

Neue Prozessfenster für die sichere Perestersynthese von *tert.*-Butylperoxypivalat mittels Mikroprozesstechnik

DBU - Aktenzeichen: 80007/158

**Forschungscluster “Novel Process Windows”
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 21./22. Februar 2008**

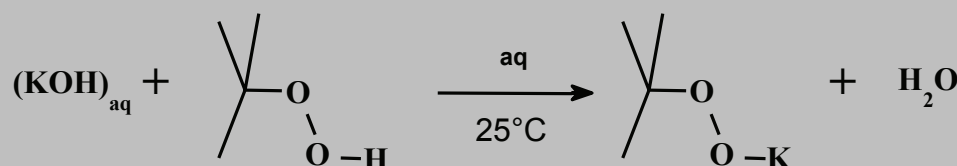
T. Illg^{1,2}, V. Hessel^{1,2}, P. Löb¹, J. Schouten²
illg@imm-mainz.de

¹Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
Mischtechnik und Multiphasen - Kontaktierung

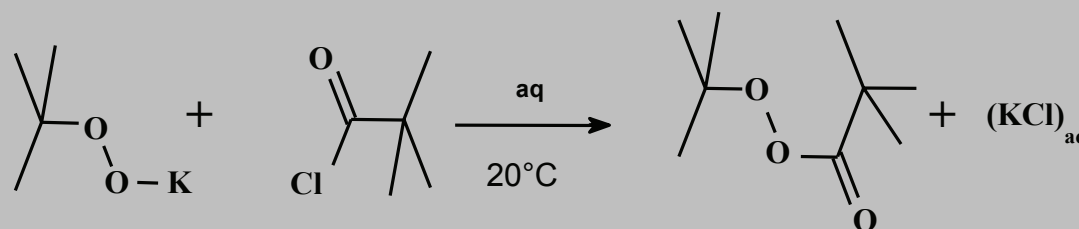
²TU/e Eindhoven
Department of Chemical Engineering and Chemistry

Motivation

1. Stufe: Synthese von
tert.-Butylkaliumperoxid
 $T_{ad} = 25K$; SADT = 361K



2. Stufe: Synthese von
tert.-Butylperoxypivalat
 $T_{ad} = 72K$; SADT = 298K



- Überführung der exothermen zweistufigen Synthese von *tert.*-Butylperoxypivalat (TBPP) in eine sichere, kontinuierliche Prozessführung mittels Mikroprozessestechnik
- Anwendung neuer Prozessfenster, wie z.B.: Temperatur
- Untersuchung des zwei Phasensystems etc.
- Reaktorkonzept

Warum tert.-Butylperoxypivalat als Beispielsynthese?

industrielle Anwendungen:

- Polymerisation von Vinylpyrrolidon ^[1]
- Polymerisation von Vinylchlorid ^[2, 3]
- Hochdruckpolymerisation von Ethen ^[3]

Herausforderungen

- eingesetzte Edukte / Zwischenprodukte / Produkte sind stark temperaturempfindlich
- explosionsartige Zersetzung ist möglich
- zweiter Syntheseschritt ist zweiphasig
- Pivaloylchlorid als korrosives Edukt

[1] US4520180

[2] Luft, Angew. Chem. 1998, 258, 57 - 61

Stand der Technik

Patent	Materialien	Reaktor	Temperatur	Dauer	Ausbeute	Nachteil
WO99/05305	Umsatz eines tertiären Hydroperoxid mit z.B.: einer Carbonsäure in Anwesenheit eines Enzym	Kessel/Säule	limitiert durch das eingesetzte Enzym und die Zersetzungstemperatur der Edukte/Produkte	Stunden bis Tage	8 - 95%	lange Reaktionszeiten
US6610880B1 DE60013155T2	Verwendung von Mischanhydriden zur Herstellung von Peroxiden & Perestern	Kessel	limitiert durch die Zersetzungstemperatur der Edukte/Produkte	0,5 - 10 Stunden	70 - 86%	großer Hold-up lange Reaktionszeiten
DE2256255	Säurehalogenid/ Hydroperoxid	Kreislauf durch Säule	limitiert durch die Zersetzungstemperatur der Edukte/Produkte	k.A.	k.A.	großer Hold-up (10 -20L)
DE2744204	Säurehalogenid/ Hydroperoxid	Kesselkaskade (2)	limitiert durch die Zersetzungstemperatur der Edukte/Produkte	k.A.	88-96%	großer Hold-up (3,79 -37,9L)
DD128663	Säurehalogenid/ Hydroperoxid	Kesselkaskade (4-7)	an/oberhalb der exothermen Zersetzungstemp.	k.A.	87 -92%	Hold-up auf viele kleinere Kessel verteilt(7x210mL)
WO2007/042313A2 DE 102005049294A1	Säurehalogenid/ Hydroperoxid	µMischer/ Rohrreaktor	limitiert durch die Zersetzungstemperatur der Edukte/Produkte	k.A.	63 - 93%	durch geringe Temperatur muss RM cyclisiert werden

Schlussfolgerungen aus dem Stand der Technik

- großer Hold-up
- lange Reaktionszeiten
- Synthesetemperatur orientiert sich meist an der SADT
(Self Accelerating Decomposition Temperature)
- SADT für TBPP 75% Lsg. in Isododecan 20 - 25°C [4, 7]
- hohe Verdünnung ist nötig um die entstehende Rkt. - Wärme abzuführen
- günstige Verhältnisse von Wärmeaustauschfläche/Reaktionsvolumen
 - Kesselkaskade
 - Synthesetemperatur an/oberhalb der SADT [5]
- sehr gute Vermischung ist notwendig

Explosion einer Benzoylperoxidanlage der Catalyst Systems Inc. (Gnadenhütten, Ohio, 2003) [6]



[4] Hordijk, Thermochim. Acta, 1986, 101, 45 - 63

[5] DD128663

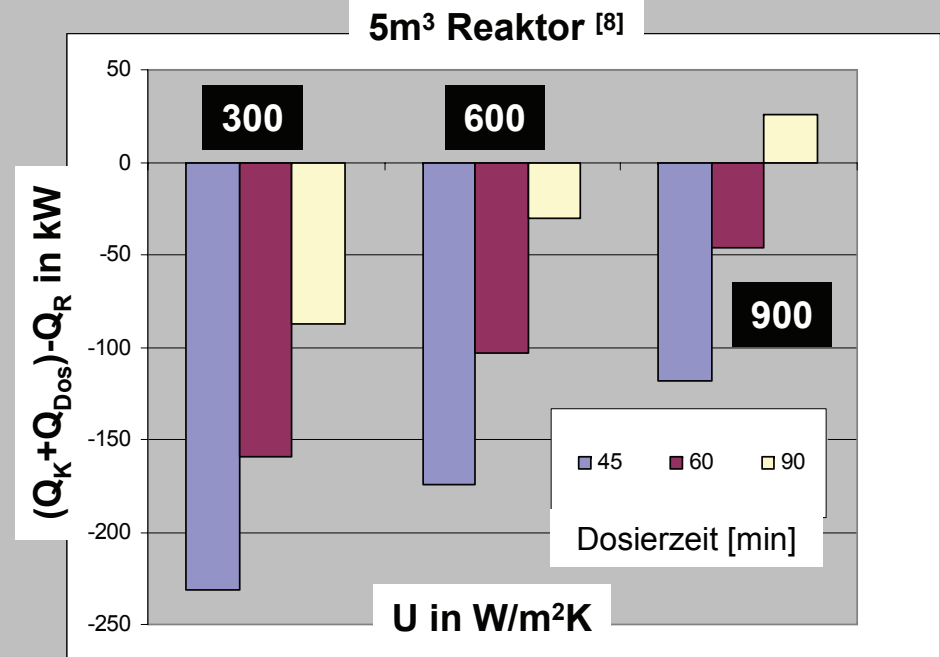
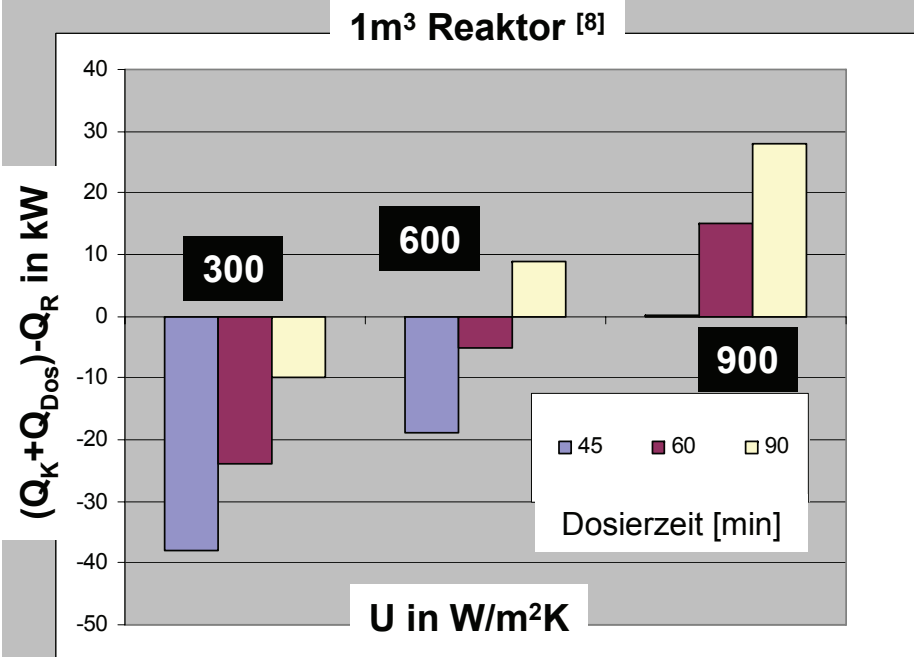
[6] http://www.csb.gov/completed_investigations/docs/CatalystSystemsCaseStudy.pdf (Stand 28.01.2008 15:50Uhr)

Risikofaktoren der TBPP Synthese im Batchbetrieb



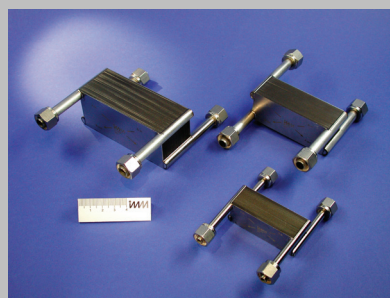
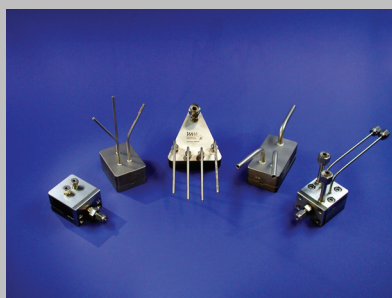
KOH-Konzentration	zu hoch	ΔT	gefährlich / sehr gefährlich	Bessere Kontrolle durch Mikroreaktionstechnik
	zu nieder	Zersetzung		
Dosierung	falsche Reihenfolge	ΔT		
	zu schnell	ΔT		
	zu viel	Hydrolyse des Säurechlorids		
Temperatur	zu hoch	Zersetzung		
	unter 0°C	Akkumulation, Änderung des Aggregatzustands		
Durchmischung nach Rührwerksausfall	hoch	sprunghafte Umsetzung		
	gering	Akkumulation		
Kühlausfall		ΔT		

Wärmebilanzierung für die TBPP Synthese in einem 1m³ & 5m³ Reaktor

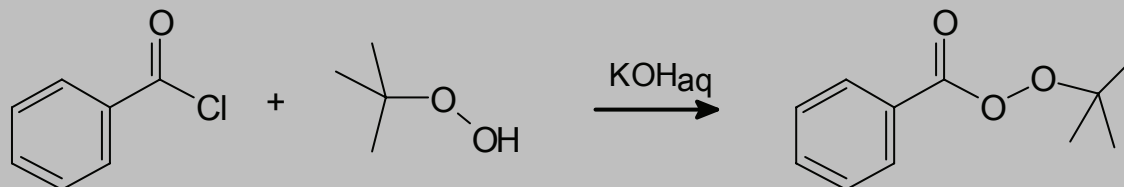


- nur wenn die Summe der Wärmemengen positiv ist, kann die Synthese thermisch sicher durchgeführt werden
- hohe Wärmedurchgangskoeffizienten und gleichzeitig lange Dosierzeiten sind nötig um die Synthese sicher durchzuführen

„Neue Prozessfenster“ als Mittel zur TBPP-Synthese



Temperatur als Novel Process Window bei TBPB Synthese

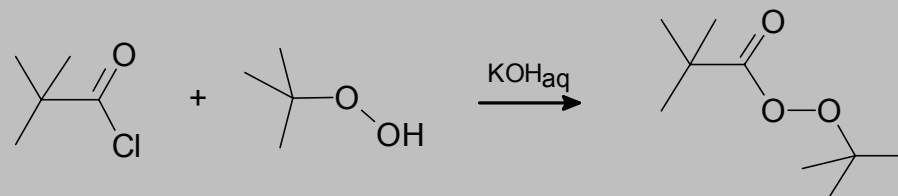


tert.-Butylperoxybenzoat SADT 65°C^[5, 7]					
T _{max} [°C]	Ausbeute [%]	mittlere Verweilzeit [min]	Raum-Zeit- Ausbeute [kg/Lh]	eff. Reaktions- volumen [mL]	Kessel- kaskade aus
45	92	5	3,3	840	4
65	91	3	4,8	840	4
75	90	1	14,4	840	4

- durch Verwendung einer Kesselkaskade ist es möglich, die Synthese an bzw. oberhalb der SADT zu fahren
- Kaskade verringert die Risiken des Batchbetriebs
- großes eff. Reaktionsvolumen

[5] DD128663

Temperatur als Novel Process Window bei TBPP Synthese?



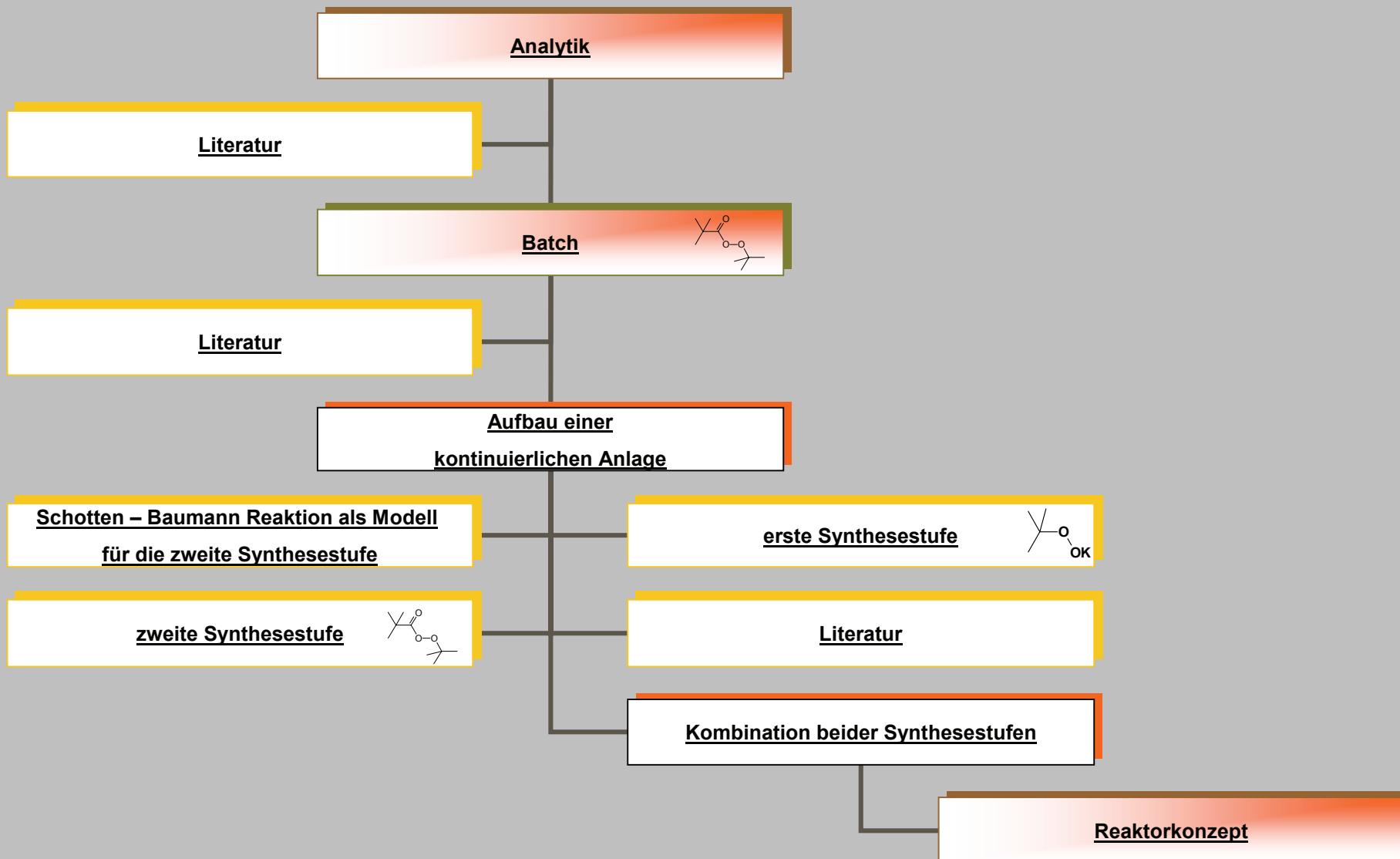
tert.-Butylperoxypivalat SADT 20 - 25°C [4, 7]			
Halbwertszeit	10h	1h	1min
Temperatur	56°C	74°C	110°C

tert.-Butylperoxybenzoat SADT 65°C [7]			
Halbwertszeit	10h	1h	1min
Temperatur	104°C	124°C	165°C

- TBPP ist deutlich reaktiver als TBPB
- Erhöhung der Reaktionstemperatur sollte ebenfalls zu besseren Raum – Zeit – Ausbeuten führen
- kurze thermische Belastung sollte die Zersetzungsreaktion minimieren

[4] Hordijk, Thermochim. Acta, 1986, 101, 45 – 63

Vereinfachter schematischer Ablaufplan



Danksagung



Mischtechnik und Multiphasen - Kontaktierung

Prof. Dr. V. Hessel

Dr. P. Löb

TU/e

Department of Chemical Engineering and Chemistry

Prof. Dr. ir. J. Schouten

Prof. Dr. V. Hessel

gefördert durch das Stipendienprogramm
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Dr. M. Hempel

