

DBU-Projekt AZ 25715

“Neue Prozess-Fenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese”

Forschungscluster “Novel Process Windows”

Kick-Off-Meeting Osnabrück, 21./22. Februar 2008

Prof. Dr. Volker Hessel

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH,
Wissenschaftlicher Direktor Mikro- und Milli-Prozesstechnik

Eindhoven University of Technology

Dipl.-Ing. Ulrich Krtschil

IMM/ Abt. Mischen und Feinchemie

Dr. Annegret Stark, Dr. Dana Kralisch

Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

Überblick

- 1. Vorarbeiten am IMM – Praktika J. Löhndorf, M. Parals**
- 2. Vorarbeiten am IMM im Rahmen des Studentenpraktikums von F. Benaskar (TU/e)**
- 3. Ziele und Vorgehensweise im darauf aufbauenden DBU-Projekt**

Neue Prozessfenster durch Mikroreaktoren

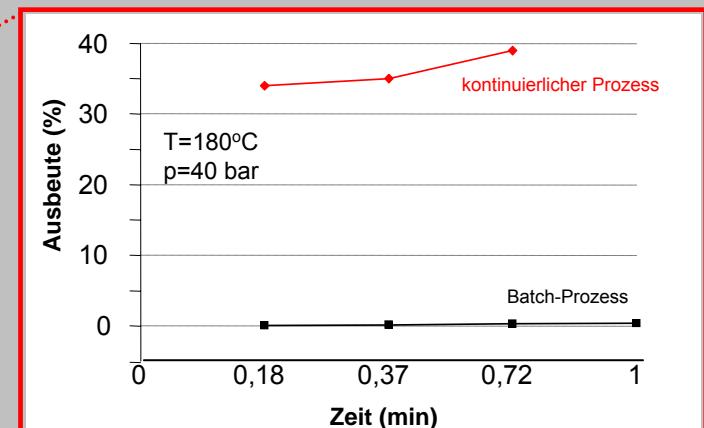
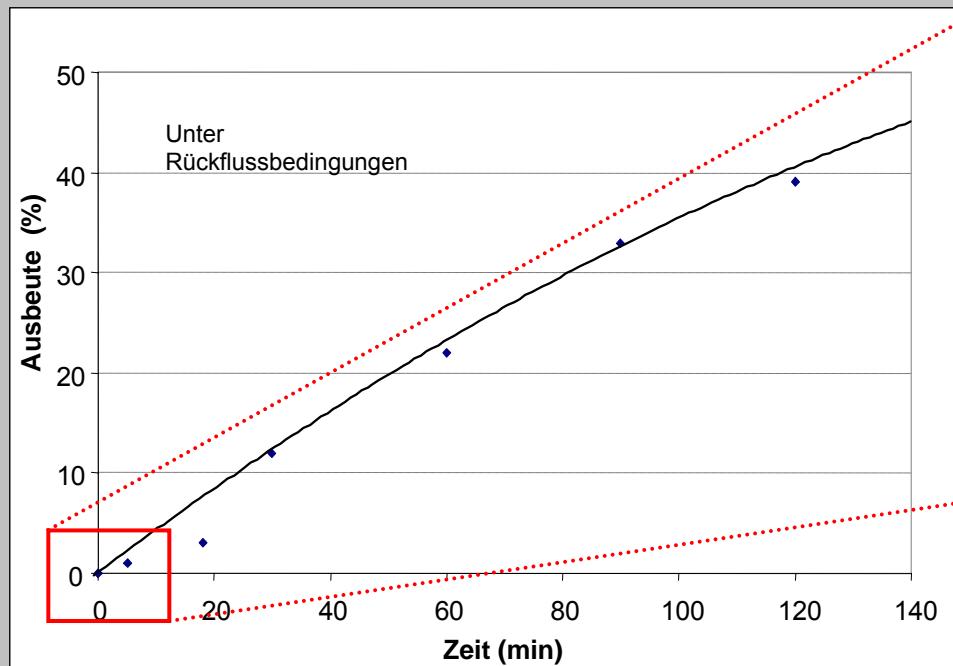
erster umfassender Bericht: V. Hessel, P. Löb, H. Löwe, *Curr. Org. Chem.* **9**, 8 (2005) 765-787

- Direkte Synthesewege von gefährlichen Elementen
- Synthesewege bei erhöhten Konzentrationen oder sogar Lösungsmittelfrei
- Synthesewege bei erhöhter Temperatur und/oder Druck
- Synthesewege , bei denen die Reaktanten 'alle auf einmal' gemischt werden
- Synthesewege unter Nutzung instabiler Zwischenprodukte
- Synthesewege , die im explosiven Bereich or thermal runaway Regime
- Prozessvereinfachungen – z.B. Wege, welche die Notwendigkeit von Katalysatoren oder (komplexen) Trennschritten vermeiden

vergleiche: Jähnisch, K.; Hessel, V. et al.; *Angew. Chem. Intern. Ed.* **43**, 4 (2004) 406-446

E. R. Murphy, J. R. Martinelli, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, K. F. Jensen, *Angew. Chem.* **119** (2007) 1764
F. B. Lopez, PhD thesis, High Pressure: a Challenge for Lab-on-a-Chip Technology, pp.137ff, University Twente (Reinhoudt group)

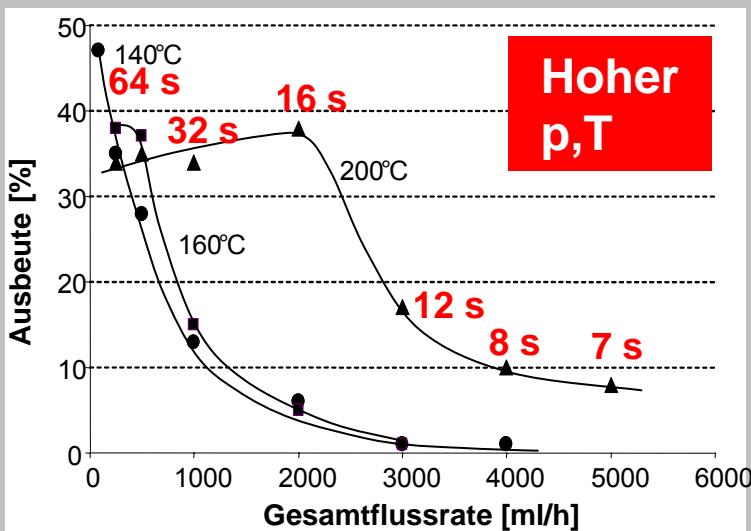
Vergleich kontinuierlicher und Batch-Prozess



Ergebnis:

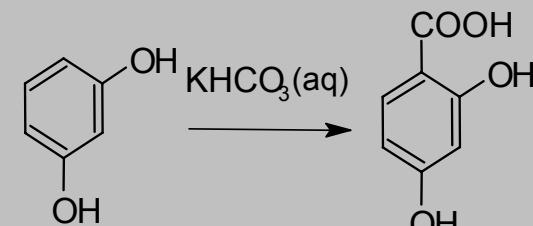
- Vergleichbare Ausbeuten wurden zum Batch wurden auch für den kontinuierlichen Prozess gefunden, aber bei erheblich kürzeren Reaktionszeiten:
 - **Verringerung der Reaktionszeit um das bis zu 2000-fache**

Frühere am IMM erzielte Ergebnisse (Löhndorf, Parals)

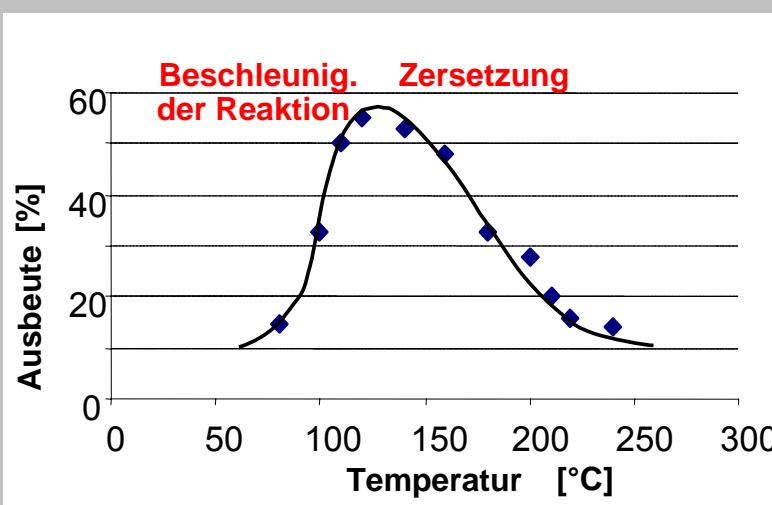


- Druck: 40-70 bar
- Temperatur: 100-220°C
- Reaktionszeit: 4 – 390 s
- Verringerung der Reaktionszeit um ~2000
- Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute um Faktor 440
- Steigerung der Produktivität um Faktor 4

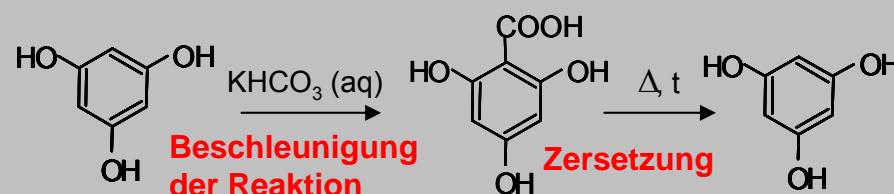
KOLBE-SCHMITT SYNTHESE *) RESORCIN-TYP



V. Hessel, C. Hofmann, P. Löb, J. Löhndorf, H. Löwe, A. Ziogas
Org. Proc. Res. Dev. **9**, 4 (2005)
479-489



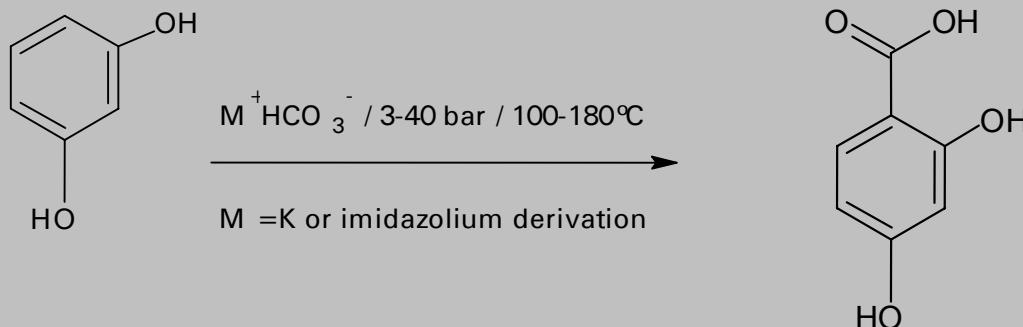
KOLBE-SCHMITT SYNTHESE *) PHLOROGLUCIN-TYP



*) Carboxylierung von Phenolen mittels elektrophiler Substitution

Vorarbeiten von F. Benaskar (TU/e) im Rahmen seines Studentenpraktikums am IMM

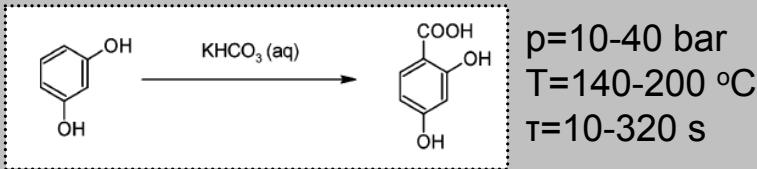
- Messung der Temperaturprofile in einem mikrowellenbeheizten Kapillarreaktor
- Untersuchung der Kolbe-Schmitt-Reaktion in einem Versuchsaufbau für kontinuierlichen Betrieb :
 - Experimente mit konventioneller Beheizung (Ölbad)
 - Experimente mit mikrowellen-unterstützter organischer Synthese
 - Experimente mit ionischen Flüssigkeiten wie CO₂-abgebenden Substanzen (bei konventioneller und Mikrowellenbeheizung)



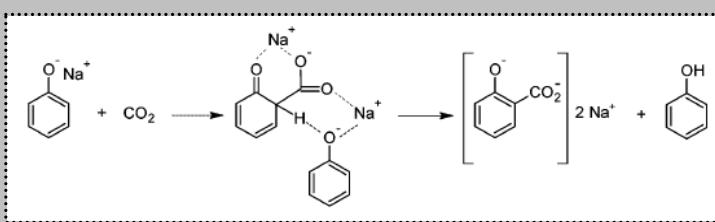
Prozessansatz

Kombination der existierenden Chemie mit innovativem Reaction Engineering

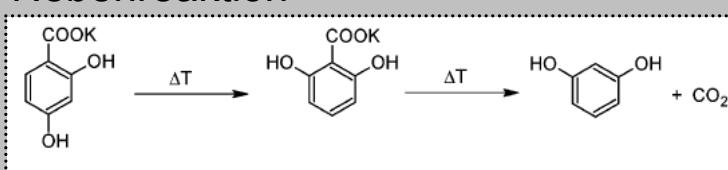
Zielreaktion



Mechanismus



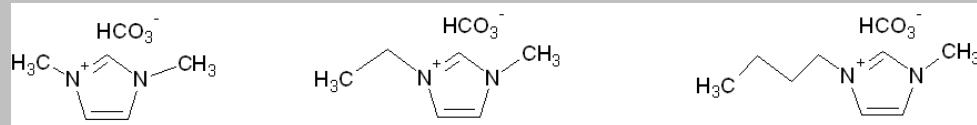
Nebenreaktion



(tritt auf bei $T>150\text{ }^\circ\text{C}$ und langer VWZ)

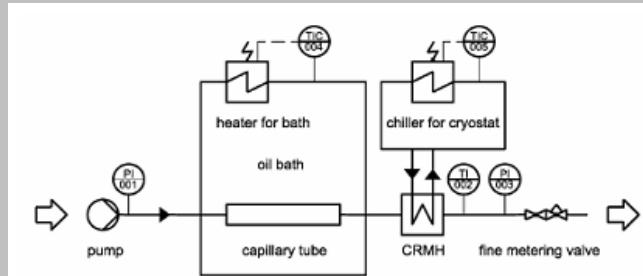
LM Beheizung	Ionische Flüssigkeit	wässrig
konventionell	CH-IL-KS	CH-A-KS
Mikrowelle	M-IL-KS	M-A-KS

HCO₃⁻ abgebende ionische Flüssigkeiten

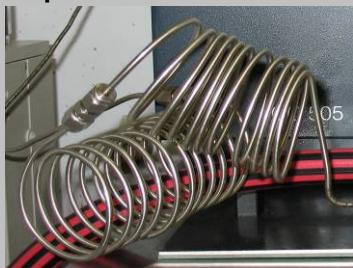


Vergleich der experimentellen Aufbauten

Aufbau für konvent. Beheizung



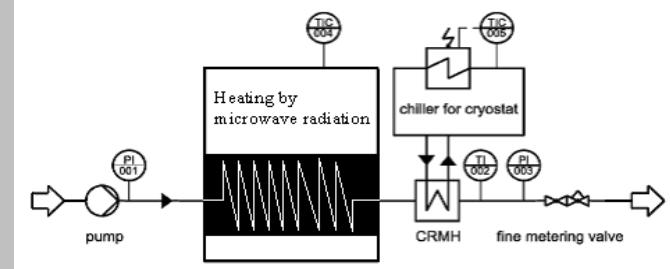
Kapillarreaktor



Reaktortyp	Kapillarreaktor
Material	Edelstahl
Innendurchmesser des Rohrs	1.39 mm
Außendurchmesser des Rohrs	3.14 mm
Länge	4.0 m
Gesamtvolumen	6.07 ml



Aufbau für Mikrowellenheizung

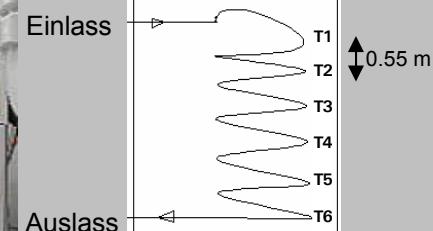


Reaktortyp	Glasrohr	PTFE-Rohr
Material	Glas	PTFE
Innendurchmesser des Rohrs	3.0 mm	1.39 mm
Außendurchmesser des Rohrs	5.0 mm	3.14 mm
Länge	3.40 m	4.0 m
Gesamtvolumen	24.04 ml	6.07 ml

Glas/PTFE-Rohr in der Mikrowelle

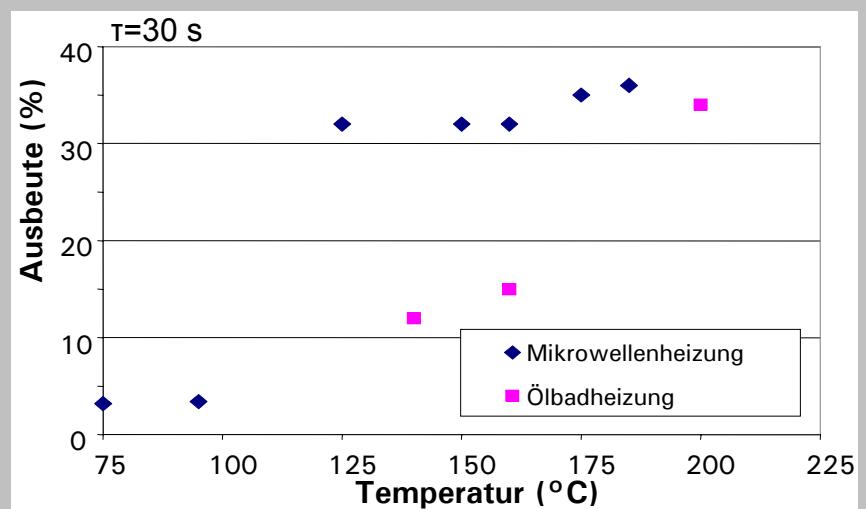
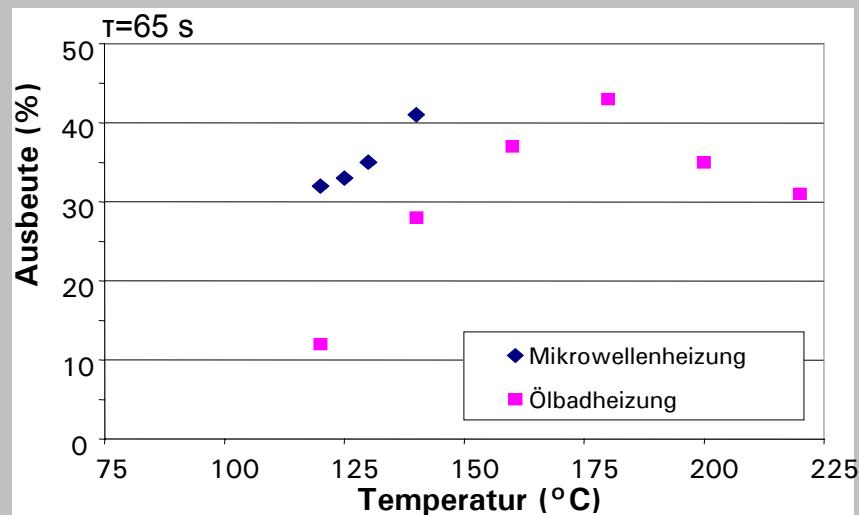
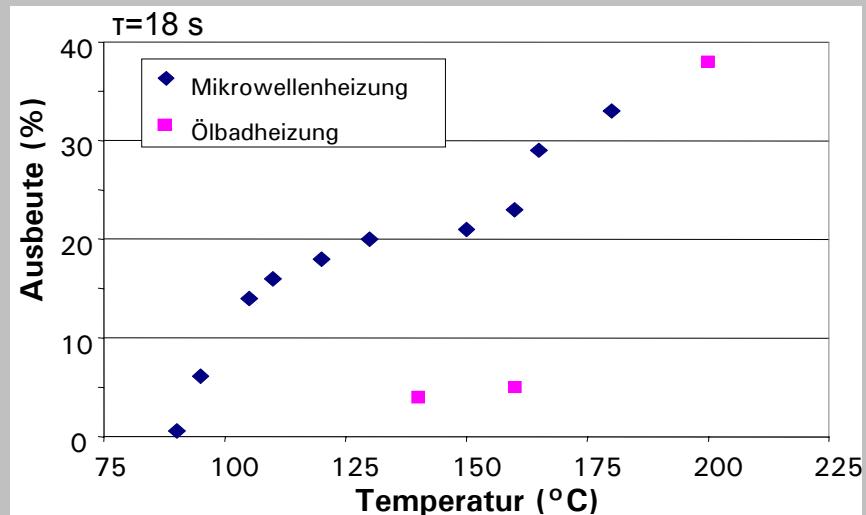


Anton Paar Multiwave 3000



Positionen der faseroptischen Temperaturmesssonde

Vergleich MW-Heizung zu Ölbadheizung



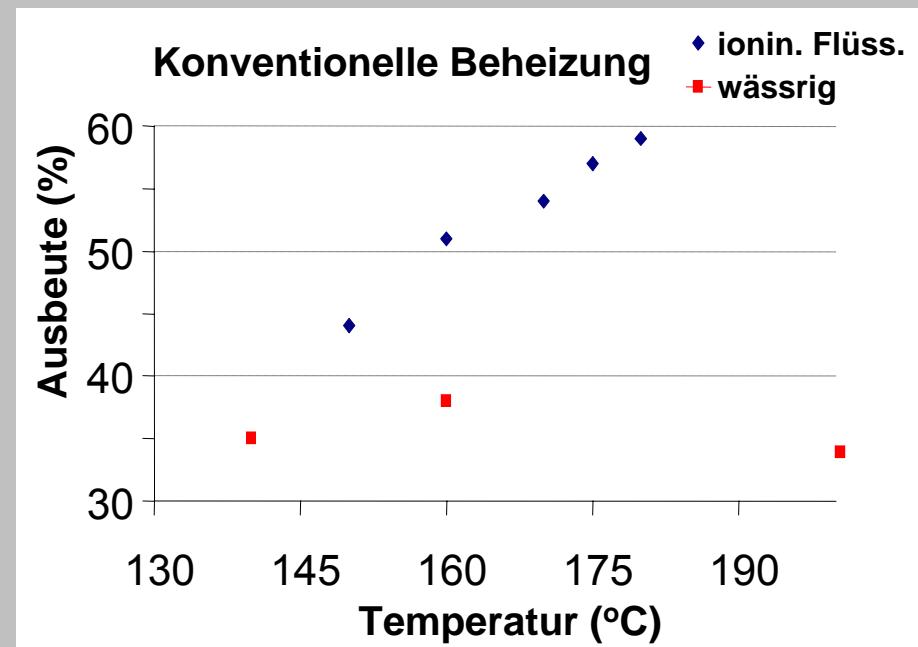
Temperaturen am Austritt gemessen, d.h. T_{\max}

Ergebnisse:

- In allen Fällen ist die Ausbeute bei MAKS höher als bei CHAKS
- Für $T < 150^{\circ}\text{C}$: $\text{Ausbeute}_{\text{MAKS}} \gg \text{Ausbeute}_{\text{CHAKS}}$
- Selektivität der mikrowellen-unterstützten Reaktion ist 100% wenn $T \leq 180^{\circ}\text{C}$

Konventionell beheizte KS-Synthese mit ionischen Flüssigkeiten (CH-IL-KS)

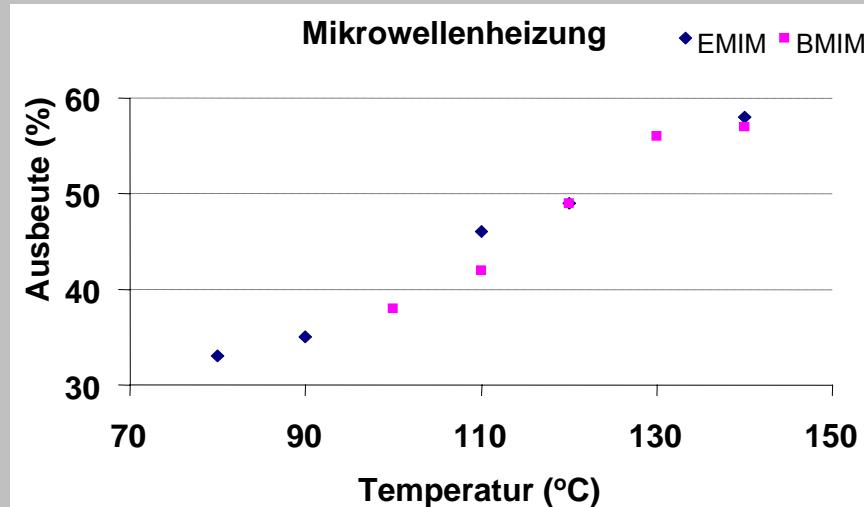
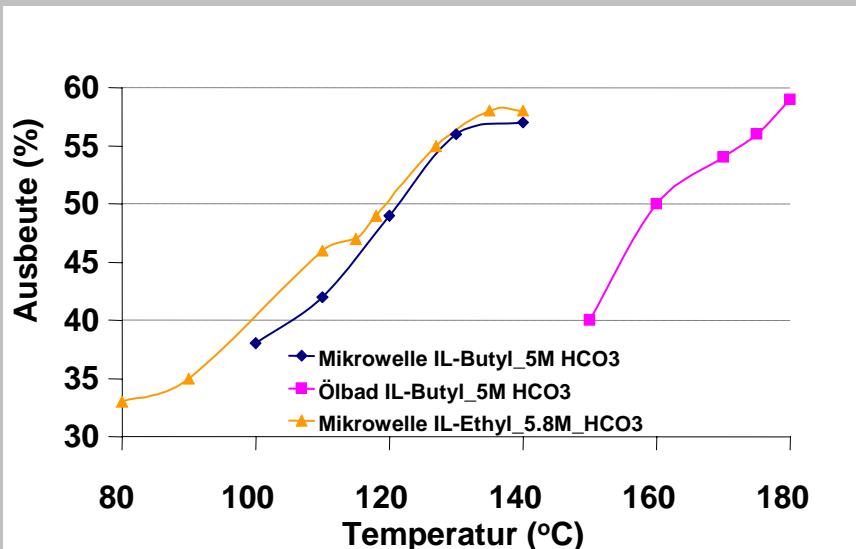
- **Verwendung von zwei ionischen Flüssigkeiten (IL's)**
 - 1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogencarbonat (1)
 - 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogencarbonat (2)
- **IL's verdünnt mit 50 vol% Lösungsmittel**
 - (1=MeOH:H₂O (2:3 vol%); 2=H₂O)
- **Konzentration von HCO₃⁻**
 - in ionischer Flüssigkeit 5 mol/l
 - in wässriger Lösung 2,5 mol/l
- **Chemisches Protokoll vergleichbar mit CH-A-KS**



MW-beheizte KS-Synthese mit ionischen Flüssigkeiten (M-IL-KS)

- M-IL-KS-Aufbau vergleichbar mit M-A-KS-Aufbau
- Konzentrationen der ionischen Flüssigkeiten:
 - EMIM HC 5.8 mol/l
 - BMIM HC 5.0 mol/l

Vgl. M-IL-KS zu CH-IL-KS

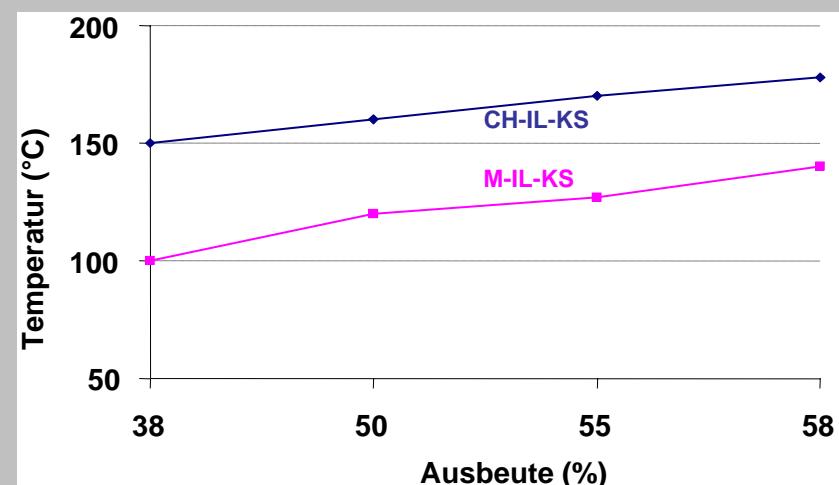
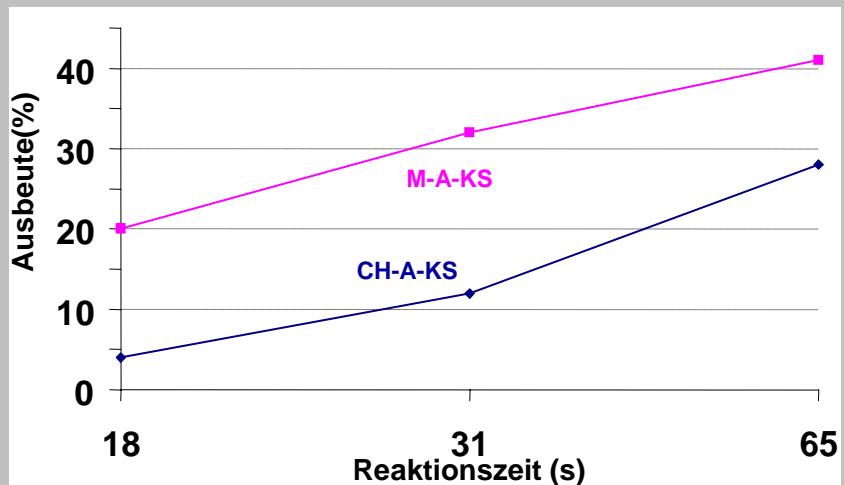


Ergebnisse:

- Ausbeutesteigerung mit steigender HCO₃⁻ Konzentration
- Bei mikrowellen-unterstützter Synthese wird die Produktausbeute schon auf einem niedrigeren Temperaturniveau erreicht

Zusammenfassung der Ergebnisse von F. Benaskar

	CH-A-KS	M-A-KS	CH-IL-KS	M-IL-KS
T(°C)	140	160	180	140
τ(s)	390	90	130	130
Y(%)	47	52	59	58



Tabellarische Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse

Kind of heating	CO ₂ -donating ag	Yield [%]	T [°C]	p [bar]	Volume flow [ml/h]	Concentration resorcinol [g/l]	Concentration M ⁺ HCO ₃ ⁻ [g/l]
Batch (2 h, 1 L)	KHCO ₃	40%	100	0	500	92	253
Oil bath (previous)	KHCO ₃	43%	180	40	500	88	241
Oil bath (previous)	KHCO ₃	38%	200	40	2000	88	241
Oil bath (Benaskar)	KHCO ₃	39%	180	40	500	95	261
MW	IL dilut.	44%	180	35	170	56	227
MW	IL conc.	57%	140	10	320	101	476
MW-Outlook 1	IL conc.	57%	140	10	2000	101	476
MW-Outlook 2	IL conc.	57%	140	10	2000	211	422

high p,T

Kind of heating	Molar ratio M ⁺ HCO ₃ ⁻ /resorcinol	Reaction time [s]	Reactor volume [ml]	Mass flow product [g/h]	Space-Time-Yield [kg/(h m ³)]
Batch (2 h, 1 L)	3.02	7200	1000.0	25.7	26
Oil bath (previous)	3.00	65	6.1	26.5	4344
Oil bath (previous)	3.00	16	9.0	93.8	10424
Oil bath (Benaskar)	3.02	43	6.1	25.9	4234
MW	2.59	130	6.1	5.9	962
MW	2.58	130	9.2	25.9	2804
MW-Outlook 1	2.58	130	9.2	161.8	17525
MW-Outlook 2	1.10	130	9.2	336.3	36435

DBU-Projekt

Auf Basis der **positiven Ergebnisse der Vorarbeiten** erfolgen weitergehende Untersuchungen im Rahmen des DBU-Projekts

“Neue Prozess-Fenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese”

innerhalb des DBU-Forschungsclusters

„Novel Process Windows“

Projektpartner:

1. *Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH*
(Dipl.-Ing. U. Krtschil, M.Sc. B. Vankayala, Prof. V. Hessel)
2. *Friedrich-Schiller-Universität Jena,*
ITUC-1 (Dr. A. Stark, Prof. B. Ondruschka) und
ITUC-2 (Dr. D. Kralisch, Dipl.-Chem. S. Hübschmann)
3. *Sigma-Aldrich Production GmbH,*
Dr. G. Wille



Die Projektziele

- **Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese^{*)} unter Nutzung neuer Prozessfenster**
- **Neue Prozessfenster, die hier anwendbar sind:**
 - erhöhte Temperaturen und/oder Drücke
 - höheren Konzentrationen der Reaktanten
 - neue Synthesewege
- **Voraussetzungen für die Nutzung neuer Prozessfenster:**
 - *innovative appartechnische Lösungen*
(z.B. mikro- und millistrukturierte Reaktoren und Wärmeübertrager)
 - *Prozess-Sicherheit*, d.h. Beherrschung der intensivierten Prozesse in wärme- und sicherheitstechnischer Hinsicht
- **Effizienzverbesserung durch Einsatz von Mikroreaktor und Mikrowellenofen**
- **Verbesserung der Stoffbilanz (Umsatz, Selektivität, LM)**

^{*)} Carboxylierung von Phenolen mittels elektrophiler Substitution

Die Herausforderung

- **Multivariable Optimierung (verfahrenstechnisch/chemisch)**
 - Größe der Mikrowellenkavitäten
 - Dimensionierung der Mikroreaktoren
 - Temperatur
 - ...
- **Standardisierung der Ergebnisse**
 - Mikrowellengeräte
 - Mikroreaktoren
 - Temperaturmessung
 - Analytik
- **Etablierung der Baseline (konti-makro/batch-makro/konduktives Heizen/MW)**
- **Konzeption des Mikroreaktors**
 - mikrowellentransparent
 - druck- und thermostabil
 - kontinuierlich betreibbar

Die Wege zum Erreichen der Projektziele

- **Anwendung ionischer Flüssigkeiten (IL)**
 - als Carbonatträger, d.h. als Reaktivlösemittel
 - als Einkopplungssagens für Mikrowellenstrahlung
 - als Lösungsvermittler
- **Untersuchungen zur Recyclisierung und Reaktivierung der IL**
(Verbesserung der Stoffbilanz)
- **Verwendung der Mikrowelle als alternative Energiequelle**
(effizienteres Aufheizen des Systems)

Allgemeiner Arbeitsplan

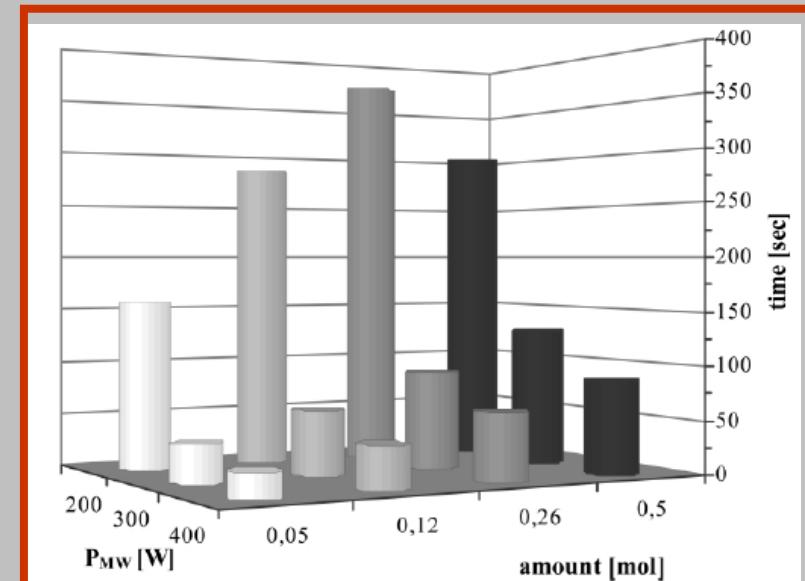
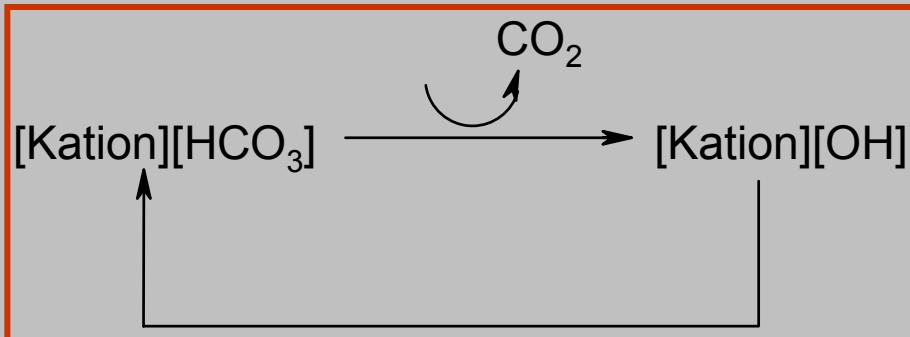
- Kooperationsvertrag (bereits abgeschlossen)
- Konzeption und Akquise der Mikroreaktor-Mikrowellenapparatur
- Baseline-Versuche festlegen
 - Umsatz/Selektivität
 - Stabilität (Decarboxylierung)
 - Analytik
- Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten (begonnen)
 - Thermische/chemische Stabilität
 - Korrosivität
 - Löslichkeit der Edukte
 - Recyclingfähigkeit (ggf. *in situ*) / Produkttrennung
- Reaktorauslegung / -entwicklung (begonnen)
 - Korrosivität
 - p, T
 - MW-Transparenz
- Effizienzbetrachtung
 - Ökoeffizienz / Energieeffizienz
 - OPEX

Ansatz: Chemische Optimierung (ITUC-1*)

- Design von Ionischen Flüssigkeiten als:

- COOH-Precursor [Kation][HCO₃]
(ggf. + CO₂ / + KHCO₃)
- Einkopplungsagentien für MW
- Lösungsmittel für Reaktanten

- Recycling / Regenerierungsstrategien
für Ionische Flüssigkeiten

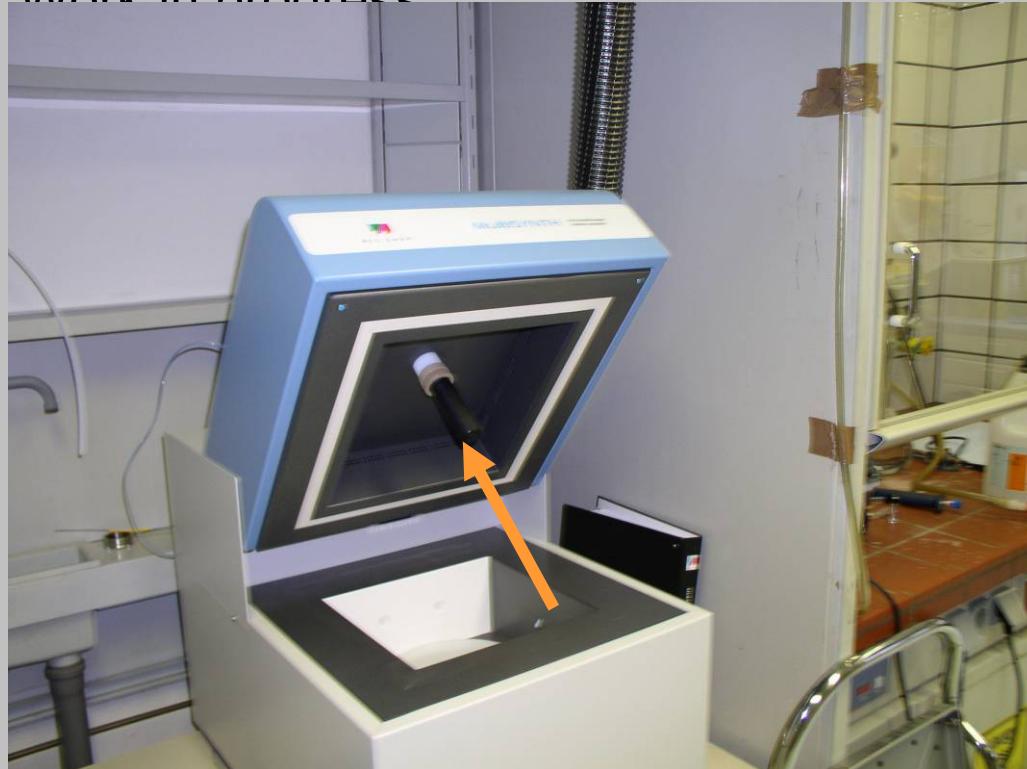


Aufheizrate von [C₄mim][PF₆] in Abhängigkeit der Leistung und Produktmenge (J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, P. Wasserscheid; Green Chem., 5, 2003, p. 296)

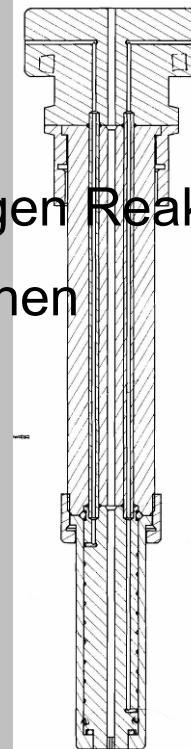
Ansatz: Verfahrenstechnische Optimierung (ITUC-1*)

- Konzeption und Akquise einer Mikroreaktor-Mikrowellenapparatur inkl. Mikroreaktors (MLS)

Work in progress:



beständigen Reaktors
er Ionischen



Dimensionen:
Reaktorkopf: 0.3 mL
Reaktor: 0.7 mL
Vorlauf/Rücklauf: 2 x 0.5 mL

Projektbeitrag des IMM

● Prozessauslegung

- Rahmenparameter
- Prozessbausteine

● Entwicklung und Realisierung mikroverfahrenstechnischer Prozessbausteine

- Konstruktion und Bau eines mikrowellengeeigneten Reaktors
- Basischarakterisierung dieses Reaktors
- Aufbau der Anlage

● Prozessoptimierung

- Reaktionsparameter
- Mikrowellengestützen Synthese
- In-situ Synthese von hydrogencarbonathaltigen IL

● Optimierung des Anlagenkonzeptes

● Bau und Test der Pilotanlage

● Prozessdaten für die ökobilanzielle Bewertung

Projektbeitrag von Sigma-Aldrich

- **Definition der Anforderungen an die Produkte**
- **Bereitstellen von kommerziell erhältlichen ionischen Flüssigkeiten**
- **Know-How zu Synthese hydrogencarbonathaltiger ionischer Flüssigkeiten**
- **Analytik**
- **Beratung zu aussagekräftiger Datenbasis im Rahmen der ökobilanziellen Bewertung**
- **Feldeinsatz der Pilotanlage**

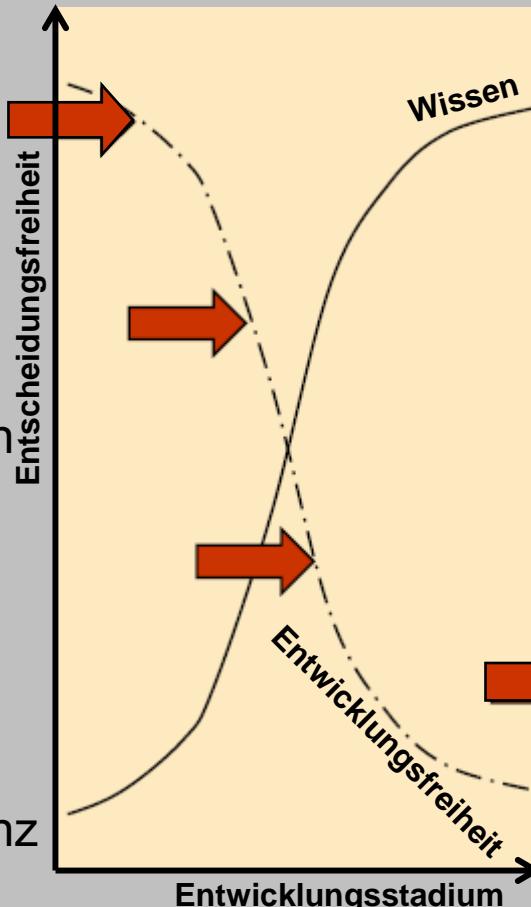
Entwicklungsbegleitende ökologisch Bewertung (ITUC-2*)

Begleitende Bewertung von Zwischenergebnissen

- Aufdeckung von „Hot-spots“
- Richtungsfindung + Entscheidungsunterstützung
- Vernachlässigung von Reaktoraufbau/ Peripherie [1]

Bewertungsmethoden:

- Vereinfachte Ökobilanz
- ECO-Methode



Detaillierte Bewertung des Entwicklungsergebnisses

- Nachweis ökologischer Vorteile gegenüber konventionellen Alternativen
- ggf. Betrachtung der Peripherie
- Vernachlässigung von Reaktoraufbau/ Peripherie [1]

- #### Bewertungsmethode:
- Ökologische Bilanzierung

Zeitplan (1. Jahr)

Literaturrecherchen

Auswahl, Design und
Herstellung von ILs

- Löslichkeit der Edukte
- Stabilitätstests

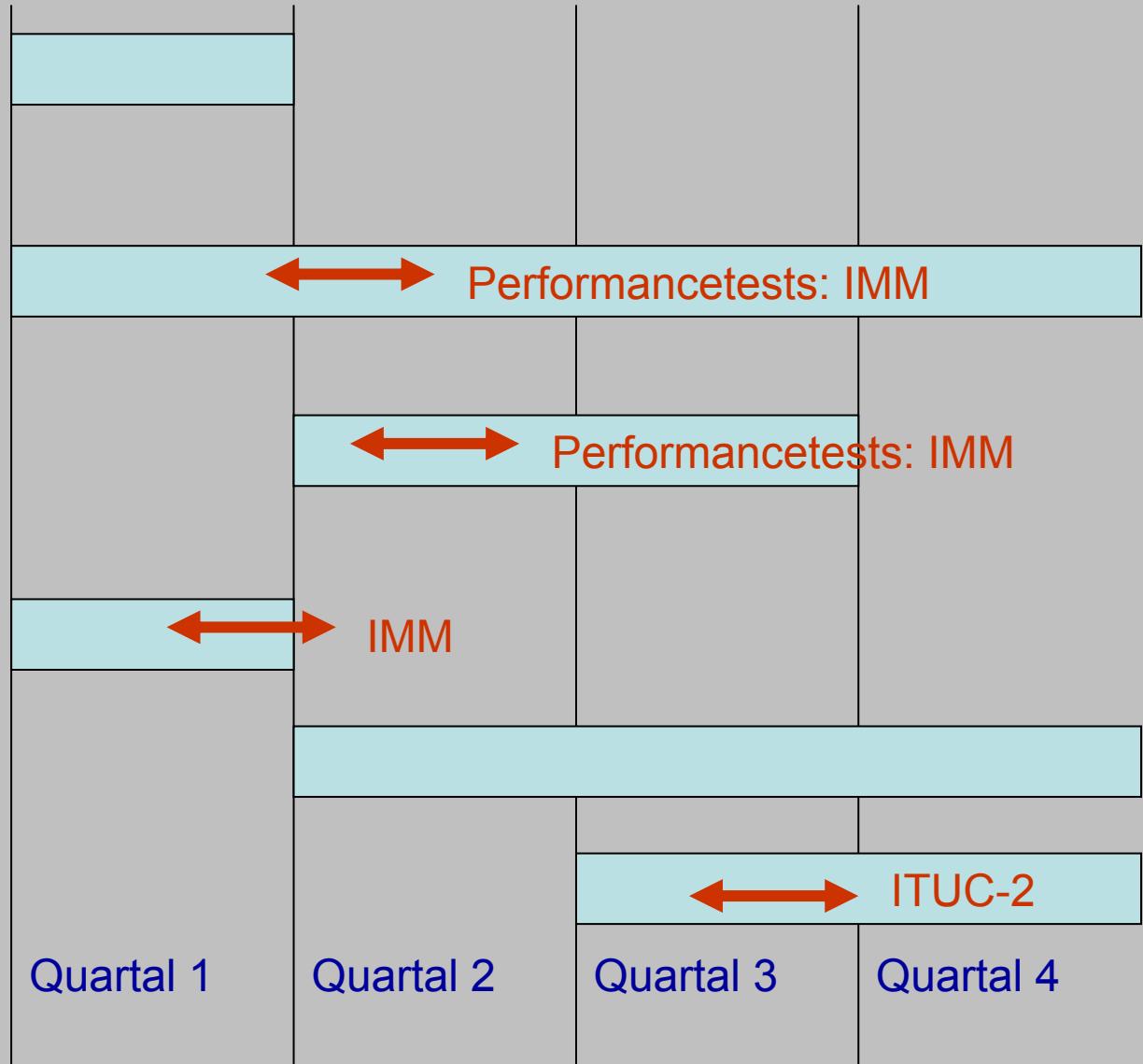
Aufheizverhalten der IL
bzw. Reaktionslösungen
in MW

Entwicklung Mikroreaktor

Rückführbarkeit der ILs

Energieverbrauch im
optimierten System

V. Hessel, U. Krtschil, B. Vankayala: IMM;
B. Ondruschka, R. Trotzki, A. Stark: ITUC-1
S. Hübschmann, D. Kralisch: ITUC-2



DREI STÄDTE – DREI ‚FENSTER‘ FÜR NEUE PROZESSE

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Mainz



Jena



Buchs