

Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen

Sichere und kontinuierliche Prozessführung bei hohen Drücken und Temperaturen am
Beispiel der Aminierung von Kohlenwasserstoffen



- Vorstellen der Projektpartner
- Gegenstand und Ziel des Vorhabens
- Stand der Forschung und Technik
- Lösungskonzept
- Zusammenfassung





**Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock (LIKAT)**

- Erforschung und Entwicklung von Katalysatoren, katalytischen Verfahren, Prozessen und Technologien
- Ziel ist umweltschonender, energie- und rohstoffsparender Ablauf von Reaktionen
- Expertise zur Mikroverfahrenstechnik

Little Things Factory GmbH (LTF)

- Haupttätigkeitsfeld umfasst die Entwicklung, Fertigung und den Vertrieb kundenspezifisch angepasster mikrotechnischer Produkte
- Mikrostrukturierung durch Sandstrahlen



Friedrich-Schiller-Universität (FSU)

- Institut für technische Chemie und Umweltchemie
- Bewertung ökologischer Nachhaltigkeit chemischer und chemisch-technischer Verfahren ist ein Schwerpunkt in der AG um Prof. Kreisel
- Expertise zur Ökobilanzierung



ingo jänich technikhandel + technologien (JTT)

- Schwerpunkten Handel mit Ultraschallprozessoren und Einführung neuer ultraschallgestützter Technologien

Advanced Simulation & Design GmbH (ASD)

- Entwicklung und Anwendung neuartiger Methoden der Simulationstechniken
- breites Leistungsspektrum in Bereichen der ingenieur- und medizintechnischen Simulationen für angewandte Forschung und Produktentwicklung



Advanced Simulation & Design GmbH



Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Gegenstand und Ziel des Vorhabens

- **Kombination von Mikroreaktoren und Ultraschall**
- Untersuchung des Einflusses von Ultraschall auf
 - » ein zweiphasen-System in Mikroreaktoren
 - » eine mehrphasige Reaktion in Mikrostrukturen
- Entwicklung, Bau und Testung einer praxistauglichen und flexiblen Reaktions-
anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag
- Anwendung der Anlage und Testungsergebnisse auf die **Modellreaktion**



Nachhaltigkeit mittels Mikroverfahrenstechnik

- Mikrostruktureaktoren: Abmessungen $< 1 \text{ mm}$
- hohes Oberflächen/Volumenverhältnis

verbesserter
Wärmetransport

- isotherme Reaktionsführung schneller, exothermer Reaktionen

verbesserter
Stofftransport

- Mischzeiten im Bereich von Millisekunden bis Nanosekunden

genaue Einstellung der
Verweilzeit

- exakte Führung der Stoffströme
- geringes hold-up

- verringertes Gefährdungspotential bei stark exothermen oder explosionsgefährlichen Reaktionen oder Reaktionen mit toxischen Stoffen
- höhere Selektivitäten, Ausbeuten und Produktqualitäten – höhere Raum-Zeit-Ausbeuten
- kontinuierliche, energie- und ressourcenschonende Prozessführung



Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008

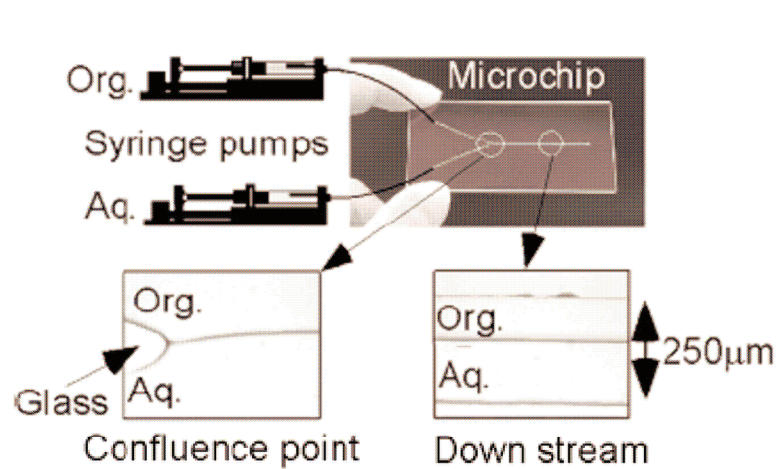
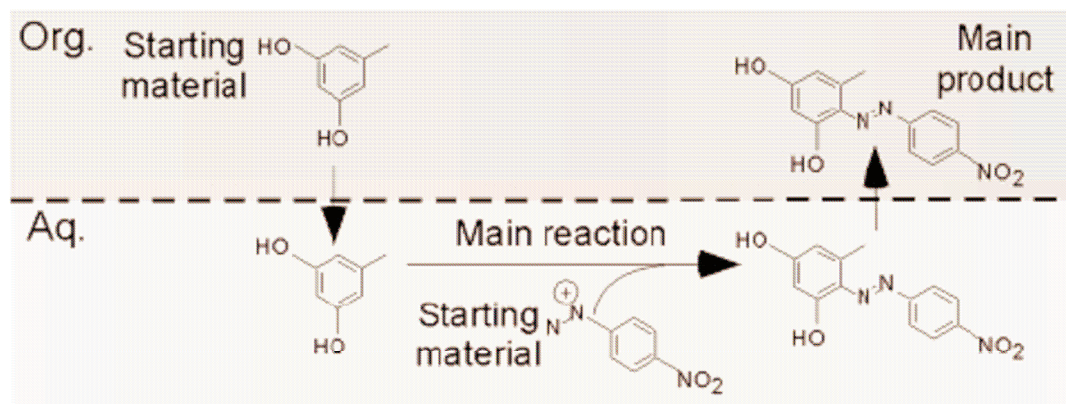




- Kombination von Mikroreaktoren mit Ultraschalltechnik:
 - » Intensivierung dieses Effektes
 - » kürzere Reaktionszeiten in Multiphasensystemen
 - » höhere Ausbeuten
- Energieeintrag mittels Ultraschall:
 - » umweltverträglich – weder für Mensch noch für Umwelt eine Gefahrenquelle
 - » energieeffizient – Erzeugung der Schallwellen mit leistungsfähigen Piezo-Schallwandlern (Wirkungsgrad >85%)
 - » nachhaltig – nur geringe Verluste bei der Übertragung der Energie auf das Reaktionsmedium



Mehrphasensysteme in Mikrostrukturen am Beispiel: Diazokupplung unter Phasentransferbedingungen

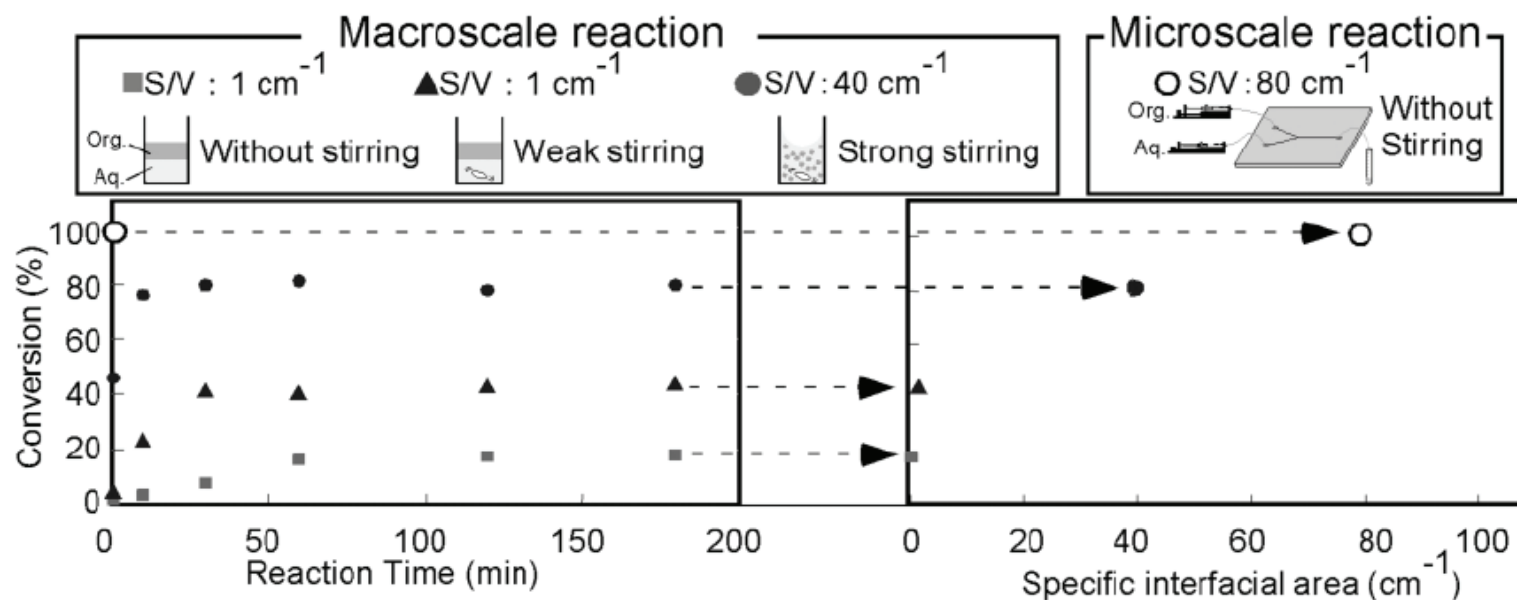


H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori, *Chem. Commun.* **2001**, 2662–2663.

Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Mehrphasensysteme in Mikrostrukturen am Beispiel: Diazokupplung unter Phasentransferbedingungen



Mikrostrukturreaktor:

- Verdoppelung der spez. Phasengrenzfläche
- nahe 100% Umsatz bei Verweilzeit von 2,3 s
- keine Niederschlagsbildung durch Nebenreaktion

Batchreaktor:

- max. Umsatz ca. 80 %
- Niederschlagsbildung durch Nebenproduktbildung

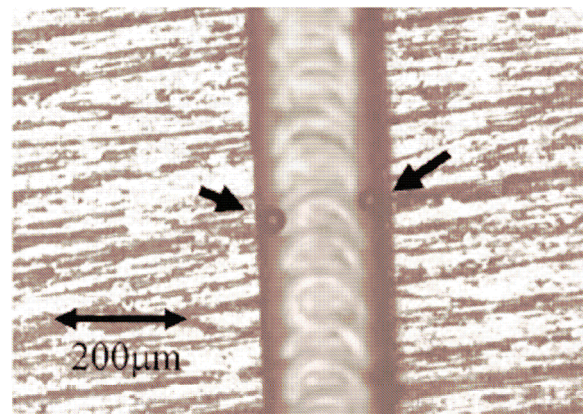
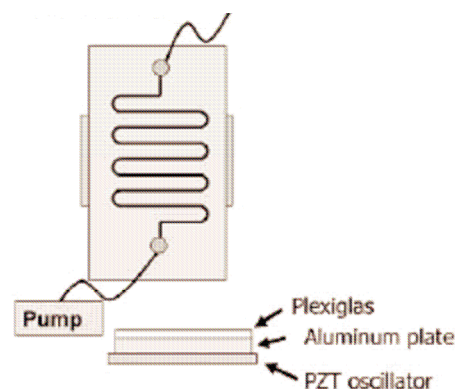


H. Hisamoto, T. Saito, M. Tokeshi, A. Hibara, T. Kitamori, *Chem. Commun.* **2001**, 2662–2663.

Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Ultraschalleintrag in Mikrostrukturen konnte prinzipiell bestätigt werden



- Videoaufnahmen zeigen Blasenbildung in den Mikrokanälen
- durch US generierte OH-Radikale wurden als Hydroxyterephthale mittels fluorometrischer Bestimmung quantifiziert

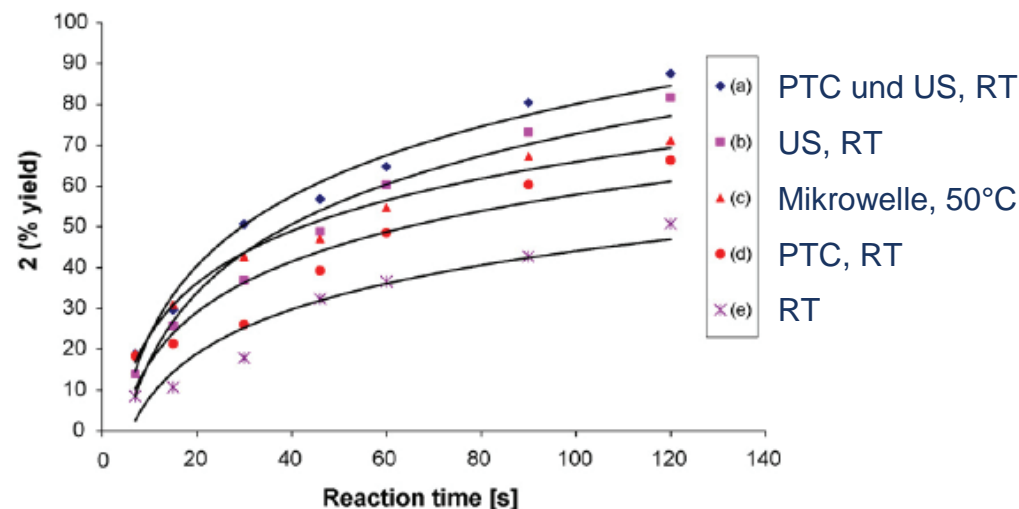
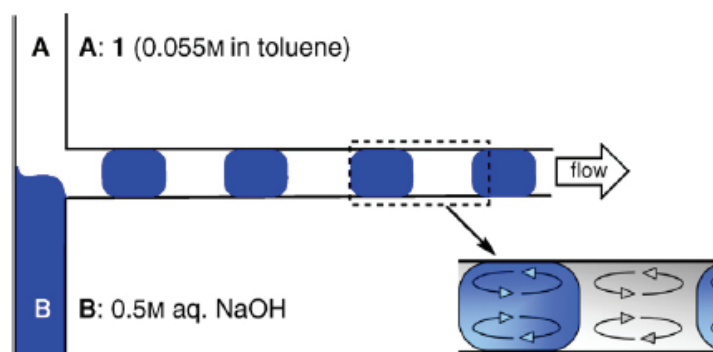
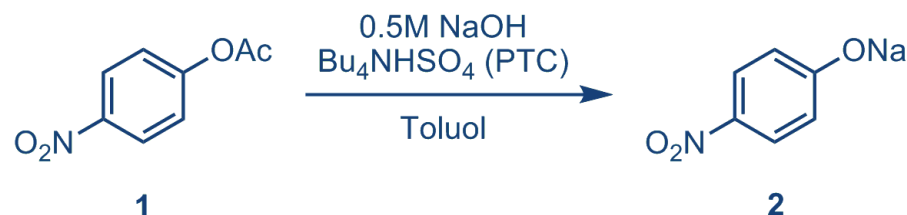


Y. Ida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, Y. Endo, *Chem. Commun.* **2004**, 2280–2281.

Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Kombination von Ultraschall und Mikrostrukturen



- diffusionskontrollierte Reaktion, *p*-Nitrophenolat **2** in wässriger Phase
- Beschallung in PTFE-Schlauch im Ultraschallbad (30–40 kHz, 80W)
- beste Ergebnisse mit segmented flow pattern, Phasentransferkatalysator (PTC = Bu₄NHSO₄) und Ultraschall (US)
- während der Beschallung: unregelmäßig große Segmente sowie Emulsion beobachtet

B. Ahmed-Omer, D. Barrow, T. Wirth, *Chem. Eng. J.* **2008**, 135S, S280–S283.



Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Zwei Möglichkeiten des Ultraschalleintrages in Mikroreaktoren

Direkter Ultraschalleintrag:

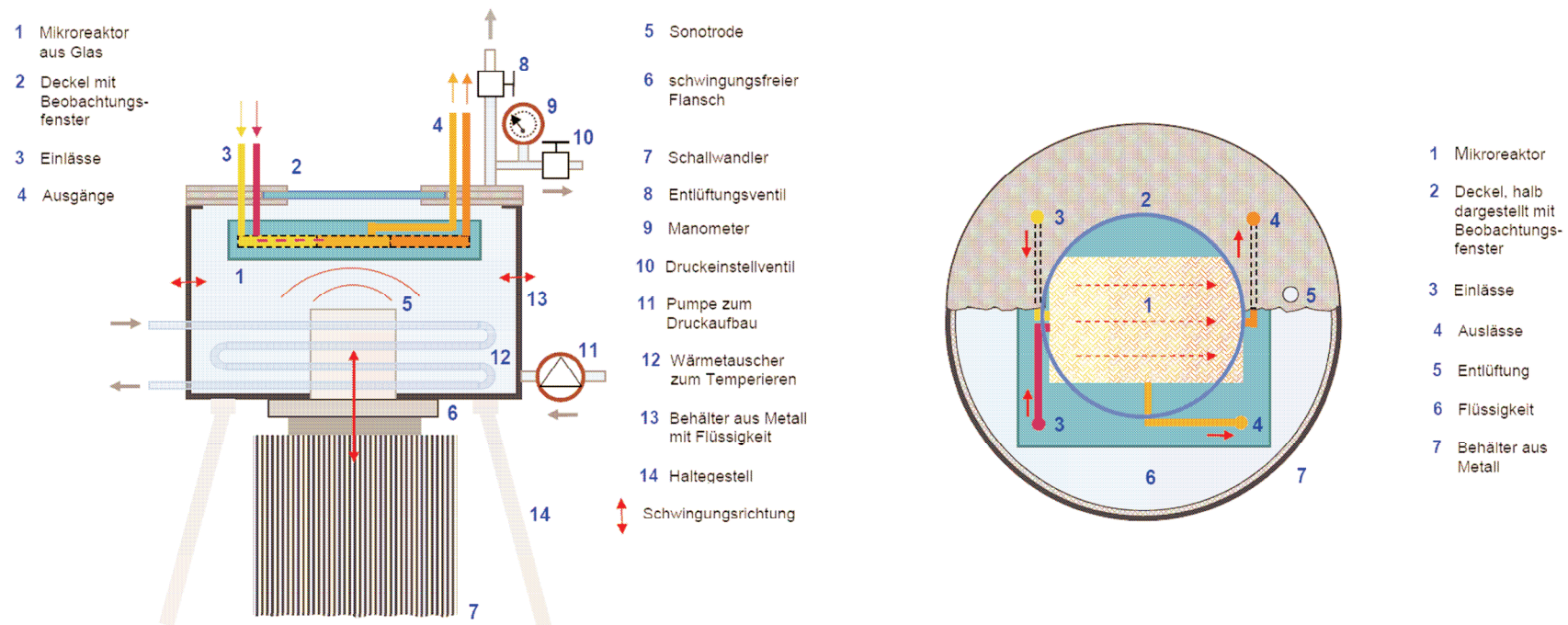
- durch Aufkleben des Mikroreaktors auf die Sonotrode
- geringerer Aufwand der peripheren Technik
- Eintrag mit höherer Schwingungsamplitude möglich
- Material wird größerem Stress ausgesetzt

Indirekter Ultraschalleintrag:

- über eine Übertragungsflüssigkeit in einem Druckbehälter
- gleichmäßiger Eintrag in den Mikroreaktor
- Schonung des Mikroreaktormaterials
- gleichmäßige Temperierung mittels Übertragungsmedium möglich



Lösungskonzept – Entwicklung, Aufbau und Testung einer Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag (LIKAT, JTT, LTF)

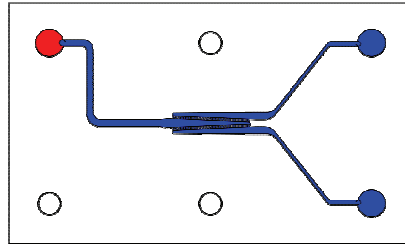


- Schematischer Aufbau einer Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und indirektem Ultraschalleintrag über eine Übertragungsflüssigkeit

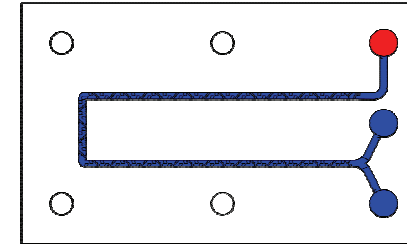


Lösungskonzept – Entwicklung, Aufbau und Testung einer Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag (LIKAT, JTT)

- zwei Mikroreaktorkonzepte für Multiphasenreaktionen, z.B.:



- Multilaminationsmischer mit Verweilstrecke **ohne Einbauten**



- Mischer **mit Einbauten** über die gesamte Verweilstrecke

Ziel: Testung der Reaktor- und Anlagenkonzepte mit anschließender Entscheidung, welche Konzepte für die Anwendung auf die Modellreaktion weiterverwendet werden.

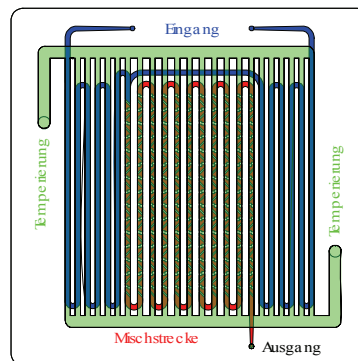
- **Beobachtung** des Einflusses von Ultraschall auf Phasengrenzfläche und Blasenbildung in zweiphasigen Systemen in Mikrostrukturen **mittels einer Kamera**
- **Testung** der Anlagen mit mikrostrukturierten Bauteilen **mittels Messung des Phasentransfers**



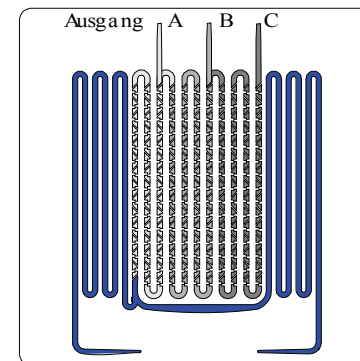
Entwicklung erfolgt in zwei Entwicklungsphasen:

1. **Entwicklungsphase:** bis 20 bar und 150°C
2. **Entwicklungsphase:** bis 50 bar und 200°C

- Beispielmikroreaktoren mit Vorwärmstrecke der Edukte und Einbauten zur ständigen Vermischung in der Verweilstrecke



- mit integrierter Temperierung

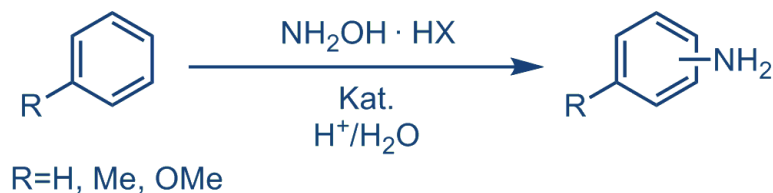


- ohne integrierte Temperierung mit verschiedenen Verweilstrecken durch Ausgänge A, B, C

Numerische Strömungssimulationen von Zweiphasensystemen (Wasser/organische Phase) für verschiedene Mikroreaktoren, Temperaturen und Fließgeschwindigkeiten zur Auslegung und Optimierung der Mikroreaktoren.



Die Modellreaktion des Projektes – Direkte Aminierung von Aromaten mit Hydroxylaminderivaten (LIKAT)



Bisher mit R=H:

Katalysator: NaVO_3

Benzol/ $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{O}$

Benzol/ $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ = 1/1

- elektrophiler Stickstoff als aktive Spezies postuliert

- zu untersuchende Parameter
 - » Katalysator, Katalysatormenge
 - » Temperatur
 - » Lösungsmittel
 - » Edukt-Verhältnis
 - » Verweilzeit
 - » Energieeintrag durch Ultraschall

Ziel: vorteilhafte Machbarkeit der Reaktion im Mikroreaktor mit hoher Ausbeute und Selektivität bei kurzer Reaktionszeit



L. F. Zhu, B. Guo, D. Y. Tang, X. K. Hu, G. Y. Li, C. W. Hu, *J. Catal.* **2007**, 245, 446–455.

Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008



Ökobilanzielle Bewertung der erzielten Projektergebnisse (FSU)

Bewertung der Effizienz und Umweltfreundlichkeit bereits in der Testphase der Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag

- am Beispiel der Anilinsynthese unter Einbeziehung aller Vorprozesse (Bereitstellung der Edukte, Lösungsmittel, Hilfsmittel usw.) sowie der Energie während der Synthese und Aufarbeitung des Produktes
- Kalkulation möglicher „Scale-up“-Szenarien auf der Basis der Stoff- und Energiebilanz der industriellen Anilin-Produktion

- Abschätzung ökologischer Vorteile gegenüber dem Batch-Prozess
- Erkenntnisse zur weiteren Optimierung von Versuchsanlage und Beispielsynthese

Ökobilanzielle Betrachtung gegen Ende der Projektlaufzeit

- anhand einer erfolgreich durchgeführten Beispielsynthese im Vergleich zum Batch-Verfahren hinsichtlich Effizienz und Umweltfreundlichkeit
- in Anlehnung an die Methode der Ökobilanzierung anhand aktueller Umweltbelastungskriterien (z.B. Treibhauseffekt, Ressourcenabbau und Humantoxizität)



Ziel ist es:

- typische Vorteile von Mikrostrukturen und Ultraschall zu kombinieren und Erkenntnisse auf industriell und akademisch relevante Reaktionen zu übertragen

Ergebnisse des Vorhabens sollten sein:

- praxistaugliche Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag
- Erkenntnisse über den Einfluss von Ultraschall auf Zweiphasensysteme in Mikrostrukturen sowie auf den Reaktionsverlauf einer Reaktion in Mikrostrukturen
- für Multiphasenreaktionen und Ultraschalleintrag entwickelte und gebaute Mikroreaktoren
- ein optimiertes Reaktionsprotokoll für die Modellreaktion in der Anlage mit mikrostrukturierten Bauteilen und Ultraschalleintrag durch Anwendung der Erkenntnisse

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



Ultraschallgestützte katalytische Multiphasenreaktion in Mikrostrukturen
Kick-Off-Meeting Osnabrück, 26 February 2008

