.....	98
4.2.2	Die Bereitstellung von Barbitursäure	99
4.2.3	Angaben zur Geräteherstellung der PKMs und der Mikrowelle.....	100
4.2.4	Szenarien zur Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure	100
4.2.5	Aufbereitung und Entsorgung	103
4.2.6	Angaben zur Lebenszykluskostenanalyse (LCC).....	103
4.3	Wirkungsabschätzung	105
4.3.1	Ökologische Wirkungsabschätzung von Szenario 1	105
4.3.2	Ökologische Wirkungsabschätzung von Szenario 2	109
4.3.3	Die Wirkungsabschätzung von Szenario 3	111
4.4	Interpretation	116
4.4.1	Der Einfluss der Bereitstellung der Edukte in der vergleichenden Wirkungsabschätzung alternativer Syntheseapparaturen.....	116
4.4.2	Eine lösungsmittelfreie Prozessführung bei der PKM im Technologievergleich 117	
4.4.3	Der Einfluss eines Scale-up durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens der PKM 117	
4.4.4	Die Ökoeffizienz der organischen Synthese in PKM.....	117

4.5 Erreichte Projektziele	118
Öffentlichkeitsarbeit	119
Literaturverzeichnis.....	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis.....	viii

Abkürzungsverzeichnis

<i>ADP</i>	Abiotischer Ressourcenverbrauch
<i>ADP_{elemental}</i>	Abiotischer Ressourcenverbrauch von Metallen
<i>ADP_{fossil}</i>	Abiotischer Ressourcenverbrauch von fossilen Energieträgern
<i>BMBF</i>	Bundesministerium für Bildung und Forschung
<i>BS</i>	Barbitursäure
<i>CED</i>	Kumulierter Energieaufwand
<i>CED_{non renewable}</i>	Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger
<i>CED_{renewable}</i>	Kumulierter Energieaufwand erneuerbarer Energieträger
<i>DEM</i>	Diskrete-Elemente-Methode
<i>DMF</i>	Dimethylformamid
<i>DNA</i>	deoxyribonucleic acid (Desoxyribonukleinsäure = DNS)
<i>DSC</i>	Differential Scanning Analysis (dynamische Differenzkalorimetrie)
<i>e</i>	Restitutionskoeffizient
<i>E_{kin}</i>	kinetische Energie
<i>FE</i>	Süßwasser Eutrophierung
<i>FU</i>	Funktionelle Einheit
<i>g</i>	Gramm
<i>GPa</i>	Gigapascal
<i>GS</i>	Grinding Stock (Mahlgut)
<i>GWP</i>	<i>Global Warming Potential</i>
<i>HTP</i>	Humantoxizitätspotential
<i>IR</i>	Infrarot
<i>l</i>	Liter
<i>LAG</i>	liquid-assisted grinding (flüssigkeitsassistiertes Mahlen)
<i>LCC</i>	Lebenszykluskostenanalyse
<i>M</i>	Drehmoment
<i>m</i>	Masse
<i>MB</i>	Mahlkugeln (Milling Balls)
<i>MBM</i>	Schwingkugelmühle
<i>min</i>	Minute
<i>min</i>	Minimum (Formeln)
<i>MHM</i>	Mahlhilfsmittel
<i>MK</i>	Mahlkörper
<i>ml</i>	Milliliter
<i>mm</i>	Millimeter

<i>MR</i>	Modellreaktion
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>NaWaRo</i>	nachwachsende Rohstoffe
<i>NMR</i>	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernresonanz)
<i>NSt</i>	Nullstelle
<i>P</i>	Leistung
<i>p</i>	Impuls
<i>PBM</i>	Planetary Ball Mill (Planetenkugelmühle, vgl. PKM)
<i>PKM</i>	Planetenkugelmühle
<i>PKM P5</i>	Planetenkugelmühle P5 <i>classic line</i>
<i>PKM P6</i>	Planetenkugelmühle P6 <i>classic line</i>
<i>PKM P7</i>	Planetenkugelmühle P7 <i>premium line</i>
<i>POFP</i>	Potential zur Bildung von Photooxidantien
<i>r_i</i>	relativer Fehler
<i>rpm</i>	rounds per minute (Umdrehungen pro Minute)
<i>s</i>	Sekunde
<i>SAG</i>	solid-assisted grinding (feststoffunterstütztes Mahlen)
<i>SE</i>	Beanspruchungsenergie
<i>SI</i>	Beanspruchungsintensität
<i>SF</i>	Beanspruchungshäufigkeit
<i>SMM</i>	Rührwerksmühle (Small Media Mill, hier: <i>Netzsch</i> Labor-Batchmühle PE 075 / PR 01)
<i>Stk</i>	Stück
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Mahldauer (Zeit)
<i>TA</i>	Terrestrische Versauerung
<i>TAG</i>	thermal-assisted grinding
<i>TEOS</i>	Tetraethylorthosilikat
<i>THF</i>	Tetrahydrofuran
<i>TNBT</i>	Tetra-n-butyltitanat
<i>TPAOH</i>	Tetrapropylammoniumhydroxid
<i>U</i>	innere Energie (in Formeln)
<i>U</i>	Umsatz
<i>u</i>	Geschwindigkeit nach dem Stoß
<i>UV/Vis</i>	Ultraviolett/visible (Spektroskopie mit ultraviolettem und sichtbarem Licht)
<i>V</i>	Vanillin (als Index)
<i>V</i>	Volumen

v	Geschwindigkeit (velocity)
Y	Yield (Ausbeute)
y_i	Messwert

Problemstellung und Lösungskonzept

Lösungsmittel stellen einen elementaren Bestandteil chemischer Reaktionen, mit vielfältigen Aufgaben, dar. Durch den Einsatz dieser Stoffe als Hilfsstoffe in chemischen Reaktionen sowie bei vor- und nachgelagerten Prozessschritten wie Produktabtrennung oder -aufreinigung können Abläufe hinsichtlich des Massen- und Wärmetransportes signifikant verbessert werden. Das (Auf)Lösen von Reaktanden in geeigneten flüssigen Lösungsmitteln erlaubt eine Reduktion der Phasengrenzfläche auf ein Minimum, was zu einer Verbesserung der Globalkinetik chemischer Reaktionen führt, da die resultierenden Reaktionsraten unabhängig vom konvektiven und diffusiven Stofftransportprozessen sowie Phasenübergängen sind. Damit werden homogene Reaktionsbedingungen erzielt, die eine Modellierung und Simulation der ablaufenden Prozesse im Hinblick auf ein Scale-up ermöglichen. In Bezug auf den Wärmetransport dienen Lösungsmittel als Wärmeüberträger und im Falle des Arbeitens unter Rückflussbedingungen als Wärmesenken. Dadurch lässt sich die Temperatur am Reaktionszentrum kontrollieren, wobei überschüssige Reaktionsenergie effizient aus dem System entfernt wird. Insbesondere Reaktionen zwischen an sich festen Stoffen profitieren von den unterstützenden Funktionen der Lösungsmittel sowohl in Hinblick auf den Stoff- als auch Wärmeaustausch, da Diffusionsprozesse im fluiden Medium signifikant schneller ablaufen als im festen Aggregatzustand.

In Folge des Einsatzes von Lösungsmitteln ergeben sich allerdings auch nachteilige Effekte, insbesondere hinsichtlich der Massen- und Energieintensität einer chemischen Reaktion oder eines Prozesses. Reaktionen in Lösung haben naturgemäß einen höheren Stoffeinsatz, da die Lösungsmittel in die Stoffbilanz mit integriert werden müssen. Dies hat dementsprechend auch direkte Folgen auf die Energiebilanz eines Systems, da diese zusätzlichen Massen transportiert und im Anschluss an die Reaktion vom Produkt abgetrennt und im Idealfall wieder aufgereinigt und zurückgeführt werden müssen. Eine Reduktion der Menge an Lösungsmittel oder ein kompletter bzw. teilweiser Verzicht auf derartige Hilfsstoffe würde im Sinne eines nachhaltigen Prozessdesigns etliche Vorteile mit sich bringen.

Insbesondere bei Reaktionen zwischen Feststoffen führt der Verzicht auf die Löse- und Isolationsprozesse aus verfahrenstechnischer Sicht zu einer Reduktion der Prozessschritte. Reaktionen zwischen Feststoffen im festen Aggregatzustand sind im Bereich der Werkstoffforschung und Materialwissenschaft schon seit langem bekannt und etabliert. Zur Überwindung der Stofftransportlimitierungen müssen Apparate eingesetzt werden, die a) eine kontinuierliche Partikelzerkleinerung ermöglichen und b) für eine hinreichend gute Vermischung sorgen. Diese Prozesse dienen der Vergrößerung der Stoffaustauschfläche, sowie der Überwindung der naturgemäß niedrigen Diffusionskoeffizienten bei Fest-Fest-Reaktionen. Als Apparate eignen sich hierfür Mahlkörpermühlen.

Beide Effekte – die Verringerung der Massen- und Energieintensität durch Verzicht von Lösungsmitteln sowie der Einsatz von Mahlkörpermühlen – haben in den vergangenen Jahren zur Etablierung eines neuen Feldes der organischen Synthesechemie geführt. Verschiedene Arbeitsgruppen haben gezeigt, dass unterschiedlichste Reaktionen möglich sind und nahezu die komplette Palette organisch-chemischer Reaktionen mit dieser Technologie durchgeführt werden kann.^[1] Allerdings ergaben sich aus diesen Arbeiten auch neue Frage- und Problemstellungen, die nur teilweise adressiert wurden und einen weitergehenden Forschungs- und Entwicklungsbedarf benötigen. Insbesondere der Zusammenhang der Reaktionsparameter

untereinander und in Bezug auf ein mögliches Scale-up wurde bisher nur von wenigen Autoren diskutiert.^[2]

Innerhalb dieses Projektes soll die allgemeine Überführbarkeit organisch-chemischer Reaktionen in Mahlkörpermühlen vom Labor- in den Technikumsmaßstab demonstriert werden. Ziel ist die Entwicklung eines Skalierungsprotokolls basierend auf zu identifizierenden Reaktions- und/ oder Materialparametern, welches die Maßstabsvergrößerung verbunden mit einem Wechsel des Mahlkörpermühlentyps von Planetenkugelmühlen hin zu horizontalen Hochenergiekugelmühlen (Simoloyer®) erlaubt. Darüber hinaus soll der Frage nachgegangen werden, inwieweit der Einsatz von Mahlhilfsmitteln bei besagten organisch-chemischen Reaktionen in Mahlkörpermühlen aus verfahrenstechnischer und energetischer Sicht sinnvoll bzw. in Bezug auf Umweltparameter nachhaltig ist.

Im Mittelpunkt dieses Projektes stehen Untersuchungen zur Maßstabsvergrößerung organisch-chemischer Reaktionen in Mahlkörpermühlen sowie die Erstellung von Skalierungskriterien für einen Übergang von Planetenkugelmühlen für Laboruntersuchungen hin zu Simoloyer® für den Einsatz im Technikum oder für kleine Produktionskampagnen. An ausgewählten Beispielen soll gezeigt werden, inwieweit dieses Ziel erreicht werden kann. Als Ausgangspunkt für eine Maßstabsvergrößerung sind detaillierte Reaktionsstudien in Planetenkugelmühlen notwendig. Auf Basis dieser Daten ist eine Übertragung der Reaktionen auf den Simoloyer® geplant. Simoloyer® sind in Maßstäben von wenigen ml bis zu m³-Größe verfügbar, so dass anhand dieses Mühlentyps Vorschriften zur Maßstabsübertragung entwickelt werden sollen. Über entsprechende Versuchsreihen mit unterschiedlich großen Mühlen sollen Parameter identifiziert und Kriterien festgelegt werden, welche die Übertragung einer Reaktion vom Labor- in den Pilotmaßstab gewährleisten. In diesem Zusammenhang ist die Modellierung der Mahlkörperbewegungen in beiden Typen von Kugelmühlen notwendig. Anhand dieser Modellierung können Aussagen zum globalen Energieeintrag als auch zur Energieübertragung bei einzelnen Mahlkörperkollisionen getroffen werden, welche mit kinetischen Daten von Reaktionen zu koppeln sind, um die Prozesse des reaktiven Vermahlens in ihrer Gesamtheit abbilden zu können. Darüber hinaus ist ein Ziel dieser Studie reaktive Prozesse in Kugelmühlen in Form von Energiebilanzen zu bewerten, um derartige Systeme mit klassischen Syntheserouten in Lösungsmitteln vergleichen zu können.

Folgende Fragen und Problemstellungen wurden durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit der beteiligten Projektpartner bearbeitet:

1. Klärung der qualitativen und quantitativen Zusammenhänge zwischen Prozessparametern und Variablen wie Umsatz, Selektivität und Ausbeute
2. Optimierung von ausgewählten chemischen Reaktion(en) im Labormaßstab
3. Übertragung der ausgewählten Reaktion(en) von einer Planetenkugelmühle in einen Simoloyer®
4. Vorhersage und Modellierung wichtiger Skalierungsparameter
5. Weiterentwicklung von Syntheseprotokollen in Kugelmühlen
6. Entwicklung und Optimierung geeigneter Prozesse für eine nachfolgende Produktisolierung
7. Einfluss von Materialverschleiß auf die Produktqualität und die Prozessstabilität

8. Nachhaltiges Prozessdesign durch vergleichende Bewertung der ökologischen und ökonomischen Auswirkungen von Prozessparametervariationen
9. Abschätzung des künftigen Potentials entsprechender Synthesen im Simoloyer® hinsichtlich Umweltfreundlichkeit und Kosteneffizienz im Vergleich zur klassischen Prozessführung anhand der gewählten Modellsynthese(n)

Der folgende Abschlussbericht ist thematisch in vier Teile gegliedert, welche die unterschiedlichen Aspekte des Verbundprojektes thematisch zusammenfassen.

- *Teil 1 – „Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab“* (ITUC, FRITSCH) beschäftigt sich mit der Optimierung von zwei ausgewählten Modellreaktionen im Labormaßstab, wobei im überwiegenden Fall Planetenkugelmühlen zum Einsatz kamen. Des Weiteren werden der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsfortschritt sowie der Einsatz von Mahlhilfsmitteln für die Vermahlung beobachtet und Verschleißerscheinungen thematisiert.
- *Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“* (IPAT, ZOZ, FRITSCH) diskutiert den Einsatz von DEM-Simulationen als Werkzeug zur Veranschaulichung und Modellierung von Partikelbewegungen in Mahlkörpermühlen. Im Mittelpunkt stand hierbei die simulative Beschreibung der Bewegungszustände in Kugelmühlen als Basis für die Übertragung der Reaktion in einen Simoloyer®. Des Weiteren wurden Korrelationen zwischen Bewegungsgrößen und Reaktionsparametern wie Umsatz oder Temperatur abgeleitet.
- *Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“* (ZOZ) beschreibt den Einsatz großskaliger Simoloyer® für die Realisierung von Reaktionen im Technikumsmaßstab.
- *Teil 4 – „Bewertung einer ausgewählten Modellreaktion“* (FSU Jena) hat die Bewertung einer der gewählten Modellreaktionen mit Werkzeugen der Lebenswegbilanzierung sowie der Ökoeffizienzanalyse zum Thema.

Schlussfolgerungen

An dieser Stelle sollen wichtige Erkenntnisse aus den einzelnen Teilberichten die übergeordneten Problemstellungen betreffend kurz dargestellt werden.

Teil 1 – „Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab“

- Für zwei Modellreaktionen – a) die molmassenvergrößernde Knoevenagel-Kondensation von Vanillin mit Barbitursäure und b) die mechanochemische Depolymerisation von Cellulose – wurden Zusammenhänge zwischen Prozessparametern von Planetenkugelmühlen und Reaktionsvariablen wie Umsatz oder Ausbeute offengelegt. Für beide Reaktionen wirkt sich eine Verlängerung der Mahldauerdauer oder Erhöhung der Betriebsfrequenz positiv auf den Reaktionsfortschritt aus.
- Insbesondere die Optimierung des Mahlkörper- und des Mahlgutfüllgrades ist ein wesentlicher Parameter, den es bei einer Optimierung und Skalierung der mechanoche-

mischen Prozesse zu berücksichtigen gilt. Für den Mahlkugelfüllgrad konnte unabhängig von der Art der Modellreaktion, der gewählten Kugelmühle und des Maßstabes ein Optimum bei ca. 0,3 ermittelt werden.

- Weiterhin kann geschlussfolgert werden, dass für die Depolymerisation die Beanspruchungsenergieverteilung ausschlaggebend für den Umsatzgrad ist, wohingegen im Falle der Knoevenagel-Kondensation die Beanspruchungshäufigkeit eine große Rolle zu spielt.
- In Bezug auf eine Maßstabsvergrößerung beider Modellreaktionen wurde demonstriert, dass unter Voraussetzung des optimalen Mahlgutfüllgrades in Verbindung mit genügend großen Mahlkugeln eine Skalierung innerhalb des Systems Planetenkugelmühle erfolgreich zu realisieren ist. Einzig die Mahlparameter Mahldauer und Betriebsfrequenz bedürfen einer Anpassung
- Neben der Vergrößerung des Mahlbechervolumens (Scale-up) ist eine Erhöhung des Durchsatzes in Folge der Nutzung von bis zu vier Mahlstellen (Numbering-up) möglich.
- Des Weiteren gelang die Übertragung der optimalen Reaktionsbedingungen bei erhöhtem Reaktionsmaßstab auf andere Knoevenagel-Kondensationen.
- Im Rahmen der Untersuchungen wurde am Beispiel der Knoevenagel-Kondensation der Einsatz von flüssigen und festen Mahlhilfsmitteln untersucht. Grundsätzlich muss hier festgehalten werden, dass die gewählte Modellreaktion ohne Mahlhilfsmittel bis zur Vollständigkeit abläuft. Eine Minimierung der Reaktionsdauer durch Optimierung der Reaktionsparameter ist im konkreten Fall dem Einsatz von Mahlhilfsmitteln vorzuziehen.
- Untersuchungen des Mahlkörperverschleißes zeigten deutlich, dass dieser beim Einsatz organischer Ausgangsstoffe und Mahlkörpern aus Zirkonoxid oder Edelstahl vernachlässigbar gering ist.
- Die Durchführung mechanochemischer Reaktionen aber auch Zerkleinerungsprozesse in Mahlkörpermühen wie Planetenkugelmühen bewirkt ein instationäres Verhalten des Mahlgutes und der Reaktoren in Hinblick auf die Mahlbetttemperatur.
- Versuche zur mechanochemischen Depolymerisation von Cellulose unter isothermen Bedingungen in geeigneten Mahlbechern zeigte keine signifikante Temperaturabhängigkeit dieser Modellreaktion.
- Im Fall der Knoevenagel-Kondensation kann eine Erhöhung der Mahlbetttemperatur auf bis zu 80 °C eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Die Ausbildung von Eutektika in diesem Temperaturbereich konnte nicht nachgewiesen werden. Eine Kombination mechanischer und thermischer Beanspruchung hervorgerufen durch die Mahlkörperbewegungen und die in Folge von Reibungsprozessen eingetragene Wärmeenergie ist förderlich für den Ablauf der Reaktion.
- Als hinreichende Bedingungen für die Durchführung derartiger mechanochemischer Reaktionen können formuliert werden:
 - a) Ein Arbeiten unterhalb des Schmelzpunktes der am niedrigsten schmelzenden Reaktionskomponente, um ein Aufschmelzen und eine damit einhergehende Veränderung der Morphologie des Reaktionsgemisches zu vermeiden.

- b) Eine stetige und ausreichende Vermischung des Mahlgutes durch die bewegten Mahlkörper, um durch Konvektion für Festkörperreaktionen typische Diffusionslimitierungen zu umgehen und den Wärmetransport zu verbessern.
- c) Eine stetige Partikelzerkleinerung, welche in der Lage ist, an der Oberfläche von Partikeln gebildete Produktschichten abzulösen.

Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“

Die Mühlen-Simulationen basierend auf der Diskrete-Elemente-Methode eignen sich, um die Mechanismen des Prozesses aufzuklären und den benötigten Leistungseintrag zu ermitteln. Üblicherweise sind Planetenkugelmühlen nicht mit einer Leistungsmessung ausgestattet und somit die Leistung nur schwer und die Beanspruchungsbedingungen experimentell gar nicht zugänglich.

- Für die verwendete Planetenkugelmühle ist der simulative Ansatz unumgänglich, da eine exakte Messung des Leistungseintrages bei den gegebenen konstruktiven Bedingungen nicht möglich ist. Es fällt weiterhin auf, dass sich entgegen der Erfahrungen mit anderen Rührwerkskugelmühlen und Planetenkugelmühlen eine Abhängigkeit zwischen Leistung und Mahlkörpergröße zeigt. Dies ist auf die Größe der Mahlkörper zurückzuführen, da sich speziell die großen Mahlkörper nicht gänzlich frei innerhalb des Mahlbeckers bewegen können.
- Die Synthesedauer lässt sich direkt mit der eingetragenen Leistung korrelieren. Bei hohen Leistungen wird die Synthesedauer überproportional stark verringert, was sich zum einen auf die höheren Temperaturen als auch auf die autokatalytischen Eigenschaften der Synthese zurückführen lässt.
- Durch die Korrelation von Reaktionsdauer und simulierten Beanspruchungsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die Knoevenagel-Kondensation unabhängig von der Beanspruchungsintensität abläuft.
- Sie unterscheidet sich damit deutlich von einem Zerkleinerungsprozess. Außerdem wird bei Zerkleinerungsprozessen der Stoß in Normalenrichtung und somit nur Anteile der dissipierten Energie als wirksam betrachtet, während für die mechanochemische Synthese die Gesamtenergiezufuhr relevant ist. Dies ist für weitere Betrachtungen hervorzuheben, da auch in der Literatur oftmals nur der normale Stoßanteil diskutiert wird.
- Die Übertragung auf den größeren Simoloyer® ist dahingehend unproblematisch, als dass die Beanspruchungsbedingungen hinsichtlich Intensität und Häufigkeit keinen großen Einfluss besitzen. Es ist vielmehr darauf zu achten, dass die autokatalytische Wirkung speziell bei hohen Leistungseinträgen zu einem zu schnellen Umsatz und zur Bildung von festen Schichten in der Mühle führen. Eine Umsetzung im großen Maßstab bei milden Bedingungen ist also gut möglich.
- Energetisch ist die Planetenkugelmühle dann effizienter, wenn beim Simoloyer® ein Großteil der Wärme abgeführt wird und somit nicht mehr für den Produktumsatz zur Verfügung steht. Eine Temperierung sollte nur erfolgen um die Temperatur im Mahlkörperbett weitestgehend konstant zu halten ohne dass ein Großteil der durch die Mahlkörperstöße eingetragenen Energie wieder abgeführt wird. Andererseits konnte

bei niedrig temperierten Versuchen gezeigt werden, dass auch Temperaturen unterhalb von 20 °C zum gewünschten Umsatz führen und ein Temperaturniveau > 20°C keine notwendige Bedingung darstellt.

Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“

- Die Durchführung und das Up-Scaling der Knoevenagel-Kondensation sind im Rahmen dieses Projekts erfolgreich mittels Hochenergiekugelmühlen durchgeführt worden.
- Im Rahmen einer Erweiterung des Projektes durch weitere Modellreaktionen konnte die Anwendbarkeit der Hochenergiekugelmühle Simoloyer® zur mechanochemischen Synthese im technischen Maßstab auch in weiteren Bereichen (z.B. Nahrungsmittel, Pharmazie) belegt werden
- Die hier durchgeführten drei Modellreaktionen zeigen, dass eine industrielle lösungsmittelfreie Synthese bei einfacher und mechanistisch korrekter Reaktionsführung möglich und von industrieller Relevanz ist.

Teil 4 – „Bewertung einer ausgewählten Modellreaktion“

- Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wahl einer geeigneten Synthese und das Erzielen hoher Ausbeuten von größerer Bedeutung sind als die Entscheidung zwischen verschiedenen Planetenkugelmühlen bzw. zwischen dem Einsatz einer Planetenkugelmühle oder einer Mikrowelle.
- Insgesamt ist der Energieaufwand der Synthese in Planetenkugelmühlen im Vergleich zur Mikrowelle höher, führt aber bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung und durch einen vollständigen Umsatz zur Vermeidung von Chemikalienabfällen. Dies wirkt sich positiv auf die Umweltbilanz der Kugelmühle aus.
- Innerhalb der Untersuchungen zu den ökologischen und ökonomischen Auswirkungen eines Scale-up wurde als ein Szenario die Vergrößerung des Mahlraumvolumens am Beispiel der Planetenkugelmühle betrachtet. Es zeigte sich lediglich eine marginale Verringerung im Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger und im kumulierten Energieaufwand. Ähnliche Ergebnisse wurden hinsichtlich der Vermeidung potentieller Umweltwirkungen erhalten. Es zeigt sich ein geringfügig positiver Effekt auf die Umweltbilanz von Laborkugelmühlen durch ein Scale-up des Mahlbechervolumens.
- Eine Maßstabsvergrößerung der betrachteten Modellsynthese durch ein Scale-up der Kugelmühle führt sowohl zu einer Verringerung des kumulierten Energieaufwandes als auch der resultierenden Umweltwirkungspotentiale. Zwischen den Effekten eines Numbering-up bzw. Scale-up der Mahlbecher wurden nur geringe Unterschiede gefunden. Deutlich positivere Effekte ergaben sich bei der vergleichenden Kostenanalyse.



Teil 1 – Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab

Friedrich-Schiller-Universität Jena: Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)

Kontakt: PD Dr. Achim Stolle
Anschrift: Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für technische Chemie und Umweltchemie
Philosophenweg 7a
07743 Jena

Tel.: +49 (0)3641 948 413
Fax.: +49 (0)3641 948 402
Email: Achim.Stolle@uni-jena.de

Fritsch GmbH

Kontakt: Wolfgang Simon
Anschrift: Fritsch GmbH
Industriestraße 8
55743 Idar-Oberstein

Tel.: +49 (0)6784 70187
Fax.: +49 (0)6784 7011
Email: simon@fritsch.de

Anmerkung zum Bericht Teil 1: Aufgrund der Tatsache, dass ein Teil der Ergebnisse bereits publiziert wurden und somit für die Öffentlichkeit zugänglich sind, wird in diesem Teilbericht auf die Darstellung experimenteller und theoretischer Grundlagen verzichtet.

1.1 Auswahl geeigneter Modellsynthesen

Für die Untersuchungen innerhalb des Projektes war die Auswahl geeigneter Modellreaktionen ein entscheidender Schritt, bei der das gesamte Projektkonsortium inklusive des assoziierten Partners involviert war. Im Konsortium wurden für die Modellreaktion(en) Voraussetzungen formuliert, welche im Folgenden kurz zusammengefasst sind. Die Reihenfolge der genannten Punkte stellt dabei keine Wichtung oder Rangfolge dar.

- **Trockene Vermahlung:** Innerhalb des Konsortiums wurden ausschließlich Trockenvermahlungen angestrebt, was den Einsatz flüssiger Mahladditive (*liquid assisted grinding*, LAG) für Testuntersuchungen aber nicht ausschließt.
- **Mahlmaterialien:** Als Materialien fiel die Wahl auf Edelstahl (in Hinblick auf Investitions- und Betriebskosten) sowie auf Zirkonoxid (in Hinblick auf dessen hinreichende chemische Beständigkeit und die Vermeidung von Eisenabrieb). Es wurde sich darauf verständigt, als Material für Mahlbecher (Planetenkugelmühlen) bzw. Mahlräume (Hochenergiekugelmühlen) Edelstahl einzusetzen, wohingegen für Mahlkörper sowohl Edelstahl als auch Zirkonoxid zum Einsatz kamen.
- **Schmelzpunkte:** Um ein Aufschmelzen der Reaktanden während der Vermahlung und eine damit einhergehende Veränderung der Mahlkörperbewegungen zu vermeiden, wurde für die Untersuchungen in Hinblick auf den Schmelzpunkt ein unteres Limit von 70°C benannt.
- **Gefährdungsbeurteilung:** In Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung sowie unter Berücksichtigung der Tatsachen, dass die Modellreaktion(en) bei allen Partnern des Projektkonsortiums durchführbar sein sollten, wurde sich darauf verständigt, nur solche Modellreaktionen in Betracht zu ziehen, bei denen keine gefährlichen Stoffe eingesetzt oder bei der Reaktion gebildet werden. Dies bezieht sich auch auf die Freisetzung gasförmiger Reaktionsprodukte, schließt allerdings Reaktionen nicht aus, bei denen Wasser als Koppelprodukt partiell als Dampf freigesetzt wird.
- **Industrielle Relevanz:** Die Modellreaktion(en) sollte in Bezug auf die Edukte aber auch das Produkt hinreichende Relevanz besitzen. Insbesondere aus logistischen Gründen waren die **Verfügbarkeit und der Kosten** der Ausgangsstoffe in Hinblick auf Versuche zur Maßstabsvergrößerung zu berücksichtigen.
- **Analytik:** Sofern möglich, sollte die Modellreaktion eine Qualifizierung und / oder Quantifizierung mit den zur Verfügung stehenden Analysetechniken innerhalb des Projektkonsortiums ermöglichen.

Diese Charakteristika werden durch eine Reihe chemischer Reaktionen erfüllt. Zunächst sollen einige Reaktionen ausgewählt werden, bei denen eine Skalierung sinnvoll erscheint. Diese sind auf ihre Eignung nach den oben aufgeführten Kriterien zu bewerten. Zu den Reaktionen, welche in diesem Zusammenhang einer kritischen Bewertung unterzogen wurden, gehören:

- Metallvermittelte Kreuzkopplungsreaktionen,^[1] wie die Heck-Reaktion^[2] zur Synthese von unregelmäßig substituierter Stilbene oder die Sonogashira-Reaktion^{[1][3]} für die Bereitstellung von Enin-Strukturen bzw. die Synthese von Eniluracil aus 5-Ioduracil

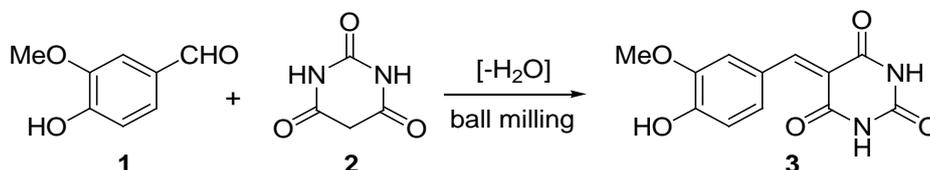
- Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloadditionen für die Funktionalisierung von Azidokern oder von Polymeren zum Einsatz als Fluoreszenzmarker^[1]
- Die lösungsmittelfreie oxidative Spaltung von β -Pinen zu Nopinon als beispielhafte Alternative zum Einsatz von Ozon in der Synthesechemie^[4]
- Kondensations- und/oder Kaskadenreaktionen,^[5] wie die Knoevenagel-Kondensation^[6] von Vanillin mit Barbitursäure oder die Synthese von Heterozyklen als wichtige Struktur motive in pharmakologisch-aktiven Substanzen

Metallvermittelte Kreuzkopplungsreaktionen sind von großem industriellem Interesse und auch die einzusetzenden Reaktanden erfüllen die Voraussetzungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften. Allerdings bedürfen diese Reaktionen in der Regel des Einsatzes von Mahlhilfsmitteln und teurer Edelmetallkatalysatoren, die eine Aufarbeitung und Analyse der Produkte erschweren bzw. im Falle einer Maßstabsvergrößerung hohe Betriebskosten zur Folge haben. Gleiches gilt für Cu-katalysierte Cycloadditionen, bei denen erschwerend hinzu kommt, dass einer der Reaktionspartner (Azide) sensibel auf mechanischen Stress reagiert, was insbesondere bei einer Maßstabsvergrößerung zu einem akuten Sicherheitsrisiko führen kann. Im Falle der oxidativen Spaltung muss reaktionstechnisch dafür Sorge getragen werden, dass die Reaktionsmischung nicht überhitzt, da ansonsten eine autogene, spontane Zersetzung des Oxidationsmittels verbunden mit einer Gasentwicklung eintreten kann.

Im Ergebnis eignen sich viele der oben erwähnten Reaktionen nicht als Modellsysteme für die nachfolgenden Untersuchungen, um eine Maßstabsvergrößerung vom Labor- in den Technikummaßstab zu erproben.

1.1.1 Modellreaktion A

Als **Modellreaktion A** dient die Knoevenagel-Kondensation von Vanillin (**1**) und Barbitursäure (**2**; Schema 1.1). Die Edukte besitzen mit 82 und 251 °C Schmelzpunkte von über 70 °C und erlauben somit eine Trockenvermahlung. Die Ausgangsstoffe sind in ausreichenden Mengen kommerziell in hoher Reinheit verfügbar. Die Reaktion erfolgt selektiv ohne die Bildung von Neben- und / oder Folgeprodukten. Für die Umsetzungen sind keine Additive oder Katalysatoren notwendig. All diese Aspekte prädestinieren die Knoevenagel-Kondensation als Modellsynthese für die nachfolgend geschilderten Untersuchungen in diesem Projekt.



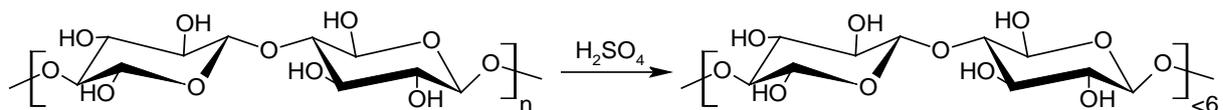
Schema 1.1: Knoevenagel-Kondensation zwischen Vanillin (**1**) und Barbitursäure (**2**).

1.1.2 Modellreaktion B

Die Nutzung nachwachsender Rohstoffe ist in den letzten Jahren stark in den Fokus gerückt. So hat zum Beispiel das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) die industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe als eines von fünf Handlungsfelder der Nationalen Forschungsstrategie „Bioökonomie 2030“ benannt und weltweit nimmt die Nutzung von NaWaRo's und Biomasse stark zu.^[7] Dabei spielt vor allem die Endlichkeit von fossilen Rohstoffen eine Rolle, aber auch die Reduzierung von CO₂-Emissionen kann dadurch erreicht werden.

Pflanzliche Biomasse besteht im Wesentlichen aus Cellulose (35-50%), Hemicellulose (25-30%) und Lignin (15-30%).^[8] Cellulose ist damit einer der wichtigsten NaWaRo's und bietet großes Potential für die Produktion von Treibstoffen und Chemikalien. Ein wichtiger Punkt ist dabei auch die Verfügbarkeit. Cellulose kommt weltweit und in großen Mengen vor. Die geschätzte Masse an Cellulose, die jährlich durch Biosynthese hergestellt wird, beläuft sich auf $1,3 \cdot 10^9$ t. Die mechanische Behandlung von Cellulose ist ein etabliertes Verfahren mit dem Ziel, den kristallinen Anteil der Cellulose zu amorphisieren und die Partikelgröße zu verringern. Damit kann die Reaktivität der Cellulose in anschließenden Reaktionsschritten deutlich erhöht werden.

Ein neuerer Ansatz ist die mechanochemische Behandlung von Cellulose.^[9] Durch Vermahlung in einer Kugelmühle in Gegenwart einer Säure, als Feststoff oder imprägniert auf dem Substrat, ist es möglich, Cellulose in wasserlösliche Oligomere zu überführen. Bis zu 100% der Cellulose können dabei in lösliche Bestandteile überführt werden. Die wasserlöslichen Oligomere bieten eine Basis für die weitere Verwendung, sei es durch enzymatische oder katalytische Hydrolyse oder der Umsetzung zu Plattformchemikalien.^{[9],[10]} Aus diesen Gründen wurde die mechanochemische Depolymerisation von Cellulose als **Modellreaktion B** (Schema 1.2) etabliert. Die Depolymerisation von Cellulose erfüllt alle oben genannten Kriterien an eine Modellreaktion im Rahmen dieses Projektes.



Schema 1.2: Schematische Darstellung der sauer katalysierten mechanochemischen Depolymerisation von Cellulose.

Es sei erwähnt, dass diese Reaktion ausschließlich im Rahmen der Projektbearbeitung des Projektpartners ITUC realisiert wurde. Eine Übertragung der Reaktion in Hochenergiekugelmühlen fand zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht statt. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass der Begriff *Mahldauer* im Zusammenhang mit **Modellreaktion B** ausschließlich die reine *Mahldauer* umfasst. In Folge thermischer Beanspruchung wird für diese Reaktion ein Zyklusbetrieb aus Vermahlung mit anschließenden Mahlpausen angewendet. Die Mahlpausen finden bei der Berechnung der Mahldauer keine Berücksichtigung.

1.2 Evaluierung geeigneter Analyseverfahren

Ähnlich der Wahl der Modellreaktionen wurde auch in Bezug auf das zu etablierende Analyseverfahren im Vorfeld ein Kriterienkatalog erstellt. Die Hierarchie der zugrunde liegenden Entscheidungskriterien lautet wie folgt:

- Verfügbarkeit bei beteiligten Projektpartnern
- Quantifizierung zur Kontrolle des Reaktionsablaufes
- Direkte Feststoffanalytik ohne weitere Aufbereitung der Reaktionsmischungen
- Qualitative Aussagen zur Zusammensetzung der Reaktionsmischung

1.2.1 Modellreaktion A

1.2.1.1 Quantifizierung des Reaktionsfortschrittes

Bei der Betrachtung der Knoevenagel-Kondensation – **Modellreaktion A** – ergeben sich mehrere Möglichkeiten der Qualifizierung, bzw. Quantifizierung des Reaktionsfortschrittes. Am ITUC hat sich die gaschromatographische Analyse bewährt, hierfür wurde eine Kalibration mit dem Ausgangsstoff Vanillin durchgeführt. Diese Methode erfordert eine lösungsmittelbasierte Aufarbeitung der Reaktionsgemische ist aber in Hinblick auf Präzision und Robustheit anderen Analyseverfahren überlegen. Die Quantifizierung der Vermahlungen, welche bei den Projektpartnern IPAT und ZOZ durchgeführt wurden, erfolgte am ITUC.

Mithilfe der NMR-Analyse konnten für eine hinreichend umgesetzte Probe (**Modellreaktion A**) ausschließlich Signale für das Produkt identifiziert werden, wodurch ausgeschlossen werden kann, dass sich Nebenprodukte gebildet haben. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte weiterhin die Identität und Reinheit des gebildeten Produktes nachgewiesen werden. Wie aus Abb. 1.1 geschlussfolgert werden kann, zeigen die ^1H NMR-Spektren des mittels Kugelvermahlung synthetisierten Produktes und einer kommerziell erworbenen Referenzprobe eine sehr hohe Übereinstimmung.

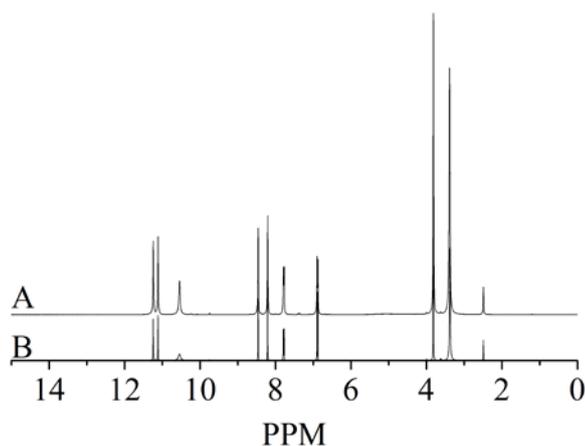


Abb. 1.1: Vergleich der Reinheiten (^1H NMR) einer kommerziellen Probe von Produkt 3 (vgl. Schema 1.1; **A**) und einer Probe erhalten durch mechanochemische Synthese (**B**).

Für die Interpretation der Ergebnisse sind noch einige Vorbemerkungen in Hinblick auf die Kennzeichnung des Begriffs „Reaktionsfortschritt“ erforderlich. Für **Modellreaktion A** (auch MR1; Schema 1.1) erfolgt die Indizierung des Reaktionsfortschrittes entweder über die Ausbeute an Produkt, welche identisch zum gaschromatographisch bestimmten Umsatz an Vanillin ist, da lt. NMR keine Nebenprodukte identifiziert wurde, die Reaktion also selektiv abläuft. Alternativ dazu wird als Reaktionsfortschritt auch die Mahldauer $t_{97\%}$, welche unter gegebenen Bedingungen erforderlich ist um eine quantitative Ausbeute zu erzielen, verstanden. Unter quantitativen Ausbeuten werden nachfolgend Ausbeuten $\geq 97\%$ verstanden.

1.2.1.2 Eignung weiterer Analyseverfahren

Im Folgenden sollen weitere Analyseverfahren genannt werden, welche für die Evaluierung der Qualifizierung und Quantifizierung des Reaktionsfortschrittes von **Modellreaktion A** in Betracht gezogen wurden, letztlich in der Routine aber nicht zum Einsatz kamen. Methoden wie NMR oder Elementaranalyse scheitern an der Verfügbarkeit der Methoden bei den Projektpartnern. Der Reaktionsverlauf (Schema 1.1) zeigt die Bildung von zum Formelumsatz äquimolaren Mengen Wasser an. Versuche mittels einer volumetrischen Wasserbestimmung (Karl-Fischer-Titration) eine Korrelation zwischen Wassergehalt und Umsatz herzustellen waren

nicht erfolgreich. Eine Korrelation zwischen zeitabhängigem Umsatz und Änderungen in den Partikelgrößenverteilungen führte zu keinen verwertbaren Aussagen, was den Schluss nahelegt, dass kein funktionaler Zusammenhang zwischen den Variablen existiert.

Die Infrarot-Spektroskopie (FTIR) hat den Vorteil, dass das Reaktionsgemisch schnell und direkt als Feststoff vermessen werden kann. Jedoch ist hier keine Quantifizierung möglich, lediglich das Verfolgen des Reaktionsverlaufes.

Das Fortschreiten der Reaktion (**Modellreaktion A**) lässt sich ohne weiteres anhand der Farbänderung des Pulvers nachvollziehen (Abb. 1.2). Die Ausgangsstoffe sind farblos, bzw. weiß, das Produkt ist orange. Aus diesem Grund sollte vom Grundsatz her die Möglichkeit bestehen, eine Verfolgung des Reaktionsfortschrittes mittels UV/Vis-Spektroskopie zu realisieren. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei der UV/Vis-Spektroskopie um eine nasschemische Methode handelt, war eine Aufarbeitung der Proben erforderlich. Der notwendige hohe Verdünnungsgrad der Proben stellt hier ein wichtiges Hindernis in Hinblick auf Analysenkapazität und Kosten für Lösemittel dar. Weiterhin zeigte sich die Methode anfällig für Messungenauigkeiten, zudem ist die Nachverfolgung des Reaktionsverlaufes Einschränkungen unterlegen, da hohe Messwertschwankungen zu beobachten waren und Erwartungswerte deutlich unterschritten wurden.



Abb. 1.2: Farbänderung während der Vermahlung von Vanillin und Barbitursäure (**Modellreaktion A**). PBM P7, $v_{rot} = 700 \text{ min}^{-1}$, 45 ml Stahlbecher, ZrO_2 -Kugeln, $d_{MB} = 10 \text{ mm}$, $n_{i, initial} = 20 \text{ mmol}$. Zeitabstand zwischen den Abbildungen 2 min. Erste Abbildung nach 2 min.

Da es sich bei der Modellreaktion um eine Kondensationsreaktion handelt, wird während der Synthese Wasser frei gesetzt. Ein statistisch gesicherter Zusammenhang zwischen dem Wassergehalt der Proben und dem Reaktionsfortschritt konnte nicht nachgewiesen werden. Dies lässt vermuten, dass das bei der Reaktion gebildete Wasser (partiell) als Wasserdampf im freien Mahlraumvolumen vorliegt oder dass gebildetes Wasser partiell in das Kristallgitter des Produktes eingelagert wird. Ein Indiz für die partielle Verdampfung des gebildeten Reaktionswassers kann indirekt für die Nachverfolgung der Reaktion genutzt werden. In Mahlversuchen mit Mahlbechern, welche mit einem online Messsystem für den Mahlrauminnendruck sowie die Gastemperatur im Mahlraum ausgestattet waren (GTM und GTM-easy der Fa. Fritsch; Abb. 1.3), konnte das Einsetzen und Abklingen der Reaktion zwischen Vanillin und Barbitursäure (Schema 1.1) semi-qualitativ nachgewiesen werden. In Abb. 1.4 sind für sechs identische Versuche jeweils die mahldauerabhängigen Temperatur- und Druckkurven dargestellt. Während sich der Mahlbecher infolge des dissipativen Energieeintrages durch die Mahlkugelbewegung erwärmte, konnten im Falle der Druckmessung Drucksprünge zwischen 6 und 9 min für alle Experimente nachgewiesen werden. Dieser ist nicht ausschließlich auf eine Temperaturerhöhung zurückzuführen und korreliert mit dem Umsatz an Vanillin, welcher offline wie

oben beschrieben mittels GC-FID ermittelt wurde. Damit eignet sich diese Methode der Mahlprozessüberwachung insbesondere für diskontinuierliche Reaktivvermahlungen, bei denen Wasser oder vergleichbare Moleküle mit hinreichend hohem Dampfdruck entstehen. Eine Quantifizierung des Reaktionsfortschrittes ist auf diese Art und Weise allerdings nicht möglich.



Abb. 1.3: Mahlbecher ausgerüstet mit GTM-easy-System zur on-line Messung von Mahlrauminnendruck und Mahlraumtemperatur während der Vermahlung. Quelle: Fritsch GmbH, 2016.

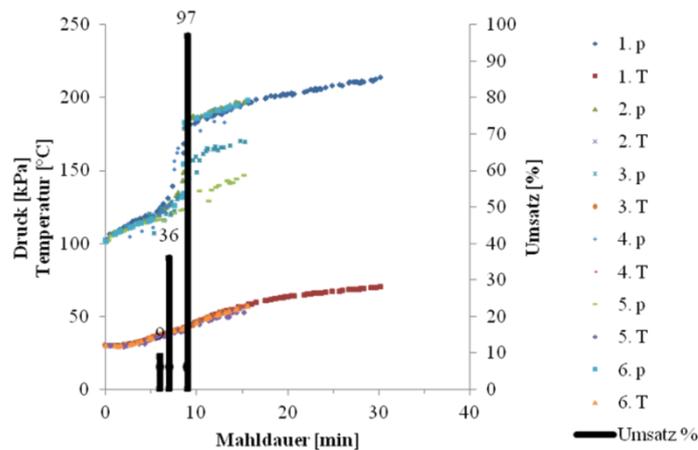


Abb. 1.4: Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Knoevenagel-Kondensation zwischen Vanillin und Barbitursäure (Schema 1.1) durch Druck- und Temperaturmessung während der Reaktivvermahlung (GTM-System, P7 premium line).

1.2.2 Modellreaktion B

Die Quantifizierung des Reaktionsfortschrittes für **Modellreaktion 2**, der mechanochemischen Depolymerisation von Cellulose erfolgte ebenfalls nach nasschemischer Aufarbeitung auf gravimetrischer Basis bzw. durch Viskositätsmessungen. Hier sei auf die dazugehörige Veröffentlichung hingewiesen.^[11]

Im Falle von **Modellreaktion B** (auch MR2; Schema 1.2) erfolgt die Bestimmung des Anteils löslicher Celluloseoligomere $S_{\text{Cellulose}}$ gravimetrisch. Je höher der Anteil löslicher Celluloseoligomere, desto weiter fortgeschritten ist die Reaktion.

1.3 Parameterabhängigkeit im System Planetenkugelmühle

Mit dem Ziel den Zusammenhang zwischen dem Reaktionsfortschritt **der Modellreaktion A** (Schema 1.1) und **Modellreaktion B** (Schema 1.2) zu untersuchen, wurden eine Reihe von Versuchen in verschiedenen Kugelmühlen durchgeführt. Die zum Einsatz gekommenen Planetenkugelmühlen sind zusammen mit Ihren Charakteristika in Tab. 1.1 zusammengefasst und in Abb. 1.5 und Abb. 1.6 dargestellt.^[12]

Tab. 1.1: Übersicht der eingesetzten Planetenkugelmöhlen für Untersuchungen zum Parametereinfluss auf den Reaktionsfortschritt von **Modellreaktion A** (MR 1) und **Modellreaktion B** (MR2).

	Symbol	P7-45	P6-250	P6-500
Umdrehungsfrequenz des Sonnenrades	rpm [min^{-1}]	750 - 850	450 - 650	450 - 650
Übersetzungsverhältnis	k [-]	-2	-1,82	-1,82
Umdrehungszahl der Mahlbecher	$2rpm$ [min^{-1}]	1500 - 1700	819 - 1183	819 - 1183
Mahlkugeldurchmesser	d_{MB} [mm]	2, 5, 10	10, 20, 30	10, 20, 30
Mahlbechervolumen	$V_{B,\text{total}}$ [ml]	45	250	500
Mahlkugelfüllgrad	$\Phi_{MB,\text{packing}}$ [-]	0,3 – 0,8	0,18 – 0,8	0,3 – 0,8
Menge an Einsatzstoff (MR1)	$n_{\text{initial},i}$ [mmol]	20	100 - 200	200, 300



Abb. 1.5: Planetenkugelmühle Fritsch P7 premium line. Quelle: Fritsch GmbH, 2016.



Abb. 1.6: Planetenkugelmöhlen Fritsch P6 und P5 classic line. Quelle: Fritsch GmbH, 2016.

Werden Reaktionen in Mahlkörpermühlen durchgeführt, besteht für den Anwender die Problematik, die für den konkreten Falle passenden Parameter wie Umdrehungsfrequenz, Mahldauer, Füllgrade bzw. Zahl und Durchmesser der Mahlkugeln zu ermitteln. Mit dem Ziel übergeordnete Gesetzmäßigkeiten zwischen den Parametern und dem Reaktionsfortschritt aufzuzeigen, wurden Reaktivvermahlungen für die genannten Modellreaktionen unter Variation der Betriebsparameter durchgeführt.

1.3.1 Einfluss der Betriebsfrequenz

Die Wahl der Betriebsfrequenz (im konkreten Fall der Umdrehungszahl) einer Mahlkörpermühle hat direkten Einfluss auf das Reaktionsgeschehen, da diese die Mahlkörpergeschwindigkeit und damit die beim Stoß übertragbare Beanspruchungsenergie maßgeblich beeinflussen. Des Weiteren beeinflusst sie die Mahlkörpertrajektorien sowie die Geschwindigkeits- und Energieverteilung der Mahlkugeln im Mahlraum und beeinflusst damit die Beanspruchungsfrequenz. Für beide Modellreaktionen wurden diesbezüglich Untersuchungen mit dem Ergebnis

durchgeführt, dass höhere Umdrehungsfrequenzen zu einer Erhöhung des Reaktionsfortschrittes führen. Abb. 1.7 verdeutlicht dieses Ergebnis, da mit höheren Frequenzen für **Modellreaktion A** eine Abnahme der Zeit zum Erreichen quantitativer Ausbeuten beobachtet werden kann und im Falle von **Modellreaktion B** eine Abnahme des Anteils nichtlöslicher Celluloseoligomere ($1 - S_{\text{Cellulose}}$) nachweisbar ist.

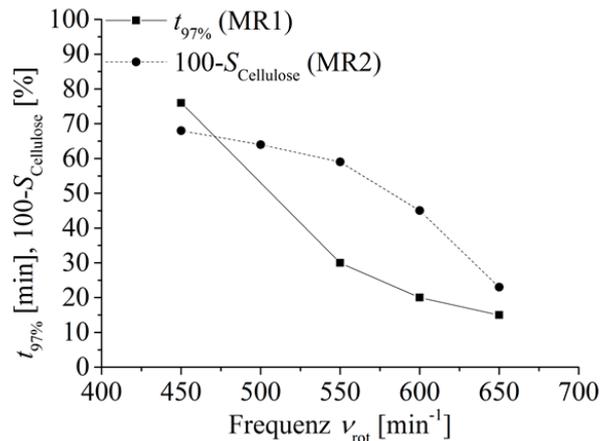


Abb. 1.7: Einfluss der Umdrehungsfrequenz auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** (MR1) und **B** (MR2). Reaktionsbedingungen MR1: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, ZrO_2 -Kugeln, $d_{\text{MB}} = 20$ mm, $\Phi_{\text{MB}} = 0,25$, $n_{i, \text{initial}} = 100$ mmol ($\Phi_{\text{CS}} = 0,3$). Reaktionsbedingungen MR2: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, ZrO_2 -Kugeln, $t = 20$ min, $d_{\text{MB}} = 10$ mm, $\Phi_{\text{MB}} = 0,3$, $m_{\text{Cellulose}} = 21,25$ g ($\Phi_{\text{CS}} = 0,5$).

Obwohl Abb. 1.7 einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Reaktionsfortschritt und Umdrehungsfrequenz für beide Modellsysteme nahelegt, verhalten sich beide Systeme im Detail unterschiedlich. Wie anhand von Abb. 1.7 nachvollzogen werden kann, führt eine Erhöhung der Umdrehungsfrequenz bei **Modellreaktion A** zu einer Verschiebung der Umsatzkurve zu kürzeren Reaktionszeiten, einhergehend mit einer Verkürzung der Initiierungsphase. Der sigmoide Verlauf der Umsatzkurve bleibt unabhängig von der Umdrehungsfrequenz erhalten. Im Gegensatz dazu zeigen Untersuchungen zur Cellulosedepolymerisation, dass eine Verschiebung der Umsatzkurve bei gleichen Mahldauern zu höherer Löslichkeit erfolgt. In den Versuchen konnte keine Initiierungsphase festgestellt werden. Dies lässt sich auf grundlegende Unterschiede des Reaktionsverhaltens zurückführen. Im Falle von **Modellreaktion B** führt eine Erhöhung der Beanspruchungsenergie offensichtlich direkt zu einer Erhöhung des Reaktionsfortschrittes, was mit einer notwendigen mechanischen Beanspruchung bei der Depolymerisation von Cellulose erklärt werden kann. Im Falle der Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure (Schema 1.1) kann unabhängig von der Umdrehungsfrequenz Vollumsatz erreicht werden, nur die Mahldauer variiert. Dieses Verhalten ist ein erstes Indiz dafür, dass es sich bei **Modellreaktion A** nicht um eine mechanochemische Umsetzung im eigentlichen Sinn handelt, sondern neben der mechanischen Beanspruchung der Reaktanden weitere Initiationsmomente vorliegen müssen, damit die Reaktion mit hinreichend hoher Geschwindigkeit abläuft. Im Rahmen der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass für diese Reaktion die Mahlbetttemperatur von Bedeutung zu sein scheint. Da die Mahlbetttemperatur selber sowie die Zeit bis zum Erreichen einer bestimmten Temperaturschwelle ebenfalls mit der Umdrehungsfrequenz korreliert,^[13] kann diese zur Erklärung des Verhaltens herangezogen werden. Bei höheren Umdrehungsfrequenzen wird die Temperaturschwelle schneller erreicht als

bei niedrigen, was sich wie in Abb. 1.7 gezeigt, auf den Umsatz (bzw. die Ausbeute) auswirkt.^[14] Im Falle der Cellulosedepolymerisation konnte eine entsprechende Temperaturabhängigkeit nicht nachgewiesen werden.^[11]

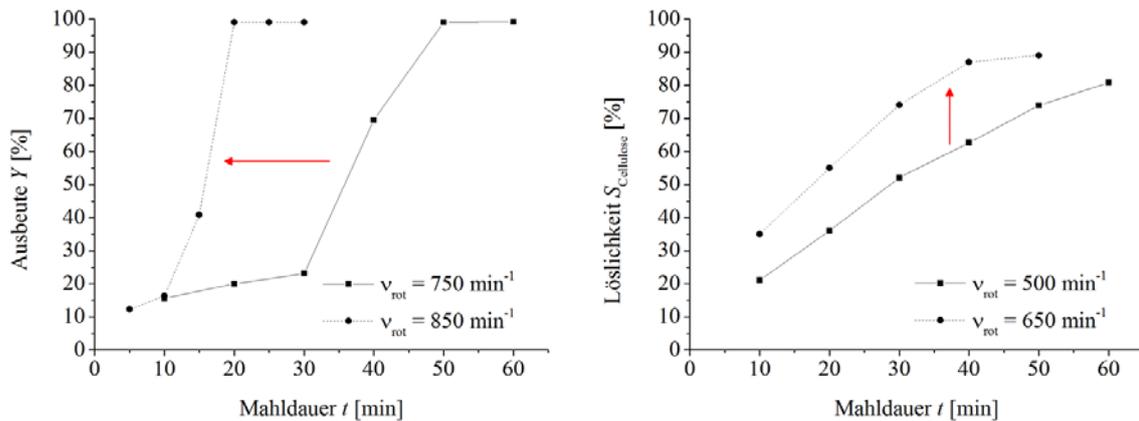


Abb. 1.8: Einfluss der Mahldauer auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** (MR1; links) und **B** (MR2; rechts). Reaktionsbedingungen MR1: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, ZrO₂-Kugeln, $d_{MB} = 20$ mm, $\Phi_{MB} = 0,25$, $n_{i, initial} = 100$ mmol ($\Phi_{GS} = 0,3$). Reaktionsbedingungen MR2: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, ZrO₂-Kugeln, $d_{MB} = 10$ mm, $\Phi_{MB} = 0,3$, $m_{Cellulose} = 21,25$ g ($\Phi_{GS} = 0,5$).

1.3.2 Einfluss des Mahlkugelfüllgrades

Neben der Umdrehungsfrequenz spielt der Füllgrad der Mahlbecher eine entscheidende Rolle bei der Erreichung eines angestrebten Umsatzes. Des Weiteren ist dieser Parameter von großer Bedeutung im Sinne einer Maßstabsvergrößerung mechanochemischer Reaktionen in Mahlkörpermöhlen. Üblicherweise wird aus synthetischer Sichtweise diesem Parameter wenig Beachtung geschenkt und oft finden sich Synthesevorschriften mit sehr geringen Füllgraden. Sowohl in Hinblick auf den Mahlkörper- als auch den Mahlgutfüllgrad bietet dieser Parameter ein hohes Optimierungspotential für eine Erhöhung des Durchsatzes oder in Bezug auf eine Maßstabsvergrößerung. Grundlegend ist der Gesamtfüllgrad definiert als die Summe aus Mahlkugelfüllgrad (Φ_{MB} ; Index MB = Mahlkugeln, engl. *milling balls*) und Mahlgutfüllgrad (Φ_{GS} ; Index GS = Mahlgut, engl. *grinding stock*). Φ_{MB} kann nach Gl. 1.1 berechnet werden, wobei das Mahlbechervolumen V_{MV} , der Durchmesser der Mahlkugeln d_{MB} und deren Anzahl n_{MB} eine entscheidende Rolle spielt.

$$\Phi_{MB} = \frac{\sum V_{MB}}{V_{MV}} = \frac{1}{6} \pi d_{MB}^3 n_{MB} \quad \text{mit } 0 \leq \Phi_{MB} \leq 1 \quad \text{Gl. 1.1}$$

Je höher Φ_{MB} desto geringer ist das verbleibende Volumen im Mahlbecher für das Mahlgut aber auch in Hinblick auf die Bewegungsfreiheit der Mahlkugeln. Abb. 1.9 zeigt den Einfluss des Mahlkörperfüllgrades Φ_{MB} auf den reaktionsfortschritt der Modellreaktionen. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass ein lokales Optimum für den Reaktionsfortschritt im Bereich von $0,25 < \Phi_{MB} < 0,3$ vorliegt. Der Mahlkugeldurchmesser sowie die Mahldauer beeinflussen die Lage nur unwesentlich, lediglich die absoluten Werte für den Reaktionsfortschritt variieren.

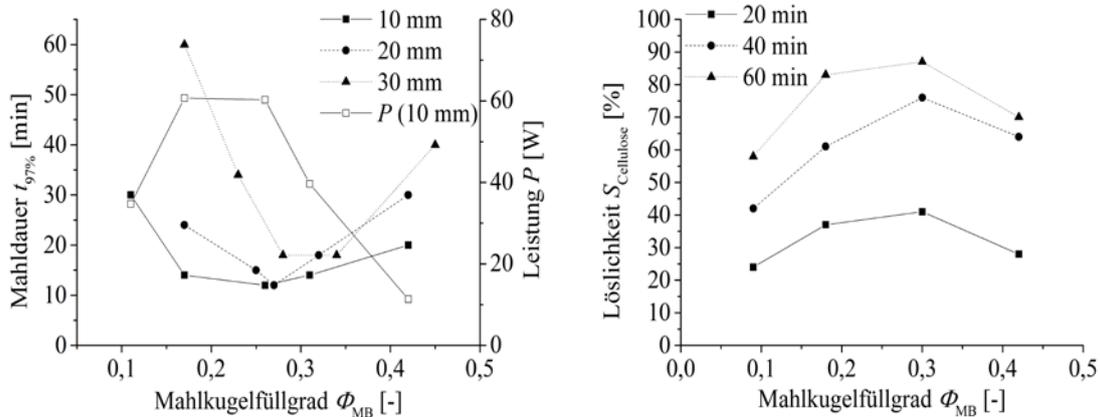


Abb. 1.9: Einfluss des Mahlkugelfüllgrades auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** (MR1; links) und **B** (MR2; rechts).

Für die Knoevenagel-Kondensation (MR1) wurde die durch die Mühle auf das Mahlgut übertragene Leistung errechnet und es wurde ein Leistungsmaximum für $0,15 < \Phi_{MB} < 0,28$ gefunden (Abb. 1.9, links), welches mit dem optimalen Füllgrad korreliert. Eine Verringerung des Füllgrades führt zu einer Reduktion der Mahlkugelanzahl und damit zu einer Reduktion der Stoßanzahl, welche für die Energieübertragung verantwortlich sind. Eine Erhöhung des Mahlkugelfüllgrades beeinflusst die Mahlkörperbewegung und reduziert die übertragbare Leistung, obwohl die Anzahl der Mahlkugeln und damit der potentiellen Stoßpartner zunimmt (weitere Informationen: *Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“*).

1.3.3 Einfluss des Mahlkugeldurchmessers

Nach Gl. 1.2 ist die bei einem Stoß auf das Mahlgut übertragbare Beanspruchungsenergie proportional zur Bewegungsenergie der Mahlkörper, welche wiederum eine direkte Proportionalität zur Masse des bewegten Körpers aufweist.

$$SE \propto E_{kin} = \frac{mv_{rel}^2}{2} \quad \text{Gl. 1.2}$$

Wie in Gl. 1.1 angedeutet spielt der Durchmesser der Mahlkugeln d_{MB} eine entscheidende Rolle bei der Durchführung mechanochemischer Reaktionen. Je größer die eingesetzten Mahlkugeln oder Mahlkörper desto höher ist lt. Gl. 1.3 ihre kinetische Energie und damit auch die beim Stoß mittlere Beanspruchungsenergie SE (Gl. 1.1). Unter der Voraussetzung gleicher Φ_{MB} gilt weiterhin, dass die Anzahl der Mahlkugeln umgekehrt proportional zum Volumen dieser, d.h. zum kubischen Mahlkugeldurchmesser ist (Gl. 1.4). Daraus resultiert ein direkter Zusammenhang zwischen d_{MB} und der Beanspruchungshäufigkeit SF (vergleiche auch *Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“*, Abschnitt 2).

$$m_{MB} \propto d_{MB}^3 \quad \text{Gl. 1.3}$$

$$n_{MB} \propto d_{MB}^{-3} \quad \text{Gl. 1.4}$$

$$\bar{P} = SF \cdot SE \quad \text{Gl. 1.5}$$

Bei Zerkleinerungsprozessen aber auch bei mechanochemischen Reaktionen in Mahlkörpermühlen spielen beide Größen – SE und SF – eine Rolle, wenn es um die Betrachtung der beim Stoß ausgetauschten oder auf das Mahlgut übertragenen Energie geht. Für die mittlere eingebrachte Leistung P folgt Gl. 1.5. Abb. 1.10 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Reaktionsfortschritt (**Modellreaktion A**) und d_{MB} . Erstaunlicherweise scheint die Reaktion durch die Beanspruchungshäufigkeit dominiert zu werden, da bei konstantem Φ_{MB} für kleinere d_{MB} eine schnellere Umsetzung festgestellt wurde. Dies lässt sich damit erklären, dass P bei $d_{MB} = 10$ mm den höchsten Wert und bei d_{MB} auf 25 W absinkt. Bei Berechnung der Parameter SE und SF für verschiedene Φ_{MB} wird deutlich, dass relativ unabhängig von Φ_{MB} bei niedrigen d_{MB} hohe SF und niedrige SE erhalten werden. Für die resultierende Leistung sollten demnach ähnlich wie für den Fall $\Phi_{MB} = 0,17$ (Abb. 1.10) geringere Reaktionszeiten beim Einsatz kleinerer Mahlkörper zu erwarten sein.

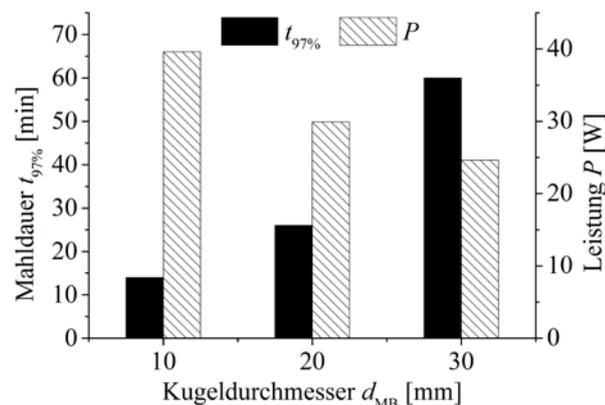


Abb. 1.10: Einfluss des Mahlkugeldurchmessers auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A sowie die eingebrachte Leistung (oben). Reaktionsbedingungen: PBM P6, 250 ml Stahlmahlbecher, $v_{rot} = 650 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln, $\Phi_{MB} = 0,17$, $n_{i, initial} = 100 \text{ mmol}$ ($\Phi_{GS} = 0,3$).

Bei Betrachtung des Einflusses von d_{MB} bei der Depolymerisation von Cellulose (**Modellreaktion B**) kann ein anderes Verhalten beobachtet werden.

Wie die Ergebnisse in Abb. 1.11 nahelegen, existiert ein Optimum für die Cellusolöslichkeit. Insbesondere bei einer Mahldauer von 20 min kann ein optimaler Mahlkugeldurchmesser von ca. 6 mm ermittelt werden. Die Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten ist in der Rolle der mechanischen Beanspruchungsereignisse für die Initiation der Reaktion zu suchen. Die Verkürzung der Polymerketten erfordert einen optimalen Bereich bezüglich der eingebrachten Leistung P . Werden zu kleine Mahlkugeln eingesetzt ist zwar die SF hoch, der Anteil aktiver Beanspruchungsereignisse in der Energieverteilung zu gering, um hinreichend hohe Umsätze zu erzielen. Zu große Kugeln resultieren zwar in einer günstigeren Energieverteilung in Bezug auf die beim Stoß übertragbare Energie aber die Stoßhäufigkeit ist zu gering, um einen hinreichenden Reaktionsfortschritt zu gewährleisten.

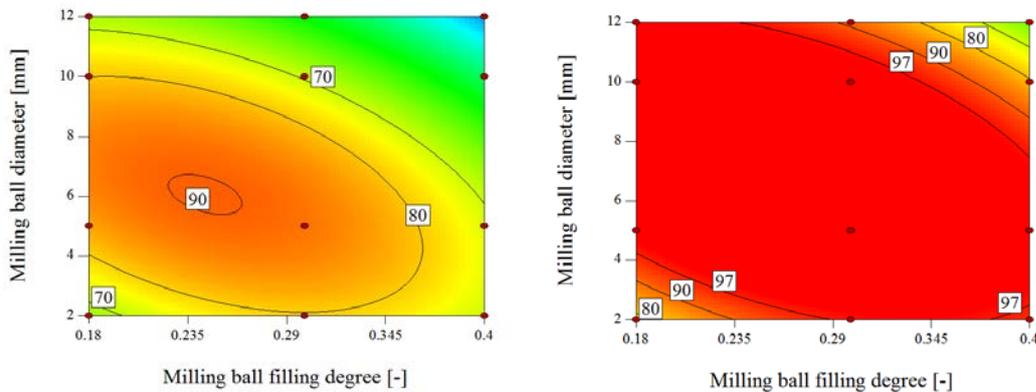


Abb. 1.11: Response-Surface Modell für die Abhängigkeit des Anteils löslicher Celluloseoligomere $S_{Cellulose}$ (Modellreaktion B) vom Mahlkugelfüllgrad und dem Mahlkugeldurchmesser als Isoliniendarstellung für eine Mahldauer von 20 (links) und 60 min (rechts). Reaktionsbedingungen: PBM P7, $v_{rot} = 800 \text{ min}^{-1}$, 45 ml Stahlbecher, ZrO_2 -Kugeln, $m_{Cellulose} = 2,3 \text{ g}$ ($\Phi_{GS} = 0,3$).

1.3.4 Einfluss des Mahlbechergeometrie

Die Verteilung der Beanspruchungsenergie hängt neben Prozessparametern (z.B. der Frequenz) auch von anderen grundsätzlichen – geometrischen – Parametern ab. So kann die Form des Mahlbeckers und dessen Größe die Beanspruchungshäufigkeit aber auch die Trajektorien der bewegten Mahlkugeln beeinflussen. Dabei gilt generell, dass sich die Anzahl der Mahlkörper in einem Mahlbecher (bei konstantem Füllgrad) proportional zur Höhe des Mahlbeckers und proportional zu dessen Durchmesserquadrat verhält.

$$n_{MB} \propto h_{MV} \quad \text{Gl. 1.6}$$

$$n_{MB} \propto d_{MV}^2 \quad \text{Gl. 1.7}$$

Um den Einfluss dieser Effekte auf den Reaktionsfortschritt bei **Modellreaktion A** und **B** zu untersuchen, wurden neben den kommerziell verfügbaren Mahlbeckern weitere aus Edelstahl gefertigt und für die Versuche eingesetzt (Tab. 1.2). Ein Vergleich der Resultate für Mahlbecher gleichen Durchmessers d_{MV} aber unterschiedlicher Höhe h_{MV} , zeigt, dass in Hinblick auf den Reaktionsfortschritt nur marginale Unterschiede zu finden sind, die sich im Wesentlichen auf eine erhöhte Anzahl von Kollisionseignissen SF zurückführen lassen. Die Beanspruchungsenergien SE sind dabei nahezu identisch (für weitere Ausführungen sei auf Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer[®]“, Abschnitt 3.3.6 verwiesen). Anders verhält es sich, wenn Experimente in Mahlbeckern mit gleichem Volumen V_{MV} (damit gleicher Mahlkugelanzahl) aber unterschiedlichen Durchmessern verglichen werden. Mit zunehmendem d_{MV} verkürzt sich die Reaktionszeit t_{97} (**Modellreaktion A**) oder dem Anteil löslicher Celluloseoligomere $S_{Cellulose}$ (**Modellreaktion B**). Ursache sind in diesem Fall erhöhte BE , welche mit einem größeren Bahnradius und damit einer höheren Tangentialgeschwindigkeit der Mahlkörper erklärt werden können.

Tab. 1.2: Einfluss der Mahlbecherabmessungen auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** ($t_{97\%}$)^a und **Modellreaktion B** ($S_{\text{Cellulose}}$)^b

#	V_{MV} [ml]	d_{MV} [mm]	h_{MV} [mm]	$t_{97\%}$ [min]	$S_{\text{Cellulose}}$ [%]	SE [10^{-4} J]	SF [10^3 s $^{-1}$]
1	80	65	24	>60	18	1,00	73,25
2	250	75	69	30	76	1,69	227,0
3	330	75	80	30	70	1,75	312,0
4	330	100	45	25	80	2,29	279,6
5	500	100	69	18	93	2,26	452,9

^a Reaktionsbedingungen: PBM P6, Stahlbecher, $v_{\text{rot}} = 550 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln, $d_{MB} = 10 \text{ mm}$, $\Phi_{MB} = 0,3$, $\Phi_{GS} = 0,3$.

^b Reaktionsbedingungen: PBM P6, Stahlbecher, $v_{\text{rot}} = 550 \text{ min}^{-1}$, $t = 40 \text{ min}$, ZrO_2 -Kugeln, $d_{MB} = 10 \text{ mm}$, $\Phi_{MB} = 0,3$, $\Phi_{GS} = 0,5$.

1.3.5 Einfluss des Mahlgutfüllgrades

Der Gesamtfüllgrad des Mahlbechers Φ_{total} als Summe von Mahlkugelfüllgrad Φ_{MB} und Mahlgutfüllgrad Φ_{GS} beeinflusst die Mahlkörperbewegung und damit die Beanspruchungsenergieverteilung und letzten Endes auch den Reaktionsfortschritt. Für den Mahlgutfüllgrad Φ_{GS} können zwei verschiedene Berechnungsansätze gewählt werden. Gl. 1.8 beschreibt Φ_{GS} in Analogie zur Berechnung von Φ_{MB} (Gl. 1.1), wohingegen der relative Mahlgutfüllgrad $\Phi_{GS,rel}$ (Gl. 1.9) den Mahlgutfüllgrad bezogen auf das freie Volumen der Kugelschüttung beschreibt. Ein Wert von $\Phi_{GS,rel} = 1$ ist also gleichzusetzen mit dem Fall, dass das Mahlgutvolumen dem Hohlraumvolumen der Kugelschüttung entspricht.

$$\Phi_{GS} = \frac{V_{GS}}{V_{MV}} \quad \text{Gl. 1.8}$$

$$\Phi_{GS,rel} = \frac{\Phi_{GS}}{\Phi_{MB}} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 1.9}$$

Bei einer Variation von Φ_{GS} ändert sich zwangsläufig die Ansatzgröße der durchzuführenden Reaktionen, so dass Experimente in diesem Zusammenhang Bedeutung in Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung besitzen. In Tab. 1.3 sind die Ergebnisse unterschiedlicher Ansatzgrößen $n_{\text{initial},i}$ und damit variierender Φ_{GS} im Falle von **Modellreaktion A** zusammengefasst. Erstaunlicherweise ist die erforderliche Reaktionszeit $t_{97\%}$ nahezu unabhängig von $n_{\text{initial},i}$ und damit auch von Φ_{GS} . In jedem Fall wurde nach ca. 30 min Vollumsatz erreicht. Interessant ist auch, dass selbst bei einem $\Phi_{GS} = 0,6$ ($\Phi_{\text{total}} = 0,853$) eine hohe Ausbeute schon nach 28 min erzielt wurde. Das heißt, selbst eine nahezu vollständige Füllung des Mahlbechers mit Mahlgut erlaubt eine hinreichend hohe Umsatzrate.

Tab. 1.3: Einfluss des Mahlgutfüllgrades (Φ_{GS}) auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** ($t_{97\%}$)^a und **Modellreaktion B** ($S_{\text{Cellulose}}$)^b.

Modellreaktion	$n_{\text{initial},i}$ [mmol] m_{initial} [g]	Φ_{GS} [-]	$\Phi_{GS,rel}$ [-]	$t_{97\%}$ [min] $S_{\text{Cellulose}}$ [%]
A ^a	100	0,3	1,42	30
	125	0,38	1,78	28
	150	0,45	2,13	30
	175	0,53	2,49	29
	200	0,6	2,84	28
B ^b	12,75	0,3	1,42	94
	21,25	0,5	2,36	76
	29,75	0,7	3,32	53

^a Reaktionsbedingungen: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, $v_{\text{rot}} = 550 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln, $d_{MB} = 20 \text{ mm}$, $\Phi_{MB} = 0,253$.

^b Reaktionsbedingungen: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, $v_{\text{rot}} = 550 \text{ min}^{-1}$, $t = 40 \text{ min}$, ZrO_2 -Kugeln, $d_{MB} = 10 \text{ mm}$, $\Phi_{MB} = 0,3$.

Anders verhält es sich im Falle von **Modellreaktion B**: hier wurde mit steigendem Φ_{GS} eine Abnahme des Anteils löslicher Celluloseoligomere $S_{Cellulose}$ festgestellt (Tab. 1.3). Wie schon im Zusammenhang mit den Mahlkörpergrößen (Abb. 1.10) und der Rotationsfrequenz (Abb. 1.7) erläutert, ist für den Reaktionsfortschritt bei der Cellulosedepolymerisation die Beanspruchungsenergieverteilung maßgeblich. Im Falle eines höheren Φ_{GS} wird die Bewegungsfreiheit der Mahlkugeln beeinflusst (niedrigere SF) und unter der Voraussetzung eines konstanten Φ_{MB} ist der Anteil erfolgreicher „Stöße“, welche eine Depolymerisation zu initiieren in der Lage sind, nahezu identisch, was den relativen Reaktionsfortschritt limitiert. Betrachtet man die real umgesetzte Masse, stellt man auch im Fall von Modellreaktion B eine leichte Steigerung des Umsatzes fest.

1.3.6 Einfluss des Materials der Mahlkörper

Für die bisherigen Experimente wurden ausschließlich Mahlkörper aus Zirkonoxid eingesetzt, da diese in Hinblick auf die Abrasionsstabilität aber auch auf die Reinigungsprozedur einen guten Kompromiss darstellen. Nach Gl. 1.2 ist die bei einem Stoß auf das Mahlgut übertragbare Beanspruchungsenergie proportional zur Bewegungsenergie der Mahlkörper. Daher spielt das Material der Mahlkörper, d.h. deren Dichte, eine wichtige Rolle bei der Reaktivvermahlung, aber auch bei Prozessen der Partikelzerkleinerung. Experimente mit unterschiedlichen Mahlkugeln aber konstantem Φ_{MB} und Φ_{GS} zeigen für die Depolymerisation von Cellulose einen linearen Zusammenhang zwischen Mahlkörperdichte und $S_{Cellulose}$ (Abb. 1.12). Zum Einsatz kamen dabei (mit steigender Dichte) Mahlkörper aus Achat, Siliziumnitrid, Sinterkorund, Zirkonoxid und Edelstahl.

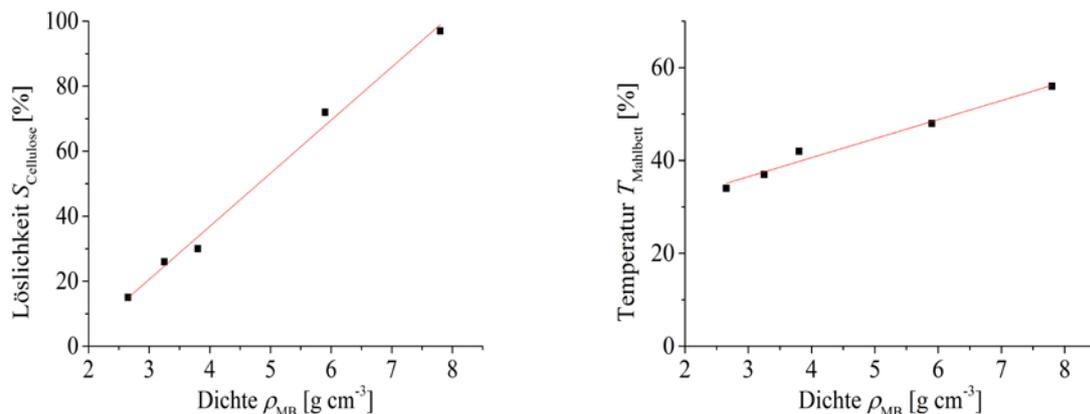


Abb. 1.12: Einfluss der Mahlmaterieldichte auf die Celluloselöslichkeit $S_{Cellulose}$ (**Modellreaktion B**; links, Planetenkugelmühle) sowie die Gleichgewichtstemperatur gemessen im Mahlbett bei der Vermahlung von Quarzsand (rechts, Schwingkugelmühle).

In Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Reaktionsfortschritt und Dichte der Mahlkörper gilt hier der gleiche Erklärungsansatz, wie in den vorherigen Fällen. Mit einer Erhöhung der Mahlkörperdichte verschiebt sich der Median der Beanspruchungsenergieverteilung zu höheren Werten und die Leistung steigt, was die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen „Stoßes“ vergrößert und dementsprechend den Reaktionsfortschritt in Bezug auf die Depolymerisation verbessert.

1.3.7 Dynamik der Mahlbetttemperatur

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen in Abb. 1.12 wurden weitere Versuche unternommen, die Temperatur im Mahlbett in Abhängigkeit der Mahlkörperdichte zu messen. Aufgrund

der besseren Zugänglichkeit der Mahlbecher für Temperaturmessungen, wurden Experimente zur Vermahlung von Quarzsand in einer Schwingkugelmühle durchgeführt. Es zeigte sich, dass die erreichte Gleichgewichtstemperatur im Mahlbett linear mit der Mahlkörperdichte zusammenhängt (Abb. 1.13), was den oben genannten Erklärungsansatz verdeutlicht. Das Aufheizen der Mahlbecher wurde parallel dazu mittels Wärmebildvideographie verfolgt. Abb. 1.13 zeigt die Oberflächentemperatur der verwendeten Edelmahlbecher nach 5 und 10 min Mahldauer bei einer maximalen Schwingfrequenz von 30 Hz (Schwingmühle MM301, Fa. Retsch). Deutlich ist der Temperaturanstieg zu erkennen.

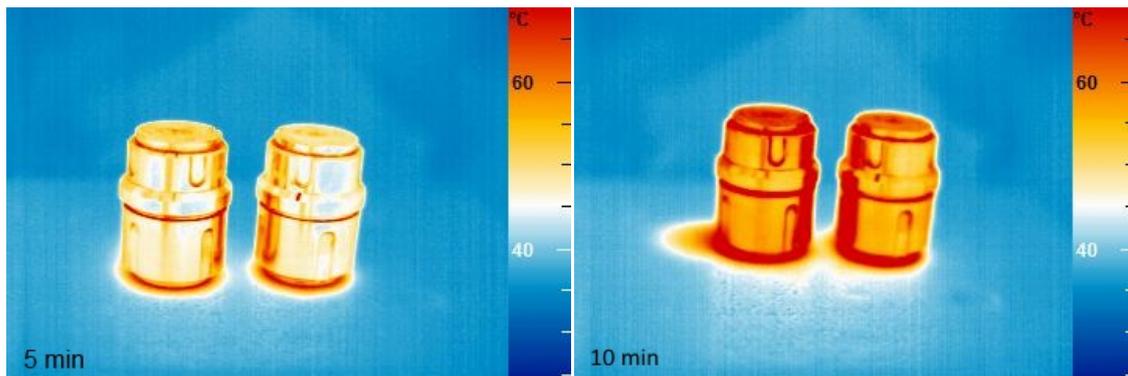


Abb. 1.13: Einfluss der Mahldauer auf die oberflächliche Temperaturverteilung der Mahlbecher aufgenommen mittels Wärmebildvideographie. Reaktionsbedingungen: Schwingmühle MM301 (Fa. Retsch), 35 ml Stahlbecher, $v_{osz} = 30 \text{ s}^{-1}$.

Um den Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Gleichgewichtstemperatur im Mahlbett im Falle der unreaktiven Vermahlung von Quarzsand zu untersuchen, wurden Versuche durchgeführt, welche in Tab. 1.4 zusammengefasst sind. Dargestellt ist jeweils die erreichbare Spannweite der Mahlbetttemperatur für die jeweiligen Parameter, wobei andere Reaktionsparameter konstant gehalten wurden. Es wird deutlich, dass aus qualitativer Sicht, die jeweiligen Mahlbedingungen in unterschiedlichem Umfang zur Erhöhung der Mahlbetttemperatur beitragen können. So konnte im Falle der Variation der Schwingfrequenz v_{osz} eine Temperaturspanne von 55 K beobachtet werden, wenn man diese von 15 auf 30 Hz erhöht. Ähnlich verhält es sich mit den Füllgraden Φ_{MB} und Φ_{GS} ; auch durch eine Variation dieser kann eine Spannweite von 31, bzw. 37 K erreicht werden.

Tab. 1.4: Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Spannweite der gemessenen Mahlbetttemperaturen bei der Vermahlung von Quarzsand in eine Schwingkugelmühle.

Reaktionsparameter	Spannweite $\Delta T_{90 \text{ min}}$ [K]
Schwingfrequenz (15-30 Hz)	55
Mahlgutfüllgrad (0-0,41)	37
Mahlkugelfüllgrad (0,06-0,45)	31
Mahlbechergröße (Höhe und Durchmesser)	24
Mahlgut bei konstantem Mahlgutfüllgrad	24
Dichte der der Mahlkugeln ($2,7\text{-}7,9 \text{ g ml}^{-1}$)	22
Mahlgut bei konstantem Massenverhältnis zu Mahlkugeln	13
Mahlkugeldurchmesser (5-15 mm, konstanter Kugelfüllgrad)	12

Erklärungsansätze für die in Abb. 1.13 und Tab. 1.4 dargestellten Effekte in Hinblick auf die Mahlbettemperatur liefert eine detaillierte Betrachtung der Dynamik des Temperaturverhaltens unter den schon geschilderten Messbedingungen. Abb. 1.14 (links) zeigt die Temperaturentwicklung gemessen im Mahlbett für vier verschiedene Schwingfrequenzen sowie in Abb. 1.14 (rechts) die dazugehörigen Heizraten. Die Dynamik des Prozesses ist deutlich zu erkennen. Für $v_{osz} = 15$ Hz resultiert ein moderater Temperaturanstieg von 20°C auf 35°C nach 90 min, wohingegen für $v_{osz} = 30$ Hz im selben Zeitraum eine Mahlbettemperatur von 90°C resultierte. Die aus den Daten berechneten differentiellen Heizraten verdeutlichen diesen Sachverhalt eindrücklich.

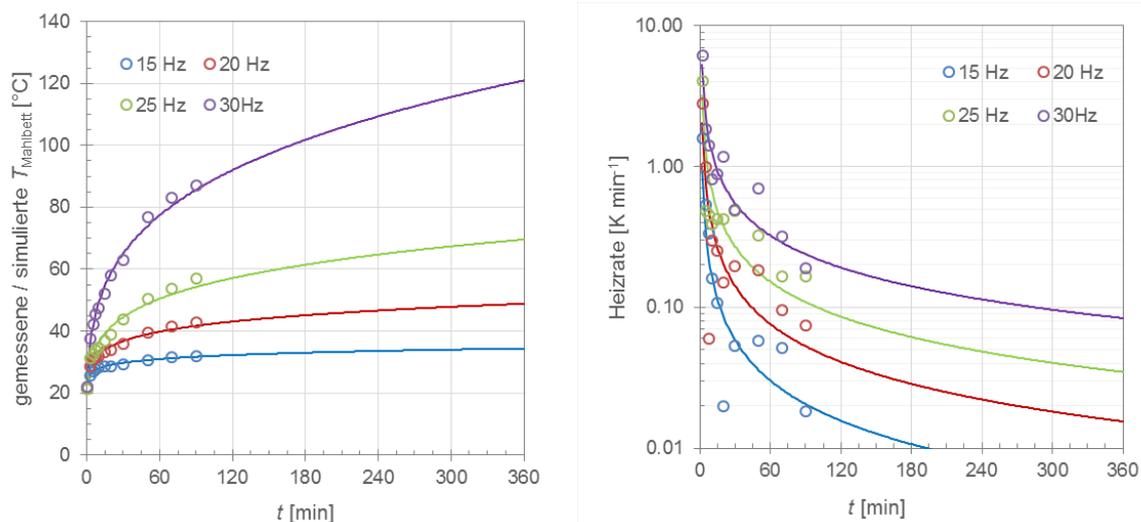


Abb. 1.14: Entwicklung der Mahlbettemperatur (links) und der Heizrate (rechts) im Falle der Vermahlung von Quarzsand in einer Schwingkugelmühle in Abhängigkeit der Schwingfrequenz (links). Dargestellt sind die Mittelwerte aus drei Messungen. Erläuterungen zur Simulation vgl. Text.

Um die Temperaturentwicklung zu verstehen und modellieren zu können wurde im nächsten Schritt ein mathematisches Modell für den Zusammenhang zwischen Mahlbettemperatur und Mahldauer getestet. Für die Temperaturentwicklung bei konstanter Schwingfrequenz wurde ein Potenzansatz nach Gl. 1.10 gewählt. Basierend auf Gl. 1.10 kann die Heizrate über die erste Ableitung von Gl. 1.10 berechnet werden (Gl. 1.11).

$$T_{f=\text{const.}} = a_{f=\text{const.}} \cdot t^b \quad \text{Gl. 1.10}$$

$$\text{Heizrate}_{f=\text{const.}} = \frac{T_i - T_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} = ab \cdot t^{b-1} \quad \text{Gl. 1.11}$$

Für die zeitabhängige Temperaturentwicklung im Mahlbett scheint Gl. 1.10 gut geeignet, das Verhalten abzubilden (Abb. 1.14, links), wohingegen die Schwankungen zwischen Modell und Experiment in Bezug auf die Heizrate insbesondere bei geringen Mahldauern größer sind (Abb. 1.14, rechts). Aufgrund des gewählten Modells wird deutlich, dass eine Erhöhung der Mahldauer über den experimentellen Bereich hinaus durchaus zu einer weiteren Temperaturerhöhung beitragen kann, insbesondere im Fall hoher Schwingfrequenzen. Auf dieser Basis wurde im nächsten Schritt lt. Gl. 1.12 eine Gleichgewichtsbedingung formuliert, die für die qualitative Ermittlung der Gleichgewichtstemperatur im Mahlbett T_{eq} und der Mahldauer t_{eq} zum Erreichen dieser dienen.

$$T_{eq}, t_{eq}: \Delta T = T_i - T_{i-1} < 0.1K$$

Gl. 1.12

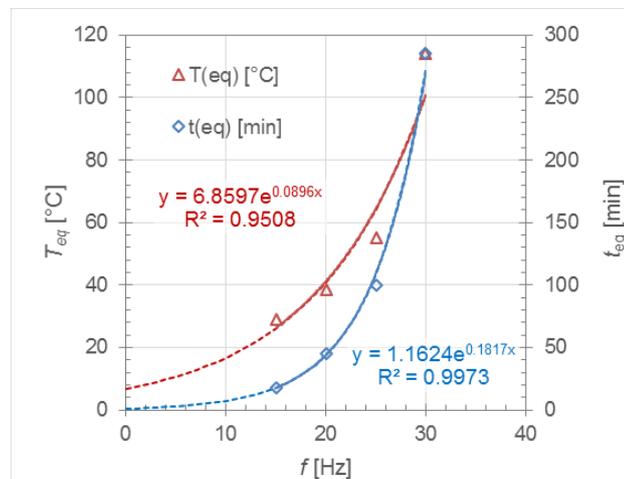


Abb. 1.15: Zusammenhang zwischen Schwingfrequenz und Gleichgewichtstemperatur im Mahlbett sowie mit der Mahldauer, welche für das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur erforderlich ist (basierend auf Gl. 1.10-Gl. 1.12).

Auf Basis des Temperaturmodells (Gl. 1.10 und Gl. 1.11) sowie Gl. 1.12 wurden für die verschiedenen Schwingfrequenzen T_{eq} und t_{eq} ermittelt (Abb. 1.15). Hier zeigen sich deutliche Unterschiede. So kann im Falle einer Vermahlung bei 15 Hz von einer Annäherung an $T_{eq} = 30$ °C nach 20 min ausgegangen werden, wohingegen eine Verdopplung der Schwingfrequenz auf 30 Hz zu $T_{eq} = 115$ °C führt welche erst nach 285 min erreicht wird.

Die Versuche machen deutlich, dass im Falle von temperaturbeeinflussten Vermahlungen – wie **Modellreaktion A** – den Mahlbedingungen nicht nur in Hinblick auf den Reaktionsfortschritt sondern auch auf die erreichten Temperaturen eine besondere Rolle zukommt. Deutlich wird dies in Abb. 1.7, wo dargestellt ist, dass im Falle geringerer Rotationsfrequenzen längere Mahldauern erforderlich waren, um denselben Reaktionsfortschritt zu erzielen.

1.4 Maßstabsvergrößerungen für Modellreaktionen A und B

Ein zentraler Aspekt dieses Projektes war es, zu zeigen ob und unter welchen Bedingungen sich Maßstabsvergrößerungen von mechanochemischen organischen Reaktionen in Kugelmühlen erzielen lassen. Innerhalb dieses Teilprojektes soll in diesem Zusammenhang auf Maßstabsvergrößerungen im Bereich der Laborsynthese eingegangen werden. Zur Verdeutlichung weiterer Optionen durch den Einsatz von Hochenergiekugelmühlen sei auf *Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“* sowie auf *Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“* verwiesen.

Im vorhergehenden Abschnitt zur qualitativen und quantitativen Untersuchung des Einflusses von Mahlparametern auf den Reaktionsfortschritt wurden an verschiedenen Stellen Anmerkungen in Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung getätigt, die an dieser Stelle nicht noch einmal aufgegriffen und vertieft werden sollen. Sowohl durch eine Erhöhung des Mahlbechervolumens (Tab. 1.2) als auch eine Optimierung des Mahlgutfüllgrades Φ_{GS} (bei konstantem Mahlkugelfüllgrad Φ_{MB} ; Tab. 1.3) konnte eine Maßstabsvergrößerung im Falle von **Modellreaktion A** als auch **B** erreicht werden. Die bisherigen Ergebnisse zur Maßstabsvergrößerung im Fall von **Modellreaktion A** sind in Abb. 1.16 zusammengefasst.

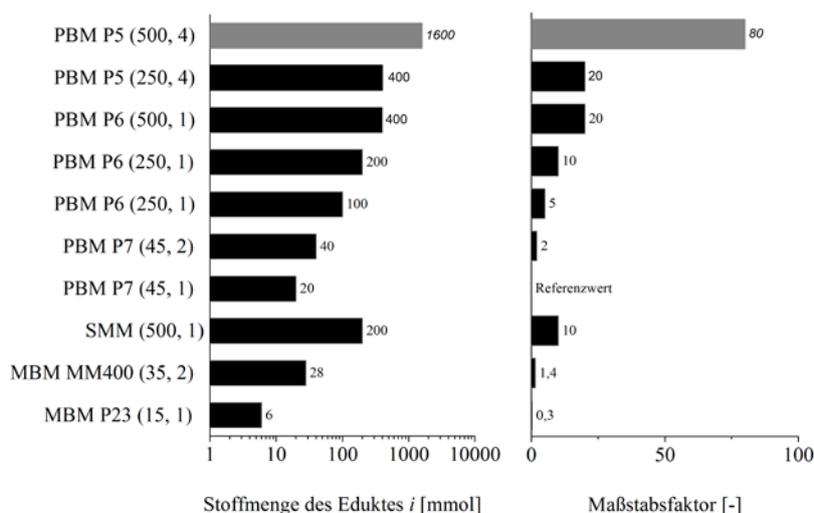


Abb. 1.16: Versuche zur Maßstabsvergrößerung von **Modellreaktion A** (Schema 1.1) in verschiedenen Mahlkörpermühlen (PBM = Planetenkugelmühle, SMM = Rührwerksmühle (Netzsch PE 075), MBM = Schwingkugelmühle). Der erste Wert in Klammern bezieht sich auf das Mahlraumvolumen in ml, der zweite auf die Anzahl an Mahlstellen. Detaillierte Informationen zu Reaktionsbedingungen können der Literatur entnommen werden ^{[12][14]}

Als Referenzwert für die Berechnung des Maßstabsfaktors dient eine Reaktion durchgeführt in einem Mahlbecher mit $V_{MV} = 45$ ml, was einer Ansatzgröße von $n_{\text{initial},i} = 20$ mmol entspricht und typisch für derartige Umsetzungen im Bereich der organischen Synthese ist. Reizt man alle Möglichkeiten des Scale-up und Numbering-up aus kann eine Maßstabsvergrößerung auf 1600 mmol erreicht werden, was einem Maßstabsfaktor von 80 entspricht. Innerhalb des Projektes wurde aus logistischen Gründen ausschließlich eine Maßstabsvergrößerung mit einem Faktor von 20 praktisch durchgeführt (PBM P5, 250 ml, vier Mahlstellen bzw. PBM P6, 500 ml, eine Mahlstelle). Die prinzipielle Übertragbarkeit der Reaktion in der Planetenkugelmühle P5 auf vier Mahlbecher mit je 500 ml wurde durch entsprechende Versuche in der Planetenkugelmühle P6 bewiesen (siehe auch Tab. 1.3).

Es konnte gezeigt werden, dass die einsetzbare Stoffmenge des Eduktes durch Vergrößerung des Mahlbechervolumens (Scale-up) aber auch durch eine Erhöhung der Zahl an Mahlbechern (Numbering-up) erzielt werden kann.

Aus Sicht der Projektdurchführenden ist den Parametern Φ_{MB} und Φ_{GS} in Bezug auf eine erfolgreiche Maßstabsvergrößerung eine hohe Bedeutung beizumessen. Für die in Abb. 1.16 dargestellten Versuche in Planetenkugelmühlen wurde in allen Fällen das Optimum des Mahlkugelfüllgrades $\Phi_{MB} = 0,26$ gewählt. Bei Versuchen mit einem Maßstabsfaktor von 20 wurde Φ_{MB} lediglich auf 0,28 (MBM P6) bzw. 0,29 (MBM P5) erhöht. Außer den Versuchen mit einem Mahlbechervolumen $V_{MV} = 500$ ml wurde als Mahlgutfüllgrad $\Phi_{MB} = 0,30$ gewählt. Unter diesen Bedingungen ist für die jeweilige Reaktion ein vollständiger Umsatz möglich, wobei die Reaktionszeiten in Abhängigkeit der eingesetzten Planetenkugelmühle variieren und im Einzelfall optimiert werden müssen.

In Hinblick auf die allgemeine Vorgehensweise bei einer Maßstabsvergrößerung organischer Reaktionen in Planetenkugelmühlen kann an dieser Stelle geschlussfolgert werden, dass im ersten Schritt eine Optimierung des Mahlkugel- und Mahlgutfüllgrades sowie die Wahl geeigneter Mahlmaterialien und Mahlkörperdurchmesser im kleinen Maßstab erfolgen kann. Eine Übertragung einer in diesem Hinblick optimierten Reaktion auf größerer Mahlbecher und eventuell andere Planetenkugelmühlen (mit anderen Radien,

Übersetzungsverhältnissen und mehr Mahlstellen) kann dann problemlos erfolgen, bedarf aber in jedem Fall weiterer Optimierungsversuche in Hinblick auf Mahldauer und / oder Rotationsfrequenz.

Eine Variation des Versuchsmaßstabes unter Verwendung verschiedener Apparate für die Durchführung derselben Reaktion wirft die Frage auf, ob eine Durchführung im großen Maßstab auch eine Verbesserung (d.h. Verringerung) der Energieintensität nach sich zieht. Für diese Betrachtung wurden qualitativ die erforderlichen Bruttoenergien für die Vermahlungen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt. Die hier diskutierte „Energieintensität“ spiegelt demnach nicht die Beanspruchungsenergie wieder, sondern ist ein rein qualitativer Parameter zum Vergleich unterschiedlicher Ansatzgrößen und ist nicht geeignet für eine direkte Maßstabsübertragung auf Simoloyer®. Abb. 1.17 gibt die Energieintensität für einige der in Abb. 1.16 für **Modellreaktion A** dargestellten Reaktion wieder, ergänzt um einige Versuche zur Maßstabsvergrößerung von **Modellreaktion B** (vgl. auch Tab. 1.2 und Tab. 1.3).

Eine Maßstabsvergrößerung führt unabhängig von der Art der Modellreaktion zu einer deutlichen Verringerung der Energieintensität. Damit wird eine Verbesserung des Prozesses nicht nur in Hinblick auf ein Scale-up und Numbering-up sondern auch aus energetischer Sicht erzielt.

Für die Knoevenagel-Kondensation (Schema 1.1) sinkt diese von 1,89 auf 0,3 kWh mol⁻¹ bei einem Maßstabsfaktor von 10. Ähnliches kann für die Depolymerisation von Cellulose beobachtet werden. Die Absenkung bei gleichem Maßstabsfaktor von 10,7 auf 1,4 ist ebenfalls signifikant.

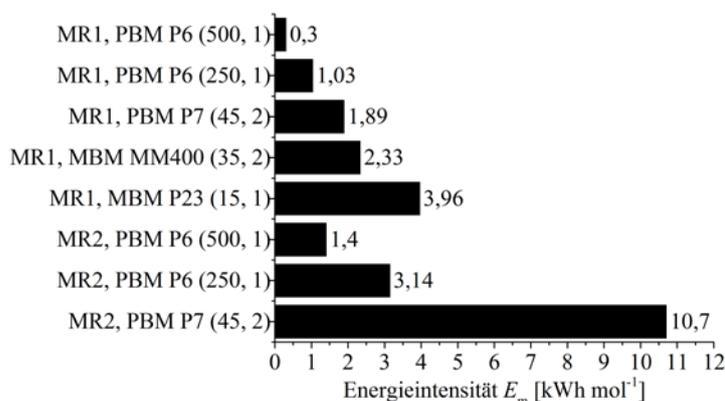
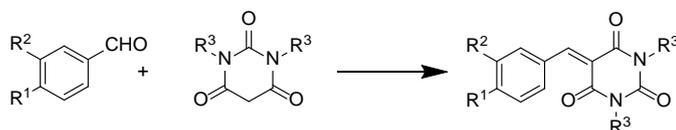


Abb. 1.17: Einfluss des Reaktionsmaßstabes auf die Energieintensität für **Modellreaktion A** (MR1) und **Modellreaktion B** (MR2).

Ein weiterer wichtiger Aspekt in Bezug auf eine Maßstabsvergrößerung stellt die Übertragbarkeit auf andere chemische Synthesen dar. In den bisherigen Abschnitten wurden ausschließlich Ergebnisse zur Knoevenagel-Kondensation von Vanillin mit Barbitursäure (**Modellreaktion A**; Schema 1.1) sowie zur Depolymerisation von Cellulose (**Modellreaktion B**; Schema 1.2) diskutiert. Schon für diese beiden Fälle konnte gezeigt werden, dass unter bestimmten Randbedingungen eine Maßstabsvergrößerung möglich ist (vgl. dieser Abschnitt). Im Folgenden soll das Konzept der maßstabsvergrößerten Synthese auf weitere Modelle am Beispiel der Knoevenagel-Kondensation demonstriert werden. Die strukturelle Variabilität ist in Tab. 1.5 dargestellt. Als Auswahlkriterien für die unterschiedlichen Substrate kamen ähnliche Bedingungen zur Anwendung, wie sie im ersten Abschnitt dieses Teilprojektes skizziert wurden.

Bei den untersuchten Verbindungen handelt es sich um Feststoffe und die Reaktionen besitzen eine ähnlich hohe Chemoselektivität. Die Reaktionsbedingungen in Hinblick auf Füllgrade und Ansatzgrößen sind in allen Fällen identisch. Es zeigt sich, dass ohne weitere Optimierung der Mahldauer ($t = 20$ min) in vielen Fällen ähnlich hohe Ausbeuten wie für **Modellreaktion A** (#1 in Tab. 1.5) erzielt werden können. Lediglich Substrate welche über Nitrogruppen in *m*- oder *p*-Position verfügen zeigen in Kombination mit Barbitursäure als CH-acide Komponente geringere Ausbeuten von 85 bzw. 82%. Ursachen für dieses Verhalten sind allerdings eher in der individuellen Reaktivität, bzw. dem Stoffverhalten der Edukte zu finden als in der Realisierung der mechanochemischen Umsetzung an sich. Durch eine nachträgliche Optimierung der Mahldauern ließen sich die Ergebnisse in Hinblick auf weitere Reaktivitätsunterschiede differenzieren.

Tab. 1.5: Übertragbarkeit von **Modellreaktion A** (Schema 1.1; $R^1 = OH$, $R^2 = OMe$; $R^3 = H$) auf Knoevenagel-Kondensationen mit anderen Substraten in einem 100 mmol Maßstab.



#	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]
1	OH	OMe	H	> 97
2	OH	H	H	> 97
3	H	OH	H	> 97
4	NO ₂	H	H	82
5	H	NO ₂	H	85
6	Cl	H	H	> 97
7	OH	OMe	Me	> 97
8	OH	H	Me	> 97
9	H	OH	Me	> 97
10	NO ₂	H	Me	> 97
11	H	NO ₂	Me	> 97
12	Cl	H	Me	> 97

Reaktionsbedingungen: PBM P6, 250 ml Stahlbecher, $v_{rot} = 650 \text{ min}^{-1}$, ZrO₂-Kugeln, $d_{MB} = 10 \text{ mm}$, $\Phi_{MB} = 0,3$; $n_{i,initial} = 100 \text{ mmol}$ (äquimolar); $t = 20 \text{ min}$. Für weitere Informationen wird auf die Literatur verwiesen^[14]

1.5 Einfluss von Mahlhilfsmitteln im Fall von Modellreaktion A

1.5.1 Einsatz flüssiger Mahlhilfsmittel

Neben der Optimierung der Prozess- und technologischen Parameter lässt sich auch durch chemische Parameter Einfluss auf die Reaktion nehmen. So können feste oder flüssige Hilfsstoffe bei der Vermahlung eingesetzt werden. Im Falle flüssiger Mahlhilfsmittel, spricht man vom liquid-assisted grinding (LAG: flüssigkeitsassistiertes Mahlen).^[15] Der Anteil an Flüssigkeit lässt sich mit Hilfe von Gl. 1.13 beschreiben und wird üblicherweise in [$\mu\text{l mg}^{-1}$] angegeben.

$$\eta = \frac{V_{\text{flüssig}}}{m_{\text{Mahlgut}}} \quad \text{Gl. 1.13}$$

Bei Anwendung des Konzeptes des LAG bei Reaktivvermahlungen, ist im Falle flüssiger Reaktionspartner der Flüssigkeitsanteil der Reaktionsmischung vom Reaktionsgeschehen abhängig. Analog Schema 1.1 handelt es sich bei **Modellreaktion A** um eine Kondensationsreaktion, bei der pro Mol Formelumsatz ein Mol Wasser gebildet wird und somit zum Anstieg des

Flüssigkeitsgehaltes des Mahlgutes beiträgt. Für den gesamten Flüssigkeitsgehalt η_{total} gilt demnach Gl. 1.14.

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{Reaktion}} + \eta_{\text{add}} \quad \text{Gl. 1.14}$$

Dabei ist η_{Reaktion} vom Reaktionsfortschritt, d.h. vom Umsatz U abhängig und kann nach Gl. 1.15 berechnet werden, wobei die Indizes V und BS die Ausgangsstoffe Vanillin und Barbitursäure beschreiben.

$$\eta_{\text{Reaktion}} = \frac{U \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} [(M_V + M_{BS}) - U \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}]} \quad \text{Gl. 1.15}$$

Nach Gl. 1.15 ist η_{Reaktion} unabhängig von der Ansatzgröße, so dass für eine beliebige Reaktion die Änderung des Reaktionsanteiles berechnet werden kann (Abb. 1.18). Dabei gelten folgende Annahmen: a) Es findet keine Änderung des Aggregatzustandes der Reaktanden statt. b) Das gebildete Reaktionswasser liegt sorbiert oder in Form von Brücken- bzw. Haftflüssigkeit im Feststoff vor. Bezug nehmend auf Abb. 1.4 kann festgehalten werden, dass nicht das komplette Reaktionswasser im Feststoff gebunden ist und sich teilweise als Wasserdampf in die Mahlraumatmosfera befindet. In Abb. 1.18 ist also in Bezug auf η_{Reaktion} ein Maximalszenario skizziert.

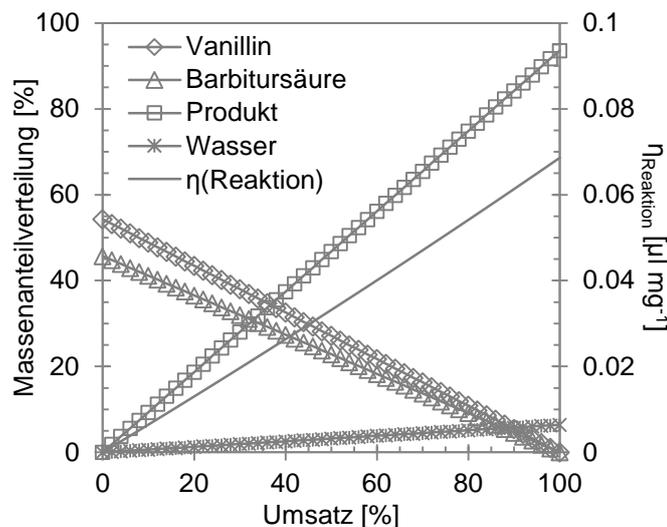


Abb. 1.18: Umsatzabhängige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für Modellreaktion A sowie der reaktionsbezogene Flüssigkeitsanteil η_{Reaktion} berechnet nach Gl. 1.15.

Zusatz von Wasser als Mahlhilfsmittel zum Einsatzstoffgemisch beeinflusst den Reaktionsfortschritt. In Abb. 1.19 ist zu erkennen, dass eine Steigerung der Ausbeute bis zu einem Schwellenwert durch Zugabe von Wasser möglich ist. Ein weiterer Zusatz über diesen Schwellenwert hinaus hat nur noch geringfügige Änderungen zur Folge, wobei die Lage des erreichten Plateaus von der Mahldauer abhängig ist. Nach 5 min liegen die Ausbeuten um 30%, wobei der höchste Wert 37% für $\eta_{\text{add}} = 0,04 \mu\text{l mg}^{-1}$ erreicht wird. Um 70% schwanken die Werte bei 7 min Mahldauer, auch hier ist der Maximalwert bei $\eta_{\text{add}} = 0,04 \mu\text{l mg}^{-1}$ erreicht. Eine Erhöhung der Mahldauer auf 10 min führt zu Vollumsatz für $\eta_{\text{add}} > 0,06 \mu\text{l mg}^{-1}$. Erstaunlicherweise korreliert das Auftreten der Plateaus mit dem Wert für den reaktionsbezogenen Flüssigkeitsanteil η_{Reaktion} beim jeweiligen Reaktionsfortschritt.

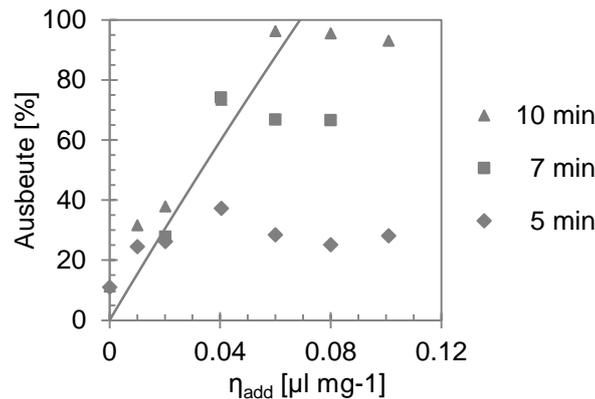


Abb. 1.19: Einfluss der zugesetzten Wassermenge η_{add} auf den Reaktionsfortschritt im Falle von Modellreaktion A für verschiedene Mahldauern. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{rot}} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, \text{initial}} = 20 \text{ mmol}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 56,5\text{-}565 \mu\text{l}$.

Neben Wasser wurden auch organische Lösungsmittel als flüssige Mahlladditive für **Modellreaktion A** eingesetzt (Tab. 1.6). Für eine Lösemittelzugabe von $113 \mu\text{l}$ ($\eta_{\text{add}} = 0,02 \mu\text{l mg}^{-1}$) führen der Zusatz von Dimethylformamid (DMF) und Methanol neben Wasser zu hohen Ausbeuten. Auch mit Ethanol konnten im Vergleich zur trockenen Vermahlung Verbesserungen erzielt werden, wobei hier erst eine Erhöhung der Lösemittelzugabe auf $226 \mu\text{l}$ ($\eta_{\text{add}} = 0,04 \mu\text{l mg}^{-1}$) eine vollständige Umsetzung unter den gewählten Reaktionsbedingungen garantierte. Ursache für das Veralten ist die unterschiedliche Polarität der Lösemittel untereinander sowie gegenüber den Substraten. Die Alkohole und Wasser verfügen über ähnliche Polaritäten und zeigen in Hinblick auf die Edukte ein ausreichendes Lösevermögen, um die Reaktivvermahlung unter LAG-Bedingungen zu unterstützen. DMF wiederum ist in der Lage das Produkt zu lösen, so dass in diesem Fall Vollumsatz schon nach 5 min erreicht werden kann. Allerdings wurde bei diesem Versuch ein verkrustetes Produkt erhalten, welches in Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung Nachteile bei der Aufarbeitung nach sich zieht.

Tab. 1.6: Effekt des Einsatzes diverser Lösemittel als Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A für verschiedene Lösemittelmengen.

#	Lösemittel	Ausbeute [%]	
		($\eta_{\text{add}} = 0,02 \mu\text{l mg}^{-1}$)	($\eta_{\text{add}} = 0,04 \mu\text{l mg}^{-1}$)
1	Dimethylformamid (DMF)	96	96
2	Wasser (entionisiert)	95	95
3	Methanol	96	95
4	Ethanol	43	96
5	Methyl- <i>tert</i> -butylether	26	26
6	Tetrahydrofuran (THF)	20	38
7	Petrolether	17	18
8	Essigsäureethylester	13	21
9	<i>n</i> -Heptan	13	19
10	kein Lösemittel ($\eta_{\text{add}} = 0 \mu\text{l mg}^{-1}$)		27

Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{rot}} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, \text{initial}} = 20 \text{ mmol}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 113 \text{ bzw. } 226 \mu\text{l}$; $t = 20 \text{ min}$.

1.5.2 Einsatz oxidischer Mahlhilfsmittel

Neben flüssigen Mahlhilfsmitteln können auf feste Mahlhilfsmittel zum Einsatz kommen. In Analogie zu LAG können solche Prozesse als feststoffunterstütztes Mahlen (SAG; solid-assisted grinding) klassifiziert werden. Mahlhilfsmittel sollen chemische und physikalische Prozesse aktivieren, beschleunigen und verbessern. Die festen Mahlhilfsmittel sollen die Synthese dahingehend unterstützen, dass sie zum Beispiel freiwerdendes Reaktionswasser binden oder als Initiator dienen. In der Literatur werden oft oxidische Mahlhilfsmittel eingesetzt, da sie meist preisgünstig, mechanisch stabil und dabei selbst unreaktiv sind. In den nachfolgenden Untersuchungen werden verschiedene Aluminium- und Siliziumoxide betrachtet (Abb. 1.20). Die Aluminiumoxide mit verschiedenen pH-Werten liefern mittelmäßige bis gute Ergebnisse (38-69%), wobei das neutrale Al_2O_3 90 die besten Resultate erzielt, gefolgt vom basischen Al_2O_3 90, wobei die Unterschiede eher gering sind. Bei den SiO_2 -haltigen Verbindungen sind deutlichere Unterschiede erkennbar. Die Kieselgele 60 und 100 führen zu hohen Ausbeuten, wohingegen die mit SiO_2 bezeichneten Mahlhilfen und Seesand keine Verbesserung der Ausbeute im Vergleich zum Verzicht von Additiven nach sich ziehen. Auch das Schichtsilikat Montmorillonit liefert eine hohe Ausbeute, diese liegt aber 10% unter dem Höchstwert für Kieselgel 60 (80%).

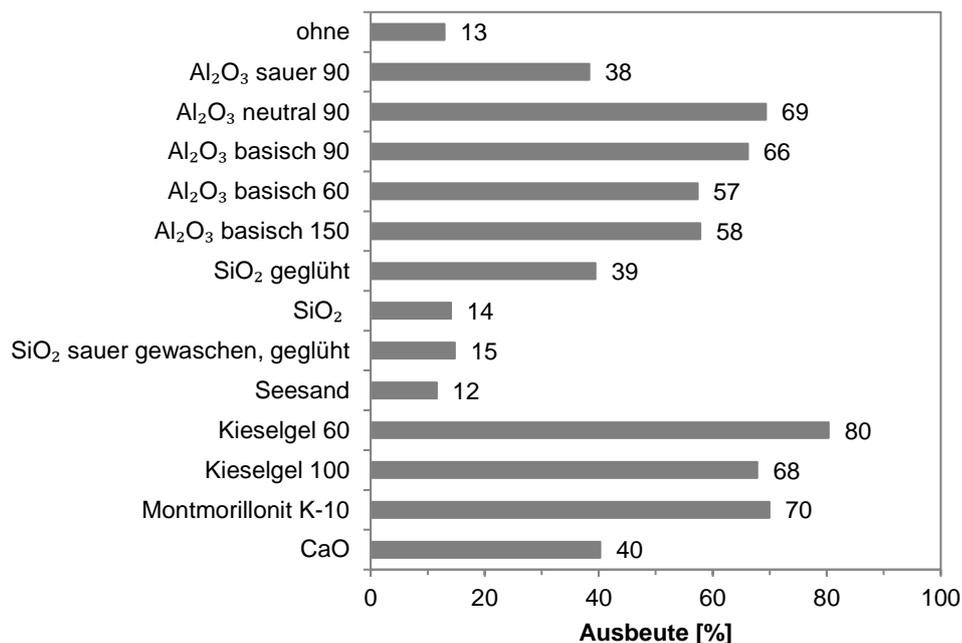


Abb. 1.20: Einfluss oxidischer Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{rot}} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, \text{initial}} = 5 \text{ mmol}$, 4,2 g Mahlhilfsmittel, $t = 5 \text{ min}$. Reaktion in Abwesenheit des Mahlhilfsmittels: $n_{i, \text{initial}} = 20 \text{ mmol}$.

Neben dem Vergleich der prozentualen Ausbeuten, ist es ratsam die entstandenen Stoffmengen zu vergleichen (Tab. 1.7), da sich die Reaktionsansätze deutlich voneinander unterscheiden (5 mmol im Vgl. zu 20 mmol ohne Mahlhilfsmittel). Ohne den Einsatz von Mahlhilfen werden 13% Ausbeute erreicht, das entspricht 2,6 mmol Produkt. Um diese Menge mit Mahlhilfsmitteln zu erhalten, müssen mindestens 52% Ausbeute erzielt werden. Demzufolge ist die Verwendung von saurem Al_2O_3 90 und geglühtem SiO_2 weniger ratsam. Die Molverhältnisse der Mahlhilfen unterscheiden sich bis auf Montmorillonit nicht sehr stark, da es sich oft um die gleichen Zusammensetzungen handelt.

Tab. 1.7: Effekt des Einsatzes oxidischer Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A.

#	Mahlhilfsmittel	Ausbeute [% / mmol]	Molverhältnis $n_{\text{MHM}}/n_{\text{Reaktand}} [-]$	Mahlgutfüllgrad $\phi_{\text{GS}} [-]$
1	ohne	13 / 2,6	-	0,33
2	Al ₂ O ₃ sauer 90	38 / 1,9	8,2	0,18
3	Al ₂ O ₃ neutral 90	69 / 3,5	8,2	0,19
4	Al ₂ O ₃ basisch 90	66 / 3,3	8,2	0,18
5	Al ₂ O ₃ basisch 60	57 / 2,9	8,2	0,25
6	Al ₂ O ₃ basisch 150	58 / 2,9	8,2	0,18
7	SiO ₂ geglüht	39 / 2,0	14	0,15
8	SiO ₂	14 / 0,7	14	0,15
9	SiO ₂ sauer (gew., gegl.)	15 / 0,7	14	0,15
10	Seesand	12 / 0,6	14	0,15
11	Kieselgel 60	80 / 4,0	14	0,30
12	Kieselgel 100	68 / 3,4	14	0,32
13	Montmorillonit K-10	70 / 3,5	1,9	0,29
14	CaO	40 / 2,0	15	0,18
15	KF/Al ₂ O ₃ 40 m% (kommerz.)	97 / 4,8	10	0,15

Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{rot}} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO₂-Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, \text{initial}} = 5 \text{ mmol}$, 4,2 g Mahlhilfsmittel, $t = 5 \text{ min}$. Reaktion in Abwesenheit des Mahlhilfsmittels: $n_{i, \text{initial}} = 20 \text{ mmol}$.

1.5.3 Einsatz von Salzen als Mahlhilfsmittel

Aufgrund der besseren Wasserlöslichkeit von Salzen und der damit verbundenen Vorteile bei der Produktisolierung, sollen diese als weitere Mahlhilfsmittel bei **Modellreaktion A** erprobt werden (Abb. 1.21). In Bezug auf die Ausbeute eignen sich besonders Ca(OH)₂ sowie K₃PO₄ und MgF₂ für die Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure. Ausbeuten von 50-60% können durch den Einsatz von CaSO₄ · ½ H₂O, MgSO₄, KF und (NH₄)₂PO₄ erreicht werden. Andere Mahlhilfsmittel zeigen keine signifikante Verbesserung in Bezug auf den Umsatz in Relation zum Experiment in Abwesenheit von Mahlhilfsmitteln.

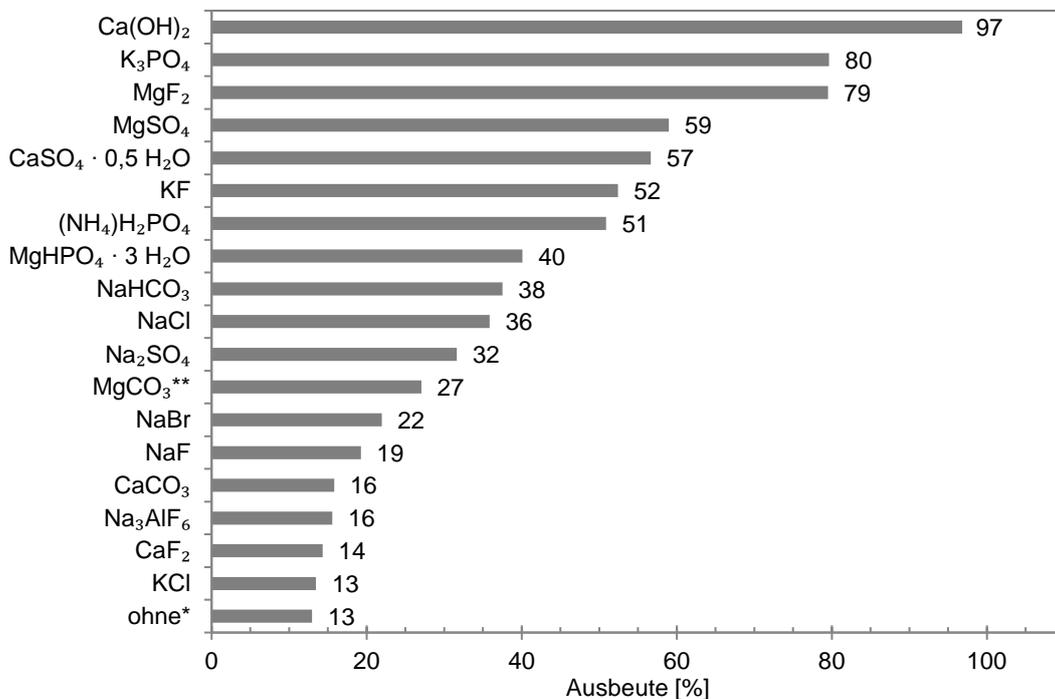


Abb. 1.21: Einfluss von Salzen als Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von **Modellreaktion A**. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{rot}} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO₂-Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, \text{initial}} = 5 \text{ mmol}$, 4,2 g Mahlhilfsmittel, $t = 5 \text{ min}$. * Reaktion in Abwesenheit des Mahlhilfsmittels: $n_{i, \text{initial}} = 20 \text{ mmol}$. ** MgCO₃ Aufgrund der geringen Schüttdichte nur 1,5 g Mahlhilfsmittel.

Wie im Falle der oxidischen Mahlhilfsmittel diskutiert, ist auch bei diesen Mahlhilfen die Betrachtung der molaren Ausbeute wichtig für die Einordnung der Ergebnisse (Tab. 1.8). Es zeigt sich, dass ein großer Teil der betrachteten Mahlhilfsmittel zu einer niedrigeren Produktmenge führt, als beim Verzicht von festen Additiven. Die Molverhältnisse variieren aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung stark voneinander und liegen zwischen 4 (K_3PO_4 und $Na_3[AlFe_6]$) und 20 für NaF. Eine Ausnahme bildet $MgCO_3$, hier wurde die zugegebene Menge auf 1,5 g reduziert, da das Pulver eine sehr geringe Schüttdichte aufweist. In Bezug auf den Mahlgutfüllgrad Φ_{GS} sind ähnlich hohe Schwankungen zu beobachten, wie im Falle der Oxide (vgl. Tab. 1.7) Bei $\Phi_{GS} < 0,2$ sind geringere Ausbeuten festzustellen, jedoch ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

Tab. 1.8: Effekt des Einsatzes von Salzen als Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A.

#	Mahlhilfsmittel	Ausbeute [% / mmol]	Molverhältnis $n_{MHM}/n_{Reaktand}$ [-]	Mahlgutfüllgrad Φ_{GS} [-]
1	ohne	13 / 2,6	-	0,33
2	$(NH_4)H_2PO_4$	51 / 2,5	7,3	0,19
3	$CaCO_3$	16 / 0,8	8,4	0,20
4	CaF_2	14 / 0,7	11	0,15
5	$Ca(OH)_2$	97 / 4,8	11	0,32
6	$CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$	57 / 2,8	5,8	0,19
7	KCl	13 / 0,7	11	0,18
8	K_3PO_4	80 / 4,0	4,0	0,34
9	KF	52 / 2,7	14	0,17
10	$Na_3[AlFe_6]$	16 / 0,8	4,0	0,22
11	$MgCO_3^{**}$	27 / 1,4	1,7	0,36
12	MgF_2	79 / 4,0	13,	0,20
13	$MgHPO_4 \cdot 3 H_2O$	40 / 2,0	4,8	0,17
14	$MgSO_4$	59 / 3,0	7,0	0,19
15	NaBr	22 / 1,1	8,2	0,14
16	NaCl	36 / 1,8	14	0,16
17	NaF	19 / 1,0	20	0,16
18	$NaHCO_3$	38 / 1,9	10	0,17

Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{rot} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, initial} = 5 \text{ mmol}$, 4,2 g Mahlhilfsmittel, $t = 5 \text{ min}$. * Reaktion in Abwesenheit des Mahlhilfsmittels: $n_{i, initial} = 20 \text{ mmol}$. ** $MgCO_3$ Aufgrund der geringen Schüttdichte nur 1,5 g Mahlhilfsmittel.

1.5.4 Verwendung von KF in Kombination mit Al_2O_3

Außer der Verwendung einzelner Mahlhilfsmittel ist eine Kombination aus oxidischen Mahlhilfsmitteln und Salzen möglich. So ist beispielsweise KF auf Al_2O_3 kommerziell erhältlich. Erwähnenswert ist hierbei, dass es sich bei KF/ Al_2O_3 nicht um die reine physikalische Mischung beider Mahlhilfsmittel handelt, sondern KF über einen nasschemischen Prozess auf Al_2O_3 aufgebracht wird. Die Wassergehalte der so hergestellten Mahlhilfsmittel können daher variieren. Allerdings soll auf diesen Effekt an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden. Auf Grundlage des kommerziellen Produktes und zum besseren Vergleich wurden Mahlhilfsmittel synthetisiert, welche sich in Bezug auf den KF-Gehalt unterscheiden. Wie Abb. 1.22 zeigt, liefern alle Mischungen sehr gute Ergebnisse, außer bei einem KF-Gehalt von 20 m%, hier liegt die Ausbeute bei 62%. Interessant ist zudem, dass auch der Einsatz der einzelnen Mahlhilfsmittel als physikalische Mischung sehr gute Ergebnisse liefert und innerhalb von 5 min Mahldauer zu einer vollständigen Umsetzung führt. Die einzelnen Mahlhilfsmittel Al_2O_3 (neutral 90) und KF liefern als individuelle Mahlhilfsmittel eingesetzt lediglich Ausbeuten von 69 und 52% (vgl. Abb. 1.20 und Abb. 1.21).

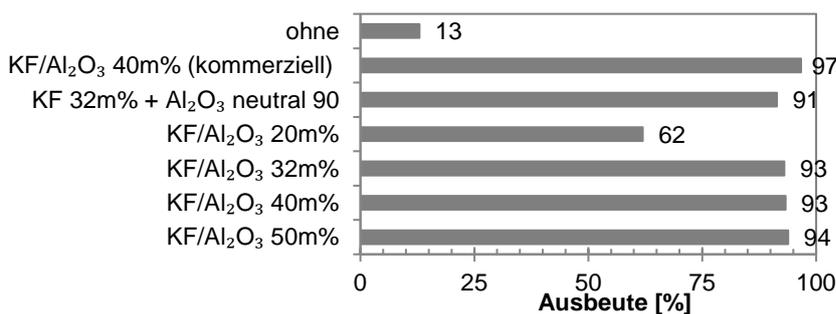


Abb. 1.22: Einfluss weiterer Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahlbecher, $v_{rot} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, initial} = 5 \text{ mmol}$, 4,2 g Mahlhilfsmittel, $t = 5 \text{ min}$. Reaktion ohne Mahlhilfsmittel: $n_{i, initial} = 20 \text{ mmol}$.

1.5.5 Fazit zum Einsatz von Mahlhilfsmitteln

Abschließend zu den Betrachtungen der Reaktionsführung mit Mahlhilfsmitteln (insbesondere festen Mahlhilfsmitteln) soll darauf hingewiesen werden, dass das Arbeiten mit diesen in der Regel die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches komplexer werden lässt. Im Falle fester Mahlhilfsmittel müssen thermische Trennverfahren (Desorption und / oder Fest-Flüssig-Extraktion) zum Einsatz gebracht werden, welche mit dem Einsatz zusätzlicher Chemikalien (Extraktionsmittel) und einem erhöhten Energieaufwand verbunden sind. Grundsätzlich sollte demnach angestrebt werden, eine Reaktion ohne Mahlhilfsmittel durchzuführen, sofern diese nicht für den Ablauf der Reaktion erforderlich sind. Im vorliegenden Fall (**Modellreaktion A**) kann eine Optimierung der Reaktion dahingehend stattfinden, dass Vollumsatz in hinreichend kurzer Reaktionszeit ermöglicht wird, ohne dass zusätzliche Agenzien zum Einsatz kommen müssen.

1.6 Verschleißuntersuchungen

Innerhalb dieses Abschnittes sollen ausgewählte Resultate zum Thema Abrieb vorgestellt und diskutiert werden. Grundsätzlich gilt für die nachfolgenden Betrachtungen, dass sich der Begriff „Abrieb“ ausschließlich auf den Abrieb der Mahlkugeln bezieht, da dieser gravimetrisch quantifizierbar ist. Ein messbarer Abrieb der Mahlbecher konnte nicht festgestellt werden. Des Weiteren wurden Versuche zum Abriebverhalten in Verbindung mit **Modellreaktion A** in der Planetenkugelmühle P7 in 45 ml Mahlbechern mit Mahlkugeln aus Zirkonoxid durchgeführt. Untersuchungen zum Parametereinfluss fanden in einer Schwingkugelmühle MBM MM301 in 35 ml Stahlmahlbechern mit Mahlkugeln aus Stahl statt. Es ist darauf hinzuweisen, dass Verschleißraten mühlenabhängig sind und konkrete Werte nicht auf übertragbar sind. Allerdings erlauben die Versuche das Aufzeigen von tendenziellen Abhängigkeiten zwischen Verschleißraten und ausgewählten Parametern.

In den ersten Versuchen, welche zum Verschleißverhalten durchgeführt wurden (Abb. 1.23), erfolgte das Reinigen der Mahlbecher und Mahlkugeln nach Entfernen der Reaktionsmischung durch Vermahlen mit Quarzsand (Mahldauer = 5 min). Erforderlich war dieser Reinigungsschritt, um Anhaftungen der Reaktionsmischung insbesondere von den Kugeln zu entfernen, um so Querkontaminationen für nachfolgende Versuche zu vermeiden. Danach folgten eine nasschemische Reinigung der Mahlgarnituren und anschließend die erneute Wägung der Mahlkugeln.

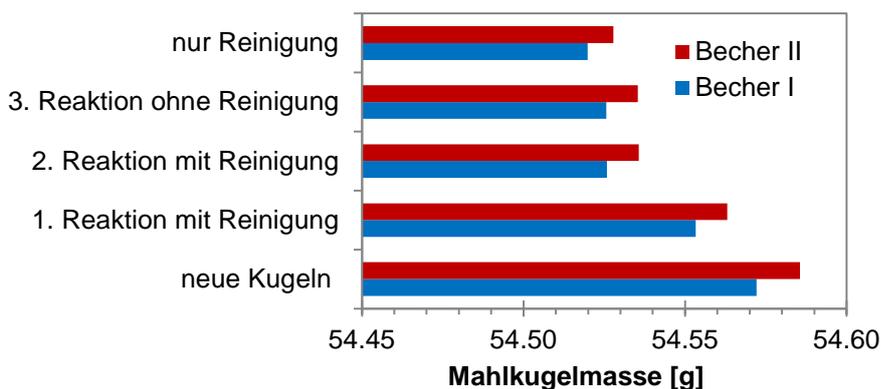


Abb. 1.23: Abrieb der Mahl­kugeln in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsbedingungen für **Modellreaktion A**. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahl­becher, $v_{rot} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, initial} = 20 \text{ mmol}$, $t = 30 \text{ min}$.

Um den reaktionsbedingten Abriebeffekt zu verdeutlichen, wurden in einigen Versuchen Substanzreste mit DMF gelöst und auf eine reinigende Vermahlung mit abrasivem Quarzsand verzichtet. Beim Vergleich dieser Versuche (Abb. 1.23) zeigt sich ein deutlich größerer Einfluss durch den Reinigungsprozess mit Quarzsand und eine nahezu unveränderte Kugelmassen nach der Durchführung von **Modellreaktion A**. Daher wurden weitere Versuche ohne den Reinigungsschritt durchgeführt und das Abriebverhalten untersucht (Abb. 1.24). Aus diesen Versuchsreihen sind sehr geringe Änderungen der Mahl­kugelmasse erkennbar. Es wird zudem deutlich, dass bei der Verwendung neuer Kugeln (aus derselben Charge) der Abrieb noch geringer ist. Zum Teil konnte über fünf Mahl­zyklen kein weiterer Abrieb gravimetrisch nachgewiesen werden.

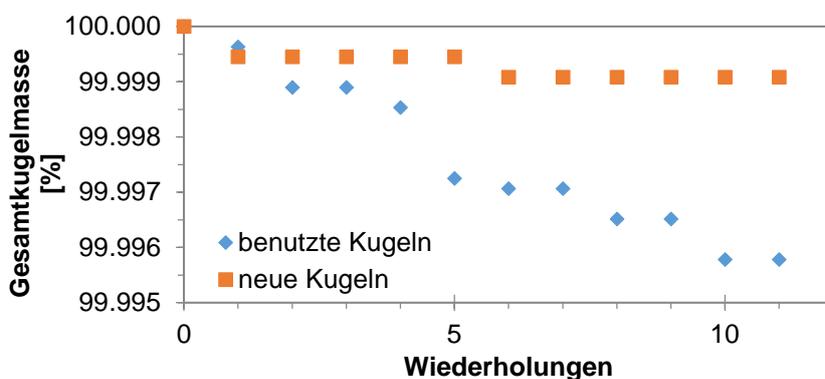


Abb. 1.24: Masseverlust der Mahl­kugeln in Folge der Knoevenagel-Kondensation. Reaktionsbedingungen: PBM P7, 45 ml Stahlmahl­becher, $v_{rot} = 800 \text{ min}^{-1}$, ZrO_2 -Kugeln (10 mm, 18 Stk.), $n_{i, initial} = 20 \text{ mmol}$, $t = 30 \text{ min}$.

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigten, dass Vermahlungen von Quarzsand als Reinigungsschritt im Vergleich zu **Modellreaktion A** einem deutlich höheren Abrieb nach sich zieht. In folgenden Experimenten (Tab. 1.9) sind verschiedene Substanzen vermahlen worden, um deren Einfluss auf das Abriebverhalten zu untersuchen. Es fällt zunächst auf, dass geglühtes SiO_2 den höchsten Abrieb an den Mahl­kugeln nach sich zieht. Das liegt zum einen daran, dass SiO_2 ein deutlich härteres Material ist (E -Modul 77-97 GPa; Mohs-Härte 7; $\rho_{Schütt} = 1,405 \text{ g cm}^{-3}$), als beispielsweise die organischen Substanzen ($< 25 \text{ GPa}$). Zum anderen ist aufgrund der hohen Schüttdichte mehr Material im Becher, um den geforderten Mahl-

gutfüllgrad zu erreichen. Dadurch sind die Mahlkugeln einer größeren Anzahl Partikel ausgesetzt, die einen Abrieb verursachen können. Der vergleichsweise hohe Verschleiß von MgF_2 ist analog zur Verwendung von SiO_2 zu erklären. Ein Beispiel für weniger harte organische Materialien ist Vanillin. Dieses hat eine niedrige Schüttdichte ($\rho_{\text{Schütt}} = 0,275 \text{ g cm}^{-3}$), wird aber während der Vermahlung stark verdichtet und an der Becherwand komprimiert. Als Folge dessen können sich die Kugeln frei bewegen, also ohne Dämpfung durch das Mahlgut aufeinander prallen. Das führt zu einem erhöhten Abrieb. Dies wird in späteren Versuchen zum Mahlgutfüllgrad deutlich. Hierbei wird ohne Mahlgut ein Abrieb von 0,028% erreicht. Bei CaF_2 handelt es sich ebenfalls um ein relativ hartes Material mit hoher Schüttdichte (E -Modul 75,8 GPa; Mohshärte 4; $\rho_{\text{Schütt}} = 1,322 \text{ g cm}^{-3}$), jedoch ist der Abrieb sehr gering. Die Unterschiede zu Quarzsand lassen sich auf die Partikelform zurückführen. Während Quarzsand unregelmäßige Partikel aufweist, die aufgrund des Vorhandenseins scharfer Kanten und Spitzen Verschleiß an Mahlkugeln verursachen können, handelt es sich bei CaF_2 um sphärische Partikel. Weiterhin ist die mittlere Partikelgröße von CaF_2 deutlich kleiner als die von Quarzsand vor dessen Vermahlung.

Tab. 1.9: Einfluss des Mahlgutes auf den Mahlkugelabrieb in einer Schwingkugelmühle.

#	Mahlgut	Abrieb [%]	Schüttdichte [g cm^{-3}]	E -Modul [GPa]	Mohshärte [-]
1	SiO_2	0,081	1,405	77-97	7
2	MgF_2	0,042	0,83	138	6
3	Vanillin	0,039	0,275	< 1*	
4	Cellulose	0,010	0,17	25	
5	Barbitursäure	0,005	0,647	< 1*	
6	Montmorillonit	0,005	0,45	< 1*	1,5-2
7	NaCl	0,003	1,16	40	
8	Al_2O_3 neutral 90	0,003	0,91	350-406	9
9	CaF_2	0,002	1,322	76	4

Zerkleinerungsbedingungen: MBM MM301, 35 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{osz}} = 20 \text{ s}^{-1}$, Stahlkugeln (5 mm, $\Phi_{\text{MB}} = 0,245$), $\Phi_{\text{GS}} = 0,3$, $t = 20 \text{ min}$.

In Tab. 1.9 konnte demonstriert werden, dass die Eigenschaften des Mahlgutes den Mahlkugelabrieb beeinflussen. Es wurde aber auch deutlich, dass die getesteten Materialien über sehr unterschiedliche Schüttdichten verfügen, weswegen sich das gravimetrische Verhältnis von Mahlkugeln zu Mahlgut änderte, da der Mahlgutfüllgrad Φ_{GS} mit 0,3 konstant gehalten wurde. Im Zusammenhang mit den **Modellreaktionen A** und **B** (Tab. 1.3) konnte der Einfluss von Φ_{GS} im Zuge der Maßstabsvergrößerung demonstriert werden, wobei eine Erhöhung von Φ_{GS} sich nicht nachteilig auf den Reaktionsfortschritt auswirkte. Inwieweit diese Tendenz auch im Falle des Mahlkugelabriebes gilt, wurde in einigen Experimenten überprüft (Abb. 1.25). Erstaunlicherweise zeigt der Mahlkugelabrieb ein Maximum bei $\Phi_{\text{GS}} = 0,2$ (0,12%) und fällt danach auf einen Wert von 0,08%, der im Bereich $0,2 > \Phi_{\text{GS}} \geq 0,4$ nahezu konstant bleibt. Die Abnahme des Mahlkugelabriebes für $\Phi_{\text{GS}} > 0,2$ kann auf die Dämpfung der Mahlkugeln durch den höheren Mahlgutanteil zurückgeführt werden. Mit weniger Mahlgut ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Kugeln ohne Pulverschicht zwischen ihnen aneinander stoßen höher. Für Reaktivvermahlungen kann geschlussfolgert werden, dass zur Minimierung des Mahlkugelabriebes $\Phi_{\text{GS}} > 0,2$ angestrebt werden sollten, um Kontaminationen des Produktes und einen erhöhten Verschleiß der Mahlkugeln vorzubeugen.

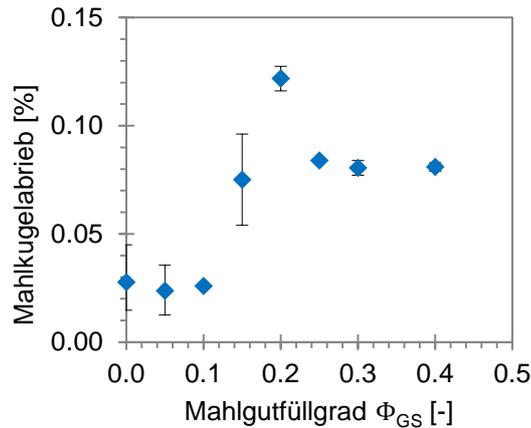


Abb. 1.25: Einfluss des Mahlgradfüllgrades auf den Mahlballabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand. Zerkleinerungsbedingungen: MBM MM301, 35 ml Stahlmahlbecher, Stahlkugeln (5 mm, $\Phi_{MB} = 0,245$), $t = 90$ min, $v_{osz} = 20$ s⁻¹.

Untersuchungen zum Einfluss des Mahlballfüllgrades Φ_{MB} zeigten für **Modellreaktion A** als auch **B** ein Optimum im Bereich $0,25 < \Phi_{MB} < 0,3$ (Abb. 8). Dieser Effekt konnte auch für die Knoevenagel-Kondensation nach Schema 1.1 in einer Schwingkugelmühle. Erweitert man die Betrachtungen um den Einfluss des Mahlballabriebs, kann ein ähnliches Verhalten in Bezug auf Φ_{MB} beobachtet werden (Abb. 1.26). Betrachtet man den relativen Mahlballabrieb findet sich ein Maximum von 0,1% bei $\Phi_{MB} = 0,18$, das heißt, unterhalb des optimalen Bereiches in Bezug auf den Reaktionsfortschritt. Innerhalb dieses Bereiches sinkt der Mahlballabrieb stetig. Aufgrund des abnehmenden $\Phi_{GS,rel}$ mit zunehmendem Φ_{MB} erhöht sich die Anzahl effektiver Stöße, was zu einem Anstieg des Mahlballabriebs führt. Mit zunehmender Mahlballanzahl behindern sich diese gegenseitig, was in kürzeren Wegen im Becher und niedrigeren Beanspruchungsenergien resultiert. In einem Bereich von $0,2 < \Phi_{MB} < 0,3$, der den für den Reaktionsfortschritt relevanten Bereich einschließt, ist der absolute Mahlballabrieb nahezu identisch.

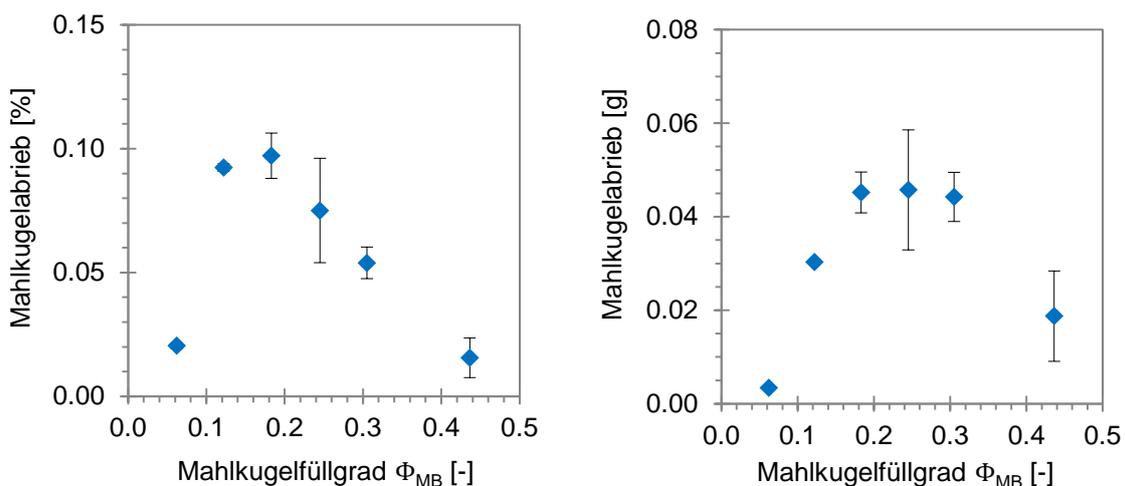


Abb. 1.26: Einfluss des Mahlballfüllgrades auf den Mahlballabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand. Zerkleinerungsbedingungen: MBM MM301, 35 ml Stahlmahlbecher, Stahlkugeln (5 mm), $\Phi_{GS} = 0,15$, $t = 90$ min, $v_{osz} = 20$ s⁻¹.

In Abb. 1.12 wurde der Einfluss des Mahlballmaterials auf den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion B** demonstriert. Mahlballen höherer Dichte führten hier zu einem erhöhten Anteil löslicher Celluloseoligomere. Auch im Zusammenhang mit der Temperaturentwicklung im

Mahlbett kommt dem Mahlmaterial eine große Bedeutung zu (Abb. 1.12 und Tab. 1.4). Die verwendeten Materialien besitzen unterschiedliche Dichten, somit haben Mahlkugeln derselben Größe verschiedene Massen. Die Masse wiederum hat Einfluss auf die kinetische Energie der Kugeln. Mit höheren Massen (bei konstanter Drehzahl) steigt die Energie, welche auf das Mahlgut übertragen werden und zur Initiierung chemischer Prozesse, zur Mahlgutzerkleinerung aber auch zum Verschleiß von Mahlkörpern beitragen kann. Dies spiegelt sich in den höheren Temperaturen wieder, die mit schwereren Kugeln (Stahl) erreicht werden (Abb. 1.12). Die überschüssige Energie wird dissipativ als Wärme freigesetzt, was qualitative zu einem schnelleren Temperaturanstieg mit Stahlkugeln im Vergleich zu Mahlkugeln aus Achat oder Zirkonoxid führt (in Analogie zum Frequenzeinfluss auf die Mahlбетtemperatur; siehe dazu Abb. 1.14). Die Mahlkugeln unterliegen einem Verschleiß, der abhängig vom Mahlgut und dem Material der Mahlkugeln ist. Abb. 1.27 und Abb. 1.28 zeigt dies exemplarisch für Mahlkugeln aus Glas und solche aus Zirkonoxid. Es ist im ersten Fall klar zu erkennen, dass sowohl nach der Vermahlung von organischen Substanzen als auch nach der Vermahlung von Quarzsand Verschleiß zu beobachten ist, wobei die Oberflächenrauigkeit im zweiten Fall deutlich größer, der Abrieb also höher zu sein scheint. Für Zirkonoxid sind derartige Unterschiede zwischen einzelnen Vermahlungen nicht ersichtlich, sondern hier tritt ein stetiger Verschleiß auf, wie schon in Abb. 1.23 und Abb. 1.24 in Bezug auf den Mahlkugelabrieb gezeigt.



Abb. 1.27: Glasmahlkugel (5 mm) in verschiedenen Abnutzungszuständen. Von links nach rechts: neue Kugeln, nach (3) Vermahlung(en) von Organika, nach (1) Vermahlung von SiO_2 .



Abb. 1.28: Zirkonoxidmahlkugeln (10 mm) in verschiedenen Abnutzungszuständen. Von links nach rechts: neue Kugeln, leichter Verschleiß, starke Abnutzung.

Diese qualitativ beobachteten Unterschiede spiegeln sich auch in den Messungen des Mahlkugelabriebes wieder (Abb. 1.29). Beim Abrieb zeigen sich Unterschiede, abhängig von der Festigkeit/Härte der Materialien. Für Zirkonoxid und Siliziumnitrid sind lt. Hersteller die höchsten Abriebfestigkeiten zu erwarten, was sich im relativ niedrigen Mahlkugelabrieb verdeutlicht. Ebenso zeigen Mahlkugeln aus Stahl einen ähnlich niedrigen Abrieb, wohingegen dieser im Falle von Achat deutlich höher ausfällt. Für Mahlkugeln aus Sinterkorund ergeben sich unter den gegebenen Mahlbedingungen die höchsten Werte für den Mahlkugelabrieb, wobei eine starke Streuung der Messwerte zu beobachten ist. Ein höherer Abrieb wurde nur noch mit Mahlkugeln aus Glas beobachtet, die bei einmaligem Einsatz schon einen relativen Mahlkugelabrieb von bis zu 5% aufwiesen.

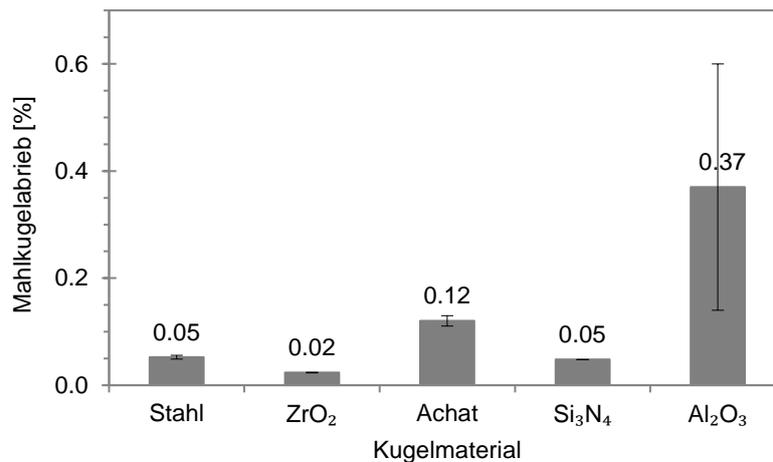


Abb. 1.29: Einfluss des Mahlkuugelmateriale auf den Mahlkuugelabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand. Zerkleinerungsbedingungen: MBM MM301, 35 ml Stahlmahlbecher, Mahlkuugeln (10 mm, 16 Stk., $\Phi_{GS} = 0,239$), $\Phi_{GS} = 0,15$, $t = 90$ min, $v_{osz} = 20$ s⁻¹.

1.7 Mechanochemische Realisierung von Modellreaktion A

1.7.1 Reaktivvermahlung in verschiedenen Mühlen

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Maßstabsvergrößerung konnte bereits die Durchführbarkeit von **Modellreaktion A** als auch **B** in unterschiedlichen Planetenkuugelmühlen demonstriert werden (Abb. 1.16). Dabei hat sich gezeigt, dass die Wahl von Reaktionsbedingungen (insbesondere der Füllgrade Φ_{MB} und Φ_{GS}) entscheidend für den Erfolg der Reaktionen war. Wie bereits angedeutet, wurde die prinzipielle Durchführbarkeit von **Modellreaktion A** in Schwingkuugelmühlen unter Beweis gestellt, wobei in Bezug auf Φ_{MB} ähnliche Zusammenhänge gefunden wurden, wie für die Planetenkuugelmühlen. Wie Abb. 1.16 zu entnehmen ist, konnte die genannte Reaktion dabei in zwei verschiedenen Schwingkuugelmühlen, die sich in der Schwingrichtung unterscheiden (Hauptoszillationsrichtung für MM400 bzw. MM301 = horizontal für P23 = vertikal), realisiert werden. Dieser Sachverhalt wird in Tab. 1.10 aufgegriffen, ergänzt um weitere Möglichkeiten der Vermahlung. Vom Grundsatz unterscheiden sich die in Tab. 1.10 gelisteten Mahlkörpermühlen (Planetenkuugelmühle PBM, Schwingkuugelmühlen MBM, Rührwerksmühle und Hochenergiekuugelmühle) in Hinblick auf die Skalierbarkeit, das Antriebskonzept und aus Sicht der Beanspruchungsbedingungen in ihrer Beanspruchungsenergie- und Mahlkuugelgeschwindigkeitsverteilung. An dieser Stelle soll ausschließlich auf Aspekte der Skalierbarkeit eingegangen werden.

Tab. 1.10: Ausbeute der mechanochemisch durchgeführten Knoevenagel-Kondensation (**Modellreaktion A**) für verschiedene (Mahlkörper)Mühlen.

#	Apparat	V_{MV} [ml]	n_{MV} [-]	n_i [mmol]	t [min]	Y [%]	E [kWh mol ⁻¹]
1	Planetenkugelmühle P7	45	4	20	10	> 97	1,89
2	Planetenkugelmühle P6	250	1	100	12	> 97	1,03
3	Planetenkugelmühle P5	250	4	100	30	> 97	n.b.
4	Schwingkugelmühle MM400	35	2	14	35	> 97	2,33
5	Schwingkugelmühle P23	15	1	6	60	80	3,96
6	Rührwerksmühle Netzsch PE 075	500	1	200	40	> 97	n.b.
7	Hochenergiekugelmühle CM01 ^{a,b}	2000	1	800	16	97	n.b.
8	Hochenergiekugelmühle CM01 ^{a,c}	2000	1	800	< 5	> 97	n.b.
9	Mörsermühle P2	-	1	50	120	33	16,06
10	Handvermahlung	-	1	10	60	11	

V_{MV} = Mahlbecher- / Mahlraumvolumen. n_{MV} = maximale Mahlbecheranzahl. n_i = Stoffmenge der Einsatzstoffe i pro Reaktionsgefäß (äquimolarer Ansatz). t = Mahldauer, Reaktionszeit. Y = Ausbeute. E = kumulierter Energiebedarf für die Durchführung des Versuches ^[14]

^aVersuche durchgeführt am IPAT. Weitere Ergebnisse siehe Teil 2 – „DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer[®]“; Abschnitt 3.2.2. ^b Manteltemperatur = 10°C. ^c Manteltemperatur = 40°C.

PBM bieten hinsichtlich Skalierbarkeit die Option, Reaktionen in bis zu vier Mahlbechern gleichzeitig zu realisieren (vgl. Abb. 1.5 und Abb. 1.6), wobei das Mahlraumvolumen i.d.R. auf 500 ml beschränkt ist. Bei MBM können i.d.R. maximal zwei Mahlbecher parallel für Reaktionen genutzt werden und bei solchen Mühlen, die für den Laboreinsatz kommerzialisiert wurden, besteht eine Beschränkung im Mahlraumvolumen von 80 ml. Limitierungen in Hinblick auf Mahlraumvolumina existieren auch für Hochenergiekugelmühlen und Rührwerksmühlen, allerdings sind hier Mahlraumvolumina von 0,9 m³ für die Hochenergiekugelmühle Simoloyer[®] und 0,02 m³ für die Netzsch Rührwerksmühle PE 075/ PR01 realisierbar, was attraktive Möglichkeiten in Hinblick auf eine Maßstabsvergrößerung bietet. Vom Grundsatz her sind alle die vorher genannten Mahlkörpermühlen geeignet, **Modellreaktion A** in hinreichend kurzer Reaktionszeit zum Abschluss zu bringen. In der Regel sind Mahldauern von < 40 min erforderlich, um bis zu 0,8 mol Produkt in Ausbeuten > 97% bereitzustellen. Ausnahme bildet die Durchführung in der MBM P23 mit 80% Ausbeute nach 60 min Mahldauer. Dies lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass im konkreten Fall das Mahlraumvolumen von 15 ml nur den Einsatz einer Mahlkugel zuließ und konstruktionsbedingt ein Gesamtfüllgrad von $\Phi_{total} = 0,5$ nicht überschritten werden konnte, was sich nachteilig auf den Reaktionsfortschritt auswirkte.

Neben den Mahlkörpermühlen, bietet auch die Mörsermühle (Abb. 1.30) die Möglichkeit einer automatisierten Vermahlung. Um eine hinreichende Vermischung der Edukte zu erreichen, wurden diese vor der Vermahlung gemischt. Wird **Modellreaktion A** in dieser Mühle durchgeführt kann nach 120 min lediglich eine Ausbeute von 30% nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt kann auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass in der Mörsermühle bauartbedingt nahezu ausschließlich ein Energieübertrag durch Reibung stattfindet. Offensichtlich sind derartige Prozesse nicht für die Initiierung von Modellreaktion A geeignet. Untersuchungen zur Mahlbetttemperatur legen weiterhin nahe, dass diese im Vergleich zu Experimenten in Kugelmühlen niedrig ist. Ähnlich verhält es sich mit der Handvermahlung (nach 60 min nur 11% Ausbeute).



Abb. 1.30: Mörsermühle P2. Quelle: Fritsch GmbH, 2016.

1.7.2 Reaktivvermahlung unter isothermen Bedingungen

Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass eine mechanische Beanspruchung durch Reibung alleine nicht ausreicht, um einen hinreichend schnellen Reaktionsfortschritt bei **Modellreaktion A** zu erzielen. Des Weiteren zeigen die bisherigen Versuche, dass der Mahlbetttemperatur für die Umsetzung der Edukte nach Schema 1.1 eine große Bedeutung beizumessen ist. Im Folgenden sollen beide Aspekte einer detaillierten Betrachtung unterzogen werden. Werden die (vorgemahlene) Reaktanden Vanillin und Barbitursäure grob gemischt und anschließend unter isothermen Bedingungen gelagert, kann auch in diesem Fall ein Reaktionsfortschritt beobachtet werden. Allerdings ist diese ausschließlich auf Feststoffdiffusion basierende Umsetzung sehr langsam und nach ca. 100 d wird ein Plateau von ca. 10 bzw. 40% Ausbeute für Lagerung bei 3 °C, bzw. Raumtemperatur erreicht (Abb. 1.31). Wird die Reaktion unter den Bedingungen des *thermal-assisted grinding* (TAG) in einem sich langsam rotierenden, mit Glaskugeln als Mahlkörpern gefüllten und temperierten Gefäß durchgeführt, kann die Reaktion in Abhängigkeit der Badtemperatur signifikant beschleunigt werden. Nach 60 min resultiert bei 45°C eine Ausbeute von 5%, welche durch Erhöhung der Badtemperatur auf 75 °C bis zu 75% gesteigert werden kann. Vergleicht man die Mahlbetttemperaturen der Mörsermühle mit denen des TAG, so bewegt sich diese eher im Bereich von 50°C. Im Ergebnis ist die Kombination aus thermischer und auf Reibung basierender mechanischer Beanspruchung geeignet, **Modellreaktion A** zu initiieren.

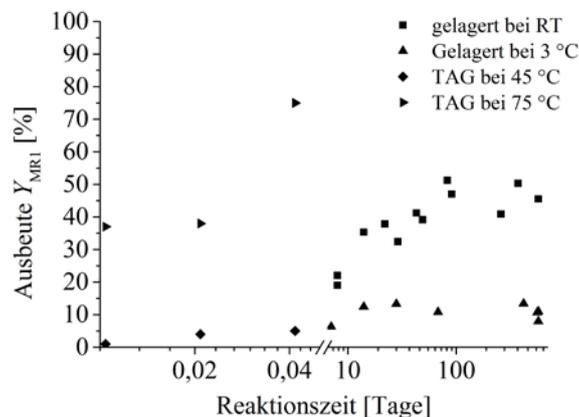


Abb. 1.31: Einfluss der Temperatur und Methodik der Reaktionsdurchführung auf die Ausbeute von Modellreaktion A. Erläuterungen siehe Text.

Um für mechanochemische Reaktionen in Mahlkörpermühlen Inhomogenitäten und Instationaritäten in Hinblick auch die Mahlbetttemperatur auszuschließen (vgl. Abschnitt 3.7) wurden

die Modellreaktionen in doppelwandigen, temperierbaren Stahlmahlbechern durchgeführt. Durch Kombination mit einem geeigneten Kryostat / Thermostat lassen sich in Hinblick auf die Mahlbetttemperatur stabile Mahlbedingungen realisieren und so thermische von mechanischen Beanspruchungseffekten separieren bzw. die Kinetik isotherm ablaufender mechanochemischer Reaktionen verfolgen (isothermes Mahlen: IM). Abb. 1.32 fasst den Reaktionsfortschritt für **Modellreaktion A** bei verschiedenen Wärmeträgertemperaturen zusammen. Es ist klar erkennbar, dass bis zu einer Temperatur von 80 °C eine Beschleunigung der Reaktion zu beobachten ist. Wird diese Temperaturschwelle überschritten, verlangsamt sich die Reaktion. Dies hat seine Ursache darin, dass oberhalb 80 °C eines der Edukte (Vanillin) zu schmelzen beginnt, die Morphologie, Viskosität und Rheologie der Reaktionsmischung ändert sich, was offensichtlich zu einem unterschiedlichen Beanspruchungsverhalten führt und sich negativ auf den Reaktionsfortschritt auswirkt. Bei Wärmeträgertemperaturen ≤ 80 °C liegen alle Reaktanden als Feststoffe vor, was sich auch in der Morphologie des Produktes äußert, welches als frei-fließendes Pulver anfällt. Die Bildung von eutektischen Schmelzen unterhalb der Schmelztemperatur der niedrighschmelzenden Komponente Vanillin konnte mittels DSC-Messungen ausgeschlossen werden. In DSC-Messungen einer Mischung der vorgemahlene und kurz vor der Messung vereinigten Edukte zeigte ein Wärmesignal im Bereich von 80-85 °C, welches als Startpunkt der Reaktion interpretiert werden kann. Schlussfolgernd für Versuche in Mahlkörpermühlen, welche über die Möglichkeit der Temperierung des Mahlraumes verfügen, sollte eine Mahlbetttemperatur kurz unterhalb der Schmelztemperatur von Vanillin nicht überschritten werden.

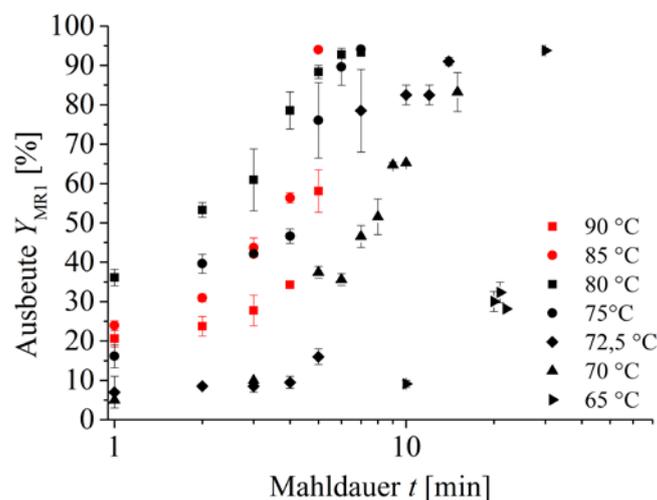


Abb. 1.32: Einfluss der Mahldauer und der Manteltemperatur auf den Reaktionsfortschritt von **Modellreaktion A** durchgeführt in temperierbaren doppelwandigen Stahlmahlbechern. Reaktionsbedingungen: MBM MM3301, 8 ml Stahlmahlbecher, $v_{osz} = 30 \text{ s}^{-1}$, Stahlkugeln (5 mm, $\Phi_{MB} = 0,23$), $n_{i, initial} = 3,19 \text{ mmol}$ ($\Phi_{GS} = 0,3$).

Ähnliche Experimente in temperierbaren Mahlbechern für **Modellreaktion B** zeigen keinen Einfluss der Temperatur auf den Reaktionsfortschritt (Tab. 1.11). Der Anteil löslicher Celluloseoligomere steigt nur unwesentlich von 15 auf 25% bei Erhöhung der Temperatur von 30 auf 90 °C. Die Ergebnisse in Hinblick auf den Einfluss des Mahlmaterials auf die Depolymerisation von Cellulose (Abb. 1.12; Abschnitt 1.3.6) sind also auf die höhere Beanspruchungsenergie zurückzuführen und nicht auf einen dadurch verursachten Anstieg der Mahlbetttemperatur. Dies verdeutlicht erneut den konzeptionellen Unterschied zwischen beiden Modellreaktionen.

Tab. 1.11: Einfluss der Manteltemperatur auf die Depolymerisation von Cellulose (Modellreaktion B) durchgeführt in temperaturierbaren doppelwandigen Stahlmahlbechern.

#	Manteltemperatur T [°C]	$S_{\text{Cellulose}}$ [%]
1	30	15
2	50	15
3	70	22
4	90	25

Reaktionsbedingungen: MBM MM301, 8 ml Stahlmahlbecher, $v_{\text{osz}} = 30 \text{ s}^{-1}$, Stahlkugeln (5 mm, $\Phi_{\text{MB}} = 0,3$), $m_{\text{Cellulose}} = 0,4 \text{ g}$ ($\Phi_{\text{GS}} = 0,5$).

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen zur Durchführung von **Modellreaktion A** unter isothermen Bedingungen (Abb. 1.33) wurde nach der Methodik der initialen Reaktionsgeschwindigkeiten die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung ermittelt. Das Ergebnis der darauf beruhenden Umsatzkurven ist in Abb. 1.33 dargestellt. Anzumerken ist, dass diese Methode den sigmoidalen Kurvenverlauf insbesondere bei niedrigen Wärmeträgertemperaturen (65°C und 70°C) nicht abzubilden in der Lage ist. Kinetische Modelle nullter und zweiter Ordnung lieferten auch in diesem Fällen geringere Übereinstimmungen. Dennoch können die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Berechnung der Aktivierungsenergie E_a herangezogen werden. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen und den berechneten Geschwindigkeitskonstanten resultiert für $E_a = 122 \text{ kJ mol}^{-1}$.

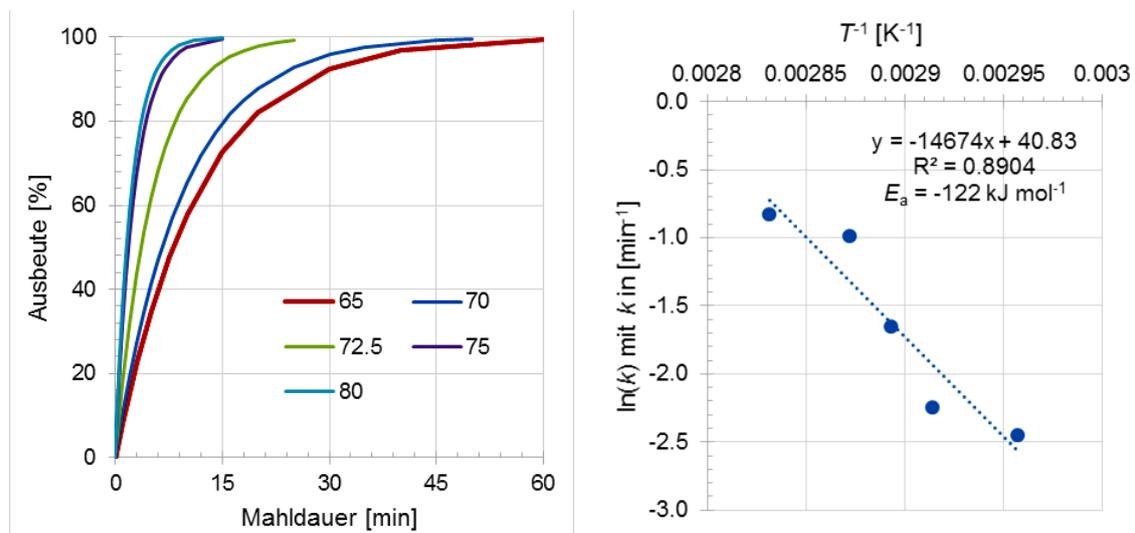


Abb. 1.33: Reaktionskinetik für **Modellreaktion A** durchgeführt unter isothermen Bedingungen (experimentelle Daten siehe Abb. 1.32; Reaktion erster Ordnung).

In ähnlicher Art und Weise, wie für die Experimente aus Abb. 1.32 wurden nach derselben Methodik die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen unter Bedingungen des TAG (Abb. 1.31) ermittelt. Gleiches erfolgte für die vorgemahlene und physikalisch gemischte Proben (PM), welche bei RT und 3 °C gelagert wurden. Basierend auf ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden die zeitabhängigen Umsatzkurven berechnet und gemeinsam mit denen für die isothermen Mahlversuche (IM) in Abb. 1.34 dargestellt. Für alle drei Methoden der Realisierung mechanochemischer Reaktionen ist der Temperatureinfluss erkennbar. Höhere Temperaturen der Reaktionsmasse (bei TAG und IM identisch mit dem Mahlgut) resultieren in einer schnelleren Umsetzung. Des Weiteren kann der Effekt unterschiedlicher Beanspruchungen verdeutlicht werden. Im Falle von PM basiert die Reaktion ausschließlich auf der

Festkörperdiffusion, bzw. auf einer Reaktion angrenzender Eduktpartikeln, was die sehr langen Reaktionsdauern erklärt. Für die Experimente unter TAG-Bedingungen wird durch eine „sanfte Vermischung“ der Reaktanden für eine hinreichend gute Kontaktierung der Partikeln gesorgt, um eine Beschleunigung der Reaktion um drei Größenordnungen zu erreichen. Zerkleinerungseffekte sind unter TAG-Bedingungen nicht auszuschließen, im Vergleich zur Durchführung in einer Mörsermühle mit definierter Spaltgeometrie sicherlich weniger ausgeprägt. Wird die Reaktion unter Bedingungen des isothermen Vermahlens (IM) durchgeführt, werden thermische mit mechanischen Beanspruchungsvorgängen ideal kombiniert und die Reaktion entsprechend beschleunigt. Die Mahlkörperbewegung unterstützt die Konvektion des Mahlgutes und damit die Temperaturgleichverteilung und sorgt aufgrund stetiger Partikelzerkleinerung für die Bereitstellung nicht-reagierter Partikeloberflächen. Dadurch wird die Ausbildung eines Plateaus wie im Falle von PM (vgl. Abb. 1.31) verhindert und die Reaktion kann zur Vollständigkeit ablaufen.

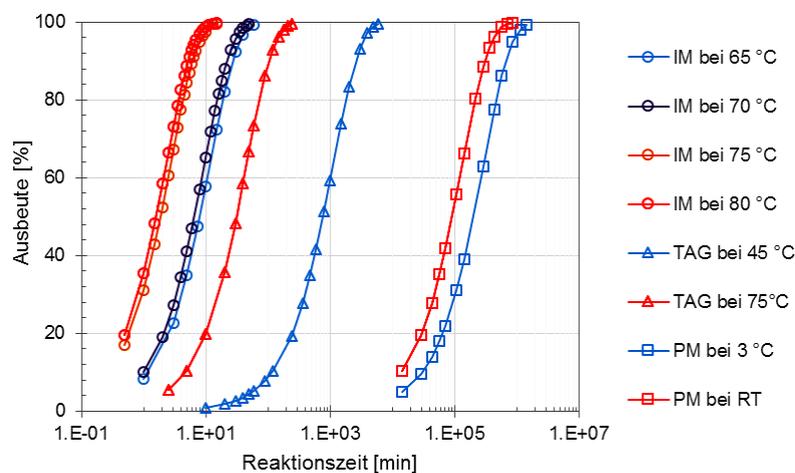


Abb. 1.34: Einfluss der Methodik der Durchführung mechanochemischer Reaktionen sowie der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsfortschritt von **Modellreaktion A** basierend auf kinetischen Modellen erster Ordnung. (Messdaten vgl. Abb. 1.31 und Abb. 1.32). Erläuterungen im Text.

1.8 Zusammenfassung

Im Fokus von *Teil 1 – „Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab“* des vorliegenden Berichten lagen die Untersuchung ausgewählter mechanochemischer Modellreaktionen durchgeführt im Labormaßstab in Mahlkörpermühen, insbesondere Planetenkugelmühen. Als Modellreaktionen wurde zum einen die Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure als Beispiel für eine molmassenvergrößernde Synthese und zum anderen die mechanochemische Depolymerisation von Cellulose ausgewählt. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass beide Vertreter in Hinblick auf den Einfluss verschiedener Parameter Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede aufwiesen. In beiden Fällen konnte durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer oder Erhöhung der Betriebsfrequenz eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet werden. In Bezug auf den Mahlkörperfüllgrad konnte für beide Modellreaktionen in unterschiedlichen Mühen ein Optimum von 0,3 bestimmt werden. Während eine Erhöhung des Mahlgutfüllgrades auf $< 0,5$ im Falle der Knoevenagel-Kondensation keine nachteilige Beeinflussung der Ausbeute nach sich zog, folgte für die Cellulosedepolymerisation ein niedriger Umsatz bei steigender Ansatzgröße. Durch weitere Untersuchungen konnte geschlussfolgert werden, dass für die Depolymerisation die Beanspruchungsenergieverteilung

ausschlaggebend für den Umsatzgrad ist, wohingegen im Falle der Knoevenagel-Kondensation die Beanspruchungshäufigkeit eine große Rolle zu spielen scheint.

In Bezug auf eine Maßstabsvergrößerung beider Modellreaktionen wurde demonstriert, dass unter Voraussetzung des optimalen Mahlgutfüllgrades in Verbindung mit genügend großen Mahlkugeln eine Skalierung innerhalb des Systems Planetenkugelmühle erfolgreich zu realisieren ist. Einzig die Mahlparameter Mahldauer und Betriebsfrequenz bedürfen einer Anpassung, da sich die eingesetzten Planetenkörpermühlen hinsichtlich technischer Parameter wie Radienverhältnis oder Sonnenraddurchmesser unterscheiden. Neben der Vergrößerung des Mahlbechervolumens (Scale-up) ist eine Erhöhung des Durchsatzes in Folge der Nutzung von bis zu vier Mahlstellen (Numbering-up) möglich. Unter Ausnutzung beider Effekte ist die parallele Durchführung von 4 mechanochemischen Reaktionen in jeweils 500 ml-Mahlbechern möglich, was in einem kumulativen Reaktorvolumen von 2 l resultiert. Des Weiteren gelang die Übertragung der optimalen Reaktionsbedingungen bei erhöhtem Reaktionsmaßstab auf andere Knoevenagel-Kondensationen.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde am Beispiel der Knoevenagel-Kondensation der Einsatz von flüssigen und festen Mahlhilfsmitteln untersucht. Grundsätzlich muss hier festgehalten werden, dass die gewählte Modellreaktion ohne Mahlhilfsmittel bis zur Vollständigkeit abläuft. Eine Minimierung der Reaktionsdauer durch Optimierung der Reaktionsparameter ist im konkreten Fall dem Einsatz von Mahlhilfsmitteln vorzuziehen. Obwohl diese beschleunigend auf die Reaktion wirken, führt deren Einsatz zu nachgelagerten Anstrengungen bei der Produktisolierung im Sinne einer komplexeren Aufarbeitung mit erhöhtem Chemikalieneinsatz.

Untersuchungen des Mahlkörperverschleißes zeigten deutlich, dass dieser beim Einsatz organischer Ausgangsstoffe und Mahlkörpern aus Zirkonoxid oder Edelstahl, wie im vorliegenden Fall, minimal ist. Die eingesetzten Mahlkörper können also hinreichend oft eingesetzt werden, bevor ein Austausch dieser erforderlich ist. Für eine (semi)kontinuierliche Prozessführung erlaubt dies eine hinreichend hohe Verweildauer der Mahlkugeln im Reaktor.

Die Durchführung mechanochemischer Reaktionen aber auch Zerkleinerungsprozesse in Mahlkörpermühlen wie Planetenkugelmühlen bewirkt ein instationäres Verhalten des Mahlgutes und der Reaktoren in Hinblick auf die Mahlbetttemperatur. Versuche zur mechanochemischen Depolymerisation von Cellulose unter isothermen Bedingungen in geeigneten Mahlbechern zeigte keine signifikante Temperaturabhängigkeit dieser Modellreaktion.

Anders stellt es sich für den Fall der Knoevenagel-Kondensation dar. Hier kann eine Erhöhung der Mahlbetttemperatur auf ca. 80 °C – d.h. unterhalb der Schmelztemperatur von Vanillin – eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Die Ausbildung von Eutektika in diesem Temperaturbereich konnte nicht nachgewiesen werden. Eine thermisch initiierte Reaktion ohne hinreichende Vermischung der Reaktanden und stetige Partikelzerkleinerung resultierte in deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten.

Im Ergebnis kann für diese Modellreaktion geschlussfolgert werden, dass eine Kombination mechanischer und thermischer Beanspruchung hervorgerufen durch die Mahlkörperbewegungen und die in Folge von Reibungsprozessen eingetragene Wärmeenergie förderlich für den Ablauf der Reaktion ist. Als hinreichende Bedingungen für die Durchführung derartiger mechanochemischer Reaktionen können formuliert werden:

- a) Ein Arbeiten unterhalb des Schmelzpunktes der am niedrigsten schmelzenden Reaktionskomponente, um ein Aufschmelzen und eine damit einhergehende Veränderung der Morphologie des Reaktionsgemisches zu vermeiden.
- b) Eine stetige und ausreichende Vermischung des Mahlgutes durch die bewegten Mahlkörper, um durch Konvektion für Festkörperreaktionen typische Diffusionslimitierungen zu umgehen und den Wärmetransport zu verbessern.
- c) Eine stetige Partikelzerkleinerung, welche in der Lage ist an der Oberfläche von Partikeln gebildete Produktschichten abzulösen.

Teil 2 – DEM-Simulationen einer Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®

Technische Universität Braunschweig: Institut für Partikeltechnik (IPAT)

Kontakt: Dr. Sandra Breitung-Faes
Anschrift: Technische Universität Braunschweig
Institut für Partikeltechnik
Volkmaroder Straße 5
38104 Braunschweig

Tel.: 0531 391 9604
Fax.: 0531 391 9633
Email: s.breitung@tu-bs.de

Anmerkung zum Bericht Teil 2: Die Bestimmung der Reibungsparameter und des Restitutionskoeffizienten erfolgte gemäß der Veröffentlichungen: a) Burmeister, C.F., Stolle, A., Schmidt, R., Jacob, K., Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2014. Experimental and Computational Investigation of Knoevenagel Condensation in Planetary Ball Mills. Chemical Engineering & Technology 37, 857-864. b) Rosenkranz, S., Breitung-Faes, S., Kwade, A., 2011. Experimental investigations and modelling of the ball motion in planetary ball mills. Powder Technol. 212, 224-230.

2.1 Grundlagen

2.1.1 Planetenkugelmühle

Für die Versuche im Labormaßstab wurde die Planetenkugelmühle Pulverisette 6 des Projektpartners Fritsch GmbH verwendet. Es handelt sich um eine Mühle mit einem Mahlraum, bei der die Zentrifugalkräfte des bewegten Mahlraums durch ein Gegengewicht ausgeglichen werden. Durch die Drehbewegung des Systems um eine zentrale Achse, sowie der Eigendrehung des Mahlraums in entgegengesetzte Richtung wird ein komplexes Bewegungsmuster der Mahlkörper induziert und eine hohe Leistungsdichte zur Materialbeanspruchung erreicht. Das Bewegungsmuster der Mahlkörper lässt sich bisher nicht analytisch berechnen, so dass die Bewegung und somit die Beanspruchung des Materials durch die Mahlkörper durch Simulationen mithilfe der Diskreten Elemente Methode beschrieben wird.

2.1.2 Simoloyer®

Das Behervolumen von Planetenkugelmühlen ist aufgrund der mechanischen Stabilität begrenzt, daher erfolgte die Vergrößerung des Mahlraumvolumens durch die Übertragung des Prozesses auf einen anderen Mühlentyp, eine hochkinetische Hochenergiekugelmühle vom Typ Simoloyer® CM01 (Fa. Zoz GmbH). Der Simoloyer® CM01-2lm besitzt ein Mahlraumvolumen von 2 l und einen horizontal gelagerten Rotor, der die Kugelschüttung gleichmäßig auf definierte Geschwindigkeiten beschleunigt (Abb. 2.1). Die hohe kinetische Energie der Mahlkörper ermöglicht hohe Leistungseinträge, so dass sich die Mühle nicht nur zum Dispergieren und Zerkleinern, sondern auch für das mechanische Legieren eignet. Über die spezielle Bauart des Rotors (Abb. 2.1, Plexiglasmaheinheit) soll gewährleistet werden, dass die Mahlkörper gleichmäßig über den Mahlraum verteilt und Totraum möglichst vermieden werden. Im Gegensatz zur Planetenkugelmühlen ist eine Temperierung des Mahlraums bei dieser Mühle möglich. Der Mahlraum sowie der Rotor der Mühle kann weiter vergrößert werden und die Firma Zoz GmbH liefert Mühlen bis zu einer Größe von 900 l. Die Übertragung erfolgt dabei über die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors, die entsprechend des Rotordurchmessers über die Drehzahl angepasst wird. Umfangsgeschwindigkeiten im Bereich von bis zu $11 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sind dabei möglich.



Abb. 2.1: Simoloyer® CM01 mit Plexiglasmaheinheit (unten links)

2.1.3 Diskrete-Elemente-Methode (DEM)

Für die Modellierung der Beanspruchungsvorgänge in den unterschiedlichen Kugelmühlen wurde das kommerziell erhältliche Programm EDEM 2.5, das auf der Diskrete-Elemente-Methode (DEM) basiert, verwendet. Die DEM, die erstmals von Cundall und Strack ^[15]

beschrieben wurde, ist ein numerisches, zeitschrittgesteuertes Verfahren, das die Beschreibung von diskreten Elementen innerhalb eines Verbundes ermöglicht. Für jedes Element werden während des Prozesses zu diskreten Zeitpunkten die wirkenden Kräfte und die resultierenden Beschleunigungen und Geschwindigkeiten ermittelt. Die Werte des vorherigen Zeitschrittes dt stellen dabei die Anfangs- und Randbedingungen für den nächsten Integrations-schritt dar.

Für Berechnung der Kräfte von miteinander in Kontakt stehenden Partikeln werden Kontaktmodelle genutzt, die das reale Verhalten in die Simulation übertragen. Neben der Modellierung des Kontaktes ist hierbei eine genaue Kontakterkennung von größter Bedeutung ^[17]. Allgemein lassen sich die translatorischen und rotatorischen Bewegungen eines jeden Partikels i durch Newtons Bewegungsgleichungen ^[18] beschreiben:

$$m_i \cdot \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum F_i \quad \text{Gl. 2.1}$$

$$I_i \cdot \frac{d\vec{\omega}_i}{dt} = \sum M_i \quad \text{Gl. 2.2}$$

mit der Masse m_i , der Geschwindigkeit \vec{v}_i , dem Flächenträgheitsmoment I_i und der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_i$ des Partikels i , sowie den auf das Partikel i wirkenden Kräften F_i und Momenten M_i . Die Kontaktkräfte wurden berechnet nach dem Hertz-Mindlin-Kontaktmodell ^{[19][20]} Für das beschriebene System werden lediglich die Mahlkörper und die Mühlengeometrie modelliert, da eine Berücksichtigung der Edukt- bzw. Produktpartikel aufgrund der Limitierung durch die Simulation nicht möglich ist. Die Partikel sind zum einen zu klein, um durch das verwendete Programm beschrieben zu werden. Zum anderen würde die geringe Größe und die hohe Anzahl der Partikel auch bei Verwendung eines Alternativ-Programmes die Rechenkapazität und Rechenzeit auf ein inakzeptables Maß steigern. Die Partikelgröße bestimmt die Länge des Zeitschritts und damit die Anzahl der benötigten Iterationsschritte ^[17], die umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser d^3 ist.

Eine Abbildung des Beanspruchungsprozesses mit Material erfolgt über die Anpassung der Reibungs- und Dämpfungsparameter. Diese Parameter bezüglich Haftreibung, Rollreibung und Restitution werden für die DEM-Modellierung als Randbedingungen benötigt und ändern sich in Abhängigkeit der Materialpaarung von Produktpartikeln und Mahlkörpern. Daher erfolgt im Voraus eine Bestimmung dieser Parameter, und im Verlauf eine Anpassung der Parameter über den Vergleich des Leistungseintrags aus Experiment und Simulation ^[21].

2.1.4 Beanspruchungsbedingungen

2.1.4.1 Beanspruchungsenergie

Zur Ermittlung der Energie, die durch die Beanspruchung von zwei kollidierenden Mahlkugeln auf das Produkt übertragen werden kann, wird zunächst der vollständig plastische Stoß betrachtet. Für den vollständig plastischen Stoß gilt, dass der maximal mögliche Anteil an kinetischer Energie E_{kin} dissipiert wird, etwa durch Wärme oder plastische Verformung. Dieser maximal mögliche Anteil wird auch als innere Energie U bezeichnet und lässt sich über den Erhaltungssatz von Energie und Impuls berechnen. Zwei Körper mit den Massen m_1 und m_2 und den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 , bewegen sich nach einem vollständig plastischen Stoß ge-

meinsam als ein Körper der Masse $(m_1 + m_2)$ mit der Geschwindigkeit u . Bezüglich der Energieerhaltung gilt, dass die kinetische Energie $E_{kin,vor\ Sto\beta}$ vor dem Stoß gleich der kinetischen Energie $E_{kin,nach\ Sto\beta}$ nach dem Stoß plus der dissipierten Energie U ist.

$$\sum E_{kin,vor\ Sto\beta} = \sum E_{kin,nach\ Sto\beta} + U \quad \text{Gl. 2.3}$$

Dabei gilt für die kinetischen Energien vor und nach dem Stoß:

$$E_{kin,vor\ Sto\beta} = \frac{1}{2}m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \cdot v_2^2 \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$E_{kin,nach\ Sto\beta} = \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \cdot u^2 \quad \text{Gl. 2.5}$$

Somit lässt sich die innere Energie beschreiben als:

$$U = \frac{1}{2}m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \cdot v_2^2 - \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \cdot u^2 \quad \text{Gl. 2.6}$$

Genauso lässt sich die Bilanz des Impulses p beschreiben. Es ist zu beachten, dass im Gegensatz zur Energie der Impuls eine richtungsabhängige Größe ist. Daher wird in diesem idealisierten Fall nur der Stoß in normaler Richtung betrachtet. Es gilt für den Impuls:

$$\sum p_{vor\ Sto\beta} = \sum p_{nach\ Sto\beta} \quad \text{Gl. 2.7}$$

$$m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2 = (m_1 + m_2) \cdot u \quad \text{Gl. 2.8}$$

Daraus ergibt sich in Abhängigkeit der bekannten Massen und Geschwindigkeiten der einzelnen Körper die resultierende Geschwindigkeit u nach dem Stoß:

$$u = \frac{m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2}{(m_1 + m_2)} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Diese wird nun in die Gleichung für die innere Energie eingesetzt und umgeformt:

$$U = \frac{1}{2}m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \cdot v_2^2 - \frac{1}{2}(m_1 + m_2) \cdot \left(\frac{m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2}{(m_1 + m_2)} \right)^2 \quad \text{Gl. 2.10}$$

$$U = \frac{1}{2}m_1 \cdot v_1^2 + \frac{1}{2}m_2 \cdot v_2^2 - \frac{1}{2} \frac{(m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2)^2}{m_1 + m_2} \quad \text{Gl. 2.11}$$

$$U = \frac{1}{2} \frac{(m_1 + m_2)m_1 \cdot v_1^2 + (m_1 + m_2)m_2 \cdot v_2^2 - (m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2)^2}{m_1 + m_2} \quad \text{Gl. 2.12}$$

$$U = \frac{m_1 m_2 v_1^2 + m_1 m_2 v_2^2 - 2m_1 m_2 v_1 v_2}{2(m_1 + m_2)} \quad \text{Gl. 2.13}$$

$$U = \frac{1}{2(m_1 + m_2)} [m_1 m_2 v_1^2 + m_1 m_2 v_2^2 - 2m_1 m_2 v_1 v_2] \quad \text{Gl. 2.14}$$

$$U = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} [v_1^2 - 2v_1 v_2 + v_2^2] \quad \text{Gl. 2.15}$$

$$U = \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2 \quad \text{Gl. 2.16}$$

Damit ergibt sich die allgemeine Form der inneren Energie für den plastischen, normalen Stoß zweier Körper mit den Massen m_1 und m_2 :

$$U = \frac{m_1 \cdot m_2}{2(m_1 + m_2)} v_{rel,normal}^2 \quad \text{Gl. 2.17}$$

Zur Beschreibung eines teil-elastischen Stoßes mit einem Restitutionskoeffizienten ($0 < e < 1$) gilt dann:

$$U = \frac{m_1 \cdot m_2}{2(m_1 + m_2)} v_{rel}^2 (1 - e^2) \quad \text{Gl. 2.18}$$

Der Restitutionskoeffizienten ist definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeiten eines Körpers nach und vor dem Stoß:

$$e = \frac{v_{nach\ Stoß}}{v_{vor\ Stoß}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

Die Gleichung der inneren Energie lässt sich weiter vereinfachen, wenn im betrachteten System alle Körper die gleiche Masse besitzen $m_1 = m_2 = m$:

$$U = \frac{m \cdot m}{2(m + m)} v_{rel}^2 (1 - e^2) = \frac{m^2}{2(2m)} v_{rel}^2 (1 - e^2) = \frac{m}{4} v_{rel,normal}^2 (1 - e^2) \quad \text{Gl. 2.20}$$

Diese innere Energie wird als Beanspruchungsenergie SE_{MK} zweier Mahlkörper definiert:

$$SE_{MB,normal} = 0,25 \cdot m_{MB} \cdot v_{rel,normal}^2 (1 - e^2) \quad \text{Gl. 2.21}$$

Für den Stoß eines Körpers m_2 gegen eine Wand oder einen Körper mit deutlich höherer Masse m_1 gilt, dass $m_1 \gg m_2$. Somit lässt sich näherungsweise schreiben, dass $m_1 + m_2 \approx m_1$

Damit ergibt sich für die Beanspruchungsenergie eines Mahlkörpers gegen die Mahlraumwand [22]:

$$U = \frac{m_1 \cdot m_2}{2(m_1 + m_2)} v_{rel}^2 (1 - e^2) \approx \frac{m_1 \cdot m_2}{2(m_1)} v_{rel}^2 (1 - e^2) = \frac{1}{2} m_2 \cdot v_{rel,normal}^2 (1 - e^2) \quad \text{Gl. 2.22}$$

Somit gilt für die Beanspruchungsenergie beim Stoß eines Mahlkörpers gegen die Becherwand:

$$SE_{Wand,normal} = 0,5 \cdot m_{MB} \cdot v_{rel,normal}^2 (1 - e^2) \quad \text{Gl. 2.23}$$

Diese Unterscheidung wird auch für die simulativen Datensätze durchgeführt. Aus der Simulation werden jeweils für die Mahlkörperstöße sowie die Mahlkörper-Wand-Stöße die Relativgeschwindigkeiten in normaler Richtung während des Stoßes exportiert und daraus die normalen Anteile der Beanspruchungsenergie berechnet. Da die Energie einer Verteilung unterliegt, wird für eine bessere Vergleichbarkeit der Mittelwert berechnet:

$$\overline{SE}_{normal} = \frac{\sum SE_{MB,normal} + \sum SE_{Wand,normal}}{\text{Anzahl Kollisionen}} \quad \text{Gl. 2.24}$$

Außerdem lässt sich beschreiben, mit welcher Häufigkeit die Mahlkörper mit sich und der Mahlraumwand kollidieren. Diese Beanspruchungshäufigkeit SF berechnet sich aus der Anzahl der Kollisionen, die innerhalb eines definierten Zeitintervalls Δt auftreten.

$$SF = \frac{\text{Anzahl Kollisionen}}{\Delta t} \quad \text{Gl. 2.25}$$

2.1.4.2 Leistungseintrag

Mithilfe der normalen Beanspruchungsenergie und Beanspruchungshäufigkeit lässt sich der Leistungseintrag durch die normal gerichteten Stöße berechnen. Um den Leistungseintrag in den Mahlraum zu betrachten, wird allerdings auch der tangential Anteil $\overline{SE}_{tangential}$ der Beanspruchungsenergie benötigt.

$$P = \overline{SE} \cdot SF = P_{normal} + P_{tangential} \quad \text{Gl. 2.26}$$

$$P_{normal} = \overline{SE}_{normal} \cdot SF \quad \text{Gl. 2.27}$$

$$P_{tangential} = \overline{SE}_{tangential} \cdot SF \quad \text{Gl. 2.28}$$

Dieser tangential Anteil lässt sich nicht einfach aus der Bilanzierung von Energie und Impuls berechnen. Es besteht jedoch die Möglichkeit die Gesamtleistung des Systems P_{Ges} aus dem Drehmoment M zu ermitteln. Über eine Rückrechnung lässt sich dann auch auf einen Wert der tangentialen Beanspruchungsenergie schließen.

Die Gesamtleistung P_{total} berechnet sich für die Planetenkugelmühle aus dem Drehmoment M und der Drehzahl des Bechers v_{rot} :

$$P_{total} = 2\pi \cdot v_{rot} \cdot M \quad \text{Gl. 2.29}$$

Die Gesamtleistung setzt sich aus dem Leistungseintrag der normal und tangential gerichteten Stöße zusammen, so dass gilt:

$$P_{total} = P_{normal} + P_{tangential} = (\overline{SE}_{normal} + \overline{SE}_{tangential}) \cdot SF \quad \text{Gl. 2.30}$$

$$\overline{SE}_{tangential} = \frac{P_{total} - \overline{SE}_{normal} \cdot SF}{SF} \quad \text{Gl. 2.31}$$

Während die Rotordrehzahl des Simoloyer[®] mittels eines internen Drehmomentsensors inline gemessen und die Werte durch die Maltoz[®]-Software angezeigt und aufgezeichnet werden, wurde für die Planetenmühle im Experiment ein Drehmomentsensor an der Sonnenradwelle angebracht. Die Drehzahl zur Berechnung des Drehmomentes entspricht also der Drehzahl des Sonnenrades. für die simulierte Planetenmühle die absolute Drehzahl des Bechers berechnet wird. Zur Auswertung der Simulationsdaten wird die Drehzahl des Bechers benötigt. Der Becher unterliegt zwei rotatorischen Bewegungen, der Drehung des Sonnenrades $v_{rot,sun\ disc}$ und der Eigendrehung des Bechers $v_{rot,MV} = v_{rot,sun\ disc} - 1,82 \cdot v_{rot,sun\ disc}$, die sich als überlagerte, harmonische Schwingung beschreiben lassen. Für die x- und die y-Koordinate eines beliebigen Punktes am Außenrand des Bechers lässt sich angeben:

$$x = R_{sun} \cos(v_{rot,sun\ disc} t) + R_{MV} \cos(v_{rot,MV} t) \quad Gl. 2.32$$

$$y = R_{sun} \sin(v_{rot,sun\ disc} t) + R_{MV} \sin(v_{rot,MV} t) \quad Gl. 2.33$$

Ein Punkt auf dem Becherrand durchläuft ein Bewegungsmuster, wie in Abb. 2.2 dargestellt:

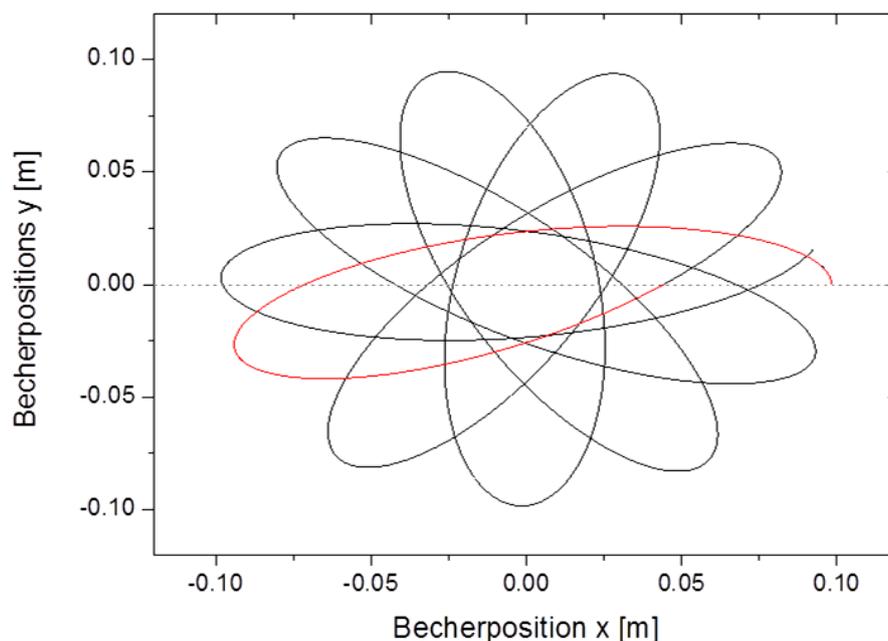


Abb. 2.2: Position eines Punktes auf dem Becherradius; Rot = 1 Umdrehung

Für die Berechnung der Leistung muss die Winkelgeschwindigkeit bekannt sein, d.h. es muss ermittelt werden wie viele Umdrehungen das System pro Sekunde erfährt. Eine Umdrehung ist dann vollendet, wenn die Positionskurve das 2te Mal die x-Achse schneidet (Rote Kurve in Abb. 2.2). Dies entspricht mathematisch betrachtet den Nullstellen der Funktion. Da diese analytisch nicht einfach zu berechnen sind, werden die Positionsdaten über einen Zeitraum von 6 s ermittelt und aus diesen Positionsdaten die Schnittpunkte mit der x-Achse, sowie ihre zugehörigen Zeitpunkte entnommen. Die Dauer von 6 s entspricht einer Gesamtzahl von 65 Sonnenradumdrehungen. Die zeitliche Abstand Δt_{NSt} zwischen zwei Nullstellen NSt, multipliziert mit zwei, spiegelt die Winkelgeschwindigkeit wieder, da zwischen zwei Nullstellen eine halbe Umdrehung liegt.

$$\frac{1}{2 \cdot \Delta t_{Nst}} = \omega$$

Gl. 2.34

Es ist zu erkennen, dass die Winkelgeschwindigkeit über den zeitlichen Verlauf schwankt (Abb. 2.3). Im Mittel ergibt sich jedoch eine Winkelgeschwindigkeit von $10,83 \text{ s}^{-1}$, was einer Drehzahl von 650 min^{-1} entspricht. Es kann also auch für das simulierte Bechersystem die Sonnenradzahl für die Berechnung des Drehmoments zugrunde gelegt werden.

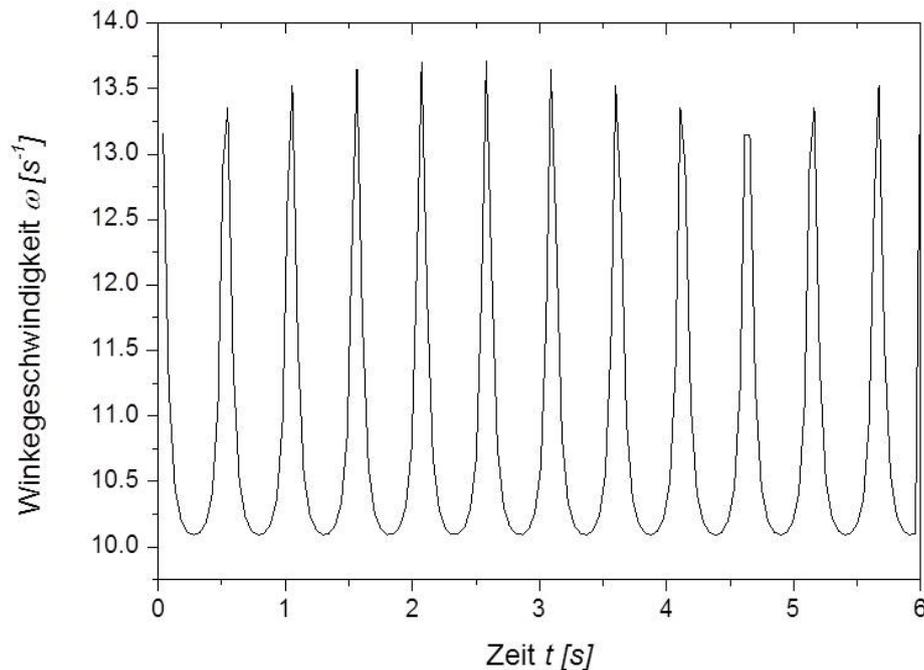


Abb. 2.3: Winkelgeschwindigkeit des Bechers in Abhängigkeit der Zeit

Da die verschiedenen Mühlen nicht mit einer konstanten Füllung an Reaktionsmaterial betrieben werden und der Umsatz des Produktes immer davon abhängt wie viel Energie an das Material übertragen werden kann, wird die Leistung wenn nötig als spezifische Größe, also massebezogen, angegeben:

$$P_{spec,total} = \frac{P_{total}}{m_{Mat}}$$

Gl. 2.35

2.1.4.3 Energieeintrag

Aus der Verknüpfung der experimentell gemessenen Zeit, die benötigt wird um das Produkt vollständig umzusetzen und der berechneten Leistung lässt sich der spezifische Gesamtenergiebedarf bzw. der Energiebedarf der normalen Stöße berechnen.

$$E_{spec,total} = P_{spec,total} \cdot t_{97\%}$$

Gl. 2.36

$$E_{spec,normal} = P_{spec,normal} \cdot t_{97\%}$$

Gl. 2.37

2.1.4.4 Beanspruchungsintensität und Beanspruchungszahl

Bestimmend für den Reaktionsumsatz ist für trockene Zerkleinerungsprozesse nicht die Beanspruchungsenergie als alleiniger mühlenbezogener Parameter, sondern vielmehr die Beanspruchungsintensität. Diese wird bestimmt durch das Verhältnis von Beanspruchungsenergie zu beanspruchter Produktmasse, der aktiven Masse m_A . Ist die Energie hoch und zusätzlich die aktive Masse niedrig, so erhält man eine sehr hohe Intensität. Es kann passieren, dass die Energieausnutzung nicht optimal verläuft, da die Energie nicht zur Reaktion genutzt werden kann, da sie dem Material nicht zugeführt, sondern in andere Energieformen dissipiert wird. Bei niedrigen Intensitäten ist es möglich, dass die Energie nicht ausreicht, um eine ausreichend schnelle Kinetik zu initiieren und so eine Mehrfachbeanspruchung nötig wird. Für Zerkleinerungsprozesse konnte gezeigt werden, dass eine optimale Beanspruchungsintensität ^[23] existiert, für die der Energiebedarf minimal wird.

$$SI = \overline{SE}/m_A$$

Gl. 2.38

Die in einer Kollision beanspruchte, aktive Masse m_A lässt sich nach Schönert ^[24] aus der Schichtdicke h , dem Durchmesser der Mahlkörper d_{MB} und einem Winkel $\alpha_0 \approx 0,1$ bestimmen. Die Schichtdicke ist wiederum abhängig von den Prozessparametern Mahlkörperkonzentration und -durchmesser. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgt über μ -CT-Aufnahmen und einer Änderung der Massebelegung der Kugeln nach den Versuchen.

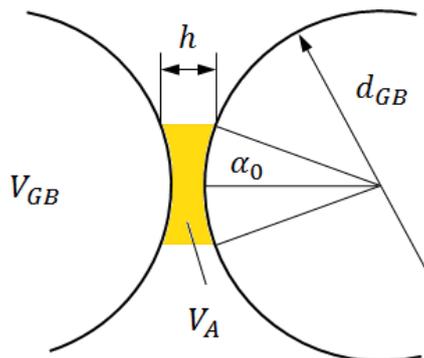


Abb. 2.4: Aktive Masse

$$m_A = \frac{\pi}{4} \cdot (d_{MB} \cdot \sin \alpha_0)^2 h \cdot \rho_{Prod}$$

Gl. 2.39

$$\alpha_0 \approx 0,1 \text{ (Schönert)}$$

Gl. 2.40

$$h = f(d_{MB}, \varphi)$$

Gl. 2.41

Die Kenntnis der aktiven Masse ist essentiell für die Bestimmung der Gesamtzahl an Beanspruchungen $SN_{97\%,mat}$, denen das Material ausgesetzt ist.

$$SN_{97\%,mat} = \frac{SF \cdot m_A}{m_{mat}} \cdot t_{97\%}$$

Gl. 2.42

Innerhalb einer Mahlkörperkollision wird die aktive Masse m_A beansprucht. Multipliziert mit der Gesamtzahl an Kollisionen $SF \cdot t_{97\%}$ ergibt sich die Gesamtmenge an Material, die innerhalb des Prozesses beansprucht werden kann. Diese wird auf die vorliegende Menge an Material m_{mat} bezogen, so dass, ausgehend von einer homogenen Beanspruchung, die materialbezogene Beanspruchungszahl ermittelt werden kann.

2.2 Methoden

2.2.1 Parameter

Als Randbedingungen für die DEM-Simulation dienen als Dämpfungsparameter der Restitutionskoeffizient, und als Reibungsparameter der Haftreibungs- und der Rollreibungskoeffizient. Diese wurden mit geeigneten Versuchen bestimmt, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll.

2.2.1.1 Parameter Planetenkugelmühle

Tab. 2.1: Parameter Planetenkugelmühle Pulverisette 6 (P6)

Volumen Mahlraum V_{MV} [ml]	Material Becher	Drehzahl v_{rot} [min ⁻¹]	Edukt (Barbitursäure + Vanillin) [mmol]	Haftreibung μ_S [-]	Rollreibung μ_R [-]
250	Stahl	650	100	0,55	0,08

Durchmesser d_{GB} [mm]	Füllgrad [-]	Material Mahlkörper	Dichte Mahlkörper [kg m ⁻³]	Restitution e [-]
5	0,12 ... 0,22	ZrO ₂	5900	0,25
10	0,10 ... 0,41	ZrO ₂	5700	0,40
20	0,17 ... 0,42	ZrO ₂	5700	0,55
30	0,17 ... 0,45	ZrO ₂	5700	0,70
10	0,26	Stahl	7800	0,45
10	0,26	Al ₂ O ₃	3950	0,3

Tab. 2.2: Bechervariation Planetenkugelmühle P6

Durchmesser d_{MB} [mm]	Füllgrad	Material Mahlkörper (MB)	Material Mahlraum
10	0,26	ZrO ₂	Stahl

Haftreibung	Rollreibung	Restitution e [-]	Drehzahl v_{rot} [min ⁻¹]
0,55	0,08	0,4	550

Volumen Mahlraum V_{MV} [ml]	Durchmesser Becher d_{MV} [mm]	Höhe Becher h_{MV} [mm]
80	65	24
250	75	69
330	75	80
330	100	45
500	100	69

2.2.1.2 Parameter Simoloyer®

Tab. 2.3: Simoloyer®

Volumen Becher V_{MV} [ml]	Material Becher (MV)	Durchmesser d_{MB}	Füllgrad Φ_{MB}	
2000	Stahl	5	0,18	
Material (MB)	Haftreibung	Rollreibung	Restitution e [-]	
ZrO ₂	0,55	0,08	0,25	
Edukt (Barbitursäure + Vanillin) [mmol]	Zugabe Pro- dukt [%]	Thermostat [°C]	Drehzahl Rotor v_{rot} [min ⁻¹]	Geschwindigkeit Rotor v_T [m/s]
0,4	0	-	823	5
0,4	0	-	988	6
0,4	0	-	1152	7
0,4	0	-	1317	8
0,4	5	10	659	4
0,4	10	10	659	4
0,4	20	10	659	4
0,4	1	40	823	5
0,4	0	40	823	5

2.2.2 Regressionsanalyse

Aus den gewonnenen Daten der Simulation sollen Modelle entwickelt werden, die durch einfache Gleichungen die Abhängigkeiten in den Mühle beschreiben. Daher wird jeweils eine Regressionsanalyse durchgeführt, die auf der Minimierung des kleinsten relativen Fehlers beruht. Der relative Fehler r_i , also das Residuum, wird berechnet aus dem der Messwert y_i und dem Regresswert der Anpassung \hat{y}_i :

$$r_i = \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \quad \text{Gl. 2.43}$$

Minimiert wird, unabhängig von der Regressfunktion, die Summe der quadrierten relativen Abweichungen:

$$\min \sum_{i=1}^n r_i^2 = \min \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right)^2 \quad \text{Gl. 2.44}$$

Für die Minimierung wird das Add-In Excel Solver genutzt und die jeweilige Funktion durch den Nutzer als Minimierungsproblem definiert. An dieser Stelle wird kein Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben, da dieses nur unzureichend beschreibt, wie gut die Datenpunkte das zugrunde gelegte Modell beschreiben, besonders bei einer starken Variation der Messwerte. Vielmehr kann über die Summe des relativen Fehlers sowie die Anzahl der verwendeten Datenpunkte n_{data} abgeschätzt werden, welche mittlere prozentuale Abweichung \bar{A} die Messwerte vom Modell aufweisen:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n |r_i|}{n_{data}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 2.45}$$

Es sollte für den Einzelfall betrachtet werden, wie gut sich ein Modell zur Vorhersage eignet. Somit ist es empfehlenswert bei hohen prozentualen Abweichungen eine Residuenanalyse durchzuführen, um systematische Abweichungen zu identifizieren oder die Abweichung jedes Messpunktes zu betrachten. Die prozentuale Abweichung einer Ordinate berechnet sich dabei zu:

$$A(y_i) = \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \quad \text{Gl. 2.46}$$

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Simulationsergebnisse

2.3.1.1 Planetenkugelmühle Pulverisette 6

Zu Beginn wurde die Planetenkugelmühle inklusive der Mahlkörperfüllung entsprechend der Versuchsparameter und ermittelten Randbedingungen modelliert. In Abb. 2.5 ist die Beanspruchungshäufigkeit über der Mahlkörperkonzentration für verschiedene Mahlkörpergrößen dargestellt. Die kleineren Mahlkörper weisen dabei eine höhere Beanspruchungshäufigkeit auf, da bei gleicher Konzentration eine höhere Anzahl an Mahlkörpern im System vorliegt. Interessant ist daher vor allem die Entwicklung der Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit Mahlkörperkonzentration: Prinzipiell führen höhere Mahlkörperkonzentrationen zu einer höheren Häufigkeit an Beanspruchungen, da die Mahlkörperanzahl zunimmt. Die Zunahme der Mahlkörperanzahl ist allerdings bei größeren Mahlkörpern im Vergleich geringer, daher ist ein Anstieg der Häufigkeit bei den 30 mm Mahlkörpern bei der gezeigten Auftragung nicht offensichtlich. Bei den 10 mm Kugeln kommt es bei höheren Konzentrationen zu einem deutlichen Abfall der Beanspruchungshäufigkeit, so dass auf eine Änderung des Bewegungsmusters der Schüttung geschlossen werden kann. Für eine Mahlkörpergröße von 10 mm wurde zusätzlich der Einfluss des Mahlkörpermaterials untersucht. Es zeigt sich, dass trotz der gleichen Anzahl an Kugeln im System, sich eine andere Häufigkeit einstellt. Somit besitzen neben der Kugelanzahl auch die Masse und das sich ändernde Trägheitsmoment einen Einfluss auf die Häufigkeit der Beanspruchungen.

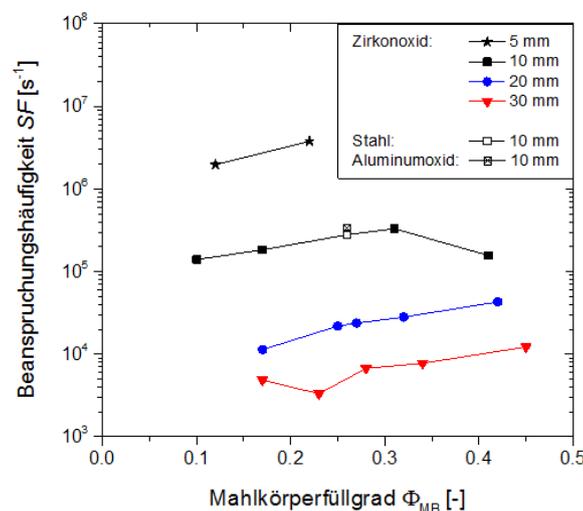


Abb. 2.5: Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Prozessparameter Mahlkörperkonzentration und Mahlkörperdurchmesser (PBM P6)

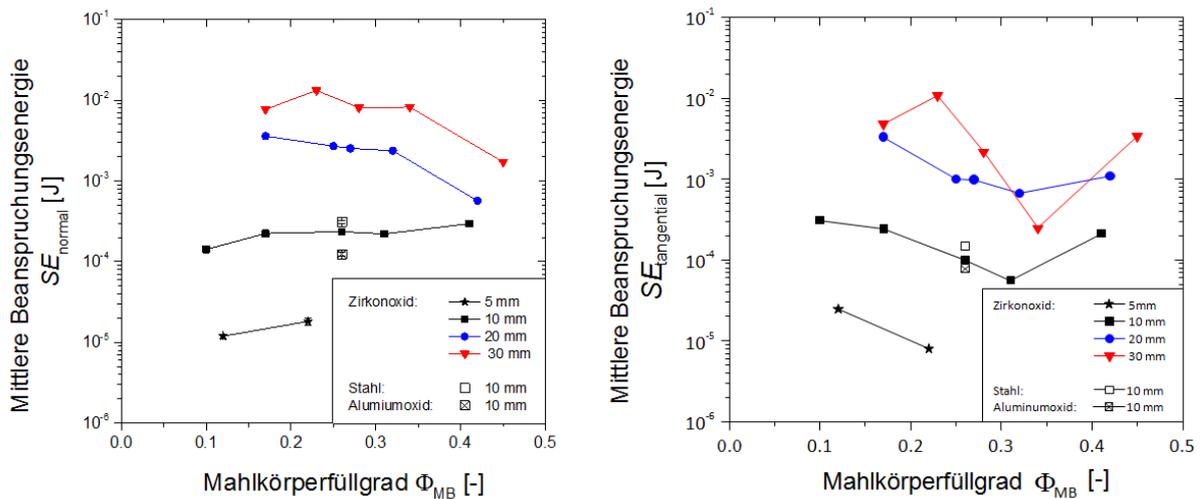


Abb. 2.6: Normaler Anteil (links) und Gesamtwert (rechts) der mittleren Beanspruchungsenergie

Neben der Häufigkeit der Beanspruchung ist für die Energieübertragung die Beanspruchungsenergie entscheidend (Abb. 2.6). Die mittlere Beanspruchungsenergie (Abb. 2.5) steigt mit der Mahlkörpermasse an, jedoch lässt sich keine generelle Abhängigkeit vom Mahlkörperfüllgrad ableiten. Im Vergleich der normalen mit der tangentialen Beanspruchungsenergie zeigt sich, dass diese prinzipiell in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Der Mahlkörperfüllgrad hat jedoch Einfluss darauf, welche Richtung - normal oder tangential - den höheren Anteil besitzt. Dieser Effekt wird deutlich, wenn die der normale und der Gesamtleistungseintrag in Abb. 2.7 betrachtet werden.

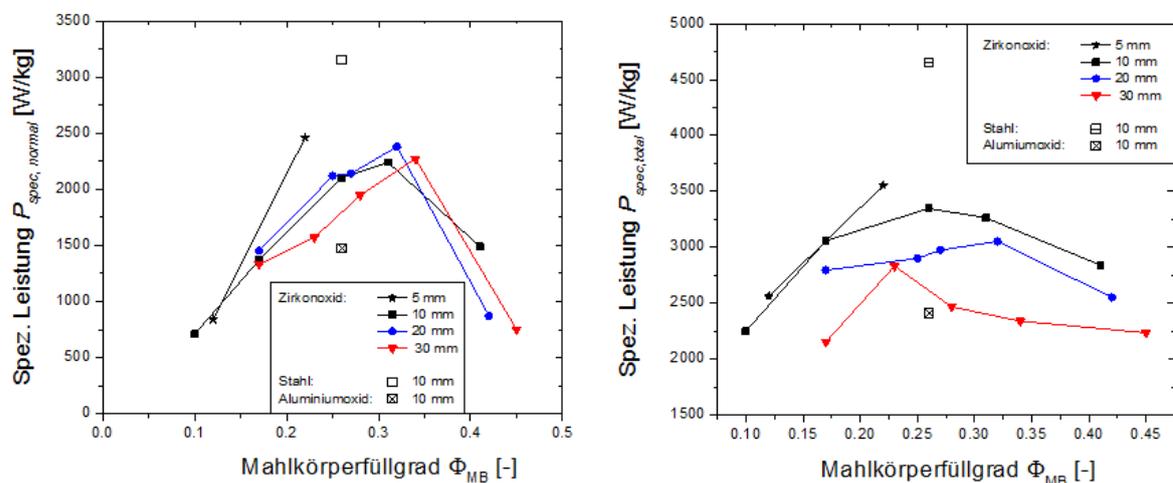


Abb. 2.7: Normaler Anteil der Leistung (links) und Gesamtleistung (rechts)

Es zeigt sich, dass die spezifische Leistung aus den Stößen in normaler Richtung nur geringfügig von der Mahlkörpergröße abhängt. Besonders bei Mahlkörpern der Größe 10 mm und 20 mm wird ein ähnlicher Leistungseintrag erreicht, während der Gesamtleistungseintrag basierend auf normalen und tangentialen Stößen deutlich durch die Größe der Mahlkörper beeinflusst wird. Bei Zerkleinerungsprozessen wird bisher als aktiv angenommene Leistung nur der normale Anteil berücksichtigt. Da es sich bei der Reaktion nur untergeordnet um einen Zerkleinerungsprozess handelt, wird im Abschnitt 2.3.3.3 aus der Korrelation von gemessener Synthesedauer und simuliertem Leistungseintrag gezeigt, dass der gesamte Leistungseintrags für die Umsetzung der Reaktion bestimmend ist.

2.3.1.2 Simoloyer® CM01

Zur Betrachtung der Mahlkörperbewegung wurde der Simoloyer® entsprechend der Experimente für verschiedene Rotorumfangsgeschwindigkeiten bei konstanten Füllgraden und einer Mahlkörpergröße von 5 mm simuliert.

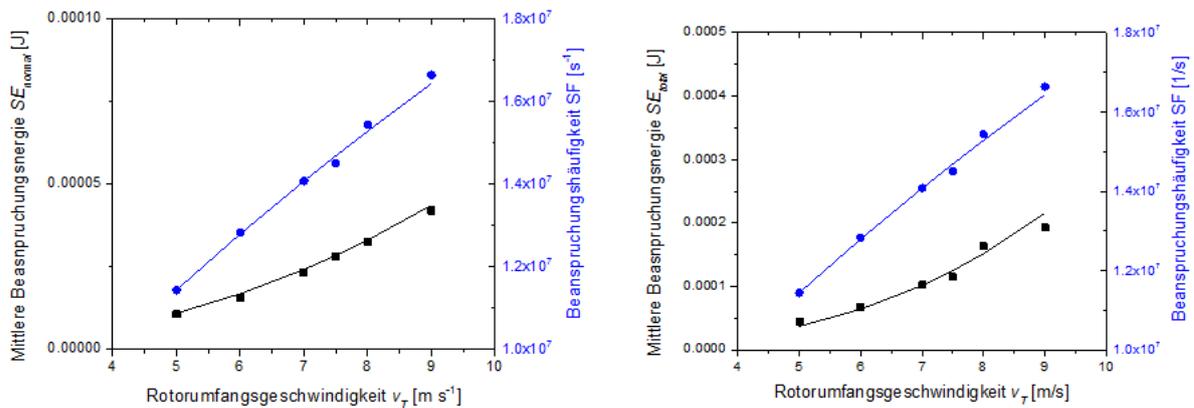


Abb. 2.8: Normaler Anteil (links) und Gesamtbetrag (rechts) der mittleren Beanspruchungsenergie und Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Rotorumfangsgeschwindigkeit (Simoloyer® CM01)

In Abb. 2.8 sind links die mittlere Beanspruchungsenergie in normaler Richtung und die Beanspruchungshäufigkeit bei steigender Rotordrehzahl aufgetragen. Die Beanspruchungsenergie steigt aufgrund der erhöhten Geschwindigkeit an. Dies führt auch zu deutlich mehr Stößen und damit und zu einer höheren Beanspruchungshäufigkeit. Die Steigerung erfolgt dabei proportional zum Anstieg der Rotorgeschwindigkeit, so dass es möglich ist, die Beanspruchungsenergie und Häufigkeit als Funktion der Rotorumfangsgeschwindigkeit v_T anzugeben:

$$\overline{SE}_{normal} = 2,5 \cdot 10^{-7} \cdot v_T^{2,35} \quad \text{Gl. 2.47}$$

Da die Masse der Mahlkörper sich nicht ändert, lässt sich die Relativgeschwindigkeit im Stoß angeben als:

$$\overline{SE} \propto m_{MB} \cdot v_{rel,n}^2 \propto const. \cdot v_T^{2,35} \quad \text{Gl. 2.48}$$

$$v_{rel,normal} \propto const. \cdot v_T^{1,17} \quad \text{Gl. 2.49}$$

Da für die Umsetzung und auch für den Gesamtenergieeintrag auch die tangentialen Anteile entscheidend sind, ist in Abb. 2.8 außerdem rechts die gesamte mittlere Beanspruchungsenergie dargestellt. Es zeigt sich, dass der Anstieg im Vergleich zum normalen Anteil anders verläuft und oberhalb einer Geschwindigkeit von 7,5 m/s ein deutlich stärkerer Anstieg erfolgt.

$$\overline{SE}_{total} = 3 \cdot 10^{-7} \cdot v_T^3 \quad \text{Gl. 2.50}$$

Es wird jedoch deutlich, dass besonders im Bereich zwischen 7 m/s und 8 m/s die Fitfunktion den Verlauf der Beanspruchungsenergie nur unzureichend darstellt. Es kommt zu einem deutlich stärkeren Anstieg als durch den Fit vorhergesagt und damit zu einer deutlichen Abweichung. Eine Erklärung für die Entwicklung ist eine Änderung im Bewegungsmusters der Kugeln, etwa durch eine andere Anordnung. Bei höheren Geschwindigkeiten ist eventuell mit einem deutlich stärkeren Auszentrifugieren zu rechnen.

Die Beanspruchungshäufigkeit steigt weniger stark mit der Geschwindigkeit an als die Beanspruchungsenergie. Dies ist darauf zurückzuführen, dass allen Mahlkörpern als Gesamtschüttung eine höhere Geschwindigkeit aufgeprägt wird. Daraus lässt sich ableiten, dass sich das Bewegungsmuster nur gering verändert und keine stärkere Durchmischung stattfindet.

$$SF = 4,3 \cdot 10^6 \cdot v_T^{0,62}$$

Gl. 2.51

Der Anstieg von Beanspruchungshäufigkeit und -energie mit steigender Rotordrehzahl erhöht sowohl den normalen als auch den gesamten Leistungseintrag, wie in Abb. 2.9 dargestellt. Aufgetragen ist außerdem das Verhältnis von normalem zum Gesamtleistungseintrag.

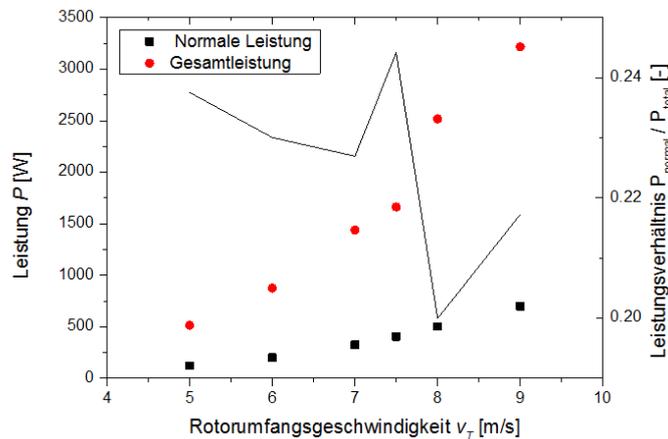


Abb. 2.9: Leistungseintrag und Verhältnis von Leistung der normalen Stöße zur Gesamtleistung in Abhängigkeit der Rotorumfangsgeschwindigkeit (Simoloyer® CM01)

Der Anteil an normaler Leistung ist im Bereich unterhalb von 7 m/s relativ konstant und schwankt bei steigender Drehzahl. Dies zeigt eine Änderung im Bewegungsmuster, die sich über andere Methoden nur schwer nachweisen lässt. Vergleicht man die Werte mit denen der Planetenmühle, so fällt auf, dass der Anteil der Leistung aus normalen Stößen bei der Planetenmühle für die betrachteten Versuche im Bereich von 0,3 bis 0,5 liegt. Damit liegen auch hinsichtlich der Art der Beanspruchung in den unterschiedlichen Mühlen verschiedene Bedingungen vor. In erster Näherung lässt sich trotz des abweichenden Fitdaten für die Leistung feststellen, dass:

$$P_{normal} = \overline{SE}_{normal} \cdot SF \propto v_T^{2,97}$$

Gl. 2.52

$$P_{total} = \overline{SE}_{total} \cdot SF \propto v_T^{3,62}$$

Gl. 2.53

Diese Fitfunktion ist gültig für die gegebenen Reibungs- und Dämpfungsbedingungen und muss bei Änderung der Mahlkörper und des Produktmaterials neu aufgestellt werden. Bei Ausweitung der Untersuchungen auf weitere Stoffsysteme können über diese Methodik allgemeingültige Abhängigkeiten ermittelt werden.

Da es bei einer Rotorumfangsgeschwindigkeit oberhalb 7 m/s zu einer Änderung des Verhältnis aus normaler und Gesamtleistung kommt, sind in Abb. 2.10 die Bewegung der Mahlkörper und in Abb. 2.11 die Trajektorien eines einzelnen Mahlkörpers dargestellt. Die beiden unterschiedlichen Zustände bei niedriger und hoher Drehzahl zeigen vor allem Unterschiede in der

Mahlkörpergeschwindigkeit. In der Verteilung der Kugeln oder Trajektorien der Mahlkörper ist optisch kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

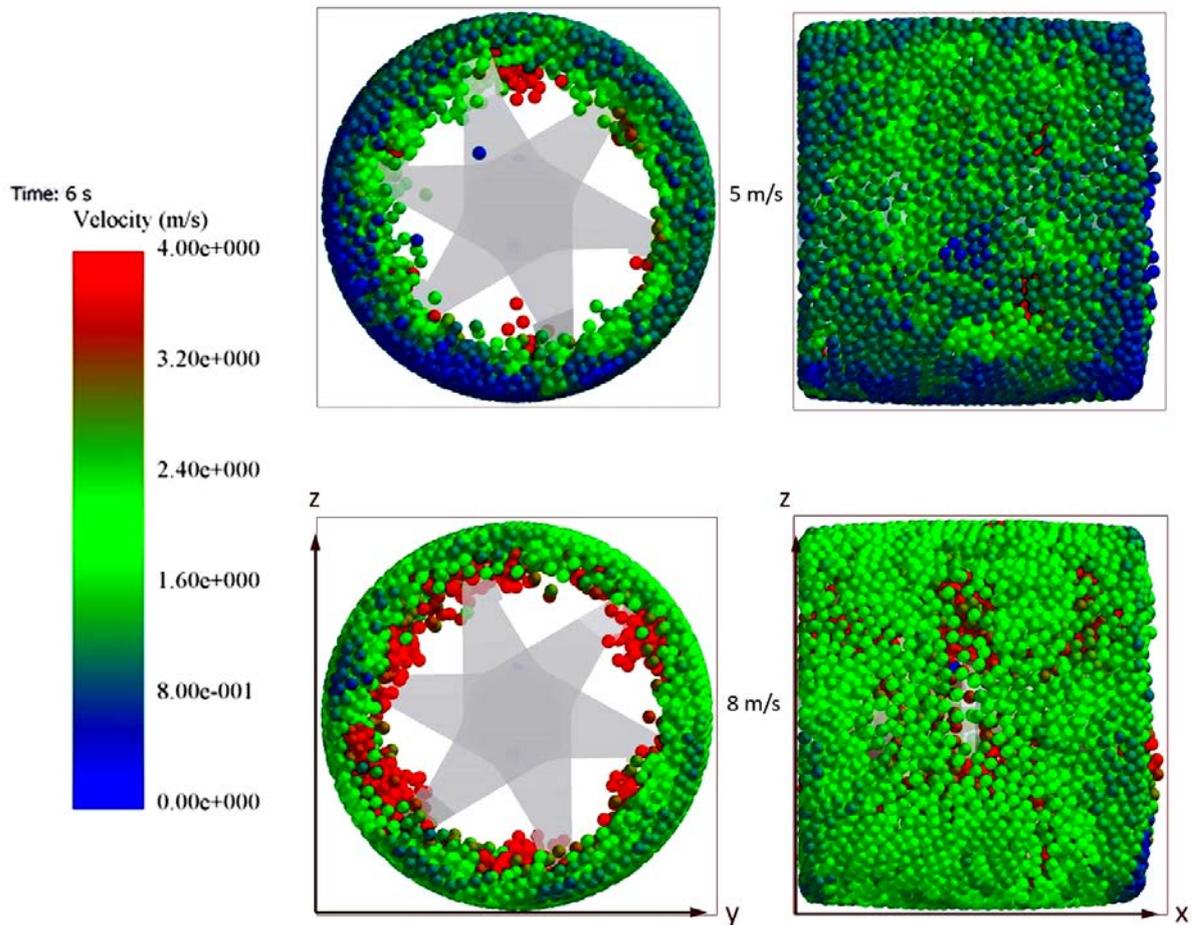


Abb. 2.10: Mahlkörpergeschwindigkeiten im Simoloyer® CM01 bei Drehzahlen 5 m/s (oben) und 8 m/s (unten)

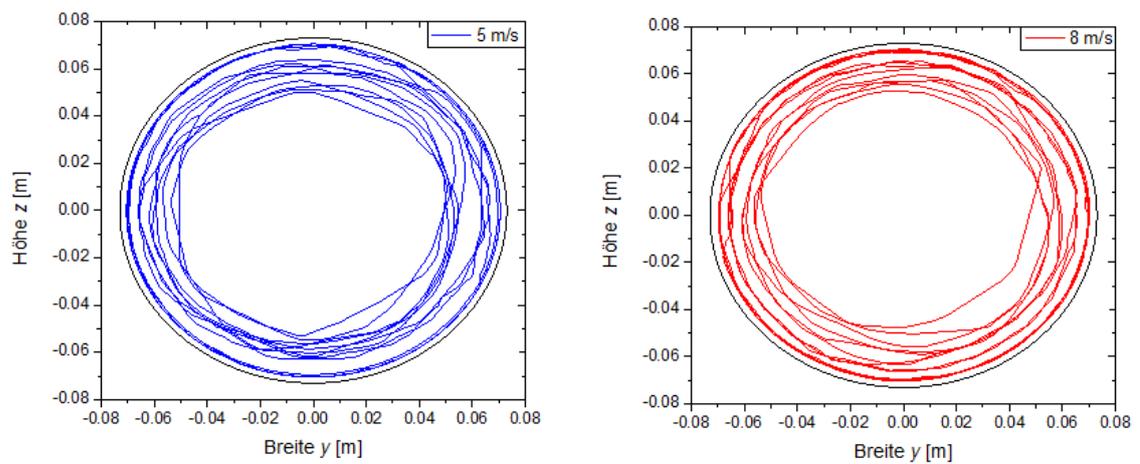


Abb. 2.11: Partikelbewegung im Simoloyer® CM01 in der y-z-Ebene; 50 Rotorumdrehungen

2.3.1.3 Vergleich von Planetenkugelmühle und Simoloyer®

Entscheidend für hohe Beanspruchungsenergien sind hohe Mahlkörpergeschwindigkeiten, sowie ein Bewegungsmuster, das möglichst hohe Relativgeschwindigkeiten der Stoßpartner liefert, etwa durch eine breite Verteilung der Mahlkörpergeschwindigkeiten. Die kinetische Energie der Mahlkörper wird nur dann genutzt, wenn sie als Stoßenergie abgegeben wird und daher spielt die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner neben der Mahlkörpergeschwindigkeit eine entscheidende Rolle (vgl. Gl. 2.18 ff).

In Abb. 2.12 ist die normierte Häufigkeitsverteilung der Mahlkörpergeschwindigkeiten für zwei Rotorgeschwindigkeiten ($5 \text{ m/s} = 823 \text{ min}^{-1}$ und $8 \text{ m/s} = 1317 \text{ min}^{-1}$) im Simoloyer® sowie für eine Drehzahl von 650 min^{-1} in der Planetenkugelmühle dargestellt. In der Planetenkugelmühle bewegen sich die Mahlkörper mit einer höheren Geschwindigkeit, doch es wird deutlich, dass die Verteilung der Geschwindigkeiten schmäler ist als im Simoloyer®. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Planetenkugelmühle durch die Bewegung des Mahlbechers die gesamte Kugelschüttung mitbewegt wird, während durch den Rotor des Simoloyer® immer nur ein Teil der Mahlkörper zur gleichen Zeit beschleunigt werden kann. Der Vergleich der beiden Geschwindigkeiten von 5 und 8 m/s zeigt, dass die Verteilung der höheren Drehzahl bei höheren Geschwindigkeiten liegt und zudem eine bimodale Verteilung aufweist.

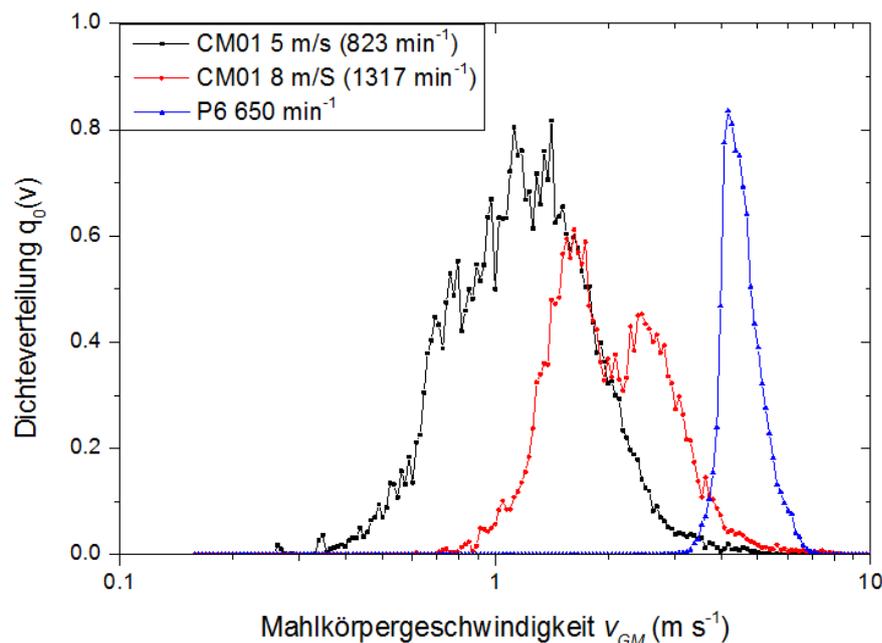


Abb. 2.12: Normierte Häufigkeitsverteilung der Mahlkörpergeschwindigkeit von 5 mm Zirkonoxid-Mahlkörpern im Simoloyer® CM01 (823 und 1317 min^{-1} , $\Phi_{MB} = 0,18$) und in der PKM Pulverisette P6 (650 min^{-1} , $\Phi_{MB} = 0,22$)

Die höchsten normalen Beanspruchungsenergien (Abb. 2.13) werden im Simoloyer® bei 8 m/s erreicht, obwohl in der Planetenkugelmühle höhere Mahlkörpergeschwindigkeiten vorliegen. In der Planetenkugelmühle ist zudem die Verteilung der normalen Beanspruchungsenergien schmäler. Dies hätte auf einen Zerkleinerungsprozess den Effekt, dass engere Partikelgrößenverteilungen als im Simoloyer® erreicht werden können. Aufgrund der Berechnung der tangentialen Beanspruchungsenergien aus der Gesamtleistung kann jedoch keine Verteilung der Gesamtbeanspruchungsenergien angegeben werden.

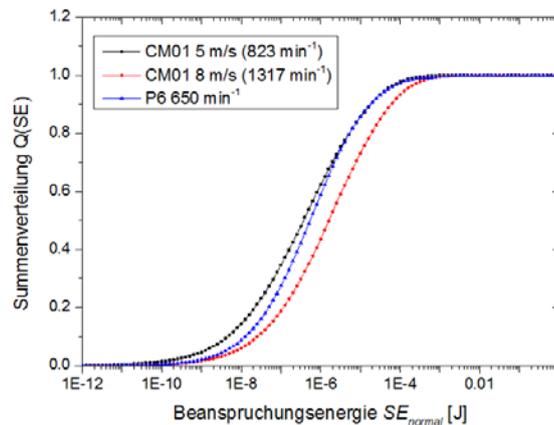


Abb. 2.13: Verteilung der normalen Beanspruchungsenergien von 5 mm Zirkonoxid-Mahlkörpern im Simoloyer® CM01 (5 und 8 m/s, $\varphi = 0,18$) und in der PKM Pulverisette P6 (650 min⁻¹, $\varphi = 0,22$)

2.3.2 Experimentelle Ergebnisse

2.3.2.1 Experimentelle Ergebnisse Planetenkugelmühle P6

Betrachtet werden zunächst die Versuche in der Planetenmühle Pulverisette 6 mit 250 ml Mahlbechern. Wie bereits in Teil 1 – „Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab“ (ITUC, FRITSCH) beschrieben ist die Synthesedauer sowohl abhängig vom Mahlkörperfüllgrad als auch von der Mahlkörpergröße (Abb. 2.14). Für alle Mahlkörpergrößen befindet sich das zeitliche Minimum bei einem Füllgrad von $\Phi_{MB} = 0,25 - 0,3$. Im Bereich dieses zeitlichen Minimums lassen sich nur geringe Unterschiede hinsichtlich der Synthesedauer feststellen, aber im Bereich der nicht-optimalen Füllgrade sind kleinere Mahlkörper zeitlich günstiger. Ein geringerer Mahlkörperdurchmesser führt aufgrund der steigenden Anzahl an Mahlkörpern bei gleichem Füllgrad zu einer höheren Beanspruchungshäufigkeit (vergleiche Abb. 2.5). Beim Wechsel des Mahlkörpermaterials und der damit verbundenen Änderung der Beanspruchungsenergie ändert sich ebenfalls die Synthesedauer: Die Stahlmahlkörper mit höherer Dichte führen zu einer Reduzierung der Synthesedauer während die Aluminiumoxidmahlkörper aufgrund ihrer geringeren Dichte die Synthesedauer erhöhen. Die vorliegenden Ergebnisse lassen annehmen, dass die Beanspruchungsenergie oder die eingetragene Leistung einen Einfluss auf die Synthesedauer hat. Eine höhere Leistung führt dann zu einer geringeren Synthesedauer, wenn die Kinetik der Reaktion und damit die spezifische Energie sich nicht maßgeblich ändern.

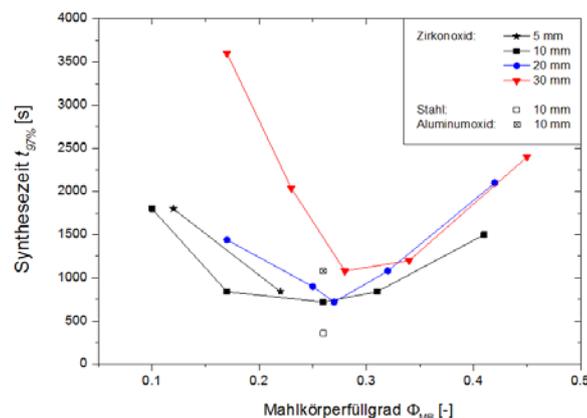


Abb. 2.14: Synthesedauer $t_{97\%}$ in Abhängigkeit des Mahlkörperfüllgrades für unterschiedliche Mahlkörper

2.3.2.2 Experimentelle Ergebnisse Simoloyer® CM01

Der Simoloyer® wird im Bereich des mechanischen Legierens eingesetzt. Erfolgt kein Produktwechsel, dann wird zwischen den einzelnen Chargen keine vollständige Reinigung unter Einsatz von Lösungsmitteln durchgeführt, sondern das Produkt wird ausgemahlen. Das bedeutet, dass der Mahlraum gedreht und das Produkt im Betrieb unter Einfluss der Schwerkraft abgeführt wird. Jedoch zeigten die Versuche, dass jeweils der erste Versuch bei vollständig gereinigter Mühle eine deutlich erhöhte Reaktionszeit > 10 min aufweist, während alle nachfolgenden Versuche in Zeitbereichen unter 10 min (ca. 4 min) bis zum vollständigen Umsatz lagen. Das bedeutet, dass die Menge an in der Mühle verbliebenem Produktausreicht, um die Reaktion erheblich zu beschleunigen und das Produkt als Reaktionskeim bzw. als Katalysator dient. Daher ist es für eine Vergleichbarkeit und eine gezielte Untersuchung der Prozessparameter notwendig die Mühle unter Einsatz von Lösungsmitteln vollständig zu reinigen. Hinsichtlich der Batch-Prozessierung ist dieses Vorgehen mit einem deutlich erhöhten Lösungsmiteinsatz verbunden, der eigentlich den Anforderungen an den Prozess widerspricht. Allerdings lässt sich die katalytische Wirkung der Produktpartikel für ein Upscale auf den kontinuierlichen Betrieb nutzen, um die Syntheszeit auf die Verweilzeit anzupassen, wobei mit einer signifikanten Reduzierung der Prozesszeit zu rechnen ist (vgl. auch *Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“*, Kap. 3.1). Eine vollständige Reinigung der Mahleinheit ist nur für Versuchszwecke im Rahmen des Labormaßstabs notwendig und sinnvoll. In einem späteren hochskalierten industriellen Prozess würde immer ein Hold-Up in der Mühle belassen und eine Reinigung nur bei einem Produktwechsel vorgenommen werden, was den eventuellen Lösungsmiteinsatz deutlich verringert und eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bedeutet (s. auch Kap. 3.2.1).

Tab. 2.4: Versuche zur Bestimmung des Einflusses von Produktzugabe

Drehzahl v_{rot} [min ⁻¹]	Umfangsgeschwindigkeit v_T [m/s]	Produktzugabe [%]	Thermostat [°C]	Ausbeute [%] = $f(t = 12 \text{ min})$	AM [g] (Ausmahlung)
659	4	+ 5	10	17	105
659	4	+ 10	10	45	107
659	4	+ 20	10	71	110
Temperatur nie über 28°C					

In Tab. 2.4 sind die Betriebsparameter sowie der Umsatz für Versuche im Simoloyer® bei unterschiedlichen Mengen an Produktzugabe angegeben. Es wurden milde Bedingungen bei einer niedrigen Umfangsgeschwindigkeit von 4 m s⁻¹ und einer Kühlung von 10 °C gewählt. Während des Prozesses lagen die Temperaturen immer unter 30 °C, d.h. der Einfluss der Temperatur kann hier als gering eingeschätzt werden. Es zeigt sich, dass die Reaktion mit steigender Produktzugabe beschleunigt wird, die hier gewählten Bedingungen jedoch nicht ausreichen, damit das Produkt innerhalb einer Synthesedauer von 10 min umgesetzt wird. Für ein Upscale auf einen kontinuierlichen Prozess sollten entsprechende Reaktionszeiten erreicht werden, um bei gegebener Verweilzeit einen Vollumsatz zu erreichen.

2.3.3 Korrelation von Simulation und Experiment

2.3.3.1 Leistungseintrag in Planetenkugelmühle

Die Planetenmühle Pulverisette 6 wurde im Rahmen des Projektes mit einem Drehmomentsensor (Lorenz Messtechnik) ausgestattet. Der Drehmomentsensor wurde entsprechend der

Maße der Welle und Riemenscheibe ausgewählt. Dabei wurde unter den am Markt verfügbaren Sensoren der kleinstmögliche mit einem Nenndrehmoment von 20 Nm ausgewählt. Die Messergebnisse zeigen, dass die Drehmomentaufnahme am unteren Bereich des Sensors erfolgt und möglicherweise zu einer fehlerhaften Messung führt. Außerdem kann durch den speziellen Aufbau der Mühle keine exakte Messung der Leerlaufleistung erfolgen. Die Pulverisette 6 ist mit einem einzigen Mahlbecher und zusätzlich mit einem Gegengewicht ausgestattet. Dieses Gegengewicht wird entsprechend der Beladung des Mahlkörpers verschoben, um die wirkende Zentrifugalkraft auszugleichen und die Mühle für den reibungslosen Betrieb auszuwuchten. Dadurch verändert sich der Hebelarm der wirkenden Kraft im Vergleich zwischen Leerlaufmessung und dem tatsächlichen Betrieb. Für das Drehmoment tritt somit ein Fehler auf, der sich analytisch nicht exakt bestimmen lässt.

Die experimentell ermittelte, sowie die simulierte Gesamtleistung sind in Abb. 2.15 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der gemessene Verlauf durch die Simulationen in guter Näherung dargestellt werden kann und die Unterschiede zwischen den Mahlkörpergrößen und Mahlkörperdichten abgebildet werden. Das lokale Maximum bei mittleren Füllgraden wird hingegen nicht gut abgebildet. Es ist jedoch anzunehmen, dass bei den experimentell gemessenen Daten ein flacherer Verlauf möglich ist, wenn die Leerlaufleistung exakt berechnet wird.

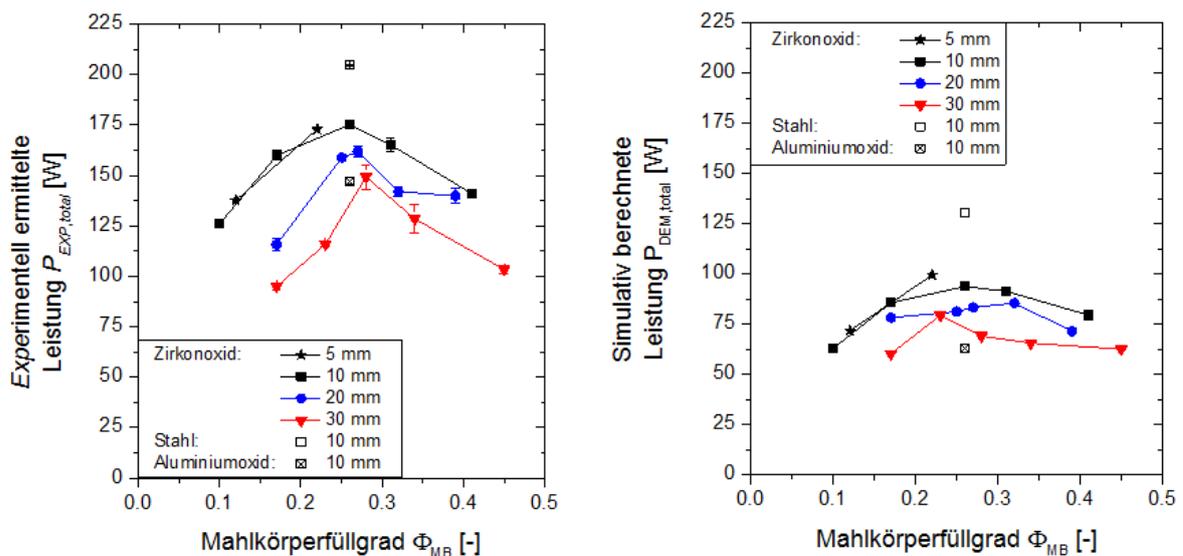


Abb. 2.15: Simulativ berechnete (links) und experimentell ermittelte (rechts) Gesamtleistung in Abhängigkeit (PBM P6)

Für eine Bewertung der Simulation sind in Abb. 2.16 daher die simulativ und die experimentell ermittelte Leistung gegeneinander aufgetragen ohne die Leerlaufleistung mit einzubeziehen. Den Daten wurde eine lineare Regression (Gl. 2.55) zugrunde gelegt, so dass der y-Abschnitt die Leerlaufleistung wiedergibt. Diese Leerlaufleistung unterscheidet sich mit $23,8\text{ W}$ vom gemessenen Wert von 74 W , wobei diese Leerlaufleistung, wie bereits erläutert, nicht als korrekt angenommen werden kann. Außerdem liegen einige Datenpaare, speziell bei großen Mahlkörperdurchmessern, deutlich unterhalb der linearen Regression und reduzieren dadurch die theoretisch berechnete Leerlaufleistung. Dies kann bedeuten, dass für große Mahlkörper die Simulation das Verhalten nicht abbilden kann, oder, dass bei diesen Fällen, etwa für sehr kleine Füllgrade, keine lineare Abhängigkeit zwischen Simulation und Experiment besteht.

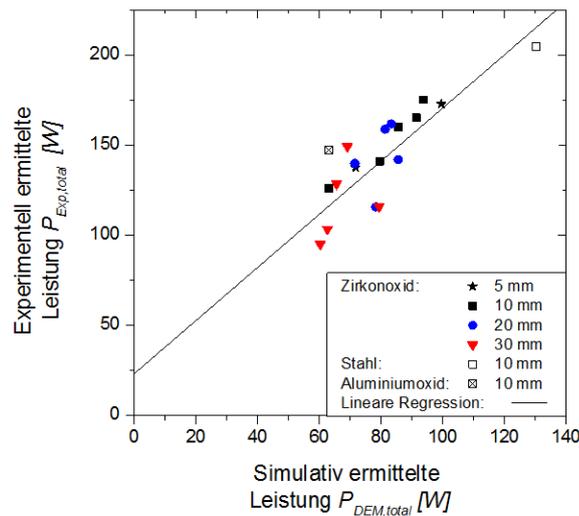


Abb. 2.16: Vergleich von simulativ und experimentell ermittelter Leistung (Pulverisette 6)

$$P_{EXP,total} = 23,8 + 1,5 \cdot P_{DEM,total}$$

Gl. 2.54

$$\min \sum_{i=1}^n r_i^2 = 0,29$$

$$\bar{A} = 9\%$$

Es bleibt also zusammenfassend festzuhalten, dass die Simulation nicht genau das reale Verhalten und damit den exakten Leistungseintrag abbilden kann. Es scheint hin zu optimalen Füllgraden und kleineren Kugeln, sowie höheren Leistungseinträgen aber eine gute Korrelation zu geben, wie ebenfalls in 2.3.3.3 gezeigt wird.

Die Abweichung der Simulationsdaten vom realen Zustand ließe sich weiter minimieren durch eine detaillierte Anpassung der Rangbedingungen. Die Reibungs- und Dämpfungsbedingungen wurden lediglich für einen Zustand, d.h. für eine Belegung der Mahlkörper ermittelt. Es ist jedoch sicher, dass sich die Belegung und der Anteil des frei fließenden Materials über die Syntheszeit ändern und somit auch die Eingabeparameter der Simulation angepasst werden müssten, um eine noch genauere Beschreibung des Prozesses zu ermöglichen. Jedoch hätte diese sehr zeitaufwändige Anpassung nur zur Folge, dass die Abweichung der individuellen Versuche von der gefundenen Fitfunktion weniger ausgeprägt wäre. Auf den Fitverlauf und die zentrale Hypothese dieser Arbeit sind nur sehr geringfügige Einflüsse zu erwarten.

Die beiden genutzten Methoden zur Leistungsbestimmung sind wie beschrieben fehlerbehaftet und oftmals nicht ohne größeren Aufwand zugänglich. Die Ausstattung mit einem Drehmomentsensor ist teuer und nicht für alle Mühlen geeignet, während die Simulation bei fehlender Kenntnis der Reibungsbedingungen eine aufwendige Kalibrierung erfordert. In Mühlen wird der größte Teil der Leistung in Wärme umgesetzt, die bei der vorliegenden Reaktion einen großen Einfluss besitzt. Daher wurde die Temperatur zunächst mit Hilfe eines Temperatursensors nach bestimmten Zeitpunkten innerhalb der Kugelschüttung vermessen. Es wurde die maximal messbare Temperatur zu diesem Zeitpunkt aufgenommen. Eine Verteilung der Temperatur wurde zu diesem Zeitpunkt nicht berücksichtigt. Über die Hälfte der Synthesedauer $\frac{t_{97\%}}{2}$ wurde der Temperaturanstieg gemittelt. Es zeigt sich in Abb. 2.16 und Abb. 2.17, dass die

Kurven einen ähnlichen Verlauf zur Leistungsmessung zeigen. Es bleibt daher festzuhalten, dass eine höhere Leistung zu einem schnelleren Temperaturanstieg im Becher führt und daher die Kinetik der Reaktion beschleunigt werden kann. Außerdem kann für eine einfache Abschätzung des Leistungseintrags der mittlere Temperaturanstieg zugrunde gelegt werden, der auch mit einfacher Ausstattung und ohne Simulationskenntnisse eine Korrelation zulässt.

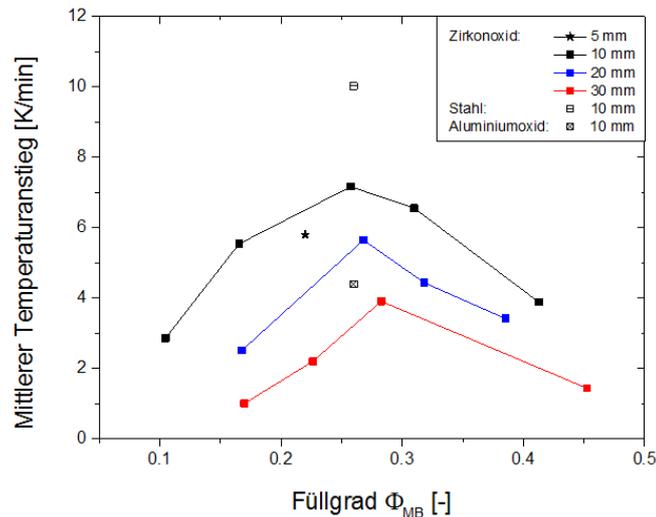


Abb. 2.17: Mittlerer Temperaturanstieg der gemessenen maximalen Temperatur in der Mahlkörperschüttung; $t = [0; \frac{t_{97\%}}{2}]$

2.3.3.2 Spezifischer Energieeintrag

Die spezifische Energie berechnet sich aus dem Produkt der spezifischen Leistung und der Synthesedauer bis zum Vollumsatz. In Abb. 2.18 ist die spezifische Energie in Abhängigkeit der Mahlkörperkonzentration für unterschiedliche Mahlkörpergrößen und Materialien dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die zeitlich optimalen Mahlkörperfüllgrad, also für $\Phi_{MB} = 0,25 - 0,3$, die spezifische Energie am geringsten ist und für Zirkonoxidmahlkörper Werte um 75 kJ/kg annimmt. Der Wechsel der Mahlkörperdichte sorgt für eine deutliche Verringerung der spezifischen Energie bei Verwendung der Stahlmahlkörper. Die Verwendung von Aluminiumoxid sorgt trotz der geringeren Dichte ebenfalls für eine Erniedrigung der spezifischen Energie, obwohl eher ein höherer Energiebedarf zu erwarten gewesen wäre. Dies ist möglicherweise auf eine fehlerhafte Simulation zurückzuführen oder aber auf die Zeitintervalle zwischen den Probenahmen, die eine exaktere Bestimmung der Synthesedauer und damit des Energiebedarfs nicht zulassen. Für abweichende Mahlkörperkonzentrationen steigt die spezifische Energie an, so dass die Prozessführung bzw. der Leistungseintrag oder die Bedingung der Beanspruchung einen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. Es muss näher betrachtet werden, ob die Intensität einer einzelnen Beanspruchung einen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat, also ob die lokale Energiedissipation für den Prozess entscheidend ist. Die niedrigsten spezifischen Energien korrelieren mit den höchsten Leistungseinträgen und damit schnellen Temperaturanstiegen. Dieser Anstieg erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit und sorgt somit für eine effizientere Energieausnutzung (vgl. 2.3.3.1).

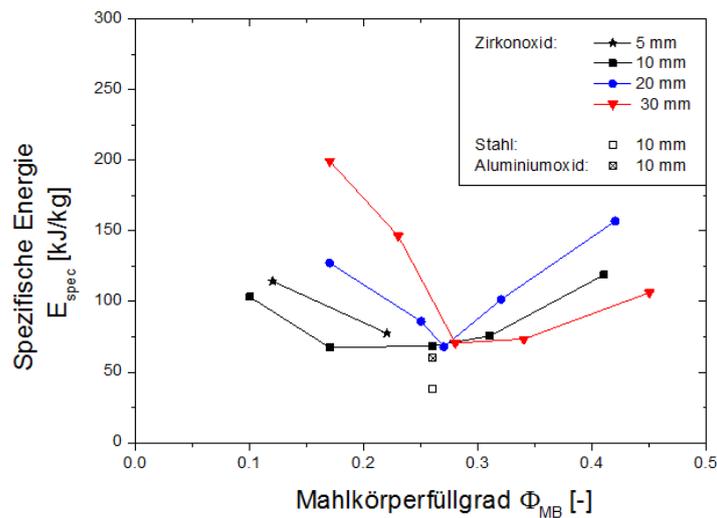


Abb. 2.18: Spezifischer (Gesamt-)Energieeintrag

2.3.3.3 Erstellung einer Masterkurve

Um den Einfluss der lokalen Energieübertragung durch die Mahlkörper zu untersuchen, ist in Abb. 2.19 die die Gesamtzahl der während der Reaktion benötigten Materialbeanspruchungen in Abhängigkeit der Intensität der normalen Beanspruchung aufgetragen, da die normale Beanspruchung klassischerweise bei Zerkleinerungsprozessen als der bruchrelevante Anteil betrachtet wird. Es ist zu sehen, dass mit steigender Intensität die Anzahl der insgesamt benötigten Materialbeanspruchungen bis zum Vollumsatz sinkt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Teil der während eines einzelnen Stoßes zugeführten Energie tatsächlich für die Umsetzung genutzt wird. Die Regression der Daten über eine Potenzfunktion ergibt folgende Abhängigkeit:

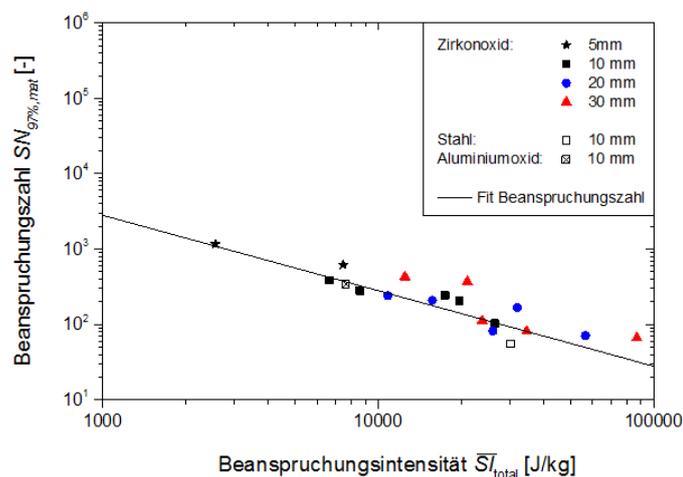


Abb. 2.19: Materialbezogene Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität (normaler Stoß)

$$SN_{97\%,mat} = 6,69 \cdot 10^5 \cdot \bar{S}_I^{normal}{}^{-0.89} \quad \text{Gl. 2.55}$$

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 = 2,41$$

$$\bar{A} = 25 \%$$

Unter der Annahme eines vollständigen Transfers der mechanischen Energie bei unveränderter Reaktionskinetik wäre von einem Exponenten von -1 auszugehen, so dass sich die Beanspruchungszahl in gleichem Maße verringert wie die Beanspruchungsintensität steigt und die spezifische Energie konstant bliebe. Es konnte jedoch bereits gezeigt werden, dass die spezifische Energie nicht konstant ist. Es lässt sich eine Funktion für die spezifische Energie mithilfe der Beanspruchungszahl berechnen, da gilt:

$$E_{spec} = SN \cdot \bar{SI} = \frac{SF \cdot \overline{SE} \cdot t_{97\%}}{m_{mat}} \quad \text{Gl. 2.56}$$

$$E_{spec,normal} = 470000 \cdot \bar{SI}^{-0.89} \cdot \bar{SI} = 470000 \cdot \bar{SI}^{0.11} \quad \text{Gl. 2.57}$$

Um die Synthesedauer vorherzusagen, werden in Gl. 2.56 die Definitionen für \bar{SI} sowie für $SN_{97\%,mat}$ eingesetzt und nach der Zeit umgeformt:

$$\bar{SI} = \frac{\overline{SE}}{m_A} \quad \text{Gl. 2.58}$$

$$SN_{97\%,mat} = \frac{SF \cdot m_A}{m_{mat}} \cdot t_{97\%} \quad \text{Gl. 2.59}$$

$$t_{97\%} \sim \frac{SN_{97\%,mat}}{SF \cdot m_A} \sim \frac{\overline{SE}_{normal}^{-0.89}}{SF \cdot m_A^{0.11}} \quad \text{Gl. 2.60}$$

Die Synthesedauer wird von der normalen Beanspruchungsenergie zum Exponenten $-0,89$ beeinflusst, während die Beanspruchungshäufigkeit linear eingeht und somit die Mahlkörpergröße nur hinsichtlich der Mahlkörpermasse eine Rolle spielt. Außerdem besitzt die aktive Masse einen Einfluss, so dass die Synthesedauer nicht durch Simulationen allein abgeschätzt werden kann, da die aktive Masse nur über experimentelle Messungen zugänglich ist und bisher keine Funktion zur Abschätzung dieser aktiven Masse vorliegt.

Diese Betrachtungen beziehen sich auf den normalen Energieanteil des Stoßes, der bisher für die Modellierung von Zerkleinerungsprozessen betrachtet wird. Allerdings ist es in Hinblick auf eine chemische Synthese möglich, dass der Gesamtenergiebetrag des Stoßes für die Reaktion verantwortlich ist.

In Abb. 2.20 ist daher die materialbezogene Beanspruchungszahl in Abhängigkeit der gesamten Beanspruchungsintensität aufgetragen. Der Kurvenverlauf ist ähnlich, jedoch wird bei der Regression der Daten deutlich, dass die Beanspruchungszahl nahezu direkt proportional zur reziproken Intensität ist. Es wird ein Exponent von -1 erreicht, was der Annahme einer konstanten spezifischen Energie entspricht und dazu führt, dass die Synthesedauer in erster Näherung proportional zur Leistung ist. Trotzdem ist zu sehen, dass einige Datenpunkte und somit bestimmten Versuchsbedingungen deutlich von der Regressionskurve abweichen.

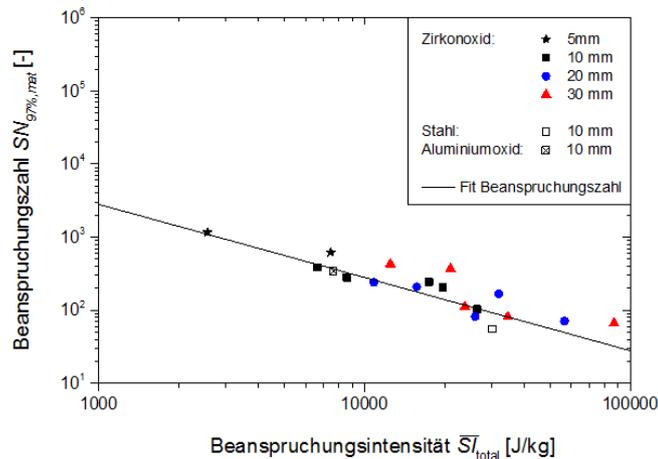


Abb. 2.20: Masterkurve - Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl von der Beanspruchungsintensität

$$SN_{Fit} = 2,83 \cdot 10^6 \cdot \bar{S}I_{total}^{-1,00} \quad \text{Gl. 2.61}$$

$$\min \sum_{i=1}^n r_i^2 = 2,21$$

$$\bar{A} = 26 \%$$

$$t_{97\%} \sim \frac{SN_{97\%,mat}}{SF \cdot m_A} \sim \frac{\bar{S}E_{normal}^{-1,00}}{SF \cdot m_A^0} \quad \text{Gl. 2.62}$$

Es zeigt sich, dass bei Berücksichtigung des gesamten Energieeintrages die Synthesedauer direkt proportional zur reziproken Leistung $P^{-1} = (\bar{S}E_{total} \cdot SF)^{-1}$ ist. Die aktive Masse besitzt in diesem Fall keinen Einfluss und muss damit zur Aufstellung der Masterkurve nicht gemessen werden, sondern kann abgeschätzt werden.

Die Daten zeigen einen starken Trend in Richtung einer leistungsabhängig ablaufenden Reaktion. Dieser Trend gilt jedoch für die Gesamtheit der Daten, während es im Einzelfall zu einer beträchtlichen Abweichung kommen kann und für bestimmte Parametereinstellungen damit keine genaue Vorhersage über die Prozessdauer möglich ist. Es ist daher zu prüfen, ob es einen Zusammenhang zwischen Abweichungen und bestimmten Parametereinstellungen besteht; wie groß die quantifizierte Dauer ist und ob diese im Bereich der experimentellen Ungenauigkeit liegt. Dafür wird zunächst die Abweichung $A(SN)$ zwischen simulierter (SN) und vorhergesagter Beanspruchungszahl SN_{Fit} berechnet:

$$A(SN) = \frac{(SN - SN_{Fit})}{SN} \quad \text{Gl. 2.63}$$

Da die Beanspruchungszahl direkt proportional zur Synthesedauer ist, lässt sich durch Multiplikation der Abweichung mit der experimentell bestimmten Synthesedauer auch die zeitliche Abweichung bestimmen:

$$A(t_{97\%}) = A(SN) \cdot t_{97\%} \quad \text{Gl. 2.64}$$

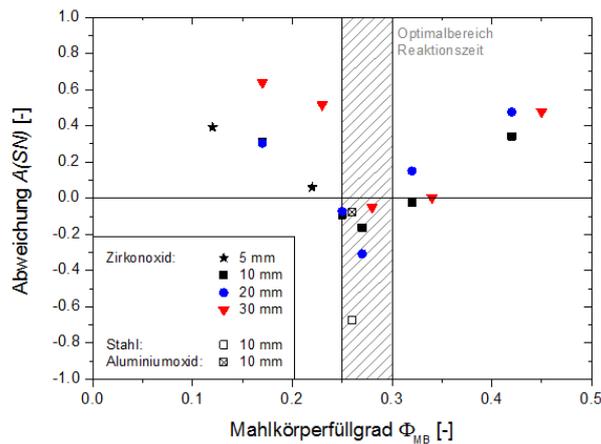


Abb. 2.21: Abweichung zwischen berechneter und durch das Modell vorhergesagter Beanspruchungszahl SN

Es wird deutlich, dass in den Bereichen der geringsten spezifischen Energie, also am optimalen Punkt mit kürzester Reaktionszeit die Abweichung vom vorhergesagten Reaktionsverlauf am geringsten ist oder sogar eine negative Abweichung vorliegt. Bei der Verwendung der Stahlmahlkörper zeigt sich eine sehr große relative Abweichung, d.h. der Prozess ist deutlich schneller als berechnet. Diese Abweichung kann durch die extrem hohen Leistungseinträge hervorgerufen werden, die deutlich über denen der Zirkonoxid-Mahlkörper liegen, so dass eine schnellere Kinetik vorliegt, die durch das Modell nicht erfasst wird. Bezüglich der Vorhersage der Synthesedauer mithilfe der simulativ gewonnenen Daten wird die zeitliche Abweichung in Abb. 2.22 dargestellt. Für viele Einstellungen liegt die zeitliche Abweichung im unteren Minutenbereich. Der Fehler der Daten kann geringfügig auch durch die Probennahme und das damit verbundene Abkühlen des Bechers verbunden sein. Außerdem handelt es sich um eine nicht temperierte Mühle in einem nicht klimatisierten Technikum, so dass allein durch die Umgebungsbedingungen Temperaturschwankungen der Umgebung zwischen 15 - 30 °C möglich sind.

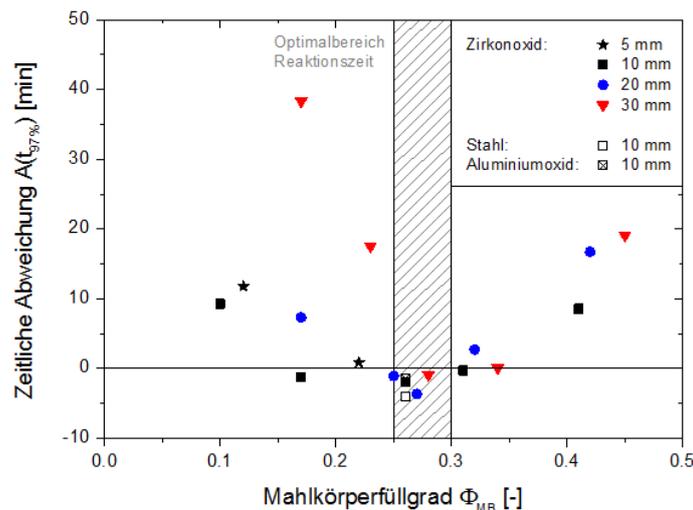


Abb. 2.22: Zeitliche Abweichung zwischen Modellvorhersage und Experiment

Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen ist, dass die vorhergesagte Abhängigkeit von der effektivsten Kinetik dominiert wird. Diese wird wahrscheinlich oberhalb eines bestimmten

Temperaturniveaus erreicht und führt zu niedrigen kinetischen Energien. Bei geringerem Temperaturniveau, dass sich durch die geringere Leistung einstellt, wird die schnelle Kinetik nicht oder nur spät erreicht und die Abweichung von der Regression wird größer.

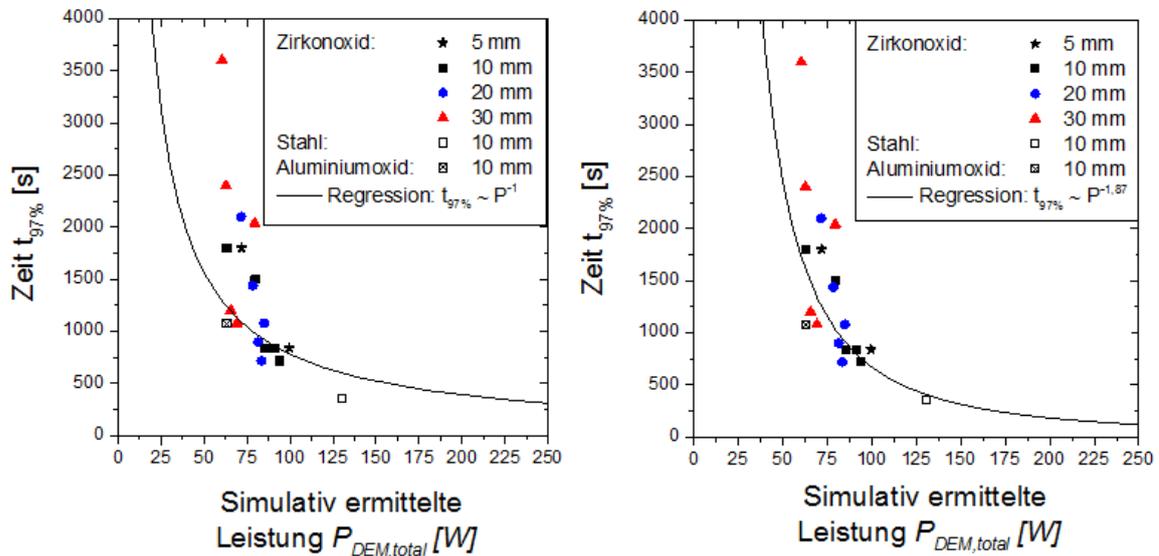


Abb. 2.23: Zusammenhang von Synthesedauer und simulativ ermittelter Gesamtleistung mit Regression $t_{97\%} \sim P^{-1}$ (links) und $t_{97\%} \sim P^{-1.87}$ (rechts)

In Abb. 2.23 ist daher die Synthesedauer in Abhängigkeit des simulativ ermittelten Leistungseintrags inklusive der ermittelten Regressionskurve für $t_{97\%} \sim P^{-1}$ aufgetragen. Es zeigt sich, dass gerade bei niedrigen Leistungseinträgen die Synthese deutlich länger dauert als vorhergesagt. Wie bereits diskutiert, kann auch hier die Abhängigkeit von Synthesedauer und Leistungseintrag für die Stahl-Mahlkörper nicht richtig abgebildet werden. Daher wird eine nicht-lineare Regression zugrunde gelegt und es ergibt sich eine Abhängigkeit von $t_{97\%} \sim P^{-1.87}$. Das bedeutet, dass höhere Leistungen, wie schon bereits beschrieben, die Reaktion beschleunigen. Diese Abhängigkeit lässt sich aus der Masterkurve nicht ermitteln, da in diesem Fall nur die Abhängigkeit von der Beanspruchungsintensität betrachtet wird. Da deshalb das Zusammenspiel von Beanspruchungsenergie und -häufigkeit betrachtet wird, kann der Einfluss der Leistung auf die Synthesedauer nicht abgebildet werden, sondern es kommt zu nicht systematisch beschreibbaren Abweichungen von der Masterkurve.

2.3.3.4 Modelltest Masterkurve

Es muss begründet werden, inwieweit sich das aufgestellte Modell eignet, die Synthesedauer vorherzusagen und wie sich Fehler auf das Ergebnis und damit auf das Modell auswirken. Dafür werden für den ursprünglichen Datensatz der 10 mm Zirkonoxid-Kugeln einzeln verschiedene Ergebnisse systematisch verändert (Tab. 2.5). Es werden zunächst die Beanspruchungsenergie SE sowie die Beanspruchungshäufigkeit SF mit einem konstanten Faktor multipliziert. Dies führt automatisch zu einer Änderung der jeweiligen Leistung. In einem weiteren Schritt wird durch Änderung beider Ergebnisse, SE und SF , die Leistung konstant gehalten.

Tab. 2.5: Modelltest

	Varierte Bedingung	Faktor	Berechnung	Leistung
Test 1	SE	10	$SE_{Test 1} = SE_{10mm} \cdot 10$	$P_{Test 1} = P_{10mm} \cdot 10$
Test 2	SF	10	$SF_{Test 2} = SF_{10mm} \cdot 10$	$P_{Test 2} = P_{10mm} \cdot 10$
Test 3	SE; SF	10 ; 0,1	$SE_{Test 3} = SE_{10mm} \cdot 10$ $SF_{Test 3} = \frac{SF_{10mm}}{10}$	$P_{Test 3} = P_{10mm} = konst.$
Test 4	m_A	2	$m_{A,Test 4} = m_{A,10mm} \cdot 2$	$P_{Test 4} = P_{10mm} = konst.$

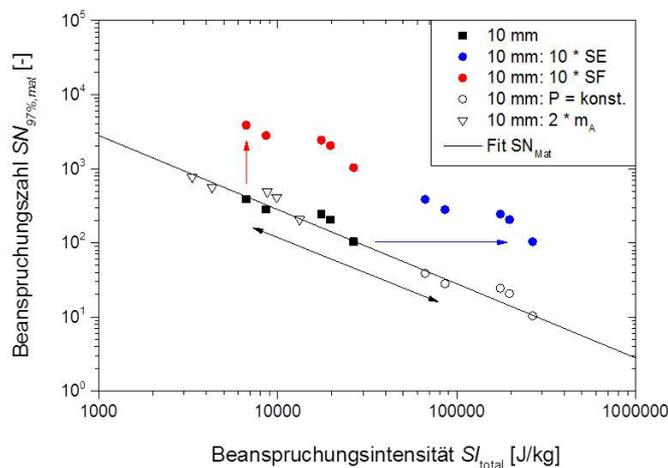


Abb. 2.24: Modelltest der Masterkurve

Neben den simulierten Daten spielt bei der Aufstellung der Masterkurve auch die aktive Masse eine Rolle. Außerdem ergeben sich für die aktive Masse bei der Messung hohe Standardabweichungen, daher wird im 4. Modelltestlauf die aktive Masse verdoppelt. Dies führt nicht zu einer Änderung der Leistung. Abb. 2.24 zeigt, dass bei alleiniger Abweichung der Beanspruchungsenergie SE oder Häufigkeit SF die Datenpunkte nicht mehr auf der Masterkurve liegen. Eine Änderung beider Größen, die die Leistung konstant lässt, führt hingegen zu einer Verschiebung innerhalb der Masterkurve. Genauso verhält es sich mit einer Änderung der aktiven Masse m_A , da diese Größe sowohl in die Berechnung der Beanspruchungsintensität als auch in die der Beanspruchungszahl eingeht und der Prozess außerdem unabhängig von der aktiven Masse ist.

Somit sind hinsichtlich der Simulationsergebnisse nicht die Absolutwerte der Beanspruchungsenergie und Häufigkeit von zentraler Bedeutung, sondern das Zusammenspiel der Beanspruchungsbedingungen als die daraus resultierende Leistung. Für eine Optimierung oder eine bessere Anpassung der Modellierung an das reale System ist also die Leistung der zu betrachtende Parameter. Die aktive Masse spielt für den Fit nur eine untergeordnete Rolle und man kann für die Erstellung einer Masterkurve auch eine Abschätzung vornehmen. Für alle weiteren Versuche kann bezüglich der Masterkurve eigentlich auf eine Messung dieser Größe verzichtet werden.

2.3.3.5 Temperatureinfluss

Der Leistungseintrag konnte mit dem Temperaturanstieg in den Bechern korreliert werden, wobei höhere Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Somit könnte angenommen werden, dass ein bestimmtes Temperaturniveau erreicht werden muss, um die Reaktion vollständig umzusetzen. Betrachtet man nun die maximalen Temperaturen, die während der Reaktion auftreten, so zeigt sich (Abb. 2.25), dass mit steigender Intensität die maximal erreichte Temperatur tendenziell abnimmt. Somit scheinen höhere Intensitäten zu einer höheren mechanischen Beanspruchung zu führen, die eine weniger hohe thermische Beanspruchung notwendig macht.

Den Nachweis der höheren mechanischen Beanspruchung liefert Abb. 2.26, in der nun die gesamte Beanspruchungsintensität sowie die normale Intensität in Abhängigkeit der Beanspruchungszahl aufgetragen sind. Vom Prinzip wurden die Achsen aus Abb. 2.25 vertauscht, um die Beanspruchung in normalen und Gesamtanteil zu teilen. Bei niedrigen Intensitäten werden durch die tendenziell kleineren Mahlkörper höhere Reibbeanspruchungen erreicht. Bei diesen Versuchen wird ein höheres Temperaturniveau erreicht bzw. benötigt um die Reaktion umzusetzen und umgekehrt bei höheren mechanischer Beanspruchung liegt das Temperaturniveau geringer.

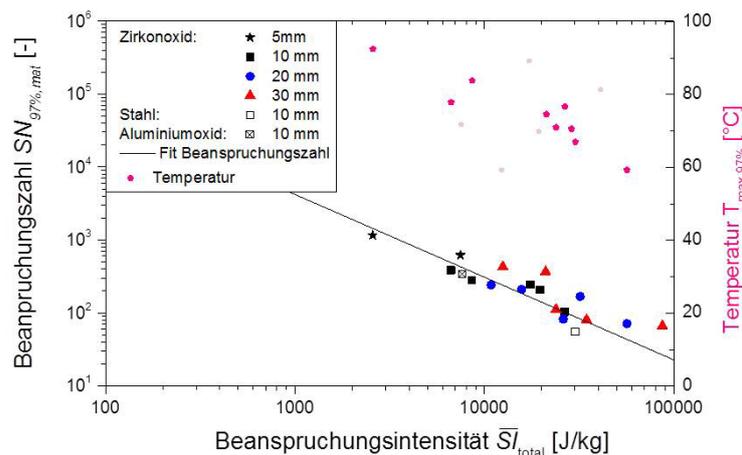


Abb. 2.25: Materialbezogene Beanspruchungszahl zum vollständigen Umsatz und Maximaltemperatur in Abhängigkeit der Gesamtbeanspruchungsintensität

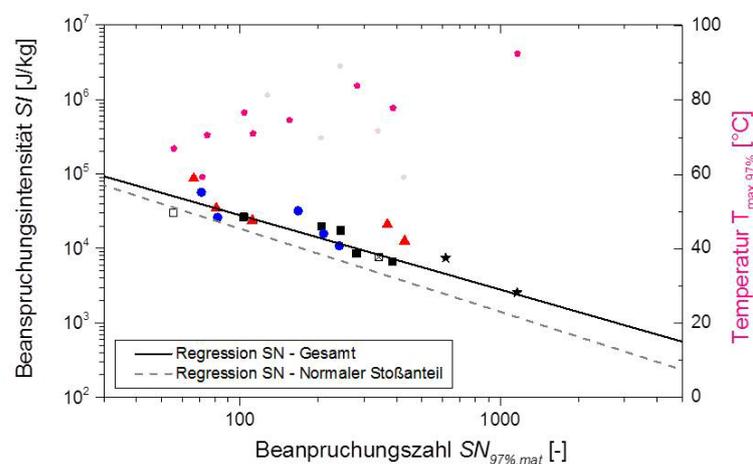


Abb. 2.26: Intensität aus Gesamt- und Normalbeanspruchung und Maximaltemperatur der in Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl zum vollständigen Umsatz

2.3.3.6 Variation der Bechergeometrie der Planetenkugelmühle

Die vorgegeben Bechergeometrie wurde hinsichtlich des Volumens, aber auch hinsichtlich des Mahlbecherdurchmessers variiert. Dafür wurden am ITUC in Jena zwei zusätzliche Becher gefertigt. In Abb. 2.27 sind die simulierten Häufigkeitsverteilungen der normalen Beanspruchungsenergie für die unterschiedlichen Bechergeometrien dargestellt. Mit steigender Bechergöße nimmt die Anzahl der Beanspruchungen zu, wobei sich die Breite der Verteilung nur geringfügig ändert. Deutliche Abweichung von der Breite der Verteilung mit einer Verschiebung zu geringeren Beanspruchungsenergien ist lediglich für den 80 ml-Becher zu erkennen. Die verringerte Beanspruchungsenergie hängt möglicherweise mit einer behinderten Bewegung der Mahlkörper zusammen. Der Mahlkörperdurchmesser wurde konstant gehalten und in den kleinsten 80 ml Mahlbechern kann es bei 10 mm großen Mahlkörpern bereits zu einer Behinderung der Mahlkörper kommen.

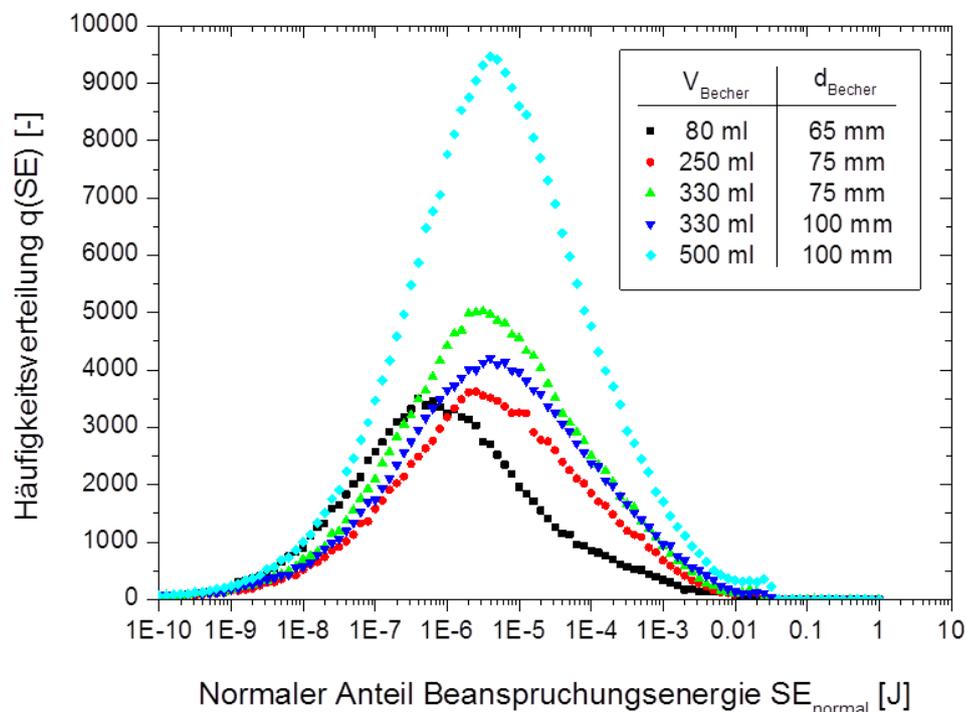


Abb. 2.27: Häufigkeitsverteilung der Beanspruchungsenergie des normalen Stoßes innerhalb 0,1 s Simulation

In Abb. 2.28 sind die mittlere Beanspruchungsenergie sowie die normierte Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit des Bechervolumens aufgetragen. Mit steigendem Volumen steigt zunächst auch die Beanspruchungsenergie an. Dabei wirkt sich sowohl ein höheres Gesamtvolumen als auch ein größerer Durchmesser verstärkend auf die Beanspruchungsenergie aus. Dies fällt besonders im Vergleich der 330 ml-Becher auf, wo ein größeres Durchmesser-Volumenverhältnis die höheren Beanspruchungsenergien liefert. Bei einer weiteren Erhöhung des Volumens auf 500 ml, bei dessen Becher nur das geringste d/V -Verhältnis von 0,2 vorliegt, sinkt die Beanspruchungsenergie. Für die volumennormierte Beanspruchungshäufigkeit zeigt sich ein entsprechend umgekehrtes Bild: Mit steigenden Volumina und Durchmessern sinkt die Häufigkeit, während ein geringes d/V -Verhältnis wieder zu einem Anstieg führt.

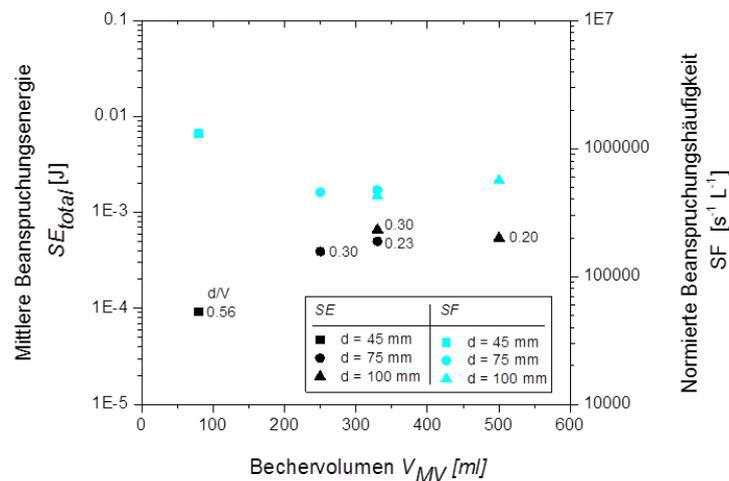


Abb. 2.28: Mittlere Beanspruchungsenergie und volumennormierte Beanspruchungshäufigkeit für verschiedene Bechergeometrien und Durchmesser-zu-Volumenverhältnisse (d/V -Verhältnis)

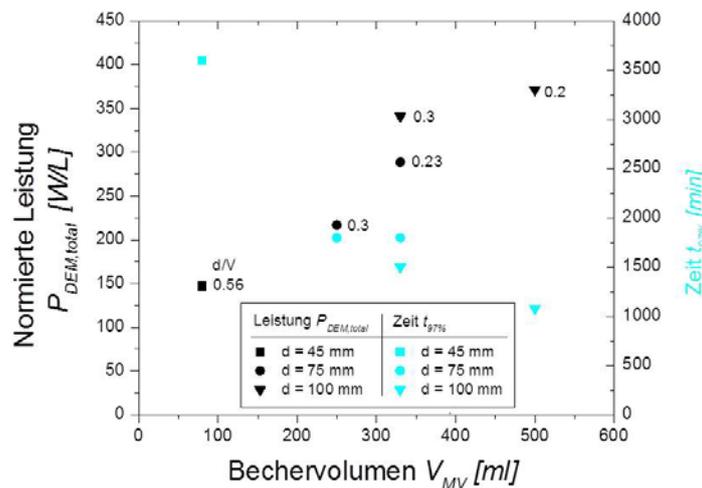


Abb. 2.29: Abhängigkeit von normierter Leistung und Synthesedauer von der Bechergeometrie

Das Produkt aus beiden Größen, Beanspruchungsenergie- und Häufigkeit, ist die insgesamt übertragene Leistung. Diese ist in Abb. 2.29 im Vergleich zur Synthesedauer in Abhängigkeit des Bechervolumens dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigendem Bechervolumen die benötigte Synthesedauer zum vollen Umsatz des Produktes abnimmt. Dieser Effekt ist jedoch nicht besonders ausgeprägt, wenn der Becherdurchmesser nicht entsprechend zur Volumenvergrößerung ansteigt, wie etwa bei den 250 ml und 330 ml Bechern bei einem Durchmesser von 75 mm. Die Leistung hingegen steigt sowohl bei Erhöhung des Volumens und zusätzlich durch Erhöhung des Becherdurchmessers an. Für hohe Leistungseinträge scheinen größere d/V -Verhältnisse eher günstig zu sein, die sich positiv für die Synthesedauer auswirken und diese verringern.

Aus den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen Beanspruchungsintensität SI_{total} und Beanspruchungshäufigkeit $SN_{97\%, Mat}$ besteht, wobei die aktive Masse nur wenig Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Somit lässt sich entsprechend der vorgestellten Masterkurve auch für die anderen Bechergeometrien, für die nur jeweils ein Messpunkt existiert, eine solche Masterkurve aufstellen. Hierfür wird für ein Datenpaar aus SE und SF durch Benutzung verschiedener angenommener Belegungen m_A eine Satz von $(SI; SM)$ -Koordinaten erzeugt. Dabei zeigt sich in Abb. 2.30, dass die Kurven für die

größeren, von Fritsch gefertigten Becher (250 ml, 500 ml) unterhalb der anderen Masterkurven liegen, also eine schnellere Kinetik besitzen. Dies zeigt sich auch in der spezifischen Energie, die für diese beiden Bechergrößen geringer ausfällt. Bei den 330 ml-Bechern fällt auf, dass die Änderung der Geometrieverhältnisse und die damit verbundene Änderung der Beanspruchungsbedingungen keinen Einfluss auf die spezifische Energie besitzen.

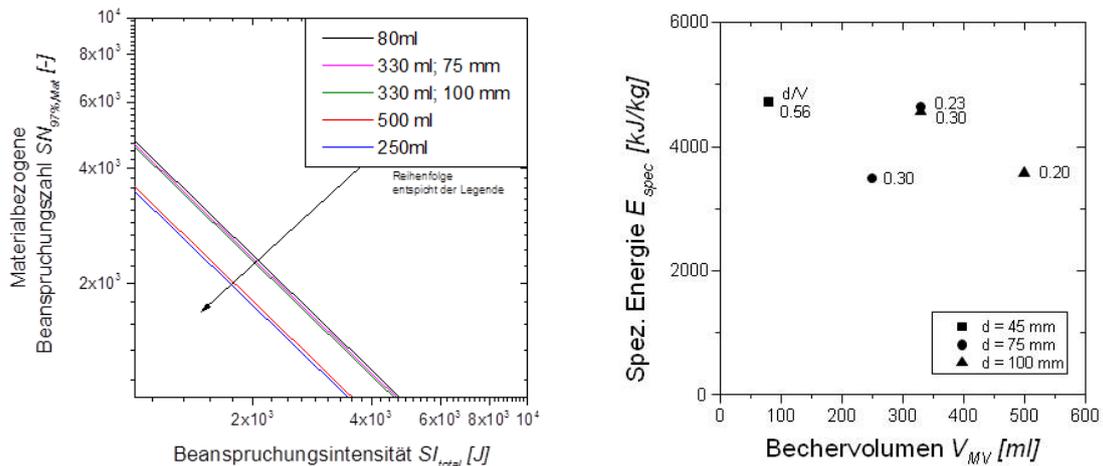


Abb. 2.30: Einfluss der Bechergeometrie für abgeschätzte m_A unter Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen SI und SN (links) und auf die spezifische Energie (rechts)

2.3.3.7 Vergleich Planetenkugelmühle und Simoloyer®

Im Folgenden Abschnitt sollen die experimentellen und simulativen Ergebnisse des Simoloyer® (CM01) korreliert werden. Zum Vergleich wurde ein Versuch der Planetenkugelmühle (Pulverisette 6) ausgewählt und den Ergebnissen ergänzt. Der Unterschied zwischen den Mühlen besteht in der Art des Leistungseintrags in die Kugelschüttung, der im Simoloyer® bei stillstehendem Mahlraum über einen Rotor erfolgt und bei der Planetenkugelmühle über die Bewegung der Mahlbecher. Beim Simoloyer® wird nur die Rotordrehzahl variiert und auf Empfehlung des Herstellers der Mahlkörperfüllgrad und -durchmesser konstant gehalten. Für die Planetenkugelmühle wurden diese beiden Größen variiert, aber zum Vergleich soll nur ein Versuch mit gleichem Mahlkörperdurchmesser und ähnlichem Füllgrad betrachtet werden.

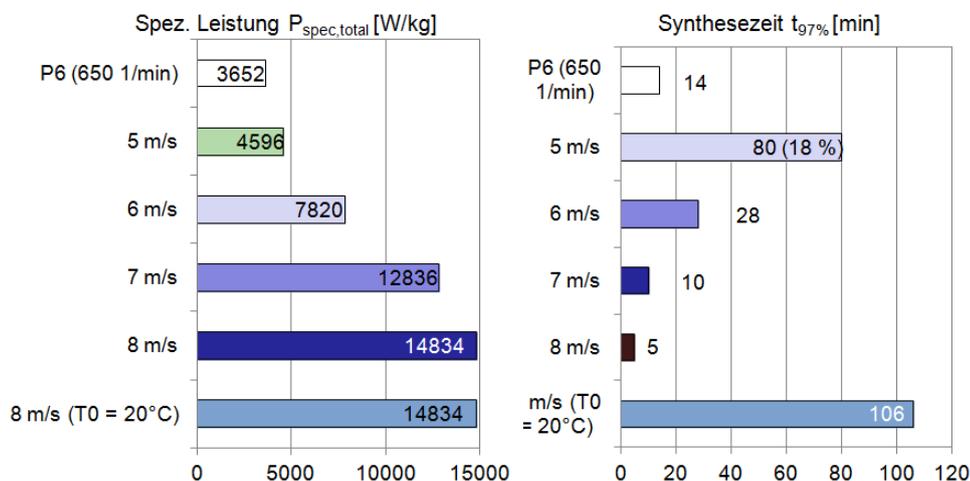


Abb. 2.31: Spezifische Leistung und Synthesedauer für den Simoloyer® CM01 (5 – 8 m/s) sowie Planetenkugelmühle Pulverisette P6 (250 ml Becher, 650 min⁻¹)

Wie aus dem Simulationsergebnissen bereits gezeigt wurde, steigt der Leistungseintrag des Simoloyer® bei Steigerung der Rotorumfangsgeschwindigkeit an. Die spezifische Leistung des Simoloyer® CM01 ist dabei deutlich größer als die der Planetenkugelmühle P6, was zum einen darauf zurückzuführen ist, dass der Simoloyer® CM01 mit einer geringeren Produktfüllgrad bezogen auf die Mahlkörpermenge betrieben wird und zum anderen eine höhere Leistungsdichte aufweist. Die Synthesedauer im Simoloyer® CM01 kann durch höhere Leistungseinträge deutlich verringert werden, bei vergleichbarer spezifischer Leistung weist die Planetenkugelmühle jedoch geringere Synthesezeiten auf. Damit muss neben der Leistung noch eine andere Größe einen Einfluss auf die Reaktionskinetik besitzen. Vergleicht man die Temperaturentwicklung in der Mühle, so wird deutlich, dass der Temperaturanstieg in der Planetenmühle deutlich schneller erfolgt, als im Simoloyer® (vgl. Abb. 2.32).

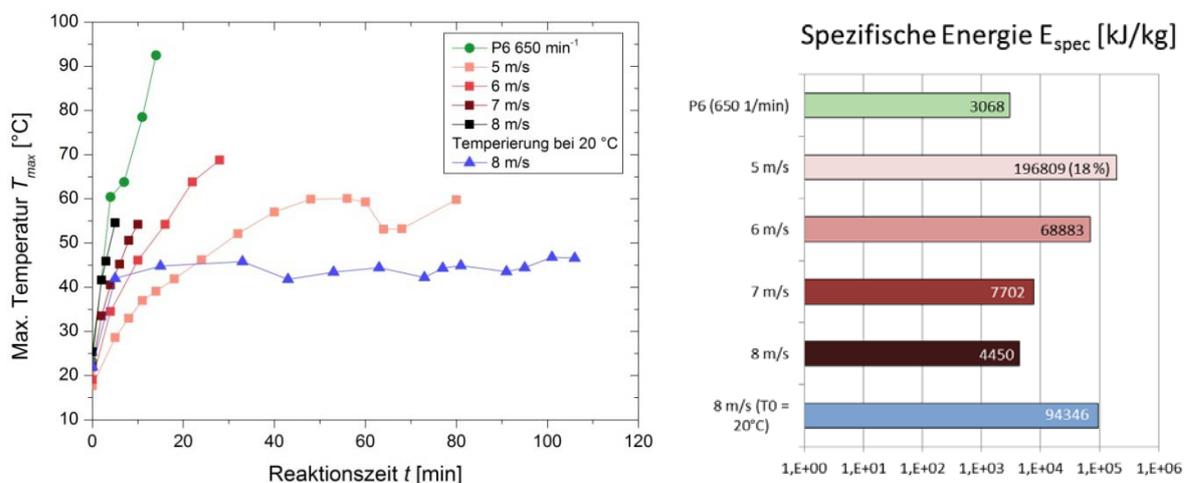


Abb. 2.32: Temperaturentwicklung und spezifischer Energieeintrag

In der Planetenkugelmühle werden schon etwa nach 10 min Temperaturen > 90 °C erreicht, während die Temperaturen im ungekühlten Simoloyer® zwischen 55 und 65 °C liegen. Der Temperaturanstieg besitzt aufgrund der höheren Leistung bei höheren Rotorgeschwindigkeiten eine größere Steigung. Jedoch fällt auf, dass bei höheren Geschwindigkeiten die Umsetzung zum Produkt so schnell erfolgt, dass die erreichte Endtemperatur bei vollständigem Umsatz bei einem niedrigeren Niveau liegt. Wie schon für die Planetenkugelmühle beschrieben (Kapitel 2.3.3.5), nimmt bei höheren Beanspruchungsintensitäten das maximale Temperaturniveau ab.

Auf die spezifische Energie hat der Temperaturanstieg einen deutlichen Einfluss: Die spezifische Energie sinkt bei höherer Leistung und dem damit verbundenen schnelleren Temperaturanstieg. Daraus ergibt sich, dass eine energetisch günstige Prozessierung nicht allein vom Leistungseintrag abhängt, sondern auch davon, wie diese Leistung in Wärme dissipiert wird. Allerdings kann bei den vorliegenden Ergebnissen für die betrachtete Synthese auf eine vom Mühlenhersteller empfohlene Kühlung verzichtet werden, oder die Mahleinheit mittels einstellen einer konstanten Temperatur im Kühlkreislauf durch Heizen oder Kühlen entsprechend temperiert werden.

Für die Versuche werden die entsprechenden Koordinaten für Intensität und Beanspruchungszahl in das Diagramm der Masterkurve übertragen. Es zeigt sich, dass die Punkte über der Masterkurve aus der Planetenkugelmühle liegen. Dies entspricht den diskutierten Beobachtungen, dass eine höhere spezifische Energie benötigt wird.

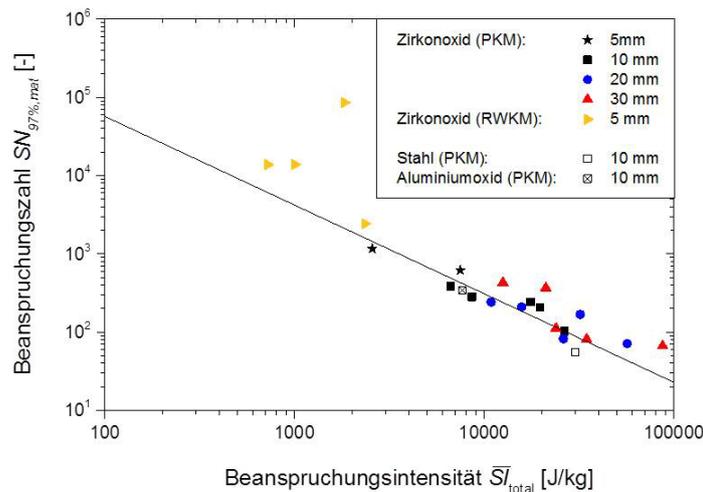


Abb. 2.33: Masterkurve - Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl von der Beanspruchungsintensität für Planetenkugelmühle und Simoloyer® CM01

Es sei an dieser Stelle allerdings angemerkt dass Al_2O_3 -Mahlkörper für eine Verwendung im Simoloyer® aufgrund der hohen Kinetik nicht geeignet sind, da das Material aufgrund der energieintensiven Kollisionen versagen kann.

2.3.4 Notwendige und hinreichende Bedingung

Das umzusetzende Material wird durch die Mahlkörper beansprucht, zerkleinert und umgesetzt. Der normale Anteil durch Stoßbeanspruchung wird dabei hauptsächlich für die benötigte Oberflächenbereitstellung sorgen, während durch Reibung eher hohe Temperaturen generiert werden. Diese beiden Effekte lassen sich aber während eines Zerkleinerungsprozesses nur bedingt unabhängig voneinander betrachten. Daher wurde das Material in einem temperierbaren Mischer (Fa. Eirich) behandelt, um zu testen in wie weit der Temperatureinfluss auf die untersuchte Festkörperreaktion wirkt. Die Wärmezufuhr erfolgt in diesem über außen liegende Heizspiralen, die den bewegten Mischbehälter erhitzen. Das Produkt wurde 3 Stunden lang gemischt und die Temperatur manuell geregelt, so dass der innenliegende Sensor immer eine Temperatur zwischen 65 und 70 °C detektierte. Nach Ablauf der Mischzeit war deutlich zu erkennen, dass die Mischung aus Barbitursäure und Vanillin sich verfärbt hatte, wobei noch mit bloßem Auge die plättchenförmige Struktur des Vanillins zu erkennen war. Die nachfolgende Analyse zeigte eine Ausbeute von lediglich 4%. Bei dem verwendeten Mischer handelt es sich um einen Intensivmischer, bei dem hohe Energien über die Mischwerkzeuge eingetragen werden. Zusätzlich zum thermischen Energieeintrag wurde also eine hohe Energiemenge eingetragen ohne dass eine ausreichende Ausbeute erreicht wurde. Dies lässt darauf schließen, dass neben dem benötigten Energieeintrag die Zerkleinerung der Eduktpartikel eine zentrale Rolle innerhalb des Prozesses spielt. Bei Temperaturen oberhalb von 80 °C kann davon ausgegangen werden, dass das Material zumindest teilweise schmilzt und sich die Morphologie des Reaktionsgemisches ändert. Es lässt sich daher als Bedingung formulieren, dass die Energiezufuhr eine notwendige Bedingung darstellt. Wird diese Energie durch einen Zerkleinerungsprozess in eine Kugelmühle bereitgestellt, dann sind die Bedingungen für die Umsetzung hinreichend. Das Temperaturniveau spielt dabei eine wichtige Rolle, da die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die benötigte Energiemenge beeinflusst. Bei einer niedrigen Temperierung der Mühle, wie bei der Simoloyer® CM01 bei 20 °C getestet, erhöht sich die in den Mahlraum eingetragene Energiemenge deutlich, da ein Großteil der Energie

als Wärme abgeführt wird. Der Vergleich von Temperatur und Intensitätsdaten zeigt sich, dass bei höheren Intensitäten mit einem hohen Anteil von normaler Stoß- und weniger Reibbeanspruchung, das insgesamt erreichte Temperaturniveau niedriger ist, als bei geringen Intensitäten. Es lässt sich daher zusammenfassen, dass die Energiezufuhr aus mechanischer und aus thermischer Beanspruchung bezogen werden kann, die Intensität jedoch ausreichend groß sein muss, um neue Oberflächen zu generieren.

In Hinblick auf die kontinuierliche, mechanochemische Prozessierung eines Feststoffs (Pulvers) sollte auf eine starke Kühlung verzichtet werden, und vielmehr die anfallende Wärme zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit genutzt werden. Für eine optimale Prozessführung muss stärker auf eine Temperaturregelung geachtet werden, um eine zu große thermische Belastung des Materials auszuschließen. Bei dem gegebenen Mischerversuch wurde bis 70 °C keine nennenswerte Zersetzung des Materials betrachtet während es bei den Versuchen in der Planetenkugelmühle und im Simoloyer® sehr leicht zu Verpressungen und Anbackungen kommen kann, Dies kann zum einen auf der verringerten Partikelgröße als auch auf lokalen Temperaturspitzen zurück geführt werden. Bei zukünftigen Arbeiten ist darauf zu achten, dass nicht nur eine energieeffiziente Prozessführung, sondern vielmehr die Produktqualität hinsichtlich Fließfähigkeit o.ä. im Vordergrund steht.

2.4 Zusammenfassung

Die Mühlen-Simulationen basierend auf der Diskrete-Elemente-Methode eignen sich, um die Mechanismen während des Prozesses aufzuklären und den benötigten Leistungseintrag zu ermitteln. Üblicherweise sind Planetenkugelmühlen nicht mit einer Leistungsmessung ausgestattet und somit die Leistung nur schwer und die Beanspruchungsbedingungen experimentell gar nicht zugänglich. Es konnte durch die Korrelation von Simulations- und Experimentaldaten gezeigt werden, dass der untersuchte mechanochemische Prozess, im Gegensatz zu einem Zerkleinerungsprozess, bezogen auf die spezifische Energie unabhängig von der Intensität der Beanspruchung ist. Ein weiterer Unterschied besteht außerdem darin, dass nicht nur der normale Anteil der Stoßenergie zugrunde gelegt, sondern die Gesamtenergie und Gesamtintensität einbezogen wurde. Es wird davon ausgegangen, dass lediglich der normale Anteil des Stoßes zum Bruch beiträgt und somit für Zerkleinerungsprozesse relevant ist, während die tangentialen Anteile der dissipierten Energie aufgrund der damit verbundenen Temperaturerhöhung durchaus für den Reaktionsumsatz genutzt werden.

Für den Prozess konnte gezeigt werden, dass eine Abhängigkeit zwischen Gesamtleistungseintrag und Mahlkörpergröße besteht Die Leistung aus den normalen Stößen bleibt nahezu unverändert, während die tangentialen Anteile stark mit der Mahlkörpergröße variieren. Verantwortlich hierfür sind, neben des komplexeren Bewegungsmusters, vor allem die Reibungs- und Dämpfungsbedingungen im trockenen Betrieb.

Die Synthese wird hauptsächlich durch den Leistungseintrag beeinflusst d.h. bei der Erhöhung des Leistungseintrags wird die Synthesedauer entsprechend verringert. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Es konnte für die Planetenkugelmühle eine Abhängigkeit von $t_{97\%} \sim P^{-1,87}$ gefunden werden, wobei diese Relation vollständig unabhängig von der Beanspruchungsintensität ist. Das bedeutet, dass zu höheren Leistungen hin, die Reaktion immer schneller abläuft. Dieser Einfluss muss besonders bei der Übertragung auf andere und vor allem größere Mühlentypen berücksichtigt wer-

den. Mit der Erkenntnis, dass die höchsten Leistungen für mittlere Füllgrade und kleine Mahlkörpern erreicht werden und für diese Betriebspunkte die Vorhersage durch die Simulation gut funktioniert, kann die Simulation genutzt werden, um auch für andere Mühlengrößen einen Wert abzuschätzen bzw. diese zu vergleichen.

Die Endtemperatur, die sich bei vollständigem Umsatz einstellt, ist nicht nur abhängig vom Leistungseintrag, sondern auch von der Beanspruchungsintensität beziehungsweise von der Stoßrichtung der Beanspruchung. Es konnte sowohl für die Planetenkugelmühle als auch den Simoloyer[®] gezeigt werden, dass bei höheren Beanspruchungsintensitäten sich im Gegenzug ein geringeres Temperaturniveau einstellt bzw. benötigt wird.

Bei der vergleichsweise kompakten Pulverisette 6 treten zwischen den Versuchen nicht so hohe Temperaturunterschiede ein, während die Temperaturentwicklung im größeren Simoloyer[®] einen erheblichen Einfluss besitzt. In dieser Hinsicht wäre es sinnvoll, durch eine gezielte Temperierung die Aufwärmphase zu minimieren. Das Ziel muss eine gleichmäßige Verteilung der Wärme mit Erreichen eines konstanten Temperaturniveaus sein. Dabei sollte in Hinblick auf die Energiebilanz des Prozesses vor allem unterhalb von 70 °C die entstehende Wärme des Zerkleinerungsprozesses genutzt werden.

Durch ergänzende Versuche unter Wärmezufuhr konnte gezeigt werden, dass bei Temperaturen unter 70 °C kein nennenswerter Umsatz erfolgt, wenn die Edukte nicht zerkleinert werden. Umgekehrt war es aber möglich bei hohen Leistungseinträgen und Beanspruchungsintensitäten die Reaktion trotz niedriger Temperaturen ablaufen zu lassen. Somit lässt sich hinsichtlich der Reaktionsbedingungen formulieren, dass die Reaktion neben dem Leistungseintrag eine Partikelzerkleinerung erfordert, jedoch hohe Temperaturen nicht zwingend benötigt werden. Bei der Übertragung auf kontinuierliche Prozesse kann außerdem der katalytische Effekt der Produktpartikel genutzt werden, die die Reaktionskinetik beschleunigen.

Bei der Verwendung der Simoloyer[®]-Technologie legt der Hersteller besonderen Wert auf die Beachtung der maximal erreichbaren Relativgeschwindigkeit (MRV - max. relative velocity) der Mahlkörper, da die dadurch wirkende Kollisionsintensität und -häufigkeit und somit die eingetragene kinetische Energie eher entscheidend ist als die Angabe von absoluten Geschwindigkeiten der Mahlkörper. Eine breite Geschwindigkeitsverteilung kann daher auch von Vorteil sein. Einige Darstellungen zur ereignisdiskreten Simulation in Hochenergiekugelmühlen sind bereits bekannt.^[27] Um die energetischen Eigenschaften des Simoloyer[®] reproduzierbar hoch zu skalieren ist es erfahrungsgemäß notwendig, das Durchmesser-Länge-Verhältnis der Mahleinheit konstant zu halten, als das Durchmesser-Volumen-Verhältnis.

Teil 3 – „Realisierung von Modellreaktionen im Simoloyer®“

Zoz GmbH

Kontakt: Prof. Dr. Henning Zoz
Anschrift: Zoz GmbH
Maltoz®-Straße
57482 Wenden

Tel.: +49 (0)2762 9756 0
Fax: +49 (0)2762 9756 7
Email: info@zoz.de

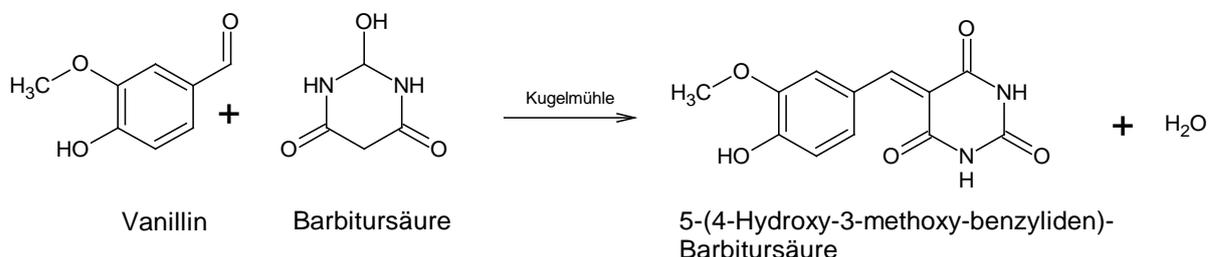
3.1 Durchgeführte Arbeiten und wissenschaftlich-technische Ergebnisse

Die Durchführung aller Reaktionen bei der Zoz GmbH erfolgt mit Hochenergiekugelmühlen des Typs Simoloyer®.

Für die Untersuchung der Durchführbarkeit lösemittelfreier organischer Synthesen in Kugelmühlen wurden im Rahmen des Projekts Versuche zur Evaluation der Mahlparameter mit Planetenkugelmühlen bei Projektpartner FRITSCH und in Hochenergiekugelmühlen bei ZOZ an einer Modellreaktion durchgeführt mit dem Ziel, die Erkenntnisse mit der bekannten und gewählten Knoevenagel-Reaktion zwischen Vanillin und Barbitursäure im Rahmen einer Hochskalierung im technischen bis semi-industriellen Maßstab umzusetzen. Die Hochskalierung sollte dann entsprechende Mahlparameter bei vergrößertem Prozessvolumen, sowie die anlagenbedingte Prozessoptimierung und die Handhabung der Pulvermaterialien (Be- und Entladen) ermitteln. Um den Wert der Bemühungen zu mehrern, wurden für das Projekt kostenneutral noch zwei Hochskalierungen anderer Reaktionstypen erfolgreich ausgetestet und durchgeführt. Die notwendigen Mahlparameter wurden somit für mehrere Anforderungsarten dargestellt.

3.1.1 Modellreaktion 1 – Knoevenagel-Kondensation

Für die Versuche zur ressourceneffizienten chemischen Synthese in Kugelmühlen für lösungsmittelfreie Reaktionen wurde im Einklang mit der Wahl des Projektkonsortiums die Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure zu 5-(4-Hydroxy-3-methoxy-benzyliden)barbitursäure gewählt (Schema 3.1).



Schema 3.1: Reaktionsschema der Knoevenagel-Kondensation von Barbitursäure und Vanillin

Andere Knoevenagel-Kondensationen, wie z.B. die Reaktionen von Barbitursäure oder 1,3-Dimethylbarbitursäure mit *p*-Hydroxybenzaldehyd wurden bereits unter Verwendung der Simoloyer®-Technologie im 200 g Maßstab durchgeführt und deren Umsatz zu 100% bestätigt [27]. Diese und auch die in Schema 3.1 behandelte Festkörpersynthesen gelangen schon im 200 g Maßstab ohne zu schmelzen [26]. Die in Schema 3.1 verwendete Reaktion nutzt die Barbitursäure und Vanillin als stabile Reaktionspartner. Das bei der Kondensation auch entstehende Wasser wird als Kristallwasser im Produkt aufgenommen [27][5]. Aufgrund der quantitativen Umsätze, der thermischen Stabilität der Komponenten und der wenig giftigen Edukte ist diese Reaktion zur Prozessentwicklung in Kugelmühlen für lösungsmittelfreie Reaktionen trotz des niedrigen Schmelzpunkts von Vanillin prinzipiell möglich, da die erforderliche Temperaturkontrolle bei der Simoloyer®-Technologie vorgesehen ist.

Basierend auf den Vorversuchen am IPAT in einem Simoloyer® mit 2 l (Abb. 3.1, Tab. 3.1) Mahlraumvolumen (vgl. Teil 2 – „DEM-Simulationen und Realisierung von Modellreaktionen in Planetenkugelmühlen und im Simoloyer®“) wurde die Aufskalierung mit dem Simoloyer® CM08

mit 8 Liter Prozessvolumen (Abb. 3.2, Tab. 3.1) durchgeführt, unter Berücksichtigung dass ein intermediäres Schmelzen der Reaktionspartner zu vermeiden ist.



Abb. 3.1: Simoloyer® CM01-2lm



Abb. 3.2: Simoloyer® CM08-8lm

Tab. 3.1: Technische Daten der verwendeten Simoloyer® (Auszug)

Technische Daten Simoloyer®	CM01	CM08	CM20
Motorleistung (max.) [kW]	2,7	11	22
max. Rotorgeschwindigkeit [$1 \cdot \text{min}^{-1}$]	1800	1000	750
max. Relativgeschwindigkeit [m/s]	10,9	10	11,2
Verwendete Mahleinheit (Typ)	W01-2lm	W08-8lm-s2	W20-20lm-s2
Volumen Mahleinheit (Standard) [l]	2	8	20
Spez. Nennleistung, max. (Standardmahleinheit) [kW/l]	1,35		1,1
Kühlung Mahleinheit	Standard		
Eigenschaften, Merkmale: Hochkinetischer Prozess (für z. B. Hochenergiemahlen, Mechanisches Legieren, Nano-Strukturen, Reaktivmahlen, amorphe / nano-kristalline Werkstoffe); Möglichkeit des Hochskalierens (industrielle Anwendungen); Mahlprozess (ggf. auch Beladung, Ausmahlen) unter kontrollierter Atmosphäre (z. B. Luft, Schutzgas, Vakuum); Totraumfreier bzw. -reduzierter Mahlraum Mahleinheit-Schnellwechselsystem Messflansche, Vakuumschlüsse, Probeentnahme, zyklischer Mahlprozess Software-Steuerung inkl. Parameter- und Prozesshistorie			
Optionen (Auswahl): Ausgekleidete Mahleinheiten (z. B. mit Keramik, Hartmetall), Automatisierter Batchprozess, Semi-kontinuierlicher Prozess, Trägergas-Ausmahleinheit, heizbare Mahleinheit, Tieftemperatur-/Überdruckmahlung; Nassmahlung, umfangreiche Sensorik			

Hinsichtlich der Temperaturführung in großen Mahlräumen ist bei der Modellreaktion nach Schema 3.1 zu beachten, dass ein intermediäres (Auf-)Schmelzen der Reaktanden zu vermeiden ist, um frei fliegendes, bzw. frei verfügbares Pulver zu erhalten, was sich positiv auf die Vermahlung aber auch die Ausmahlung auswirkt. Somit wurde die Temperatur gesenkt.

Für die Ausmahlung des Simoloyer® CM08-8lm wurde hier zweckmäßig eine offene Zyklontechnik (Abb. 3.3), anstelle des für die industrielle Produktions-Anwendung gebräuchlichen geschlossenen Gaskreislaufs mit Seitenkanalverdichter, Zyklon, Bypass und Feinfilter eingesetzt.



Abb. 3.3: Simoloyer® CM08-8lm-s2 mit Zyklonaufbau

Der zyklische Mahlprozess mit alternierenden Rotationsgeschwindigkeiten ermöglicht Kühlzeiten während des Prozesses. Im Testversuch wurden 100Cr6 Stahlkugeln ($\varnothing 5\text{mm}$) verwendet (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM08 im modifizierten Batch-Prozess

Verwendete Anlage:

Simoloyer®:	CM08
Rotor:	Stellite®
Mahleinheit:	W08-8lm-s2
Mahlkugeln:	100Cr6
Durchmesser:	$\varnothing 5\text{mm}$
Kühlung Mahleinheit:	Wasser

Prozessparameter:

Mahlkugelgewicht:	8,878kg
Gewicht Pulverwerkstoff 1	243,44g Vanillin 1,6mol (M=152,15 g/mol)
Gewicht Pulverwerkstoff 2	204,94g Barbitursäure 1.6mol (M=128,09 g/mol)
Mahlhilfsmittel:	<u>44,84g</u> Produkt (10%) als vorgelegter Rückstand
Gesamt (Gewicht):	493,22g
Pulver-Kugel-Verhältnis:	1:18
Prozess-Atmosphäre (Mahlraum):	Luft
Kühlwassertemperatur:	$\sim 10^{\circ}\text{C}$
Vormischen:	$245\text{min}^{-1}/1\text{min}$
Prozesszeit:	5min
Mahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	{ $505\text{min}^{-1}/20\text{s} + 0\text{min}^{-1}/10\text{s} + 120\text{min}^{-1}/80\text{s} + 0\text{min}^{-1}/10\text{s}$ }
Kommentar zum Mahlprozess:	Kein signifikanter Temperaturanstieg
Ausmahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	$120\text{min}^{-1}/60\text{s} + 200\text{min}^{-1}/120\text{s} + 300\text{min}^{-1}/15\text{s}$ (manueller Betrieb)
Kommentar zur Ausmahlung:	offener Zyklonprozess (Gasströmung / Zyklonabscheidung)
Ausbringung:	60% im Sammelbehälter, Mahleinheit nahezu leer, aufbaubedingt weitere ca. 40% in Staubfilter (dem Sauggebläse vorgeschaltet)

Durch die Prozessführung unterhalb des Schmelzpunktes bei guter Wärmekontrolle wurde die Temperatur in der Mahlkammer niedrig gehalten so dass ohne harte Beschichtung die nahezu

vollständige Ausmahlung des Pulvers gelang (Abb. 3.4 bis Abb. 3.6). Eine quantitative Ausbeute würde ab dem zweiten Batch bei internem Ausmahlungskreis erreicht werden. Dieser wird jedoch nur in stationären kontinuierlichen Produktionsanlagen angewendet, nicht in mobilen Batchmaschinen.



Abb. 3.4: Zyklon



Abb. 3.5: Ausgemahlenes Produkt



Abb. 3.6: Mahlkammer

Es wurden Proben entnommen, die mittels Analyse zeigten, dass die Reaktion spätestens nach 4 Minuten vollständig beendet war.

Tab. 3.3: Umsatz der Reaktion Vanillin/Barbitursäure in Abhängigkeit der Mahldauer (ITUC)

Mahldauer [min]	Umsatz [%]
1	59
2	76
3	97
5	97

Durch die Kühlzyklen konnte eine harte Beschichtung vermieden werden, was einfaches Ausmahlen ermöglichte. Die Hochskalierung ist also auch bei diesem Mahlungstest ohne Weiteres gelungen, was die Leistungsfähigkeit des Simoloyer® CM08-8Im belegt. Im Simoloyer® CM20 kann eine Maßstabsvergrößerung auf mindestens 2 mol theoretisch erreicht werden, was einem Maßstabsfaktor von 100 entspricht. Praktisch wurde bereits eine Maßstabsvergrößerung mit einem Faktor von 80 aufgrund des Volumens des Simoloyer® CM08 schon jetzt realisiert (Abb. 3.7).

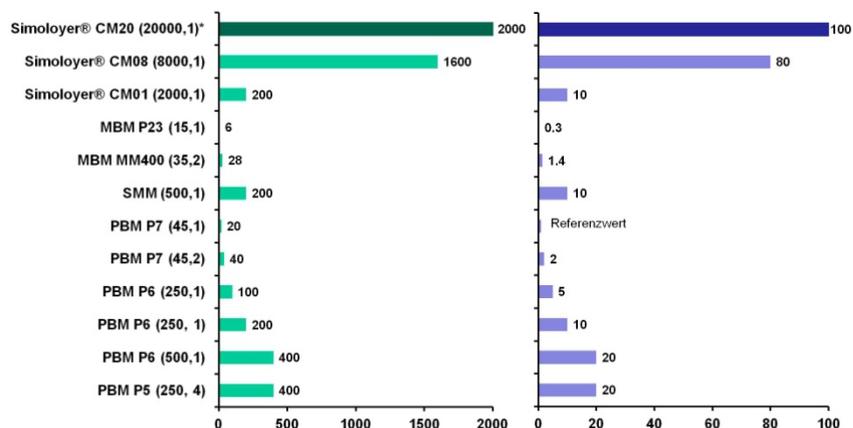


Abb. 3.7: Versuche zur Maßstabsvergrößerung der Knoevenagel-Kondensation (Schema 3.1) in Anlehnung an die Versuche mit verschiedenen Mahlkörpermühlen (Abb. 1.16: PBM = Planetenkugelmühle, SMM = Rührwerksmühle (Netzsch PE 075), MBM = Schwingkugelmühle).

3.2 Erweiterung des Projektes durch weitere Modellreaktionen

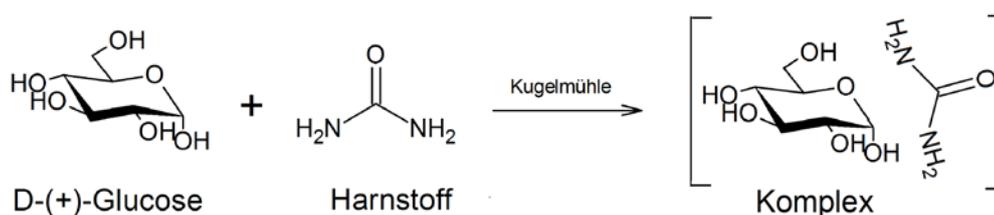
Im Hinblick auf die auch technisch interessante Verwertung des Einsatzes von Großmühlen erschien uns eine Erweiterung der Zielsetzung (andere Reaktionstypen) angezeigt. Die Kompetenzen wurden daher genutzt, um die Hochskalierung von zwei weiteren Modellreaktionen in den technischen, bzw. halbindustriellen Maßstab des 20 l Simoloyer® (Abb. 3.8, Tab. 3.1) zu demonstrieren ^{[5][27]-[29]}. Bei der Auswahl dieser Modellreaktionen wurden Reaktionen gewählt, die als äquimolare Reaktionen zweier Reaktanden im 2 l Simoloyer® einen 100%igen Umsatz aufweisen und auch von industriellem Interesse sind ^[27]. Dies betrifft eine Komplexbildungs-Reaktion und eine Neutralisationsreaktion, die bereits im 200 g-Maßstab literaturbekannt sind ^{[5][27]-[29]}.



Abb. 3.8: Simoloyer® CM20-20lm

3.2.1 Komplexbildungsreaktion

Die Komplexbildung von D-(+)-Glukose mit Harnstoff zu einem 1:1-Glukose-Harnstoff –Komplex (Schema 3.2) gelingt kaum durch Kristallisation sondern bisher nur durch Mahlen im 2 l Simoloyer®. Die Hochskalierung ist daher eine potentiell technisch wichtige Aufgabe.



Schema 3.2: Reaktionsschema der Komplex-Bildung aus D-(+)-Glukose und Harnstoff

Der Glukose-Harnstoff-Komplex, ist ein interessantes Vorprodukt zur direkten Synthese von Ureido-Glukose, bei der die anomere OH-Gruppe von einer Aminogruppe des Harnstoffs unter Verlust von H₂O substituiert ist. Die technische Erleichterung der Ureido-Glukose Synthese über einen lösemittel- und katalysatorfreien und damit kostengünstigen Weg ist daher von großem Interesse. Derartige Ureido-Glukoside sind von pharmazeutischem Interesse, was ihre technische Synthese bedeutsam macht. So enthält zum Beispiel der Wirkstoff Cinodin (Glycocinnamoylspermicin D) (Abb. 3.9) vier Ureido-Gruppierungen. Er ist ein Breitspektrum-Antibiotikum ^[30] und inhibiert die Bildung von DNA in z.B. E. coli und anderen Gram-negativen Bakterien. Auch zahlreiche einfachere Arzneimittel mit einer ggf. weiter veränderten Ureido-Einheit sind bekannt.

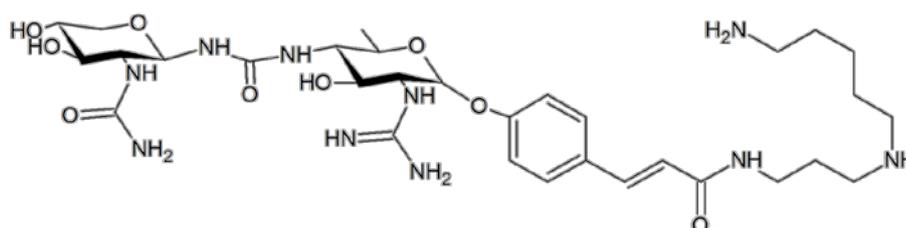


Abb. 3.9: Struktur des Wirkstoffs des Cinodin-Breitspektrum-Antibiotikums Glycocinnamoylsperimicin D [30]

Für die Versuche zur Hochskalierung auf industriellen Maßstab wurde ein Simoloyer® CM20 mit einem Prozessvolumen von 20 Litern verwendet (Abb. 3.8). Die Mahlparameter sind in Tab. 3.4 zusammengefasst.

Tab. 3.4: Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM20 im modifizierten Batch-Prozess, Komplex-Bildung

Verwendete Anlage:

Simoloyer®:	CM20
Rotor:	Stellite®
Mahleinheit:	W20-20Im-s2
Mahlkugeln:	100Cr6
Durchmesser:	Ø5mm
Kühlung Mahleinheit:	Wasser

Prozessparameter:

Mahlkugelgewicht:	34,592kg
Gewicht Pulverwerkstoff 1:	479,04g (8,0mol) Harnstoff
Gewicht Pulverwerkstoff 2:	1441,28g (8,0mol) Glukose
Mahlhilfsmittel:	<u>nicht verwendet</u>
Pulver-Gesamtgewicht:	1920,32g
Pulver-Kugel-Verhältnis:	1:18
Prozess-Atmosphäre (Mahlraum):	Luft
Kühlwassertemperatur:	10°C
Vormischen 01:	245min ⁻¹ /10min (in Weithalsfass 6 l)
Vormischen 02:	122min ⁻¹ /1min
Prozesszeit:	5min (Probenentnahme nach 2, 5min)
Mahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	{200min ⁻¹ /30s + 80min ⁻¹ /60s + 200min ⁻¹ /30s + 80min ⁻¹ /60s}; Temperatur ≤25,5°C
Zugabe von Mahlhilfsmittel:	keine
Kommentar zum Mahlprozess:	Vollständige Reaktion nach weniger als 5min (Nachweis mit IR-Analyse)
Ausmahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	0min ⁻¹ /15s + {200min ⁻¹ /30s+ 80min ⁻¹ /60s + 200min ⁻¹ /30s + 80min ⁻¹ /60s}; Temperatur ≤25,3°C
Kommentar zur Ausmahlung:	sehr feines Pulver, Ausmahlung mit offenem Zyklon-Prozess, In diesem Testaufbau wurde exemplarisch der offene Prozess gewählt, im geschlossenen Trägerrassensystem ist eine deutlich höhere Ausbringung zu erwarten.
Ausbringung:	764g im Sammelbehälter, Mahleinheit nahezu leer, Filterrückstand im offenen System nicht ermittelt; Ausmahlung rückstandsorientiert (Vermeidung unnötiger Abrasion)

Die Versuche zur Umsetzung von Harnstoff und Glukose zu einem Ureido-Komplex mittels mechanochemischer Synthese verliefen nachweislich sehr erfolgreich.

Um eine vollständige Umsetzung bei der chemischen Umsetzung zu erreichen, wurde besonders darauf geachtet, dass es nicht zu Anhaftungen oder Krustenbildung während des Mahlprozesses in der Mahleinheit kommt. Es ist prinzipiell bei Mahlvorgängen stets darauf zu achten, dass sämtlicher Pulverwerkstoff frei und dem Prozess zur Verfügung steht. Krustenbildung oder Schichtsysteme, wie bspw. in *Teil 1 – Modellreaktionen und Parametereinfluss im Labormaßstab*, Abb. 1.2 gezeigt sind, zu vermeiden, da solche Schichten üblicherweise aus nicht oder nur teilweise vermahlenden Pulverwerkstoffen bestehen, eine vollständige Umsetzung und Reproduzierbarkeit daher nicht gewährleistet ist. Ferner können sich die Mahlparameter aufgrund veränderter Mahlraumbedingungen ändern.

Die vielleicht nicht hoch erscheinende isolierte Ausbeute (Tab. 3.4) hat Ihren Grund der bei Tests nicht eingesetzten verlustfreien zyklischen Zyklonausmahlung mit Gasrückführung und Bypassfilter. Außerdem werden Semibatch-Mahlungen bewusst nicht ganz vollständig ausmahlen (Abb. 3.10), um Abrieb zu vermeiden, so dass ein gewisser Rückstand für den nächsten Batch vorhanden bleibt so dass dann die Ausbeuten in den Folgebatches im zyklischen Ausmahlungsbetrieb quantitativ werden. Der Produktverlust im offenen Testbetrieb befindet sich im Staubfilter, der dem Sauggebläse vorgeschaltet ist. Die interne Ausmahlung mit Pumpe, Zyklon und Bypassfilter für quantitative Ausbeute ab dem zweiten Batch wird nur in unsere stationären kontinuierlichen Produktionsanlagen eingebaut, nicht für bewegliche Test Mühlen, die für viele unterschiedliche Einzel-Batches genutzt werden.



Abb. 3.10: Blick in die ausgemahlene Kammer, nur wenig Pulver sichtbar

Hier ging es um die Demonstration, dass wegen der kurzen Reaktionszeit und guten Ausmahlkinetik ein kontinuierlicher Prozess bei dieser Größe möglich sein wird, der auch gut leitende Si_3N_4 Mahlkugeln verwenden lässt. Essentiell ist die automatisierte Temperaturkontrolle auch im Zentrum der Mühle durch die zwischenzeitlichen Kühlmahlungen bei geringen Umdrehungszahlen.

Die entnommenen Proben wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei konnte anhand der Spektren belegt werden, dass die Reaktion nach 5 min vollständig abgelaufen ist, zu sehen vor allem an den Carbonyl-Banden ν_{CO} im Bereich von $1900\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 3.11).

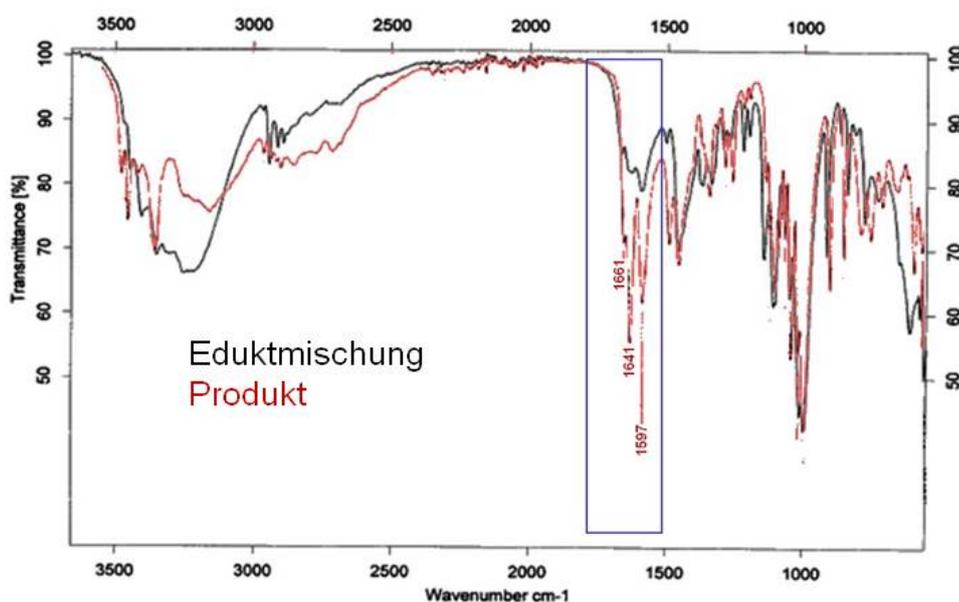
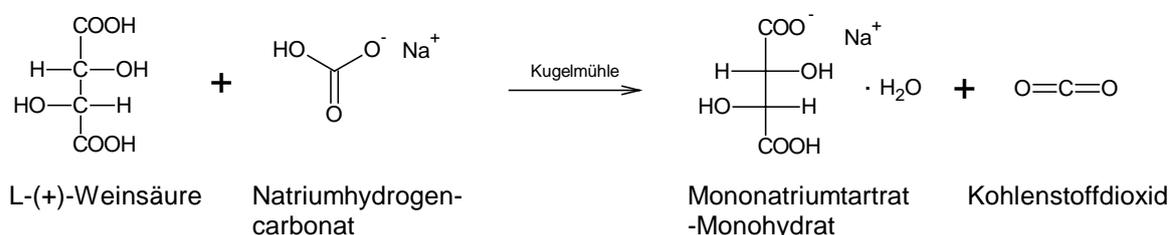


Abb. 3.11: FT-IR-Spektrum des Edukt-Gemischs und des Produkts der Komplexbildung

3.2.2 Neutralisationsreaktion

Als Modellreaktion für eine Gasentwicklung wurde die stöchiometrisch kontrollierte bekannte Neutralisationsreaktion von *L*-(+)-Weinsäure mit Natriumhydrogencarbonat zu Mononatriumtartrat-Monohydrat vom 2 l^[29] im 20 l Simoloyer[®] hochskaliert (Schema 3.3).



Schema 3.3: Reaktionsschema der Neutralisationsreaktion von *L*-(+)-Weinsäure mit Natriumhydrogencarbonat

Mononatriumtartrat ist bekannt als Lebensmittelzusatz E335 und wird in der Lebensmittelindustrie als Komplexbildner, Säureregulator und Säuerungsmittel eingesetzt. Es ist enthalten in Konfitüren, Gebäck, Limonaden und anderen ähnlichen Produkten. Die Festkörperreaktion ist von technischem Interesse, da im Vergleich zur nasschemischen Reaktion der Einsatz von Natronlauge und Entwässerungsschritte vermieden werden können. Tab. 3.5 enthält die Prozessparameter. Dabei wurde die Reaktionskontrolle manuell über die Gasentwicklung mit regelmäßiger Entlastung des Überdrucks anstelle einer kontinuierlichen Entlastung vorgenommen. Die insgesamt freigesetzte Gasmenge entsprach der berechneten (unter Normalbedingungen 0,18 m³). Das entstandene reine Gas könnte im Sinne der Nachhaltigkeit für eventuelle andere Synthesen recycelt werden. Die Mahlungs- und Entmahlungs- Techniken sind prinzipiell denen der Komplexbildungsreaktion (Tab. 3.4) ähnlich aber den gegebenen Verhältnissen in Tab. 3.5 angepasst.

Tab. 3.5: Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM20 im modifizierten Batch-Prozess, Neutralisationsreaktion

Verwendete Anlage:

Simoloyer®:	CM20
Rotor:	Stellite®
Mahleinheit:	W20-20lm-s2
Mahlkugeln:	100Cr6
Durchmesser:	Ø5mm
Kühlung Mahleinheit	Wasser

Prozessparameter:

Mahlkugelgewicht:	33,710kg	
Gewicht Pulverwerkstoff 1:	1200,72g	(8,0 mol) Weinsäure
Gewicht Pulverwerkstoff 2:	672,08g	(8,0 mol) NaHCO ₃
Mahlhilfsmittel:	<u>ohne</u>	
Pulvergewicht (gesamt):	1872,80g	
Pulver-Kugel-Verhältnis:	1:18	
Prozess-Atmosphäre (Mahlraum):	Luft	
Kühlwassertemperatur:	ca. 10°C	
Vormischen 01:	245min ⁻¹ /10min	
Vormischen 02:	122min ⁻¹ /1min	
Prozesszeit:	30min	
Mahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	{200min ⁻¹ /30s + 80min ⁻¹ /60s + 200min ⁻¹ /30s + 80min ⁻¹ /60s}	
Kommentar zum Mahlprozess:	185 Liter CO ₂ manuell abgelassen	
Ausmahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen:	{275min ⁻¹ /15s + 500min ⁻¹ /1s + 275min ⁻¹ /15s + 500min ⁻¹ /1s}	
Kommentar zur Ausmahlung:	Wenig Verlust im offenen Zyklonsystem; Ausmahlung rückstandsorientiert (Vermeidung unnötiger Abrasion)	
Ausbringung:	1.365g (75%), weiteres Produkt im Staubfilter (dem Sauggebläse vorgeschaltet)	

Die Reaktion verläuft sehr schnell, was anhand der Gasentwicklung deutlich wird. Durch den Temperaturanstieg steigt auch der Druck in der Mahlkammer. Beim manuellen Druckausgleich wurde die Mühle jeweils kurzfristig angehalten. Durch die Anwendung von Kühlzyklen ist keine Schichtenbildung zu beobachten und der Produktaustrag verläuft mit zufriedenstellender Ausbeute (75%) im ersten Batch, die der nächste Batch usw. als Rückstand erhalten kann. Trotz der deutlich geringeren Verluste am offen geführten Zyklon (aufgrund höherer Dichte), würde im technischen Betrieb eine Ausmahlung im geschlossenen System bevorzugt werden. Die aus dem Staubfilter zu gewinnenden Ausbeuteanteile sind bei technischer kontinuierlicher Produktion wegen interner Rückgewinnung nicht gesondert zu sammeln (siehe auch oben bei den anderen Testreaktionen). Abb. 3.12 und Abb. 3.13 dokumentieren den Erfolg dieser Hochskalierung (wobei zwei Auffanggefäße dieser Art erforderlich sind). Die Kugeln sind nahezu frei von Pulver und der geringe bröckelige Belag ist beim nächsten Batch ausmahlbar. Das Pulver ist feinkörnig homogen und fällt als feinkristallines Monohydrat an. Die Mahleinheit wahr nahezu leer nach der Ausmahlung, im Filter usw. befand sich noch etwas Produkt in Form von z. B. dünnen Beschichtungen auf den Rohrleitungssystemen, bzw. der bei dem offenen Zyklusbetrieb verwendeten Komponenten.

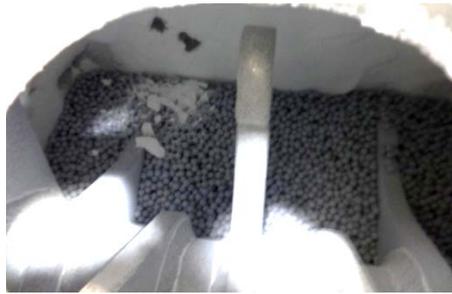


Abb. 3.12: Mahlkammer innen (keine harte Beschichtung)



Abb. 3.13: Produkt

Durch die Senkung der Rotationsgeschwindigkeit konnte die Temperatur in der Mahlkammer deutlich reduziert werden bei gleichzeitig vollständiger Reaktion.

Einer möglichen Verunreinigung des Produktes durch den bei guter Reaktionsführung minimalen Abrieb der 100Cr6 Mahlkörper kann im technischen Produktionseinsatz mit Si_3N_4 -Keramik-Mahlkugeln weiter entgegengewirkt werden (30 W mK^{-1}). Diese besitzen eine hohe Abriebsfestigkeit und sind inert.

3.3 Zusammenfassung

Basierend auf den hier getesteten Modellreaktionen von drei hochskalierten Reaktionstypen wurde gezeigt, dass eine industrielle lösemittelfreie Synthese bei korrekter Reaktionsführung möglich und von industrieller Relevanz ist. Es zeigen sich hunderte vielversprechender Ansätze für die Anwendung der Simoloyer®-Technologie im technischen, medizinischen und im Lebensmittelbereich ^{[5][27][29]}. Diese werden im Rahmen der anschließenden Verwertung weiter verfolgt.



Teil 4 – Bewertung einer ausgewählten Modellreaktion

Friedrich-Schiller-Universität Jena: Institut für Pharmazie

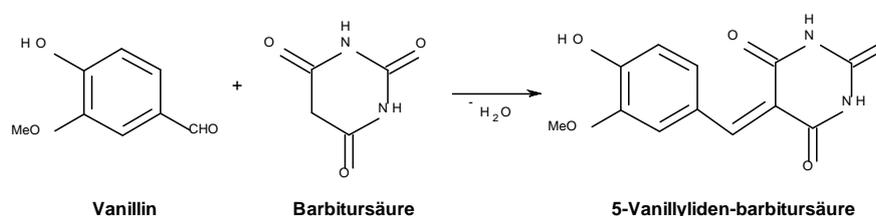
Kontakt: PD Dr. Dana Kralisch
Anschrift: Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Pharmazie
Lessingstraße 8
07743 Jena

Tel.: +49 (0)3641 949951
Fax.: +49 (0)3641 949942
Email: Dana.Kralisch@uni-jena.de

Anmerkung zum Bericht Teil 4: Dieser Teilbericht wurde als Teilprojekt Projektpartners ITUC von der Arbeitsgruppe von Dr. Dana Kralisch an der FSU Jena angefertigt. In Vorarbeiten zu diesem Teilprojekt wurden durch das ITUC unterschiedliche Synthesemöglichkeiten für die Realisierung der Knoevenagel-Kondensation von Barbitursäure und Vanillin durchgeführt. Auf Basis dieser Untersuchungen, die nicht Teil des Abschlussberichtes sind, erfolgte eine Vorauswahl geeigneter Szenarien für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen. Die Sachbilanzen für die Vorketten der Reaktanden sind nicht Teil dieses Berichtes.

4.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

Im Rahmen des Projektes RESPEKT bewertet die vorliegende vergleichende Ökobilanz und Ökoeffizienzanalyse die verschiedenen Prozessalternativen der organischen Synthese in Planetenkugelmöhlen (PKM) hinsichtlich ökologischer Kriterien und Kosten. Die Bewertung erfolgt in Anlehnung an ISO 14040 und ISO 14044 ^{[31],[32]}. Unterschiedliche Gerätemodelle der Firma Fritsch GmbH werden an Hand der Modellsynthese der Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure betrachtet (Schema 4.1). Mögliche Vor- und Nachteile werden in einem Technologievergleich der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PKM und der Mikrowelle gegenübergestellt. Dabei werden insbesondere die Auswirkungen einer lösungsmittelfreien Prozessführung in PKMs betrachtet. Anschließend werden die Veränderungen in der Öko- und Kostenbilanz bei der Maßstabsvergrößerung der Synthese in PKMs durch ein *Scale-up* in Form der Vergrößerung des Mahlbechervolumens im Vergleich zu einem *Numbering-up* durch die Erhöhung der Mahlbecheranzahl analysiert.



Schema 4.1: Reaktionsgleichung der Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure zu 5-Vanillylidenbarbitursäure.

4.1.1 Das Produktsystem und das Allokationsmodell

Die vergleichenden Ökobilanz und Ökoeffizienzanalyse der organischen Synthese in Planetenkugelmöhlen wird an Hand der Modellsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure durchgeführt (Schema 4.1). Das Produktsystem umfasst hierbei alle vorgelagerten Prozesse zur Bereitstellung der zwei Ausgangsstoffe Vanillin und Barbitursäure. Diese beiden Edukte werden in einer Knoevenagel-Kondensation zu 5-Vanillylidenbarbitursäure umgesetzt. Für die Synthese in PKM werden die drei Gerätemodelle:

- PKM P7 premium line
- PKM P6 classic line
- PKM P5 classic line

der Firma Fritsch GmbH in die Bewertung einbezogen. Die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure wird in den verschiedenen PKMs bei unterschiedlichen Mahlbechervolumina und unterschiedlicher Mahlbecheranzahl mit Mahlkugeln aus Zirkoniumoxid durchgeführt (Tab. 4.1). Ebenfalls soll eine lösungsmittelfreie Prozessführung in den PKM betrachtet werden.

Tab. 4.1: Angaben zum Mahlbechervolumen und der Mahlbecheranzahl der PKMs.

PKM	P7	P6	P6	P5
Mahlbechervolumen in ml	45	250	500	250
Mahlbecheranzahl	2	1	1	4

Neben den PKMs wird die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der Mikrowelle MLS-Praktika als Referenzprozess im Vergleich betrachtet. In der Mikrowelle kann die Synthese in bis zu 36 Glasgefäßen mit einem Fassungsvermögen von 20 ml durchgeführt werden. Sowohl für die Synthese in den PKMs, als auch in der Mikrowelle sind die Gerätelebensdauer und die Geräteherstellung in der Ökobilanz berücksichtigt. Im Anschluss an die Synthese des Barbiturats erfolgt die Aufreinigung des Endproduktes und die Entsorgung von Abfallprodukten, was ebenfalls im zu untersuchenden Produktsystem inbegriffen ist. Eine schematische Darstellung des zu untersuchenden Produktsystems ist in Abb. 4.1 abgebildet. Bei erforderlichen Allokation wurde der Cut-off-Ansatz verwendet ^[33], d. h. eventuell durch Recyclingprozesse gewinnbare Sekundärprodukte/-rohstoffe werden in ihren Umweltlasten im betrachteten Produktsystem nicht berücksichtigt, da dies nicht im Fokus der Studie stand. Stattdessen werden die Umweltlasten durch die Entsorgung der verwendeten Materialien angerechnet.

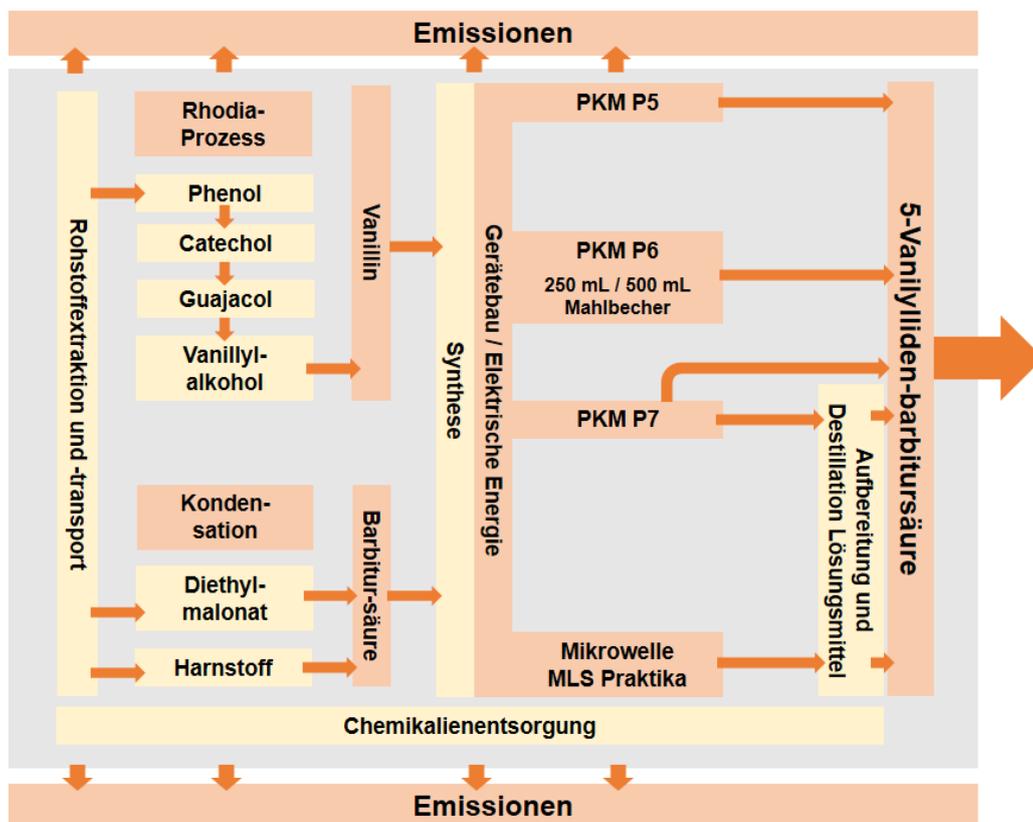


Abb. 4.1: Schema des zu untersuchenden Produktsystems zur Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure. Die Syntheselalternativen in den PKM und der Mikrowelle bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung stehen dabei im Vergleich zueinander.

4.1.2 Datenverfügbarkeit, Systemgrenzen und funktionelle Einheit

Unter der Verwendung von Primär- und Sekundärdaten konnte mit der Umberto NXT Universal-Software ein Modell des Lebenszyklus der gewählten Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure aus Vanillin und Barbitursäure in PKM und der Mikrowelle erstellt werden. Das Modell umfasst in einer Massen- und Energiebilanz alle Stoff-, Energieströme und Emissionen entlang des Lebenszyklus. Es sind sowohl die Bereitstellung der Ausgangsstoffe, die Herstellung / Synthese des Produktes als auch die Entsorgung von Chemikalien im Modell inbegriffen.

Die vorgelagerten Prozesse zur Bereitstellung von Vanillin und Barbitursäure wurden an Hand von Literaturangaben erarbeitet und unter Verwendung von Datensätzen der Ecoinvent-Datenbank dargestellt. Die experimentellen Daten zur Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den PKM und der Mikrowelle wurden vom Projektpartner ITUC erhoben und zur Verfügung gestellt. Die Angaben für die Erstellung der Kostenbilanz wurden in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern ITUC, Fritsch und Herrn Dr. Manfred Dannehl (Evonik Industries) zusammengestellt. Für die Festlegung der geographischen Systemgrenze wurde eine Produktion des Zielproduktes in den nationalen Grenzen Deutschlands angenommen. Die verwendeten Datensätze der Ecoinvent-Datenbank beinhalteten allerdings nur bei einigen Prozessschritten deutsche Datensätze [DE] zur Erstellung des Lebenszyklus-Modells, da die Produktion von chemischen Substanzen, Katalysatoren etc. größtenteils außerhalb von Deutschland erfolgt. Es wurden in diesen Fällen europäische Datensätze [RER] oder globale Datensätze [GLO] für die Darstellung dieser Prozessschritte verwendet. Für die zeitliche Systemgrenze wurde im Rahmen der vergleichenden Ökobilanz und der Ökoeffizienzanalyse die Betrachtung von fünf Jahren mit 251 Arbeitstagen pro Jahr festgelegt. Als funktionelle Einheit (FU) wurde in allen Bewertungsszenarien die Synthese von 1 kg 5-Vanillylidenbarbitursäure betrachtet.

4.1.3 Datenqualität

Die Datenqualität der im Rahmen der Arbeit verwendeten Datensätze der Ecoinvent-Datenbank, aber auch der selbst erstellten Datensätze wurde nach Weidema ^[34] geprüft. Die Daten wurden in den Kategorien:

- Zuverlässigkeit (Repräsentation)
- Vollständigkeit
- Zeitliche Systemgrenzen (Aktualität der Daten)
- Geographische Systemgrenzen (Regionaler Bezug zur festgelegten Systemgrenze von Deutschland)
- Stand der Technologie

bewertet. Hierbei wurde der Datensatz in der jeweiligen Kategorie mit einem Punkteschlüssel von 1 bis 5 bewertet. Bei einem Wert von 1 besteht die geringste Unsicherheit und bei einem Wert von 5 besteht eine hohe Unsicherheit im Datensatz. Diese Bewertung wurde mit folgendem Farbcode kenntlich gemacht:



4.1.4 Art der Wirkungsabschätzung

In der Auswertung der vergleichenden Ökobilanz und der Ökoeffizienzanalyse der organischen Synthese in PKM wird die Wirkungsabschätzung an Hand der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure betrachtet. In den verschiedenen Szenarien wird die ökologische Wirkungsabschätzung in den Schwerpunkten Ressourcenverbrauch, Energieaufwand und Umweltwirkung analysiert. Die Auswahl der verwendeten *Midpoint*-Wirkungskategorien ist in Tab. 4.2 zusammengefasst. Zur Berechnung der verschiedenen Wirkungsindikatoren werden die zwei Wirkungsabschätzungsmethoden ReCiPe 2008 (*Hierarchist*) und CML 2001 verwendet ^{[35],[36]}.

Tab. 4.2: Auswahl der Wirkungskategorien und Wirkungsindikatoren.

	Wirkungskategorie	Wirkungs-indikator	Einheit / FU*
Ressourcen-verbrauch	Abiotischer Ressourcenverbrauch	ADP	g Sb-Äquivalente / FU
Energie- Aufwand	Kumulierter Energieaufwand	CED	MJ-Äquivalente / FU
Umweltwirkung	Klimaänderung	GWP	kg CO ₂ -Äquivalente / FU
	Terrestrische Versauerung	TA	g SO ₂ -Äquivalente / FU
	Bildung von Photooxidantien	POFP	g NMVOC-Äquivalente / FU
	Süßwasser Eutrophierung	FE	g P-Äquivalente / FU
	Humantoxizität	HTP	kg 1,4-DCB-Äquivalente / FU

*FE = Funktionelle Einheit von 1 kg 5-Vanillylidenbarbitursäure

Die Wirkungsindikatoren ADP und CED werden in Anlehnung an die Empfehlungen von Bach *et al.* und Fritsche *et al.* ^{[37],[38]} weiterhin unterschieden in:

- $ADP_{\text{fossil}} / ADP_{\text{elemental}}$
- $CED_{\text{renewable}} / CED_{\text{non renewable}}$

Beim Abiotischen Ressourcenverbrauch differenziert diese Unterteilung zwischen dem Verbrauch fossiler Rohstoffe (ADP_{fossil}) und dem Verbrauch an Metallen ($ADP_{\text{elemental}}$). Der kumulierte Energieaufwand unterscheidet zwischen erneuerbaren ($CED_{\text{renewable}}$) und nicht erneuerbaren Energieträgern ($CED_{\text{non renewable}}$).

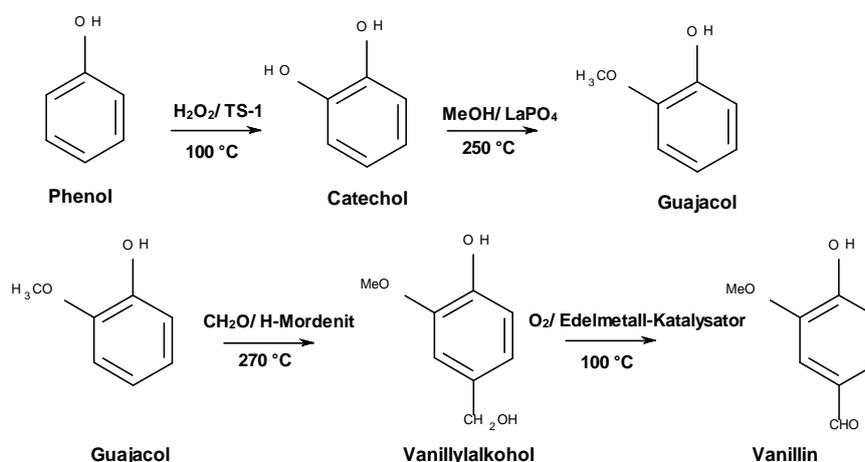
Neben der ökologischen Wirkungsabschätzung umfasst die Ökoeffizienzanalyse auch eine ökonomische Bewertung der Alternativen ^[39]. Diese erfolgt in einer Lebenszykluskostenanalyse, die nach Sell *et al.* ^[40] durchgeführt wird.

4.2 Sachbilanz

In der Sachbilanz sind alle Daten der Massen- und Energiebilanzierung entlang des Lebenszyklusmodells von 5-Vanillylidenbarbitursäure angegeben.

4.2.1 Der Rhodia-Prozess zur Bereitstellung von Vanillin

Gegenwärtig wird Vanillin in zwei Verfahren produziert. Einerseits erfolgt die Herstellung ausgehend von Lignin als Koppelprodukt bei der Cellulose-Gewinnung und andererseits im Rhodia-Prozess ausgehend von Phenol ^[41]. Der Rhodia-Prozess hat hierbei einen Marktanteil von 85% und die Herstellung ausgehend von Lignin einen Marktanteil von 15%. Bei der Erarbeitung des Lebenszyklusmodells von 5-Vanillylidenbarbitursäure war es nicht möglich, umfassende und aktuelle Produktionsdaten zur Herstellung von Vanillin aus Lignin aus Literaturangaben zusammenzustellen. Infolgedessen wurde sich auf die Darstellung des marktdominierenden Rhodia-Prozesses beschränkt. Beim Rhodia-Prozess wird Vanillin in einer vierstufigen Synthese ausgehend von Phenol über Catechol, Guajacol und Vanillylalkohol hergestellt (Schema 4.2) ^{[42],[43]}. Alle für die Durchführung notwendigen Chemikalien und Katalysatoren und deren Vorketten wurden im Modell berücksichtigt.



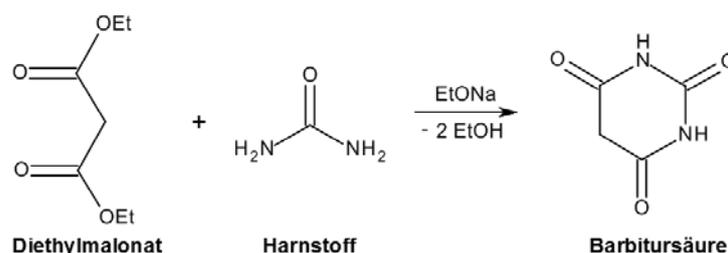
Schema 4.2: Katalysierte Vierstufensynthese von Vanillin ausgehend von Phenol über Catechol, Guajacol und Vanillylalkohol.

In Abhängigkeit von der Datenlage erfolgte die Modellierung mit folgenden Annahmen:

Sofern die Reaktionsausbeute bekannt war, wurde diese bei der Berechnung der Substanzmengen an Edukten und Produkten zur Herstellung/Bereitstellung von Chemikalien berücksichtigt. Bei unbekannter Reaktionsausbeute wurde ein stöchiometrischer Umsatz angenommen. An Hand der Reaktionstemperaturen, Substanzmassen und der spezifischen Wärmekapazität wurden die benötigten Wärmeenergien in den jeweiligen Syntheseschritten berechnet. Die Vorkette der Energieerzeugung wurde durch den Ecoinvent-Datensatz *Steam production in chemical industry* im Modell dargestellt. Zusätzlich wurden allgemeine Ecoinvent-Datensätze *Chemical production, organic* oder *Chemical production, inorganic* bei den einzelnen Prozessschritten verwendet. Diese generischen Datensätze berücksichtigen die Infrastruktur und den Energieverbrauch in der industriellen Produktion von Chemikalien. Ebenso war nicht für jede Chemikalie entlang der Vorketten ein entsprechender Datensatz in der Ecoinvent-Datenbank vorhanden und es wurde in Einzelfällen ein Datensatz einer chemisch ähnlichen Verbindung verwendet (z.B. Datensatz von Dipropylamin näherungsweise für Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH)). Der in der vierten Synthesestufe zur Oxidation von Vanillylalkohol benötigte Edelmetall-Katalysator konnte an Hand der Literaturangaben nicht näher definiert werden^{[42][43]}. Auf Grund dessen wurde für diese Gasphasen-Reaktion ein Standard-Gasphasenkatalysator (P25 Degussa) angenommen^[44].

4.2.2 Die Bereitstellung von Barbitursäure

Barbitursäure wird durch die Kondensation von Harnstoff und Diethylmalonester in Gegenwart von Ethylenoxid dargestellt (Schema 4.3)^[45]. Die Bereitstellung von Harnstoff und Ethylenoxid konnte durch vorhandene Datensätze der Ecoinvent-Datenbank in das Modell implementiert werden, während für Diethylmalonester in Näherung der Datensatz von Dimethylmalonester verwendet wurde.



Schema 4.3: Kondensation von Harnstoff und Diethylmalonat zu Barbitursäure unter Zusatz von Natriumethanolat

4.2.3 Angaben zur Geräteherstellung der PKMs und der Mikrowelle

In der vorliegenden vergleichenden Analyse wurden vier Lebenszyklusmodelle für die Durchführung der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in drei Gerätemodellen der PKM der Fritsch GmbH und in der Mikrowelle MLS Praktika gegenübergestellt. In den Modellen wurde die jeweilige Geräteherstellung (vereinfachte Modellierung) berücksichtigt. Die Herstellung der PKM und der Mikrowelle wurden vereinfacht als Masse Stahl dargestellt. Die Vorkette der Stahlherstellung wurde durch den Ecoinvent-Datensatz *Market for chromium steel 18/8* eingefügt. Daneben wurde bei den PKM die Vorkette der Zirkoniumoxid-Mahlkugeln einschließlich der Zirkoniumoxid-Gewinnung durch den Ecoinvent-Datensatz *Market for zirconium oxide* dargestellt. Es wurde eine Gerätelebensdauer von fünf Jahren und eine Verwendung der Mahl­kugeln bis zu einem Abrieb von 10% bei einem Füllgrad des Mahl­bechers von 0,3 angenommen. Der Abrieb der Mahl­kugeln bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den drei verschiedenen PKM führt in den betrachteten fünf Jahren zu einer unterschiedlichen Anzahl notwendiger Mahl­kugelwechsel, was in der Massenbilanz von Zirkoniumoxid berücksichtigt wurde (Tab. 4.3).

Die Mikrowelle MLS Praktika kann mit bis zu 36 Glasgefäßen zur Synthese bestückt werden. Die Vorkette zur Herstellung der Glasgefäße wurde durch den Ecoinvent-Datensatz *Market for glass tube, borosilicate* abgebildet (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Angaben zur Sachbilanz der Geräteherstellung der PKM und der Mikrowelle

	PKM P7	PKM P6	PKM P6	PKM P5	Mikrowelle
Gerätemasse	44,00 kg	63,00 kg	63,00 kg	120,00 kg	73,70 kg
Masse Glasgefäß					0,06 kg
Masse 36 x Glasgefäß					36 x 0,06 kg
Masse Mahlbecher	1,74 kg (2 x 45 ml)	2,50 kg (1 x 250 ml)	5,00 kg (1 x 500 ml)	10,00 kg (4 x 250 ml)	
Anzahl Mahl­kugeln	36	143	286	572	
Füllgrad	0,3	0,3	0,3	0,3	
Anzahl der Mahl­kugelwechsel in 5 Jahren	1	1	1	2	
Masse Mahl­kugeln (2,9 g / Kugel)	0,21 kg	0,83 kg	1,66 kg	4,98 kg	

4.2.4 Szenarien zur Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure

In drei Szenarien sollen die Umweltauswirkungen in einer vergleichenden Ökobilanzierung und die Ökoeffizienz der organischen Synthese am Beispiel von 5-Vanillylidenbarbitursäure in

PKM betrachtet werden. Im ersten Szenario werden die zwei Technologien Mikrowelle (Referenzprozess) und Planetenkugelmühle in der ökologischen Wirkungsabschätzung im Vergleich betrachtet und der Einfluss einer lösungsmittelfreien Prozessführung bei der PKM in der Ökobilanz herausgearbeitet. Daneben untersucht das zweite Szenario die Auswirkungen in der Ökobilanz, die sich bei einem *Scale-up* der Synthese durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens bei der PKM ergeben. Zuletzt werden drei PKM in ihrer Ökoeffizienz im Vergleich betrachtet. Hierbei erfolgt der Vergleich der Veränderungen in der Öko- und Kostenbilanz bei einem *Scale-up* durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens und/oder eines *Numbering-up* durch die Erhöhung der Mahlbecheranzahl bei den verschiedenen PKM.

4.2.4.1 Szenario 1 – Technologievergleich

In einem Technologievergleich wird die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der Mikrowelle MLS Praktika mit bis zu 36 Glasgefäßen mit der Synthese in der PKM P7 *premium line* in der ökologischen Wirkungsabschätzung gegenübergestellt (Tab. 4.4). Es erfolgte ein Vergleich mit der Mikrowelle mit i) einem Glasgefäß und ii) bei maximaler Auslastung mit 36 Glasgefäßen. Dieser zweifache Vergleich ist erforderlich, da zur Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen keine experimentellen Daten erhoben wurden. Die Modellierung erfolgte durch lineare Interpolation des Energieaufwandes und das Hochskalieren des Syntheseansatzes. Die zu Grunde liegenden experimentellen Daten zur Synthese in der Mikrowelle schließen eine wässrige Aufbereitung ein, während bei der Synthese in der PKM P7 eine Aufbereitung mit Ethylacetat erfolgt. Im Vergleich zu einer Synthese in der Mikrowelle wird zusätzlich der Einfluss der Umsetzung einer lösungsmittelfreien Prozessführung bei der Synthese in der PKM P7 *premium line* betrachtet.

Tab. 4.4: Angaben zu Szenario 1: Technologievergleich bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der Mikrowelle MLS-Praktika und der PKM P7.

Technologie	Mikrowelle		Kugelmühle
Gerätetyp	MLS Praktika		PKM P7 premium line
Syntheseansatz	0,01 mol*	36 x 0,01 mol*	2 x 0,02 mol**
Ausbeute	90%	90%	96%
Energieverbrauch	7,67 kWh/mol	0,24 kWh/mol***	5,23 kWh/mol
Reaktionszeit	5 min	5 min	30 min***
Arbeitszeit	20 min	8 h	60 min
Produktmenge in 5 Jahren	71,0 kg	106,5 kg	101 kg

* Zugabe von jeweils 5 ml Wasser in Glasgefäße bei Reaktionsansätzen in der Mikrowelle

** Reaktion bei einem Füllgrad von 0,3 und 1000 rpm

*** Linear interpoliert aus der Energiemessung der beladenen Mikrowelle mit 1 und 26 Glasgefäßen

4.2.4.2 Szenario 2 – Scale-up durch Erhöhung des Mahlbechervolumens

Eine Erhöhung des Mahlbechervolumens in der PKM P6 *classic line* ermöglicht ein *Scale-up* der Modellreaktion. Bei der ökologischen Wirkungsabschätzung soll die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PKM P6 *classic line* bei einem Mahlbechervolumen von 250 ml mit der Synthese bei einem Mahlbechervolumen von 500 ml verglichen werden (Tab. 4.5). Darauf aufbauend erfolgt die Betrachtung der Umweltwirkung eines theoretischen *Scale-up* der Synthese in der PKM P5 *classic line*. Aufbauend auf Szenario 1 wird in

Szenario 2 ausschließlich eine lösungsmittelfreie Prozessführung bei der Synthese in den PKM betrachtet.

Tab. 4.5: Angaben zu Szenario 2. Einfluss eines Scale-up durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PBM P6 und der PBM P5 classic line.

PKM	P6 classic line		P5 classic line	P5 classic line (theoretisch)
	250 ml	500 ml	4 x 250 ml	4 x 500 ml
Mahlbechervolumen	250 ml	500 ml	4 x 250 ml	4 x 500 ml
Syntheseansatz	1 x 0,20 mol	1 x 0,40 mol	44 x 0,20 mol	4 x 0,40 mol
Füllgrad	0,3	0,3	0,3	0,3
Ausbeute	98%	98%	97%	97%
Energieverbrauch [kWh/mol]	0,47	0,27	0,45 l	0,25 *
Reaktionszeit	12 min	10 min	30 min	30 min
Drehzahl	650 rpm	650 rpm	400 rpm	400 rpm
Arbeitszeit	27 min	25 min	90 min	90 min
Produktmenge in 5 Jahren	1146,0 kg	2474,0 kg	1360,0 kg	2721,0 kg

*Annahme: Identische Verringerung im Energieverbrauch, wie bei der PKM P6

4.2.4.3 Szenario 3 – Vergleich der Ökoeffizienz von PKM

In einem Vergleich der Öko- und der Kostenbilanz wird die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PKM P7 premium line, PKM P6 classic line und der PKM P5 classic line betrachtet (Tab. 4.6). Hierbei sollen die verschiedenen Alternativen bei der Maßstabsvergrößerung der Synthese (Scale-up vs. Numbering-up) gegenüber gestellt werden. Es erfolgt die Untersuchung der ökologischen Wirkungsabschätzung, der Anschaffungskosten der PKM, der Produktionsfertigungskosten und die Betrachtung der theoretischen Wertschöpfung, um letztlich die Ökoeffizienz der betrachteten Alternativen zu beurteilen. Aufbauend auf Szenario 1 wird in Szenario 3 ausschließlich eine lösungsmittelfreie Prozessführung bei der Synthese in den PKM betrachtet.

Tab. 4.6: Angaben zu Szenario 3. Der Vergleich der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den drei PKM P7 premium line, PKM P6 und PKM P5 classic line.

PKM	P7 premium line	P6 classic line		P5 classic line
Mahlbechervolumen	2 x 40 ml	250 ml	500 ml	4 x 250 ml
Syntheseansatz [mol]	2 x 0,02	1 x 0,20	1 x 0,40	44 x 0,20
Füllgrad	0,3	0,3	0,3	0,3
Ausbeute	96%	98%	98%	97%
Energieverbrauch [kWh/mol]	5,23	0,47	0,27	0,45
Reaktionszeit	30 min	12 min	10 min	30 min
Drehzahl PKM	1000 rpm	650 rpm	650 rpm	400 rpm
Arbeitszeit	60 min	27 min	25 min	90 min
Produktmenge in 5 Jahren	101,0 kg	1146,0 kg	2474,0 kg	1360,0 kg

4.2.5 Aufbereitung und Entsorgung

Nach der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure war sowohl bei den Reaktionsansätzen in der Mikrowelle als auch in den PKM eine Aufbereitung des Produktes, während der experimentellen Arbeiten erforderlich. Hierfür erfolgte bei den Ansätzen in der Mikrowelle eine wässrige Aufbereitung, während bei den Ansätzen in den PKM Ethylacetat verwendet wurde. Näherungsweise wurde in den Lebenszyklusmodellen ein linearer Zusammenhang zwischen der Produktmenge und den benötigten Mengen der Lösungsmittel angenommen. Die Vorketten zur Bereitstellung der Lösungsmittel konnten durch Ecoinvent-Datensätze dargestellt werden. Die entsprechenden Angaben zur Sachbilanz sind in Tab. 4.8 zusammengefasst. Des Weiteren wurde die Annahme getroffen, dass 71% des Lösungsmittels durch Destillation zurückgewonnen werden können und 29% entsorgt werden ^[52]. Die benötigten Wärmeenergien zur Destillation wurden berechnet und die Energieerzeugung durch den Ecoinvent-Datensatz *Steam production in chemical industry* berücksichtigt (Tab. 4.7). Bei der Berechnung wurden der Energieaufwand zum Erhitzen des Lösungsmittels bis zu seinem Siedepunkt und die notwendige Verdampfungsenthalpie des Lösungsmittels berücksichtigt.

Die Entsorgung sämtlicher entlang des Lebenszyklusmodells auftretenden chemischen Abfälle und die Entsorgung der Lösungsmittel wurden durch Ecoinvent-Datensätze dargestellt. Einerseits durch den Datensatz *Market for spent solvent mixture*, welcher die Transportprozesse von chemischen Abfällen zur Verbrennungsanlage berücksichtigt. Andererseits wurde die Verbrennung der Abfälle durch den Datensatz *Treatment of spent solvent mixture, hazardous waste incineration* in den Modellen dargestellt.

Tab. 4.7: Angaben zur Sachbilanz der benötigten Lösungsmittel zur Aufbereitung von 5-Vanillylidenbarbitursäure.

	PKM P7	PKM P6		PKM P5	Mikrowelle	
Anzahl der Glasgefäße					1	36
Masse Wasser					0,02 kg	0,72 kg
Ecoinvent-Datensatz (Vorkette Wasser)	Market for water, deionised, from tap water, at user [GLO]					
Mahlbecher	2 x 45 ml	1 x 250 ml	1 x 500 ml	4 x 250 ml		
Masse Ethylacetat	0,07 kg	0,36 kg	0,72 kg	1,43 kg		
Ecoinvent-Datensatz (Vorkette Ethylacetat)	Market for ethyl acetate [GLO]					
Energieverbrauch (Wärmeenergie zur Lösungsmittelrückgewinnung/Destillation)	23,96 kJ	119,79 kJ	239,57 kJ	479,14 kJ	4,75 kJ	171,08 kJ
Ecoinvent-Datensatz (Energieerzeugung)	Steam production in chemical industry [RER]					

4.2.6 Angaben zur Lebenszykluskostenanalyse (LCC)

Für eine ökonomische Wirkungsabschätzung wurde im Rahmen von Szenario 3 eine Lebenszykluskostenanalyse (LCC) durchgeführt. Für die Berechnung der Kosten wurden nachfolgende Annahmen getroffen:

Die PKM haben eine Gerätelebensdauer und Abschreibungsdauer von fünf Jahren in denen die Nutzung im Laborbetrieb bei einem 8 h Arbeitstag mit 251 Arbeitstagen pro Jahr erfolgt. Anfallende Betriebskosten umfassen Dichtungswechsel und Mahlkugelwechsel. Es wurde ein

durch Verschleiß notwendiger jährlicher Dichtungswechsel angenommen. Ein Wechsel der Mahlkugeln ist nach 10% Abrieb notwendig. Die Bestimmung der Energiekosten und der kalkulatorischen Zinsen erfolgten unter Verwendung von Angaben des statistischen Bundesamtes ^[53]. Auf der Grundlage der Daten des statistischen Bundesamtes wurde mit einem Energiepreis von 0,13 €/ kWh und einer Inflationsrate von 0,12% in Deutschland gerechnet. Bei der Berechnung der Materialkosten wurde aus Literaturangaben ein Materialgemeinkosten-satz von 5% angenommen ^[54]. Des Weiteren fallen unter der Annahme einer lösungsmittel-freien Prozessführung in den PKM keine zu entsorgenden Abfälle an, weshalb keine Abfallent-sorgungskosten in der Kostenbilanzierung berücksichtigt wurden. Die vom Projektpartner ITUC erhobenen experimentellen Daten sind Versuche zur Synthese von 5-Vanyllidenbarbi-tursäure im Labormaßstab. Auf Grundlage dieser Ergebnisse konnten im Rahmen der Bewer-tung keine Abschätzungen über den möglichen Personalbedarf getroffen werden, wenn eine Synthese in Kugelmühlen in der industriellen Produktion realisiert werden soll. Infolgedessen wurden mögliche Personalkosten im Rahmen der LCC nicht betrachtet.

Tab. 4.8: Angaben zu den Kosten bei der Erstanschaffung der Planetenkugelmühlen.

Planetenkugelmühle (PKM)	PKM P7 <i>Premium Line</i>	PKM P6 (250) <i>Classic Line</i>	PKM P6 (500) <i>Classic Line</i>	PKM P5 <i>Classic Line</i>
Kosten der PBM in €	8.610,00	5.660,00	5.660,00	13.560,00
Mahlbechervolumen	45 ml	250 ml	500 ml	250 ml
Mahlbecheranzahl	2	1	1	4
Kosten eines Mahlbechers (Stahl) in €	975,00	1.263,78	1.540,00	1.263,78
Gesamtkosten der Mahlbecher in €	1.950,00	1.263,78	1.540,00	5.055,12
Anzahl Mahlkugeln für einen Füllgrad von 0,3	36	143	286	572
Kosten einer Mahlkugel (ZrO ₂) in €	24,80	24,80	24,80	24,80
Gesamtkosten der Mahlkugeln in €	892,80	3.546,40	7.092,80	14.185,60
Anzahl der Dichtungen für den Mahlbecher	2	1	1	4
Kosten einer Dichtung in €	4,00	4,00	4,00	4,00
Gesamtkosten der Dichtungen in €	8,00	4,00	4,00	16,00
Gesamtkosten der Erstan- schaffung in € (Anschaffungswert)	11.460,80	10.474,18	14.296,80	32.816,72

Tab. 4.9: Angaben zu den Betriebs- und Materialkosten bei der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den Planetenkugelmöhlen.

Planetenkugelmühle (PKM)	PKM P7 Premium Line	PKM P6 (250) Classic Line	PKM P6 (500) Classic Line	PKM P5 Classic Line
Anzahl der Mahlkugelwechsel in 5 Jahren	1	1	1	2
Kosten der Mahlkugelwechsel in €	892,80	3.546,40*	7.092,80**	28.371,20
Anzahl der Dichtungswechsel in 5 Jahren	10	5	5	20
Kosten der Dichtungswechsel in €	40,00	20,00	20,00	80,00
Masse Produkt in 5 Jahren in kg	100,99	1.145,52*	2.474,35**	1.360,48
Ausbeute Produkt in %	96	98	98	97
Kosten von 1 kg Barbitursäure in €	6,20			
Kosten von 1 kg Vanillin in €	9,92			

Tab. 4.10: Angaben zu den Energiekosten. Ermittelt durch den Energieverbrauch bei der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den Planetenkugelmöhlen.

Planetenkugelmühle (PKM)	PBM P7 Premium Line	PBM P6 (250) Classic Line	PBM P6 (500) Classic Line	PBM P5 Classic Line
Stoffmenge Produkt in 5 Jahren in mol	385,5	4372,2	9444,1	5192,6
Energieverbrauch pro mol Produkt in kWh/mol	5,23	0,47	0,27	0,45
Energieverbrauch in 5 Jahren in kWh	2017,7	2072,4	2502,7	2336,7
Energiekosten €/kWh	0,13	0,13	0,13	0,13

4.3 Wirkungsabschätzung

Auf Basis der Daten zur Sachbilanz wurden für die Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure vier Modelle für eine vergleichende Ökobilanz (Szenario 1 und 2) und einer Ökoeffizienzanalyse (Szenario 3) der organischen Synthese in PKM betrachtet und die potentiell resultierenden Umweltauswirkungen und Kosten errechnet. Die Umweltauswirkungen (ökologische Wirkungsabschätzung) werden in den Schwerpunkten Ressourcenverbrauch, Energieaufwand und Umweltwirkungen differenziert betrachtet.

4.3.1 Ökologische Wirkungsabschätzung von Szenario 1

Im ersten Szenario sollte in einem Technologievergleich die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PKM P7 der Synthese in der Mikrowelle MLS Praktika (Referenzprozess) gegenübergestellt werden. Insbesondere die Auswirkungen einer lösungsmittelfreien Prozessführung wurden bei der Synthese in der PKM betrachtet.

Ressourcenverbrauch

Bei der Wirkungsabschätzung im Ressourcenverbrauch zeigt sich, dass der Ressourcenverbrauch an Metallen ausschließlich durch die Vorkette zur Bereitstellung von Vanillin bestimmt

wird (Abb. 4.2). Im Vergleich ist der $ADP_{\text{elemental}}$ für die Synthese in der PKM P7 um 6% geringer als für die Synthese in der Mikrowelle.

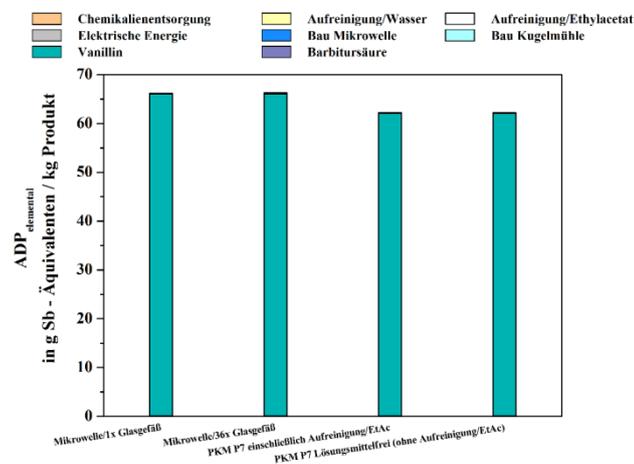


Abb. 4.2: Ressourcenverbrauch an Metallen. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.

Beim Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger zeigt sich dagegen eine differenziertere Wirkungsabschätzung (Abb. 4.3). Der ADP_{fossil} wird allerdings ebenfalls durch die Vorketten der beiden Ausgangsstoffe Barbitursäure und Vanillin dominiert. Beim Vergleich der Synthese in der Mikrowelle mit der Synthese in der PKM P7 ist der ADP_{fossil} der Vorketten der Ausgangsstoffe bei der Synthese in der PKM P7 um 6% pro 1kg Produkt verringert. Die Synthese in der Mikrowelle wurde für die Verwendung sowohl von einem Glasgefäß als auch bei maximaler Auslastung mit 36 Glasgefäßen betrachtet. Bei der Verwendung von einem Glasgefäß hat die Chemikalienentsorgung einen Anteil von 29% und bei 36 Glasgefäßen einen Anteil von 4% am ADP_{fossil} . Bei maximaler Auslastung der Mikrowelle verringern sich der ADP_{fossil} der Chemikalienentsorgung um 90% (1 x Glasgefäß 181 g Sb-Äquivalent / kg Produkt; 36 x Glasgefäß 17 g Sb-Äquivalente / kg Produkt) und des elektrischen Energieaufwandes um 77% (1 x Glasgefäß 18 g Sb-Äquivalent / kg Produkt; 36 x Glasgefäß 4 g Sb-Äquivalente / kg Produkt). Der ADP_{fossil} für die Synthese in der PKM P7 ist unter Berücksichtigung einer anschließenden Aufreinigung mit Ethylacetat im Vergleich zur Synthese in der Mikrowelle mit einem Glasgefäß um 6% verringert. Bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung in der PKM P7 (506 g Sb-Äquivalente / kg Produkt) ist der ADP_{fossil} im Vergleich zur Mikrowelle mit einem Glasgefäß (623 g Sb-Äquivalente / kg Produkt) um 19% verringert. Des Weiteren ist bei der Synthese in der PKM P7 im Gegensatz zur Mikrowelle mit einem Glasgefäß der elektrische Energieaufwand zum Betrieb der PKM mit einem Anteil am ADP_{fossil} von 17% von höherer Gewichtung. Im Vergleich zu einer Synthese in der Mikrowelle bei maximaler Auslastung mit 36 Glasgefäßen ist der ADP_{fossil} bei der Synthese in der PKM P7 unter Berücksichtigung einer Aufreinigung mit Ethylacetat um 26% erhöht. Bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung in der PKM P7 verringert sich der ADP_{fossil} , ist aber dennoch im Vergleich zur Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen (463 g Sb-Äquivalente / kg Produkt) um 7% höher.

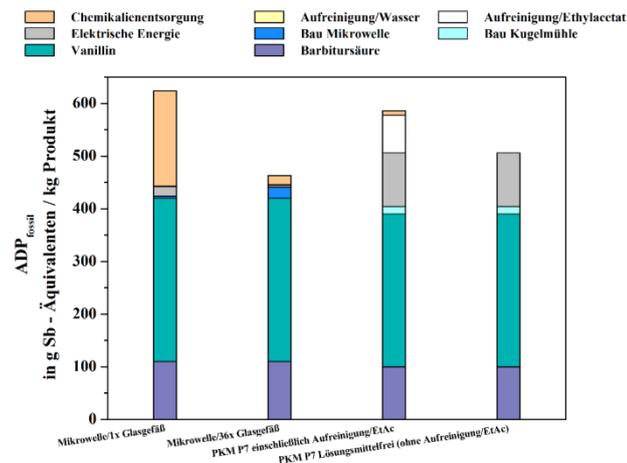


Abb. 4.3: Ressourcenverbrauch an fossilen Energieträgern. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.

Energieaufwand

Auch in Hinblick auf den kumulierten Energieaufwand (CED) Es dominieren die Vorketten der Ausgangsstoffe die Wirkungsabschätzung. Beim Vergleich der Synthese in der PKM P7 gegenüber der Synthese in der Mikrowelle ist bei der Betrachtung der Bereitstellung der Ausgangsstoffe der $CED_{\text{non renewable}}$ um 6% (Schema 4.1) und der $CED_{\text{renewable}}$ um 14% verringert. Dies ist auf die höhere Ausbeute an Produkt in der PKM zurückzuführen.

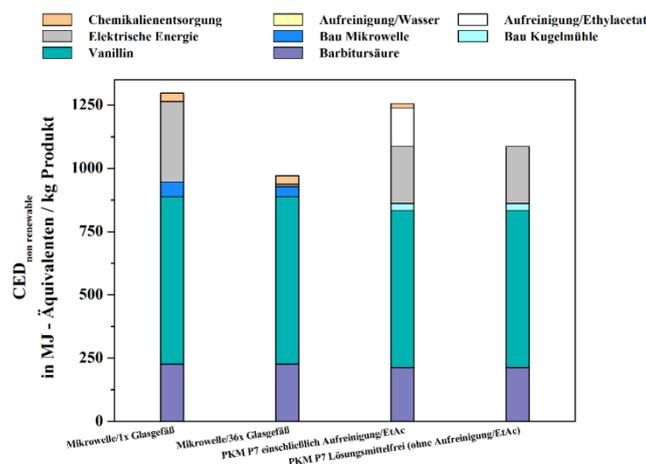


Abb. 4.4: Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.

Der Vergleich der Synthese in der Mikrowelle bei maximaler Auslastung mit 36 Glasgefäßen im Vergleich zur Synthese mit einem Glasgefäß zeigt eine Verringerung im $CED_{\text{non renewable}}$ von 25%. Vergleicht man die Synthese in der PKM P7 unter Berücksichtigung einer Aufreinigung mit Ethylacetat mit der Synthese in der Mikrowelle mit einem Glasgefäß verringert sich der $CED_{\text{non renewable}}$ marginal (um 3%). Hingegen liegt der $CED_{\text{non renewable}}$ bei der Synthese in der PKM P7 gegenüber der Synthese in der Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen um 29% höher. Ausgehend von einer lösungsmittelfreien Prozessführung in der PKM P7 ist der $CED_{\text{non renewable}}$ gegenüber der Synthese in der Mikrowelle mit einem Glasgefäß um 16% verringert. Jedoch beim Vergleich mit der Mikrowelle bei maximaler Auslastung ist $CED_{\text{non renewable}}$ bei der Synthese in der PKM P7 um 12% höher. Die Betrachtung des $CED_{\text{renewable}}$ zeigt ein identisches

Ergebnis beim Vergleich der beiden Technologien. Allerdings sind der Bau der Mikrowelle und der Bau der PKM in der Bilanz des $CED_{renewable}$ höher gewichtet.

Umweltwirkungspotentiale

Die Abschätzung der Umweltwirkungen wurde für fünf Wirkungsindikatoren (Tab. 4.2) für die Synthese in der Mikrowelle und in der PKM P7 betrachtet. Die Wirkungsabschätzung für die Mikrowelle zeigt, dass die Bereitstellung des Ausgangsstoffes Vanillin insbesondere in den Kategorien der Süßwasser-Eutrophierung und der terrestrischen Versauerung dominiert. Beim GWP der Synthese in der Mikrowelle mit einem Glasgefäß (Abb. 4.5) ist der Anteil des elektrische Energieaufwandes zum Betrieb des Gerätes mit 21% hoch gewichtet, während bei der Synthese mit 36 Glasgefäßen der Anteil des elektrischen Energieaufwandes mit weniger als 1% sehr niedrig gewichtet ist (Abb. 4.6). Das aus der Synthese mit 36 Glasgefäßen resultierende GWP ist neben der Bereitstellung der Ausgangsstoffe mit einem Anteil von 28% durch die Chemikalienentsorgung bestimmt. Die Vorkette der Geräteherstellung ist bei der Betrachtung des humanen Toxizitätspotentials von höherer Wichtigkeit. Dies ist auf die Verwendung von Stahl mit einem gewissen Chromanteil zurückzuführen. Der Anteil bei der Synthese mit einem Glasgefäß beträgt 15% und bei der Synthese mit 36 Glasgefäßen 10%.

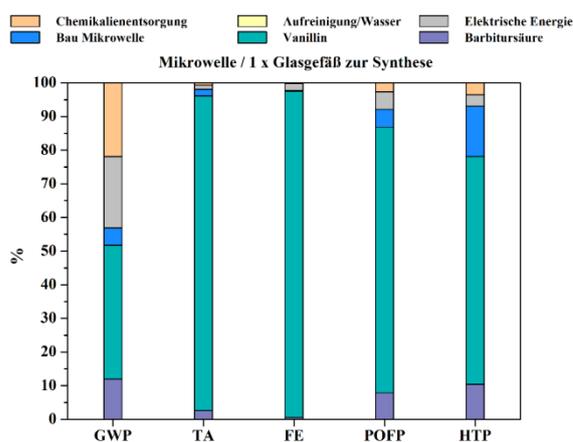


Abb. 4.5: Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der Mikrowelle mit 1 Glasgefäß.

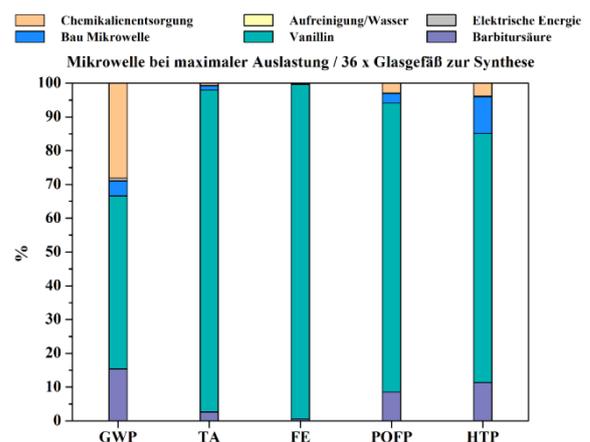


Abb. 4.6: Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen.

Bei der Synthese in der PKM P7 ist die Bereitstellung von Vanillin bei der Betrachtung aller fünf Indikatoren immer von höchster Gewichtung (Abb. 4.7 A). Ebenfalls zeigt sich ein höherer Anteil beim GWP durch die Aufreinigung mit Ethylacetat und die Chemikalienentsorgung mit 18% und bei der Süßwasser Eutrophierung mit 24% (Abb. 4.7 A). Bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung ist die Wirkungsabschätzung fast ausschließlich durch die Ausgangsstoffe zur Synthese bestimmt (Abb. 4.7 B). Die Geräteherstellung der PKM P7 und der elektrische Energieaufwand beim Gerätebetrieb sind von geringerer Gewichtung. Einzig beim GWP ist der elektrische Energieaufwand mit einem Anteil von 22% höher gewichtet.

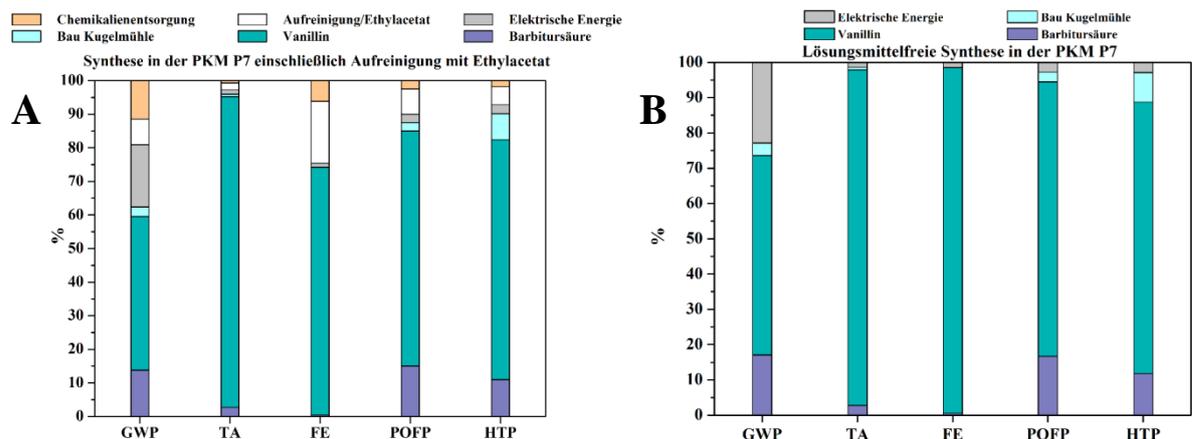


Abb. 4.7: Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P7: A-Einschließlich Aufreinigung mit Ethylacetat / B-Lösungsmittelfreie Prozessführung.

4.3.2 Ökologische Wirkungsabschätzung von Szenario 2

Im zweiten Szenario sollte der Einfluss eines *Scale-up* durch die Vergrößerung des Mahlbechervolumens bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure analysiert werden (Tab. 4.6).

Ressourcenverbrauch

Bei der Wirkungsabschätzung des Ressourcenverbrauchs ist der $ADP_{\text{elemental}}$ wiederum nahezu ausschließlich durch die Vorkette des Vanillins bestimmt. Alle weiteren Einflussgrößen bei der Bewertung des Lebenszyklus unter der Annahme einer lösungsmittelfreien Prozessführung (Elektrischer Energieaufwand, Bereitstellung von Barbitursäure und der Bau der PKM) haben insgesamt einen Anteil von $< 1\%$ am $ADP_{\text{elemental}}$. Somit ist der Effekt der Maßstabsvergrößerung der Mahlbecher entsprechend gering.

Der Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger ADP_{fossil} (Abb. 4.8) ist durch die beiden Vorketten der Ausgangsstoffe bei der Synthese in den PKM dominiert (Anteil ADP_{fossil} : Barbitursäure 25%; Vanillin 73%). Der Anteil des elektrischen Energieverbrauchs am ADP_{fossil} liegt bei der Synthese in der PKM P6 mit einem Mahlbechervolumen von 250 ml bei 2,2%, während der Anteil bei der PKM P5 bei 2,0% liegt. Bei einem *Scale-up* der Mahlbecher auf ein Volumen von 500 ml verringert sich der ADP_{fossil} minimal (Verringerung des ADP_{fossil} : PKM P6 0,9%; PKM P5 0,7%).

Energieaufwand

Der kumulierte Energieaufwand fossiler Energieträger $CED_{\text{non renewable}}$ (Abb. 4.9) zeigt bei der Synthese in den PKM ein nahezu identisches Ergebnis zum ADP_{fossil} (Abb. 4.8). Die Vorketten zur Bereitstellung von Vanillin und Barbitursäure haben jeweils einen Anteil am $CED_{\text{non renewable}}$ von 72% und 25% und dominieren die Wirkungsabschätzung. Daneben führt die Erhöhung des Mahlbechervolumens bei der Synthese in der PKM P6 und der PKM P5 zu einer geringfügigen Reduzierung des $CED_{\text{non renewable}}$ beim elektrischen Energieaufwand um 1%. Bei der Betrachtung des $CED_{\text{renewable}}$ lässt sich zudem erkennen, dass die Erhöhung des Mahlbechervolumens von 250 ml auf 500 ml den Anteil des Gerätebaus der PKM am CED halbiert. Der Anteil des $CED_{\text{renewable}}$ beträgt bei der Synthese in der PKM P6 mit einem 250 ml

Mahlbecher 3% und liegt bei der Synthese in der PKM P6 mit einem 500 ml Mahlbecher bei 1,5%.

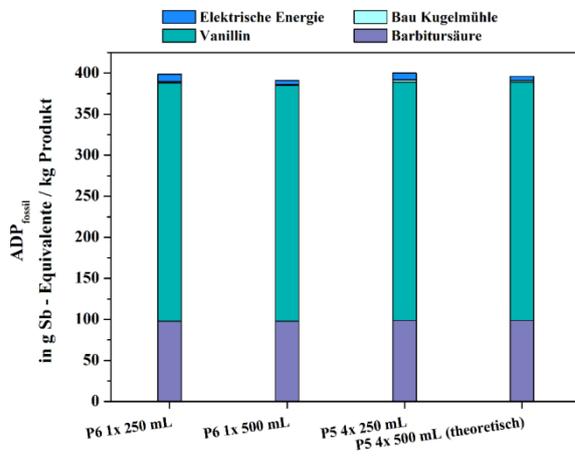


Abb. 4.8: Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger. Ergebnisse für Szenario 2-Scale-up durch Erhöhung des Mahlbechervolumens.

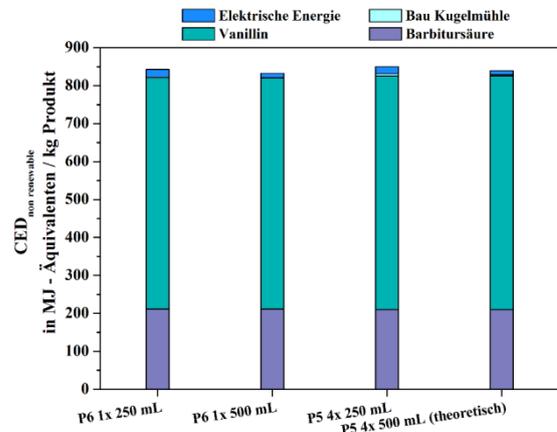


Abb. 4.9: Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger. Ergebnisse für Szenario 2-Scale-up durch Erhöhung des Mahlbechervolumens.

Umweltwirkungspotentiale

Nach der Betrachtung von Ressourcenverbrauch und Energieaufwand erfolgt zuletzt die Betrachtung der Umweltwirkungspotentiale, die sich in Szenario 2 ergeben. Die Ergebnisse sind für die PKM P6 bei einem Mahlbechervolumen von 250 ml (Abb. 4.10) und 500 ml (Abb. 4.11) für die fünf Umweltindikatoren (Tab. 4.2) dargestellt. Die Umweltwirkungen sind fast ausschließlich durch die Vorketten der Ausgangsstoffe bestimmt. Das zeigt sich insbesondere bei der terrestrischen Versauerung und der Süßwasser-Eutrophierung, wo der Anteil des Vanillins bei 97% und 99% liegt. Die Barbitursäure hat im Vergleich eine geringere Gewichtung in der Umweltwirkung. Der Anteil beim GWP liegt bei 22% und beim HTP bei 17% unabhängig vom Mahlbechervolumen bei der Synthese in der PKM P6. Beim POFP hat die Vorkette der Barbitursäure einen Anteil von 9%, während bei der terrestrischen Versauerung und der Süßwasser Eutrophierung der Anteil mit 3% und 1% sehr niedrig gewichtet ist. Der Einfluss durch den elektrischen Energieaufwand zum Betrieb der PKM und der Bau des Gerätes sind im Verhältnis zu den Ausgangsstoffen marginal. Beim GWP liegt der Anteil bei der PKM P6 mit einem Mahlbechervolumen von 250 ml bei 3,2% und in den anderen Umweltkategorien < 1,5% (Abbildung 13). Bei der PKM P6 mit einem Mahlbechervolumen von 500 ml liegt der Anteil in allen Umweltwirkungskategorien < 2% (Abb. 4.11).

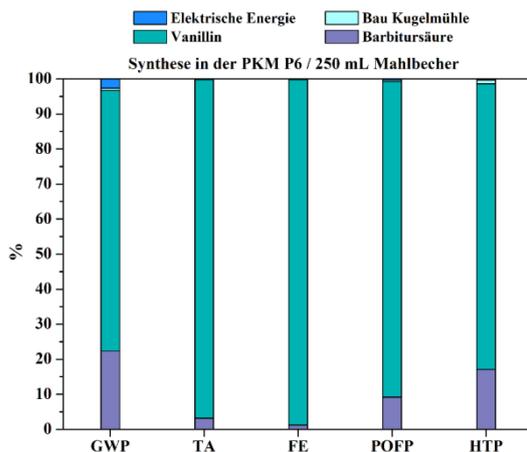


Abb. 4.10: Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P6 mit einem 250 ml Mahlbecher.

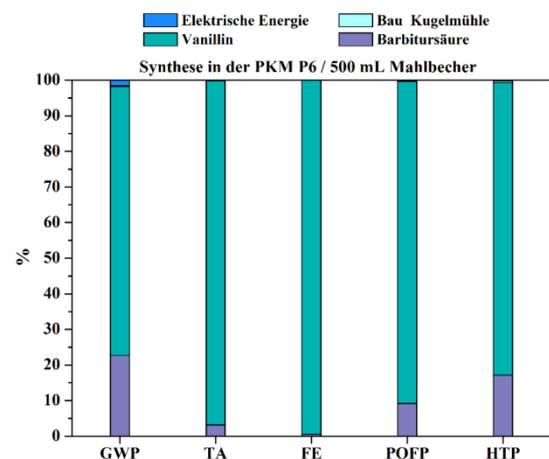


Abb. 4.11: Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P6 mit einem 500 ml Mahlbecher.

4.3.3 Die Wirkungsabschätzung von Szenario 3

In Szenario 3 wurde die Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den verschiedenen PKM verglichen. Die verschiedenen Alternativen zur Maßstabsvergrößerung (*Scale-up / Numbering-up*) wurden dabei in ihrer Ökoeffizienz gegenübergestellt.

4.3.3.1 Ökologische Wirkungsabschätzung

Nachfolgend wird die ökologische Wirkungsabschätzung von Szenario 3 in den Schwerpunkten Ressourcenverbrauch, Energieaufwand und Umweltwirkung der organischen Synthese in PKM analysiert.

Ressourcenverbrauch

Beim Ressourcenverbrauch an Metallen $ADP_{\text{elemental}}$ zeigt sich im direkten Vergleich der PKM erneut, dass die Vorkette an Vanillin die Wirkungskategorie dominiert. Die übrigen Vorketten und die Synthesedurchführung selbst (Elektrischer Energieaufwand, Gerätebau der PKM, Bereitstellung der Barbitursäure) sind im Verhältnis hierzu von marginaler Gewichtung (Anteil $< 0,5\%$).

Unterschiedlich ist jedoch die Gewichtung bei der Betrachtung des $ADP_{\text{elemental}}$ im Vergleich zum Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger ADP_{fossil} (Abbildung 15). Die Vorketten beider Ausgangsstoffe sind von hoher Gewichtung (Beispielhaft der Anteil ADP_{fossil} bei der PKM P7: Barbitursäure mit 20% und Vanillin mit 57%). Bei der Synthese in der PKM P7 hat neben den Ausgangsstoffen auch der elektrische Energieaufwand mit einem Anteil von 20% einen höheren Einfluss. Dagegen ist Anteil durch den Bau des Gerätes mit einem Anteil von 2,8% gering. Im Vergleich zur PKM P7 ist der ADP_{fossil} bei den anderen PKM niedriger (Abb. 4.12). Der ADP_{fossil} reduziert sich bei den PKM im elektrischen Energieaufwand. Bei der PKM P6 mit einem 250 ml Mahlbecher liegt der Anteil des elektrischen Energieaufwandes des ADP_{fossil} bei 2% und mit einem 500 ml Mahlbecher bei 1,2%. Das ADP_{fossil} der Synthese in der PKM P5 hat wiederum einen Anteil des elektrischen Energieaufwandes von 2%. Sowohl bei der Synthese in der PKM P6 und der PKM P5 liegt der Anteil des Gerätebaus am ADP_{fossil} $< 1\%$.

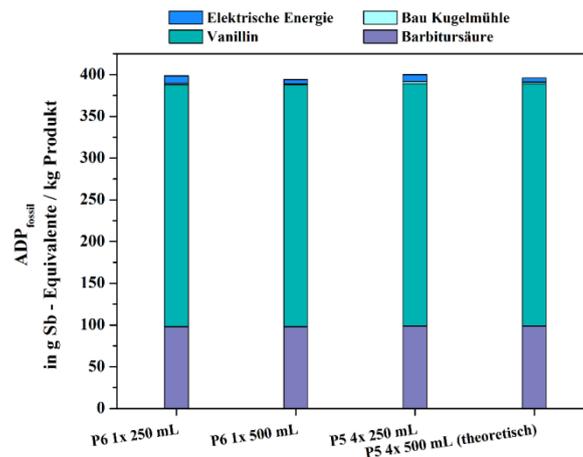


Abb. 4.12: Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger. Ergebnisse für Szenario 3-Vergleich der Ökoeffizienz von PKM.

Energieaufwand

Die Ergebnisse, die sich an Hand des kumulierten Energieaufwandes $CED_{non\ renewable}$ (Abb. 4.13) und $CED_{renewable}$ ergeben, sind in Übereinstimmung mit dem ADP_{fossil} (Abb. 4.12). Die Vorketten der Ausgangsstoffe dominieren den CED. Die Bereitstellung von Vanillin und Barbitursäure haben z.B. einen Anteil von 98% am $CED_{non\ renewable}$ bei der Synthese in der PKM P6 im 250 ml Mahlbecher. Im Vergleich zur PKM P7 reduziert sich der $CED_{non\ renewable}$ bei der PKM P6 mit einem 250 ml Mahlbecher und der PKM P5 um 22%. Bei der Synthese in der PKM P6 mit 500 ml Mahlbecher verringert sich der $CED_{non\ renewable}$ um 23%. Der $CED_{non\ renewable}$ reduziert sich durch die Verringerung im elektrischen Energieaufwand pro kg Produkt. Bei der Synthese in der PKM P7 liegt der Anteil des elektrischen Energieaufwandes mit 225 MJ-Äquivalenten / kg Produkt bei 21%. Im Gegensatz dazu ist der Anteil des elektrischen Energieaufwandes bei den Synthesen in der PKM P6 und PKM P5 $< 2,5\%$ (bspw. PKM P6 500 ml Mahlbecher: 10 MJ-Äquivalente / kg Produkt von Gesamt 832 MJ-Äquivalente / kg Produkt). Beim $CED_{renewable}$ ergibt sich eine vergleichbare Gewichtung der Prozesse und Vorketten.

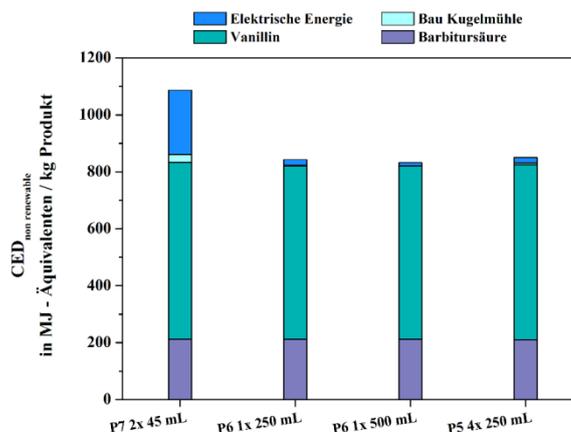


Abb. 4.13: Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger. Ergebnisse für Szenario 3-Vergleich der Ökoeffizienz der PKM.

Umweltwirkungspotentiale

Eine relative Abschätzung der Umweltwirkungen der Synthese in PKM wurde in den im Rahmen der Wirkungsabschätzung von Szenario 1 (Abb. 4.7 B) und Szenario 2 (Abb. 4.10-Abb. 4.11) bereits dargestellt. Ergänzend wurde für Szenario 3 das *Global Warming Potential* GWP der Synthese in den PKM analysiert (Abb. 4.1417). Es lässt sich eine Übereinstimmung zu den Ergebnissen des ADP und CED erkennen. Die Vorketten der Ausgangsstoffe dominieren das GWP. Vanillin hat einen Anteil von 33 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt und Barbitursäure von 10 kg CO₂-Äqui-valenten / kg Produkt bei den Synthesen in den PKM. Der elektrische Energieaufwand bei der PKM P7 ist mit 13 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt von vergleichbarer Gewichtung, wie die Bereitstellung der Barbitursäure. Der Gerätebau hat dagegen einen geringen Anteil von 2 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt am GWP. Bei der Synthese in der PKM P6 verringert sich das GWP je kg Produkt, das durch den Gerätebau und den elektrischen Energieaufwand verursacht wird, erheblich. Bei der Synthese im 250 ml Mahlbecher liegt das GWP des elektrischen Energieaufwandes zum Betrieb der PKM bei 1,2 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt und der Anteil des Gerätebaus bei 0,3 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt. Durch ein *Scale-up* des Mahlbechervolumens auf 500 ml reduziert sich der Anteil des elektrischen Energieaufwandes (0,7 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt) und Gerätebaus (0,1 kg CO₂-Äquivalenten / kg Produkt) nochmals geringfügig. Die Ergebnisse des GWP bei der PKM P6 mit 500 ml Mahlbechervolumen sind nahezu identisch mit den Ergebnissen der Synthese in der PKM P5.

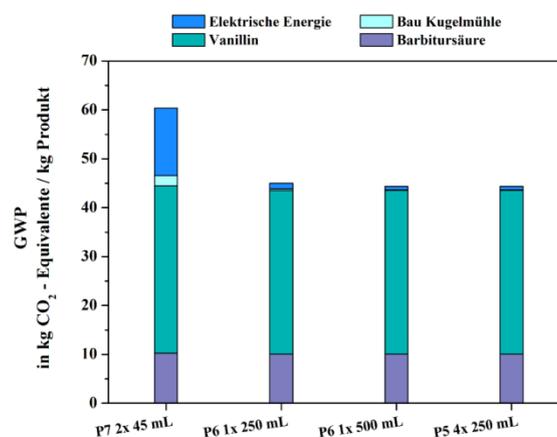


Abb. 4.14: Global Warming Potential GWP der Synthese in der PKM P7, PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher), PKM P5.

4.3.3.2 Lebenszykluskosten

Neben der ökologischen Wirkungsabschätzung erfolgte zur Betrachtung der Ökoeffizienz in Szenario 3 eine ökonomische Wirkungsabschätzung an Hand der Ergebnisse einer Lebenszykluskostenanalyse.

Kostenanalyse

Zunächst wurden die Kosten bei den Alternativen der Maßstabsvergrößerung durch die Synthesen in der PKM P6 oder der PKM P5 im Vergleich zur Synthese in der PKM P7 betrachtet (Abb. 4.15). Es wurden Produktionsfertigungskosten (Material-, Energie- und Betriebskosten)

und Anschaffungskosten (Abschreibungskosten und kalkulatorischer Zins) in einem relativen Vergleich in Bezug auf 1 kg Produkt betrachtet. Die Produktionsfertigungskosten bei der Synthese in der PKM P7 setzen sich hierbei zu 1,9% aus den Energiekosten, zu 6,5% aus den Betriebskosten und zu 6,8% aus den Materialkosten für Vanillin und Barbitursäure zusammen. Damit umfassen die Produktionsfertigungskosten einen Gesamtanteil von 15,2% aus. Der kalkulatorische Zins, als hypothetische Verzinsung des zu investierenden Eigenkapitals auf dem Kapitalmarkt beträgt 4,6%. Den größten Anteil der Kostenbilanz umfassen für die gewählte Modellsynthese die Abschreibungskosten mit 80,2%.

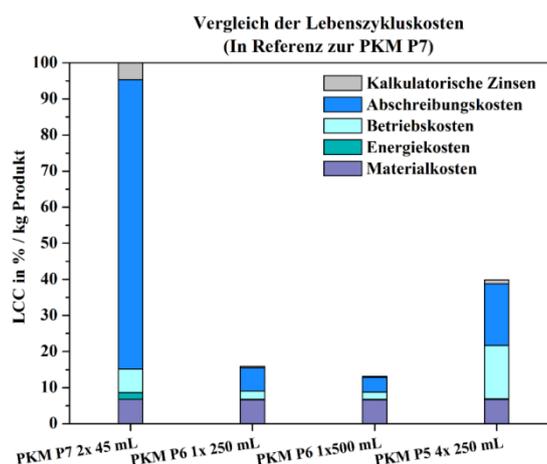


Abb. 4.15: Lebenszykluskostenanalyse der Synthese in der PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) und der PKM P5 im Vergleich zur PKM P7.

Im Verhältnis zu den Kosten der PKM P7 reduzieren sich insbesondere die Abschreibungskosten bezogen auf 1 kg Produkt bei der PKM P6 mit einem 250 ml Mahlbecher um 74%. Bei der Verwendung eines 500 ml Mahlbechers reduzieren sich die Abschreibungskosten nochmals um 2,4% (Kostenreduzierung 76%). Im Vergleich dazu ist die Reduzierung der Abschreibungskosten um 63% bezogen auf 1 kg Produkt bei der Synthese in der PKM P5 geringer. Dagegen verringern sich die Materialkosten nur marginal (um 0,1%). Die Reduzierung der Energiekosten liegt für die Synthese in der PKM P6 (Mahlbechervolumen / Reduzierung der Energiekosten: 250 ml / 1,7%; 500 ml / 1,8%) und der PKM P5 (1,7%) im Bereich von 2%. Bei der Synthese in der PKM P6 kommt es zu einer Verringerung in den Betriebskosten (Mahlbechervolumen / Reduzierung der Betriebskosten: 250 ml / 4,3%; 500 ml / 4,5%), während sich die Betriebskosten bei der Synthese in der PKM P5 um 8,2% erhöhen. Der kalkulatorische Zins verringert sich bei der Synthese in der PKM P6 um 4,2% bei der Verwendung eines 250 ml und um 4,4% bei einem 500 ml Mahlbecher. Bei der Synthese in der PKM P5 reduziert sich der kalkulatorische Zins um 3,5%. Neben dem Vergleich zur PKM P7 wurden im Rahmen der Kostenanalyse die Synthesen in der PKM P6 und der PKM P5 nochmals zueinander ins Verhältnis gesetzt (Abb. 4.16).

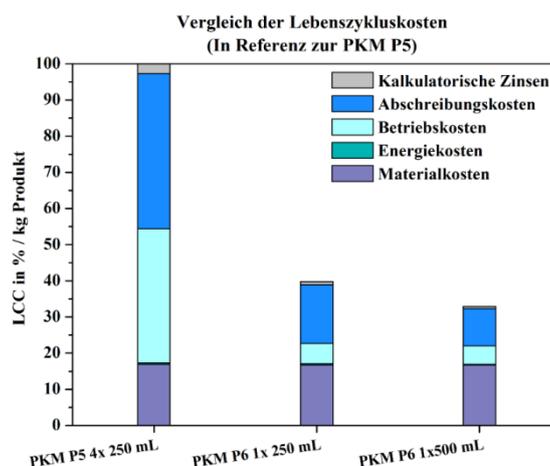


Abb. 4.16: Lebenszykluskostenanalyse der Synthese in der PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) im Vergleich zur PKM P5.

Die Kostenbilanz der PKM P5 setzte sich hierbei bei den Produktionsfertigungskosten aus einem Anteil von 17% an Materialkosten, 0,4% an Energiekosten und 37% an Betriebskosten zusammen. Die Abschreibungskosten umfassen den größten Anteil der Kostenbilanz mit 43%, während der kalkulatorische Zins einen Anteil von 2,8% hat. Ein Vergleich der PKM P6 im Verhältnis zur PKM P5 bei unterschiedlichen Mahlbechervolumina zeigt eine Kostenverringerung um 60% bei der Verwendung eines 250 ml Mahlbechers. Es reduzieren sich insbesondere die Betriebskosten um 32% und die Abschreibungskosten um 27% bezogen auf 1 kg Produkt. Bei der Verwendung eines 500 ml Mahlbechers beträgt die Kostenverringerung 66%. Hierbei kommt es zu einer Verringerung der Betriebskosten um 31% und einer stärkeren Reduzierung der Abschreibungskosten um 33%. Die Kosten an Material und Energie verringern sich marginal (< 0,5%) und der kalkulatorische Zins verringert sich um 2%.

Hypothetische Analyse einer notwendigen Wertschöpfung

Für die Betrachtung der Wertschöpfung wurden die Herstellungskosten, welche sich aus Material-, Energie-, Betriebs- und Abschreibungskosten zusammensetzen, und die Angabe des Mindestverkaufspreises in Tab. 4.11 zusammengefasst. Unter der Annahme, dass der Mindestverkaufspreis die doppelte Summe der Herstellungskosten umfassen sollte, wurde die notwendige Wertschöpfung eines Produktes analysiert (Abb. 4.17).

Tab. 4.11: Herstellungskosten und Mindestverkaufspreis bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in PKM.

Synthese 5-Vanillylidenbarbitursäure	Herstellungskosten €/ kg Produkt	Mindestverkaufspreis* €/ kg Produkt
PKM P7 (2 x 45 ml)	134,88	269,77
PKM P6 (1 x 250 ml)	21,90	43,79
PKM P6 (1 x 500 ml)	18,20	36,40
PKM P5 (4 x 250 ml)	54,78	109,55

*Annahme: 200 % der Herstellungskosten

Da für 5-Vanillylidenbarbitursäure kein Marktpreis bekannt war, wurde der Marktpreis von Vanillin mit 9,92 € / kg als Grundlage einer hypothetischen Analyse verwendet. Es wurde die Annahme getroffen, dass das Ausgangsmaterial zur Produktherstellung einen Marktwert von

9,92 €/ kg hat. In Bezug dazu wurden die Herstellungskosten und der sich ergebende Mindestverkaufspreis bei der Synthese des Produktes in der PKM betrachtet. Die notwendige Wertschöpfung ergab sich als Vielfaches des Marktwertes von 9,92 € bei dem der Mindestverkaufspreis für die Synthese in der PKM erreicht wurde (Abb. 4.17). Es lässt sich erkennen, dass die Synthese in der PKM P6 mit einem Mahlbecher von 500 ml eine vierfache Wertschöpfung des herzustellenden Produktes bedarf. Die Synthese in der PKM P6 bei einem kleineren Mahlbechervolumen von 250 ml bedarf hingegen einer fünffachen Wertschöpfung. Bei der Produktion in der PKM P5 zeigt sich sogar die Notwendigkeit einer zwölffachen Steigerung des Marktwertes des Produktes. Zuletzt zeigt sich bei der Synthese in die PKM P7 mit dem höchsten Mindestverkaufspreis (Tab. 4.11) eine notwendige Wertschöpfung, die dem 28-fachen des Marktwertes des Ausgangsmaterials entspricht.

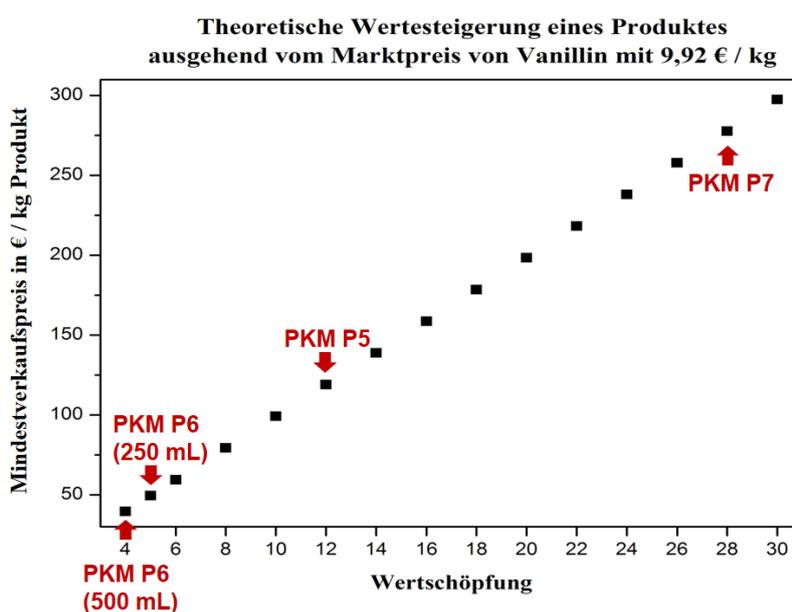


Abb. 4.17: Theoretische Wertesteigerung eines Syntheseproduktes bei der Herstellung in PKM P7, PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) und der PKM P5. Darstellung der Wertschöpfung aufgetragen gegen den Mindestverkaufspreis als Vielfaches des Marktpreises von Vanillin.

4.4 Interpretation

Es erfolgt die Interpretation der Ergebnisse der Wirkungsabschätzung aller drei Szenarien über die organische Synthese in PKM.

4.4.1 Der Einfluss der Bereitstellung der Edukte in der vergleichenden Wirkungsabschätzung alternativer Syntheseapparaturen

In allen drei Szenarien wurde der Ressourcenverbrauch an Metallen ADP_{fossil} betrachtet. Dieser war bei der Synthese in den PKM und auch der Mikrowelle stets durch die Vorkette der Bereitstellung an Vanillin dominiert. Diese hohe Gewichtung pro Kilogramm Produkt resultiert aus der Synthese von Vanillin unter Verwendung von mehreren metallhaltigen Katalysatoren. Dagegen bedarf es zur Bereitstellung von Barbitursäure und der Synthese der 5-Vanillylidenbarbitursäure keiner anorganischen Ressourcen (Katalysatoren) bei der Reaktion. Auch bei allen anderen betrachteten ökologischen Indikatoren wurde die Dominanz der Chemikalienbereitstellung auf das Ergebnis deutlich.

- **Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Wahl einer geeigneten Synthese und das Erzielen hoher Ausbeuten von größerer Bedeutung sind als die Entscheidung zwischen verschiedenen PKM bzw. zwischen dem Einsatz einer PKM oder einer Mikrowelle.**

4.4.2 Eine lösungsmittelfreie Prozessführung bei der PKM im Technologievergleich

In Szenario 1 wurde die Synthese in der PKM P7 mit der Synthese in der Mikrowelle verglichen. Es ließ sich bei der Synthese in der Mikrowelle mit einem Glasgefäß eine hohe Gewichtung der Chemikalienentsorgung bei der Betrachtung des Ressourcenverbrauchs ADP_{fossil} und ein erhöhter Ressourcenverbrauch $ADP_{\text{elemental}}$ bei der Bereitstellung des Ausgangsstoffes Vanillin erkennen. Die Gewichtung der Chemikalienentsorgung war bei der Synthese in der PKM P7 unter Einbeziehung einer Aufreinigung mit Ethylacetat dagegen deutlich geringer. Bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung entfiel die Chemikalienentsorgung sogar vollständig. Es wirkten sich zudem deutlich der Unterschied in den Syntheseausbeuten und der Grad der Umsetzung bei der Reaktion aus. Bei der Synthese in der Mikrowelle lag die Syntheseausbeute bei 90%, während sich bei der PKM P7 ein vollständiger Umsatz mit einer Ausbeute von 96% erreichen ließ (Reduzierte Syntheseausbeute durch Verluste des Produktes durch Anhaftungen an der Gefäßwand der Mahlbecher). Durch die geringere Ausbeute in der Mikrowelle kommt es zu einem höheren Abfallaufkommen an Chemikalien nach der Reaktion und es erhöht sich der Bedarf an benötigten Ausgangsstoffen. Bei der Verwendung von 36 Glasgefäßen und gleichbleibender Reaktionszeit (Betriebszeit der Mikrowelle) verringert sich der Anteil des elektrischen Energieaufwandes im CED pro kg Produkt deutlich. Im Vergleich dazu ist der elektrische Energieaufwand beim CED pro kg Produkt in der PKM P7 von höherer Gewichtung. Bei den betrachteten potentiellen Umweltwirkungen zeigte sich eine Verringerung des GWP durch eine lösungsmittelfreie Prozessführung in der PKM P7 im Vergleich zur Synthese in der Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen.

- **Insgesamt ist der Energieaufwand der Synthese in PKM im Vergleich zur Mikrowelle höher, führt aber bei einer lösungsmittelfreien Prozessführung und durch einen vollständigen Umsatz zur Vermeidung von Chemikalienabfällen. Dies wirkt sich positiv auf die Umweltbilanz der PKM aus, was beispielhaft am GWP gezeigt werden konnte.**

4.4.3 Der Einfluss eines Scale-up durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens der PKM

Im Rahmen von Szenario 2 wurde der Einfluss eines *Scale-up* des Mahlbechervolumens bei der Synthese in PKM betrachtet. Es zeigte sich lediglich eine marginale Verringerung im Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger und im kumulierten Energieaufwand. Ähnliche Ergebnisse wurden hinsichtlich der Vermeidung potentieller Umweltwirkungen erhalten.

- **Es zeigt sich lediglich ein geringfügig positiver Effekt auf die Umweltbilanz von Labor-PKM durch ein Scale-up des Mahlbechervolumens.**

4.4.4 Die Ökoeffizienz der organischen Synthese in PKM

Im direkten Vergleich der Synthese in den verschiedenen PKM zeigte sich, dass eine Maßstabsvergrößerung durch ein *Scale-up* der PKM selbst (von P7 auf P6 bzw. P5) zu einer Verringerung des elektrischen Energieaufwandes pro funktionelle Einheit führt. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Wirkungsabschätzung durch eine Verringerung in den Indikatoren ADP_{fossil} , CED und GWP wider. Ein *Scale-up* des Mahlbechervolumens von 250 ml auf 500 ml bei der PKM P6 hatte dagegen lediglich einen leicht positiveren Effekt als das *Numbering-up* durch die Verwendung von vier Mahlbechern bei der Synthese in der PKM P5.

Bei der Betrachtung der Lebenszykluskosten dominieren für die betrachtete Modellsynthese die Abschreibungskosten der Geräte. Es zeigte sich aber, dass die Gesamtkosten pro 1 kg Produkt durch ein *Scale-up* oder ein *Numbering-up* erheblich reduziert werden können. Ein *Scale-up* führt hierbei bei der betrachteten Modellsynthese zu einer stärkeren Kostenverringering. Hingegen ist das *Numbering-up* bei einer Synthese in der PKM P5 mit höheren Anschaffungs- und Betriebskosten verbunden. Insbesondere die Wechsel der 572 Zirkoniumoxid-Mahlkugeln führen zu höheren Betriebskosten. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Maßstabsvergrößerung der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure beim *Numbering-up* in der PKM P5 im Vergleich zum *Scale-up* der PKM P6 mit einem 500 ml Mahlbecher zu einer geringeren Produktmenge in fünf Jahren führt. Durch eine erhöhte Arbeitszeit pro Syntheseansatz bei der PKM P5 ist die Produktmenge in fünf Jahren um fast 50% geringer. Letztlich zeigte sich der positivere Effekt eines *Scale-up* auch bei der hypothetischen Betrachtung der Wertschöpfung. Für die PKM P5 muss eine 12-fache Wertschöpfung im Gegensatz zu einer 4-fachen Wertschöpfung bei der Synthese in der PKM P6 mit 500 ml Mahlbecher erreicht werden.

→ ***Eine Maßstabsvergrößerung der betrachteten Modellsynthese durch ein Scale-up der PKM führt sowohl zu einer Verringerung des kumulierten Energieaufwandes als auch der resultierenden Umweltwirkungspotentiale. Zwischen den Effekten eines Numbering-ups bzw. Scale-ups der Mahlbecher wurden nur geringe Unterschiede gefunden. Deutlich positivere Effekte ergaben sich bei der vergleichenden Kostenanalyse.***

4.5 Erreichte Projektziele

Im Rahmen des Projektes RESPEKT konnten fast alle Projektziele im Arbeitspaket L erreicht werden. Die Ziele umfassten einen Technologievergleich, welcher durch einen Vergleich zwischen der organischen Synthese in der PKM und der Mikrowelle erfolgt ist. Des Weiteren wurde der Einfluss einer lösungsmittelfreien Prozessführung bei der Synthese in der PKM betrachtet. An Hand der Modellsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure wurden potenzielle Umweltwirkung, als auch die Kosteneffizienz verschiedener Alternativen der Maßstabsvergrößerung der Synthese in der PKM analysiert. Einzig das Ziel einer projektbegleitenden Bewertung konnte nicht realisiert werden, da die Arbeitsgruppe ITUC2 erst zum Ende der Projektlaufzeit eingebunden wurde.

Öffentlichkeitsarbeit

Publikationen

C. F. Burmeister, A. Kwade, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7660.

A. Stolle, R. Schmidt, K. Jakob, *Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 267.

C. F. Burmeister, A. Stolle, R. Schmidt, K. Jakob, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Chem. Eng. Technol.* **2014**, *37*, 857.

R. Schmidt, C. Burmeister, M. Balaz, A. Kwade, A. Stolle, *Org. Process Res. Devel.* **2015**, *19*, 427.

R. Schmidt, H.M. Scholze, A. Stolle, *Int. J. Ind. Chem.* **2016**, *7*, 181.

R. Schmidt, S. Fuhrmann, L. Wondraczek, A. Stolle, *Powder Technol.* **2016**, *288*, 123.

Buchkapitel

R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle, C. Burmeister, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Experimental and computational investigation of solvent-free Knoevenagel condensation in planetary ball mills in European Symposium on Comminution and Classification - ESSC 2013* (eds: A. Kwade, S. Breitung-Faes, D. Steiner), Sierke Verlag, Braunschweig: **2013**, 325.

K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle, *Evaluation of grinding auxiliaries for solvent-free Knoevenagel condensation in a planetary ball mill in European Symposium on Comminution and Classification - ESSC 2013* (eds: A. Kwade, S. Breitung-Faes, D. Steiner), Sierke Verlag, Braunschweig: **2013**, 325.

A. Stolle, *Technical Implications in Organic Syntheses in Ball Mills in Ball Milling Towards Green Synthesis* (eds: B. Ranu, A. Stolle), RSC Publishing, London **2015**, 241.

Tagungsbeiträge: Vorträge

13th European Symposium on Comminution and Classification (ESSC 2013) 2013, R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle, C. Burmeister, S. Breitung-Faes, A. Kwade: "Experimental and computational investigation of solvent-free Knoevenagel condensation in planetary ball mills"

International Symposium on Mechanochemistry in Synthesis and Nanoscience (ISMech 2013) 2013, K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle: "Planetary ball mills for solvent-free Knoevenagel condensation: process design and assessment"

1st EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (EuGSC 2013) 2013, K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle: "Utilization and Assessment of Grinding Auxiliaries for Solvent-free Reactions in Ball Mills"

Faraday Discussion 170 – Mechanochemistry: From Functional Solids to Single Molecules 2014, A. Stolle, R. Schmidt, K. Jacob: "Scale-up of Organic Reactions in Ball Mills: Process Intensification with Regard to Energy Efficiency and Economy of Scale"

Materialforum – Materials Valley 2014, A. Stolle: "Reaktivvermahlung in Kugelmühlen als ressourcenschonende Alternative zur klassischen Prozessführung in der chemischen Synthese"

VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying 2014, R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle, C. F. Burmeister, S. Breitung-Faes, A. Kwade: "Optimization of reaction parameters for organic synthesis in a planetary ball mill"

International Symposium on Mechanochemistry (Mech'cheM) 2015, R. Schmidt, A. Stolle: "Planetary ball mills as reactor for organic synthesis: influence of reaction parameters"

International Symposium on Mechanochemistry (Mech'cheM) 2015, K. Jacob, A. Stolle: "Evaluation of organic syntheses: classic methods versus ball milling"

GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2015, A. Stolle: "Ball mills as tools for sustainable synthesis"

Tagungsbeiträge: Poster

13th European Symposium on Comminution and Classification (ESCC 2013) 2013, K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle: "Evaluation of grinding auxiliaries for solvent-free Knoevenagel condensation in a planetary ball mill"

13th European Symposium on Comminution and Classification (ESCC 2013) 2013, R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle: "Investigations of a solvent-free Knoevenagel Condensation in a planetary ball mill"

ProcessNet-Jahrestagung 2014 und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle: "Planetary Ball Mills for Organic Synthesis. Process Improvement and Assessment"

VIII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying 2014, K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle: "Assessment of organic syntheses using planetary ball mills"

Faraday Discussion 170 - Mechanochemistry: From Functional Solids to Single Molecules 2014, K. Jacob, R. Schmidt, A. Stolle: "Good or no good - that's the question! Assessment of organic syntheses in planetary ball mills"

Faraday Discussion 170 - Mechanochemistry: From Functional Solids to Single Molecules 2014, R. Schmidt, K. Jacob, A. Stolle: "Energetic considerations of organic reactions in a planetary ball mill"

Literaturverzeichnis

- [1] a) F. Schneider, T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1894-1899; b) F. Schneider, B. Ondruschka, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 622-625; c) F. Schneider, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, *Org. Process Res. Devel.* **2009**, *13*, 44-48; d) R. Thorwirth, A. Stolle, B. Ondruschka, *Green Chem.* **2010**, *12*, 985-991; e) R. Thorwirth, A. Stolle, B. Ondruschka, A. Wild, U. S. Schubert, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4370-4372; f) R. Schmidt, R. Thorwirth, T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, H. Hopf, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 8129.
- [2] a) E. Tullberg, D. Peters, T. Frejd, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3778-3781; b) E. Tullberg, F. Schacher, D. Peters, T. Frejd, *Synthesis* **2006**, 1183-1189.
- [3] D. A. Fulmer, W. C. Shearhouse, S. T. Mendonza, J. Mack, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1821-1825.
- [4] a) T. Szuppa, A. Stolle, B. Ondruschka, W. Hopfe, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1181-1191; b) A. Stolle, C. Brauns, M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, M. Findenisen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3317-3325; c) A. Stolle, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2265-2278.
- [5] a) G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *254*, 95-183; b) M. A. P. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, L. Buriol, P. Machado, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4140-4182.
- [6] R. Trotzki, M. M. Hoffmann, B. Ondruschka, *Green Chem.* **2008**, *10*, 767-772.
- [7] Bundesministerium für Bildung und Forschung, Referat Bioökonomie, Nationale Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030, Unser Weg zu einer bio-basierten Wirtschaft.
- [8] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484-489.
- [9] a) N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1449-1454; b) S. M. Hick, C. Griebel, D. T. Restrepo, J. H. Truitt, E. J. Buker, C. Bylda, R. G. Blair, *Green Chem.* **2010**, *12*, 468-474.
- [10] a) J. Hilgert, N. Meine, R. Rinaldi, F. Schüth, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 92-96; b) R. Carrasquillo-Flores, M. Käldestrom, F. Schüth, J. A. Dumesic, R. Rinaldi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 993-997.
- [11] R. Schmidt, S. Fuhrmann, L. Wondraczek, A. Stolle, *Powder Technol.* **2016**, *288*, 123-131.
- [12] A. Stolle, R. Schmidt, K. Jacob, *Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 267-286.
- [13] R. Schmidt, H. M. Scholze, A. Stolle, *Int. J. Ind. Chem.* **2016**, *7*, 181-186.
- [14] R. Schmidt, C. F. Burmeister, M. Baláz, A. Kwade, A. Stolle, *Org. Process Res. Devel.* **2015**, *19*, 427-436.
- [15] T. Friščić, L. Fábrián, J.C. Burley, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *Chem. Commun.*, **2006**, 5009-5011.
- [16] P.A. Cundall, O.D.L. Strack, *Géotechnique*, **1979**, *29(1)*, 47-65.
- [17] S. Antonyuk, *Deformations- und Bruchverhalten von kugelförmigen Granulaten bei Druck- und Stoßbeanspruchung* **2006**, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation, Docupoint-Verlag.
- [18] I. Newton, *The Principia: Mathematical Principles of Natural Philosophy* **1999**, University of California Press.
- [19] R.D. Mindlin, *J. Appl. Mech.*, **1949**, *16*, 259-268.
- [20] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.*, **1881**, *92*, 156 - 171.

- [21] C.F. Burmeister, A. Stolle, R. Schmidt, K. Jacob, S. Breitung-Faes, A. Kwade, *Chem. Eng. Technol.*, **2014**, 37(5), 857-864.
- [22] H. Mio, J. Kano, F. Saito, *Chem. Eng. Sci.*, **2004**, 59(24), 5909-5916.
- [23] A. Kwade, *Int. J. Miner. Process.*, **2004**, 74, S93-S101.
- [24] K. Schönert, *Aufbereit.-Tech.*, **1991**. 32(9), 487 - 494.
- [25] C. Güttler, D. Heißelmann, J. Blum, S. Krijt, *arXiv: 1204.0001 [physics.class-ph]*, **2012**.
- [26] a) P.R. Santhanam, E.L. Dreizin, *Powder Technol.*, **2012**, 221, 403-411; b) G. Kaupp, *CrystEngComm*, **2006**, 8, 794-804.
- [27] R. Reichardt, *Ereignisdiskrete Simulation einer Hochenergie-Kugelmühle*, **2005**, Universität Siegen, Dissertation, 2005
- [28] G. Kaupp, M.R. Naimi-Jamal, J. Schmeyers, *Tetrahedron* **2003**, 59, 3753-3760.
- [29] G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Chemosphere* **2001**, 43, 55–61.
- [30] M. J. McKay, H. M. Nguyen, *Carbohydrate Res.* **2014**, 385, 18-44.
- [31] *ISO 14040:2006*. International Organization for Standardization, 2006.
- [32] *ISO 14044:2006*. International Organization for Standardization, 2006.
- [33] <http://www.ecoinvent.org/database/system-models-in-ecoinvent-3/cut-off-system-model/allocation-cut-off-by-classification.html> (Abgerufen am 8. Februar 2016).
- [34] B.P. Weidema, *Int. J. Life Cycle Assess.*, 1998, 3(5), 259-265.
- [35] J.B. Guinée, , M. Gorrée, R. Heijungs, G. Huppes, R. Kleijn, A. de Koning, L. van Oers, A. Wegener Sleeswijk, S. Suh, H. A. U. de Haes, *Life Cycle Assessment-An operational guide to the ISO standards. Final Report*. Centre of Environmental Science-Leiden University, **2001**.
- [36] M. Goedkoop, R. Heijungs, M. Huijbregts, A. De Schryver, J. Struijs, R. van Zelm, *ReCiPe 2008 - A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level. First Edition-Report I: Characterisation*. **2009**.
- [37] Bach, V. M. Berger, M. Finkbeiner, *Integrierte Methode zur ganzheitlichen Berechnung / Messung von Ressourceneffizienz-ESSENZ-Methode (Entwurf)*. 2015: Workshop zur Ressourceneffizienz, Berlin **2015**.
- [38] U.R. Fritsche, W. Jenseit, C. Hochfeld, *Methodikfragen bei der Berechnung des Kumulierten Energieaufwands (KEA)*. Institut für angewandte Ökologie e.V, **1999**.
- [39] B.W. Uhlmann, P. Saling, *Measuring and Communicating Sustainability through Eco-Efficiency Analysis*, *CEP Magazine*, **2010**.
- [40] I. Sell, , D. Ott, D. Kralisch, *Chem. Ing. Tech.*, **2013**, 85(4), 447-454.
- [41] A.W. Pacek, P. Ding, M. Garrett, G. Sheldrake, A. W. Nienow, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52(25), 8361–8372.
- [42] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner; F. Trifiró, *Sustainable Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2009**.
- [43] R.A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogenous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [44] D.I. Enache, J. K. Edwards, P. Landon, B. Solsona-Espriu, A. F. Carley, A. A. Herzing, M. Watanabe, C. J. Kiely, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Science*, **2006**, 311, 362-365.
- [45] E. Fischer, A. Dilthy, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1904**, 335, 334-368.
- [46] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage. Walter de Gruyter, **2007**.
- [47] R. Kumar, P. Mukherje, A. Bhaumik, *Catalysis Today*, **1999**, 49, 185-191.
- [48] A. Bhaumik, P. Kumar, R. Kumar, *Catalysis Letters*, **1996**, 40, 47-50.

- [49] G.P. Chiusoli, P.M. Maitis, *Metal-catalysis in industrial organic Processes*. Royal Society of Chemistry Publishing, **2006**.
- [50] L. Gilbert, M. Janin, *O-Alkylation of phenolic compounds via rare earth orthophosphate catalysts*. US-Patent 5.786.520, **1998**.
- [51] F.E. Herkes, *Catalysis of organic reactions*. CRC Press Inc, **1998**.
- [52] C. Capello, S. Hellweg, B. Badertscher, K. Hungerbühler, *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(15), 5885–5892.
- [53] *Preise-Daten zur Energiepreisentwicklung-Lange Reihen von Januar 2000 bis Juni 2015*. Statistisches Bundesamt, **2015**.
- [54] V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, *Novel Process Windows-Innovative Gates to Intensified and Sustainable Chemical Processes*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2015**.

Abbildungsverzeichnis

Schema 1.1:	Knoevenagel-Kondensation zwischen Vanillin (1) und Barbitursäure (2)	9
Schema 1.2:	Schematische Darstellung der sauer katalysierten mechanochemischen Depolymerisation von Cellulose.....	10
Schema 3.1:	Reaktionsschema der Knoevenagel-Kondensation von Barbitursäure und Vanillin	85
Schema 3.2:	Reaktionsschema der Komplex-Bildung aus D-(+)-Glukose und Harnstoff....	89
Schema 3.3:	Reaktionsschema der Neutralisationsreaktion von L-(+)-Weinsäure mit Natriumhydrogencarbonat.....	92
Schema 4.1:	Reaktionsgleichung der Knoevenagel-Kondensation von Vanillin und Barbitursäure zu 5-Vanillylidenbarbitursäure.....	96
Schema 4.2:	Katalysierte Vierstufensynthese von Vanillin ausgehend von Phenol über Catechol, Guajacol und Vanillylalkohol.	100
Schema 4.3:	Kondensation von Harnstoff und Diethylmalonat zu Barbitursäure unter Zusatz von Natriumethanolat	101
Abb. 1.1:	Vergleich der Reinheiten (¹ H NMR) einer kommerziellen Probe von Produkt 3 und einer Probe erhalten durch mechanochemische Synthese (B).....	11
Abb. 1.2:	Farbänderung während der Vermahlung von Vanillin und Barbitursäure (Modellreaktion A).....	12
Abb. 1.3:	Mahlbecher ausgerüstet mit GTM-easy-System zur on-line Messung von Mahlrauminnendruck und Mahlraumtemperatur während der Vermahlung. Quelle: Fritsch GmbH, 2016	13
Abb. 1.4:	Verfolgung des Reaktionsverlaufes der Knoevenagel-Kondensation zwischen Vanillin und Barbitursäure durch Druck- und Temperaturmessung während der Reaktivvermahlung (GTM-System, P7 premium line).....	13
Abb. 1.5:	Planetenkugelmühle Fritsch P7 premium line.	14
Abb. 1.6:	Planetenkugelmühlen Fritsch P6 und P5 classic line..	14
Abb. 1.7:	Einfluss der Umdrehungsfrequenz auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A (MR1) und B (MR2).....	15
Abb. 1.8:	Einfluss der Mahldauer auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A (MR1; links) und B (MR2; rechts).....	16
Abb. 1.9:	Einfluss des Mahlkugelfüllgrades auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A (MR1; links) und B (MR2; rechts).	17
Abb. 1.10:	Einfluss des Mahlkugeldurchmessers auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A sowie die eingetragene Leistung (oben).	18
Abb. 1.11:	Response-Surface Modell für die Abhängigkeit des Anteils löslicher Celluloseoligomere $S_{\text{Cellulose}}$ (Modellreaktion B) vom Mahlkugelfüllgrad und dem Mahlkugeldurchmesser als Isolinien-Darstellung für eine Mahldauer von 20 (links) und 60 min (rechts).....	19

Abb. 1.12:	Einfluss der Mahlmaterialdichte auf die Celluloselöslichkeit $S_{\text{Cellulose}}$ sowie die Gleichgewichtstemperatur gemessen im Mahlbett bei der Vermahlung von Quarzsand.	21
Abb. 1.13:	Einfluss der Mahldauer auf die oberflächliche Temperaturverteilung der Mahlbecher aufgenommen mittels Wärmebildvideographie.	22
Abb. 1.14:	Entwicklung der Mahlbetttemperatur (links) und der Heizrate (rechts) im Falle der Vermahlung von Quarzsand in einer Schwingkugelmühle in Abhängigkeit der Schwingfrequenz (links). Dargestellt sind die Mittelwerte aus drei Messungen.	23
Abb. 1.15:	Zusammenhang zwischen Schwingfrequenz und Gleichgewichtstemperatur im Mahlbett sowie mit der Mahldauer, welche für das Erreichen der Gleichgewichtstemperatur erforderlich ist	24
Abb. 1.16:	Versuche zur Maßstabsvergrößerung von Modellreaktion A in verschiedenen Mahlkörpermühlen. Der erste Wert in Klammern bezieht sich auf das Mahlraumvolumen in ml, der zweite auf die Anzahl an Mahlstellen.	25
Abb. 1.17:	Einfluss des Reaktionsmaßstabes auf die Energieintensität für Modellreaktion A (MR1) und Modellreaktion B (MR2).	26
Abb. 1.18:	Umsatzabhängige Zusammensetzung des Reaktionsgemisches für Modellreaktion A sowie der reaktionsbezogene Flüssigkeitsanteil η_{Reaktion} berechnet nach Gl. 1.15.	28
Abb. 1.19:	Einfluss der zugesetzten Wassermenge η_{add} auf den Reaktionsfortschritt im Falle von Modellreaktion A für verschiedene Mahldauern.	29
Abb. 1.20:	Einfluss oxidischer Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A.	30
Abb. 1.21:	Einfluss von Salzen als Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A	31
Abb. 1.22:	Einfluss weiterer Mahlhilfsmittel auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A.	33
Abb. 1.23:	Abrieb der Mahlkugeln in Abhängigkeit verschiedener Reaktionsbedingungen für Modellreaktion A	34
Abb. 1.24:	Masseverlust der Mahlkugeln in Folge der Knoevenagel-Kondensation.	34
Abb. 1.25:	Einfluss des Mahlgutfüllgrades auf den Mahlkugelabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand.	36
Abb. 1.26:	Einfluss des Mahlkugelfüllgrades auf den Mahlkugelabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand.	36
Abb. 1.27:	Glasmahlkugel (5 mm) in verschiedenen Abnutzungszuständen. Von links nach rechts: neue Kugeln, nach (3) Vermahlung(en) von Organika, nach (1) Vermahlung von SiO_2	37
Abb. 1.28:	Zirkonoxidmahlkugeln (10 mm) in verschiedenen Abnutzungszuständen. Von links nach rechts: neue Kugeln, leichter Verschleiß, starke Abnutzung.	37
Abb. 1.29:	Einfluss des Mahlkugelmateriale auf den Mahlkugelabrieb bei der Vermahlung von Quarzsand.	38
Abb. 1.30:	Mörsermühle P2. Quelle: Fritsch GmbH, 2016.	40
Abb. 1.31:	Einfluss der Temperatur und Methodik der Reaktionsdurchführung auf die Ausbeute von Modellreaktion A.	40

Abb. 1.32:	Einfluss der Mahldauer und der Manteltemperatur auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A durchgeführt in temperierbaren doppelwandigen Stahlmahlbechern.....	41
Abb. 1.33:	Reaktionskinetik für Modellreaktion A durchgeführt unter isothermen Bedingungen.....	42
Abb. 1.34:	Einfluss der Methodik der Durchführung mechanochemischer Reaktionen sowie der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A basierend auf kinetischen Modellen erster Ordnung.....	43
Abb. 2.1:	Simoloyer® CM01 mit Plexiglasmaheinheit (unten links).....	47
Abb. 2.2:	Position eines Punktes auf dem Becherradius; Rot = 1 Umdrehung	52
Abb. 2.3:	Winkelgeschwindigkeit des Bechers in Abhängigkeit der Zeit	53
Abb. 2.4:	Aktive Masse	54
Abb. 2.5:	Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Prozessparameter Mahlkörperkonzentration und Mahlkörperdurchmesser (PBM P6)	57
Abb. 2.6:	Normaler Anteil (links) und Gesamtwert (rechts) der mittleren Beanspruchungsenergie	58
Abb. 2.7:	Normaler Anteil der Leistung (links) und Gesamtleistung (rechts).....	58
Abb. 2.8:	Normaler Anteil (links) und Gesamtbetrag (rechts) der mittleren Beanspruchungsenergie und Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Rotorumfangsgeschwindigkeit (Simoloyer® CM01)	59
Abb. 2.9:	Leistungseintrag und Verhältnis von Leistung der normalen Stöße zur Gesamtleistung in Abhängigkeit der Rotorumfangsgeschwindigkeit (Simoloyer® CM01)	60
Abb. 2.10:	Mahlkörpergeschwindigkeiten im Simoloyer® CM01 bei Drehzahlen 5 m/s (oben) und 8 m/s (unten).....	61
Abb. 2.11:	Partikelbewegung im Simoloyer® CM01 in der y-z-Ebene; 50 Rotorumdrehungen	61
Abb. 2.12:	Normierte Häufigkeitsverteilung der Mahlkörpergeschwindigkeit von 5 mm Zirkonoxid-Mahlkörpern im Simoloyer® CM01 und in der Pulverisette P6.....	62
Abb. 2.13:	Verteilung der normalen Beanspruchungsenergien von 5 mm Zirkonoxid-Mahlkörpern im Simoloyer® CM01 und in der Pulverisette P6.....	63
Abb. 2.14:	Synthesezeit $t_{97\%}$ in Abhängigkeit des Mahlkörperfüllgrades für unterschiedliche Mahlkörper	63
Abb. 2.15:	Simulativ berechnete (links) und experimentell ermittelte (rechts) Gesamtleistung in Abhängigkeit (PBM P6)	65
Abb. 2.16:	Vergleich von simulativ und experimentell ermittelter Leistung (Pulverisette 6).....	66
Abb. 2.17:	Mittlerer Temperaturanstieg der gemessenen maximalen Temperatur in der Mahlkörperschüttung; $t = [0; t_{97\%2}]$	67
Abb. 2.18:	Spezifischer (Gesamt-)Energieeintrag	68
Abb. 2.19:	Materialbezogene Beanspruchungshäufigkeit in Abhängigkeit der Beanspruchungsintensität (normaler Stoß)	69
Abb. 2.20:	Masterkurve - Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl von der Beanspruchungsintensität	70

Abb. 2.21:	Abweichung zwischen berechneter und durch das Modell vorhergesagter Beanspruchungszahl SN.....	71
Abb. 2.22:	Zeitliche Abweichung zwischen Modellvorhersage und Experiment.....	72
Abb. 2.23:	Zusammenhang von Syntheszeit und simulativ ermittelter Gesamtleistung mit Regression $t_{97\%}\sim P - 1$ (links) und $t_{97\%}\sim P - 1,87$ (rechts).....	72
Abb. 2.24:	Modelltest der Masterkurve.....	75
Abb. 2.25:	Materialbezogene Beanspruchungszahl zum vollständigen Umsatz und Maximaltemperatur in Abhängigkeit der Gesamtbeanspruchungsintensität	76
Abb. 2.26:	Intensität aus Gesamt- und Normalbeanspruchung und Maximaltemperatur der in Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl zum vollständigen Umsatz.....	76
Abb. 2.27:	Häufigkeitsverteilung der Beanspruchungsenergie des normalen Stoßes innerhalb 0,1 s Simulation.....	77
Abb. 2.28:	Mittlere Beanspruchungsenergie und volumennormierte Beanspruchungshäufigkeit für verschiedene Bechergeometrien und Durchmesser-zu-Volumenverhältnisse (d/V-Verhältnis)	78
Abb. 2.29:	Abhängigkeit von normierter Leistung und Synthesedauer von der Bechergeometrie	78
Abb. 2.30:	Einfluss der Bechergeometrie für abgeschätzte m_A unter Annahme einer linearen Abhängigkeit zwischen SI und SN (links) und auf die spezifische Energie (rechts)	79
Abb. 2.31:	Spezifische Leistung und Synthesedauer für den Simoloyer® CM01 (5 – 8 m/s) sowie Planetenkugelmühle Pulverisette P6 (250 ml Becher, 650 min ⁻¹).....	79
Abb. 2.32:	Temperaturentwicklung und spezifischer Energieeintrag	80
Abb. 2.33:	Masterkurve - Abhängigkeit der materialbezogenen Beanspruchungszahl von der Beanspruchungsintensität für Planetenkugelmühle und Simoloyer® CM01	81
Abb. 3.1:	Simoloyer® CM01-2lm.....	86
Abb. 3.2:	Simoloyer® CM08-8lm.....	86
Abb. 3.3:	Simoloyer® CM08-8lm-s2 mit Zyklonaufbau	87
Abb. 3.4:	Zyklon.....	88
Abb. 3.5:	Ausgemahlene Produkt.....	88
Abb. 3.6:	Mahlkammer.....	88
Abb. 3.7:	Versuche zur Maßstabsvergrößerung der Knoevenagel-Kondensation in Anlehnung an die Versuche mit verschiedenen Mahlkörpermühlen	88
Abb. 3.8:	Simoloyer® CM20-20lm.....	89
Abb. 3.9:	Struktur des Wirkstoffs des Cinodin-Breitspektrum-Antibiotikums Glycocinnamoylsperimicin D	90
Abb. 3.10:	Blick in die ausgemahlene Kammer, nur wenig Pulver sichtbar.....	91
Abb. 3.11:	FT-IR-Spektrum des Edukt-Gemischs und des Produkts der Komplex-Bildung.....	92

Abb. 3.12:	Mahlkammer innen (keine harte Beschichtung)	94
Abb. 3.13:	Produkt	94
Abb. 4.1:	Schema des zu untersuchenden Produktsystems zur Synthese von 5-Vanillyllidenbarbitursäure.....	97
Abb. 4.2:	Ressourcenverbrauch an Metallen. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.	107
Abb. 4.3:	Ressourcenverbrauch an fossilen Energieträgern. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.	108
Abb. 4.4:	Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger. Ergebnisse für Szenario 1-Technologievergleich.	108
Abb. 4.5:	Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der Mikrowelle mit 1 Glasgefäß.	109
Abb. 4.6:	Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der Mikrowelle mit 36 Glasgefäßen.	109
Abb. 4.7:	Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P7: A-Einschließlich Aufreinigung mit Ethylacetat / B-Lösungsmittelfreie Prozessführung.....	110
Abb. 4.8:	Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger.	111
Abb. 4.9:	Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger.	111
Abb. 4.10:	Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P6 mit einem 250 ml Mahlbecher.	112
Abb. 4.11:	Potentielle Umweltwirkung der Synthese in der PKM P6 mit einem 500 ml Mahlbecher.	112
Abb. 4.12:	Ressourcenverbrauch fossiler Energieträger. Ergebnisse für Szenario 3-Vergleich der Ökoeffizienz von PKM.	113
Abb. 4.13:	Kumulierter Energieaufwand nicht erneuerbarer Energieträger. Ergebnisse für Szenario 3-Vergleich der Ökoeffizienz der PKM.....	113
Abb. 4.14:	Global Warming Potential GWP der Synthese in der PKM P7, PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher), PKM P5.....	114
Abb. 4.15:	Lebenszykluskostenanalyse der Synthese in der PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) und der PKM P5 im Vergleich zur PKM P7.	115
Abb. 4.16:	Lebenszykluskostenanalyse der Synthese in der PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) im Vergleich zur PKM P5.	116
Abb. 4.17:	Theoretische Wertsteigerung eines Syntheseproduktes bei der Herstellung in PKM P7, PKM P6 (250 ml und 500 ml Mahlbecher) und der PKM P5.	117

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Übersicht der eingesetzten Planetenkugelmöhlen für Untersuchungen zum Parametereinfluss auf den Reaktionsfortschritt von Modellreaktion A (MR 1) und Modellreaktion B (MR2).....	14
Tab. 1.2:	Einfluss der Mahlbecherabmessungen auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A ($t_{97\%}$) und Modellreaktion B ($S_{\text{Cellulose}}$).....	20

Tab. 1.3:	Einfluss des Mahlgutfüllgrades (Φ_{GS}) auf den Reaktionsfortschritt für Modellreaktion A ($t_{97\%}$) und Modellreaktion B ($S_{Cellulose}$).....	20
Tab. 1.4:	Einfluss unterschiedlicher Parameter auf die Spannweite der gemessenen Mahlbedtemperaturen bei der Vermahlung von Quarzsand in eine Schwingkugelmühle.....	22
Tab. 1.5:	Übertragbarkeit von Modellreaktion A auf Knoevenagel-Kondensationen mit anderen Substraten in einem 100 mmol Maßstab.....	27
Tab. 1.6:	Effekt des Einsatzes diverser Lösemittel als Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A für verschiedene Lösemittelmengen.....	29
Tab. 1.7:	Effekt des Einsatzes oxidischer Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A.....	31
Tab. 1.8:	Effekt des Einsatzes von Salzen als Mahlhilfsmittel auf die Ausbeute von Modellreaktion A.....	32
Tab. 1.9:	Einfluss des Mahlgutes auf den Mahlkugelabrieb in einer Schwingkugelmühle.....	35
Tab. 1.10:	Ausbeute der mechanochemisch durchgeführten Knoevenagel-Kondensation (Modellreaktion A) für verschiedene (Mahlkörper)Mühlen.....	39
Tab. 1.11:	Einfluss der Manteltemperatur auf die Depolymerisation von Cellulose (Modellreaktion B) durchgeführt in temperierbaren doppelwandigen Stahlmahlbechern.....	42
Tab. 2.1:	Parameter Planetenkugelmühle Pulverisette 6 (P6).....	55
Tab. 2.2:	Bechervariation Planetenkugelmühle P6.....	55
Tab. 2.3:	Simoloyer®.....	56
Tab. 2.4:	Versuche zur Bestimmung des Einflusses von Produktzugabe.....	64
Tab. 2.5:	Modelltest.....	75
Tab. 3.1:	Technische Daten der verwendeten Simoloyer® (Auszug).....	86
Tab. 3.2:	Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM08 im modifizierten Batch-Prozess.....	87
Tab. 3.3:	Umsatz der Reaktion Vanillin/Barbitursäure in Abhängigkeit der Mahldauer (ITUC).....	88
Tab. 3.4:	Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM20 im modifizierten Batch-Prozess, Komplex-Bildung.....	90
Tab. 3.5:	Anlage und Mahlparameter Simoloyer® CM20 im modifizierten Batch-Prozess, Neutralisationsreaktion.....	93
Tab. 4.1:	Angaben zum Mahlbechervolumen und der Mahlbecheranzahl der PKMs....	96
Tab. 4.2:	Auswahl der Wirkungskategorien und Wirkungsindikatoren.....	99
Tab. 4.3:	Angaben zur Sachbilanz der Geräteherstellung der PKM und der Mikrowelle.....	101
Tab. 4.4:	Angaben zu Szenario 1: Technologievergleich bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der Mikrowelle MLS-Praktika und der PKM P7.....	102
Tab. 4.5:	Angaben zu Szenario 2. Einfluss eines Scale-up durch die Erhöhung des Mahlbechervolumens bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in der PBM P6 und der PBM P5 classic line.....	103

Tab. 4.6:	Angaben zu Szenario 3. Der Vergleich der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den drei PKM P7 premium line, PKM P6 und PKM P5 classic line.	103
Tab. 4.7:	Angaben zur Sachbilanz der benötigten Lösungsmittel zur Aufbereitung von 5-Vanillylidenbarbitursäure.	104
Tab. 4.8:	Angaben zu den Kosten bei der Erstanschaffung der Planetenkugelmühlen.	105
Tab. 4.9:	Angaben zu den Betriebs- und Materialkosten bei der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den Planetenkugelmühlen.	106
Tab. 4.10:	Angaben zu den Energiekosten. Ermittelt durch den Energieverbrauch bei der Beispielsynthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in den Planetenkugelmühlen.	106
Tab. 4.11:	Herstellungskosten und Mindestverkaufspreis bei der Synthese von 5-Vanillylidenbarbitursäure in PKM.	116