

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

DBU - Aktenzeichen: 80007/158

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

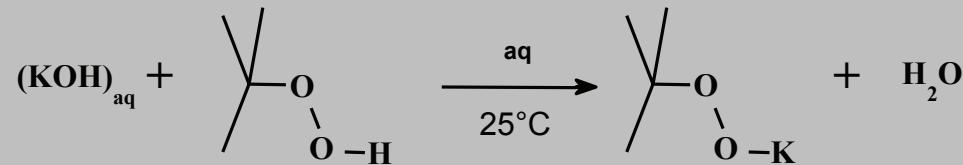
T. Illg^{1,2}, V. Hessel^{1,2}, P. Löb¹, J. Schouten²
illg@imm-mainz.de

¹Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
Mischtechnik und Multiphasen - Kontaktierung

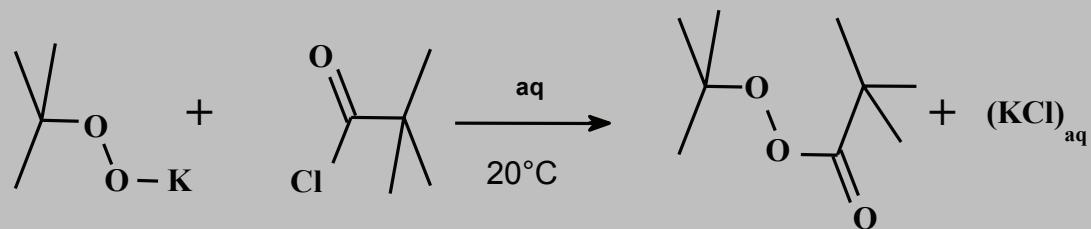
²TU/e Eindhoven
Department of Chemical Engineering and Chemistry

Motivation

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



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



- Überführung der exothermen zweistufigen Synthese von tert.-Butylperoxypivalat (TBPP) in eine sichere, kontinuierliche Prozessführung mittels Mikroprozessstechnik
- 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

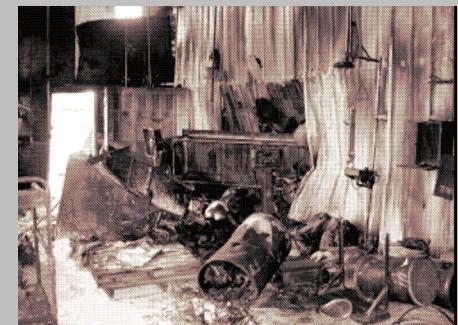
Stand der Technik

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 DE102005049294A1	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]

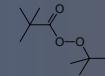


[4] Hordijk, Thermochim. Acta, 1986, 101, 45 - 63

[5] DD128663

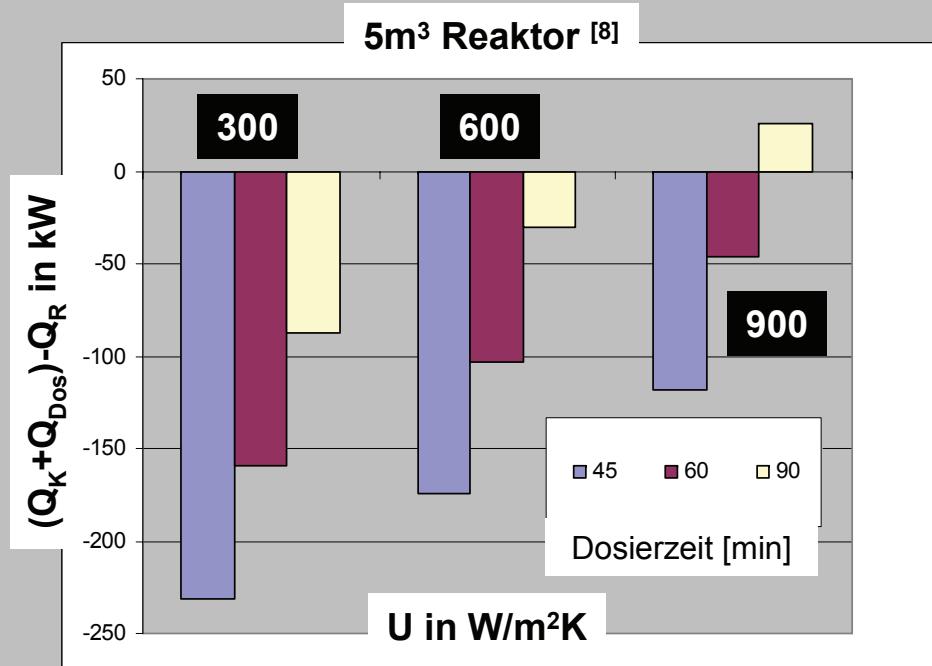
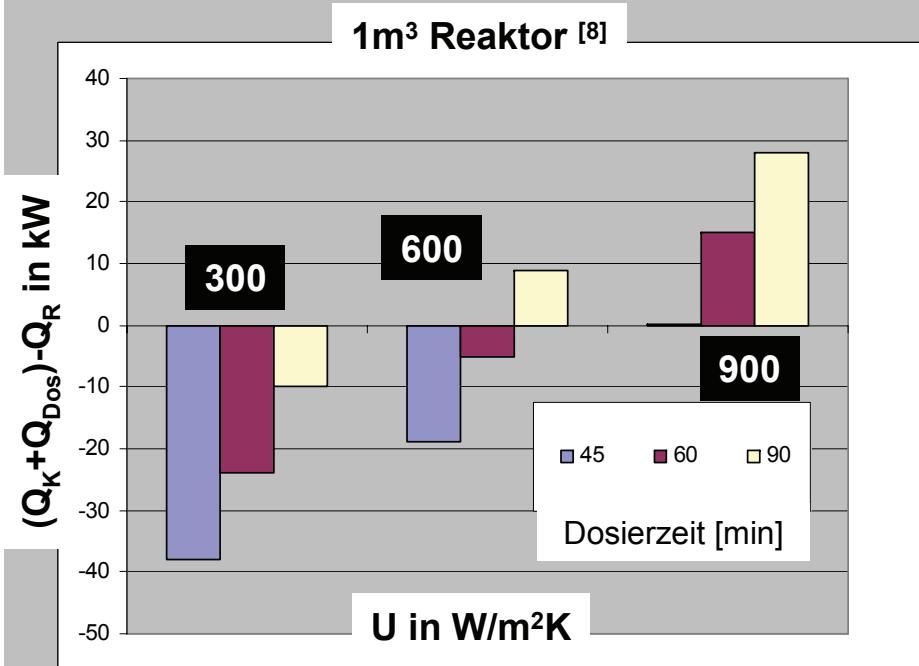
[6] http://www.csb.gov/completed_investigations/docs/CatalystSystemsCaseStudy.pdf (Stand 28.01.2008 15:50Uhr)

Risikofaktoren der TBPP Synthese im Batchbetrieb



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

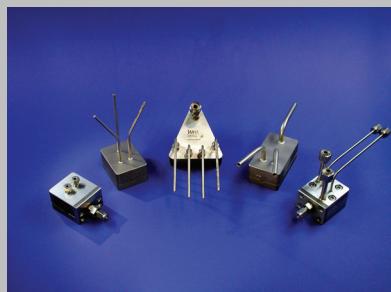
Wärmebilanzierung für die TBPP Synthese in einem 1m³ & 5m³ Reaktor



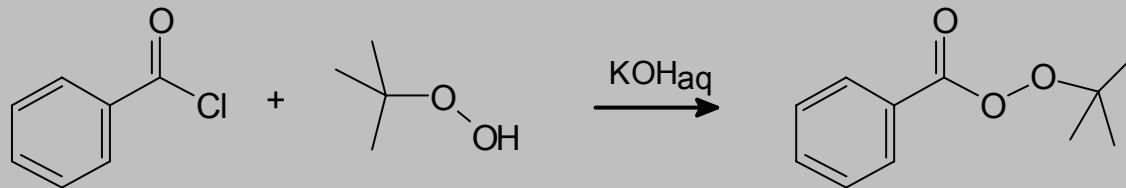
- nur wenn die Summe der Wärmemengen positiv ist, kann die Synthese thermisch sicher durchgeführt werden
- hohe Wärmedurchgangskoeffizienten und gleichzeitig lange Dosierzeiten sind nötig um die Synthese sicher durchzuführen

„Neue Prozessfenster“ als Mittel zur TBPP-Synthese

Prozesstemperatur am bzw. über dem Zersetzungspunkt	Der 2. Syntheseschritt ist zweiphasig	sehr kleine Mengen an direkt beteiligten Chemikalien	„einfache“ Maßstabsübertragung
ermöglicht durch	verbessert durch	führt zu	mittels
schnelle Ansprechzeit der Mikroreaktoren	Bereitstellung großer Phasengrenzfläche	bessere Kontrolle beim „Durchgehen“ der Reaktion	externem Numbering up
kurze thermische Belastung	verhindert Akkumulation	geringeres Schadensausmaß	internem Numbering up
möglich durch Einsatz unterschiedlicher mikrostrukturierter Komponenten:			



Temperatur als Novel Process Window bei TBPB Synthese

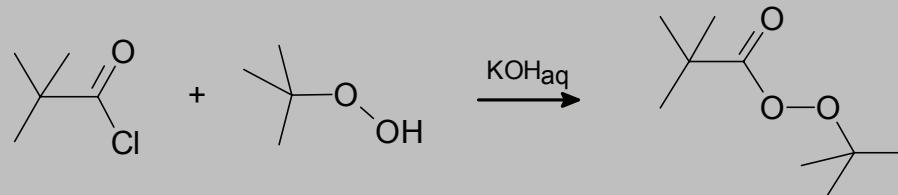


tert.-Butylperoxybenzoat SADT 65°C ^[5, 7]					
T _{max} [°C]	Ausbeute [%]	mittlere Verweilzeit [min]	Raum-Zeit- Ausbeute [kg/Lh]	eff. Reaktions- volumen [mL]	Kessel- kaskade aus
45	92	5	3,3	840	4
65	91	3	4,8	840	4
75	90	1	14,4	840	4

- 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

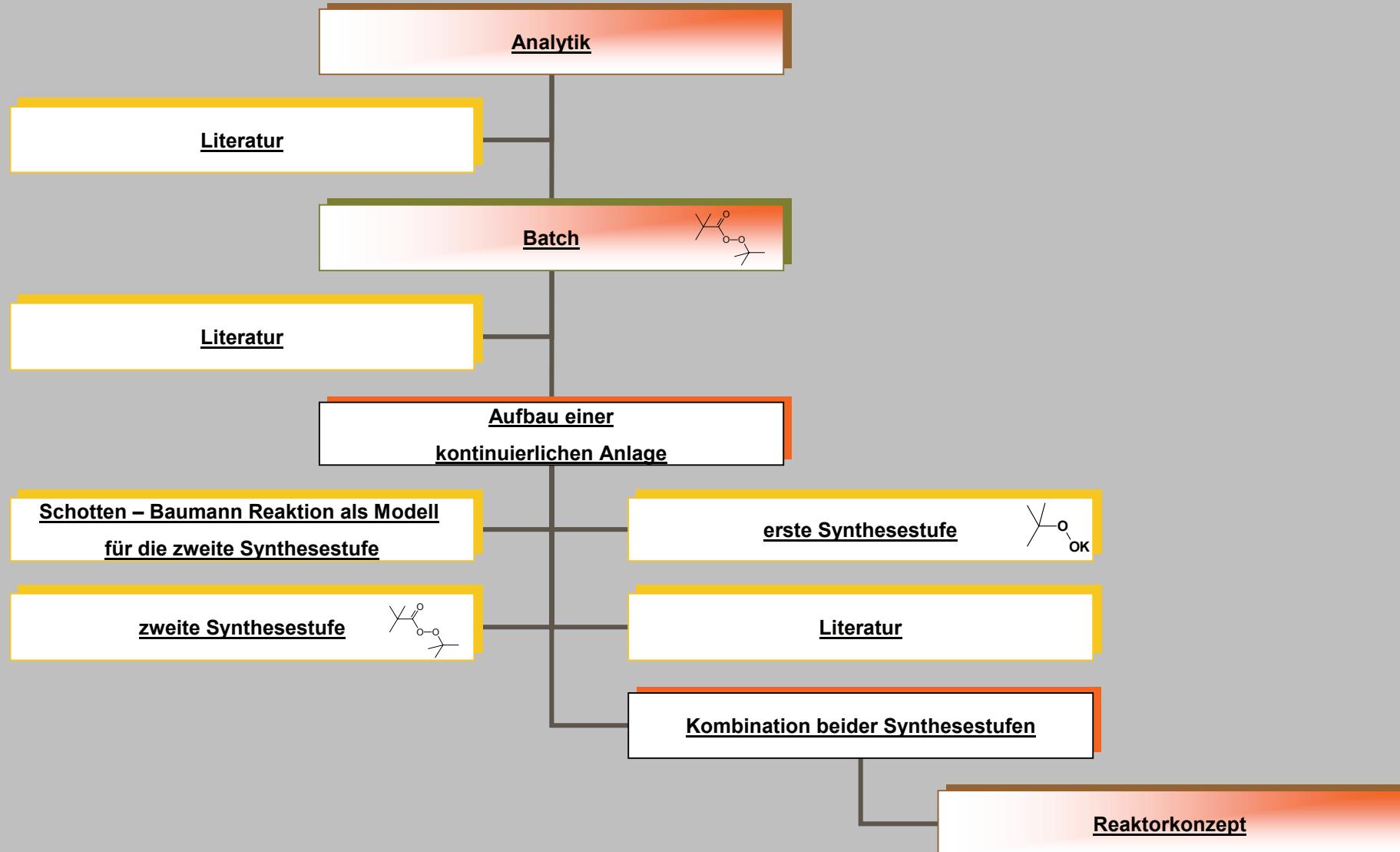
tert.-Butylperoxybenzoat
SADT 65°C [7]

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

gefördert durch das Stipendienprogramm
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

Dr. M. Hempel



Department of Chemical Engineering and Chemistry

Prof. Dr. ir. J. Schouten

Prof. Dr. V. Hessel

