

DBU-Forschungscluster

Novel Process Windows

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

AZ 25715

Abschlussbericht

Verfasser: Ulrich Krtschil,

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH

Koautoren: Dr. Annegret Stark, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Sabine Hübschmann, Friedrich-Schiller-Universität Jena

Ort: Mainz

Jahr: 2011

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25715	Referat	31	Fördersumme	263.080,00 €
Antragstitel	Neue Prozess-Fenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese				
Stichworte	Verfahren, chemisches Verfahren, Mikrotechnik				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
3 Jahre	01. Jan 2008	30.04.2011	5 Arbeitspakete		
Zwischenberichte	Stand April 2011				
Bewilligungsempfänger	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH			Tel	0 61 31/9 90-3 28
	Carl-Zeiss-Str. 18 - 20			Fax	0 61 31/9 90-3 05
	55129 Mainz			Projektleitung	
				Dipl.-Ing. Ulrich Krtschil	
				Bearbeiter	
				Ulrich Krtschil	
Kooperationspartner	Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, 07743 Jena Sigma-Aldrich Production GmbH, Chemical Development, Industriegasse 25, CH-9471 Buchs SG				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Zielsetzung des Vorhabens ist, eine Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese unter Nutzung neuer Prozessfenster zu erzielen. Solche neuen Prozessfenster sind u.a. die Anwendung von stark erhöhten Temperaturen und/oder Drücken, höheren Konzentrationen der Reaktanten durch alternative Lösungsmittel sowie neuen Synthesewegen. Voraussetzung für die Nutzung dieser neuen Prozessfenster sind innovative apparatetechnische Lösungen wie etwa mikro- und millistrukturierte Reaktoren und Wärmeübertrager, die es erlauben, die intensivierten Prozesse in wärme- und sicherheitstechnischer Hinsicht zu beherrschen. Wichtig ist aber auch eine Kombination dieser Apparatechnik mit innovativen Prozessansätzen, z.B. alternativen Lösungsmitteln oder Energieeintrag.

Am Beispiel der Carboxylierung von Phenolen mittels elektrophiler Substitution soll die Möglichkeit aufgezeigt werden, die Kolbe-Schmitt-Synthese unter Verwendung der Mikroprozesstechnik in neuen, die Reaktion intensivierenden Prozessfenstern zu fahren. Die Anwendung ionischer Flüssigkeiten als Carbonaträger, d.h. als Reaktivlösemittel, Einkopplungsagens für Mikrowellenstrahlung oder einfach nur als Lösungsvermittler soll die Nachhaltigkeit des Prozesses deutlich verbessern. Ebenso stehen Untersuchungen zur Recyclisierung und Reaktivierung der ionischen Flüssigkeit (im Falle des Einsatzes als Reaktivlösemittel) und damit eine Verbesserung der Stoffbilanz im Fokus dieser Arbeit. Die Verwendung der Mikrowelle als alternative Energiequelle soll dazu beitragen, das System effizienter aufzuheizen.

Das Vorhaben basiert auf positiven Ergebnissen von Vorarbeiten am IMM, die jedoch detaillierte Untersuchungen erfordern. Hier gelang der erfolgreiche Transfer der üblicherweise batchweise durchgeführten Kolbe-Schmitt-Synthese in einen kontinuierlichen Prozess mit vergleichbaren Ausbeuten, aber um Größenordnungen verkürzten Reaktionszeiten unter erhöhtem Druck und Temperatur. Bei gleichem Reaktorvolumen waren kürzere Reaktionszeiten bei Mikrowellenbeheizung ausreichend bzw. es wurden deutlich höhere Ausbeuten beim Einsatz von reaktiven ionischen Flüssigkeiten erzielt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Prozessintensivierung soll durch vergleichende Untersuchungen an einer kontinuierlich betriebenen Laboranlage unter Variation der Beheizungsart (konvektiv oder mit Mikrowellenheizung), der eingesetzten Reagenzien sowie der Optimierung der Reaktionsparameter erreicht werden. Dabei sollen auch verschiedene ionische Flüssigkeiten synthetisiert und getestet werden. Von Beginn an sollen die Arbeiten entwicklungsbegleitend ökologisch bewertet werden, zunächst am Anfang durch die Identifikation ökologischer „Hot-Spots“ innerhalb der Prozesskette bis hin zu einer vereinfachten Ökobilanz. Am Ende des Projektes stehen die Entwicklung einer mit herkömmlichen Prozessen konkurrenzfähigen Pilotanlage zur kontinuierlichen Durchführung von Carboxylierungsreaktionen sowie ihr Feldeinsatz mit einer industriell relevanten Carboxylierungsreaktion.

Ergebnisse und Diskussion

1. Weitere erreichte Prozessintensivierung bei wässriger KS-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (2,4-DHBA) aus Resorcin und KHCO_3 gegenüber Vorversuchen:
 - Verdreifachung der maximal erzielten Raum-Zeit-Ausbeute auf $> 30\,000\text{ kg}/(\text{m}^3\text{ h})$, $\sim 1500\times$ Batch
 - Reduzierung des KHCO_3 -Überschusses von 3 auf 1,2 möglich: Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute um Faktor 1,5 trotz um 20% reduzierter Ausbeute
 - Reduzierung der erforderlichen Verweilzeiten, d.h. verbesserte Raum-Zeit-Ausbeuten, gesteigerte Selektivität, Einsatz mikrostrukturierter Reaktoren möglich
2. Nachweis der Überlegenheit von kleineren Dimensionen unter 1 mm (1/16 " Kapillare) hydraulischem Durchmesser gegenüber jenen mehreren Millimetern (1/4" und 1/8" Kapillaren):
 - höherer Umsatz bei kurzen Verweilzeiten
 - Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute
 - höhere Selektivität, d.h. weitgehende Unterdrückung der Nebenproduktbildung möglich
3. Senkung des Kumulativen Energieaufwands mit steigender Raum-Zeit-Ausbeute, z.B. um den Faktor 17 bei Verringerung der Reaktionszeit von 130 s auf 4 s bei gleichem Reaktionsvolumen.
4. Zum Vergleich wurden neben KHCO_3 weitere Hydrogencarbonate bzw. Carbonate wie NaHCO_3 , Na_2CO_3 und Li_2CO_3 als Reagentien getestet. Beste Ausbeuten, auch wegen der höchsten Löslichkeit, wurden mit KHCO_3 erreicht. Das im Batchversuch ebenfalls geeignete, umweltfreundliche Ammoniumhydrogencarbonat liefert bei kontinuierlichem Betrieb keine befriedigenden Umsätze, da es bei den für kurze Reaktionszeiten erforderlichen höheren Temperaturen nicht ausreichend thermisch stabil ist.
5. Zur Ermittlung des umweltrelevanten Potentials wurde eine Abtrennung und Aufreinigung des Produktes aus der wässrigen Lösung durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Methodik bei ionischen Flüssigkeiten nicht anwendbar ist.
6. Ein mikrostrukturierter Reaktor (elektrisch direkt beheizt) wurde erfolgreich getestet:
 - Verbesserte Energieeffizienz im Vgl. zum Ölbad ist möglich.
 - Für Pilotanlage ist er geeignet durch Numbering-up.
 - Für den Einsatz mit Flüssigkeiten wurde ein optimierter, elektrisch direkt beheizter Reaktor mit Mikrokanälen konstruiert und gefertigt.
 - Versuche mit Resorcin und wässriger KHCO_3 -Lösung ergeben für längere Verweilzeiten ab 11 s nur geringfügig niedrigere Ausbeuten als für die 1/16"-Kapillare. Bei 35 bar wurde insbesondere bei kürzeren Verweilzeiten und höhere Temperaturen verstärkte Gasbildung und stoßweiser Fluss beobachtet, was durch Anwendung eines erhöhten Druckes von 70 bar vermieden werden konnte.
 - Im Vergleich zur 1/16"-Kapillare konnte die Produktivität um das 25-fache auf 225 g/h gesteigert werden.
 - Er ist der vorgesehener Reaktortyp für die Pilotanlage, da geeignet für Numbering-up.
7. PEEK ist geeignetes Material für Mikroreaktor mit ausreichenden Eigenschaften bezüglich Durchlässigkeit für Mikrowellen, Chemikalienbeständigkeit, mechanischer und thermischer Stabilität sowie Strukturierbarkeit (1. Meilenstein).
8. Konstruktion, Bau und Test eines modularen, aus mikrostrukturierten Plättchen aufgebauten PEEK-Reaktors, vorgesehen für den Einsatz im Mikrowellengerät CEM Discover. Die Versuche mit Resorcin und wässriger KHCO_3 -Lösung ergaben nur geringe Ausbeuten an Produkt, da im kontinuierlichen Betrieb der Großteil der eingestrahlten Energie vom sich stark aufheizenden Reaktormaterial absorbiert wurde, gefördert durch die mit zunehmender Temperatur stark steigende Absorption der Mikrowellenstrahlung durch PEEK. Diese Eigenschaft sowie die ungünstigeren Massenverhältnisse zwischen Reaktor und Reaktionsmedium bedingen die im Vergleich zum Batchbetrieb negativen Erfahrungen beim Einsatz vom PEEK als Konstruktionsmaterial in der kontinuierlich betriebenen Mikrowelle.
9. Nachweis der prinzipiellen Herstellbarkeit einiger alternativer HCO_3^- -haltigen ILs, allerdings
 - präparativ noch zu aufwendig
 - ohne Lösungsmittel nicht voll stabil (wie kommerziell erhältliche hydrogencarbonathaltige ILs)
 - bislang nur geringe thermischer Stabilität (unter Normaldruck)
10. Fortschritte bei der Entwicklung eines Recyclingverfahrens für hydrogencarbonathaltige ILs, basierend auf dem Einsatz von Ionenaustauschern, Entwicklung aber noch nicht abgeschlossen.
11. Deutlich verbesserte Prozessintensivierung bei KS-Synthese mit reaktiven ionischen Flüssigkeiten in gegenüber Vorversuchen:
 - Verdreißigfachung der maximal erzielten Raum-Zeit-Ausbeute von $2329\text{ kg}/(\text{m}^3\text{ h})$ auf $69900\text{ kg}/(\text{m}^3\text{ h})$ (entsprechend $3330\times$ wässriger Batch) bei vergleichbarer Ausbeute von 56 % (Ergebnisse erzielt mit 1-Butyl-3-methylimidazolium-Hydrogencarbonat (BMIM-HC)).
 - Signifikant geringere Nebenproduktbildung bei Einsatz HCO_3^- -haltiger ionischer Flüssigkeiten im Vgl. zu wässriger KHCO_3 -Lösung, z.B. Verringerung von 2 % auf 0,2 % bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ und 32 s Verweilzeit.

12. Kolbe-Schmitt-Syntheseversuche im mikrowellenbeheizten Batch-Druckreaktor mit verschiedenen hydrogencarbonat- bzw. methylcarbonathaltigen ionischen Flüssigkeiten unter Variation von Druck und Temperatur sowie der Reaktionszeit führten ebenfalls zu vergleichsweise hohen Ausbeuten um 60 %, jedoch bei erheblich längeren Verweilzeiten zwischen 10 min und 2 h. Weiterhin wurde Phloroglucin erfolgreich carboxyliert mit den reaktiven ionischen Flüssigkeiten [C₁C₄pyr][CH₃CO₃] und [C₂mim][HCO₃], wobei eine Decarboxylierung verhindert wurde und die Selektivität ca. 100 % erreichte.
13. Versuche bei verschiedenen Drücken und Konzentrationen, höhere Umsätze durch Beaufschlagung mit superkritischem CO₂ zu erzielen, führten sowohl in wässriger Lösung als auch mit ionischen Flüssigkeiten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.
14. Unter Verwendung verschiedener Kapillarreaktorgrößen von 1/16" (äußerer Durchmesser) mit 0,6 ml Volumen bis 1/4" in PEEK (8 ml) bzw. 6 mm (9 ml) in Glas wurden detaillierte Versuche zur kontinuierlichen KS-Synthese in wässriger KHCO₃-Lösung bei Mikrowellenheizung durchgeführt. Die erreichten Temperaturen hängen dabei nicht nur von der eingestrahlten Mikrowellenenergie ab, sondern auch von der Mikrowellenabsorption, die wiederum in komplexer Abhängigkeit zum Durchsatz, der Kapillargröße und -form sowie deren Lage in der Kavität steht. Dies trifft in unterschiedlichem Maße sowohl für die Single-Mode Mikrowelle von CEM als auch das Multimode-Gerät von Anton Paar zu. Im Unterschied zu den Vorversuchen in einer Glasschlange von 25 ml Volumen wurden keine höheren, aber durchaus ähnliche Umsätze wie bei konventioneller Beheizung beobachtet.
15. Am IMM und ITUC durchgeführte Batchversuche mit den Ausgangsstoffen für die vorgeschlagenen industriell interessanten Produkte führten sowohl in wässriger KHCO₃-Lösung als auch in ionischen Flüssigkeiten und mit Dimcarb zu keinem Ergebnis. Wenn überhaupt eine Löslichkeit gegeben war, so wurde kein Umsatz zum gewünschten Produkt gefunden. Alternative Versuche mit reaktiverem 4-Bromresorcin führten lediglich zur Abspaltung von Brom
16. Zersetzungsversuche mit dem gewünschten Produkt 2,4-Dihydroxybenzoesäure zeigten auf, dass die Produktbildung gegenüber der Zersetzung insbesondere bei Temperaturen bis 200 °C und bei kurzen Reaktionszeiten im Sekundenbereich bevorzugt ist.
17. Konstruktion und Bau einer Pilotanlage, basierend auf dem Konzept eines externen Numbering-up für den elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktors.
18. Der ursprünglich vorgesehene Betrieb der Pilotanlage im Feldeinsatz bei Sigma-Aldrich wurde ersatzweise am IMM durchgeführt. Es wurde der Nachweis für die erfolgreiche Umsetzung des Scale-up-Konzeptes geführt: Die mit Hilfe eines Kapillarreaktors im Labormaßstab durch die Anwendung „Neuer Prozessfenster“ erzielte Prozessintensivierung konnte im Wesentlichen auf den Pilotmaßstab mit 12 l/h Anlagendurchsatz und der Herstellung von 520 g/h Produkt übertragen werden.
19. Der Umwelteinfluss verschiedener Prozessvarianten wurde mit folgenden Ergebnissen, stellvertretend für alle Umweltfaktoren hier auf das Treibhauspotential bezogen, untersucht:
 - Der Einsatz reaktiver ionischer Flüssigkeiten ist ökologisch am vorteilhaftesten, wobei eine effiziente Aufarbeitung zwingend erforderlich ist, da das Umweltbelastungspotential der ionischen Flüssigkeiten selbst sehr hoch ist.
 - Für die wässrige Kolbe-Schmitt-Synthese ist eine Reaktionstemperatur von 200 °C im Kapillarreaktor am vorteilhaftesten, da die hierbei erzielte hohe Produktausbeute der wesentlichste Einflussfaktor ist. Die Produktisolierung steigert erwartungsgemäß das Umweltbelastungspotential.
 - Trotz der Betrachtung von Dimcarb selbst als umweltfreundlicher alternative CO₂-Träger erhöht sich Umweltbelastungspotential auf Grund geringer Produktausbeute signifikant durch Produktisolierung und Medienrückführung

Untersuchungen im Sinne der Zielstellung des Projektes, aber zusätzlich zum Arbeitsplan:

20. Als umweltfreundlicher alternative CO₂-Träger wurden Carbamate (Dimcarb und höhere Dialkylcarb – Derivate wie Diethylcarb, Di-isopropyl-carb und Ethanolcarb) unter erhöhtem Druck und Temperatur in der Mikrowelle erfolgreich eingesetzt (Batchversuche), allerdings ohne Verbesserung gegenüber bisherigen Ansätzen (Ausbeute < 40%) und mit unterschiedlich stark ausgeprägter Selektivität zu 2,4-DHBA.
21. Versuch, als weiteres neues Prozessfenster die Umsetzung von Resorcin mit Alkalihydrogencarbonaten solventfrei (mechanochemisch bzw. in Schmelze) durchzuführen, blieb ergebnislos.
22. Als Alternative zu den ergebnislos verlaufenen Versuchen mit den vorgeschlagenen industriell interessanten Produkten wie Diaminobenzolen wurde die Übertragung der mit Resorcin gewonnenen Ergebnisse auf die Synthese von Para-Aminosalicylsäure (PAS) aus 3-Aminophenol untersucht. Diese Reaktion profitiert zwar ebenso vom Einsatz intensivierter Prozessbedingungen, ist aber deutlich langsamer als die Kolbe-Schmitt-Synthese mit Resorcin.

23. Angeregt durch die erfolgreichen Batchversuche am ITUC mit Phloroglucin wurden am IMM Versuche durchgeführt zur Carboxylierung von Phloroglucin in der kontinuierlich betriebenen Anlage (Kapillarreaktor), aber in höherer Konzentration als bei früheren Versuchen (Hessel et al., Chem. Eng. Technol. 2007, 30, No. 3, 355–362). Dazu musste zur Erhöhung der Löslichkeit der Vorratsbehälters auf ca. 80 °C temperiert werden, wodurch bereits im Edukt über 90 % Umsatz erzielt wurden. Daher bringt die kontinuierliche Synthese bei höherer Temperatur hier keine Vorteile.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Vorträge und Poster

1. Vortrag von U. Krtschil (IMM) auf 10th International Conference on Microreaction Technology, New Orleans, USA (06.04.-10.04.**2008**)
2. Vorträge von Dr. A. Stark (ITUC) und U. Krtschil (IMM) auf 1. SynTOP-Konferenz in Potsdam (11.06.-13.06.**2008**)
3. Plenarvortrag von V. Hessel (IMM) "Micro Process Engineering for Fine Chemicals and Fuel Processing" auf Sixth International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, Darmstadt (23.06.-25.06.**2008**)
4. Plenarvortrag von V. Hessel „Sustainability through Green Processing – Novel Process Windows intensify Micro Processing and Applications in Catalysis“ auf 5th International Conference on Environment Catalysis, Belfast, UK (31.08.-03.09.**2008**)
5. Vortrag von V. Hessel "Sustainability through Green Processing – Novel Process Windows intensify Micro Processing in Fine Chemistry and Fuel Processing" auf "The Siena Conference on Product and Process Optimization, Certosa di Pontignano", Siena, Italien (05.10.-08.10.**2008**)
6. Poster von S. Hübschmann (ITUC) auf Green Chemistry Symposium in München (13.10.-16.10.**2008**)
7. Plenarvortrag von V. Hessel auf dem "Indo-German Workshop on Microreaction Technology", Pune / Indien (04.03. - 05.03.**2009**).
8. V. Hessel Mitorganisator und eingeladener Hauptredner auf dem CPAC Satellite Workshop 2009, Micro-Reactors and Micro-Analytical Workshop, Rom, Italien (i.V. gehalten durch J. Schürer (IMM)) (23.03. - 25.03.**2009**).
9. Hauptvortrag von V. Hessel auf Konferenz "Advances in Process Analytics and Control Technology (APACT) 09", Glasgow / UK (05.05. - 07.05.**2009**).
10. Vortrag von V. Hessel auf GDCh-Kolloquium Technische Universität Darmstadt (30.06.**2009**).
11. Hauptvortrag von V. Hessel auf dem "International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes (ADCHEM 2009)", Koç University, Istanbul, Türkei (12.07. - 15.07.**2009**).
12. V. Hessel Mitorganisator und Hauptredner auf öffentlichem DBU-Workshop zu neuen Prozessfenstern, Osnabrück (10.12.**2009**)
13. Vortrag von U. Krtschil auf öffentlichem DBU-Workshop zu neuen Prozessfenstern, Osnabrück (10.12.**2009**)
14. Vorträge von V. Hessel bei Evonik-Goldschmidt / Essen und Bayer Technology Services / Leverkusen (**2009**) Vorträge auf 11th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 11), Kyoto, Japan, (08.03.-10.03.**2010**):
 - U. Krtschil, V. Hessel, P. Loeb, D. Reinhard, S. Huebschmann, D. Kralisch, A. Stark: "Combining Tailor-made Microdevices with Microwave Heating Methods and Reactive Ionic Liquids for Maximizing Process Intensification"
 - S. Huebschmann, D. Kralisch: "Development of Environmentally Benign Chemical Processes in Microstructured Reactors by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment"
15. Vortrag von S. Hübschmann "Deliberated green process design in microstructured reactors by accompanying (simplified) life cycle assessment" auf 14th Annual Green Chemistry & Engineering Conference, Washington (DC), 21.-23.06.**2010**

16. Vorträge und Poster auf der ProcessNet Jahrestagung 2010, Aachen, (21.–23. 09. **2010**):
- Vortrag von A. Stark: "Dimcarb als Reaktivlösungsmittel in der Kolbe-Schmitt Synthese"
 - Vortrag von D. Kralisch: „Entwicklung nachhaltiger chemischer Prozesse - vom Konzept zur Umsetzung“
 - Poster von U. Krtschil: „Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese unter Nutzung neuer Prozessfenster“
17. Vortrag von U. Krtschil „Novel Process Windows and superheated processing at model reactions“ auf 241st ACS National Meeting, Anaheim, USA, (27.-31.03.**2011**)
18. Vortrag von D. Kralisch „Novel Process Windows and superheated processing: Towards Sustainable Chemistry“ auf 241st ACS National Meeting, Anaheim, USA, (27.-31.03.**2011**)
19. Vortrag von U. Krtschil “Process Intensification of the Kolbe-Schmitt synthesis enabled by Novel Process Windows and microstructured reactors” auf der 3rd European Process Intensification Conference (EPIC), Manchester, UK, (20.-23.06.**2011**)

Veröffentlichungen

20. Gemeinsamer Titelartikel von IMM und ITUC „Sustainability through green processing – novel process windows intensify micro and milli process technologies” in Energy Environ. Sci., **2008**, 1, 467- 478
21. Fachartikel von F. Benaskar, V. Hessel, U. Krtschil, P. Löb, A. Stark: "Intensification of the Capillary-Based Kolbe-Schmitt Synthesis from Resorcin by Reactive Ionic Liquids, Microwave Heating, or a Combination Thereof, Organic Process Research & Development **2009**, 13, 970–982.
22. Drei Beiträge mit Bezug zu dem Projekt im Sonderheft der "Chemical Engineering & Technology" für November **2009** zu „Novel Process Windows“ (Gasteditor V. Hessel):
- U. Krtschil, V. Hessel, D. Reinhard, A. Stark: "Flow chemistry of the Kolbe-Schmitt Synthesis from Resorcin – process intensification by alternative solvents, new reagents and advanced reactor engineering", Chem. Eng. Technol. **2009**, 32 (11), 1774–1789.
 - S. Huebschmann, D. Kralisch, V. Hessel, U. Krtschil, C. Kompter: "Environmentally Benign Micro-reaction Process Design by Accompanying (Simplified) Life Cycle Assessment", Chem. Eng. Technol. **2009**, 32 (11), 1757–1765.
 - A. Stark, S. Huebschmann, M. Sellin, D. Kralisch, R. Trotzki, B. Ondruschka: "Microwave-Assisted Kolbe-Schmitt Synthesis Using Ionic Liquids or Dimcarb as Reactive Solvents", Chem. Eng. Technol. **2009**, 32 (11), 1730–1738.
23. U. Krtschil, V. Hessel, P. Löb, D. Reinhard, S. Hübschmann, D. Kralisch: „Tailor-made microdevices for maximizing process intensification and productivity through advanced heating“, Chem. Eng. J. 167 **2011**, 510–518.

Fazit

- Positive Ergebnisse bezüglich weiterer Prozessintensivierung, z.B. Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute; Verfolgung weiterer Ansätze
- Mit HCO₃⁻-haltigen reaktiven ionischen Flüssigkeiten werden die mit Abstand höchsten Ausbeuten erzielt, wobei diese Prozessvariante bei entsprechender effizienter Aufarbeitung auch ökologisch am vorteilhaftesten ist.
- Untersuchungen zu Kosten und Umwelteinflüssen der verschiedenen Intensivierungsansätze zeigten Potenziale und Aufgaben auf wie Erfordernis einer effizienten Recycling-Strategie bei ionischen Flüssigkeiten sowie verlustarmer Mikrowellennutzung.
- Beim kontinuierlichen Betrieb von Kapillarreaktoren wurden ähnliche Ergebnisse wie bei der Ölbadheizung erzielt. Die geringe Mikrowellenabsorption bei 1/16"-Kapillaren führte zu Entwicklung und Bau eines kompakten mikrostrukturierten Reaktors für kontinuierliche Mikrowellenheizung, dessen Material PEEK sich jedoch überraschenderweise als für diese Betriebsweise nicht geeignet erwies.
- Mangels Löslichkeit und Reaktivität konnten die ausgewählten, als industriell interessant betrachteten Produkte nicht auf diesem Weg hergestellt werden. Alternativ wurde der entwickelte Prozess auf die Herstellung von Paraaminosalicylsäure übertragen.
- Die im Kapillarreaktor nachgewiesene Überlegenheit von Mikrostrukturen und kurzen Verweilzeiten wurde genutzt bei der Konstruktion eines direkt beheizten, mikrostrukturierten Reaktors mit jedoch zehnfacher Kapazität gegenüber der 1/16"-Kapillare. Eine weitere Kapazitätssteigerung um ca. eine Größenordnung ist durch externes Numbering-up möglich und wurde experimentell nachgewiesen beim Betrieb der Pilotanlage mit drei parallel geschalteten Reaktoren dieser Bauart.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	X
Verzeichnis der Abkürzungen	XI
Zusammenfassung	1
1 Einführung	10
1.1 Aufgaben und Ziele	10
1.2 Projektdurchführung	10
1.3 Grundlagen zu den untersuchten Prozessen	13
1.3.1 Kolbe-Schmitt-Synthese	13
1.3.2 Dimcarb und andere Dialkcarbs	14
1.3.3 Hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten	15
1.4 Methodische Grundlagen der ökologischen Bewertung	16
Teil A: Diskontinuierliche Betriebsweise	18
2 Ergebnisse und Diskussion	18
2.1 Konzeption und Akquise einer Mikrowellen-Mikroreaktorapparatur inklusive Mikroreaktor	18
2.2 Synthese von Dialkcarbs und Untersuchungen zur Stabilität	19
2.3 Synthese der ionischen Flüssigkeiten und Untersuchungen zur Stabilität	20
2.4 Kolbe-Schmitt-Synthese	21
2.4.1 Kolbe-Schmitt-Synthese mit Resorcin	21
2.4.1.1 Dimcarb als Reaktivlösungsmittel	21
2.4.1.2 Wässrige $K[HCO_3]$	23
2.4.1.3 Ionische Flüssigkeiten als Reaktivlösungsmittel	24
2.4.1.4 Mechanistische Untersuchungen	28
2.4.1.5 Mechanochemische Umsetzung von Resorcin mit $K[HCO_3]$	29
2.4.2 Kolbe-Schmitt-Synthese mit Phloroglucin	29
2.4.2.1 Dimcarb oder wässrige $[NH_4][HCO_3]$	29
2.4.2.2 Wässrige $K[HCO_3]$	30

2.4.2.3	Ionische Flüssigkeiten: [C ₄ C ₁ pyr][MeCO ₃] (50% in MeOH-Wasser 3:7)	31
2.4.3	Kolbe-Schmitt-Synthese mit weiteren Edukten	33
2.5	Produktisolierung und Regenerierung	34
2.5.1	Dimcarb	34
2.5.2	Ionische Flüssigkeiten	35
2.5.3	Beurteilung mittels E-Faktoren	35
2.6	Vorversuche zur Überführung der KS-Synthese mit Dimcarb in ein kontinuierliches Verfahren	36
3	Experimentalteil	38
3.1	Generelle Versuchsvorschrift	38
3.2	Analytik	39
3.2.1	HPLC bei 220 nm	39
3.2.2	Probenvorbereitung	39
3.2.3	Retentionszeiten	40
3.3	Verschiedene Löslichkeitsdaten bei 20°C	40
3.5	Chemikalien	41
Teil B: Kontinuierliche Betriebsweise		42
4	Prozesstransfer vom Batch zur kontinuierlichen Betriebsweise	42
4.1	Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcin und wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung	42
4.1.1	Reaktionsmechanismus	42
4.1.2	Chemisches Protokoll	43
4.1.3	Analytik	43
4.1.4	Produktisolierung und Reinigung	44
4.2	Batchprozess unter Rückfluss bei atmosphärischen Bedingungen	44
4.3	Kontinuierlicher Prozess bei Erhöhung von Temperatur und Druck	45
4.3.1	Versuchsaufbau	45
4.3.2	Ergebnisse mit dem 1/8"-Kapillarreaktor und Ölbadheizung	46
4.3.3	Mikrostrukturierter Vorheizer und 1/8"-Kapillarreaktor im Ölbad	48
4.3.4	Elektrisch beheizter Mikroreaktor in Katalogausführung	49
5	Prozessoptimierung	50
5.1	Einfluss der Kanaldimension	50

5.1.1	Versuchsaufbau	50
5.1.2	Einfluss der Kanaldimension auf die Ausbeute an 2,4-DHBA	51
5.1.3	Einfluss der Kanaldimension auf die Nebenproduktbildung	52
5.2	Optimierung von Temperatur und Verweilzeit	52
5.3	Einfluss des Alkalimetalls bzw. Kations.....	54
5.3.1	Alkalihydrogencarbonate und Alkalicarbonate	54
5.3.2	Ammoniumhydrogencarbonat	55
6	Alternative Prozessvarianten.....	56
6.1	Zugabe von flüssigem bzw. superkritischem CO ₂	56
6.1.1	Versuchsaufbau	56
6.1.2	Ergebnisse bei Einsatz von scCO ₂	57
6.2	Ersatz von KHCO ₃ aq. durch reaktive ionische Flüssigkeiten	59
6.2.1	Versuchsaufbau	59
6.2.2	Chemikalien	59
6.2.3	Ergebnisse beim Einsatz von 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten	60
6.2.3.1	Batchversuche mit [EMIM][HCO ₃] als Vergleichsbasis.....	60
6.2.3.2	Steigerung der Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute.....	60
6.2.3.3	Verbesserung der Selektivität	63
6.2.3.4	Vergleich des Verhaltens der drei untersuchten ionischen Flüssigkeiten	64
6.3	Alternativer Energieeintrag: Mikrowellenheizung	65
6.3.1	Versuchsaufbau	65
6.3.2	Multi-mode-Mikrowellengerät	66
6.3.2.1	Ausbeuten im 1/16“ Kapillarreaktor	66
6.3.2.2	Untersuchung des Formeinflusses im 1/4“ Kapillarreaktor aus PEEK	68
6.3.3	Single-mode Mikrowellengerät	69
6.3.3.1	Ergebnisse mit dem 1/16“ Kapillarreaktor aus PEEK	69
6.3.3.2	Ergebnisse mit dem mikrostrukturierten Reaktor aus PEEK	70
6.3.4	Zusammenfassender Vergleich Ölbad- zu Mikrowellenheizung	72
6.5	Alternativer Energieeintrag: Direkte elektrische Beheizung.....	73
6.5.1	Versuchsaufbau	73

6.5.2	Ergebnisse beim Einsatz eines angepassten, elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktors	74
7	Scale-up des optimierten Prozesses	75
7.1	Maßgeschneiderte mikrostrukturierte Reaktoren	75
7.1.1	Mikrostrukturierter Reaktor für Einsatz in Mikrowelle	75
7.1.2	Elektrisch direkt beheizter, mikrostrukturierter Reaktor	77
7.2	Transfer des Prozesses vom Labor- zum Pilotmaßstab.....	79
7.2.1	Planung und Realisierung der Pilotanlage	79
7.2.2	Versuchsergebnisse.....	81
8	Übertragung des Prozesses auf andere Produkte	84
8.1	Phloroglucin	84
8.2	halogenierte Phenole	84
8.2.1	Vorversuche zur Löslichkeit	84
8.2.2	Batchversuche mit [DMIM][HCO ₃]	84
8.2.3	Batchversuche mit [EMIM][EtSO ₄] und KHCO ₃	85
8.3	4-Bromresorcin.....	85
8.3.1	Batchversuche mit 4-Bromresorcin in wässriger KHCO ₃ -Lösung....	85
8.3.2	Kontinuierliche Versuche im Kapillarreaktor mit 4-Bromresorcin in wässriger KHCO ₃ -Lösung	85
8.4	Batchversuch mit 1,3-Diaminobenzol in wässriger KHCO ₃ -Lösung	85
8.5	m-Aminophenol	86
8.5.1	Batchversuche mit Aminophenol in wässriger KHCO ₃ -Lösung	86
8.5.2	Kontinuierliche Versuche mit Aminophenol in wässriger KHCO ₃ -Lösung im Kapillarreaktor.....	87
8.5.3	Kontinuierliche Versuche mit Aminophenol in wässriger KHCO ₃ -Lösung im elektrisch beheizten Mikroreaktor	88
8.6	Diels-Alder-Synthese.....	90
Teil C: Bericht zur ökologischen Bewertung		91
9	Ökologische Bewertung	91
9.1	Datenbasis	91
9.1.1	Diskontinuierliche Verfahrensweise.....	91
9.1.2	Kontinuierliche Verfahrensweise	94
9.1.3	Industrielle Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure	97
9.2	Ergebnisse der ökologischen Bewertung	98

9.2.1	Diskontinuierliche Verfahrensweise.....	98
9.2.1.1	Einfluss von Reaktionstemperatur und Stoffmengenverhältnis unter Implementierung von [EMIM][HCO ₃]	98
9.2.1.2	Einfluss der Reaktionszeit unter Implementierung von [EMIM][HCO ₃]	100
9.2.1.3	Einsatz von DIMCARB und Ethanolcarb als potenzielle Reaktivmedien	102
9.2.1.4	Einfluss der Aufarbeitung	104
9.2.1.5	Weitere ökologische Aspekte der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese	107
9.2.2	Kontinuierliche Verfahrensweise	109
9.2.2.1	Vergleich verschiedener Reaktionsmedien im Kapillar-Mikroreaktor	109
9.2.2.2	Einfluss von Reaktionstemperatur und Flussrate im elektrisch beheizten Mikroreaktor.....	111
9.2.2.3	Einfluss der Aufarbeitung	111
9.2.2.4	Ergebnisse der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese im Pilotmaßstab	114
9.2.2.5	Weitere ökologische Aspekte der kontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese	115
9.3	Gegenüberstellung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Prozessführung.....	116
9.3.1	Zusammenführung der wichtigsten Ergebnisse aus der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktionsführung.....	116
9.3.2	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der industriellen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure.....	119
10	Anhang.....	120
10.1	Anhang zu Teil A.....	120
10.2	Anhang zu Teil B.....	126
11	Referenzen.....	130

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Mechanismus der Bildung von 2-Hydroxybenzoat aus Natriumphenolat (ursprüngliche KS-Synthese)	13
Abbildung 2: Gleichgewichte in Dimcarb, dem flüssigen Addukt aus Dimethylamin und CO ₂ [14].....	14
Abbildung 3: Kationen der hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten und deren Kurzschreibweise	15
Abbildung 4: Alkylierung von 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat bzw. durch Beaufschlagung mit Kohlendioxid in methanolischer Lösung	15
Abbildung 5: MLS Mikrowellenofen MultiSynth zur kontinuierlichen Bestrahlung von Rohrreaktoren (links) und schematische Zeichnung eines Mikroreaktors (rechts)	18
Abbildung 6: Beispiel eines Druckverlaufs für das Aufheizen und Abkühlen von Dimcarb zur Demonstration der vollständigen Rekombination.....	19
Abbildung 7: Einige avisierte ILs und deren potentielle Vorteile	20
Abbildung 8: Carboxylierung von Resorcin in Dimcarb (Bedingungen: n(CO ₂)/ n(Resorcin) ~ 3,1/1; 5,25 g Dimcarb; p = 55-65 bar; T = 160 °C), Multiautoklaven-Station SPR16.....	23
Abbildung 9: Carboxylierung von Resorcin in wässriger K[HCO ₃]-Lösung im MV 5:1 (entspricht 0,5 mol Resorcin/L Lösung) bzw. 2,5:1 unter Rückflussbedingungen	24
Abbildung 10: Carboxylierung von Resorcin in [C ₂ mim][HCO ₃] (MW=2,9:1, entspricht 1,0 mol Resorcin/L Lösung) und Vergleich zu Experimenten, die in wässriger K[HCO ₃] und unter Rückflussbedingungen durchgeführt wurden.....	25
Abbildung 11: Ausbeuten von Reaktionen, die bei 120°C und 60 min im MW-Autoklav durchgeführt wurden. Alle ionische Flüssigkeiten lagen als 50 wt% Lösungen in Methanol-Wasser vor, das MV variiert daher zwischen 1.72:1 im Falle des [C ₄₄₄₁ P][MeCO ₃] und 3.49:1 im Falle des [C ₁ C ₁ mim][HCO ₃]	27
Abbildung 12: Carboxylierung von Phloroglucin in [C ₄ C ₁ pyr][MeCO ₃] (50% in MeOH-Wasser 3:7) bzw. wässriger K[HCO ₃]-Lösung, beide im MV=2.9:1, unter Rückflussbedingungen	31
Abbildung 13: Variation des MV von [C ₄ C ₁ pyr][MeCO ₃]: Phloroglucin zwischen 1.1:1 und 2.9:1 (eingestellt durch Erhöhung der zugesetzten Mengen an Phloroglucin) als Funktion der Reaktionszeit bzw. Temperatur (im Autoklav).....	31
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Regenerierung einer hydrogencarbonat-basierten ionischen Flüssigkeit aus KS-Reaktionen (ROH = Phenol, z.B. Resorcin; für HX kann H ₂ CO ₃ nicht eingesetzt werden)	35
Abbildung 15: E-Faktoren (unter Berücksichtigung des Umsatzes: 40% für Dimcarb, 40% für K[HCO ₃], 60 % für IL) für die KS-Synthese in den verschiedenen Lösungsmittelsystemen.	36
Abbildung 16: System SYNTHOS 3000 (Fa. Anton Paar) mit einem Rotorsystem XY 80.	38
Abbildung 17: Multiautoklavenstation SPR16 der Fa. Amtec.....	39
Abbildung 18: Ausbeuten im Batchversuch mit wässriger KHCO ₃ -Lösung unter atmosphärischen Bedingungen	45
Abbildung 19: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese in wässriger Lösung, Variante mit 1/8"-Kapillarreaktor und/oder mikrostrukturiertem elektrischen Heizer	46
Abbildung 20: Vergleich der Produktausbeute bei chargenweiser gegenüber kontinuierlichem Betrieb	47
Abbildung 21: Vergleich der Ergebnisse im Projekt und in Vorversuchen	47
Abbildung 22: Einfluss der Temperatur auf Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute	47
Abbildung 23: Einfluss von Verweilzeit und Temperatur auf die Ausbeuten an Produkt und Nebenprodukt	48
Abbildung 24: Elektrisch beheizter mikrostrukturierter Heizer. Links zusammengebaut mit Heizpatrone, rechts Detailaufnahme der Mikrokanäle	48
Abbildung 25: Einfluss des zusätzlichen Einsatzes eines elektrischen Vorheizers auf die Ausbeute ..	49

Abbildung 26: Produktausbeute mit elektrisch beheiztem Mikroreaktor (THTMD) in Katalogausführung	49
Abbildung 27: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese in wässriger Lösung, Variante mit 1/16"-Kapillarreaktor	51
Abbildung 28: Vergleich der Reaktoren mit 1/8" und 1/16" Kapillaraußendurchmesser hinsichtlich Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an 2,4-DHBA.....	51
Abbildung 29: Vergleich der Reaktoren mit 1/8" und 1/16" Kapillaraußendurchmesser hinsichtlich der Bildung des Nebenprodukts 2,6-DHBA.....	52
Abbildung 30: Einfluss von Ölbadtemperatur und Verweilzeit auf Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an 2,4-DHBA im 1/16"-Kapillarreaktor.....	53
Abbildung 31: Einfluss von Ölbadtemperatur und Verweilzeit auf die Bildung des Nebenproduktes 2,6-DHBA im 1/16"-Kapillarreaktor	53
Abbildung 32: Abhängigkeit der Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute von der Art und Konzentration des Salzes im elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor bei 220 ° C und 35 bar	54
Abbildung 33: Ausbeute an 2,4-DHBA mit wässrigen Lösungen von NH ₄ HCO ₃ im Vergleich zu KHCO ₃	55
Abbildung 34: Versuchsaufbau für Experimente unter Anwendung von superkritischem CO ₂	56
Abbildung 35: Ausbeute-Vergleich für die Kolbe-Schmitt-Synthese in einer wässrigen KHCO ₃ -Lösung mit und ohne zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO ₂	57
Abbildung 36: Einfluss der Konzentration von zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO ₂ auf die Ausbeute	58
Abbildung 37: Einfluss des Druckes von zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO ₂ auf die Ausbeute	58
Abbildung 38: Ausbeuten im Batchversuch mit wässriger KHCO ₃ -Lösung unter atmosphärischen Bedingungen	60
Abbildung 39: Ausbeute in wässriger KHCO ₃ -Lösung und im Vergleich mit [EMIM][HCO ₃]	61
Abbildung 40: Ausbeute in wässriger KHCO ₃ -Lösung und im Vergleich mit [BMIM][HCO ₃]	63
Abbildung 41: Vergleich der Nebenproduktbildung in wässriger KHCO ₃ -Lösung und mit [EMIM][HCO ₃]	64
Abbildung 42: Vergleich der ionischen Flüssigkeiten [DMIM][HCO ₃], [EMIM][HCO ₃] und [BMIM][HCO ₃]	64
Abbildung 43: Versuchsaufbau für Experimente im mikrowellenbeheizten Kapillarreaktor	65
Abbildung 44: Links: Multimode-Mikrowellengerät „Multiwave 3000“ von Fa. Anton Paar Rechts: Single-mode Mikrowellengerät „Discover“ von CEM.....	66
Abbildung 45: Abhängigkeit der Temperatur am Ausgang (links) und der Ausbeute (rechts) von Mikrowellenleistung und Verweilzeit (Multiwave 3000, 1/16" PEEK-Kapillare).....	67
Abbildung 46: Abhängigkeit der Ausbeute von Austrittstemperatur und Verweilzeit für in der Mikrowelle (Multiwave 3000) beheizte 1/16" Kapillarreaktoren aus PTFE und PEEK.....	68
Abbildung 47: Vergleich der Produktausbeuten für verschiedene Formen einer 1/4" PEEK-Kapillare bei Mikrowellenheizung (Multiwave 3000)	68
Abbildung 48: Vergleich der Nebenproduktausbeuten für verschiedene Formen einer 1/4" PEEK-Kapillare bei Mikrowellenheizung (Multiwave 3000)	69
Abbildung 49: Verformung der Mikrokanäle auf PEEK-Plättchen infolge hoher Temperatureinwirkung	71
Abbildung 50: Einfluss der Mikrowellenleistung auf die Austrittstemperaturen von Reaktionsgemisch und Kühlluft.....	71
Abbildung 51: Vergleich der im Kapillarreaktor erhaltenen Ausbeuten bei Ölbad- und Mikrowellenbeheizung	72
Abbildung 52: Versuchsaufbau für Experimente mit einem speziell entwickelten, elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor	73

Abbildung 53: Vergleich zwischen 1/16"-Kapillarreaktor und nicht-angepasstem sowie angepasstem mikrostrukturierter Reaktor und Einfluss des Betriebsdruckes	74
Abbildung 54: Aufbau und Einbausituation des modularen mikrostrukturierter Reaktors für Mikrowellenheizung (CAD-Schnittbild).....	76
Abbildung 55: Modularer mikrostrukturierter Reaktor für Mikrowellenheizung – PEEK-Einzelteile (links) und montiert (rechts).	76
Abbildung 56: Kühlplatte (links) und Reaktionsplatte (rechts) aus PEEK	76
Abbildung 57: Dichtungen des modularen mikrostrukturierter Reaktors für Mikrowellenheizung.....	76
Abbildung 58: Geschmolzene PEEK-Teile nach Bestrahlung in der Mikrowelle „Discover“ von CEM .	77
Abbildung 59: Aufnahme der Temperaturverteilung auf der Reaktoroberfläche nach Bestrahlung in der Mikrowelle „Discover“ von CEM	77
Abbildung 60: Elektrisch direkt beheizter, mikrostrukturierter Reaktor, CAD-Gesamtansicht und Innenrohr mit Mikrokanälen.....	78
Abbildung 61: Pilotanlage mit 3 parallel betriebenen Mikroreaktoren (Status vor Isolierung)	80
Abbildung 62: 3 parallel betriebenen Mikroreaktoren (links, Status vor Isolierung), Detail der Pilotanlage.....	81
Abbildung 63: Vergleich Pilotanlage mit 3 parallelen Reaktoren zu einzelner Mikroreaktor	82
Abbildung 64: Vergleich der Nebenproduktbildung in der Pilotanlage mit 3 parallelen Mikroreaktoren zum einzelnen Mikroreaktor und dem 1/16"-Kapillarreaktor	82
Abbildung 65: Durchsatzverteilung zwischen 3 parallelen Reaktoren	83
Abbildung 66: Ergebnisse Batchversuch zur Carboxylierung von 1,3-Diaminobenzol	86
Abbildung 67: Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung beim Batchversuch zur Carboxylierung von m-Aminophenol zu PAS	86
Abbildung 68: Ausbeute an PAS bei der Batchsynthese	87
Abbildung 69: Ausbeute an PAS bei der kontinuierlicher Synthese im Kapillarreaktor	88
Abbildung 70: Ausbeute bei kontinuierlicher Synthese von PAS im elektrisch beheizten Mikroreaktor im Vergleich zum Kapillarreaktor.....	88
Abbildung 71: Einfluss der Konzentration bei der kontinuierlichen Synthese von PAS im elektrisch beheizten Mikroreaktor	89
Abbildung 72: Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur [42].....	89
Abbildung 73: HTP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von [EMIM][HCO ₃] und Resorcin bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Reaktionszeit von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellenenergie	99
Abbildung 74: GWP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von [EMIM][HCO ₃] und Resorcin bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Reaktionszeit von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellenenergie	100
Abbildung 75: GWP der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO ₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO ₃] : Resorcin 2,9 : 1 bei 120 °C unter Variation der Reaktionszeiten.....	101
Abbildung 76: GWP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO ₃] im Mikrowellenfeld (links) sowie unter Einsatz von Ethanolcarb (Mitte) und DIMCARB im Miniautoklaven (rechts).....	102
Abbildung 77: HTP für die Gegenüberstellung ausgewählter Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung verschiedener Reaktivmedien	104
Abbildung 78: HTP für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO ₃] und DIMCARB ohne und mit Aufarbeitung	105
Abbildung 79: GWP für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO ₃] und DIMCARB ohne und mit Aufarbeitung	106

Abbildung 80: Ökotoxizitätspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von Reaktivmedien (MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, Festsetzung des Humantoxizitätspotenzials von Reaktionsnr. 25 auf 1)	107
Abbildung 81: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von Reaktivmedien (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)	108
Abbildung 82: HTP für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links).....	109
Abbildung 83: GWP für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links).....	110
Abbildung 84: GWP der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei unterschiedlichen Flussraten und Temperaturen.....	111
Abbildung 85: GWP für ausgewählte Kolbe-Schmitt-Reaktionen ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur	113
Abbildung 86: GWP der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese in der Pilotanlage.....	114
Abbildung 87: Toxizitätspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial).....	115
Abbildung 88: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien).....	116
Abbildung 89: GWP der wichtigsten Ergebnisse der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahrensweise ohne und mit Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur	118
Abbildung 90: HTP ausgewählter Ergebnisse im Rahmen des PIKOS-Projektes mit der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab (rechts).....	119

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der Ergebnisse in der KS-Synthese von Resorcin mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen [, 4, 7].	2
Tabelle 2:	Eigenschaften und Molverhältnis (Amin:Kohlendioxid) in den hergestellten Dialkcarbs.	19
Tabelle 3:	Anteil des zu $[\text{CO}_3]^{2-}$ zersetzten Hydrogencarbonats in getrockneten ionischen Flüssigkeiten.	21
Tabelle 4:	Ergebnisse der KS-Synthese mit Resorcin im Reaktivlösungsmittel Dimcarb unter verschiedenen Bedingungen im MW-Autoklav.	22
Tabelle 5:	Vergleich der Performance verschiedener Dialkcarbs bei gleichen Bedingungen.	23
Tabelle 6:	Carboxylierung von Resorcin in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{MeCO}_3]$ (50% in MeOH-Wasser 3:7) im Autoklav, bei einem MV von 2,9:1.	26
Tabelle 7:	Carboxylierung von Resorcin in einer Mischung aus $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ und $\text{K}[\text{HCO}_3]$ (in Wasser-MeOH-Lösung) unter Rückflussbedingungen, bei einem MV von 3:3:1 ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]: \text{K}[\text{HCO}_3]: \text{Resorcin}$).	27
Tabelle 8:	Carboxylierung von Phloroglucin in wässriger $\text{K}[\text{HCO}_3]$ -Lösung unter Rückflussbedingungen, bei einem MV von 2.9:1 bzw. 5:1.	30
Tabelle 9:	Variation der Konzentration und Zusammensetzung des org. Co-Lösungsmittels in der KS-Synthese mit Phloroglucin ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min.}$, Autoklav).	32
Tabelle 10:	Variation der Konzentration und Zusammensetzung des org. Co-Lösungsmittels in der KS-Synthese mit Resorcin und Dimcarb ($T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min.}$, MW-Autoklav).	37
Tabelle 11:	Verwendete ionische Flüssigkeiten.	41
Tabelle 12:	Zusammensetzung der Reaktionsgemische beim Einsatz reaktiver ionischer Flüssigkeiten.	59
Tabelle 13:	Vergleich der Leistung zwischen einer 1/16"-Kapillare und einem mikrostrukturierten Plattenstapel-Reaktor durch Mikrowellen-Heizung (CEM "Discover").	70
Tabelle 14:	Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Implementierung des Reaktivmediums $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]/\text{Methanol}/\text{Wasser}5$.	91
Tabelle 15:	Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung der Reaktivmedien DIMCARB und Ethanolcarb.	93
Tabelle 16:	Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung der kontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor unter Verwendung eines klassischen Ölbad für den Energieeintrag.	95
Tabelle 17:	Ausgewählte experimentelle Ergebnisse im elektrisch beheizten Mikroreaktor für die ökologische Bewertung (Auszug).	96
Tabelle 18:	Experimentelle Ergebnisse der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese im Pilotmaßstab (Auszug).	97
Tabelle 19:	Verfahrensdaten für die Abschätzung des Umweltbelastungspotenzials der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab ^[57] .	98
Tabelle 20:	Kolbe-Schmitt-Synthese mit Resorcin zu 2,4-DHBA in $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$.	125

Verzeichnis der Abkürzungen

2,4-DHBA	2,4-Dihydroxybenzoesäure
2,6-DHBA	2,6-Dihydroxybenzoesäure
2,4,6-CS	2,4,6-Trihydroxybenzoesäure
CS	Carbonsäure
[BMIM][HCO ₃]	1-Butyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat
[DMIM][HCO ₃]	1,3-Dimethylimidazoliumhydrogencarbonat
[EMIM][HCO ₃]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumhydrogencarbonat
DIMCARB	Dimethylamin-N,N-carbamat
Ethanolcarb	Monoethanolamin-CO ₂ -Addukt
FAETP	Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial (freshwater aquatic ecotoxicity potential)
FSETP	Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial (freshwater sedimental ecotoxicity potential)
FSU	Friedrich-Schiller-Universität Jena
GWP	Treibhauspotenzial (Global Warming Potential)
HTP	Humantoxizitätspotenzial
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH
ITUC	Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der FSU
IL	ionische Flüssigkeit (ionic liquid)
KS	Kolbe-Schmitt
LM	Lösungsmittel
MA	Miniautoklav
MAETP	Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial (marine aquatic ecotoxicity potential)
MSETP	Seewasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial (marine sedimental ecotoxicity potential)
MRT	Mikroreaktionstechnik
MV	Molverhältnis CO ₂ -Präkursor:Edukt
MW	Mikrowelle
ODP	Ozonabbau-Potenzial (ozone depletion potential)
POCP	Potenzial zur Bildung von Photooxidantien (photo oxidant creation potential)
sc-CO ₂	superkritisches Kohlendioxid
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute in kg/(m ³ h)
TETP	Boden-Ökotoxizitätspotenzial (terrestrial ecotoxicity potential)
VWZ	Verweilzeit

Zusammenfassung

Projektziele

Im Projekt sollen drei von sechs „**Novel Process Windows (NPW)**“ [57] hinsichtlich ihres Potenzials zur **Prozessintensivierung** der Kolbe-Schmitt-Synthese untersucht werden. Hierfür sollen geeignete mikrostrukturierte Reaktoren entwickelt werden, die unter Maßgabe dieser Intensivierung ein geeignetes Scale-up-Konzept bis hin zum Pilotmaßstab erlauben. Die so entwickelten Prozessvarianten sollen entwicklungsbegleitend ökologisch bewertet werden.

1. NPW-Thema 1

- *Einsatz alternativer Chemikalien*

2. NPW-Thema 2

- *Weitergehende Exploration des high-T,p-Effekts*
- *Einsatz alternativer Energien (Mikrowelle)*

3. NPW-Thema 4

- *Einsatz alternativer Lösungsmittel (Ionische Flüssigkeiten, scCO₂)*

4. Scale-up

- *Entwicklung und Realisierung der erforderlichen mikrostrukturierter Apparate*
- *Entwicklung, Bau und Einsatz einer Pilotanlage*

5. Entwicklungsbegleitende ökologische Bewertung

Zusammenfassung zu Teil A

In diesem Unterprojekt konnte demonstriert werden, dass die KS-Synthese mit unterschiedlichen CO₂-Präkursoren (hydrogencarbonat- bzw. methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten, Dialkcarb, K[HCO₃], [NH₄][HCO₃]) möglich ist. Es ist besonders hervorzuheben, dass Dimcarb und dessen Analoga, welche auch in Gaswäsche-Prozessen verwendet werden, zur Aktivierung des CO₂ befähigt sind. Die Koppelung von Carboxylierungsreaktionen an Gaswäschanlagen wäre daher zu überlegen, wodurch die ökologische Bilanz für Dimcarb besser würde.

Zunächst wurden verschiedene Dialkcarbs synthetisiert. Als ausreichend thermisch stabil für den Einsatz als Reaktivlösungsmittel erwiesen sich die Derivate des Dialkylamins, Diethylamins, Di-isopropylamins und des Monoethanolamins.

Ausserdem wurden verschiedene hydrogencarbonat-basierte ILs synthetisiert, mit dem Ziel, basen-stabile Kationen zu finden, die auch ohne Zusatz eines org. Lösungsmittels stabil sind. Dies könnte zu einer Erhöhung der CO₂-Präkursorkonzentration, und daher potentiell zu einer Prozessintensivierung führen.

Es wurde gefunden, dass die Kationen $[C_4\text{dmim}]^+$, $[C_6C_1\text{pyr}]^+$ und $[C_{4444}\text{P}]^+$ in der Tat lösungsmittelfrei stabil sind, jedoch zersetzt sich $[\text{HCO}_3^-]$ zu $[\text{CO}_3]^{2-}$, so dass die Idee der Aufkonzentration verworfen werden musste.

Die KS-Synthese von Resorcin verläuft in Dimcarb jedoch unselektiv, und 2,6-DHBA wird besonders bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als Hauptprodukt gebildet. Sehr kurze Reaktionszeiten, wie sie z.B. im kontinuierlichen Millireaktor erzielbar sind, könnten zu einer hohen Selektivität zu 2,4-DHBA führen. Allerdings müsste hierzu das Resorcin durch Lösen in einem organischen Lösungsmittel zunächst verflüssigt werden, um es in den Reaktor einspeisen zu können. In Vorversuchen wurde gezeigt, dass dies mit einem starken Verlust der Reaktivität des Systems verbunden ist.

Im Vergleich der Dialkcarbs ist Dimcarb und Ethanolcarb am effizientesten im Hinblick auf Umsatz (max. 35-40 %) und Selektivität zu 2,4-DHBA (64%), wenn im Autoklav gearbeitet wird. Unter Rückflussbedingungen erweist sich Dimcarb als zu flüchtig, und es werden keine Umsätze erzielt.

Im Gegensatz zu Dimcarb konnte Resorcin mit wässriger $\text{K}[\text{HCO}_3]$ unter Rückflussbedingungen carboxyliert werden, und die Bildung von 2,6-DHBA wurde hierbei nicht beobachtet. Führt man jedoch die Reaktion im Autoklav durch, so bildet sich auch die 2,6-DHBA, allerdings liegt die 2,4-DHBA vorrangig vor. Der Umsatz ist höher als der in Dimcarb. Hieraus lässt sich mutmaßen, dass die Lösungsmittel einen beträchtlichen Einfluss auf die Stabilisierung der Intermediate und Produkte haben müssen.

Beim Einsatz in der KS-Synthese mit Resorcin wurde mit ILs in keinem Falle die Bildung von 2,6-DHBA beobachtet. Im Autoklavensystem führte die Erhöhung der Temperatur zu einer Ausbeutesteigerung bis max. 60%, welche unter keinen Umständen übertroffen werden konnte. Sowohl hydrogencarbonat-basierte als auch methylcarbonat-basierte ILs können zur KS-Synthese verwendet werden, wobei in Druckreaktionen eine sehr ähnliche Reaktivität zu verzeichnen ist.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenfassung der Bedingungen mit den jeweils besten Ausbeuten bzw. Umsätzen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse in der KS-Synthese von Resorcin mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen [1, 3, 6].

	p [bar]	T [°C]	t bzw. τ	U_{Resorcin} [%]	$A_{2,4\text{-DC}}$ [%]	$S_{2,4\text{-DC}}$	Set-up
aq. KHCO_3	1	ca. 100	2 h	40	40	>0.95	Batchansatz
aq. KHCO_3	35	180	11 s	38	38	>0.95	konti. Millireaktor *
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$	1	ca. 100	2 h	60	60	>0.95	Batchansatz
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$	8	100	10 min.	59	59	>0.95	mikrowellen-assistierte Reaktion im Autoklav
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{HCO}_3]$	35	200	4 s	56	56	>0.95	konti. Millireaktor**
Dimcarb	55-65	160	10-60 min.	24 - 40	15 - 13	0.64 - 0.32	thermisch beheizter Autoklav

* 15.800 kg L⁻¹ m⁻³, **69.900 kg L⁻¹ m⁻³

Interessanter Weise wurden synergistische Effekte gefunden, wenn eine 1:1 Mischung bestehend aus $\text{K}[\text{HCO}_3]$ und $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ verwendet wurde. Schon unter Rückflussbedingungen wurden die Ausbeuten wesentlich gesteigert, wobei die Selektivität zu 2,4-DHBA quantitativ blieb. Es bleibt jedoch zu klären, ob dies ein Einfluss der Hydrogencarbonatkonzentration ist.

Wurde das reaktivere Phloroglucin in der KS-Synthese mit Dimcarb eingesetzt, so wurde quantitativ 2,4,6-Trihydroxybenzoesäuredimethylamid gebildet. Das Ammoniak-Analogon hierzu wurde auch mit wässriger $[\text{NH}_4][\text{HCO}_3]$ gefunden. Aus diesem Grund scheint Dimcarb nicht pauschal verwendbar zu sein.

Mit wässriger $\text{K}[\text{HCO}_3]$ zeigte sich, das Phloroglucin zwar wesentlich leichter zu carboxylieren ist, jedoch unter Normaldruck sehr schnell decarboxyliert, so dass hohe Ausbeuten (bis zu 95%) nur bei sehr kurzen Reaktionszeiten zu erzielen sind. Für ionische Flüssigkeiten konnte gezeigt werden, dass unter Rückflussbedingungen keine Decarboxylierung stattfindet, also die ionische Flüssigkeit wiederum einen stabilisierenden Effekt mit sich bringt.

Im Hinblick auf andere Phenole oder deren Derivate wurden mit keinem der hier untersuchten Systeme Umsätze gefunden. Das Protokoll lässt sich also nur auf aktivierte Phenole wie Resorcin und Phloroglucin anwenden.

Die Wahl der Energiequelle (MW-assistiert, konvektiv beheizt) hatte, außer dass die Heizraten im 1. Fall höher sind, keinen Einfluss.

Betrachtungen zur Produkttrennung und Regeneration ergaben, dass der größte Teil des im Überschuss eingesetzten Dimcarbs destillativ wiedergewinnbar ist. Das so gewonnene Rohprodukt muss durch Ansäuern in die freien Carbonsäuren überführt werden. Jedoch ist die Selektivität zu 2,4-DHBA mit Dimcarb niedrig, und die Trennung der Komponenten (Resorcin, 2,4-DHBA, 2,6-DHBA) nicht geklärt.

Im Falle der ionischen Flüssigkeiten wurden gezeigt, dass die Rückführung durch Ansäuern der Reaktionslösung, und nachfolgenden Anionenaustausch machbar sein sollte, wie Vorstudien belegen [2]. Trotz hoher Ausbeuten ist hier der E-Faktor sehr hoch, was auf die hohe Molmasse des Kations der IL zurückzuführen ist, und den Vorteil der Selektivität mindert.

Zusammenfassen lässt sich konstatieren, dass die Lösungsmittelsysteme hinsichtlich ihrer chemischen Performance

ionische Flüssigkeit > $\text{K}[\text{HCO}_3]$ > Dimcarb,

hinsichtlich der ökologischen Performance

Dimcarb > $\text{K}[\text{HCO}_3]$ > ionische Flüssigkeit

zu reihen sind.

Zusammenfassung zu Teil B

Das Konzept der Untersuchungen zur Prozessintensivierung kontinuierlich betriebenen Carboxylierungsreaktionen im Mikroreaktor durch Anwendung „Neuer Prozessfenster“ beruhte auf einem stufenweisen Ansatz:

1. Prozesstransfer der Modellreaktion vom Batch- hin zur kontinuierlichen Betriebsweise
2. Prozessoptimierung
3. Untersuchung alternativer Prozessvarianten
4. Scale-up des optimierten Prozesses bis zum Pilotmaßstab
5. Übertragung der Ergebnisse mit der Modellreaktion auf andere Reaktionen

Dazu wurden die Dimensionen der Mikrostrukturen, Temperatur, Druck, Eduktkonzentrationen und die Verweilzeit variiert, verschiedene Varianten für die eingesetzten Edukte (Alkalicarbonate und -hydrogencarbonate, reaktive ionische Flüssigkeiten, scCO_2) sowie mehrere alternative Beheizungsarten (Ölbad, Mikrowelle, direkte elektrische Heizung) angewandt. Außerdem wurden maßgeschneiderte Mikroreaktoren für die Mikrowellenheizung und direkte elektrische Heizung entwickelt und gefertigt. Schließlich wurde zur Überprüfung des Scale-up-Konzeptes eine fahrbare Pilotanlage konstruiert, gebaut und eingesetzt.

Die wichtigsten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Vorteile der Anwendung von Neuen Prozessfenstern in Verbindung mit mikrostrukturierten Reaktoren konnten am Beispiel der Kolbe-Schmitt-Synthese nachgewiesen werden:
 - Verringerung der Reaktionszeiten von mehr als 2 Stunden bis hinunter zu wenigen Sekunden
 - Dadurch konnten im Pilotmaßstab Raum-Zeit-Ausbeuten bis zu 28.800 $\text{kg}/(\text{m}^3)$ erzielt werden
 - Die Nebenproduktbildung konnte in der Pilotanlage auch bei höherer Temperatur bei den insgesamt vorteilhaften kurzen Verweilzeiten kleiner 10 s auf unter 1 % gedrückt werden.
 - Beim Einsatz reaktiver ionischer Flüssigkeiten wurden im Labormaßstab sogar eine RZA von 69.900 $\text{kg}/(\text{m}^3 \text{ h})$ erreicht
- Das Scale-up-Konzept wurde vom Kapillarreaktor bis zum Pilotreaktor erfolgreich umgesetzt.
- Es wurden maßgeschneiderte Mikroreaktoren für Mikrowellenheizung und direkte elektrische Heizung entwickelt, gefertigt und eingesetzt.

- Mit der Pilotanlage wurden Gesamtflussraten bis zu 12 l/h gefahren bei einer maximalen Produktivität von 520 g/h an 2,4-Dihydroxybenzoesäure.
- Alternative Reagenzien und Beheizungsverfahren wurden intensiv untersucht und die besten Varianten in technischer, ökonomischer und ökologischer Hinsicht bestimmt
- Alle Projektziele wurden im Wesentlichen erreicht, mit folgenden Abweichungen von der ursprünglichen Planung:
 - Die von Sigma-Aldrich als industriell interessant benannten Produkte konnten nicht in Lösung gebracht werden bzw. waren zu wenig oder gar nicht reaktiv. Stattdessen wurden die Ergebnisse mit der Modellreaktion erfolgreich auf die Synthese von PAS aus m-Aminophenol übertragen und eine erhebliche Prozessintensivierung im Vergleich zur Literatur erzielt.
 - Auf die vergleichenden Untersuchungen zur Diels-Alder-Synthese wurde zugunsten anderer erfolversprechender Experimente verzichtet, z.B. den Einsatz von Dimcarb (FSU) und die mehrstufige Prozessentwicklung zur PAS-Synthese (IMM).
 - Die Pilotanlage wurde statt bei Sigma-Aldrich am IMM betrieben.

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf mehreren internationalen Konferenzen wie der „11th International Conference on Microreaction Technology“ in Kyoto/Japan, dem „241st ACS National Meeting“ in Anaheim/USA und der „3rd European Process Intensification Conference“ in Manchester/UK vorgetragen. Außerdem wurden Artikel in mehreren Fachzeitschriften publiziert, so in der Sonderausgabe von Chemical Engineering & Technology" im November 2009 zu „Novel Process Windows“. Detailangaben können vorstehendem Projektkennblatt entnommen werden.

Zusammenfassung zu Teil C

Im Rahmen der diskontinuierlichen Untersuchungen zur Kolbe-Schmitt-Synthese wurden der Nutzen der Implementierung reaktiver Medien sowie die Effizienz alternativer Möglichkeiten des Energieeintrags untersucht. Dabei wurden die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] in Kombination mit der Einstrahlung von Mikrowellenenergie zur schnellen Erwärmung der Reaktionslösung sowie die Amin-CO₂-Addukte DIMCARB und Ethanolcarb gewählt. Unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] wurden neben der Reaktionstemperatur auch die Reaktionszeit/Bestrahlungsdauer sowie das Stoffmengenverhältnis von [HCO₃⁻] und Resorcin variiert. Die Untersuchungen zu DIMCARB und Ethanolcarb wurden in einem Miniautoklaven bei 160 °C unter Variation der Reaktionszeit durchgeführt.

Aus den Untersuchungen zur diskontinuierlichen Syntheseführung konnten mit Hilfe der ökologischen Bewertung folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- 1) Die Reaktionstemperatur hat einen relativ geringen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der betrachteten Prozesse. So wurde bei einer Reaktionszeit von 60 min bereits bei 100 °C eine Ausbeute von 59 % erzielt, die zu einem geringeren Umweltbelastungspotenzial führte.
- 2) Im Rahmen der Untersuchungen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] ist das Umweltbelastungspotenzial der Reaktionen mit einer Reaktionszeit von 30 min vergleichbar mit den Reaktionen bei einer Reaktionszeit von 60 min. Bei diesen Reaktionen hat das Umweltbelastungspotenzial, das aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit stammt, einen dominierenden Effekt, so dass die Reduktion des Energiebedarfs durch kürzere Reaktionszeiten von untergeordneter Bedeutung ist. Unter Implementierung von DIMCARB und Ethanolcarb konnte jedoch eine Selektivitätsverschiebung vom Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure zum Nebenprodukt 2,6-Dihydroxybenzoesäure bei zunehmenden Reaktionszeiten beobachtet werden. Für diese Reaktionen ist also eine kürzere Verweilzeit mit höheren Ausbeuten an Zielprodukt sowie mit einem geringeren Energieverbrauch verbunden, so dass die Reaktion bei Erreichen einer maximalen Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure abgebrochen werden sollte.
- 3) Der Vorteil der Bestrahlung der Reaktionslösung mit Mikrowellenenergie liegt in der schnellen Erwärmung der Reaktanden. Sofern durch die Einstrahlung von Mikrowellenenergie ausreichend hohe Ausbeuten bei signifikant reduzierten Reaktionszeiten erzielt werden können, könnte sich aus der Verwendung von Mikrowellenstrahlung ein ökologischer Vorteil gegenüber der konventionellen Beheizung mittels Ölbad ergeben. Allerdings konnte das Potenzial der Mikrowellenbestrahlung in den für die ökologische Bewertung herangezogenen Experimenten auf Grund geringerer Ausbeuten und fehlender Energiemessungen nicht eindeutig nachgewiesen werden.

- 4) Auf Grund des hohen Umweltbelastungspotenzials, das durch die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] hervorgerufen wird, hat der Stoffmengenüberschuss an ionischer Flüssigkeit gegenüber dem Substrat Resorcin einen starken Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthese unter Implementierung von [EMIM][HCO₃]. Dieser Sachverhalt rückt die Bedeutung einer möglichst hohen Produktausbeute in den Hintergrund. So konnte durch die ökologische Bewertung gezeigt werden, dass die Implementierung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis von [HCO₃] : Resorcin von 1,8 : 1 trotz einer vergleichsweise geringen Ausbeute von 52 % ökologisch vorteilhafter ist als die Wahl eines Stoffmengenverhältnisses [HCO₃] : Resorcin von 5,8 : 1, das zu einer Ausbeute von 62 % führt.
- 5) Aus ökologischer Sicht ist die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] auf Grund der hohen Produktausbeuten im Vergleich zu DIMCARB und Ethanolcarb das ökologisch günstigere Reaktivmedium. Allerdings sind die Umweltbelastungspotenziale, die aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit resultieren, deutlich höher als die Umweltbelastungspotenziale die durch die Bereitstellung von DIMCARB verursacht werden. Darüber hinaus konnte für DIMCARB bereits eine Rückführungsprozedur experimentell etabliert werden, wohingegen die Rückführung der ionischen Flüssigkeit bisher nur auf Hypothesen beruht. Sofern eine Erhöhung der Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von DIMCARB realisiert werden kann, könnte dieses Reaktivmedium ökologisch deutlich günstiger sein als die Verwendung der ionischen Flüssigkeit. Das Reaktivmedium Ethanolcarb zeichnet sich auf Grund der Datenlage derzeit insbesondere in Bezug auf das Humantoxizitätspotenzial als ökologisch ungünstigstes Reaktionsmedium aus. Allerdings sollte bei einer weiterführenden Verwendung die Möglichkeit der Nutzung des Mediums aus den Gaswaschanlagen der Ammoniak-Synthese durch sachgerechte Allokation der aus der Bereitstellung resultierenden Umweltbelastungspotenziale in der ökologischen Bewertung dieser Reaktionen Berücksichtigung finden.

Im Rahmen der kontinuierlichen Syntheseführung wurden Kolbe-Schmitt-Reaktionen insbesondere unter Verwendung wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen untersucht. Dabei wurden die Reaktionen neben einer diskontinuierlichen Synthese als interne Referenzreaktion zunächst in einem mittels Ölbad erwärmten Kapillar-Mikroreaktor durchgeführt. Hier wurde sowohl der Einfluss verschiedener Temperaturen und Flussraten auf die Reaktion als auch die zusätzliche Implementierung von superkritischem Kohlendioxid untersucht. Weiterhin wurden die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] als Reaktivmedien eingesetzt. Im weiteren Projektverlauf wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz ein elektrisch beheizter Mikroreaktor entwickelt und für die Untersuchung der Kolbe-Schmitt-Reaktion in wässrigen Lösungen eingesetzt. Mit diesem Reaktor konnten einerseits höhere Durchsät-

ze/Volumenströme realisiert werden und andererseits sollten mit Hilfe dieses Reaktors Energieverluste durch Wärmestrahlung nach außen auf Grund einer besseren Isolationsmöglichkeit des Reaktors minimiert werden. Dieser Reaktortyp diente schließlich zum Aufbau der Pilotanlage.

Anhand der ökologischen Bewertung im Rahmen der kontinuierlichen Reaktionsführung konnten folgende Sachverhalte gezeigt werden:

- 6) Ohne die Etablierung einer effizienten Produktisolierung und Lösungsmittelrückführung sind die Reaktionen in wässriger Lösung trotz geringerer Reaktionsausbeuten ökologisch vorteilhafter als die Implementierung ionischer Flüssigkeiten mit Hydrogencarbonat-Anionen als Reaktivmedien. Sofern die ionischen Flüssigkeiten sowie das darin enthaltene nicht-umgesetzte Resorcin in ausreichendem Maße zurückgeführt werden können, ist die Implementierung dieser Reaktivmedien zu bevorzugen.
- 7) Die Reaktionstemperatur hat lediglich einen geringen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial. Im Kapillar-Mikroreaktor erwies sich die Durchführung der Reaktion bei 180 °C als ökologisch vorteilhafter als die Reaktion bei 250 °C, da hier geringere Reaktionsausbeuten erzielt wurden als bei 180 °C (27 % bei 250 °C statt 37 % bei 180 °C). Im elektrisch beheizten Mikroreaktor wurden auf Grund der höheren Flussraten die niedrigsten Umweltbelastungspotenziale bei 200 °C bzw. 220 °C erhalten.
- 8) Mit Hilfe der ökologischen Bewertung konnten keine signifikanten Unterschiede der Umweltbelastungspotenziale festgestellt werden, die durch die Verwendung eines Ölbad oder aus der Nutzung eines elektrisch beheizten Mikroreaktors zum Erwärmen der Reaktionslösung hervorgerufen werden. In beiden Fällen sollte jedoch auf eine möglichst effiziente Isolierung geachtet werden, um Energieverluste durch Wärmestrahlung zu reduzieren.
- 9) Die Flussgeschwindigkeit und somit auch die Verweilzeit haben einen signifikanten Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der kontinuierlich geführten Reaktionen. So wurden im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei höheren Flussgeschwindigkeiten und somit geringeren Verweilzeiten signifikant geringere Reaktionsausbeuten erzielt als bei geringeren Flussgeschwindigkeiten. Dieser Befund kann auf die effizientere Wärmeübertragung in die Reaktionslösung bei längeren Verweilzeiten zurückgeführt werden. Dieser Effekt nahm jedoch mit zunehmender Reaktionstemperatur ab.
- 10) Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute führt nur dann zu niedrigen Umweltbelastungspotenzialen, wenn sie mit hohen Reaktionsausbeuten korreliert. Auf diese Weise wird pro kg Produkt nicht nur der Energiebedarf der Reaktion gesenkt, sondern auch das Umweltbelastungspotenzial, das durch die Bereitstellung der eingesetzten Substanzen hervorgerufen wird.

Aus der Zusammenführung der Ergebnisse aus der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessführung können schließlich folgende Schlussfolgerungen festgehalten werden:

- 11) Der Einbezug der Produktisolierung und der Rückführung von Reaktivmedien ist essenziell zur Ableitung belastbarer Ergebnisse aus der ökologischen Bewertung. Ohne die Berücksichtigung der Produktisolierung ist die Prozessführung in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung zu bevorzugen. Hingegen ist bei Einbezug der Produktisolierung und der effizienten Rückführung des Reaktionsmediums sowie des nicht-umgesetzten Substrates Resorcin in die ökologische Bewertung die Durchführung der Kolbe-Schmitt-Synthese in [EMIM][HCO₃] zu bevorzugen.
- 12) In den untersuchten Szenarien erwiesen sich konventionelle Methoden des Energieeintrags (Ölbad, elektrische Heizung) als ökologisch vorteilhafter gegenüber der Applikation von Mikrowellenenergie. Der Vorteil der Verwendung von Mikrowellenstrahlung liegt im schnellen Aufheizen der Reaktionslösung. Im Rahmen der Untersuchungen zur diskontinuierlichen Syntheseführung konnten hierbei in Abhängigkeit von der gewählten Reaktionstemperatur innerhalb weniger Minuten ähnliche Reaktionsausbeuten gefunden werden wie bei einer Bestrahlung der Reaktionslösung über 30 bzw. 60 min. Allerdings waren die Informationen zum Energieverbrauch bei diesen Experimenten nicht ausreichend, um belastbare Aussagen bezüglich der Umweltbelastungspotenziale dieser Reaktionen ableiten zu können.
- 13) Mit Hilfe der ökologischen Bewertung konnte die Vorteilhaftigkeit der kontinuierlichen Syntheseführung gegenüber diskontinuierlichen Prozessen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ursache hierfür sind ähnliche Reaktionsausbeuten in beiden Reaktionsmodi. Allerdings konnten in den kontinuierlich geführten Reaktionen höhere Durchsätze erzielt werden, so dass eine Übertragung der kontinuierlichen Reaktionen in den Pilot- oder Industriemaßstab leichter durchführbar erscheint.

1 Einführung

1.1 Aufgaben und Ziele

Am Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) durchgeführte Vorversuche zur kontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcin und wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung sowie – auf Vorschlag des Institut für Technische Chemie und Umweltchemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena – mit hydrogencarbonathaltigen ionischen Flüssigkeiten, führten zu vielversprechenden Ergebnissen [3, 4, 5]. Darauf aufbauend sollten im vorliegenden Projekt Möglichkeiten zur Prozessintensivierung durch Anwendung verschiedener neuer Prozessfenster am Beispiel der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcin und hydrogencarbonat-haltigen Lösungen detailliert und umfassend untersucht werden. Noch heute gilt die 1860 von A.W.H. Kolbe entwickelte und 1885 durch R. Schmitt verbesserte Syntheseroute als Standardmethode zur Herstellung aromatischer Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Aspirin® (Acetylsalicylsäure), PAS (p-Aminosalicylsäure) und Paraben (Alkyl p-hydroxybenzoat). Diese Produkte werden sowohl als Arzneimittel und antimikrobielle Agenzien für Nahrungsmittel, Pharmazeutika und Kosmetika eingesetzt als auch bei der Herstellung von Farben, Pestiziden und flüssigkristallinen Polymeren verwendet.

Als weiteres Ziel sollte eine Verbesserung der Umweltwirkung des Prozesses erreicht werden, indem diese Untersuchungen bereits forschungsbegleitend ökologisch bewertet wurden. Dankenswerterweise ermöglicht wurde die Durchführung des Projektes „Neue Prozessfenster für die Prozessintensivierung der Kolbe-Schmitt-Synthese (PIKOS)“ von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt durch Förderung im Rahmen des Forschungsclusters „Novel Process Windows“.

1.2 Projektdurchführung

Die experimentellen Untersuchungen wurden parallel in der Arbeitsgruppe von Dr. habil. Annegret Stark am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena (und im Rahmen ihrer Lehrstuhlvertretung auch an der Technischen Universität Chemnitz) durchgeführt als auch in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Volker Hessel am Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM).

Dabei lag der **Schwerpunkt der Forschung am ITUC** in der **diskontinuierlichen Verfahrensweise** und hier auf dem Energieeintrag mittels Mikrowellenstrahlung sowie auf der Auswahl geeigneter reaktiver Medien. Ziel der in diesem Unterprojekt durchgeführten Arbeiten war es, die KS-Synthese umfänglich hinsichtlich der Aktivität verschiedener CO₂-Präkursoren (hydrogencarbonat- bzw. methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten, Dialkcarb, K[HCO₃], [NH₄][HCO₃]), des Effekts unterschiedlicher Energiequellen (mikrowellen-assistiert, konvektiv) unter Variation von Tempera-

tur, Druck und Molverhältnis (CO₂-Präkursor:Edukt, im Weiteren abgekürzt als „MV“) zu untersuchen, um möglichst optimale Bedingungen zu finden.

Als Edukte kamen aktivierte Phenole (1,3-Dihydroxybenzol, auch bekannt als Resorcin) bzw. 1,3,5-Trihydroxybenzol (auch bekannt als Phloroglucin) zum Einsatz.

Zur Bewertung der Effizienz wurde zunächst die Ausbeute an bzw. die Selektivität zu 2,4-DHBA herangezogen, wobei jedoch für ausgewählte Beispiele Energiemessungen durchgeführt und dem Bilanzierungsunterprojekt zur Verfügung gestellt wurden.

Aufgrund der haschen Bedingungen, die bei der ursprünglichen KS-Synthese von Phenol Verwendung finden und einigen Vorarbeiten [6], wurde im Projektantrag argumentiert, dass sich insbesondere das schnelle Aufheizen von Reaktionsgemischen durch Verwendung von Mikrowellenstrahlung, gekoppelt mit den hohen Drücken und Volumenströmen, die mit Mikroreaktoren erzielbar sind, vorteilhaft auf solche Reaktionen auswirken könnten, und neue Prozessfenster erschließbar wären. Aus diesem Grund war es notwendig, einen mikrowellentransparenten, druck- und thermostabilen Mikroreaktor zu konzipieren und zu bauen, der kontinuierlich betreibbar ist.

Hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten wurden synthetisiert und hinsichtlich ihrer thermischen und chemischen Stabilität, Recyclingfähigkeit, und chemischen Performance in der KS-Synthese untersucht. Hier war es wichtig, basenstabile Kationen zu generieren, die möglicherweise auch ohne organisches Lösungsmittel eingesetzt werden können.¹ Diese ionische Flüssigkeiten fungieren in der Reaktion als Lösungsmittel, CO₂-Präkursor, und, sofern sie in MW-assistierten Reaktionen Einsatz fanden, als Einkopplungsagenz für die MW-Strahlung.

Dialkcarb (Addukte von Dialkylamin und CO₂) wurden gleichfalls detailliert auf ihre Aktivität untersucht, und aufgrund der Tatsache, dass ihre Eigenschaften weitgehend unbekannt sind, vertiefende Arbeiten durchgeführt, die auf die Optimierung der Synthese, die Etablierung des Dimethylamin-CO₂-Verhältnisses, die Struktur des verwendeten Amins etc. abzielten. Dabei lag der Fokus auf dem einfachsten Vertreter dieser Verbindungsgruppe, dem Dimcarb (Addukt von Dimethylamin und CO₂).

Um eine Baseline zu etablieren, wurden verschiedene Versuche im herkömmlichen Lösungsmittel Wasser mit K[HCO₃] durchgeführt

Im Rahmen der **kontinuierlichen Syntheseführung am IMM** wurden vorrangig wässrige Lösungen von Kaliumhydrogencarbonat unter verschiedenen Bedingungen sowie die reaktiven ionischen Flüssigkeiten [DMIM][HCO₃], [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] eingesetzt. Auch der Einfluss der Zugabe von superkritischem Koh-

¹ Es sei hier angemerkt, dass zu Beginn der Untersuchungen nur zwei hydrogencarbonat-basierte ILs kommerziell zur Verfügung standen, nämlich 1-Ethyl-3-methylimidazolium und 1-Butyl-3-methylimidazolium. Im Laufe des Projektes wurden einige weitere Derivate von der Fa. Proionic über Sigma-Aldrich zugänglich.

lendioxid wurde untersucht. Diese Experimente fanden zunächst in einem mittels konventionellem Ölbad beheizten Kapillarreaktor statt. Danach wurden die Ergebnisse mit der kontinuierlich durchgeführter Mikrowellenheizung verglichen. Im Laufe des Projektes wurde am IMM ein spezieller elektrisch beheizter Mikroreaktor mit mehreren parallelen Reaktionskanälen entwickelt, mit dessen Hilfe die Übertragung der Ergebnisse aus dem Kapillarreaktor bis hin zum Pilotmaßstab durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse beider Arbeitsgruppen wurden regelmäßig von der Arbeitsgruppe von Dr. Dana Kralisch am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena hinsichtlich ihres Umweltwirkungspotentials bewertet und bei der weiteren Projektarbeit berücksichtigt.

Von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH wurden im Rahmen des Projektes benötigte reaktive ionische Flüssigkeiten sowie weitere Feinchemikalien zur Verfügung gestellt und die erreichten Ergebnisse bezüglich deren Übertragung auf andere, für Sigma-Aldrich interessante Produkte diskutiert und bewertet. Leider konnte die zu Projektende realisierte Pilotanlage kurzfristig nicht wie geplant bei Sigma-Aldrich vor Ort in Buchs/Schweiz betrieben werden. Im Rahmen einer kostenneutralen Laufzeitverlängerung wurde diese Aufgabe zusätzlich vom IMM übernommen.

Im Rahmen der forschungsbegleitenden **ökologischen Bewertung am ITUC** wurden folgende Sachverhalte untersucht:

Diskontinuierliche Verfahrensweise:

- 1) Bei welcher Reaktionstemperatur ist das Verhältnis von Energiebedarf und Reaktionsausbeute besonders günstig?
- 2) Hat die Reaktionszeit einen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial?
- 3) Kann mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung Energie effizient in das Reaktionssystem eingetragen werden?
- 4) Welchen Einfluss hat das Stoffmengenverhältnis des CO₂-Precursors zu Resorcin auf die Umweltwirkpotenziale?
- 5) Welches Reaktivmedium ist das ökologisch vorteilhaftere bezogen auf die Produktausbeute?

Kontinuierliche Verfahrensweise:

- 6) Welches Reaktionsmedium ist die ökologisch günstigste Variante?
- 7) Bei welcher Reaktionstemperatur werden die geringsten Umweltbelastungspotenziale verursacht?
- 8) Ist die Aufheizung mittels konventionellem Ölbad ökologisch günstiger als die Verwendung eines elektrisch beheizten Mikroreaktors?
- 9) Hat die Flussgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit einen Einfluss auf die Reaktionsausbeute?
- 10) Führt eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute zu niedrigen Umweltbelastungspotenzialen?

Darüber hinaus standen noch folgende Fragestellungen im Mittelpunkt der Untersuchungen:

- 11) Welchen Einfluss hat die Aufarbeitung auf das Umweltbelastungspotenzial der gewählten Kolbe-Schmitt-Synthese?
- 12) Ist der Energieeintrag mittels Mikrowellenstrahlung ökologisch vorteilhafter gegenüber konventionellen Methoden des Energieeintrags?
- 13) Ist die kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahrensweise aus ökologischer Sicht zu bevorzugen?

1.3 Grundlagen zu den untersuchten Prozessen

1.3.1 Kolbe-Schmitt-Synthese

Im Allgemeinen wird vor der Carboxylierung von Phenol zunächst ein Natriumphenolat gebildet, aus welchem in einer Hochdruckreaktion (80-95 bar, 120-130 °C) mit CO₂ nach anschließender Neutralisation die korrespondierende Hydroxycarbonsäure in Ausbeuten von bis zu 90% gewonnen wird (KOLBE-SCHMITT-Synthese, Abbildung 1) [7,8]. Dabei muss unter Ausschluss von Wasser gearbeitet werden. Die Gas-Feststoffreaktion ist nicht bzw. nur schwer in kontinuierliche Prozesse übertragbar. Eine Alternative zur intermediären Herstellung des Natriumphenolats, bei der das Phenol direkt mit einem Überschuss von trockenem Kaliumcarbonat zur Reaktion gebracht wird, wurde von MARASSE im Jahr 1893 aufgezeigt [9].

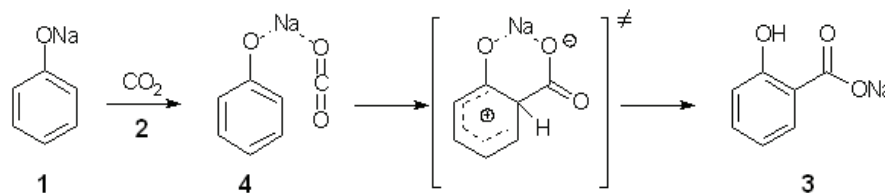


Abbildung 1: Mechanismus der Bildung von 2-Hydroxybenzoat aus Natriumphenolat (ursprüngliche KS-Synthese).

Durch weitere funktionelle Gruppen aktivierte Phenole, wie z.B. 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin), reagieren unter weniger harschen Bedingungen, z. B. in wässriger NaHCO₃-Lösung. Im Gegensatz zu Phenol, bei welchem das *ortho*- und *para*-carboxylierte Produkt sowie dicarboxylierte Nebenprodukte entstehen können, reagiert Resorcin zumeist selektiv zu 2,4-Dihydroxybenzoesäure aufgrund des steuernden elektronischen Effekts der Hydroxylgruppen [10]. Die Bildung der 2,6-Dihydroxybenzoesäure durch Isomerisierung, bzw. Decarboxylierungsreaktionen treten erst bei sehr hohen Temperaturen und Drücken (z.B. 200 °C, 100 bar [10,11]) auf.

Im Allgemeinen verlaufen druckfreie KOLBE-SCHMITT-Synthesen nicht quantitativ, sondern liefern 50-60% Ausbeuten nach ca. 2 h, auch bei hohen CO₂-Überschüssen [12].

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden mit der Modellverbindung Resorcin durchgeführt, da es zum einen leichter als Phenol zu carboxylieren und eine hohe Selektivität zu erwarten ist. Das Produkt der Carboxylierung von Resorcin, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, ist industriell von Interesse, und kann beispielsweise in Grundierungen und in Co-Kristallen für pharmazeutische Anwendungen Verwendung finden.

1.3.2 Dimcarb und andere Dialkcarbs

Dimcarb ist das Akronym für einen Komplex, der durch Assoziation von Dimethylamin und Kohlendioxid in einem theoretischen Verhältnis² von 2 : 1 gebildet wird (*dimethylamine-carbon dioxide complex*), wodurch aus den beiden gasförmigen Komponenten eine bei Zimmertemperatur stabile Flüssigkeit entsteht, die sich bei ca. 60 °C in ihre Bestandteile zersetzt. Diese Flüssigkeit ist durch verschiedene Gleichgewichte gekennzeichnet, wie in Abbildung 2 dargestellt [13].

Relativ wenige Untersuchungen [14] befassten sich bisher mit Dimcarb, welches beispielsweise zur Vulkanisierung von Gummi, als Elektrolyt, als Reaktivlösungsmittel (Dimethylaminquelle) in der Herstellung von Harnstoffderivaten und Amiden und als Katalysator und Lösungsmittel, beispielsweise in Kondensationsreaktionen eingesetzt werden kann. Interessanterweise wurde es bislang selten als CO₂-Träger verwendet. SCHROTH *et al.* beschrieben solche Reaktionen als ineffizient und bemerkten, dass Dimcarb in der druckfreien KOLBE-SCHMITT Synthese keine Umsätze lieferte [15]. Andererseits ist zu erwarten, dass aufgrund der relativen Flüchtigkeit beider Komponenten eine einfache destillative Lösungsmittelabtrennung und Rückführung nach Kondensation in einer Kühlfalle möglich sein sollte [16].

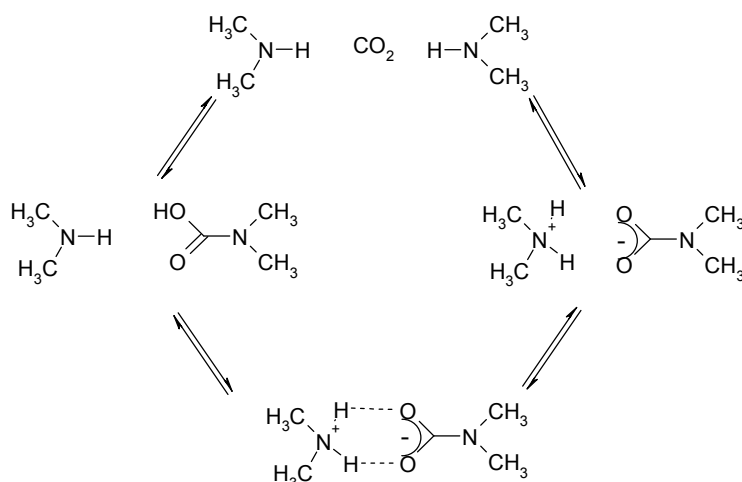


Abbildung 2: Gleichgewichte in Dimcarb, dem flüssigen Addukt aus Dimethylamin und CO₂ [13].

² In der Praxis beträgt das Verhältnis zumeist 1.8:1 (Dimethylamin:CO₂).

1.3.3 Hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten

Die in der Studie zum Einsatz kommenden ionischen Flüssigkeiten (s. Abbildung 3) wurden bislang nicht als Lösungsmittel oder Reaktivlösungsmittel in der organischen Synthese, sondern hauptsächlich zur halogenidfreien Herstellung von anderen ionischen Flüssigkeiten verwendet. Hier wird durch Titration mit einer Säure [17] (s. Gleichungen 1 und 2) Wasser (bzw. Methanol) und CO₂ freigesetzt, so dass ionische Flüssigkeiten mit hoher Reinheit entstehen.

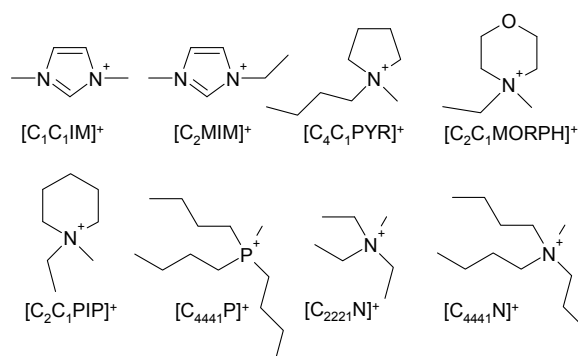


Abbildung 3: Kationen der hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten und deren Kurzschreibweise.



Die Herstellung der hydrogencarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten erfolgt durch Beaufschlagung von hydroxid-basierten Lösungen mit CO₂ [17, 18] oder durch Ionenaustausch, beispielsweise von 1,3-Dialkylimidazoliumchlorid mit K[HCO₃] [17]. Methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten werden durch direkte Methylierung des korrespondierendenamins mit Dimethylcarbonat [17] generiert (Abbildung 4).

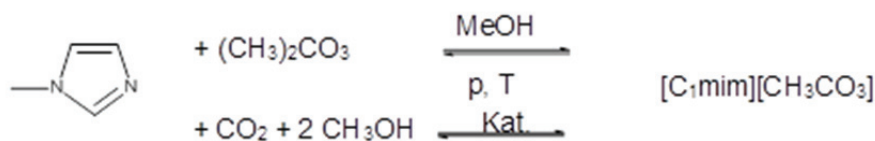


Abbildung 4: Alkylierung von 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat bzw. durch Beaufschlagung mit Kohlendioxid in methanolischer Lösung.

Diese ionischen Flüssigkeiten werden in methanolischer oder wässriger Lösung angeboten. Hier kamen 50 wt% Lösungen in einem Methanol-Wassergemisch zum Einsatz.

Als Reaktivlösungsmittel wird sowohl die ionische Flüssigkeit als auch Dimcarb während der KS-Reaktion zersetzt. Im Fall der ionischen Flüssigkeiten wird nach der Acidolyse, je nach verwendeter Säure, das korrespondierende Salz gebildet, für welches Recyclingstrategien entwickelt werden müssen. Im Falle des Dimcarbs wird Di-

methylamin freigesetzt, welches durch Kondensation in CO₂ wieder gewonnen werden kann.

1.4 Methodische Grundlagen der ökologischen Bewertung

Die Methodik der Ökobilanz zur Bewertung von Umweltbelastungspotenzialen, die mit einem Verfahren oder Produkt verbunden sind, wurde international in den Normen DIN EN ISO 14040 [19] und 14044 [20] definiert. Allerdings sind die Anforderungen an die Vollständigkeit und Qualität der Datenbasis sehr hoch, so dass eine Durchführung der Ökobilanzierung in frühen Prozessentwicklungsstadien häufig nicht für sinnvoll erachtet wird, da andererseits auch die aus Forschungs- und Entwicklungsstadien resultierenden Umweltbelastungen als gering eingeschätzt werden. [21] Allerdings werden die Umweltbelastungspotenziale eines Prozesses durch die Entscheidungen während der Prozessentwicklung definiert und können anschließend nur mit hohem Aufwand, z. B. durch additive Umweltschutzmaßnahmen, korrigiert werden. [22, 23, 24] Zur frühzeitigen Identifikation kritischer Parameter und zur Unterstützung von Entscheidungen für eine zielgerichtete ökologische Verfahrensentwicklung wurde daher auf den von der SETAC Europe vorgeschlagenen „Desimplification Approach“ [25] zurückgegriffen, um die ökologische Bewertung zu vereinfachen, so dass sie bereits in frühen Prozessentwicklungsphasen eingesetzt werden kann. Hierbei werden zunächst die vorhandenen experimentellen Daten für die ökologische Bewertung herangezogen und mit generischen Daten sowie mit Hilfe von Massen- und Energiebilanzen ergänzt. Im Laufe der Prozessentwicklung wird die Datenbasis dem wachsenden Kenntnisstand angepasst, so dass die Bewertung zunehmend auf experimentellen Daten beruht.

Im Rahmen der ökologischen Bewertung wurden sowohl die Vorketten der verwendeten Substanzen, die Energiebereitstellung, die Synthese sowie die Produktisolierung und Entsorgung von Prozessabfällen in die Betrachtungen einbezogen. Auf eine Bewertung der Reaktorperipherie wurde jedoch verzichtet, da bereits in früheren Studien gezeigt werden konnte, dass die Bereitstellung der mikroreaktionstechnischen Anlage ein signifikant geringeres Umweltbelastungspotenzial aufweist im Vergleich zur Synthese und Entsorgung der Prozessabfälle. [26]

Zur Prozessmodellierung wurden die Software Umberto® [27] sowie die Datenbank Ecoinvent® [28] genutzt. Sofern die Vorketten eingesetzter Substanzen nicht mit Hilfe der Ecoinvent®-Datenbank bewertet werden konnten, wurde auf eine Modellierung anhand von Literaturwerten zurückgegriffen und Angaben zur Toxizität und Wassergefährdungsklasse mit Hilfe von Sicherheitsdatenblättern ermittelt, um zumindest eine verbale Diskussion der Umwelt- und Gesundheitsgefährdung durch die Substanzen zu ermöglichen.

Die Auswertung der Umweltbelastungspotenziale erfolgte anhand des kumulierten Energieaufwandes, in dem alle Prozessenergien von der Bereitstellung der Edukte, Lösungsmittel und Energie, der Synthese, Rückführung von Lösungsmitteln und zur

Entsorgung der Reaktionsabfälle in einer Kennzahl zusammengefasst sind. [29] Darüber hinaus wurden verschiedene energie- bzw. toxizitätsbasierte Umweltbelastungspotenziale ausgewertet, die von Guinée vorgeschlagen wurden. [30] Hierzu zählen auch das Humantoxizitätspotenzial, das die Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch die Emission akut oder chronisch toxischer bzw. krebserzeugender Substanzen widerspiegelt, sowie das Treibhauspotenzial. Das Treibhauspotenzial reflektiert Luftschadstoffe, die zu einer Erhöhung des Treibhauseffektes beitragen, z. B. Kohlendioxid, Methan oder Stickoxide.

Im Rahmen der forschungsbegleitenden Bewertung wurden die drei Wirkkategorien kumulierter Energieaufwand, Humantoxizitätspotenzial (HTP) sowie Treibhauspotenzial (GWP) ausgewertet. Schließlich erfolgte auch eine Betrachtung weiterer Umweltbelastungspotenziale aus dem Bewertungsansatz von Guinée. [30] Da die Energiebereitstellung häufig auf der Nutzung fossiler Brennstoffe beruht, die wiederum zu einer erhöhten Emission klimarelevanter Gase führt, korrelieren die Wirkkategorien des kumulierten Energieaufwandes und des Treibhauspotenzials häufig sehr eng miteinander. Daher werden in den folgenden Abschnitten lediglich das Treibhauspotenzial und das Humantoxizitätspotenzial als Vertreter energiebasierter und nicht-energiebasierter Wirkkategorien ausführlicher diskutiert, während der kumulierte Energieaufwand zusammen mit weiteren Umweltbelastungspotenzialen aggregiert dargestellt wird.

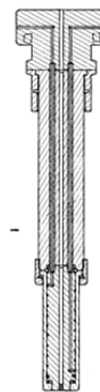
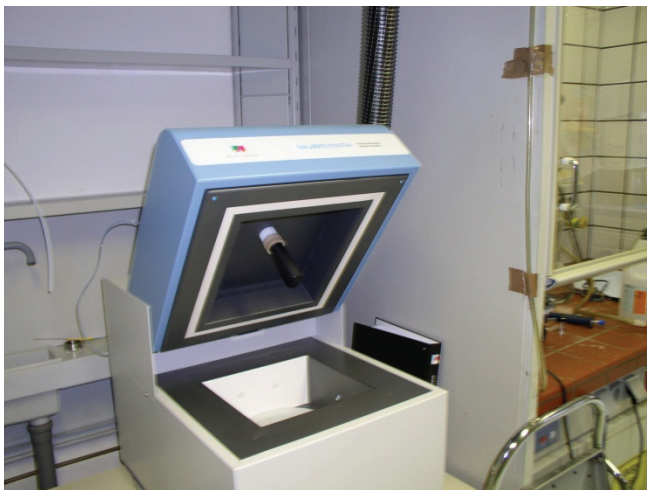
Teil A: Diskontinuierliche Betriebsweise

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Konzeption und Akquise einer Mikrowellen-Mikroreaktor-apparatur inklusive Mikroreaktor

Die Entwicklung und der Kauf eines druck- und korrosionsbeständigen Durchflussreaktors war im Projekt beantragt (s. Abbildung 5), in welchem u.a. das Aufheizverhalten und die thermische Stabilität der ILs unter Mikrowellenbestrahlung getestet werden sollte.

Es stellte sich jedoch heraus, dass der MW-Hersteller nicht in der Lage war, einen solchen Reaktor zur Verfügung zu stellen, da es Schwierigkeiten bei der Abdichtung gab. Dies hatte zur Folge, dass im Rahmen dieses Projektes keine kontinuierlichen Versuche am ITUC durchgeführt werden konnten.



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

Abbildung 5: MLS Mikrowellenofen MultiSynth zur kontinuierlichen Bestrahlung von Rohrreaktoren (links) und schematische Zeichnung eines Mikroreaktors (rechts).

2.2 Synthese von Dialkcarbs und Untersuchungen zur Stabilität

Durch Einleiten von CO₂ in das jeweilige Amin konnten die folgenden Dialkcarbs hergestellt werden (Apparatur s. Anhang):

- Dimcarb (Dimethylamin + CO₂)
- Diethylcarb (Diethylamin + CO₂)
- Di-isopropyl-carb (Diisopropylamin + CO₂)
- Ethanolcarb (Ethanolamin + CO₂).

Das vorliegende Molverhältnis Amin-Kohlendioxid variiert je nach Amin zwischen 1.8 : 1 und 3:1, wie durch Ba(OH)₂-Titration festgestellt wurde. Die Eigenschaften und Molverhältnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften und Molverhältnis (Amin:Kohlendioxid) in den hergestellten Dialkcarbs.

Produkt	Eigenschaften (20°C)	Zusammensetzung	Molverhältnis (Amin:CO ₂)
Dimcarb	viskose Flüssigkeit	Dimethylamin + CO ₂	1.8 : 1
Diethylcarb	Feststoff	Diethylamin + CO ₂	2.0 : 1
Diisopropylcarb	Feststoff	Diisopropylamin + CO ₂	2.4 : 1
Ethanolcarb	viskose Flüssigkeit	Monoethanolamin + CO ₂	ca. 3 : 1

Die Stabilität der Amin-CO₂-Addukte wurde in Abwesenheit von Reaktanten in der Multiautoklavenstation SPR16 getestet, indem zunächst das jeweilige Dialkcarb aufgeheizt, dann die Abnahme des Drucks beim Abkühlen aufgezeichnet wurde. Kehre der Druck auf den Ausgangswert zurück, bedeutet dies vollständige Rekombination des Kohlendioxids und des Amins. Alle Addukte rekombinierten vollständig, außer Ethanolcarb (für Dimcarb ist dies beispielhaft in Abbildung 6 gezeigt).

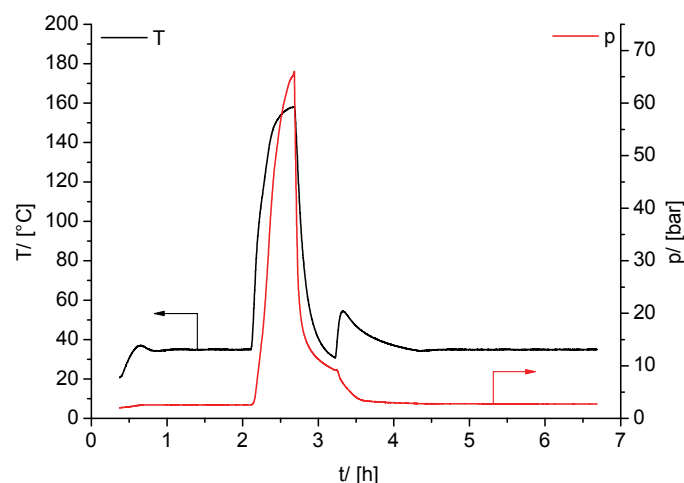


Abbildung 6: Beispiel eines Druckverlaufs für das Aufheizen und Abkühlen von Dimcarb zur Demonstration der vollständigen Rekombination.

2.3 Synthese der ionischen Flüssigkeiten und Untersuchungen zur Stabilität

Im Rahmen dieses Projekts wurden eigene Arbeiten zur Synthese von Hydrogencarbonaten durchgeführt, mit dem Ziel, basenstabile Kationen zu generieren. Der Grund hierfür ist die Neigung der 1-alkyl-3-methylimidazolium-basierten ILs zur Carbenbildung (Abstraktion des Protons in C2-Position), die umso ausgeprägter ist, je höher konzentriert die IL und je basischer das Anion ist. Dies ist mit ein Grund für die Tatsache, dass hydrogencarbonat- und methylcarbonat-basierte ionische Flüssigkeiten als 50%ig Lösungen angeboten werden. Wäre das Kation basenstabil, könnten höhere Konzentrationen und somit möglicherweise eine Intensivierung des Prozesses erreicht werden.

Ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Kationen (Abbildung 7) wurden nach dem Schema 1 hergestellt, und vollständig getrocknet.

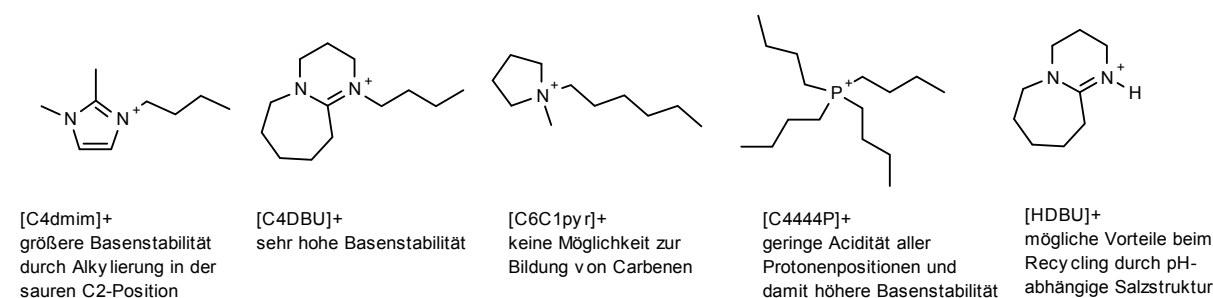
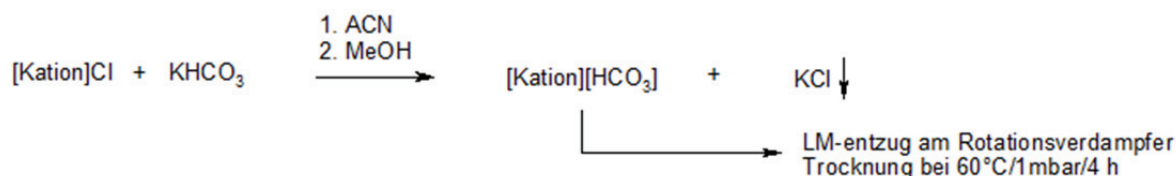


Abbildung 7: Einige avisierte ILs und deren potentielle Vorteile.



Schema 1: Herstellung von hydrogencarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten.

Zur Untersuchung der Stabilität wurden ¹H NMR spektroskopische Studien durchgeführt. Diese zeigten, dass das Kation im Falle von [C₄dmim]⁺, [C₆C₁pyr]⁺ und [C₄₄₄₄P]⁺ stabil ist, [HDBU]⁺ jedoch nicht gebildet wird (Deprotonierung durch [HCO₃]⁻) (Spektren s. Anhang).

Anschließende thermogravimetrische Untersuchungen (s. Anhang) zeigten, dass [C₄DBU]⁺ zwar stabil ist, jedoch kein Hydrogencarbonatanion enthält. Für die anderen drei Derivate konnte eine kationunabhängige Zersetzung ab ca. 120°C bei Normaldruck verzeichnet werden. Durch Titration wurde weiterhin untersucht, ob es in den lösungsmittelfreien Systemen zu einer Überführung von Hydrogencarbonat in Carbonat gemäß der Gleichung (3)



kommt.

Es zeigte sich, dass gewisse Anteile des Hydrogencarbonats durch Trocknen tatsächlich in Carbonat übergehen, aber in der kommerziellen Lösung (Wasser/Methanol 1:1) praktisch keine Zersetzung stattfindet (Tabelle 3).

Tabelle 3: Anteil des zu $[\text{CO}_3]^{2-}$ zersetzten Hydrogencarbonats in getrockneten ionischen Flüssigkeiten.

Kation	Zersetzung von $[\text{HCO}_3]^-$ zu $[\text{CO}_3]^{2-}$ [%]
$[\text{C}_4\text{dmim}]^+$	16
$[\text{C}_6\text{mpyr}]^+$	28
$[\text{C}_{4444}\text{P}]^+$	15
$[\text{C}_4\text{DBU}]^+$	kein $[\text{HCO}_3]^-/[\text{CO}_3]^{2-}$ nachgewiesen*
$[\text{HDBU}]^+$	84**
$[\text{C}_2\text{mim}]^+$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 1:1 (Fluka)***	2

* Durch ^{13}C NMR bestätigt, kein Anionenaustausch bei der Synthese

** Summe von HCO_3^- und CO_3^{2-} ergibt weiterhin ca. 50% freies DBU

*** Probe wurde nicht eingeeignet

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die Synthese von hydrogencarbonat-basierten ionischen Flüssigkeiten sagen, dass sich $[\text{C}_4\text{dmim}]^+$, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}]^+$ und $[\text{C}_{4444}\text{P}]^+$ als Kationen zur Herstellung von Reaktivlösungsmitteln für die KS-Synthese eignen. Dabei wird die thermische Stabilität des Anions nicht vom Kation beeinflusst. Jedoch findet ein gewisser Abbau zu Carbonat statt, so dass die Verwendung einer gewissen Menge (ca. 10%³) zusätzlichen (organischen) Lösungsmittels unumgänglich ist. Jedoch kann das Kation zur Steuerung der Löslichkeit, z.B. des Edukts verwendet werden, wobei hier die höheren Kosten für stabilere Kationen berücksichtigt werden müssen.

2.4 Kolbe-Schmitt-Synthese

2.4.1 Kolbe-Schmitt-Synthese mit Resorcin

2.4.1.1 Dimcarb als Reaktivlösungsmittel

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit kann im Falle der Verwendung von Dimcarb kein Vergleichsversuch unter Rückflussbedingungen, d.h. unter Normaldruck durchgeführt werden.

Die in Tabelle 4 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Reaktionen im MW-Autoklav.

³ Laut Herstellerangaben (Proionics) sind die Carbonate wasserfrei lieferbar, bis zu 90% Lösungen in MeOH sind bei 4°C lagerstabil.

Tabelle 4: Ergebnisse der KS-Synthese mit Resorcin im Reaktivlösungsmittel Dimcarb unter verschiedenen Bedingungen im MW-Autoklav.

Bedingungen			Ausbeute		
MV*	T [°C]	t [min.]	2,4-DHBA	2,6-DHBA	□□DHBA
3:1	100	10	13	2	15
3:1	100	60	22	2	24
3:1	120	60	22	4	26
3:1	140	10	14	2	16
3:1	160	10	14	3	17
3:1	160	30	15	7	22
3:1	160	60	15	14	29
3:1	160	120	15	20	35
5:1	160	10	14	6	20
5:1	160	30	12	14	26
5:1	160	60	12	24	36
5:1	160	120	11	23	44
20:1	160	10	3	10	13
20:1	160	30	4	11	15
20:1	160	60	9	12	21
20:1	160	120	20	11	31

* MV = 3:1 entspricht 2.5 mol Resorcin/L Lösung, 5:1 entspricht 1.5 mol/L, 10:1 entspricht 0,78 mol/L.

Aus Tabelle 4 und Abbildung 8 ist ersichtlich, dass

1. Temperaturerhöhung zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt,
2. wobei die Bildung des Nebenprodukts 2,6-DHBA favorisiert wird.
3. längere Reaktionszeiten verstärkt die Bildung von 2,6-DHBA bewirkt.
4. eine Erhöhung des Molverhältnisses bis zu einem gewissen Maß zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des thermodynamisch stabileren Produkts 2,6-DHBA bewirkt.

Über den Bildungsmechanismus der Produkte wurde eine ausführliche Studie durchgeführt (s. Abschnitt 2.4.1.4). Im Hinblick auf die Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Herstellung der 2,4-DHBA lässt sich aus den obigen Ergebnissen schlussfolgern, dass Reaktionszeiten < 10 min. getestet werden sollten, um möglichst hohe Selektivität zu erzielen. Dies ist jedoch apparativ mit den hier verwendeten Batch-Autoklaven nicht umsetzbar. Eine Alternative wäre die Reaktion in einem Millireaktor, wie er am IMM eingesetzt wurde. Hierzu wurden zu einem späteren Zeitpunkt Studien durchgeführt, die daraufhin abzielten, Resorcin in einem organischen Lösungsmittel aufzunehmen, um zwei flüssige Feeds im Millireaktor zu vereinen (s. Abschnitt 2.6).

Des Weiteren kann gesagt werden, dass die Verwendung höherer Dimcarb-Gehalte zur Herstellung des 2,4-DHBA-Produktes nicht zielführend sind.

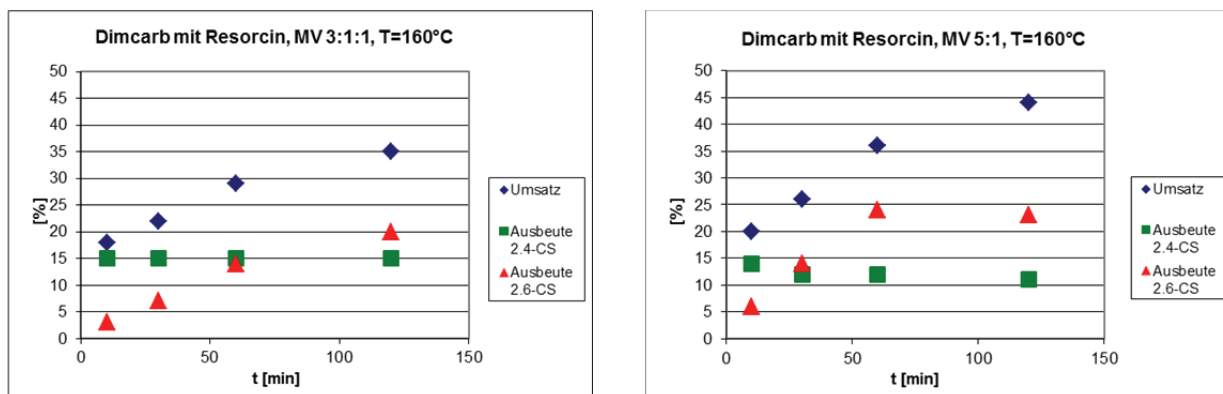


Abbildung 8: Carboxylierung von Resorcin in Dimcarb (Bedingungen: $n(\text{CO}_2)/n(\text{Resorcin}) \sim 3,1/1$; 5,25 g Dimcarb; $p = 55\text{-}65$ bar; $T = 160$ °C), Multiautoklaven-Station SPR16.

Vergleiche der Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktionen, die zum einen in der MW-Apparatur, zum anderen in der Multiautoklavenstation SPR16 durchgeführt wurden, zeigten, dass gleiche Reaktionsprofile erhalten werden, unabhängig vom Energieeintrag. Jedoch ist es dafür im Fall der thermisch geheizten Reaktion wichtig, das Erreichen der Soll-Temperatur abzuwarten.

Vergleichbare Kurvenverläufe wie Abbildung 8 wurden für Diethylcarb, Diisopropylcarb und Ethanolcarb erzielt, mit nur geringen Unterschieden bzgl. Selektivität und Ausbeute (s. Anhang). Tabelle 5 zeigt ausgewählte Ergebnisse zum Vergleich.

Tabelle 5: Vergleich der Performance verschiedener Dialkcarbs bei gleichen Bedingungen.

Parameter	Dimcarb	Diethylcarb	Diisopropylcarb	Ethanolcarb
Druck [bar]	55-65	45-55	40-50	20-30
$U_{\text{Resorcin}}(t = 0,5 \text{ h})$ [%]	24	17	3	24
$U_{\text{Resorcin}}^{\text{max.}}(t = 5,5 \text{ h})$ [%]	40	33	9	35
$S_{2,4}(t = 0,5 \text{ h})$	0,64	0,49	0,82	0,65
$S_{2,4}(t = 5,5 \text{ h})$	0,32	0,27	0,41	0,47

Bedingungen: $n(\text{CO}_2)/n(\text{Resorcin}) \sim 3,1/1$; $T = 160$ °C.

Der höchste Umsatzgrad im Gleichgewicht wird mit Dimcarb erzielt, gefolgt von Ethanolcarb. Die höchste Selektivität bzgl. der 2,4-DHBA zu Beginn der Reaktion ist ebenfalls für diese beiden Reaktivlösungsmittel zu finden. Da Di-isopropylcarb einen nur geringen Umsatz zeigt, ist hier kein Selektivitätsvergleich möglich.

2.4.1.2 Wässrige $K[\text{HCO}_3]$

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Dimcarb wurden mit wässriger $K[\text{HCO}_3]$ -Lösung zunächst Versuche unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Hier wird keine 2,6-DHBA-Bildung beobachtet, und die Selektivität zu 2,4-DHBA ist 100%

(Abbildung 9). Die gefundenen Ausbeuten stimmen dabei mit der Literatur überein (Rückfluss, MV $\text{K}[\text{HCO}_3]$:Resorcin 5:1, 2h, 50% isolierte Ausbeute) [12].

Wird in der Druckapparatur gearbeitet, wird auch das 2,6-DHBA-Produkt gebildet. Zum Beispiel bilden sich 1% 2,6-DHBA und 53% 2,4-DHBA (MV=5:1, 120°C, 60 min.) bzw. 14% 2,6-DHBA und 45% 2,4-DHBA (MV=3:1, 160°C, 60 min.). Eine höhere Temperatur (und Druck) erhöht auch hier also die Reaktionsgeschwindigkeit auf Kosten der Selektivität.

Im Vergleich zur Reaktion mit Dimcarb unter ähnlichen Bedingungen zeigt das $\text{K}[\text{HCO}_3]$ -basierte System bessere Ausbeuten und Selektivitäten für 2,4-DHBA als Dimcarb.

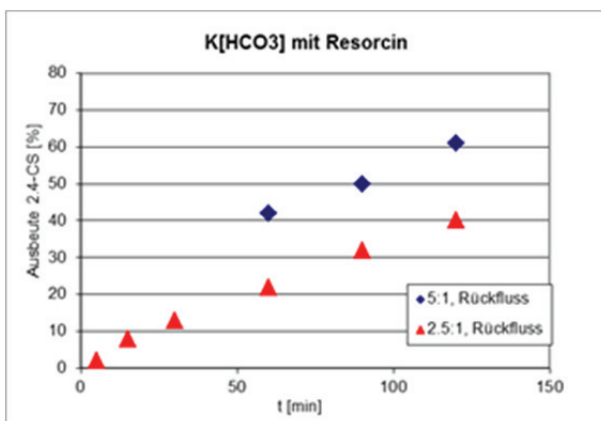


Abbildung 9: Carboxylierung von Resorcin in wässriger $\text{K}[\text{HCO}_3]$ -Lösung im MV 5:1 (entspricht 0,5 mol Resorcin/L Lösung) bzw. 2,5:1 unter Rückflussbedingungen.

2.4.1.3 Ionische Flüssigkeiten als Reaktivlösungsmittel

2.4.1.3.1 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{HCO}_3]$ (50% MeOH-Wasser 2:3)

Im Gegensatz zu Dimcarb und $\text{K}[\text{HCO}_3]$ wird bei Verwendung der ionischen Flüssigkeitssysteme in keinem Fall 2,6-DHBA beobachtet.

Abbildung 10 zeigt die erzielten Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sowie der Temperatur. Die numerischen Daten sind im Anhang dargestellt.

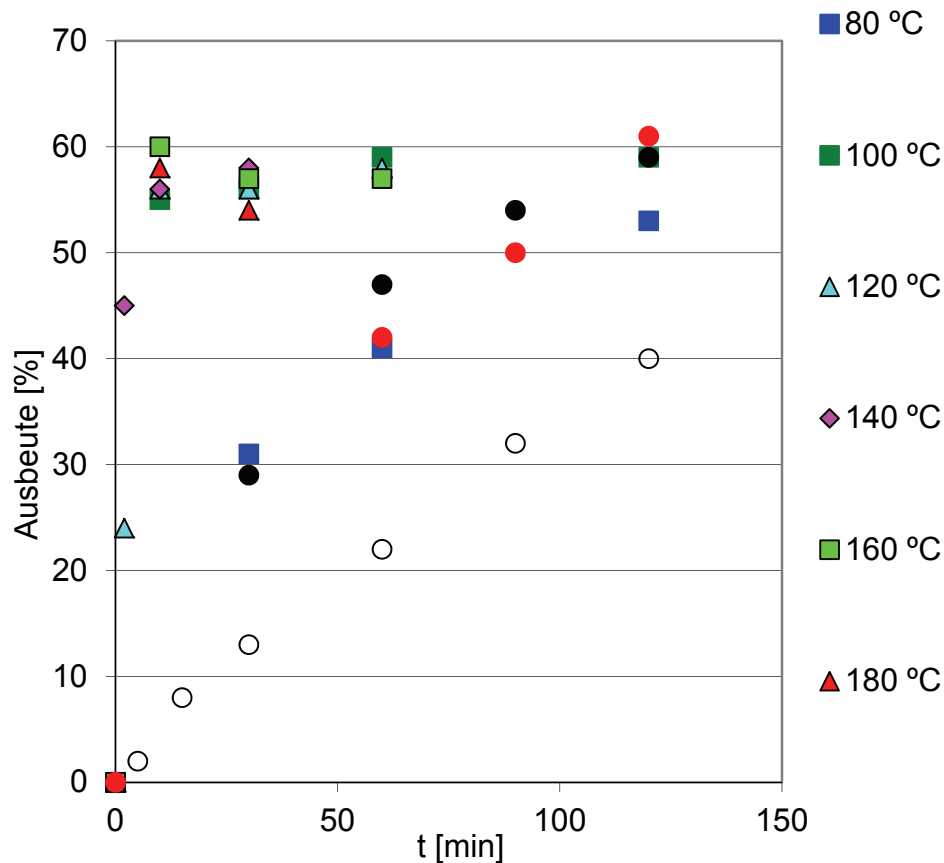


Abbildung 10: Carboxylierung von Resorcin in [C₂mim][HCO₃] (MW=2,9:1, entspricht 1,0 mol Resorcin/L Lösung) und Vergleich zu Experimenten, die in wässriger K[HCO₃] und unter Rückflussbedingungen durchgeführt wurden.

Wie bereits in der Veröffentlichung [31] diskutiert, trägt die Erhöhung der Temperatur in der MW zu einer Erhöhung des Drucks bei, so dass sich das GG recht schnell bei ca. 60% einstellt. Im Vergleich zu Dimcarb ist diese ionische Flüssigkeit unter ähnlichen Bedingungen wesentlich reaktiver und selektiver, im Vergleich zu K[HCO₃] ist sie ähnlich reaktiv, jedoch wesentlich selektiver.

Vergleicht man die Performance der ionischen Flüssigkeit unter Rückflussbedingungen mit K[HCO₃], so ist sie in etwa gleich reaktiv.

2.4.1.3.2 [C₄C₁pyr][MeCO₃] (50% in MeOH-Wasser 3:7)

Schließlich wurde die KS-Reaktion von Resorcin in einer weiteren ionischen Flüssigkeit ([C₄C₁pyr][MeCO₃]) getestet, um herauszufinden, ob die hohe Selektivität, die für [C₂mim][HCO₃] gefunden wurde IL-spezifisch ist. Im Unterschied zu [C₂mim][HCO₃] zeichnet sich diese ionische Flüssigkeit durch ein nicht-aromatisches Kation aus (N-Butyl-N-Methylpyrrolidinium) sowie ein Methylcarbonat statt eines Hydrogencarbonatanions.

Im Gegensatz zu [C₂mim][HCO₃] lässt sich diese ionische Flüssigkeit nicht unter Rückflussbedingungen zur Carboxylierung von Resorcin verwenden: Dies lässt sich erklären durch die schnelle und unproduktive Decarboxylierung des Methylcarbonatanions bei erhöhten Temperaturen.

Tabelle 6 zeigt ausgewählte Ergebnisse der Carboxylierung von Resorcin, welche bei einem MV von 2,9:1 durchgeführt wurden.

Tabelle 6: Carboxylierung von Resorcin in [C₄C₁pyr][MeCO₃] (50% in MeOH-Wasser 3:7) im Autoklav, bei einem MV von 2,9:1.

T [°C]	t [min.]	Ausbeute 2,4-DHBA [%]
80	10	14
80	30	23
80	60	41
80	120	49
100	60	60
120	60	57
140	60	54

Wie im Falle der anderen IL ist auch hier eine hohe Selektivität zur 2,4-DHBA augenfällig, und die Bildung von 2,6-DHBA wird vollständig unterdrückt. Auch hier führt die Erhöhung der Temperatur bis auf 100°C zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Vergleich mit [C₂mim][HCO₃] ergibt eine sehr ähnliche Reaktivität.

2.4.1.3.3 Weitere ionische Flüssigkeiten

Verschiedene ionische Flüssigkeiten wurden stichprobenartig auf Eignung für die KS-Synthese untersucht. Zum Einsatz kamen die in Abbildung 3 gezeigten Kationen.

Wie Abbildung 11 zeigt, konnte kein merklicher Einfluss des Kations bzw. Anions gefunden werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, das Kation hinsichtlich seiner Eigenschaften für die Produkttrennung bzw. Regenerierung auszuwählen, z.B. in dem durch Verlängerung der Alkylkette ein hydrophober Charakter generiert wird.

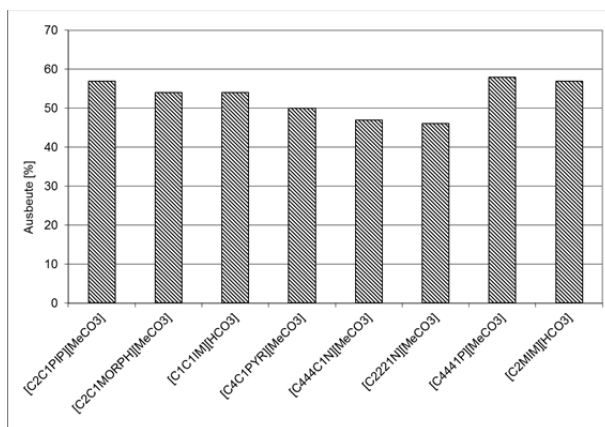


Abbildung 11: Ausbeuten von Reaktionen, die bei 120°C und 60 min im MW-Autoklav durchgeführt wurden. Alle ionische Flüssigkeiten lagen als 50 wt% Lösungen in Methanol-Wasser vor, das MV variiert daher zwischen 1.72:1 im Falle des [C₄₄₄₁P][MeCO₃] und 3.49:1 im Falle des [C₁C₁mim][HCO₃].

2.4.1.3.4 [C₂mim][HCO₃] (Wasser-MeOH)+ K[HCO₃]

Es wurde untersucht, ob die Kombination von IL mit K[HCO₃] zu synergistischen Effekten führt, also die hohe Selektivität, die durch Verwendung von ionischen Flüssigkeiten erzielt wird, mit der hohen Aktivität von K[HCO₃] kombinierbar ist. Dazu wurde zu normalen Ansätzen mit [C₂mim][HCO₃] im MV=3:1 weitere 3 Äquivalente K[HCO₃] hinzugefügt. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Carboxylierung von Resorcin in einer Mischung aus [C₂mim][HCO₃] und K[HCO₃] (in Wasser-MeOH-Lösung) unter Rückflussbedingungen, bei einem MV von 3:3:1 ([C₂mim][HCO₃]:K[HCO₃]:Resorcin).

T [°C]	t [min.]	Ausbeute 2,4-DHBA [%]
120*	60	0
Rückfluss	10	26
Rückfluss	30	62
Rückfluss	60	74
Rückfluss	90	75
Rückfluss	120	75

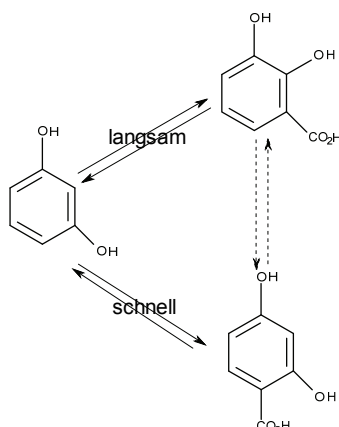
* in MW-Apparatur durchgeführt

Diese Kombination der CO₂-Präkursoren führt, wie Tabelle 7 zeigt, tatsächlich zu einer höheren Reaktivität in Kombination mit hoher Selektivität aus. Interessant ist, dass für Ausbeuten von 75% eine bei Normaldruck betriebene Rückflussapparatur genügt. Jedoch müssten hier weitere Studien durchgeführt werden, denn wenn man die Ausbeuten von mit Molverhältnissen 2.5:1 und 5.0:1 durchgeführten Reaktionen aus Abbildung 10 einbezieht, erscheint die Steigerung auf MV 6:1 einen fast linearen Ausbeutezuwachs zu bringen.

2.4.1.4 Mechanistische Untersuchungen

Es wurden Untersuchungen ausgehend von unterschiedlichen Zusammensetzungen (Resorcin, 2,4-DHBA, 2,6-DHBA) in den drei Lösungsmittelsystemen Dimcarb, wässrige $K[HCO_3]$ bzw. $[C_4C_1pyr][MeCO^3]$ immer im $MV=1:3$ durchgeführt. Es wurde untersucht, wie lange die Gleichgewichtseinstellung dauert. Im Falle von Dimcarb ist sie nach 60 min. abgeschlossen, außer wenn die vorliegende Menge von 2,6-DHBA sehr stark vom Gleichgewichtsverhältnis abweicht. Dieses liegt bei $160^\circ C$ bei 73-80% Resorcin, 4-5 % 2,4-DHBA und 15-23% 2,6-DHBA, und ist unabhängig von der Zusammensetzung der Eduktlösung.

Die Daten ergeben qualitativ (siehe Schema 2), dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen 2,6-DHBA und Resorcin langsam stattfindet (sowohl Hin- als auch Rückreaktion), die Gleichgewichtseinstellung zwischen Resorcin und 2,4-DHBA schnell stattfindet (sowohl Hin- als auch Rückreaktion). Ob die direkte Reaktion von 2,4-DHBA zu 2,6-DHBA und umgekehrt möglich ist, lässt sich aus der vorliegenden Datenlage nicht sagen. Dies käme einer intermolekularen Transcarboxylierung gleich.



Schema 2: Carboxylierungs- und Decarboxylierungsnetzwerk in der KS-Synthese.

Im Falle der wässrigen $K[HCO_3]$ -Lösung ist die Gleichgewichtseinstellung auch nur dann bereits nach 60 min. abgeschlossen, wenn nicht übermäßig viel 2,6-DHBA vorliegt, die, wie bereits für Dimcarb gefunden, sehr langsam reagiert. Das Gleichgewicht bei $160^\circ C$ liegt bei 45-50 % Resorcin, 39-44 % 2,4-DHBA und 15-17 % 2,6-DHBA, also im Gegensatz zu Dimcarb deutlich zugunsten der 2,4-DHBA verschoben. Das Gleichgewichtsnetzwerk entspricht jedoch qualitativ dem von Dimcarb.

Aufgrund der geringen Mengen an vorrätiger IL konnten keine ausführlichen mechanistischen Untersuchungen gemacht werden. Es ergab sich jedoch aus Stichproben, dass im Falle der C-4-IL (bei 140°) die 2,6-DHBA sehr reaktionsträge ist, und innerhalb von 60 min. nicht de- oder transcarboxyliert, wenn es als Edukt eingesetzt wird. Es ist also in der IL stabilisiert. Wird von Resorcin ausgegangen, so wird das 2,6-DHBA-Produkt innerhalb von mehreren Stunden nicht gebildet, sondern ausschließ-

lich 2,4-DHBA. 2,4-DHBA ist also von der IL ebenso stabilisiert; die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Resorcin zu 2,4-DHBA scheint niedriger als die von Resorcin zu 2,6-DHBA zu sein. Interessanter Weise wird jedoch immer etwas 2,6-DHBA gebildet, wenn man von 2,4-DHBA ausgeht: Es bilden sich fast äquivalente Mengen von Resorcin und 2,4-DHBA, und geringe Mengen 2,6-DHBA. Dies ist thermodynamisch nur schwer erklärbar, zumal der Mechanismus der KS-Synthese in konventionellen Lösungsmitteln bisher noch nicht geklärt ist. Prinzipiell ist es möglich, dass (1) sich die 2,4-DHBA intramolekular umordnet (Isomerisation) oder (2) zuerst decarboxyliert, und dann das Resorcin erneut carboxyliert wird, um 2,6-DHBA zu ergeben [32, 33, 34]. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, dass das 2,4-Produkt bei niedrigen Konzentrationen stabil ist, so dass eine intramolekulare Isomerisation wohl auch nicht in Frage kommt. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die Bildung von 2,6-DHBA aus 2,4-DHBA konzentrationsabhängig ist, was auf einen intermolekularen Transalkylierungsmechanismus hindeuten würde.⁴

Aufgrund der Stabilität von 2,4-DHBA wird innerhalb der Reaktionszeiten, die in diesem Projekt untersucht wurden, ein anscheinendes Gleichgewicht gefunden, welches bei ca. 40-44% Resorcin und 56-60% 2,4-DHBA liegt, und unabhängig von der gewählten IL ist.

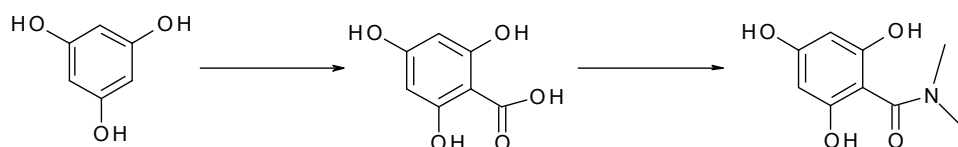
2.4.1.5 Mechanochemische Umsetzung von Resorcin mit $K[HCO_3]$

Alternativ zur Verwendung von MW-Strahlung sollte untersucht werden, ob die lösungsmittelfreie Umsetzung von Resorcin mit $K[HCO_3]$, $Na[HCO_3]$ bzw. $[NH_4][HCO_3]$ in einer Kugelmühle aktiviert wird. Dies ist jedoch nicht der Fall.

2.4.2 Kolbe-Schmitt-Synthese mit Phloroglucin

2.4.2.1 Dimcarb oder wässrige $[NH_4][HCO_3]$

Bei der Reaktion von Dimcarb mit Phloroglucin (60 min., 160°C) wurde quantitativ ein ziegelrotes Nebenprodukt gebildet (Schema 3). Durch 1H NMR- sowie GC-MS-Untersuchungen wurde belegt, dass es sich um das Dimethylamid der 2,4,6-CS handelt. Das analoge Produkt (2,4,6-Trihydroxybenzoesäureamid) wird gefunden, wenn die Reaktion mit wässriger $[NH_4][HCO_3]$ durchgeführt wird (MV=2.9:1, 60 min., 160°C).



⁴ Es sei hier angemerkt, dass gewisse Unterschiede in den Edukt- bzw. Produktzusammensetzungen der einzelnen Experimenten bestehen: Als Edukte wurden Carbonsäuren eingesetzt, während die Produkte als Carboxylate analysiert werden. Zwar kam es beim Einlösen von CS immer zur Gasbildung, was darauf schließen lässt, dass das Carboxylat mit IL-Kation gebildet wurde. Es ist jedoch möglich, dass die Bildung von 2,6-DHBA aus 2,4-DHBA auf gewisse Unterschiede in der Zusammensetzung der Reaktionslösungen zurückzuführen ist.

Schema 3: Amidbildung durch Reaktion von Dimethylamin mit der intermediär gebildeten Carbonsäure.

Eine äquivalente Reaktion wurde bei der Carboxylierung von Resorcin weder bei der Verwendung von Dimcarb noch bei der Verwendung von Ammoniumhydrogencarbonat beobachtet.

2.4.2.2 Wässrige $K[HCO_3]$

Phloroglucin wurde im MV von 2.9:1 in wässriger $K[HCO_3]$ carboxyliert. Es ergeben sich unter Rückflussbedingungen wesentlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als mit Resorcin. Dies ist für alle im Folgenden untersuchten CO_2 -Präkursoren der Fall und kann mit der erhöhten Aktivierung durch 3 Hydroxylgruppen erklärt werden.

Innerhalb von 10 min werden 94% Ausbeute unter Rückfluss erhalten. Diese nimmt jedoch mit der Reaktionszeit stark ab (Tabelle 8), da die 2,4,6-CS thermisch instabil ist (Decarboxylierung bei $T > 60^\circ C$ in Wasser) [12].

Tabelle 8: Carboxylierung von Phloroglucin in wässriger $K[HCO_3]$ -Lösung unter Rückflussbedingungen, bei einem MV von 2.9:1 bzw. 5:1.

MV	t [min.]	Ausbeute 2,4,6-CS [%]
2.9:1	10	94
2.9:1	30	73
2.9:1	60	64
2.9:1	120	52
2.9:1	Nach weiteren 5 Tagen bei RT	36
2.9:1	Nach weiteren 2 Wochen bei RT	0
5:1	10	51
5:1	30	50
5:1	60	47
5:1	120	43

Wird die Reaktion in der MW durchgeführt (d.h. unter Druck), kommt es nicht zur Decarboxylierung. So bildet sich bei Verwendung eines MV von 5:1 bei $120^\circ C$ nach 60 min. selektiv 92 % 2,4,6-CS. Bei härteren Bedingungen ($160^\circ C$, höheres MV bis zu 10:1) bildete sich neben dem Produkt ein Nebenprodukt (bis zu 7%), von dem vermutet wird, dass es sich um die Dicarbonsäure handelt.

Für die Herstellung von thermisch labilen Carbonsäuren, wie die 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, bietet sich die Verwendung von Autoklaven zur Synthese

an, um möglichst hohe Ausbeuten zu erhalten. In kontinuierlich betriebenen Rohrreaktoren wurden bis zu 54% Ausbeute berichtet (110°C, Flussrate 20mL/h, Verweilzeit 775 s, MV=4.3:1) [4]. Es scheint denkbar, dass diese Ausbeute bei niedrigeren MV gesteigert werden kann (vgl. Tabelle 8).

2.4.2.3 Ionische Flüssigkeiten: $[C_4C_1pyr][MeCO_3]$ (50% in MeOH-Wasser 3:7)

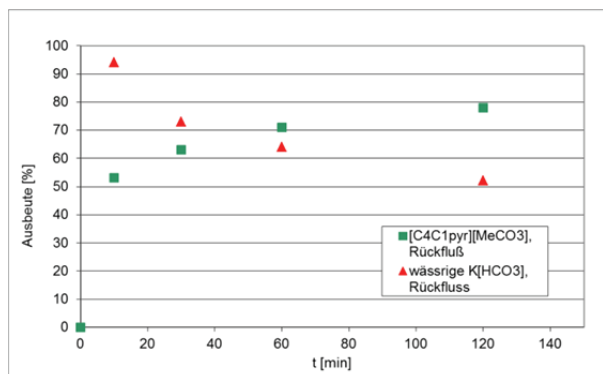


Abbildung 12: Carboxylierung von Phloroglucin in $[C_4C_1pyr][MeCO_3]$ (50% in MeOH-Wasser 3:7) bzw. wässriger $K[HCO_3]$ -Lösung, beide im MV=2.9:1, unter Rückflussbedingungen.

Schon unter Rückflussbedingungen ergibt sich mit $[C_4C_1pyr][MeCO_3]$ (ca. 70°C) ein wesentlich anderes Bild als mit wässriger $K[HCO_3]$: Während mit $K[HCO_3]$ die Reaktion anfänglich quantitativ abläuft, in der Folge jedoch durch Decarboxylierung die Ausbeute sinkt, wird mit $[C_4mypr][MeCO_3]$ eine langsamere Reaktion beobachtet, in der das Produkt jedoch nicht zur Decarboxylierung neigt (s. Abbildung 12). Die IL scheint also auch hier, analog zu den Versuchen mit Resorcin, eine stabilisierende Wirkung zu besitzen.

Da Phloroglucin im Vergleich zu Resorcin wesentlich leichter zu carboxylieren ist, können die Temperatur und das MV reduziert werden (Abbildung 13).

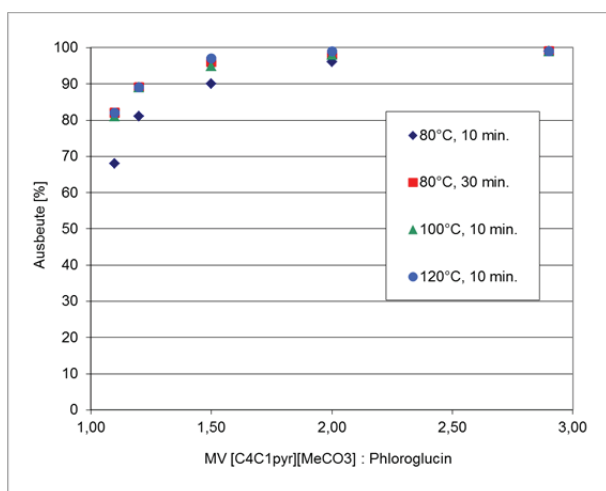


Abbildung 13: Variation des MV von $[C_4C_1pyr][MeCO_3]$: Phloroglucin zwischen 1.1:1 und 2.9:1 (eingestellt durch Erhöhung der zugesetzten Mengen an Phloroglucin) als Funktion der Reaktionszeit bzw. Temperatur (im Autoklav).

Abbildung 13 zeigt, dass mit einem geringen Überschuss (MV=1.5:1) an CO₂-Präkursor bereits bei niedrigen Temperaturen (80-100°C) fast quantitative Ausbeuten an 2,4,6-CS innerhalb von 10-30 min. erzielbar sind. Die Ausbeuten sind auch hier stabil bei höheren Temperaturen (bis 140°C getestet) und längeren Reaktionszeiten (bis 120 min. getestet). Die im Autoklav erreichten Drücke liegen dabei bei 2 bar Überdruck. Auch nach dem Abkühlen und bei Umgebungsdruck ist die 2,4,6-CS in der Produktlösung stabil.

Stichprobenartige Untersuchungen von [C₂mim][HCO₃] unter gleichen Bedingungen zeigten, dass diese ionische Flüssigkeit gleiche Ausbeuten wie [C₄C₁pyr][MeCO₃] generiert, analog zu den Ergebnissen der KS-Synthese von Resorcin.

Es wurde weiterhin gefunden, dass für diese Reaktion keine zusätzliche thermische Anregung erfolgen muss: Experimente mit [C₄C₁pyr][MeCO₃] im MV=2.9:1 wurden bei RT für mehrere Tage durchgeführt. Ausbeuten von 10, 16, 34 und 81 % wurden nach 1, 2, 4 und 14 Tagen gefunden.

Im Hinblick auf die mechanistischen Untersuchungen mit Resorcin wurde auch hier die Stabilität von 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure getestet. Wie auch schon weiter oben beschrieben ist diese auch bei erhöhten Temperaturen und bei längeren Zeiten im Autoklav stabil, und eine Decarboxylierung findet nicht statt. Ob eine Transcarboxylierung stattfindet kann nicht geschlussfolgert werden, da aufgrund der Symmetrie des Moleküls kein anderes Produkt gefunden würde.

Der Einfluss der Ansatzgröße wurde bei MV=1.2:1, 10 min., 80°C mit [C₄C₁pyr][MeCO₃] (MeOH/Wasser 3:7) untersucht. Dabei wurde das Volumen im Reaktor zwischen 15 mL (Mindestfüllmenge) und 40 mL (Maximalbefüllung) variiert. Es wurde kein Unterschied in der Ausbeute gefunden (80%). Der Druck belief sich in allen Fällen auf 0.5-2.0 bar (15-40 mL).

Schließlich wurde der Einfluss der CO₂-Präkursorkonzentration untersucht, indem die handelsübliche 50%ige [C₄C₁pyr][MeCO₃]-Lösung (MeOH:Wasser 3:7) mit dem gleichen Volumen Wasser oder Methanol verdünnt wurde (Tabelle 9).

Tabelle 9: Variation der Konzentration und Zusammensetzung des org. Co-Lösungsmittels in der KS-Synthese mit Phloroglucin (T = 80 °C, t = 10 min., Autoklav).

MV	Lösungsmittel-zusammensetzung	Ausbeute 2,4,6-CS [%]
2.9:1	Ohne Verdünnung	99
2.9:1	+ MeOH	93
2.9:1	+ Wasser	92
1.1:1	Ohne Verdünnung	68
1.1:1	+ MeOH	65
1.1:1	+ Wasser	63

Tabelle 9 zeigt, dass die Ausbeuten bei niedrigeren CO₂-Präkursorkonzentrationen etwas zurückgehen. Eine weitere Optimierung wäre möglicherweise also durch die Verwendung von höher konzentrierten IL-Lösungen zu erzielen, die jedoch momentan nicht kommerziell zu erwerben sind.

Im Gegensatz zu 2,4-DHBA bei der KS-Synthese von Resorcin kristallisiert das Produkt 2,4,6-CS in der Kälte aus den Reaktionslösungen in einer Reinheit von > 99 % aus, wenn MV zwischen 1.2:1 bis 2.0:1 verwendet wurden, so dass sich die Kristallisation zur Produkttrennung anbietet.

2.4.3 Kolbe-Schmitt-Synthese mit weiteren Edukten

Es wurde versucht, weitere einwertige Phenole (Phenol, 2-Fluoro, 2-Brom-, 3-Bromphenol) und Derivate (N,N,N',N'-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, *m*-,*o*-,*p*-Phenylendiamin) umzusetzen. Dabei wurde sowohl mit [C₂mim][HCO₃], Dimcarb bzw. wässriger K[HCO₃] in Molverhältnissen zwischen 3:1 und 5:1 und bei Temperaturen zwischen 120 und 160°C für 60 min. in der MW-Apparatur erhitzt. In keinem der o. g. Fälle wurde ein Umsatz verzeichnet.

Umsetzung von 4-Bromresorcin: mit wässriger K[HCO₃] wurde ein vollständiger Umsatz, mit Dimcarb 15 % Umsatz zu mehreren zumeist unbekanntenen Produkten gefunden. Mit wässriger K[HCO₃] findet wahrscheinlich eine Debromierung zu Resorcin statt, denn das gefundene Produkt besitzt die gleiche Retentionszeit wie Resorcin (7.5 min.). Mit Dimcarb bildet sich hauptsächlich anderes Nebenprodukt, vermutlich das Dimethylamid des Bromresorcins, analog zu Phloroglucin.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bedingungen, die mit den Mikrowellenautoklaven und den verwendeten Lösungsmittel- CO₂-Systemen generierbar sind, nicht ausreichen, weniger aktivierte Phenole bzw. Analoga zu carboxylieren.

2.5 Produktisolierung und Regenerierung

Die Isolierung von KS-Produkten aus wässrigen Hydrogencarbonat-Lösungen wird ausführlich im Organikum [12] beschrieben. Hierbei wird das Produkt durch Ansäuern ausgefällt. Beim Nachvollziehen der dort beschriebenen Rückfluss-Synthesen wurden nach Aufarbeitung allerdings nur Ausbeuten unterhalb der Literaturangaben erhalten, da beträchtliche Mengen 2,4-DHBA in Lösung blieben.

2.5.1 Dimcarb

Für Dimcarb ist bekannt, dass es oberhalb von 60°C in seine Addukt-Bestandteile zerfällt und daher destillativ zu entfernen sein müsste.

In einem Vorversuch wurden in einer Kugelrohrdestillationsanlage 2-3g Ansatz (Gemisch bestehend aus 79% Edukt, 7% 2,4-DHBA und 14% 2,6-DHBA) vorgelegt und die Temperatur bei Ölpumpenvakuum (ca 1 mbar) innerhalb von 60 min. stufenweise auf 140°C nach oben reguliert. Eine sichtbare Ausgasung des zerfallenden Dimcarbs war ab 80°C zu beobachten, parallel dazu eine beginnende Kondensation von Resorcin in der trocken eisgekühlten Kugel. Der verbliebene Sumpf (zähes rotes Öl) enthielt neben Resorcin ausschließlich 2,6-DHBA. Es lässt sich also festhalten, dass im lösungsmittelfreien System bei erhöhten Temperaturen die Umlagerung von 2,4- zu 2,6-DHBA (dem thermodynamisch bevorzugten Produkt) stattfindet.

In einer Destillationsapparatur (100 mL-Rundkolben, Magnetrührer, Ölbad, absteigende luftgekühlte Kondensationsbrücke, 50 mL-Schlenkgefäß als Vorlage, Trockeneis/EtOH-oder Eis/NaCl-gekühlt) wurden 20g Dimcarb destilliert und die Ausbeute in der Vorlage bestimmt. Bei 60-80°C wurden innerhalb 20-45 min. 98% Dimcarb zurückerhalten.

Weitere Versuche mit realen Reaktionsgemischen bei niedrigen Temperaturen (80°C, ca. 3h) ergaben, dass die vollständige Entfernung von Dimcarb möglich ist, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wesentlich zu beeinflussen. Hierbei verbleibt immer etwas Dimcarb im Sumpf zurück, da als Produkte die Dimethylammoniumbenzoate vorliegen. So wurde, je nach gewählter Methode der Vorlagenkühlung, 93% (Trockeneis/EtOH) bzw. 84% (Eis/NaCl) des eingesetzten Dimcarbs bei 70-90°C Sumpftemperatur wiedergewonnen. Dabei wurde Dimcarb oft als Feststoff (nach Erwärmen auf Raumtemperatur) isoliert, was einer Zusammensetzung von Dimethylamin: CO₂ von 2:1 entspricht. Dieses Produkt kann durch Redestillation im CO₂-Strom in ein flüssiges Produkt mit einer Zusammensetzung von 1.8:1 wie bei der Herstellung von Dimcarb aus Dimethylamin und CO₂, überführt werden.

Der Energiebedarf für beide Destillationsschritte ist relativ gering: Bei den Aufheißvorgängen werden je 0.05 kWh (20min. auf 90°C) benötigt, für die Destillation wurden 0.09 kWh für den einstündigen Betrieb des Ölbad (Heizplatte + Rührmotor) ermittelt.

Die Produkte liegen hierbei als Dimethylammoniumsalze vor, und es müsste im Anschluss angesäuert werden, um die freien Carbonsäuren sowie äquimolare Anteile an Salzfracht zu erhalten.

2.5.2 Ionische Flüssigkeiten

Die Isolierung aus IL-Ansätzen gestaltet sich im Vergleich zu Dimcarb deutlich komplizierter. Die Reaktionsgemische enthalten neben dem Zielprodukt (als Carboxylat) zudem überschüssige ionische Flüssigkeit im jeweiligen Lösungsmittel (MeOH oder MeOH/Wasser). Durch Ansäuern konnte keine direkte Fällung des Produkts erzielt werden.

In Abbildung 14 ist schematisch dargestellt, wie eine Regenerierung der ionischen Flüssigkeit, bzw. deren Kation, aus KS-Reaktionslösungen vorstattgehen könnte: Zunächst reagieren Teile (ca. bei 60% Ausbeute an 2,4-DHBA) des Hydrogencarbonats, um aus Resorcin die 2,4-DHBA (sowie Wasser und zum Teil OH⁻) zu bilden, die jedoch als Salz vorliegt, wobei das Kation das der ionischen Flüssigkeit ist. Zur Freisetzung der 2,4-DHBA muss dann angesäuert werden (HX, zum Beispiel HCl), wodurch die ionische Flüssigkeit komplett in das Chloridsalz überführt wird. 2,4-DHBA lässt sich nun entfernen, z.B. durch Extraktion (bisher nicht getestet), Destillation (Isomerisierung zu 2,6-DHBA findet statt!) oder Kristallisation (wie für wässriges Systeme bekannt [12]). Das Chloridsalz der IL kann nun mittels Ionenaustausch mit K[HCO₃] regeneriert werden, wie bereits im Abschnitt 2.3 aufgezeigt, oder mit anderen Anionenaustauschverfahren, wobei hier mit einem überstöchiometrischen Chemikalienverbrauch und der Generierung einer hohen Salzfracht gerechnet werden muss.

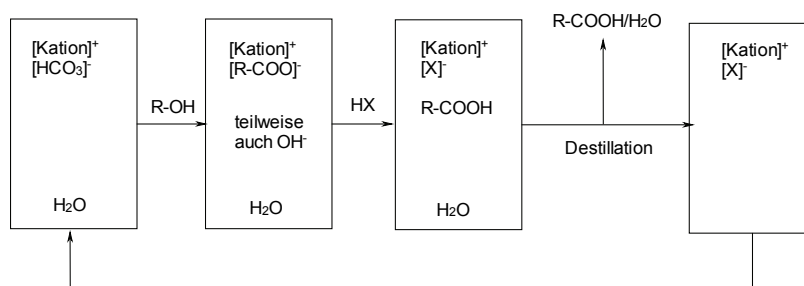


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Regenerierung einer hydrogencarbonat-basierten ionischen Flüssigkeit aus KS-Reaktionen (ROH = Phenol, z.B. Resorcin; für HX kann H₂CO₃ nicht eingesetzt werden).

2.5.3 Beurteilung mittels E-Faktoren

Es lässt sich also bereits aus diesen Betrachtungen feststellen, dass die Regenerierung des Kations aus ökobilanzieller Sicht maßgeblich für ein nachhaltiges Verfahren ist (s. Berichtsabschnitt Ökobilanzielle Untersuchungen), dies jedoch mit hohem Aufwand für die Regenerierung verbunden, wodurch die Vorteile, die durch die hohe Selektivität der KS-Synthese mit ionischen Flüssigkeiten erzielt werden, wieder zu-

nichte gemacht werden. Abbildung 15 fasst die Ergebnisse mit E-Faktoren zusammen.

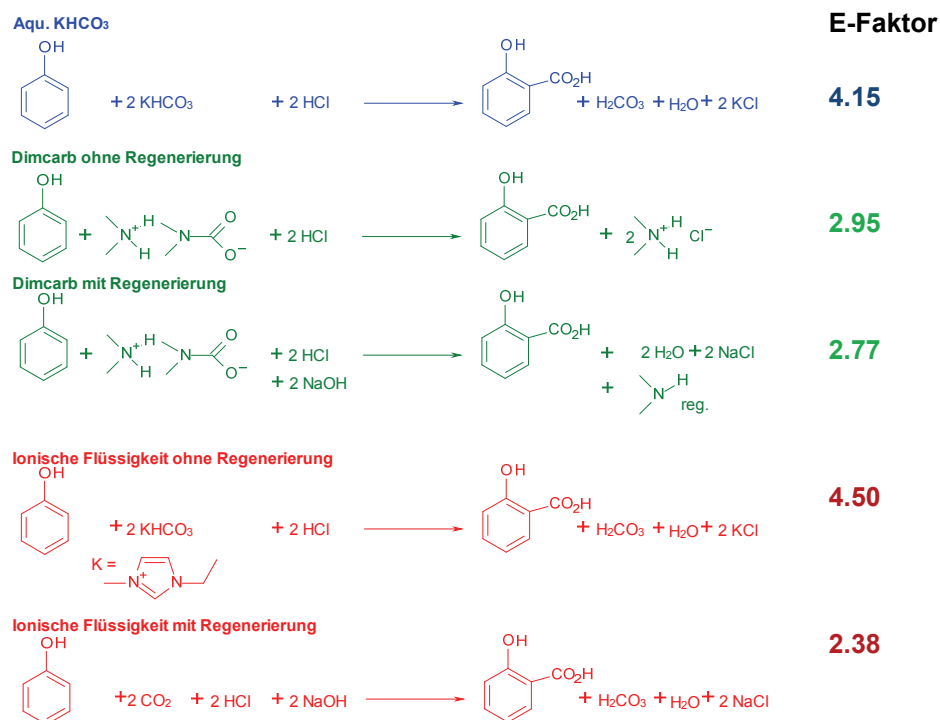


Abbildung 15: E-Faktoren (unter Berücksichtigung des Umsatzes: 40% für Dimcarb, 40% für K[HCO₃], 60% für IL) für die KS-Synthese in den verschiedenen Lösungsmittelsystemen.

Es ist bereits aus der Bewertung des mit dem Umsatz gewichteten E-Faktors ersichtlich, dass die Regenerierung, vor allem für die IL, wo das „schwere“ Kation zurückgewonnen wird, notwendig ist, um eine wesentliche Reduzierung des E-Faktors zu erzielen. Interessant ist weiterhin, dass der E-Faktor des IL-Systems (ohne Regenerierung) ähnlich hoch ist wie der des K[HCO₃]-basierten Systems, was auf die höheren Ausbeuten mit ILs zurückzuführen ist. Die Verwendung von Dimcarb ergibt mit einem E-Faktor von 3.0 (ohne Regenerierung) das optimale System, jedoch wird hier die geringe Selektivität zum 2,4-DHBA-Produkt nicht berücksichtigt.

2.6 Vorversuche zur Überführung der KS-Synthese mit Dimcarb in ein kontinuierliches Verfahren

Wie in Abschnitt 2.4.1.1 gezeigt, zeichnet sich die KS-Synthese mit Dimcarb insbesondere bei kurzen Reaktionszeiten durch hohe Selektivität aus. Sehr kurze Reaktionszeiten können jedoch in Batch-Systemen nicht realisiert werden, denn es werden Druckapparaturen verwendet, die nur nach vollständigem Abkühlen geöffnet werden können. Daher sind hier Reaktionszeiten von < 10min. nicht möglich.

Aus diesem Grund wurden verschiedene organische Lösungsmittel getestet, die zum Lösen von Resorcin verwendet werden könnten, um eine flüssig-flüssig-Beschickung (Resorcin in Lösungsmittel, Dimcarb) des Rohrreaktors zu erlauben.

Um eine möglichst hohe Konzentration des Resorcins zu gewährleisten, müssen polare Lösungsmittel gewählt werden. Allerdings fallen Alkohole (Reaktion mit Dimethylamin zum entsprechenden Trialkylamin), Aceton (Reaktivität in Anwesenheit von Basen) sowie Acetonitril und DMSO (Toxizität, thermische Stabilität, hoher Siedepunkt) aus der Auswahl heraus. Tetrahydrofuran zeigt eine Löslichkeit für Resorcin von 1g/mL, und wurde daher für Versuche ausgewählt. Diese wurden für 10 bzw. 60 min. im MV von 3:1 (5 g Resorcin, 5 mL THF, 17 mL Dimcarb) in der MW-Apparatur durchgeführt.

Tabelle 10: Variation der Konzentration und Zusammensetzung des org. Co-Lösungsmittels in der KS-Synthese mit Resorcin und Dimcarb (T = 80 °C, t = 10 min., MW-Autoklav).

T (°C)	t (min)	2,4- DHBA (%)	2,6- DHBA (%)
80	10	0.3	—
	60	2	—
100	10	2	—
	60	9	—
120	10	7	—
	60	11	0.5
140	10	10	0.5
	60	7	3
160	10	9	2
	60	5	8

Wie in Tabelle 10 gezeigt, ist es zwar möglich, mit zwei flüssigen Feedströmen zu arbeiten, allerdings reduziert sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Systemen, in denen kein organisches Lösungsmittel verwendet wurde, merklich, so dass hier die Verkürzung der Reaktionszeit auf < 10min. irrelevant wird.

3 Experimententeil

3.1 Generelle Versuchsvorschrift

Alle MW-Reaktionen wurden entweder im System SYNTHOS 3000 (Fa. Anton Paar) mit einem Rotorsystem XY 80 (Abbildung 16) oder in einer ETHOS MR-MW-Apparatur (FA. MLS), mit programmierter Maximalleistung von 1200 W durchgeführt. Hier wurden jeweils (es sei denn, es ist anders angegeben) mit einem Reaktionsvolumen von konstant 20 mL gearbeitet.

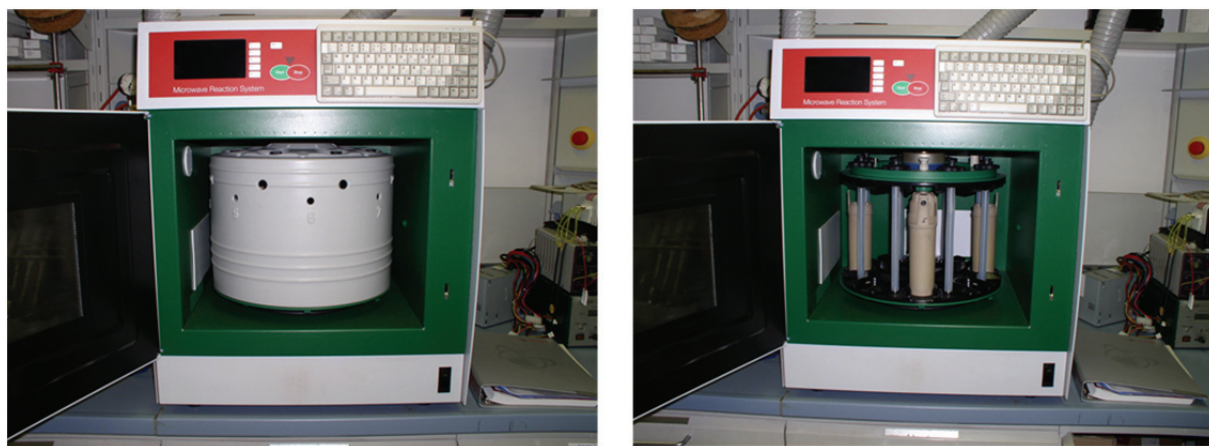


Abbildung 16: System SYNTHOS 3000 (Fa. Anton Paar) mit einem Rotorsystem XY 80.

Der Rotor kann mit 8 x 80 mL Quarz- Reaktoren mit Ummantelung bestückt werden. Deren Maximalbefüllung ist je 40 mL (es wurde mit einem Maximalvolumen von 20 mL gearbeitet). Die Regelung erfolgt über einen internen Temperatur- und Drucksensor (maximal 300 °C und 80 bar). Das MW-Programm war in der Regel wie folgt: Aufheizzeit (Rampe): 5 min., Haltezeit: 25 bzw. 55 min. (oder wie angegeben). Das Aufheizen der Ansätze erfolgte über Temperatur-Rampen, deren Länge von der Gesamtreaktionszeit bestimmt wurden (30 und 60 min. = 5 min., 10 min. = 2 min., 2 min. = 1 min.), Rest = Halte-Zeit.

Für Reaktionen mit $K[HCO_3]$ wurde aufgrund der Unbeständigkeit von Quarzglas gegenüber $K[HCO_3]$ ein PTFE-beschichteter Reaktor (HPR 1000/10) der Firma MLS verwendet, und in einer ETHOS MR Mikrowellenapparatur durchgeführt. Druckfreie Vergleichsversuche unter Rückfluss wurden in einem MW-Gerät START (Fa. MLS) oder in einem Ölbad durchgeführt.

Einige Reaktionen mit Dimcarb wurden in der konvektiv beheizten Multiautoklavenstation SPR16 der Fa. Amtec durchgeführt, der mit 16 parallel gerührten Mini-Autoklaven ausgestattet ist, die im Batchbetrieb in einem Druckbereich bis max. 150 bar und einem Temperaturbereich zwischen 20 und 220°C betrieben werden können (Abbildung 17).



Abbildung 17: Multiautoklavenstation SPR16 der Fa. Amtec.

Für die Reaktionen wurde die benötigte Menge des CO₂-Präkursors (d.h. Dimcarb, wässrige K[HCO₃] oder ionische Flüssigkeit) mit dem Phenol (Resorcin oder Phloroglucin) in einen Quartz-Autoklaven (für die Mikrowellenversuche) bzw. in einen Rundkolben (für die Versuche am Rückfluss) gegeben. Die Reaktionen wurden bei den angegebenen Temperaturen für die angegebenen Zeiten mit einem Magnetrührer gerührt.

3.2 Analytik

3.2.1 HPLC bei 220 nm

Die Reaktionskontrollen der durchgeführten Versuche erfolgten mittels HPLC, mit einem Gerätesystem der Firma Jasco mit UV/VIS-Detektor (200/208 nm) und einer Säule C18 Eurospher-100 (250 x 4 mm) der Fa. KNAUER. Die Proben (1 µL Injektionsvolumen) in einer ungefähren Konzentration von 5 g/L wurden in einem Eluentengemisch (Acetonitril:Pufferlösung=10:90; Puffer: 0.25 M K[H₂PO₄] in 0.5% H₃PO₄) mit einem isokratischen Fluss bei einer Fluss-Rate von 1,0 mL/min bei einem Säulendruck von 22-24 MPa vermessen.

Die Kalibrationsreihen wurden mit kommerziellen Standardsubstanzen erstellt. Sie sind für Phloroglucin, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, Resorcin, 2,4-DHBA sowie 2,6-DHBA linear im Bereich zwischen 0.5 – 5.0 g/L, dabei jeweils $R^2 > 0.998$.

HPLC-Messungen wurden zweifach durchgeführt und die Ergebnisse ergaben einen Fehler von 5%.

3.2.2 Probenvorbereitung

100 mg (Resorcin-Versuche) bzw. 50 mg (Phloroglucin-Versuche) der Proben wurden auf 1 mL mit Acetonitril : Wasser (10:90) verdünnt, mit 3 Tropfen halbkonz. Phosphorsäure versetzt, und im Ultraschallbad (1 min., Gasbildung) behandelt.

3.2.3 Retentionszeiten

9 min.	Resorcin
16 min.	2,4-Dihydroxycarbonsäure
22 min.	2,6-Dihydroxycarbonsäure
3.7 -4.2 min.	Phloroglucin
5.7– 6.4 min.	2,4,6-Trihydroxybenzoesäure

3.3 Verschiedene Löslichkeitsdaten bei 20°C

K[HCO ₃] in Wasser:	261 g/L; 2.6 mol/L
K[HCO ₃] in MeOH:Wasser (2:3):	90 g/L
K[HCO ₃] in [C ₂ mim][HCO ₃] (50 wt.%) in MeOH:Wasser (2:3):	90 g/L
Phloroglucin in Wasser:	10 g/L
2,4,6-Trihydroxybenzoesäure (als Monohydrat) in Wasser:	3.1 g/L
Phloroglucin in [C ₄ C ₁ pyr][MeCO ₃] : MeOH (50 wt.):	> 300 g/L
Phloroglucin in MeOH: 0.3/L, bei 80°C:	ca. 300 g/L

3.5 Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden verwendet:

Von Sigma-Aldrich: Dimcarb: Dichte: 1.05 g/mL; $[\text{NH}_4][\text{HCO}_3]$, 99%; Resorcin, 99 %; 2,6-Dihydroxybenzoesäure, 98%; sowie die in Tabelle 11 spezifizierten ionischen Flüssigkeiten; von Fluka: 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 98%; von Laborchemie Apolda (DDR): $\text{Na}[\text{HCO}_3]$ und $\text{K}[\text{HCO}_3]$, 99 %.

Tabelle 11: Verwendete ionische Flüssigkeiten

Lot. Nr.	Prod.-Nr.	Ionische Flüssigkeit	M [g/mol]	LM-zusammensetzung (MeOH/H ₂ O)	Konc. CO ₂ -Präcursor [mol/L]	Dichte [g/mL]
1318088 / 51307059	671509	N-Ethyl-N-methylpiperidinium methylcarbonat [C ₂ C ₁ PIP][CH ₃ CO ₃]	203.28	2:3	2.52	1.0253
1318087 / 32408299	671614	N-Ethyl-N-methylmorpholinium methylcarbonat [C ₂ C ₁ MORPH][CH ₃ CO ₃]	205.25	3:2	2.55	1.0473
1346763 / 11508098	670052	1,3-Dimethylimidazolium hydrogencarbonat [C ₁ C ₁ IM][HCO ₃]	158.16	2:3	3.49	1.1050
1318110 / 41107275	672386	N-Butyl-N-methylpyrrolidinium methylcarbonat [C ₄ C ₁ PYR][CH ₃ CO ₃]	217.31	3:7	2.22	0.9662
1316151 / 31307119	671177	Tributylmethylammonium methylcarbonat [C ₄₄₄ 1N][CH ₃ CO ₃]	275.43	2:3	1.81	0.9980
1393752 / 42408187	671053	Triethylmethylammonium methylcarbonat [C ₂₂₂ 1N][CH ₃ CO ₃]	191.27	2:3	2.38	0.9100
1316116 / 31307121	671282	Tributylmethylphosphonium methylcarbonat [C ₄₄₄ 1P][CH ₃ CO ₃]	292.39	2:3	1.72	1.0063
1353225 / 24907254	670626	1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogencarbonat [C ₂ MIM][CH ₃ CO ₃]	172.18	2:3	2.91	1.0024

Teil B:

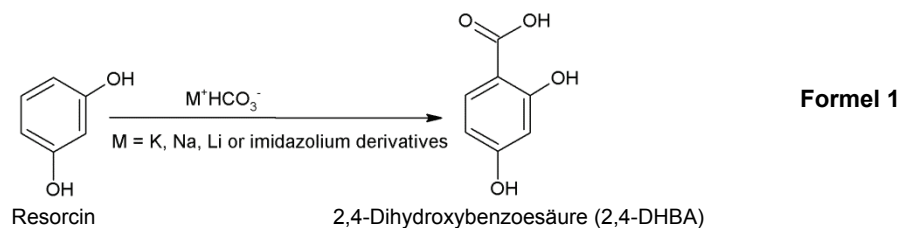
Kontinuierliche Betriebsweise

4 Prozesstransfer vom Batch zur kontinuierlichen Betriebsweise

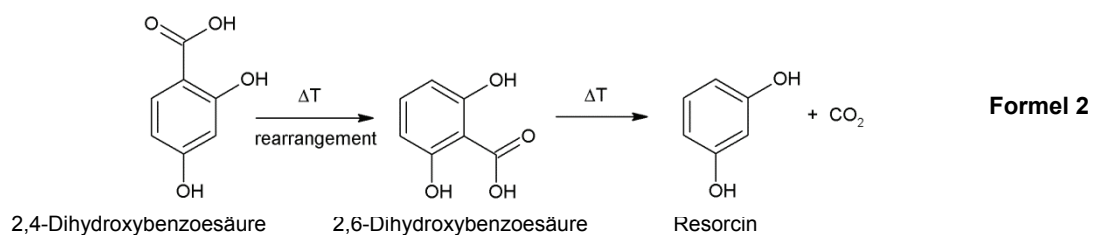
4.1 Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcin und wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung

4.1.1 Reaktionsmechanismus

Bei der Kolbe-Schmitt Synthese handelt es sich um die Carboxylierungsreaktion für Phenolkerne, bei denen die Carboxygruppe auf dem Wege der elektrophilen Substitution eingeführt wird. Im Unterschied zur klassischen Kolbe-Schmitt Synthese, die ausgehend von Phenolaten in pulverförmigen Reagenzienmischungen mit starken Basen unter Hochdruck und hohen Temperaturen mit gasförmigen CO₂ durchgeführt wird, gelingt die Carboxylierung der reaktiveren Di- und Triphenole wie Resorcin und Phloroglucin auch in wässriger Lösung der Hydrogencarbonate oder Carbonate von Alkalimetallen (siehe Gleichung 1). Bei den Experimenten zum Prozesstransfer von der diskontinuierlichen zur kontinuierlichen Betriebsweise wurden Resorcin und Kaliumhydrogencarbonat verwendet.



Begünstigt durch längere Verweilzeiten bei höheren Temperaturen, kommt es durch Umlagerung zur Bildung des Nebenproduktes 2,6-Dihydroxybenzoesäure und unter Abspaltung von Kohlendioxid zur Zersetzung zum Ausgangsstoff Resorcin (siehe Gleichung 2).



Ziel muss es daher sein, sowohl eine hohe Ausbeute am gewünschten Produkt 2,4-Dihydroxybenzoesäure (2,4-DHBA) zu erreichen, als auch Prozessparameter zu finden, bei denen die Nebenproduktbildung und Zersetzung so gering wie möglich gehalten wird.

4.1.2 Chemisches Protokoll

Falls im Folgenden nicht ausdrücklich andere Angaben gemacht werden, betragen die Konzentrationen von KHCO_3 in Wasser mit 2.5 mol/L und von Resorcin mit 0.83 mol/L. Beide Reaktanten wurden zunächst separat in Wasser gelöst. Leichte Unterschiede zu diesen Konzentrationsangaben ergeben sich aus genaueren Volumenmessungen nach dem Auflösen.

Für die ersten Versuche mit einem 1/8"-Kapillarreaktor wurden zur Herstellung der ersten Lösung 147 g Resorcin in 150 g entionisiertem Wasser aufgelöst, das zuvor mit Stickstoff 30 min lang entgast worden war. Im Ergebnis wurden 275 ml Lösung mit 1,335 mol Resorcin erhalten. Für die zweite Lösung wurden 404,5 g Kaliumhydrogencarbonat in 1223 g deionisiertem und entgastem Wasser gelöst, wodurch 1388 ml Lösung mit 4,04 Mol KHCO_3 erhalten wurden. Nach dem getrennten Auflösen der beiden Komponenten in Wasser wurden beide Lösungen bei Raumtemperatur gemischt, um eine chemische Reaktion weitestgehend zu verhindern.

Die Zusammensetzung der Lösung und die jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner waren

- 404,5 g (4,04 mol) KHCO_3 (Endkonzentration im Reaktionsgemisch von 2,43 mol/l)
- 147,0 g (1,335 mol) Resorcin (Endkonzentration von 0,80 mol/l)
- 1373,0 g Wasser insgesamt
- 1662,5 ml Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches

Das Molverhältnis von HCO_3^- zu Resorcin beträgt 3,0.

Beim Übergang von 1/8"-Kapillaren zu 1/16"-Kapillaren wurden die ursprünglichen Mengen entsprechend geringer (40% der oben aufgeführten Beträge) angesetzt, bei größeren Kapillaren und dem elektrisch beheizten Mikroreaktor entsprechend größere Mengen.

4.1.3 Analytik

HPLC (Shimadzu VP-Serie mit UV-Vis-Detektor) wurde als Analysemethode verwendet, um die Bestandteile der Reaktionsmischung qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Ein saurer Eluent wurde ausgewählt, um sicherzustellen, dass die sauren Zentren auf den Molekülen nicht deprotoniert werden. Für die erste Lösung wurden 500 ml Acetonitril mit 500 ml VE-Wasser gemischt. Der Puffer-Lösung mit einer Konzentration von 0,5 mol/l wurde durch Lösen 68,09 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1000 ml VE-Wasser erhalten. In unserem Fall war es möglich, beide Lösungen zu vermischen. Dabei betragen das Mischungsverhältnisse (bezogen auf das Volumen) in der Reihenfolge saure Lösung zu Acetonitril zu Wasser 2:1:1. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 16 ml Phosphorsäure eingestellt. Der Eluent wurde bei Raumtem-

peratur und bei einem isokratischen Fluss von 0,6 ml/h durch eine 250 mm * 4,0 mm Nucesil 120 C18, 5 µm Säule gepumpt (MZ-Analysentechnik, Mainz / Deutschland). Die Reaktionskomponenten wurden durch UV-Detektion bei 220 nm und 260 nm nachgewiesen. Alle hier berichteten Ergebnisse sind Daten, bei denen aufgrund der besseren Erkennung von Resorcin der 220 nm-Detektor verwendet wurde.

Proben wurden drucklos nach dem Passieren des Rückdruckreglers genommen. Zur Berechnung der Konzentrationen wurden sowohl die Reaktanten als auch die Produkte (2,4-DHBA und 2,6-DHBA) mit mehreren Stammlösungen bekannter Konzentration mittels HPLC kalibriert.

Da nur das Ausgangsmaterial Resorcin und die Produkte gemessen wurden und nicht die Hydrogencarbonate, konnte die gleiche HPLC-Methode auch bei den reaktiven ionischen Flüssigkeiten angewendet werden.

4.1.4 Produktisolierung und Reinigung

Im Falle der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese, kann das Produkt wie folgt isoliert und gereinigt werden: Am Ausgang des Reaktors wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 40 ml VE-Wasser und 15 ml Salzsäure von mindestens 32% eingeführt (pH: 1,0). Das ausgefallene Produkt wird dann abfiltriert (Porengröße <5 µm), mit eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Der Filtrerrückstand wird dann wieder in Wasser gelöst, umkristallisiert und gefiltert. Auf diese Weise kann das Produkt 2,4-Dihydroxybenzoesäure von den Edukten und dem Nebenprodukt 2,6-Dihydroxybenzoesäure getrennt werden. Der Verlust des Produkts durch die Isolierung und Reinigung liegt im Bereich von 15% der ursprünglich synthetisierten Menge.

4.2 Batchprozess unter Rückfluss bei atmosphärischen Bedingungen

Um Bezugswerte für den kontinuierlichen Prozess zu haben, wurden eigene Laborversuche im Glaskolben durchgeführt. Dabei wurde das vorgelegte Reaktionsgemisch unter stetigem Rühren und unter Rückfluss bei Atmosphärendruck auf die Siedetemperatur von ca. 100 °C aufgeheizt und über 4 Stunden bei diesen Bedingungen gehalten. In dieser Zeit wurden zehnmal Proben genommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 aufgetragen, wobei die Zeitachse die benötigten knapp 30 min Aufheizzeit beinhaltet, da es auch da schon zur Reaktion kommt. Analog zu den Angaben im Organikum [35] wird eine maximale Ausbeute von 50 % nach etwa 2 h bei 100 °C erzielt. Auch bei dieser noch vergleichsweise niedrigen Temperatur nimmt danach die Ausbeute wieder leicht ab, da zunehmend das Nebenprodukt 2,6-DHBA gebildet wird (siehe 4.1.1)

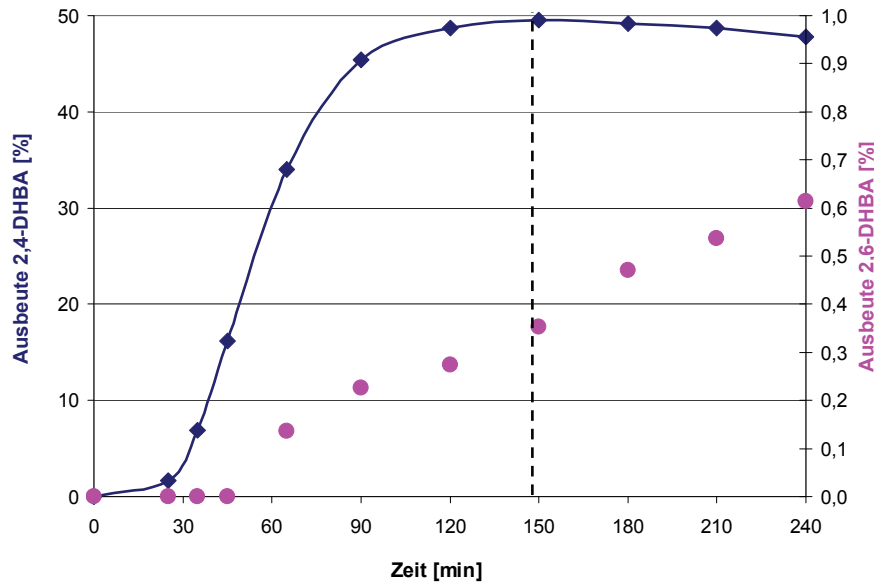


Abbildung 18: Ausbeuten im Batchversuch mit wässriger KHCO_3 -Lösung unter atmosphärischen Bedingungen

4.3 Kontinuierlicher Prozess bei Erhöhung von Temperatur und Druck

4.3.1 Versuchsaufbau

Der für den Transfer des Prozesses zur kontinuierlichen Betriebsweise genutzte Versuchsaufbau ist in Abbildung 19 dargestellt.

Die Reaktionsmischung wurde in den Reaktor mit Hilfe einer Spritzenpumpe gepumpt (Teledyne ISCO Inc., Lincoln, NE / USA 1000D), die bei Drücken bis zu 40 bar betrieben werden kann. Diese Pumpe umfasst ein Gefäß mit 1 L Volumen, das im Saug-Modus aus einem externen Behälter über einen Drei-Wege-Hahn befüllt wird. Drei Reaktortypen mit unterschiedlicher Beheizung wurden bei den Experimenten eingesetzt: Ölbad Heizung, elektrische Vorwärmung vor der Reaktionszone und alleinige elektrische Heizung. Im Fall der Temperierung des 1/8"-Kapillarreaktors im Ölbad (HUBER Compatible Control CC505) ist nachteilig, dass ein nicht vernachlässigbarer Teil der Flüssigkeit in dem Reaktor kühler als die gewünschte Reaktionstemperatur ist, da in diesem Teil des Reaktors das Reaktionsgemisch erst aufgeheizt werden muss. Die Aufheizstrecken sind für unterschiedliche Ölbadtemperaturen und Durchflüsse unterschiedlich lang. Dieses Problem kann vermieden werden durch den Einsatz eines Vorwärmers vor dem Kapillarreaktor. Als Vorwärmer wurde ein mikrostrukturierte Apparatur mit 5 ml Gesamt-Innenvolumens eingesetzt (Typ THTMD, 500 W, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH), der durch eine elektrische Heizpatrone beheizt wird. Der 1/8"-Kapillarreaktor mit 9 ml Reaktionsvolumen besteht aus

einem zur Spirale gebogenem Edelstahlrohr mit 1/8" (= 3,2 mm) Außendurchmesser und 1,8 mm Innendurchmesser. Dank eines mikrostrukturierten Kreuzstrom-Wärmetauschers (Typ CRMH, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) konnte die Reaktion sehr schnell thermisch gequentscht werden. Der konstante Druck im System wurde durch einen Membran-Rückdruckregler (Typ KPB, Swagelok) eingestellt. In einer dritten Versuchsreihe wurde der elektrisch beheizte, mikrostrukturierte Apparat als alleiniger Reaktor eingesetzt. Dies war ein erster Schritt zur Entwicklung eines echten mikrostrukturierten Reaktors, der energieeffizient arbeitet, ohne Ölbadheizung auskommt und für das Scale-up mittels Numbering-up geeignet ist.

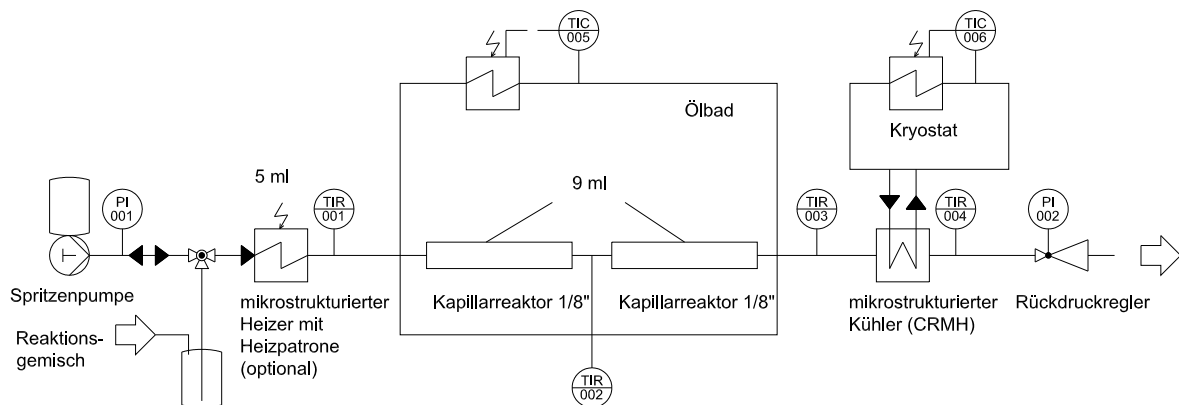


Abbildung 19: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese in wässriger Lösung, Variante mit 1/8"-Kapillarreaktor und/oder mikrostrukturiertem elektrischen Heizer

4.3.2 Ergebnisse mit dem 1/8"-Kapillarreaktor und Ölbadheizung

Wie aus Abbildung 20 ersichtlich ist, konnten im kontinuierlichen Betrieb vergleichbare Ausbeuten bei wesentlich kürzerer Reaktionszeit erzielt werden. So wurde beispielsweise dank der auf 180 °C erhöhten Temperatur bei einem Druck von 40 bar in weniger als einer Minute dieselbe Ausbeute von 40 % erreicht wie beim Batchversuch erst nach über einer Stunde.

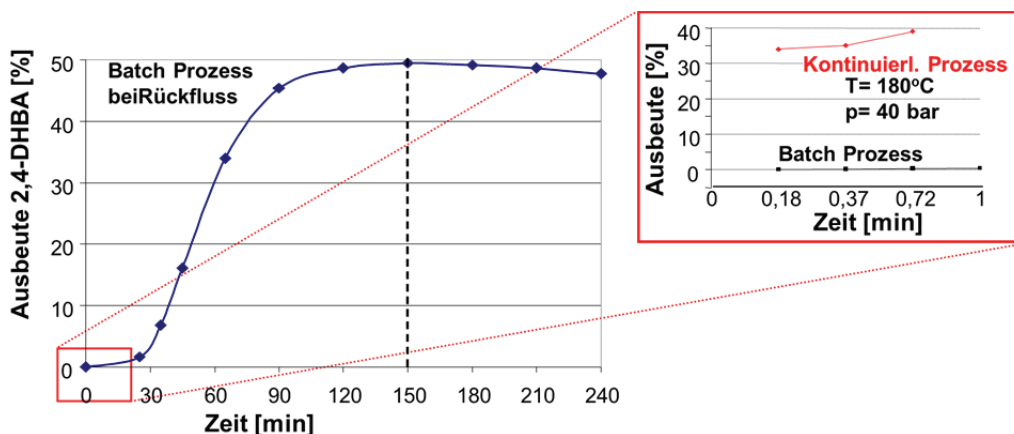
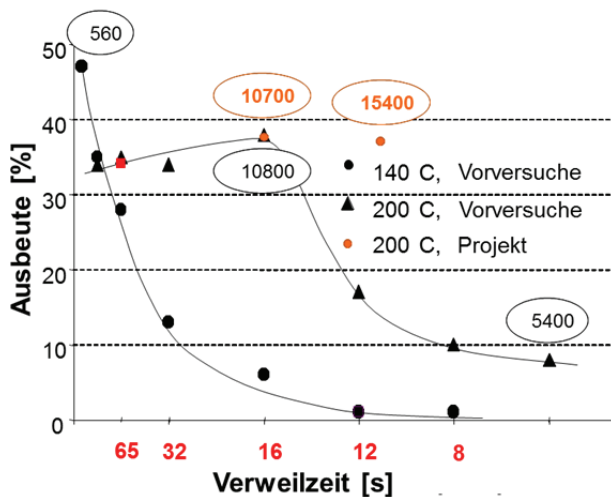


Abbildung 20: Vergleich der Produktausbeute bei chargenweiser gegenüber kontinuierlichem Betrieb



Die Versuche mit dem 1/8"-Kapillarreaktor und Ölbadheizung dienten vor allem zur Evaluierung der Ergebnisse aus Vorversuchen am IMM [3,4,5]. Es zeigt sich, dass beispielsweise bei den erneuten Versuchen bei 200 °C vergleichbare oder bei 12 s Verweilzeit sogar bessere Ergebnisse erzielt wurden (Abbildung 21).

Abbildung 21: Vergleich der Ergebnisse im Projekt und in Vorversuchen

In Abbildung 22 sind alle Ergebnisse für die Ausbeute an 2,4-DHBA in Abhängigkeit von der Ölbadtemperatur für Verweilzeiten zwischen 11 s und 386 s dargestellt. Als Trends sind erkennbar, dass zum einen die optimale Ölbadtemperatur mit sinkender Verweilzeit steigt, bei insgesamt von 43 % (140 °C, 386 s) auf 35 % (200 °C, 11 s) abnehmender maximal erzielbarer Ausbeute. Zum anderen steigt das Maximum der Raum-Zeit-Ausbeute mit sinkender Verweilzeit stark an und verschiebt sich zu höheren Temperaturen. (Die Berechnung der RZA-Ausbeute bezieht sich dabei auf das Reaktionsvolumen = beheiztes Reaktorinnenvolumen). So beträgt mit die RZA mit fast 15100 kg/(m³ h) bei 200 °C und 11 s nahezu das 30-fache wie mit 520 kg/(m³ h) bei 140 °C und 386 s.

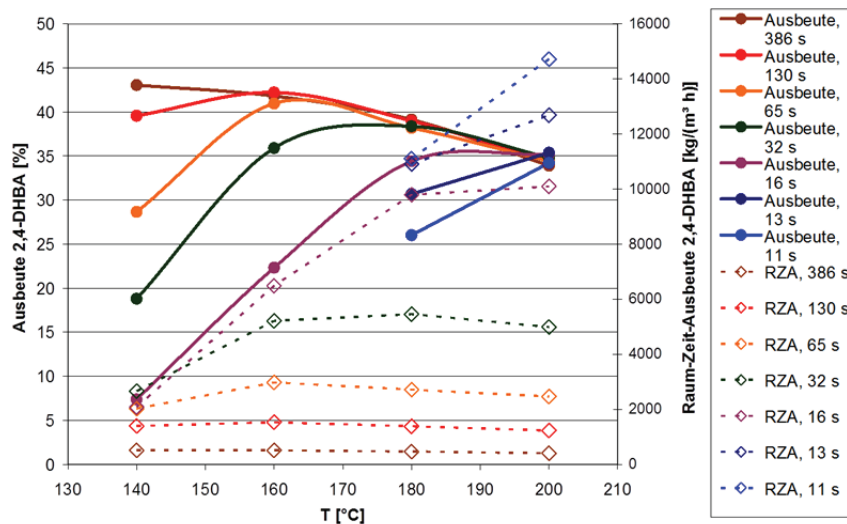


Abbildung 22: Einfluss der Temperatur auf Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute

Die Schlussfolgerung daraus ist, dass durch Anwendung des Neuen Prozessfensters „High-p,T“ bei dieser Reaktion eine erhebliche Prozessintensivierung zu erreichen ist.

Der Einfluss der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen auf die Ausbeuten an dem gewünschten Produkt 2,4-DHBA und dem Nebenprodukt 2,6-DHBA ist in Abbildung 23 dargestellt. Im untersuchten Verweilzeitbereich tritt für alle Temperaturen ein Ausbeutemaximum für das Hauptprodukt auf, wobei es bei 160 °C schon bei der längsten Verweilzeit liegt. Wie zu erwarten, liegen die höchsten Nebenproduktausbeuten bei der längsten Verweilzeit von 385 s, wobei diese mit der Temperatur von 2 % bei 160 °C bis auf beträchtliche 15 % bei 200 °C steigt. Hingegen liegen die Nebenproduktausbeuten für alle Temperaturen unter 1 %, wenn die Verweilzeit kürzer als 20 s ist

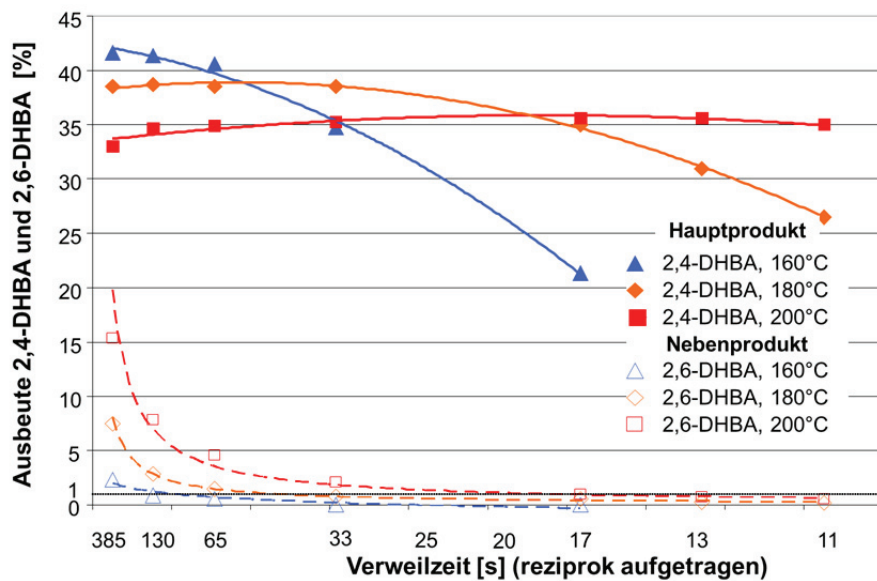


Abbildung 23: Einfluss von Verweilzeit und Temperatur auf die Ausbeuten an Produkt und Nebenprodukt

4.3.3 Mikrostrukturierter Vorheizler und 1/8“-Kapillarreaktor im Ölbad

Die Auswirkungen beim Einsatz eines mit einer elektrischen Heizpatrone versehenen mikrostrukturierten Vorheizlers (IMM-Typ THTMD, 500 W) gemäß Abbildung 24 hängen von Temperatur und Verweilzeit ab:

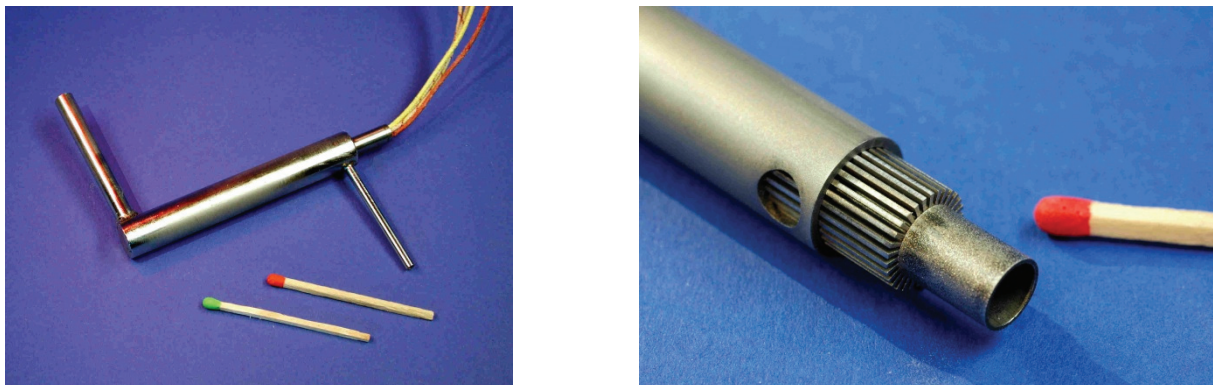


Abbildung 24: Elektrisch beheizter mikrostrukturierter Heizer.
Links zusammgebaut mit Heizpatrone, rechts Detailaufnahme der Mikrokanäle

In Abbildung 25 ist zu erkennen, dass im Allgemeinen etwas höhere Ausbeuten erzielt werden, während bei 180 °C und bei längeren Verweilzeiten offensichtlich eher die Nebenproduktbildung und Zersetzung begünstigt wird. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei 140 °C zu beobachten, wo der Vorheizer einen negativen Einfluss hat.

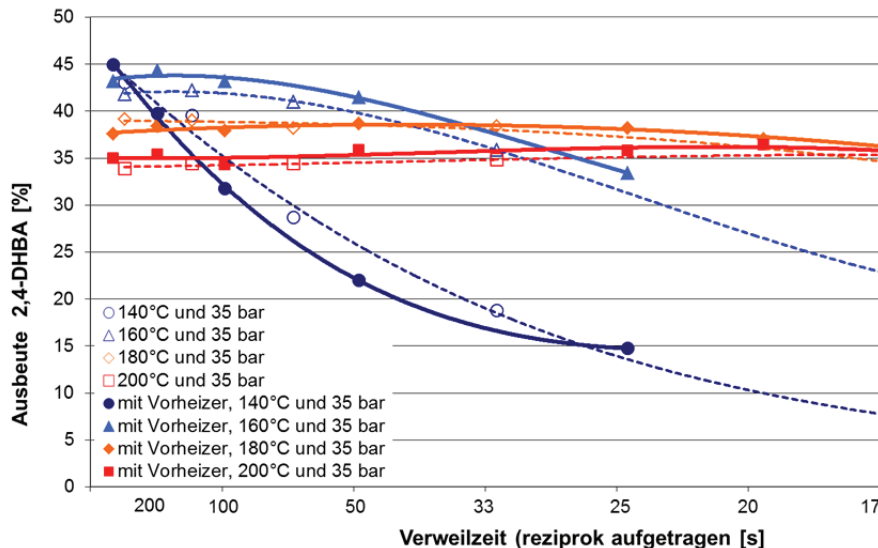


Abbildung 25: Einfluss des zusätzlichen Einsatzes eines elektrischen Vorheizers auf die Ausbeute

4.3.4 Elektrisch beheizter Mikroreaktor in Katalogausführung

Dieses elektrisch beheizte mikrostrukturierte Gerät (Abbildung 24) ist ein IMM-Katalog Produkt und wurde ursprünglich für die Erhitzung von Gasen entwickelt, was bedeutet, dass für die Verwendung bei Reaktionen in der flüssigen Phase optimiert werden muss. Der Einsatz dieses elektrisch beheizten, mikrostrukturierten Heizers als alleinigem Reaktor ist als „proof-of-principle“ auf dem Weg zu einem energieeffizienten, skalierbaren und mikrostrukturierten Reaktorkonzept zu verstehen.

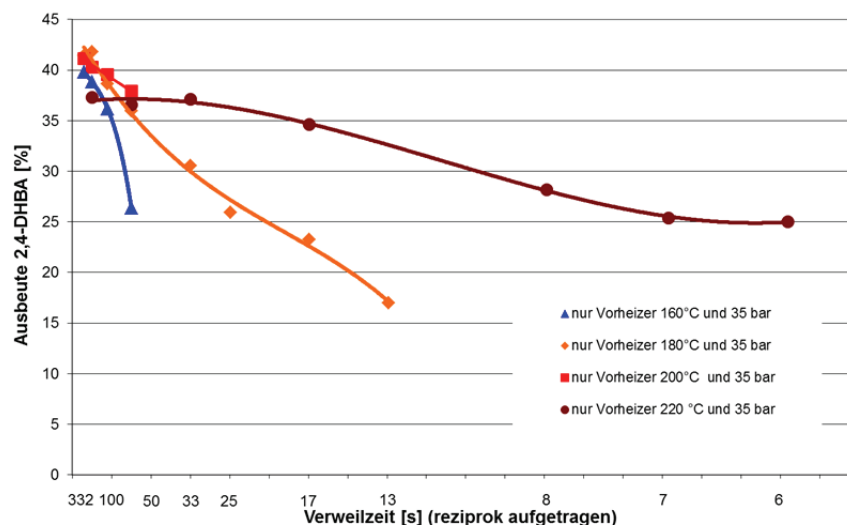


Abbildung 26: Produktausbeute mit elektrisch beheiztem Mikroreaktor (THTMD) in Katalogausführung

Die in Abbildung 26 angegebene Temperatur wurde am Reaktorausgang gemessen, die Eintrittstemperatur entsprach der Umgebungstemperatur, d.h. im Reaktor bildete sich ein Temperaturprofil aus. Bei den höheren Temperaturen wurde offenbar eine so schnelle Aufheizung erzielt, dass insbesondere bei längerer Verweilzeit noch respektable Ausbeuten erreicht werden konnten. Jedoch fällt im Vergleich mit Abbildung 25 auf, dass die Ausbeutekurven mit Verringerung der Verweilzeit wesentlich stärker fallen als im 1/8“-Kapillarreaktor.

Um diese Nachteile zu überwinden, wurde die Konstruktion und der Bau eines für Flüssigphasenreaktionen besser geeigneten und bezüglich kurzer Verweilzeiten adaptierten mikrostrukturierten Reaktors mit direkter elektrischer Heizung angestrebt.

5 Prozessoptimierung

5.1 Einfluss der Kanaldimension

Kleinere Durchmesser als die bisher verwendeten 1/8“-Kapillare weisen ein höheres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf und sollten daher eine schnellere Erwärmung des Reaktionsgemisches von Raum- zu Ölbadtemperatur führen. Bei gleicher Ölbadtemperatur sollte daher das Reaktionsgemisch relativ längere Zeit bei der angestrebten Reaktionstemperatur verweilen als beim 1/8“-Kapillarreaktor; damit sollte ein ähnlicher Effekt wie durch den Einsatz des Vorheizers erzielt werden.

5.1.1 Versuchsaufbau

Die weiteren Versuche wurden daher mit einem 1/16“ (= 1,6 mm) Kapillarreaktor durchgeführt, wobei die zur Spirale gewundene Edelstahlkapillare einen Innendurchmesser von 0,9 mm aufwies und bei (bis auf später angemerkte Ausnahmen) mit 1 m Länge ein Innenvolumen von 0,6 ml hatte.

Anstelle der pulsationsfreie Spritzenpumpe, wurde im weiteren Verlauf des Projektes eine HPLC-Pumpe (K-501; Knauer) verwendet. Dazu wurde die Reaktionsmischung im Vorratsbehälter mit Stickstoff unter Druck gesetzt, um Blasenbildung durch Ausgasen auf der Einlassseite zu vermeiden. Vergleichende Versuche mit pulsierender und pulsationsfreier Pumpe lieferten sehr ähnliche Ergebnisse, d.h. in unserem Fall ist die Reaktion offenbar kaum pulsationsempfindlich.

Ein weiterer Vorteil der Veränderung des Versuchsaufbaus (siehe Abbildung 27) ist auch, dass nur noch kleinere Mengen an Reaktanten benötigt werden, was insbesondere im Hinblick auf die späteren Versuche mit den relativ teuren reaktiven ionischen Flüssigkeiten von Vorteil ist. Außerdem können im Unterschied zu früheren Experimenten auch noch kürzere Verweilzeiten in die Experimente einbezogen werden.

Weiterhin konnten Thermostate mit kleinerem Badvolumen eingesetzt werden.

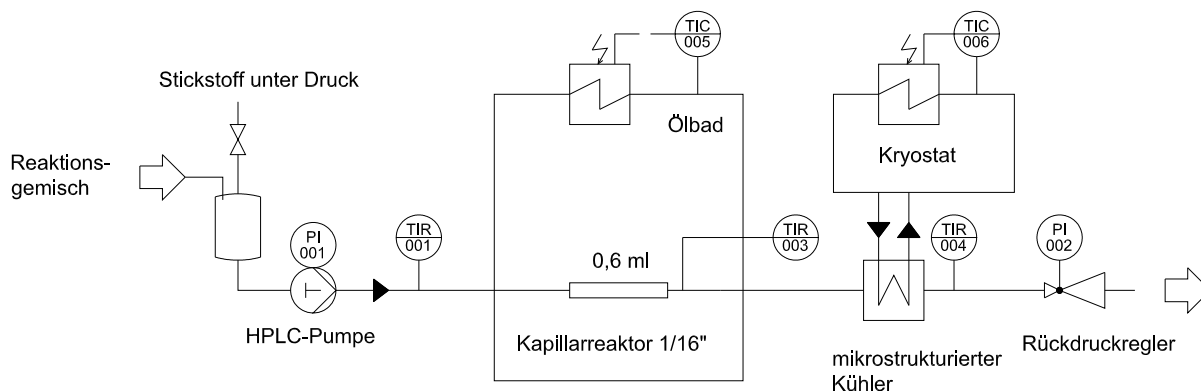


Abbildung 27: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese in wässriger Lösung, Variante mit 1/16"-Kapillarreaktor

5.1.2 Einfluss der Kanaldimension auf die Ausbeute an 2,4-DHBA

Während aus Abbildung 28 für Verweilzeiten länger als 25 s keine klaren Vorteile für den 1/16"-Kapillarreaktor zu erkennen sind, treten diese desto deutlicher zu Tage, je kürzer die Verweilzeit und je niedriger die Ölbadtemperatur ist. So beträgt für 11 s VWZ die Ausbeute bei 180 °C im 1/16"-Reaktor noch 38 %, während sie im 1/8"-Reaktor (ohne Vorheizer) schon auf 26,5 % gefallen ist. Dies kann mit einer schnelleren Erwärmung im 1/16"-Kapillarreaktor erklärt werden, die bei niedrigen Verweilzeiten stärker ausgeprägt ist. Ebenso fällt auf, dass bei 180 °C (und noch stärker bei 200 °C, siehe Abbildung 30) die erzielte Ausbeute nur noch wenig von der VWZ abhängig ist, d.h. Bildung von 2,4-DHBA auf der einen Seite und Nebenproduktbildung sowie Zersetzung auf der anderen halten sich in etwa die Waage. Hingegen nimmt die RZA mit sinkender VWZ naturgemäß stetig zu, was aus reaktionstechnischer Sicht zur Bevorzugung kürzerer VWZ führt.

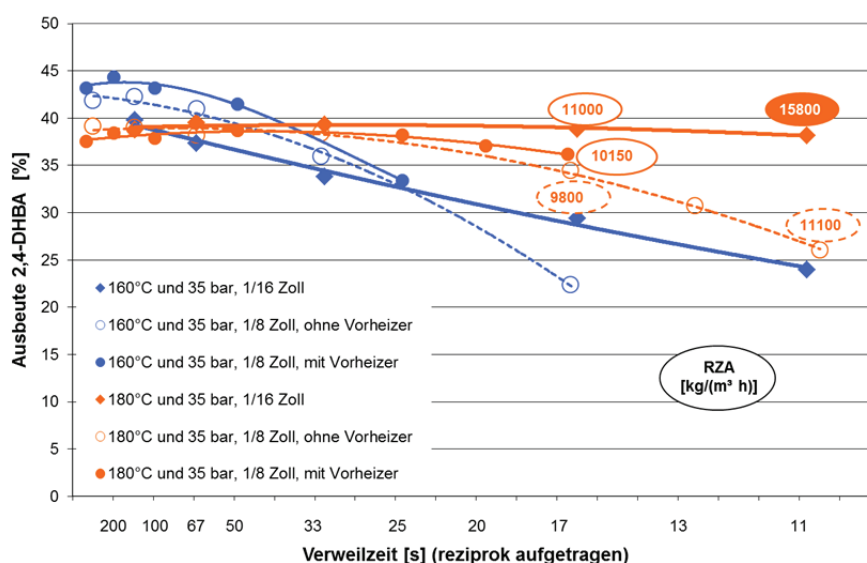


Abbildung 28: Vergleich der Reaktoren mit 1/8" und 1/16" Kapillaraußendurchmesser hinsichtlich Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an 2,4-DHBA

5.1.3 Einfluss der Kanaldimension auf die Nebenproduktbildung

Wie aus Abbildung 29 zu entnehmen ist, ist der Einfluss der Kanaldimension auf die Nebenproduktbildung abhängig von der Verweilzeit und umso stärker ausgeprägt, je höher die Ölbadtemperatur ist. Bei Verweilzeiten oberhalb einer Minute ist der Gehalt an Nebenprodukt beim 1/8"-Kapillarreaktor signifikant erhöht, darunter kehrt sich das Verhältnis um, d.h. insbesondere bei 200 °C ist der 1/16"-Kapillarreaktor hier leicht ungünstiger. Hier wirkt sich die schnellere Aufheizung durch die größere spezifische Oberfläche eher negativ aus, der Vorteil bei der Bildung des Produktes (siehe Abbildung 28) ist jedoch weit ausgeprägter.

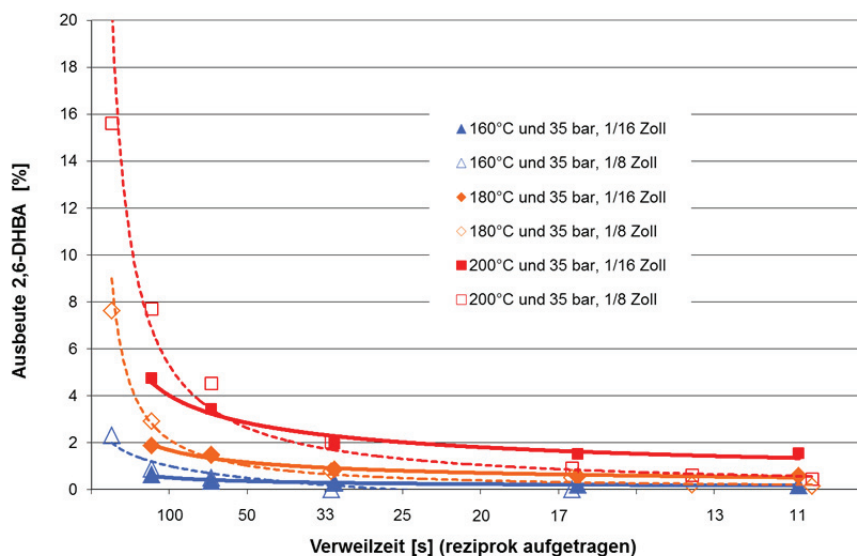


Abbildung 29: Vergleich der Reaktoren mit 1/8" und 1/16" Kapillaraußendurchmesser hinsichtlich der Bildung des Nebenprodukts 2,6-DHBA

5.2 Optimierung von Temperatur und Verweilzeit

Ausgehend von den bisherigen ermutigenden Ergebnissen, die bei Temperaturen zwischen 140 °C und 200 °C und Verweilzeiten bis hinunter zu 11 s gewonnen wurden, sollten eventuelle Grenzen der Reaktionstemperatur ermittelt werden. Dazu wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, ermöglicht durch Nutzung eines bis 300 °C einsetzbaren Thermostaten (HUBER, CC304B vpc). Sowohl bei 250 °C als auch bei 270 °C liegen die Ausbeuten deutlich niedriger als für 180 °C und 200 °C, wobei diese bei 270 °C nochmals niedriger liegt als für 250 °C. Allerdings sind die Ausbeuten ebenfalls zwischen 4 s und einer halben Minute ebenfalls weitgehend unabhängig von der VWZ. Neben der schon erwähnten bevorzugten Nebenproduktbildung und Zersetzung zum Ausgangsprodukt (siehe 4.1.1), weicht das Verhalten bei 270 °C davon ab und ist noch nicht vollständig verstanden. Bei 270 °C wurden teils mehrere zusätzliche Peaks beobachtet, die entsprechenden zusätzlichen Produkte konnten allerdings nicht analysiert werden. Möglicherweise sind es Dicarbonsäuren, die zu ihrer Bildung höhere Temperaturen und Verweilzeiten erfordern als 2,4-DHBA und 2,6-DHBA [36].

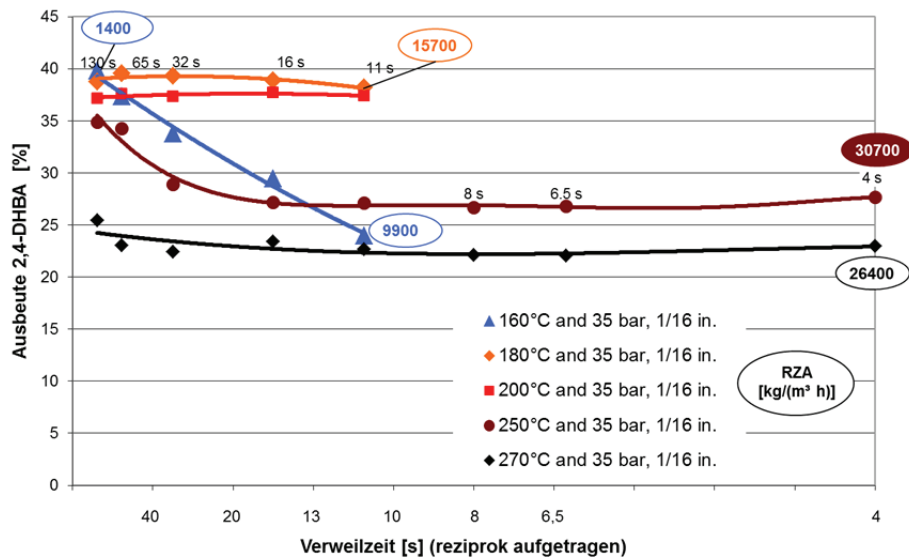


Abbildung 30: Einfluss von Ölbadtemperatur und Verweilzeit auf Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute an 2,4-DHBA im 1/16"-Kapillarreaktor

Ein genauerer Blick auf den Temperatureinfluss auf die 2,6-Nebenproduktbildung ist in Abbildung 31 dargestellt. Neben dem Trend zur verstärkten Bildung von Nebenprodukten durch Isomerisierung (siehe Formel 2) mit der Verweilzeit, spielt auch die Zersetzung des Nebenproduktes zu Resorcin eine Rolle. Im Ergebnis führt der Gesamteffekt zu maximaler Nebenproduktausbeute bei den längsten Verweilzeiten. Anzunehmende Gründe für das abweichende Verhalten bei 270 °C wurden bereits oben angesprochen.

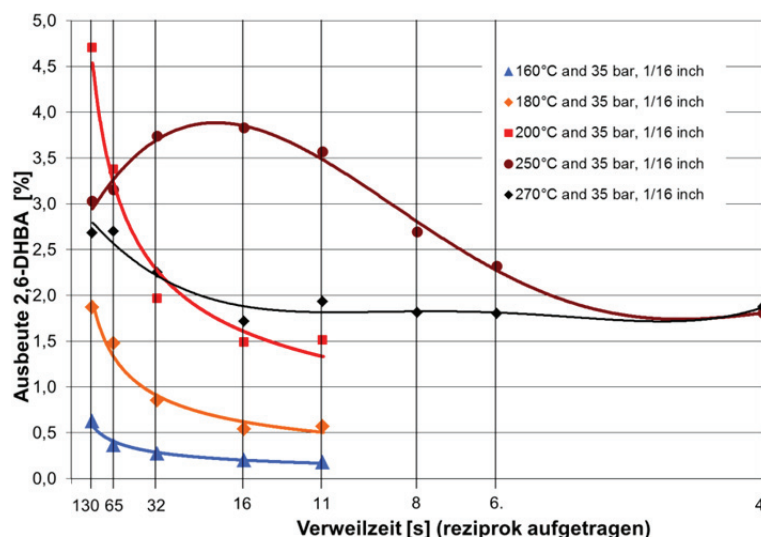


Abbildung 31: Einfluss von Ölbadtemperatur und Verweilzeit auf die Bildung des Nebenproduktes 2,6-DHBA im 1/16"-Kapillarreaktor

5.3 Einfluss des Alkalimetalls bzw. Kations

5.3.1 Alkalihydrogencarbonate und Alkalicarbonate

Die Untersuchungen mit verschiedenen Arten von Carbonaten und Hydrogencarbonaten beruhen auf mehr grundlegendem Interesse und dienen dazu, die chemische Natur der carboxylierenden Reagenzien zu variieren, um zu überprüfen, ob andere Reagenzien als das üblicherweise verwendete KHCO_3 zu besseren Ergebnissen führen, auch wenn diese teurer sind. Für diese Experimente wurde nicht ein Kapillarreaktor, sondern wiederum das elektrisch beheizte mikrostrukturierte Gerät gemäß Abbildung 24 allein verwendet. Abbildung 32 oben zeigt, dass die besten Ergebnisse mit Kaliumhydrogencarbonat erzielt werden. Die Ergebnisse mit Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat bewegen sich im mittleren Bereich, während sie für Lithium (bi) carbonat am schlechtesten ausfallen. Mit Bezug auf Natriumcarbonat sind diese Ergebnisse vergleichbar, oder für Lithiumcarbonat sogar noch besser als in der Literatur für Batch-Studien berichtet [37]. Allerdings sind diese Ergebnisse weniger auf die unterschiedliche chemische Reaktivität der verwendeten Salze zurückzuführen, sondern weit mehr auf die entsprechenden unterschiedlichen Löslichkeiten in Wasser, wie beim Vergleich der 1-molaren Lösungen von Na_2CO_3 und KHCO_3 in Abbildung 32 unten zu erkennen ist.

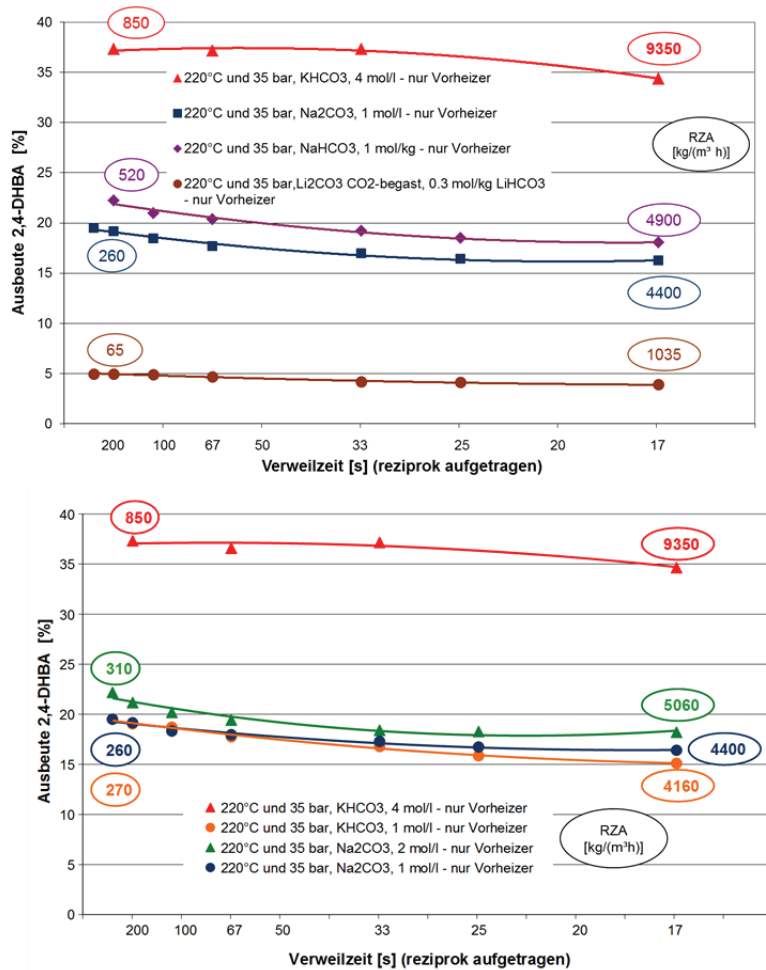


Abbildung 32: Abhängigkeit der Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute von der Art und Konzentration des Salzes im elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor bei 220 °C und 35 bar

5.3.2 Ammoniumhydrogencarbonat

Im Ergebnis eines Projekttreffens wurde auf Vorschlag des ITUC als zusätzliche Alternative zu KHCO_3 Ammoniumhydrogencarbonat vorgeschlagen und im 1/16“-Kapillarreaktor im Temperaturbereich von 80 °C bis 250 °C untersucht. Die höchste Ausbeute wurde bei 160 °C und 130 s Verweilzeit erzielt, diese ist jedoch mit knapp 8 % immer noch sehr niedrig. Bei höheren Temperaturen kommt es zunehmend zur Gasbildung, d.h. Zersetzung von NH_4HCO_3 . Somit ist für den kontinuierlichen Prozess Ammoniumhydrogencarbonat keine nutzbare Alternative zu Kaliumhydrogencarbonat.

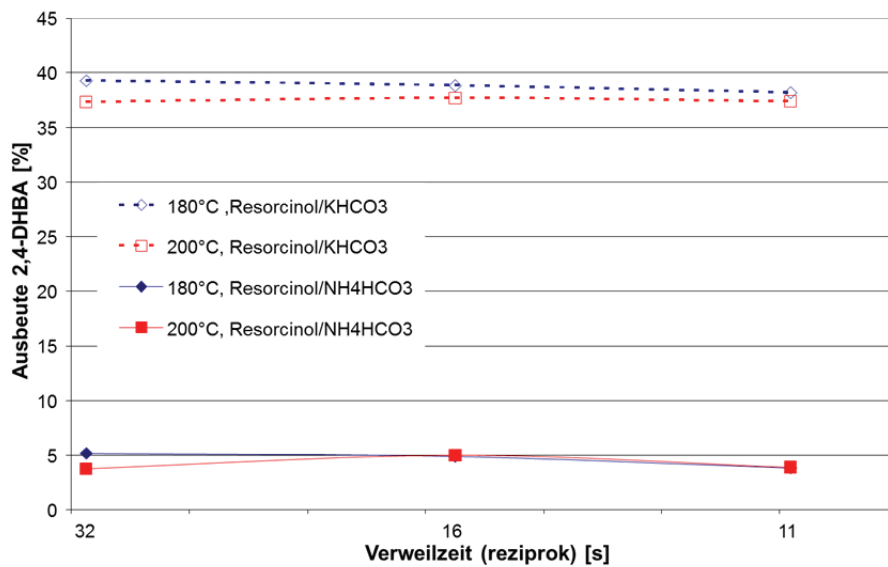


Abbildung 33: Ausbeute an 2,4-DHBA mit wässrigen Lösungen von NH_4HCO_3 im Vergleich zu KHCO_3

6 Alternative Prozessvarianten

6.1 Zugabe von flüssigem bzw. superkritischem CO₂

Sowohl die Kolbe-Schmitt-Synthese in wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung als auch mit Hilfe der anschließend im Punkt 6.2 beschriebenen 1,3-dialkylimidazolium-basierten reaktive ionische Flüssigkeiten mit einem Hydrogencarbonat-Anion liefern keine Umsätze nahe 100 %. Eine Idee zur Überwindung dieser Einschränkungen, war die Zugabe von überkritischem Kohlendioxid (scCO₂) zur wässrigen Kaliumhydrogencarbonatlösung, wie es im Arbeitspaket 3 als „Druckbeaufschlagung mit CO₂“ auch sinngemäß beschrieben ist.

6.1.1 Versuchsaufbau

Für die Experimente mit überkritischem Kohlendioxid, die wurde die vorherige Versuchsanordnung erneut geändert (siehe Abbildung 34). Flüssiges CO₂ wird über ein Steigrohr aus der Gasflasche mit einer besonders ausgestatteten HPLC-Pumpe (Typ PU-1580, Jasco) gepumpt, bei der Saugleitung und Pumpenkopf gekühlt werden. Anstelle des Membran-Rückdruckreglers wurde ein Kolben-Rückdruckregler (Typ KPB, Swagelok) eingesetzt, der für den Betrieb bis zu 137 bar geeignet ist. Nach dem Passieren des Rückdruckreglers, wurde die Reaktionsmischung entspannt und das Kohlendioxid in einem Entspannungsgefäß abgetrennt. Die Flüssigkeit wurde über einen Überlauf entnommen, um ein definiertes Flüssigkeitsniveau im Entspannungsgefäß zu gewährleisten und das Kohlendioxid nur über die Absaugung abzuführen. Die Probenahme erfolgte direkt unter dem Entspannungsgefäß, um Proben unter genau definierten Bedingungen zu erhalten.

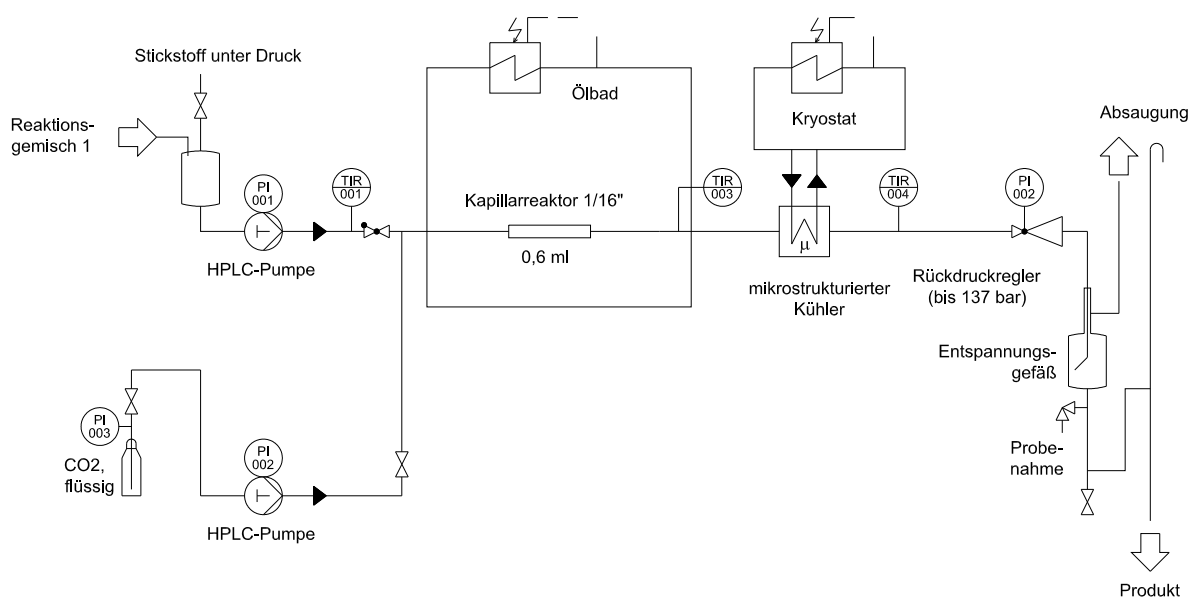


Abbildung 34: Versuchsaufbau für Experimente unter Anwendung von superkritischem CO₂

6.1.2 Ergebnisse bei Einsatz von scCO₂

Flüssiges CO₂ (60 bar bei einer Raumtemperatur von 22 °C) wird aus der Gasflasche gepumpt und dem flüssigen Reaktionsgemisch zugemischt. Bei Drücken zwischen 60 bar und 120 bar geht CO₂ unter den untersuchten Reaktionstemperaturen zwischen 160 °C und 200 °C in den überkritischen Zustand über. Mit Ausnahme einer Ertragssteigerung von 2 % bei 160 °C und 32 s konnte leider für die meisten der Reaktionsbedingungen kein positiven Effekt beobachtet werden (siehe Abbildung 35), eher ist die umgekehrte Wirkung zu erkennen. Alles in allem ist der Einfluss auf die Ausbeute durch Zugabe von superkritischem CO₂ marginal.

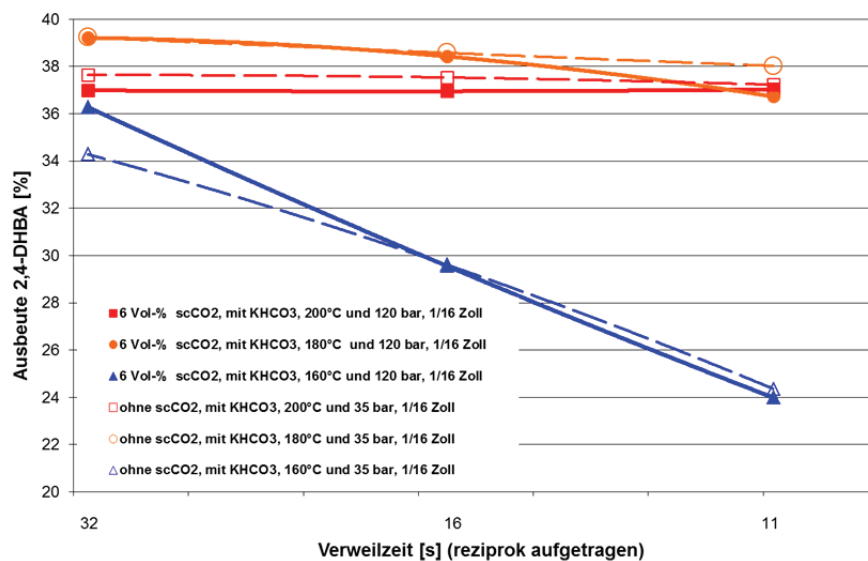


Abbildung 35: Ausbeute-Vergleich für die Kolbe-Schmitt-Synthese in einer wässrigen KHCO₃-Lösung mit und ohne zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO₂

Ähnliche Ergebnisse können aus Abbildung 36 abgeleitet werden. Bei 180 °C führen zunehmende Konzentrationen von scCO₂ zu sinkenden Ausbeuten, während für 160 °C und noch deutlicher für 200 °C im untersuchten Konzentrationsbereich eine maximale Ausbeute gefunden werden kann.

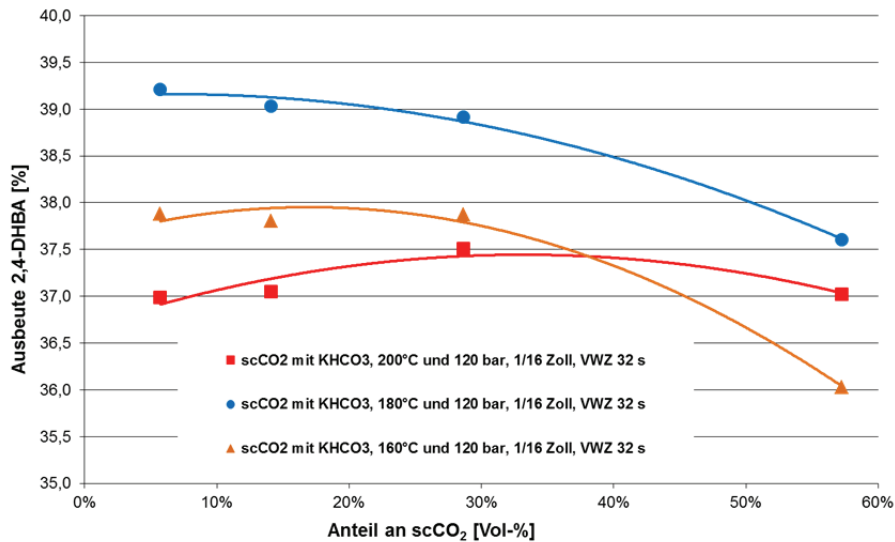


Abbildung 36: Einfluss der Konzentration von zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO₂ auf die Ausbeute

Die Variation des Drucks bei zwei verschiedenen Konzentrationen von Kohlendioxid zeigt nur einen kleinen Ausbeuteanstieg von max. 3% bei steigendem Druck (Abbildung 37).

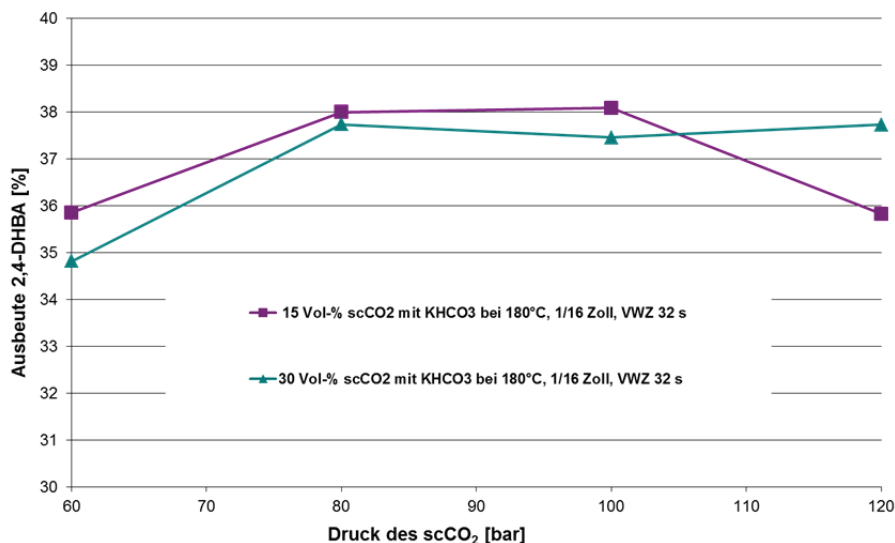


Abbildung 37: Einfluss des Druckes von zusätzlich hinzugefügtem überkritischem CO₂ auf die Ausbeute

Die Schlussfolgerung aus den erzielten Ergebnisse ist, dass die zusätzliche Anwendung von überkritischem Kohlendioxid die Ausbeute an 2,4-Dihydroxybenzoesäure nicht wesentlich erhöht und somit keine brauchbare Methode ist, um die Lücke zum vollen Umsatz zu schließen. Auch die Selektivität konnte nicht verbessert werden. Die Gründe für dieses enttäuschende Ergebnis sind nicht ganz klar. Auf der einen Seite war der Zustand des Kohlendioxids in der Mischung sicherlich nahkritisch unter Betriebsbedingungen, aber möglicherweise nicht überkritisch. Auf der anderen Seite existieren konkurrierende Reaktionen in der wässrigen Lösung: Wenn Kohlendioxid

unter basischen Bedingungen gelöst wird, wird die Bildung des Hydrogencarbonat-Anions gefördert, die mit denen aus der Dissoziation von Kaliumhydrogencarbonat konkurriert. So wird davon ausgegangen, dass die Bildung von Kaliumphenolat und die elektrophile Substitution durch die Verschiebung des pH-Wertes in Richtung des sauren Bereichs behindert werden. Je saurer die Lösung ist, desto weniger Kohlendioxid ist gelöst. Für weitere Untersuchungen im Rahmen des Projektes werden daher andere alternative COOH-Precursor wie Dimcarb angewendet.

6.2 Ersatz von KHCO_3 aq. durch reaktive ionische Flüssigkeiten

6.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau, der für die Experimente mit reaktiven ionischer Flüssigkeiten verwendet wurde, ist identisch mit dem für wässrige Lösungen der Carbonate oder Hydrogencarbonate (siehe Abbildung 27). Dadurch ist das fluidische Umfeld bezüglich Dosierungs-, Heiz- und Kühlfunktionen gut vergleichbar.

6.2.2 Chemikalien

1,3-Dimethyl-Hydrogencarbonat ($[\text{DMIM}][\text{HCO}_3]$, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, 158,16 g/mol) 1-Ethyl-3-methyl- π -Imidazolium Hydrogencarbonat ($[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, 172,18 g/mol) und 1-Butyl-3-methyl-Hydrogencarbonat ($[\text{BMIM}][\text{HCO}_3]$, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$, 200,23 g/mol) wurden von Sigma-Aldrich als 50%-ige Lösungen in einer Mischung aus Methanol und Wasser im Verhältnis 2:3 erhalten.

Für die Experimente wurden die folgenden Reaktionsmischungen vorbereitet:

Tabelle 12: Zusammensetzung der Reaktionsgemische beim Einsatz reaktiver ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeit:	$[\text{DMIM}][\text{HCO}_3]$	$[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$	$[\text{BMIM}][\text{HCO}_3]$
Masse der 50%-igen Lösung	80 g	80 g	80 g
Masse der reinen ionischen Flüssigkeit	40 g	40 g	40 g
Mole ionische Flüssigkeit	0,253 mol	0,232 mol	0,200 mol
Masse an Resorcin	9,28 g	8,53 g	7,33 g
Mole Resorcin	0,0843 mol	0,0774 mol	0,0666 mol
Molverhältnis HCO_3^- : Resorcin	3,0	3,0	3,0

Zum Zwecke der Vergleichbarkeit war in allen Fällen das Molverhältnis von Resorcin zum Hydrogencarbonat-Anion dasselbe wie bei den Experimenten mit wässriger Lösung von Kaliumhydrogencarbonat.

Für alle drei reaktiven ionischen Flüssigkeiten wurde das Resorcin direkt in den gelieferten 50%-Lösungen gelöst, ohne zusätzliche Zugabe von Wasser oder von Lösungsmittel.

6.2.3 Ergebnisse beim Einsatz von 1,3-Dialkylimidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten

6.2.3.1 Batchversuche mit [EMIM][HCO₃] als Vergleichsbasis

Als Vergleichsbasis zum Batchversuch mit wässriger KHCO₃-Lösung (siehe 4.2) wurde diese mit 1-Ethyl-3-methyl-Hydrogencarbonat bei 100 °C wiederholt (siehe Abbildung 39). Dabei konnten für den Batchprozess noch keine Vorteile erkannt werden.

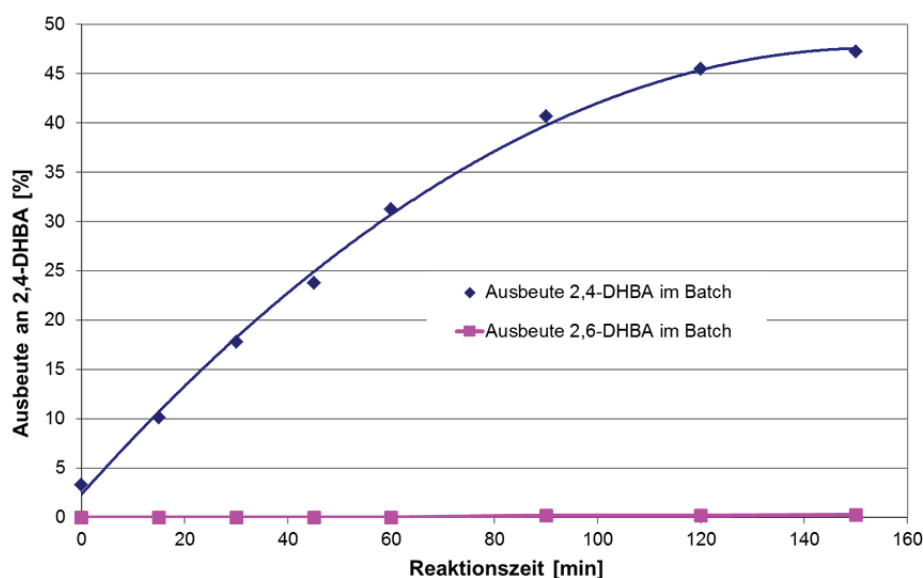


Abbildung 38: Ausbeuten im Batchversuch mit wässriger KHCO₃-Lösung unter atmosphärischen Bedingungen

6.2.3.2 Steigerung der Ausbeute und Raum-Zeit-Ausbeute

Die Performance von 1,3-Dimethyl-Hydrogencarbonat ([DMIM][HCO₃]) ist deutlich schlechter als diejenige von 1-Ethyl-3-methyl-Hydrogencarbonat ([EMIM][HCO₃]) und 1-Butyl-3-methyl-Hydrogencarbonat ([BMIM][HCO₃]). Ein Grund dafür könnte die beobachtete Instabilität von [DMIM][HCO₃] bereits während des Lösens von Resorcin und besonders bei höheren Temperaturen sein, während [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] sich als stabil unter solchen Bedingungen erwiesen.

Abbildung 39 zeigt die erreichten Ausbeuten, wenn 1-Ethyl-3-methyl-Hydrogencarbonat ([EMIM][HCO₃]) als carboxylierende Reagenz eingesetzt wird im Vergleich zur wässrigen Lösung von Kaliumhydrogencarbonat bei gleichen Temperaturen (mit Ausnahme der höchsten Werte, die für KHCO₃ 250 °C betragen, aber nur 220 °C im Fall von [EMIM][HCO₃] aufgrund von dessen begrenzter thermischer Stabilität). Nur für 160 °C Ölbadtemperatur und für Verweilzeiten länger als 16 s ist die Ausbeute an 2,4-DHBA höher, wenn KHCO₃ verwendet wird. In allen anderen Fällen sind die Ausbeuten höher für [EMIM][HCO₃] als COOH-Precursor. Mit einer maximalen Ausbeute von 57 % bei 220 °C und einer Verweilzeit von 32 s bzw. für nur 6,5 s bei 200 °C werden beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit die besten Ergebnisse für die

wässrige KHCO_3 Kolbe-Schmitt-Synthese (44 %) um 13 % übertroffen! Allerdings ist der Anstieg bei den entsprechenden Raum-Zeit-Ausbeuten noch wesentlich höher und erreicht im besten Fall $49.400 \text{ kg}/(\text{m}^3 \text{ h})$, was fast dem hundertfachen Wert entspricht, der bei der höchsten Ausbeute von 44 % mit wässriger KHCO_3 -Lösung erreicht wurde.

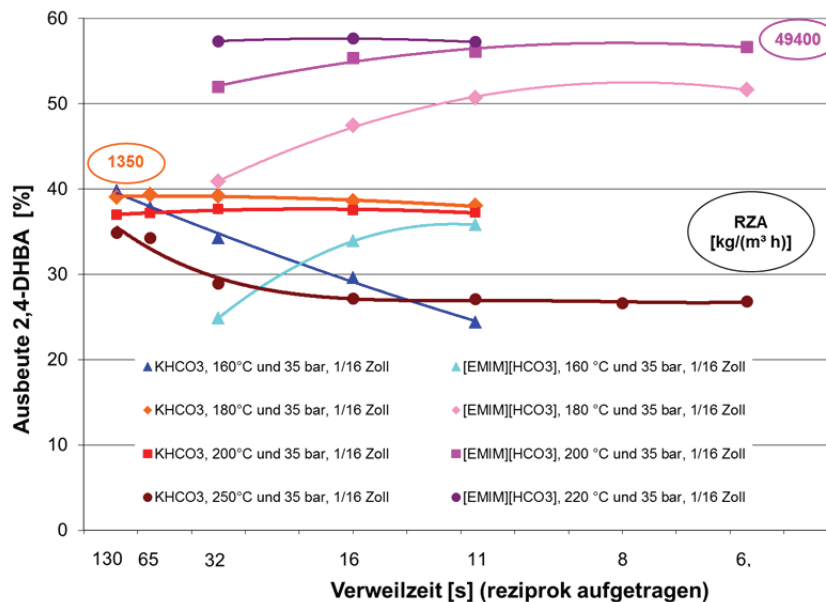


Abbildung 39: Ausbeute in wässriger KHCO_3 -Lösung und im Vergleich mit $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$

Der Kurvenverläufe für die wässrige Kaliumhydrogencarbonatlösung und die reaktive ionische Flüssigkeit $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3]$ unterscheidet sich deutlich und sind in beiden Fällen komplex. Zum einen kann dies durch die unterschiedliche chemische Reaktivität der carboxylierenden Reagentien, zum anderen durch die kombinierte Wirkung von verschiedenen, teilweise unbekanntem Reaktionsbeiträgen (z.B. Beginn von Folgereaktionen) erklärt werden. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten kann - mit Ausnahme der 160 °C-Kurve - zu höheren Erträgen führen, was durch die höhere Reaktivität der ionischen Flüssigkeit als auch durch eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Produkt-Bildung und Zersetzung erklärt werden kann. Letzteres kann als zweiter Grund angenommen werden, da mit ionischen Flüssigkeiten viel höhere Erträge erreicht werden als die besten Ergebnisse mit wässriger Hydrogencarbonatlösung, auch im Vergleich zum gut gerührten Batch-Betrieb (mit höchstens 50%), der bekanntlich im kinetischen Regime ausgeführt wird mit ausreichender Verweilzeit und maximalem Umsatz. Den Prozessen mit ionischer Flüssigkeit und wässriger Hydrogencarbonat-Lösung gemeinsam ist das flache Profil unter optimierten Betriebsbedingungen, d.h., im untersuchten Bereich der Verweilzeit ist die Ausbeute nahezu konstant, die relative Höhe des Ausbeuteniveaus dagegen unterschiedlich.

In Hinblick auf die Komplexität der Kurven, d.h. die individuelle Entwicklung als Funktion der Temperatur, ist die genaue Art der Abhängigkeit der Ausbeute von der Verweilzeit für die nicht-optimierten Betriebsbedingungen unterschiedlich für die

beiden verfolgt Ansätze. Beim Einsatz von wässriger Hydrogencarbonat-Lösung zeigt sich für 160 °C eine Steigerung der Ausbeute mit zunehmender Verweildauer, die das Resultat steigenden Umsatzes ist. Für die nächsten zwei höheren Temperaturen, 180 und 200 °C, flacht das Profil dann ab, da der Umsatz offensichtlich bereits sein Maximum erreicht hat, selbst für kürzeste untersuchte Verweildauer. Bei noch höheren Temperaturen (250 °C) verringert die zunehmende Zersetzung des Reaktionsproduktes über die Decarboxylierung zu Resorcin das allgemeine Ausbeuteniveau um etwa 10 %. Überraschenderweise und bisher nicht verstanden, erhöht sich die Ausbeute hier mit zunehmender Verweilzeit. Im Gegensatz dazu, zeigt der Betrieb mit ionischer Flüssigkeit abnehmende Ausbeute mit zunehmender Verweilzeit. Dies kann weder durch den Umsatzeffekt erklärt werden, noch durch die (erwartete) Zersetzung der ionischen Flüssigkeit (resultierend in einem Ausbeuterückgang aufgrund von Eduktverarmung), da sich letztere mit steigender Temperatur erhöhen müsste und in Wirklichkeit aus Abbildung 39 der umgekehrte Trend zu erkennen ist. Die Zersetzung der ionischen Flüssigkeit war zu erwarten, da die hydrogencarbonat-haltigen ionischen Flüssigkeiten thermisch instabil sind, dies ist jedoch eine Funktion der Verweilzeit und kann durch Anwendung eines Überschusses an diesem Reagens so maskiert werden, dass ihre Zersetzung zu einem gewissen Teil toleriert werden kann. Der Grund für die abnehmenden Ausbeute mit zunehmender Verweildauer beim Einsatz von ionischen Flüssigkeit bleibt unklar, es kann nur spekuliert werden, dass dies eine Folge des Verlustes an Selektivität durch Folgereaktionen des Produktes ist, z.B. durch eine zweite Carboxylierung zu einer Disäure infolge einer höheren Reaktivität der ionischen Flüssigkeit und gefördert durch längere Verweilzeiten.

Ähnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn 1-Butyl-3-methyl-Hydrogencarbonat ([BMIM][HCO₃]) verwendet wurde (siehe Abbildung 40). Die Verweilzeiten wurde bei den hohen Temperaturen sogar bis auf 4 s reduziert, wodurch eine maximale Ausbeute von 56 % und unter den gleichen Bedingungen eine Raum-Zeit-Ausbeute von 69.900 kg/(m³ h) erreicht werden konnte!

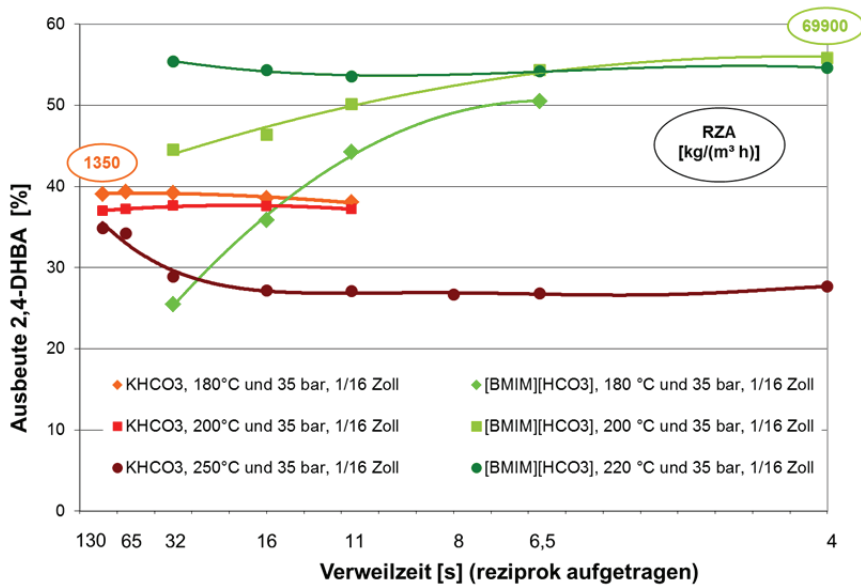


Abbildung 40: Ausbeute in wässriger KHCO₃-Lösung und im Vergleich mit [BMIM][HCO₃]

6.2.3.3 Verbesserung der Selektivität

In Übereinstimmung mit der Aussage in 6.2.3.2 mit Bezug auf eine angenommene Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Produkt-Bildung und den Zerfall, sind die Ausbeuten am Nebenprodukt 2,6-DHBA bei allen untersuchten Temperaturen und Verweilzeiten hier deutlich niedriger, d.h. unter 0,5 %, bei der Verwendung von [EMIM][HCO₃] anstelle der wässrigen KHCO₃ Lösung (siehe Abbildung 41). Ein sehr ähnliches Bild erhält man für [BMIM][HCO₃]. Da umgekehrt die Ausbeuten für das Produkt 2,4-DHBA höher sind, erreicht die Selektivität für Temperaturen bis 200 °C Werte zwischen 99 % und 100 % für alle untersuchten 1,3-Dialkylimidazolium-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten. Nur bei 220 °C reduziert sie sich auf rund 98 %. Abweichend von den Ergebnissen, die mit KHCO₃ erhalten wurden, ist die Bildung von 2,6-DHBA konstant oder nur leicht rückläufig mit sinkender Verweilzeit.

In Abbildung 41 sind Vergleichswerte von [EMIM][HCO₃] mit der wässrigen KHCO₃-Lösung aufgetragen, beide gewonnen bei Versuchen im 1/16"-Kapillarreaktor.

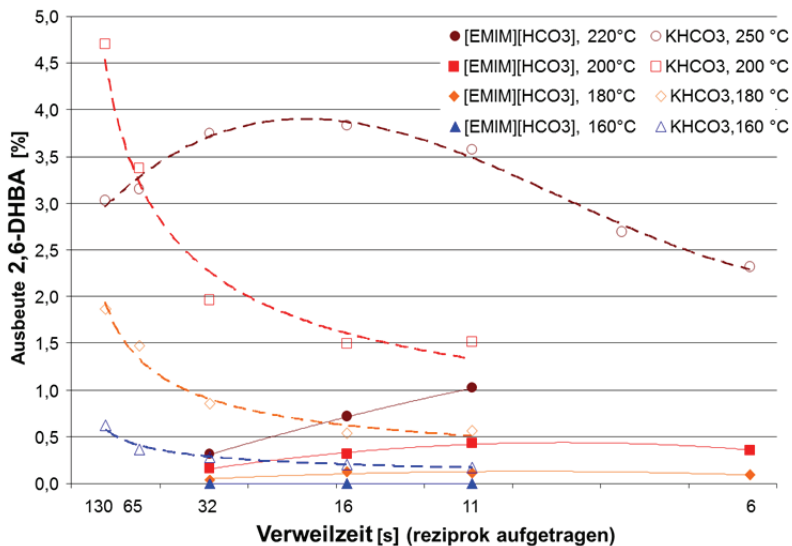


Abbildung 41: Vergleich der Nebenproduktbildung in wässriger KHCO₃-Lösung und mit [EMIM][HCO₃]

6.2.3.4 Vergleich des Verhaltens der drei untersuchten ionischen Flüssigkeiten

Im Vergleich zu [EMIM][HCO₃] sind die erhaltenen Ausbeuten bei [BMIM][HCO₃] allgemein etwas niedriger (siehe Abbildung 42). Für Ölbad Temperaturen unter 220 °C ist dies besonders deutlich zu sehen im Bereich der vergleichsweise längeren Verweilzeiten von 32 s bis 11 s. Aufgrund der beobachteten thermischen Instabilität wurden Experimente mit [DMIM][HCO₃] nur in dem niedrigen Temperaturbereich von 120 °C bis 160 °C ausgeführt und nur für vergleichsweise lange Verweilzeiten. So konnte nur wenige Daten zum Vergleich mit den beiden anderen untersuchten reaktiven ionische Flüssigkeiten herangezogen werden. Es scheint ein Polaritäts- und Löslichkeitseffekt vorzuliegen, denn je kleiner die Alkylseitenkette ist, desto höher ist unter gleichen Bedingungen die Ausbeute an 2,4-DHBA.

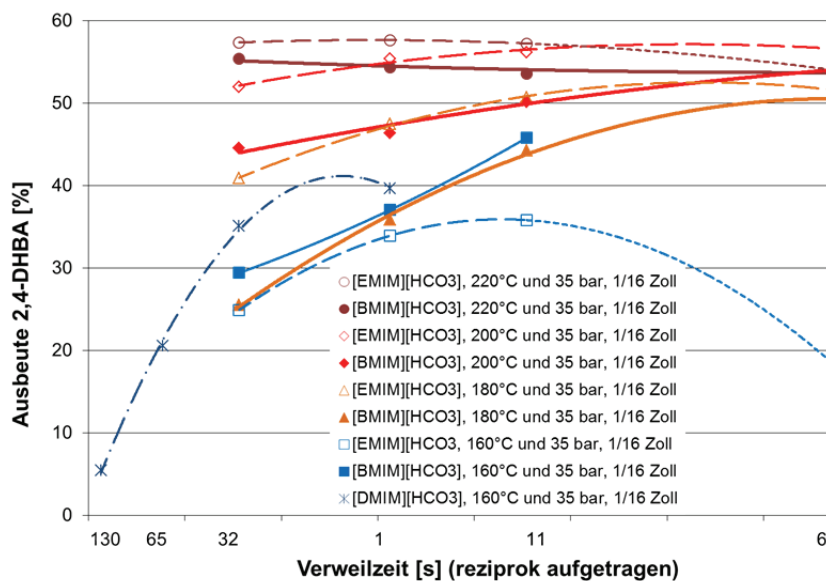


Abbildung 42: Vergleich der ionischen Flüssigkeiten [DMIM][HCO₃], [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃]

6.3 Alternativer Energieeintrag: Mikrowellenheizung

6.3.1 Versuchsaufbau

Zusätzlich zu den Experimenten, die mit Ölbadheizung durchgeführt wurden, wurde die Nutzung von Mikrowellen untersucht als alternative Heiz-Methode zur Erzielung einer schnellen Aufheizung des Reaktionsgemisches. Mit Ausnahme der Heizvorrichtung wurde ein vergleichbarer Versuchsaufbau verwendet (siehe Abbildung 43). Um Gasblasenbildung auf der Pumpeneingangsseite zu vermeiden, wurde das vorge-mischten Reaktionsgemisch in einem Edelstahlbehälter unter Stickstoff bei einem Druck von 7 bar vorgelegt und über HPLC-Pumpen abgepumpt. Je nach Kapillarabmessungen (1/16" und 1/4" Außendurchmesser) und Verweilzeiten, wurden die Typen K-501 und K-1800 von Knauer eingesetzt. Für die ersten Versuche bei 20 bar Druck wurden PTFE Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 1/16" (~ 1,6 mm) und 0,8 mm Innendurchmesser verwendet. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ölbad-Experimenten bei 35 bar zu erzielen, wurden anschließend PEEK-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 1/16" (~ 1,6 mm) und 0,75 mm Innendurchmesser verwendet. Diese wurden sowohl in dem Multimode-Mikrowellengerät Multiwave 3000 (Anton Paar) (Abbildung 44, links) eingesetzt als auch in der Single-Mode-Mikrowellengerät Discover (CEM) (Abbildung 44, rechts). In einer weiteren Versuchsreihe kamen in der Multimode-Mikrowelle PEEK-Kapillaren mit einem Außendurchmesser von 1/4" (~ 6,4 mm) und 1/8" (~ 3,2 mm) Innendurchmesser zum Einsatz, um vergleichbar zu den Dimensionen der in den Voruntersuchungen angewandt Glas- und PTFE-Kapillaren zu sein [5]. Weiterhin wurde damit der Einfluss der Kapillarabmessungen und deren Form auf Mikrowellenabsorption, Ausbeute und Selektivität untersucht. Wie in den vorangegangenen Ölbad-Versuchen, wurde die Reaktion sofort mit Hilfe eines mikrostrukturierten Kühlers (WT204d-100, Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) gequenchet und der Membran-Rückdruckregler KBP (Swagelok) verwendet, um den gesamten Aufbau unter dem gewünschten Betriebsdruck zu halten.

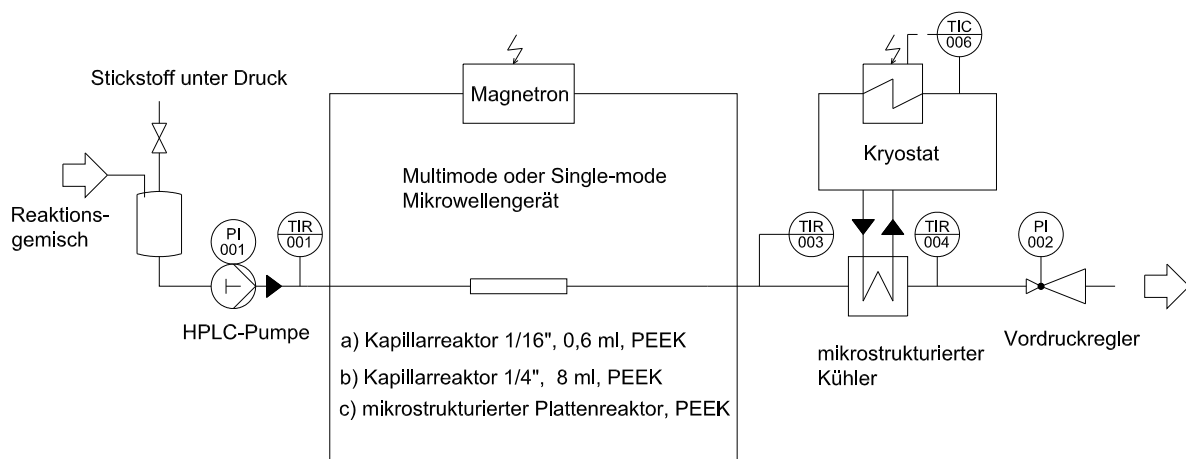


Abbildung 43: Versuchsaufbau für Experimente im mikrowellenbeheizten Kapillarreaktor



Abbildung 44: Links: Multimode-Mikrowellengerät „Multiwave 3000“ von Fa. Anton Paar
 Rechts: Single-mode Mikrowellengerät „Discover“ von CEM

6.3.2 Multi-mode-Mikrowellengerät

6.3.2.1 Ausbeuten im 1/16“ Kapillarreaktor

Es war schwierig, für die kontinuierliche Mikrowellenheizung vergleichbare Reaktionstemperaturen zu erreichen, zu messen und zu regeln. Daher wird nachfolgend, anders als für das Ölbad Experimente, die Ausbeute als Funktion der Temperatur mit der Verweilzeit als Parameter aufgetragen. Die Temperatur, die mit einem Thermoelement in einem isolierten T-Stück gemessen wird, welches so nahe wie möglich am Austritt aus der Mikrowelle positioniert ist, ist nicht nur abhängig von der Leistung der Mikrowellenstrahlung, sondern auch von der Mikrowellenabsorption, die wiederum vom Durchsatz, den Abmessungen und der Form des Kapillarreaktors und seiner Position innerhalb der Kavität abhängig ist. Der tatsächliche Temperaturverlauf im Reaktionsgemische kann darüber hinaus in den kleinen Kapillaren nicht ohne starke Beeinträchtigung der Strömung bestimmt werden. Somit muss bei gleichen Austrittstemperaturen die mittlere Reaktionstemperatur nicht unbedingt vergleichbar sein für verschiedene Bedingungen (Leistung, Durchfluss, Durchmesser, Form, Lage). Dies soll anhand folgender Beobachtung illustriert werden: Entgegen unseren Erwartungen auf der Grundlage der Ergebnisse der Vorversuche mit einem 6 mm Glasrohr mit 24 ml Innenvolumen [5], erhöhte sich für jede eingestellte Mikrowellenleistung die Austrittstemperatur mit steigendem Durchfluss bis zu einem Maximalwert (siehe Abbildung 45, links). Dieses Verhalten, das bei Verwendung einer 1 m langen 1/16“ (D_a) PEEK-Kapillare beobachtet werden konnte, kann durch bis zu einem gewissen Grad steigende Mikrowellenabsorption erklärt werden: Bei der Mikrowellenheizung im Batch-Modus wurde über ein Ansteigen des Wirkungsgrades der Heizung mit größer werdendem beheizten Volumen [38] berichtet. Im Unterschied zum Batch-Modus, in dem für eine feste Bestrahlungsdauer das Volumen variiert wurde, wurde im Fall der kontinuierlichen Mikrowellenheizung das Volumen konstant gehalten und die Verweilzeit, d.h. die Bestrahlungsdauer, variiert - mit ähnlicher Wirkung. In beiden Fällen

steigt die beobachtete Mikrowellenabsorptionsrate mit zunehmendem Volumen an Flüssigkeit, die sich pro Zeiteinheit in der Mikrowelle befindet. Im Ergebnis steigt die Temperatur mit der Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Mikrowellenleistung durch die bis zu einem Maximalwert zunehmende Mikrowellenabsorptionsrate. Zum Beispiel verzehnfacht sich bei 160 W Strahlungsleistung die Absorptionsrate zwischen 25 s und 5 s Verweilzeit von 4 % auf fast 40 %, während die Strömungsgeschwindigkeit nur auf das Fünffache steigt. Allerdings verschiebt sich (mit Ausnahme der niedrigsten Energie) mit zunehmender Mikrowellenleistung die Lage des Maximums der Ausbeute an 2,4-DHBA hin zu kürzeren Verweilzeiten (siehe Abbildung 45, rechts).

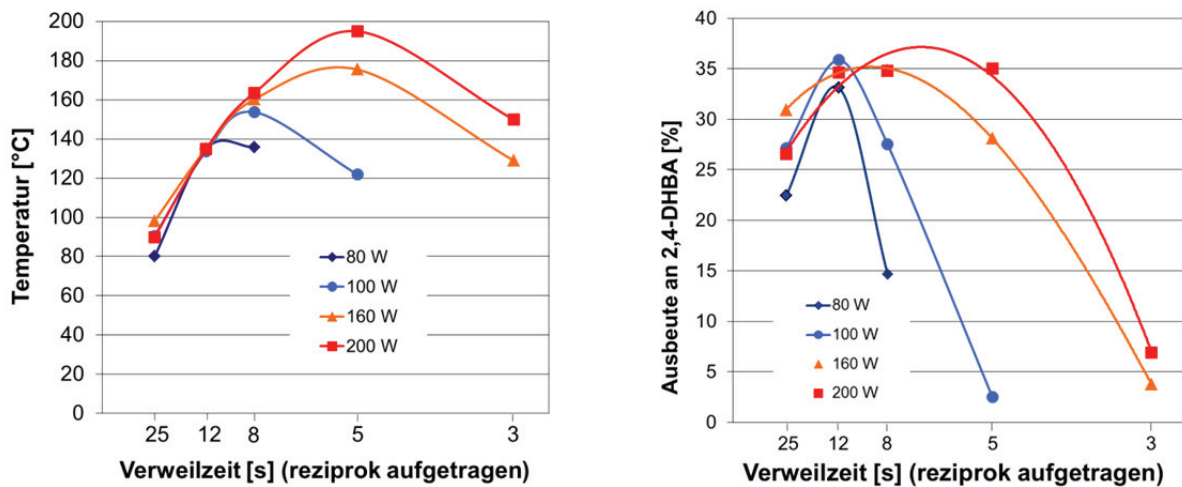


Abbildung 45: Abhängigkeit der Temperatur am Ausgang (links) und der Ausbeute (rechts) von Mikrowellenleistung und Verweilzeit (Multiwave 3000, 1/16“ PEEK-Kapillare)

Die ersten Experimente mit PTFE-Schläuchen mit 1/16“ Außendurchmesser wurden aufgrund ihrer begrenzten Druckfestigkeit bei einem Druck von nur 20 bar und bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb von 160 °C durchgeführt. In den weiteren Experimenten, wurden PEEK-Kapillaren mit einem hinsichtlich Temperatur und Druck breiteren Einsatzbereich angewandt, um Ergebnisse unter vergleichbaren Bedingungen wie für die Ölbadheizung zu bekommen. Wie erwartet, erfordern abnehmende Verweilzeiten höhere Temperaturen, um gleiche Ausbeuten zu erhalten, wie die gestrichelten Linien für 30 % und 35 % Ausbeute in Abbildung 46 demonstrieren. Es gibt keinen signifikanten Unterschied in der Ausbeute mit Bezug auf das Material der Kapillare und, für niedrige Temperaturen, auch auf den Druck.

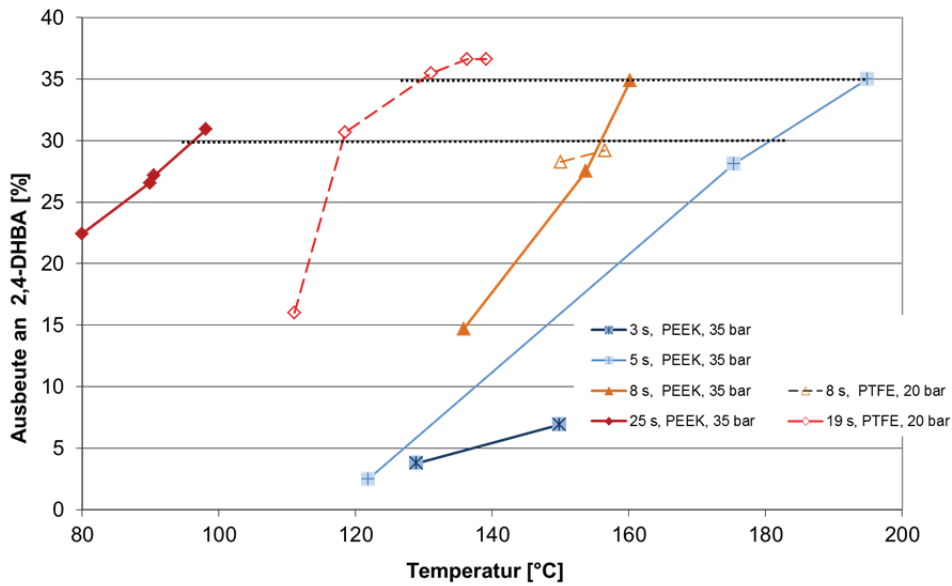


Abbildung 46: Abhängigkeit der Ausbeute von Austrittstemperatur und Verweilzeit für in der Mikrowelle (Multiwave 3000) beheizte 1/16“ Kapillarreaktoren aus PTFE und PEEK

6.3.2.2 Untersuchung des Formeinflusses im 1/4“ Kapillarreaktor aus PEEK

Der Einfluss der Form des Kapillarreaktors auf die Ausbeute ist in Abbildung 47 exemplarisch für zwei Verweilzeiten dargestellt. Da die Austritts- und Eintrittstemperaturen gleich waren, kann die geringere Ausbeute für alle Werte der U-förmigen Kapillare nur durch eine geringere durchschnittliche Reaktionstemperatur erklärt werden, zumal die Bildung von Nebenprodukten im Falle der gewickelten Kapillare (siehe Abbildung 48) auch deutlich höher ist. Offenbar ist die Mikrowellenabsorption besser bei einer kompakten Bauweise des Kapillarreaktors und das Reaktionsgemisch wird schneller aufgeheizt.

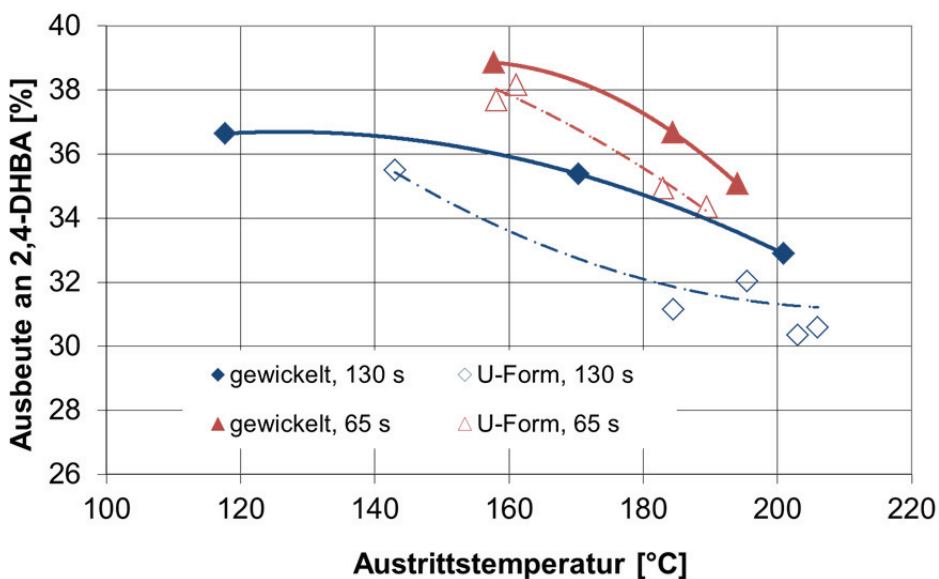


Abbildung 47: Vergleich der Produktausbeuten für verschiedene Formen einer 1/4“ PEEK-Kapillare bei Mikrowellenheizung (Multiwave 3000)

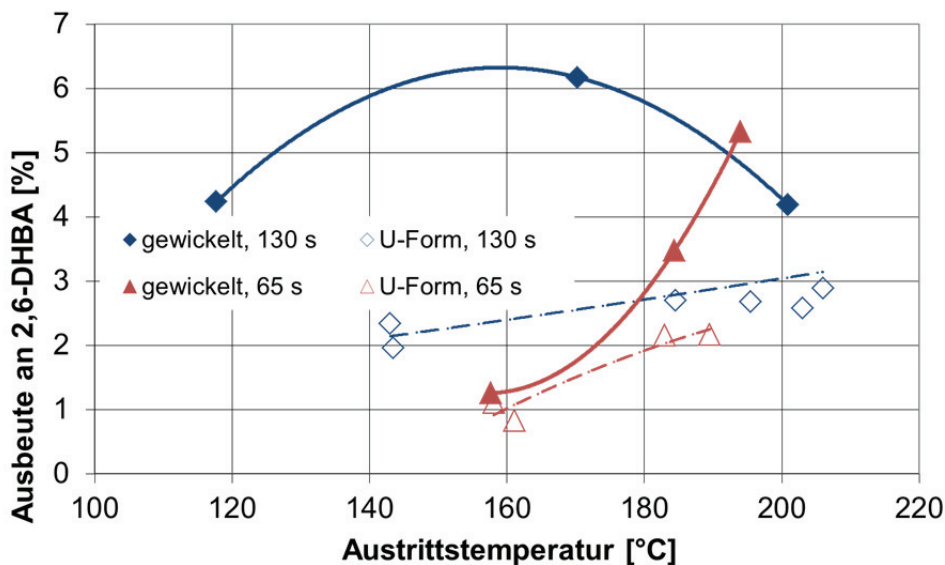


Abbildung 48: Vergleich der Nebenproduktausbeuten für verschiedene Formen einer ¼“ PEEK-Kapillare bei Mikrowellenheizung (Multiwave 3000)

6.3.3 Single-mode Mikrowellengerät

6.3.3.1 Ergebnisse mit dem 1/16“ Kapillarreaktor aus PEEK

Auf Grund der beobachteten geringen Mikrowellenabsorption und der großen Schwierigkeiten, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden nur wenige Versuche mit einer 1/16“-PEEK-Kapillare in dem Single-Mode Mikrowellengerät von CEM durchgeführt. Leider war es auf Grund von Unverträglichkeiten von Hard- und Software nicht möglich, wie geplant mit dem aus den Vorversuchen vorhandenen faseroptischen Temperaturmess-System die Mikrowellenleistung so zu regeln, dass die gewünschte Temperatur am Austritt bei einer bestimmten Verweilzeit erreicht wird, obwohl das Gerät diese Art der Regelung prinzipiell erlaubt. Für die Beschaffung des Originalzubehörs waren keine Mittel mehr vorhanden.

Mit der CEM-Mikrowelle wurden um Erreichen der gleichen Austrittstemperatur aufgrund der höheren Energiefeldichte erwartungsgemäß deutlich geringere Mikrowellenleistungen (im Schnitt ca. 20 %) benötigt als mit der Multiwave 3000, aber die erzielten Ausbeuten waren durchweg geringer. Sie lagen bei 16 s Verweilzeit zwischen 15 % bei 130 °C und maximalen 29 % bei 200 °C und auch 140 °C. Der letztere unplausible Wert verdeutlicht die oben erwähnten Schwierigkeiten, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Deshalb wurden die unter 6.3.2.2 beschriebenen Experimente zum Einfluss der Kapillarform durchgeführt. Um eine bessere Mikrowellenabsorption zu erzielen, konzentrierten sich die Aktivitäten zur Nutzung der CEM-Mikrowelle auf die weiter unten (7.1.1) beschriebene Entwicklung und Bau an dieses Gerät angepassten, mikrostrukturierten Reaktors aus PEEK.

6.3.3.2 Ergebnisse mit dem mikrostrukturierten Reaktor aus PEEK

Im Gegensatz zu den Zielen der Reaktorentwicklung und den Erwartungen aufgrund seines theoretischen Potenzials, fiel die Leistungsfähigkeit des in diesem Projekt erstmalig entwickelten und gebauten mikrostrukturierten Plattenstapelreaktors (Details siehe Abschnitt 7.1.1) deutlich niedriger aus im Vergleich zum Kapillarreaktor (siehe Tabelle 13). Obwohl bei gleicher Verweilzeit und ähnlichen Strömungsgeschwindigkeiten die bereitgestellte Mikrowellenleistung für den mikrostrukturierten Reaktor fast das Vierfache betrug, blieben die erreichbare Austrittstemperatur (Maximalwert 99 °C) und damit natürlich auch die Ausbeute (max. 3 %) sehr gering.

Tabelle 13: Vergleich der Leistung zwischen einer 1/16"-Kapillare und einem mikrostrukturierten Plattenstapel-Reaktor durch Mikrowellen-Heizung (CEM "Discover")

Reaktortyp	Leistung [W]	Temperatur am Austritt [°C]	Ausbeute 2,4- DHBA [%]
1/16" Kapillarreaktor	50	200 °C	29,4
Mikrostrukturierter Reaktor	180	90 °C	2,2

Die Suche nach den Ursachen für dieses enttäuschende Ergebnis führte zu folgendem Effekt:

Das Ausmaß der Mikrowellenabsorption durch den PEEK Reaktor selbst wurde unterschätzt, da bekannt war, dass PEEK als Gefäßmaterial auch kommerziell im Batchbetrieb eingesetzt wird. In unserem Fall liegt das Gewicht des Reaktors aber mit 200 g mehr als zwei Größenordnungen über dem für das Reaktionsgemisch mit weniger als 1 g. Beim kontinuierlichen Betrieb wurde der Reaktor während der gesamten Dauer des Experiments, d.h. für etwa eine Stunde, mit Mikrowellen bestrahlt, während die Reaktionsmischung nur wenige Sekunden lang bestrahlt wurde. Obwohl das Reaktorgehäuse von außen kontinuierlich mit Luft gekühlt wurde und zusätzlich sogar ein Luftstrom durch die Kühlplatten geführt wurde, die eigentlich wegen der geringen Wärmetönung bei dieser Reaktion nicht nötig waren, erwärmte sich der Reaktor bis zu einer so hohen Temperatur (deutlich oberhalb von 250 °C), dass es zu Verformungen der Mikrostrukturen kam. In Abbildung 49 ist zu erkennen, wie sich die Struktur der darunterliegenden Kühlplatte (kleines Foto) auf den Kanälen der Reaktionsplatte durchgedrückt hat.

Ursache für die starke Erwärmung des Reaktormaterials ist die Selbstbeschleunigung der Mikrowellenabsorption, da letztere mit steigender Temperatur zunimmt. So liegt der als Maß für die Mikrowellenabsorption benutzte dielektrische Verlustfaktor ($\tan \delta$) von PEEK, einem bei niedrigeren Temperaturen als mikrowellentransparent angesehenem Material, bei 250 °C schon im Bereich von kochendem Wasser.

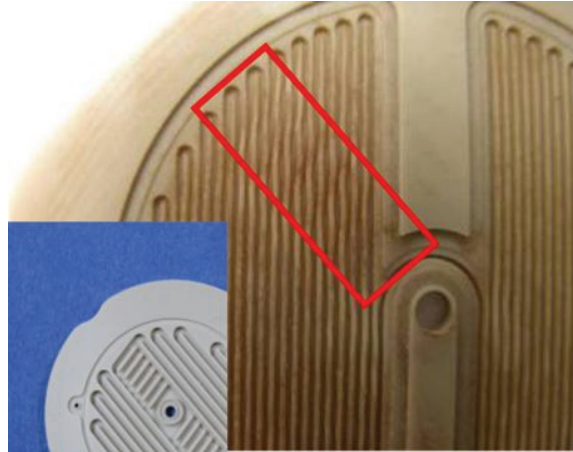


Abbildung 49: Verformung der Mikrokanäle auf PEEK-Plättchen infolge hoher Temperatureinwirkung

Dass der größte Teil der eingestrahelten Mikrowellenleistung vom PEEK-Reaktor selbst absorbiert wird, ist deutlich aus Abbildung 50 zu ersehen. Eine Steigerung der Mikrowellenleistung von 150 W auf 180 W führte lediglich zu einer höheren Austrittstemperatur der Kühlluft und beeinflusste nicht merklich die Temperatur des Reaktionsgemisches. Daraus ist abzuleiten, dass bei einer eventuellen Neugestaltung eines mikrostrukturierten Reaktors für Mikrowellen-Heizung das Material die Mikrowellenabsorption des Materials eine deutlich geringere Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen sollte und das Masse-Verhältnis zwischen Reaktor und Reaktionsgemisch erheblich vermindert werden muss.

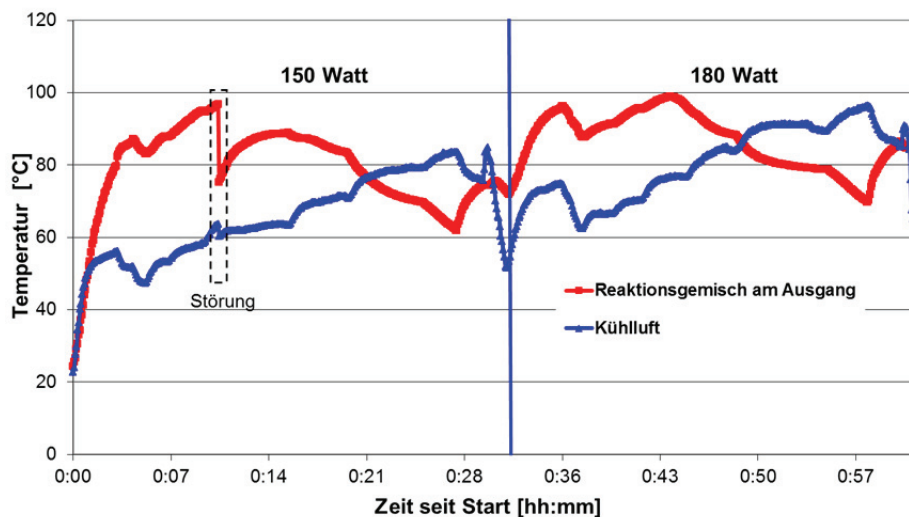


Abbildung 50: Einfluss der Mikrowellenleistung auf die Austrittstemperaturen von Reaktionsgemisch und Kühlluft

6.3.4 Zusammenfassender Vergleich Ölbad- zu Mikrowellenheizung

Abbildung 51 zeigt, dass im Prinzip das Verhalten bei Mikrowellenheizung und Ölbadheizung vergleichbar ist, auch für Kapillaren mit größeren Durchmessern. Für beide Heizmethoden wird der gleiche Trend beobachtet. Es gibt ein Maximum der Ausbeute, das in den meisten Fällen gleich oder unterhalb von 200 °C liegt. Mit abnehmender Verweilzeit verschiebt sich dieses Maximum hin zu höheren Temperaturen. Aus früheren Untersuchungen [5, 6, 39] ist bekannt, dass sowohl die Bildung von Nebenprodukten als auch die Zersetzung von längeren Verweilzeiten profitieren. Während bei 200 °C sowohl für Ölbad- und Mikrowellen-Erwärmung als auch für Kapillaren mit Außendurchmessern von 1/16“, 1/8“ und 1/4“ vergleichbare Ausbeuten erzielt wurden, wurde der beste Wert von 32.550 kg/(m³ h) für die Raum-Zeit-Ausbeute für die Dimension 1/16“ bei Mikrowellenheizung (Microwave 3000) erreicht, allerdings existiert kein Vergleichswert für dieselbe Verweilzeit bei den zuvor durchgeführten Versuchen mit Ölbadheizung.

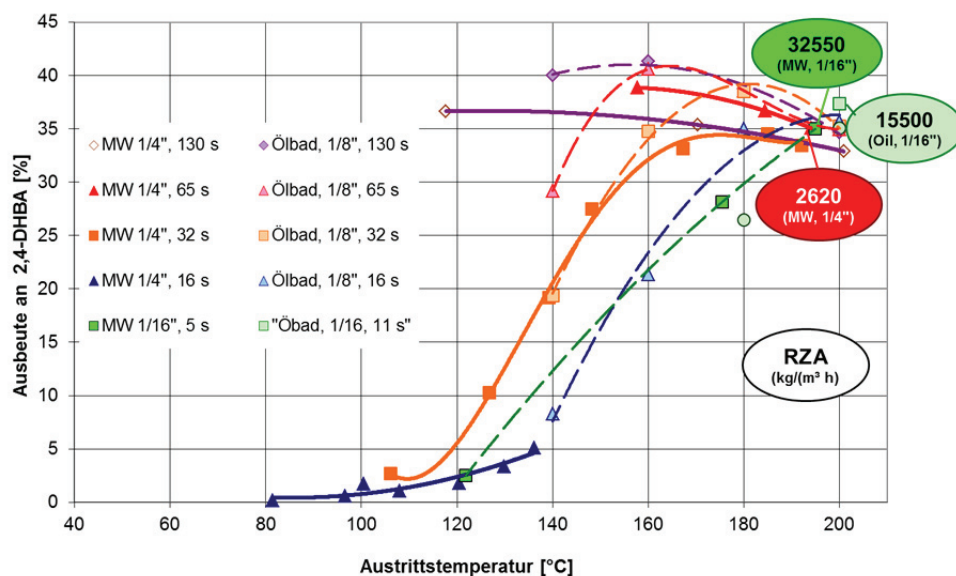


Abbildung 51: Vergleich der im Kapillarreaktor erhaltenen Ausbeuten bei Ölbad- und Mikrowellenheizung

6.5 Alternativer Energieeintrag: Direkte elektrische Beheizung

6.5.1 Versuchsaufbau

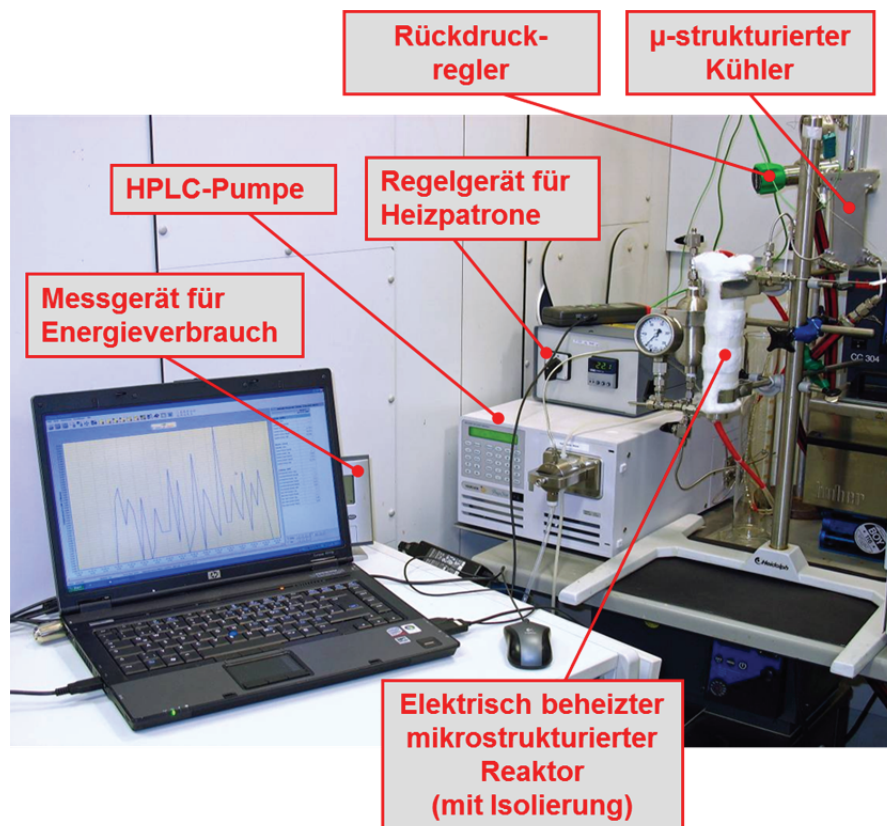


Abbildung 52: Versuchsaufbau für Experimente mit einem speziell entwickelten, elektrisch beheizten mikrostrukturiertem Reaktor

Der Versuchsaufbau in Abbildung 52 ist im Prinzip ähnlich wie in Abbildung 43, aber der in der Mikrowelle beheizte Kapillarreaktor wird durch einen elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor ersetzt. Die je nach Fließgeschwindigkeit erforderliche Heizleistung zum Erzielen der gewünschten Austrittstemperatur wird über ein Gerät geregelt, das den sich selbst optimierenden Regler iTRON 16 (JUMO) enthält. Auf Grund der höheren Kapazität des Reaktors, wurde eine andere HPLC-Pumpe vom Typ Varian PrepStar 218 (Varian, Inc.) eingesetzt, die Durchsätze zwischen 0,2 und 300 ml/min gestattet und bis zu 240 bar e, kombiniert mit einem die Pulsation verringernden Windkessel. Als mikrostrukturierte Kühler wurde der vakuumgelöteter Typ HX304 (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) verwendet, der bis zu 100 bar betrieben werden kann. Der erneute Einsatz des Kolben-Rückdruckreglers Typ KPB (Swagelok) ermöglichte den Betrieb der Anlage auch oberhalb von 35 bar. Wie in den früheren Experimenten, wurden Prozessdaten wie Temperaturen und Energieverbrauch elektronisch erfasst.

Details zum eingesetzten, an den Prozess angepassten und speziell entwickelten Reaktor werden unter 7.1.2 beschrieben.

6.5.2 Ergebnisse beim Einsatz eines angepassten, elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktors

Die Motivation für die Entwicklung eines speziellen, elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktors für Reaktionen in der flüssigen Phase war das viel versprechende Ergebnis, das bereits mit einem kleineren, nicht angepassten Reaktor gewonnen wurde, d.h. mit dem für Gase optimierten zylindrischen Mikrowärmeübertrager vom Typ THTMD (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH) mit einer 500 W Heizpatrone (siehe 4.3.4). Obwohl seine Heizleistung und Verweilzeit nicht ausreichend waren für kurze Verweilzeiten konnte selbst bei einer relativ geringen Ausbeute von 25 % eine Produktivität von 90 g/h bei 5,5 s Verweilzeit erreicht werden. Dies ist bereits die zehnfache Produktivität einer einzelnen 1/16“-Kapillare, die mit 37 % Ausbeute bei 11 s Verweilzeit erzielt wurde (siehe Abbildung 53).

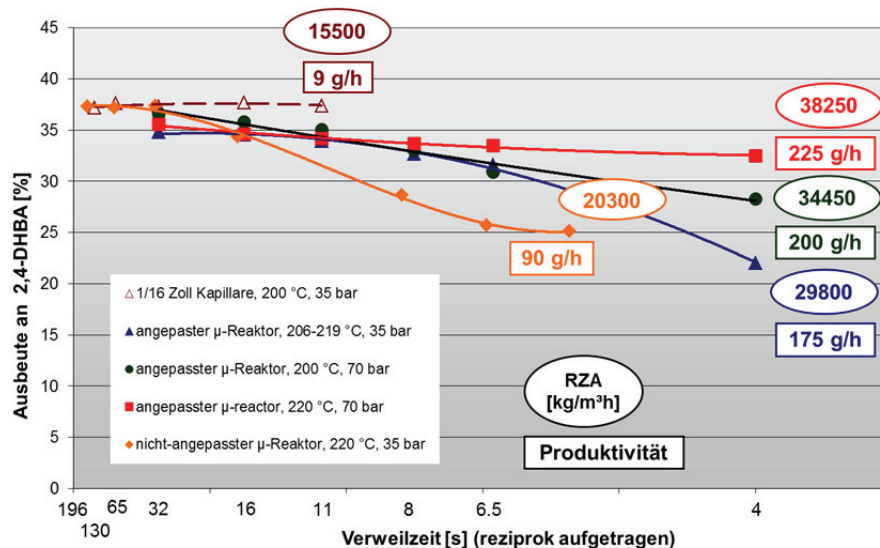


Abbildung 53: Vergleich zwischen 1/16“-Kapillarreaktor und nicht-angepasstem sowie angepasstem mikrostrukturierten Reaktor und Einfluss des Betriebsdrucks

Wenn der gleiche Druck von 35 bar angelegt wurde, waren die Ergebnisse besser als für den nicht-angepassten Reaktor, lagen aber unter den Erwartungen, vor allem bei kurzen Verweilzeiten. Dies geht einher mit beobachteter Gasbildung, was zu einem stoßweisen Fluss und damit zur Verringerung der Verweilzeit führte. Durch Austausch des Membran-Rückdruckreglers mit dem bereits beim Zusatz von scCO_2 eingesetzten Kolben-Rückdruckreglers ermöglichte die Anwendung des höheren Drucks von 70 bar. Bei diesem Druck wurde der aus dem Reaktor austretende Fluss gleichmäßiger und sowohl eine höhere Ausbeute als auch eine höhere Produktivität von 225 g/h konnten erzielt werden. Ähnlich wie bei der Ölbad-Synthese mit dem 1/16“-Kapillarreaktor (siehe 5.1.2), aber für ein breiteres Spektrum der Verweilzeit, sinkt die Ausbeute des 2,4-DHBA nur geringfügig mit abnehmender Verweilzeit, während die Raum-Zeit-Ausbeute steigt und mit 38.250 $\text{kg}/(\text{m}^3 \text{h})$ den besten Wert erreicht, der jemals für die wässrige Kolbe-Schmitt-Synthese erhalten wurde.

7 Scale-up des optimierten Prozesses

7.1 Maßgeschneiderte mikrostrukturierte Reaktoren

7.1.1 Mikrostrukturierter Reaktor für Einsatz in Mikrowelle

Für Reaktionen unter kontinuierlicher Mikrowellenheizung werden normalerweise in Rohr- oder CSTR-Reaktoren benutzt, meist ohne, manchmal mit gleichzeitiger Kühlung zur Abfuhr der Reaktionswärme. Obwohl es für die hier untersuchten Reaktion nicht notwendig ist, war eines der Ziele für die Entwicklung eines maßgeschneiderten mikrostrukturierten Reaktor zur kontinuierlichen Mikrowellenheizung die Kombination der Vorteile der Mikrowellen, d.h. schnelles Aufheizen, zu verbinden mit der hervorragenden Kontrolle stark exothermer Reaktionen in mikrostrukturierten Reaktoren. Ein weiteres Ziel war die Verbesserung der in kleinen Kapillaren schwachen Mikrowellenabsorption durch eine kompakte Bauweise unter Beibehaltung von deren Vorteilen.

Die Wahl von PEEK als Reaktormaterial beruhte auf seiner hohen mechanischen Festigkeit bis zu Temperaturen oberhalb von 200 °C und der sehr gute chemischen Beständigkeit. Außerdem hat PEEK bei Raumtemperatur eine nur geringe Mikrowellenabsorption und wird daher auch kommerziell als Gefäßmaterial in Mikrowellengeräten genutzt [40]). Aus dem CAD-Schnittbild (Abbildung 54) ist der Aufbau des Reaktors sowie die Einbausituation in der Mikrowelle „Discover“ von CEM zu ersehen. Hauptbestandteil ist ein Stapel von mikrostrukturierten Reaktionsplatten (Abbildung 56 rechts), die sowohl in Reihe als auch parallel betrieben werden können. Falls erforderlich, können strukturierte Kühlplatten (Abbildung 56 links) zwischen den einzelnen Reaktionsplatten integriert werden. In Abbildung 55 sind links die einzelnen PEEK-Teile zusammengestellt, rechts ist der montierte Reaktor zu sehen, aber noch ohne HPLC-Anschlüsse und Kapillaren. Die einzelnen Platten sind durch Dichtungen aus Silikonkautschuk getrennt (siehe in Abbildung 57), die alternativ auch aus weißem FFKM hergestellt werden können, wenn eine bessere chemische Beständigkeit erforderlich ist. Alle Platten sind in einem Gehäuse zwischen einer unteren und einer oberen Platte gestapelt, wobei der Stapel durch Gewinderinge so zusammengepresst wird, dass die Dichtheit bis zum Betriebsdruck von 40 bar gewährleistet werden konnte.

Dieser Reaktor mit einem Außendurchmesser von 60 mm und einer Höhe von 68 mm wurde speziell an die Kavität des Single-Mode-Mikrowellen-Gerätes "Discover" von CEM angepasst.

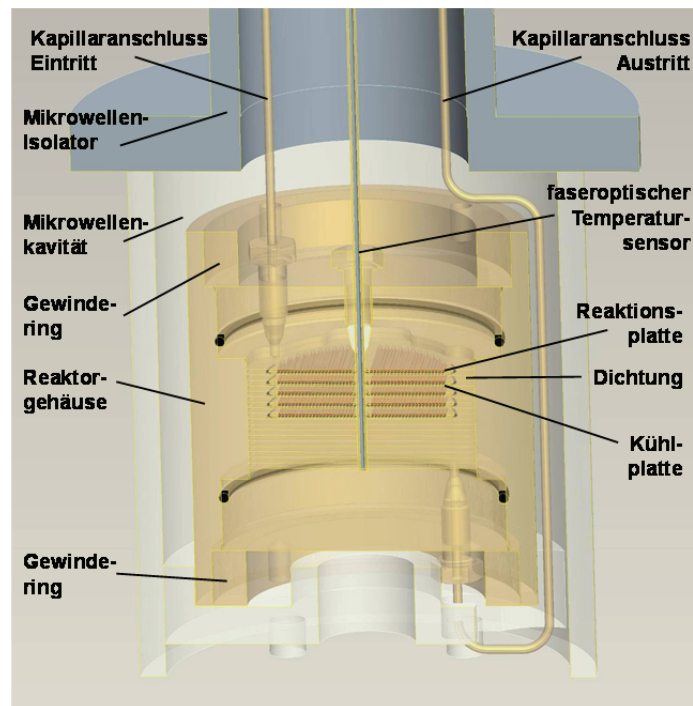


Abbildung 54: Aufbau und Einbausituation des modularen mikrostrukturierten Reaktors für Mikrowellenheizung (CAD-Schnittbild)

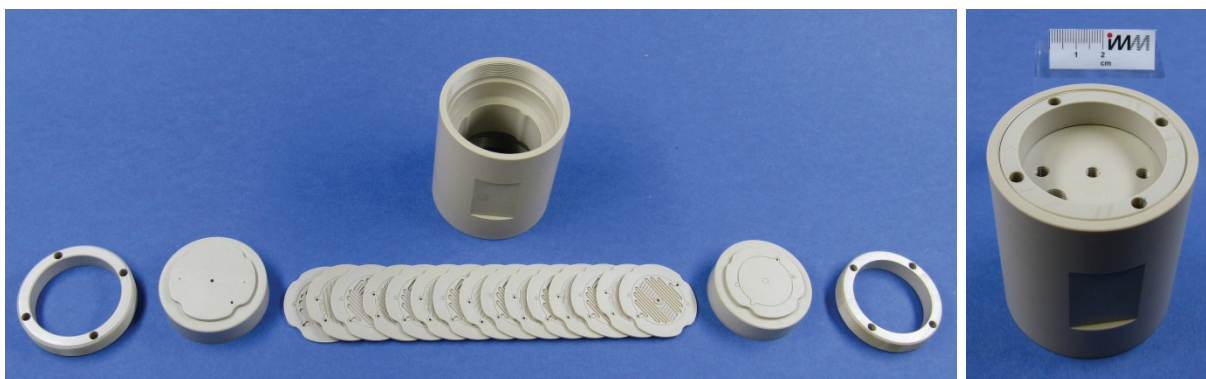


Abbildung 55: Modularer mikrostrukturierter Reaktor für Mikrowellenheizung – PEEK-Einzelteile (links) und montiert (rechts).

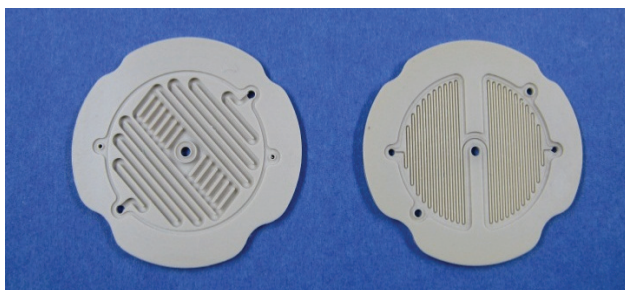


Abbildung 56: Kühlplatte (links) und Reaktionsplatte (rechts) aus PEEK

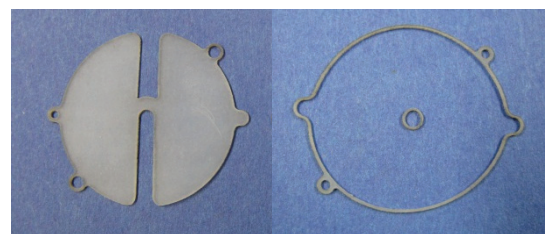


Abbildung 57: Dichtungen des modularen mikrostrukturierten Reaktors für Mikrowellenheizung

Vor dem Einsatz dieses Reaktors bei der Kolbe-Schmitt-Synthese erfolgten mit einer Wärmebildkamera Messungen zur Temperaturverteilung auf der Oberfläche nach Mikrowellenbestrahlung verschiedener Intensität und Zeit. Anlass für diese Messungen war die aufgetretene Schmelze eines PEEK-Halteringes für eine Wicklung von 1/16“-PEEK-Kapillaren und T-Stückes für die Temperaturmessung.



Abbildung 58: Geschmolzene PEEK-Teile nach Bestrahlung in der Mikrowelle „Discover“ von CEM

Als Gründe für die beobachtete PEEK-Schmelze wurden von dem befragten Servicemitarbeiter von CEM geringe Beladung, verbunden mit einer „Antennenwirkung“ und in der Kavität am Rand auftretenden Maxima des Mikrowellenfeldes angenommen. Diese Maxima wurden auch bei unseren Messungen beobachtet (siehe Abbildung 59). Da die bei den Messungen aufgetretene maximale Oberflächentemperatur jedoch unterhalb von 60 °C, wurde nicht mit einer so starken Erwärmung des Reaktors gerechnet wie oben beschrieben (siehe 6.3.3.2).

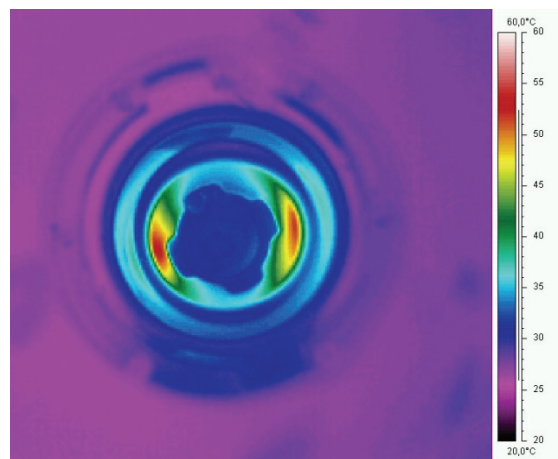


Abbildung 59: Aufnahme der Temperaturverteilung auf der Reaktoroberfläche nach Bestrahlung in der Mikrowelle „Discover“ von CEM

7.1.2 Elektrisch direkt beheizter, mikrostrukturierter Reaktor

Mit der Entwicklung des mikrostrukturierten Reaktors aus Edelstahl, der direkt durch eine elektrische Hochleistungs-Heizpatrone beheizt wird und insbesondere für Reaktionen in der flüssigen Phase geeignet ist, wurde folgendes angestrebt: Eine erhebliche Steigerung der Produktivität bis zum Pilotmaßstab durch internes Numbering-up und Eignung zum externe Numbering-up. Darüber hinaus wurden Energieeinsparungen im Vergleich zu Ölbadheizung erwartet.

Die Scale-out-Strategie beruht auf der Überlegung, dass ein einfaches Numbering-up von 1/16“-Kapillaren hin zum Pilot- und dann Produktionsmaßstab nicht sehr praktikabel wäre und zu neuen Problemen führen würde, z.B. bei der Gewährleistung einer hinreichend uniformen Verweilzeitverteilung. Andererseits sollten die Vorteile des 1/16“-Kapillarreaktor gegenüber größeren Dimensionen wie höhere Ausbeuten und bessere Selektivität beibehalten werden. Dabei sind die wichtigsten Parameter die Kanal-Abmessungen senkrecht zur Strömungsrichtung und die Verweilzeit. Für eine bestimmte Verweilzeit kann der gleiche Durchfluss wie bei einer einzelnen Kapillare realisiert werden, wenn mehrere kürzere Kanäle parallel angeordnet sind. Die im Vergleich zur längeren Kapillare kleinere Wärmeübertragungsfläche kann - wenn nötig – bis zu einem gewissen Grad durch eine erhöhte Temperaturdifferenz ausgeglichen werden, was mit einer elektrischen Heizpatrone einfach realisiert werden kann. Spezielle konstruktive Maßnahmen sollen für die Gleichverteilung der Reaktionsflüssigkeit auf die Kanäle sorgen und im Falle von externen Numbering-up, auf mehrere parallele Reaktoren.

Das CAD-Bild links in Abbildung 60 zeigt den Aufbau des Reaktors in der Gesamtansicht mit einem halbtransparenten Mantelrohr. Das Foto rechts daneben zeigt das Innenrohr mit 25 mikrostrukturierten Kanälen auf der Außenseite, die mittels Drahterodieren erzeugt wurden. Die Kanäle haben eine durchschnittliche Breite von ca. 1,4 mm, eine Höhe von 0,4 mm und sind 200 mm lang. Die austauschbare elektrische Heizpatrone mit einem Außendurchmesser von 20 mm und 2,5 kW Leistung ist in dieses Rohr eingeführt und ein Mantelrohr mit präzise gefertigtem Innendurchmesser bildet die Abdeckung der Kanäle, wodurch die Spaltbreite sehr gering gehalten werden konnte. Im Unterschied zu dem bei den Prinzipversuchen eingesetzten Apparat (4.3.4), ist dieser maßgeschneiderte Reaktor in Durchmesser, Länge und elektrischer Leistung erhöht und die Reaktionskanäle sind im Unterschied zum Gasheizer flach gehalten, um eine effektiven Wärmeübertragung an Flüssigkeiten zu ermöglichen.

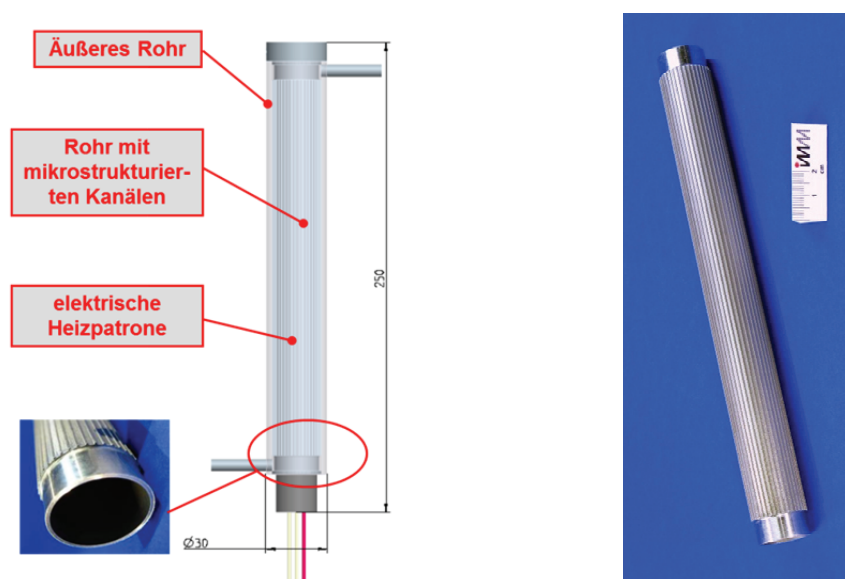


Abbildung 60: Elektrisch direkt beheizter, mikrostrukturierter Reaktor, CAD-Gesamtansicht und Innenrohr mit Mikrokanälen

7.2 Transfer des Prozesses vom Labor- zum Pilotmaßstab

Es war das Ziel des Projektes, den intensivierten Prozess vom Labormaßstab ohne erhebliche Verluste in der Performance in den Pilotmaßstab zu übertragen. Dazu sollte mit einer industriell interessanten Reaktion die Pilotanlage vor Ort bei der Sigma-Aldrich GmbH in Buchs/Schweiz betrieben werden. Leider gelang es nicht, die von Sigma-Aldrich vorgeschlagenen Reaktionen kontinuierlich in der Labor-Mikroreaktoranlage durchzuführen, da entweder die Edukte nicht in Lösung überführt werden konnten oder, wenn dies gelang, die Reaktivität zu gering war. Erfolgreich konnte die vom IMM alternativ untersuchte Synthese von PAS (Para-aminosalicylsäure) aus Aminophenol in die kontinuierliche Mikroreaktoranlage übertragen werden bis hin zum elektrisch beheizten, mikrostrukturierten Reaktor. Obwohl die Verweilzeiten gegenüber dem Batchprozess massiv verkürzt werden konnten (siehe 8.2.1), sind diese noch erheblich länger als bei der Synthese von 2,4-DHBA und die Ausbeuten betragen daher in der vorhandenen Anlage max. 8 %, was für eine industrielle Nutzung zu gering war. Daher wurde mit dem Projektmitarbeiter von Sigma-Aldrich vereinbart, die Pilotanlage vor Ort mit der Modellreaktion, d.h. der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure in wässrigen Lösungen von Resorcin und Kaliumhydrogencarbonat zu betreiben. Leider wurde nach eingehender interner Prüfung von Sigma-Aldrich die Bereitschaft zur Durchführung des Pilotanlagensbetriebes kurzfristig zurückgezogen. Da die Pilotanlage zu diesem Zeitpunkt bereits gebaut war, wurde diese Aufgabe vom IMM im Rahmen einer kostenneutralen Projektverlängerung übernommen.

7.2.1 Planung und Realisierung der Pilotanlage

Im Laufe der Projektarbeit kristallisierte sich heraus, dass unter den gegenwärtigen Bedingungen der elektrisch direkt beheizte, mikrostrukturierte Reaktor das größte Potenzial für ein Scale-up zum Pilot- und darüber hinaus auch zum Produktionsmaßstab (Kleintonnage) hat. Mit Sigma-Aldrich wurde abgestimmt, dass drei parallele Reaktoren ein Optimum zwischen Aufwand und erwarteter Aussagekraft bilden.

Um zu überprüfen, ob ein externes Numbering-up des elektrisch beheizten Mikroreaktors ein vernünftiges und anwendbares Scale-up-Konzept ist und in welchem Ausmaß Fertigungstoleranzen und andere Faktoren die Gleichverteilung negativ beeinflussen, was zu potenziell geringerer Ausbeute oder Selektivität führt, wurde die Pilotanlage geplant (Konstruktionszeichnung siehe Anhang 10.2), gebaut und getestet.



Abbildung 61: Pilotanlage mit 3 parallel betriebenen Mikroreaktoren (Status vor Isolierung)

Diese Pilotanlage (Abbildung 61) besteht im Wesentlichen aus drei elektrisch beheizten Mikroreaktoren (Abbildung 62), die parallel betrieben werden. Diese Mikroreaktoren sind mit 2,5kW-Hochleistungsheizpatronen (Typ HLP, Ø20 mm, 200 mm lang, Fa. Türk+Hillinger) bestückt. Die benötigte elektrische Leistung der Heizpatronen wird in Abhängigkeit von der jeweiligen Austrittstemperatur des Reaktionsgemisches einzeln über eine Regeleinheit (Standard Quad Loop Control Box, Typ RSTS04K-PM6-S01, Fa. Watlow) bereitgestellt. Das in einem 20 Liter fassenden Edelstahl-Druckbehälter (Fa. Wagner & Munz) vorgelegte Reaktionsgemisch wird durch eine HPLC-Pumpe (Typ Varian PrepStar, Modell SD-1 von Fa. AlphaCrom) über ein Verteilerstück durch die drei Reaktoren gepumpt, passiert einen Sammler mit geringem Innenvolumen und danach einen mikrostrukturierten Kühler (Typ HX304 vom IMM), der ein schnelles thermisches Quentschen der Reaktion ermöglicht. Der gewünschte Druck im System von 70 bar bzw. 100 bar wird mit Hilfe eines Kolben-Rückdruckreglers (Typ KPB von Swagelok, bis 137 bar) eingestellt. Anschließend erfolgte die Probenahme drucklos. Zur Versorgung des Kühlers kam ein Huber-Kältethermostat (Typ CC 405) zum Einsatz. Die ganze Anlage wurde in ein fahrbares Profilgestell aus Aluminium integriert. Die Temperaturen wurden mit Miniatur-Thermoelement (Typ K, Fa. TC Direct) gemessen und mit einem Datenlogger (Typ Expert Key 200L, Fa. Delphin Technology) aufgezeichnet und zur Auswertung auf ein Notebook übertragen.

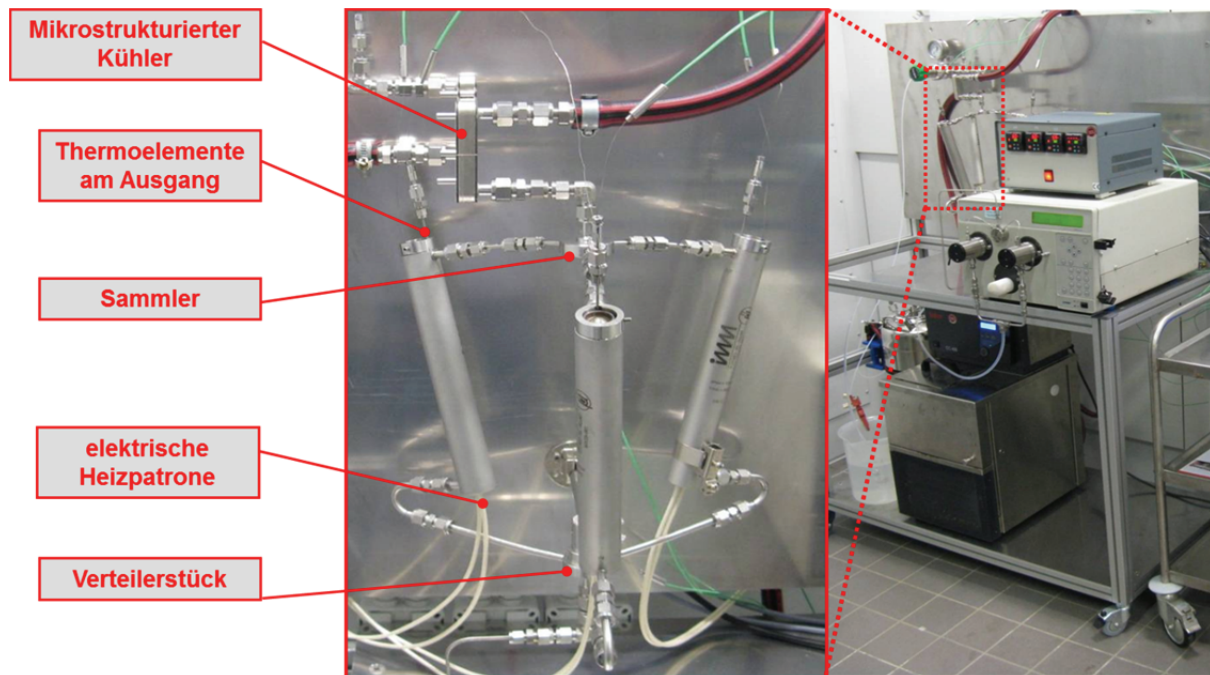


Abbildung 62: 3 parallel betriebenen Mikroreaktoren (links, Status vor Isolierung), Detail der Pilotanlage

7.2.2 Versuchsergebnisse

Das Diagramme in Abbildung 63 zeigt die erfolgreiche Umsetzung des Scale-up-Konzepts. Für den dreifachen Mikroreaktor sind die Ausbeuten nur geringfügig niedriger als für den einzelnen Mikroreaktor. Um besser vergleichbare Bedingungen zu erhalten, insbesondere in der Anlagenperipherie, wurden die früheren Experimente mit dem einzelnen Mikroreaktor mit dieser Anlage wiederholt, d.h. zwei der Reaktoren wurden bei diesen Experimenten nicht benutzt. Der Unterschied zwischen Einzel- und dreifachem Mikroreaktor sinkt auf weniger als 2 % mit steigender Temperatur und Verweilzeit. Selbst im Vergleich zum 1/16"-Kapillarreaktor liegt die Ausbeute mit 32 % gegenüber 38 % nur um 6 % niedriger, jedoch konnte die Produktivität von 9 g/h auf 520 g/h um den Faktor 60, d.h. um fast zwei Größenordnungen, gesteigert werden und die Raum-Zeit-Ausbeute auf 28.000 kg/(m³ h) nahezu verdoppelt werden. Mit dieser Pilotanlage wurde ein maximaler Volumenstrom von 12 l/h verarbeitet und die Produktivität bis zum 2,9-fachen des einzelnen Reaktors erhöht.

Da beim elektrisch beheizte Mikroreaktor die Kanallänge nur etwa ein Fünftel der 1/16"-Kapillarlänge beträgt, tragen die jeweiligen Oberflächen unterschiedlich zur Erwärmung bei, d.h. bei der Ölheizung ist sie komplett umhüllt und hat überall die gleiche Temperatur, während bei der elektrischen Beheizung die Oberfläche zur Heizpatrone hin am wärmsten sein dürfte. Damit kann erklärt werden, warum zum Kapillarreaktor vergleichbare Ergebnisse beim elektrisch beheizten Mikroreaktor erst bei höheren Austrittstemperaturen gefunden werden: Die über die Verweilzeit gemittelte Reaktionstemperatur dürfte erst dann auf gleicher Höhe liegen.

Da die in Abbildung 63 berichteten Ergebnisse der reaktiven Tests nur qualitative Rückschlüsse auf die Güte der Gleichverteilung zulassen, wurden noch weitere, nichtreaktive Versuche mit der Pilotanlage zur quantitativen Bestimmung der Gleichverteilung durchgeführt.

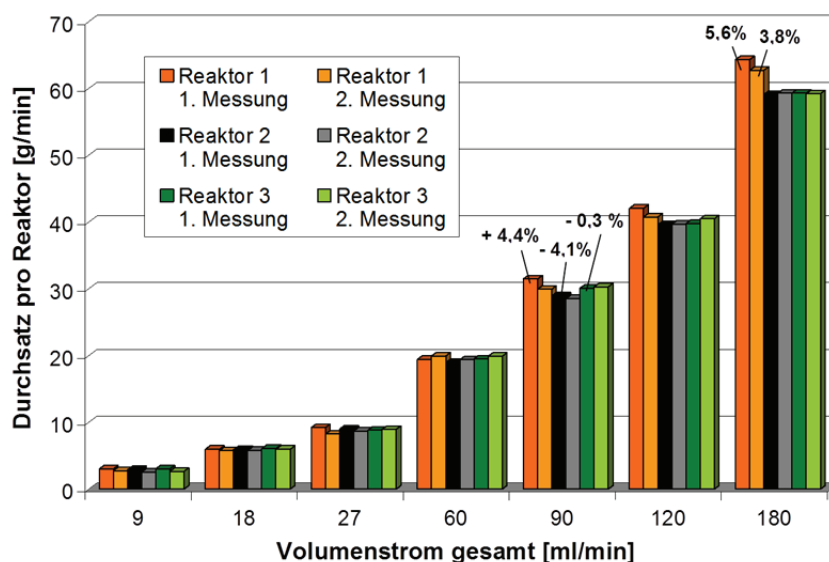


Abbildung 65: Durchsatzverteilung zwischen 3 parallelen Reaktoren

Zu diesem Zweck wurde mit Wasser für verschiedene Gesamtdurchsätze zwischen 9 ml/min und 180 ml/min in jeweils zwei Messungen der Durchsatz durch jeden der drei Reaktoren am Ausgang durch Auslitern gemessen, d.h. es wurde das aufgefangene Volumen gemessen, das in einer bestimmten Zeit den Reaktor verlassen hat. Dabei fällt auf, dass die größten Unterschiede zwischen Reaktor 1 auf der einen Seite und Reaktor 2 und 3 auf der anderen Seite liegen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Reaktoren aus unterschiedlichen Chargen stammen, d.h. der erste Reaktor wurden fast ein Jahr vor den beiden anderen gefertigt.

Die größte Abweichung vom Mittelwert tritt mit 5,6 % bei 180 ml/min beim Reaktor 1 auf, hierbei beträgt die Differenz zwischen erster und zweiter Messung 1,8 %. Die größten Unterschiede bei einer Flussrate zwischen minimalem und maximalem gemessenem Durchfluss durch die Reaktoren treten bei 90 ml/min auf und betragen 4,4 % - (-4,1 %) = 8,5 %. Diese Ergebnisse liegen im tolerierbaren Bereich, da auf Grund von immer auftretenden Fertigungstoleranzen und anderen Einflüssen eine 100 %-ige Gleichverteilung nicht zu erreichen ist und bei optimalen Betriebstemperaturen bei dieser Reaktion nur eine geringe Abhängigkeit der Ausbeute von Verweilzeitschwankungen zu erwarten ist.

8 Übertragung des Prozesses auf andere Produkte

8.1 Phloroglucin

Frühere Versuche im Kapillarreaktor mit Phloroglucin [4] waren im Umsatz limitiert durch die beschränkte Löslichkeit von Phloroglucin in Wasser bei Raumtemperatur. Da in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Stark im Batchversuch hohe Ausbeuten bis über 90 % erzielt werden konnten, wurde im Ergebnis eines Projekttreffens am IMM Versuche im Kapillarreaktor mit Phloroglucin durchgeführt, wobei das Reaktionsgemisch in einem auf ca. 80 °C temperierten Behälter vorgelegt wurde.

Allerdings war schon im Edukt ein Umsatz von 93,44 % zu finden bei einem Rest von 6,56 % Phloroglucin. Die nach einer Verweilzeit 16 s, einer Ölbadtemperatur von 100 °C bei 35 bar genommene Probe zeigte einen geringeren Umsatz von 80,7 % und mit 19,3 % einen höheren Wert an Phloroglucin als im Edukt. Offenbar kam es im Kapillarreaktor bereits zum Zerfall in die Ausgangssubstanz.

Da in dieser Konstellation mit dem kontinuierlichen Prozess keine Vorteile gegenüber dem Batchprozess zu erzielen waren, wurden diese Versuche daraufhin abgebrochen.

8.2 halogenierte Phenole

Es wurden folgende, von Sigma-Aldrich als industriell potentiell interessant benannte Produkte untersucht:

<u>Ausgangsstoff</u>		<u>Zielprodukt</u>
- 2-Bromphenol	→	- 3-Bromsalicylsäure
- 3-Bromphenol	→	- 4-Bromsalicylsäure
- 2-Fluorophenol	→	- 3-Fluorsalicylsäure

8.2.1 Vorversuche zur Löslichkeit

In der wässrigen Reaktionsmischung zeigten alle drei Halogenphenole nur eine sehr geringe Löslichkeit und es kam zur Bildung zweier Flüssigphasen sowie Ausfällung einer festen Phase. Auch die Zugabe verschiedener Lösungsvermittler führte nicht zum Erfolg.

8.2.2 Batchversuche mit [DMIM][HCO₃]

Daraufhin wurden bei Siedetemperatur Batchversuche mit allen drei Halogenphenole und der reaktiven ionischen Flüssigkeit 1,3-Dimethylimidazoliumhydrogencarbonat durchgeführt, jedoch weder bei der Probenahme nach 2,5 noch nach 10 Minuten

Produktpeaks bei der HPLC-Analyse gefunden. Bei den beiden Bromphenolen kam es zur Ausbildung zweier Phasen und Trübung in der oberen infolge Ausfällung.

8.2.3 Batchversuche mit [EMIM][EtSO₄] und KHCO₃

Als nächster Schritt wurde Batchversuche mit der nicht reaktiven ionischen Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliummethylsulfat unter Zugabe von zuvor in dieser IL bei 140 °C eher suspendiertem als gelöstem KHCO₃ durchgeführt. Auch wurde keine oder keine nennenswerte Reaktion beobachtet, weder bei 100 °C noch bei 140 °C und Reaktionszeiten zwischen 15 min und 2 Stunden.

8.3 4-Bromresorcin

8.3.1 Batchversuche mit 4-Bromresorcin in wässriger KHCO₃-Lösung

Wegen der geringen Löslichkeit der drei o.g. Halogenphenole wurden zusätzliche Versuche mit 4-Bromresorcin durchgeführt in wässriger KHCO₃-Lösung, da dieses eine höhere Wasserlöslichkeit aufweist. Dabei kam es im Batchversuch unter Normaldruck bei 100 °C nach 15 min und nach 30 min zur Dissoziation von 4-Bromresorcin und zur Zersetzung von 4-Bromresorcin zu Resorcin sowie zur Bildung von Salzen

8.3.2 Kontinuierliche Versuche im Kapillarreaktor mit 4-Bromresorcin in wässriger KHCO₃-Lösung

Die kontinuierlichen Versuchen wurden im ölbadbeheizten Kapillarreaktor bei 38 bar und 60°C, 80°C, 100°C und 120°C durchgeführt, wobei die Verweilzeit im Bereich zwischen 6,5 s und 32 s variiert wurden. Auch hier kam es zur Dissoziation von 4-Bromresorcin und zur Zersetzung von 4-Bromresorcin zu Resorcin, wobei in der HPLC weniger Peaks zu sehen waren als bei den Batchversuchen und ein Hauptprodukt zu sehen ist. Der höchste Umsatz an 4-Bromresorcin wurde bei 120 °C und 16 s erzielt.

8.4 Batchversuch mit 1,3-Diaminobenzol in wässriger KHCO₃-Lösung

Dieser Batchversuch wurde mit in Methanol gelöstem 1,3-Diaminobenzol (m-Aminoanilin) durchgeführt als Ersatz für das sehr teure N-Boc-3-Aminoanilin, das von Sigma-Aldrich vorgeschlagen wurde. Für den Versuch wurde ein im Ölbad beheizter 500 ml Kolben mit Rückflusskühler und Rührvorrichtung eingesetzt. Die Probenahme erfolgte ab Erreichen des anfänglichen Siedepunktes bei 85 °C. Nach 4 h war zwar kein nennenswerter Umsatz messbar, es jedoch kam es zur Abnahme der Konzentration an 1,3-Diaminobenzol um 16 % (Abbildung 66).

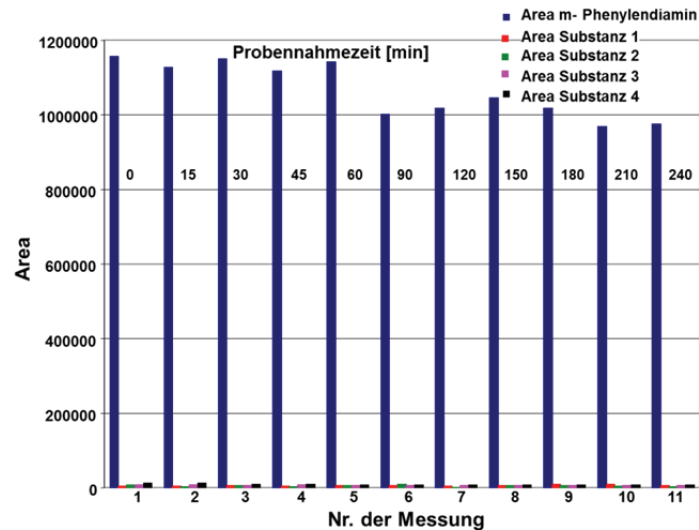


Abbildung 66: Ergebnisse Batchversuch zur Carboxylierung von 1,3-Diaminobenzol

8.5 m-Aminophenol

Da alle bisher untersuchten Stoffe nicht zum Erfolg bei der Carboxylierung geführt haben, wurde vom IMM die Synthese von PAS (Para-Aminosalicylsäure) aus m-Aminophenol (= 3-Aminophenol) untersucht.

8.5.1 Batchversuche mit Aminophenol in wässriger KHCO_3 -Lösung

Für den Versuch wurden 200 ml Lösung (Gemisch aus Lösung I und II) in einen 500 ml Kolben mit Rückflusskühler und Rührvorrichtung gegeben und im Ölbad beheizt. Die Probenahme erfolgte ab Erreichen des Siedepunktes bei 100 °C.

Lösung I : 20,02 g KHCO_3 gelöst in 100 ml dest. H_2O (1 mol/l)

Lösung II: 0,3274 g m-Aminophenol gelöst in 100 ml dest. H_2O (0,015 mol/l)

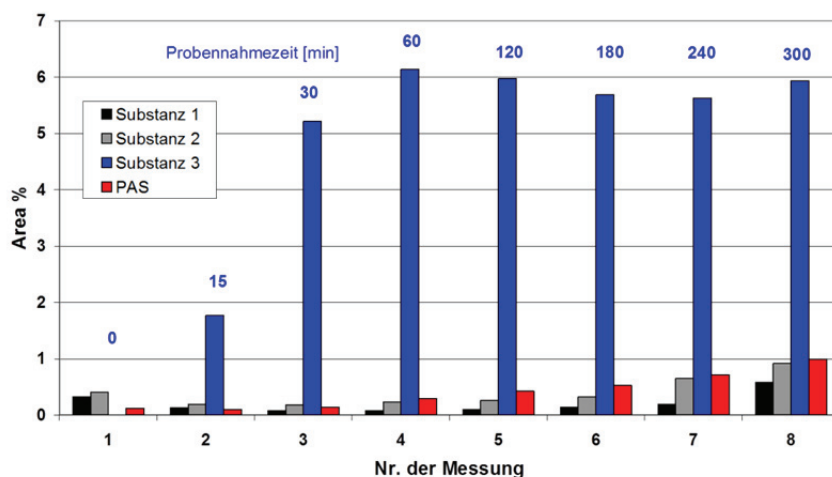


Abbildung 67: Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung beim Batchversuch zur Carboxylierung von m-Aminophenol zu PAS

Wie aus Abbildung 67 ersichtlich ist, wurden bei der HPLC-Analyse des Reaktionsgemisches neben PAS drei weitere Substanzen gefunden, die aber nicht näher analysiert wurden, daher kann aus der Fläche der Peaks auch nicht direkt auf den Anteil im Reaktionsgemisch geschlossen werden. Abbildung 68 zeigt einen stetigen Anstieg der Ausbeute an PAS mit der Reaktionszeit, die aber mit maximal 0,72 % nach sechs Stunden sehr gering ausfällt. Es ist zu erkennen dass diese Reaktion erheblich langsamer abläuft als die Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure, bei der unter gleichen Bedingungen diese Ausbeute schon nach wenigen Minuten erreicht wurde und bereits nach 2,5 Stunden 50 % erzielt werden konnten (siehe 4.2).

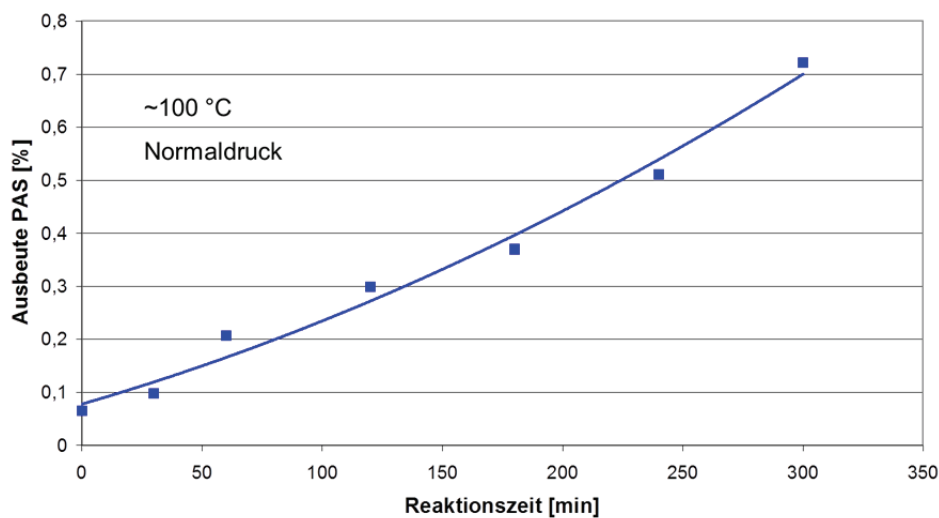


Abbildung 68: Ausbeute an PAS bei der Batchsynthese

8.5.2 Kontinuierliche Versuche mit Aminophenol in wässriger KHCO_3 -Lösung im Kapillarreaktor

Ausgehen von dem im Prinzip positiven Ergebnis des Batchversuches, wurde im nächsten Schritt versucht, den Prozess unter intensivierten Bedingungen im Kapillarreaktor zu beschleunigen. Um längere Verweilzeiten unter kontrollierten Bedingungen zu ermöglichen, wurde die anfangs eingesetzte 1 m lange 1/16"-Kapillare bei den späteren Versuchen mit höheren Temperaturen bis zu 260 °C durch eine 3 m lange Kapillare ersetzt. Im Unterschied zur Synthese von 2,4-DHBA aus Resorcin gelang es, durch Steigerung der Verweilzeit die Ausbeute zu erhöhen und auch noch bei noch höheren Temperaturen Ausbeutesteigerungen zu erhalten. Bei 260 C fällt die Ausbeute mit sinkender Verweilzeit zwar weniger stark ab als bei niedrigeren Temperaturen, aber die höchste Ausbeute liegt leicht unter derjenigen bei 240 °C. Daher wurden auf die Anwendung noch höherer Temperaturen verzichtet (siehe Abbildung 69).

Im Ergebnis konnte der Prozess erheblich intensiviert werden, da im Vergleich zum Batchprozess bei 100 °C die nahezu zehnfache Ausbeute in 6 min statt in 6 h erzielt wurde.

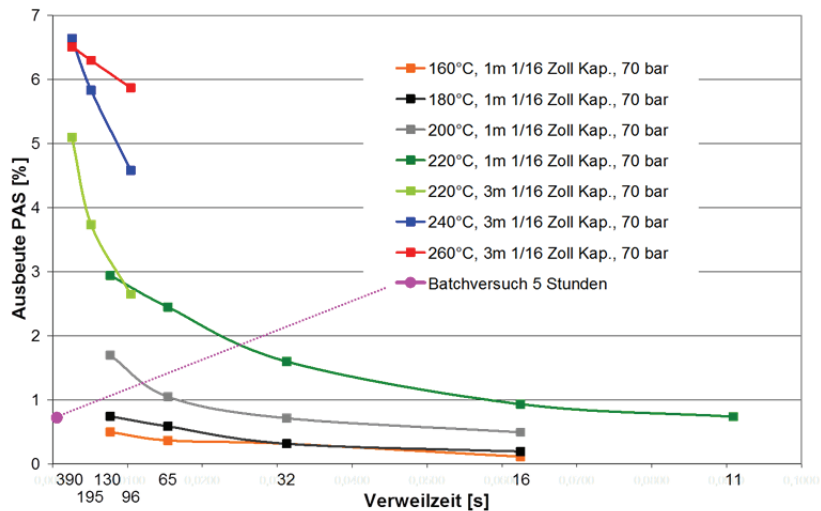


Abbildung 69: Ausbeute an PAS bei der kontinuierlicher Synthese im Kapillarreaktor

8.5.3 Kontinuierliche Versuche mit Aminophenol in wässriger KHCO_3 -Lösung im elektrisch beheizten Mikroreaktor

Um die Produktivität des Prozesses zu erhöhen, wurde die PAS-Synthese anschließend im elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor (siehe Abbildung 60) durchgeführt, wodurch die Möglichkeit zum weiteren Scale-up durch externes Numbering-up gegeben ist. Während bei 220 °C und 240 °C das Verhalten im elektrisch beheizten mikrostrukturierten Reaktor demjenigen im Kapillarreaktor vergleichbar ist, allerdings meist nicht gleich hohe Ausbeuten erreicht werden, weicht es bei 260 °C davon ab, d.h. die höchste Ausbeute wird bei der kürzesten Verweilzeit von 96 s erzielt. Hierbei wird nur eine etwas niedrigere Raum-Zeit-Ausbeute als im Kapillarreaktor erzielt, aber die Produktivität auf 28 mg/h, d.h. das Vierfache gesteigert. Im Vergleich zur Synthese von 2,4-DHBA, bei der mit dem gleichen Reaktor immerhin 225.000 mg/h produziert werden konnten, ist dies allerdings verschwindend wenig.

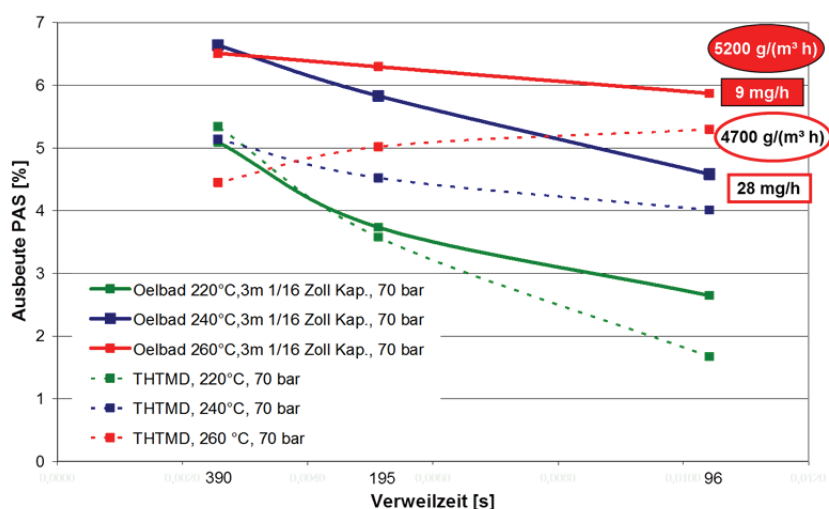


Abbildung 70: Ausbeute bei kontinuierlicher Synthese von PAS im elektrisch beheizten Mikroreaktor im Vergleich zum Kapillarreaktor

Eine erhebliche Verbesserung konnte hier mit der Erhöhung der Konzentration von 3-Aminophenol im Ausgangsgemisch von 0,015 mol/l auf 0,107 mol/l erreicht werden. Dadurch stieg die Produktivität fast um das Zehnfache auf 270 mg/h (Abbildung 71).

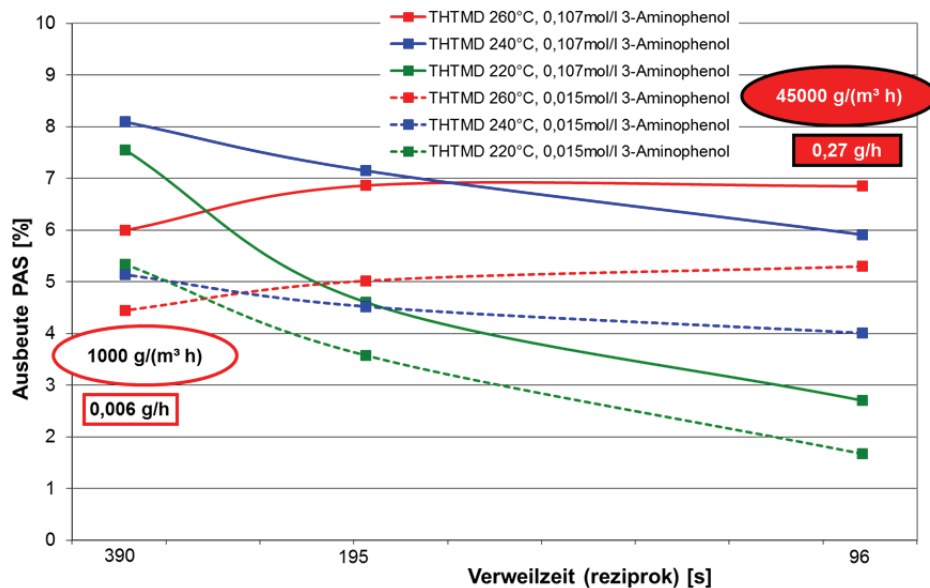


Abbildung 71: Einfluss der Konzentration bei der kontinuierlichen Synthese von PAS im elektrisch beheizten Mikroreaktor

Vergleicht man die eigenen Ergebnisse mit Literaturangaben, z.B. von L. Doub et.al. [41], so wurde mit dem kontinuierlich betriebenen, elektrisch beheizten Mikroreaktor in reichlich 6 min die fünffache Menge an PAS erzeugt im Vergleich zu 24 h im in der Literatur berichteten Batchprozess. Die Raum-Zeit-Ausbeute war 800-mal so groß.

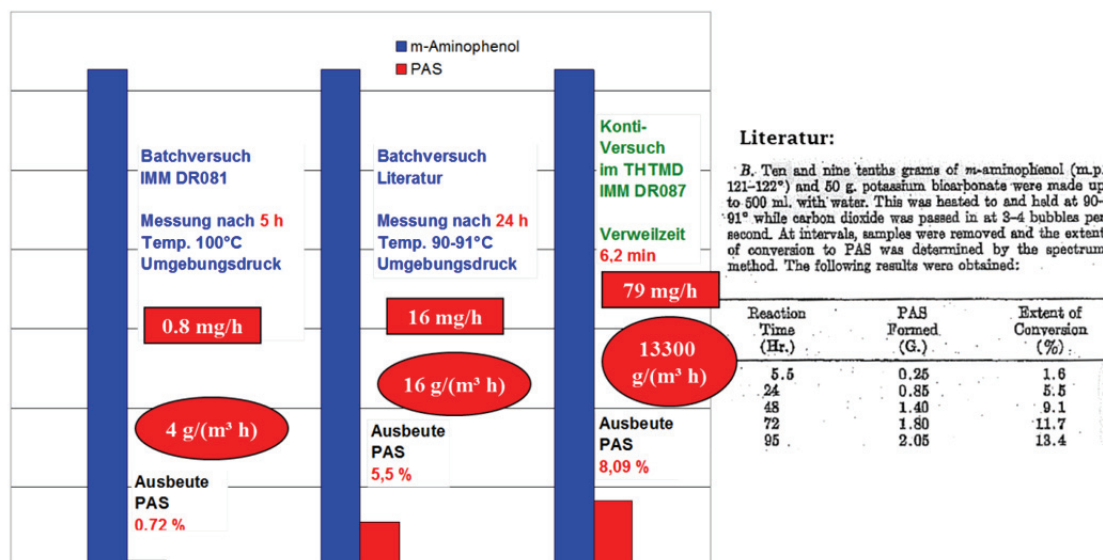


Abbildung 72: Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Literatur [41]

Trotz der relativ geringen Ausbeute, die zum Verzicht auf industrielle Nutzung durch Sigma-Aldrich geführt hat, kann auch diese Prozessentwicklung daher als erfolgreiche Prozessintensivierung durch Anwendung „Neuer Prozessfenster“ gewertet werden.

8.6 Diels-Alder-Synthese

Auf die im Projektantrag vorgesehene vergleichende Untersuchung zur Diels-Alder-Synthese wurde nach Abstimmung mit den Projektpartnern an der FSU Jena verzichtet, da bereits mehrere zusätzliche Untersuchungen, die im Projektantrag noch nicht enthalten waren, durchgeführt wurden. Dies trifft auf die Experimente mit Dimcarb (ITUC der FSU), Phloroglucin (FSU, IMM), NH_4HCO_3 (FSU, IMM) sowie die ausführliche Prozessentwicklung zur Synthese von PAS aus m-Aminophenol (IMM) zu.

Teil C:

Bericht zur ökologischen Bewertung

9 Ökologische Bewertung

Im Folgenden werden die Betrachtungen zur ökologischen Bewertung zunächst getrennt nach diskontinuierlicher und kontinuierlicher Verfahrensweise dargelegt, bevor schließlich eine Zusammenführung der Ergebnisse beider Verfahrensweisen erfolgt.

9.1 Datenbasis

9.1.1 Diskontinuierliche Verfahrensweise

Die Eignung der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] als Reaktivmedium für die Kolbe-Schmitt-Synthese wurde im Rahmen der diskontinuierlichen Syntheseführung von der AG A. Stark ausführlich in Kombination mit der Applikation von Mikrowellenstrahlung (MW) untersucht. Für einen Standardansatz wurde eine Einwaage von 2,2 g Resorcin (20 mmol) und 20 mL des Reaktivmediums [EMIM][HCO₃]/Methanol/Wasser⁵ verwendet. Darüber hinaus wurden verschiedene Reaktionszeiten gewählt, um den Einfluss der Reaktionszeit auf die Reaktionsausbeute zu untersuchen. Weiterhin wurden die Temperaturen zwischen 80 und 160 °C sowie das Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻]: Resorcin zwischen 1,8 : 1 und 5,8 : 1 variiert. In Tabelle 14 sind die speziellen Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Tabelle 14: Spezifische Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Applikation von Mikrowellenstrahlung und Implementierung des Reaktivmediums [EMIM][HCO₃]/Methanol/Wasser⁵

Reaktionsnr.	Stoffmengenverhältnis [HCO ₃ ⁻]: Resorcin	Reaktionszeit [min]	Temperatur [°C]	Druck ⁶ [bar]	Ausbeute [%]
1	2,9 : 1	30	120	5	56
2	2,9 : 1	60	80	7	41
3	2,9 : 1	60	100	7	59
4	2,9 : 1	60	120	8	58
5	2,9 : 1	60	140	10	57
6	2,9 : 1	60	160	13	57
7	5,8 : 1	60	100	9	62
8	5,8 : 1	60	120	11	62
9	1,8 : 1	60	120	9	52
10	2,9 : 1	10	120	4	56
11	2,9 : 1	2	120	2	24

⁵ handelsübliche Mischung zur Stabilisierung der ionischen Flüssigkeit: 50 % IL, 20 % Methanol, 30 % Wasser (jeweils bezogen auf die Gesamtmasse)

⁶ Druck, der durch die Reaktion selbst ohne weitere Beaufschlagung von außen im Reaktionsgefäß erzeugt wird

Es wurde eine Mikrowelle SYNTHOS 3000 von Anton Paar für den präparativen Maßstab eingesetzt. Dieses Mikrowellengerät kann mit maximal 8 Reaktionsgefäßen bestückt werden. Für die Untersuchungen wurden jedoch jeweils nur zwei Reaktionsgefäße in den Rotor eingesetzt, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. Weiterhin verfügt das Gerät über eine interne Energieaufzeichnung, die die jeweils in den Reaktionsraum eingestrahlte Leistung registriert. Diese Energieaufzeichnungen wurden zunächst für die Abschätzung des Energiebedarfs herangezogen und auf eine maximale Kapazitätsauslastung (Bestückung mit acht Reaktionsgefäßen gleichen Ansatzes) bezogen. Im Verlaufe des Projektes konnte auch eine Energiebedarfsmessung durch den Leiter der Abteilung Elektrotechnik der Friedrich-Schiller-Universität Jena exemplarisch für zwei verschiedene Synthesetemperaturen (120 °C bzw. 160 °C) durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass der Wirkungsgrad des Mikrowellengerätes (intern aufgezeichneter Energiebedarf * 100 % / extern gemessener Energieverbrauch) temperaturabhängig bei ca. 20 % liegt. Dieser Wirkungsgrad wurde in der Abschätzung des Energiebedarfs für die präparativ nutzbare Mikrowelle auf Basis der geräte-internen Energieaufzeichnungen berücksichtigt.

Das Temperaturprogramm wurde bei Reaktionszeiten von 30 bzw. 60 min jeweils so gewählt, dass die gewünschte Reaktionstemperatur nach jeweils 5 min erreicht war und anschließend gehalten wurde. Allerdings wurden bei kürzeren Reaktionszeiten von 10 bzw. 2 min (Reaktionsnummern 10, 11) steilere Temperaturrampen angewandt, um schneller auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen und so den Einfluss der Reaktionszeit zu untersuchen. Hierfür lagen jedoch in begrenztem Umfang Energieaufzeichnungen oder -messdaten vor, so dass auf eine detaillierte ökobilanzielle Bewertung dieser Reaktionen verzichtet wurde, da die meiste Energie zum Aufheizen auf die gewünschte Temperatur benötigt wird.

Als weiteres Reaktivmedium wurde DIMCARB, ein Addukt aus Dimethylamin und Kohlendioxid im Stoffmengenverhältnis 1,9 : 1, eingesetzt. Diese Reaktionen wurden in einem Miniautoklaven (MA) SR 16 von Amtec an der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. In diesen Experimenten wurde bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 160 °C über einen Zeitraum von 0 bis 300 min gearbeitet. Das gewählte Stoffmengenverhältnis CO₂ : Resorcin lag konstant bei 3,2 : 1.

Darüber hinaus wurden im Miniautoklaven ebenfalls einige Versuche unter Verwendung eines Adduktes aus Monoethanolamin und CO₂ im Stoffmengenverhältnis von 3,6 : 1 (Ethanolcarb) durchgeführt. Es wurde ebenfalls eine Reaktionstemperatur von 160 °C gewählt und die Reaktionszeiten über einen Bereich von 10 bis 330 min variiert. Hier wurde ein Stoffmengenverhältnis CO₂ : Resorcin von 3,1 : 1 gewählt.

Detaillierte Reaktionsbedingungen, die zur ökologischen Bewertung der Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Implementierung der Amin/CO₂-Addukte herangezogen wurden, können Tabelle 15 entnommen werden. Da für den Einsatz von Ethanolcarb ähnliche Selektivitäten und Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure gefunden wur-

den wie für DIMCARB, werden in Tabelle 15 nur zwei ausgewählte Reaktionen (Reaktionsnummern 18 und 19) dieser Versuchsreihe aufgeführt.

Da für den verwendeten Miniautoklaven keine gemessenen Energieverbrauchswerte vorlagen, wurde der Energiebedarf anhand der theoretischen Leistungsaufnahme abgeschätzt. Hierzu wurde der einfache Ansatz auf die maximale Synthesekapazität des Gerätes von 16 Reaktionsgefäßen extrapoliert und der Energiebedarf auf diese Substanzmengen angerechnet. Dies entspricht einer konservativen Vorgehensweise, da die theoretische Leistungsaufnahme, die dem Typenschild des verwendeten Gerätes oder den zugehörigen Dokumenten entnommen werden kann, ein Maximum darstellt. Die tatsächlich benötigte Energie liegt i. d. R. niedriger.

Tabelle 15: Reaktionsbedingungen für die Untersuchung der diskontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung der Reaktivmedien DIMCARB und Ethanolcarb

Reaktionsnr.	Reaktivmedium	Reaktionszeit [min]	Umsatz Resorcin [%]	Selektivität 2,4-DHBA [%]	Ausbeute 2,4-DHBA [%]
12	DIMCARB	30,6	24	62,5	15
13	DIMCARB	45,6	27,45	56,3	15,45
14	DIMCARB	73,8	30	48,3	14,5
15	DIMCARB	117,3	32	39,4	12,6
16	DIMCARB	210	38,8	33	12,8
17	DIMCARB	331,9	39,6	31,8	12,6
18	Ethanolcarb	30	24	70	15,8
19	Ethanolcarb	60	30	50	16

Auf Grund der Datenbasis mussten die Reaktanden Resorcin , [EMIM][HCO₃], DIMCARB sowie das Ethanolamin/CO₂-Addukt aus Literaturwerten bzw. anhand von Verfahrensdaten aufgebaut werden, da die Substanzen in dieser Form nicht in der Ecoinvent[®]-Datenbank verfügbar waren. Das Substrat Resorcin wird in einem mehrstufigen Verfahren aus Benzol hergestellt. [42] Dieses wird zunächst in zwei Schritten mit Schwefelsäure und Schwefeltrioxid zu *m*-Disulfonsäure umgesetzt und anschließend mit Natriumhydroxid bei 340 °C „verbacken“. Resorcin gehört der Toxizitätsklasse 4 an, gilt als hautreizend und wurde in die Wassergefährdungsklasse 2 eingestuft. [43]

Die im Rahmen dieses Projektteils verwendete ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] kann in zwei Schritten hergestellt werden. Zunächst wird 1-Methylimidazol mit Chlorethan alkyliert [44] und anschließend erfolgt ein Anionenaustausch durch Zugabe von Wasser und Einblasen von Kohlendioxid zu [EMIM][HCO₃] [45]. Die Substanz ist reizend und wurde in die Wassergefährdungsklasse 3 eingestuft. [46] Allerdings konnten keine Angaben zur Toxizität ermittelt werden.

Die Amin/CO₂-Addukte DIMCARB und Ethanolamin/CO₂ wurden jeweils direkt vor dem Einsatz in der Synthese aus dem jeweiligen Amin (Dimethylamin bzw. Monoethanolamin) und Kohlendioxid hergestellt. Beide Amine sowie Kohlendioxid sind

in der Ecoinvent[®]-Datenbank verfügbar. Ziel der Verwendung dieser Reaktivmedien war einerseits die leichte Abtrennung und Rückführung der Medien aus dem Reaktionsgemisch, da sich insbesondere DIMCARB bei 61 °C in seine gasförmigen Bestandteile Dimethylamin und Kohlendioxid zersetzt. Andererseits sollte untersucht werden, ob die Waschlösungen, die bei der Kohlendioxid-Adsorption im Rahmen der Ammoniak-Synthese entstehen, direkt als Reaktivmedien eingesetzt werden können, um so eine Entsorgung des Ethanolamin/CO₂-Gemisches zu vermeiden und ggf. Ethanolamin nach der Kolbe-Schmitt-Reaktion für den erneuten Einsatz in der Gaswäsche zurückzuführen. [47]

Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wurden bereits erste Rückführungsversuche für das Reaktivmedium DIMCARB durchgeführt. [48] Hierbei konnten z. B. bei einer Destillationstemperatur von 70-90 °C und einer Kühlung mittels Eis/NaCl-Mischung Rückführungsausbeuten von 84 % erreicht werden. Im Anschluss an die Destillation des Mediums ist ggf. eine Regeneration mittels Einströmen von zusätzlichem Kohlendioxid zur Einstellung des optimalen Stoffmengenverhältnisses von Dimethylamin und Kohlendioxid erforderlich, um die gewünschten Syntheseigenschaften (z. B. Viskosität) zu erhalten.

Die Isolierung und Reinigung des Rohproduktes wurde in Anlehnung an die am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführten Fällungsversuche [49] abgeschätzt, die in Abschnitt 9.1.2 ausführlicher beschrieben werden. Es wurde davon ausgegangen, dass durch die Fällung nur das Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure als Niederschlag erhalten wird, so dass keine Produkttrennung in die Betrachtungen einbezogen wurde. Diese Prozedur wurde für die ökologische Bewertung der Produktisolierung unter Rückführung der verwendeten Reaktivmedien DIMCARB und [EMIM][HCO₃] herangezogen.

Darüber hinaus wurde für ausgewählte Synthesen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] ein hypothetisches Aufarbeitungs- und Rückführungsverfahren in die ökologische Bewertung aufgenommen: Hierbei wird das Rohprodukt zunächst entsprechend der am Institut für Mikrotechnik Mainz durchgeführten Fällungsmethode^[49] isoliert und die ionische Flüssigkeit ([EMIM]Cl) durch Anionenaustausch mit Kaliumhydrogencarbonat wieder regeneriert [50]. Allerdings konnte die Effizienz des Anionenaustauschs mit Kaliumhydrogencarbonat im Rahmen dieses Projektes nicht nachgewiesen werden. In der Praxis würden hierfür eher Anionenaustauscher-Harze eingesetzt werden. [51] Auf Grund der Datenverfügbarkeit wurde jedoch auf die Bilanzierung dieser Regenerierungsmethode verzichtet.

9.1.2 Kontinuierliche Verfahrensweise

Während die experimentellen Untersuchungen zur diskontinuierlichen Reaktionsführung auf die Implementierung von Reaktivmedien und die Applikation von Mikrowellenstrahlung fokussiert waren, wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz vorrangig die kontinuierliche Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure zunächst in einem 1/16 Zoll-

Kapillar-Mikroreaktor (Edelstahl, Länge: 1 m) untersucht. Hierbei wurden sowohl wässrige Lösungen von Kaliumhydrogencarbonat, aber auch die ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] eingesetzt. Neben den Flussraten (0,017-0,55 L/h) wurden auch die Reaktionstemperaturen (120-250 °C) variiert bzw. zusätzlich superkritisches Kohlendioxid in der wässrigen Synthese mit Kaliumhydrogencarbonat implementiert. Darüber hinaus wurde zu Beginn der experimentellen Untersuchungen eine diskontinuierliche Reaktion von Resorcin und wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung als interne Referenzreaktion durchgeführt. Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Synthesebedingungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen für die ökologische Bewertung der kontinuierlichen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor unter Verwendung eines klassischen Ölbades für den Energieeintrag

Reaktionsnr.	Reaktionsmedium	Stoffmengenverhältnis [HCO ₃] ⁻ : Resorcin	Volumenstrom [L/h]	VWZ [s]	T [°C]	p [bar]	Ausbeute [%]
20	Wasser	3 : 1	Batch	7200	100	-	40
21	Wasser	3 : 1	0,2	22 ⁷	180	35	37
22	Wasser	3 : 1	0,2	11	250	35	27
23	Wasser/sc-CO ₂	3 : 1	0,2	11	180	120 ⁸	37
24	[EMIM][HCO ₃]/ Methanol/Wasser 50:20:30 Ma%	3 : 1	0,2	11	180	35	51
25	[BMIM][HCO ₃]/ Methanol/Wasser 50:20:30 Ma%	3 : 1	0,2	11	180	35	44

Neben dem Substrat Resorcin sowie der ionischen Flüssigkeit [EMIM][HCO₃] wurden im Rahmen dieses Projektteils auch die Substanzen [BMIM][HCO₃] sowie Kaliumhydrogencarbonat aus Literaturwerten aufgebaut, da in der Ecoinvent[®]-Datenbank keine entsprechenden Datensätze verfügbar waren. Die Herstellung von [BMIM][HCO₃] wurde analog zur Synthese von [EMIM][HCO₃] als zweistufiger Prozess in die ökologische Bilanzierung aufgenommen. Zunächst wird 1-Methylimidazol mit Butylchlorid in Acetonitril unter Rückflussbedingungen alkyliert [52] und anschließend erfolgt der Anionenaustausch durch Zugabe äquimolarer Mengen Kohlendioxid und Wasser zu [BMIM]Cl bei Raumtemperatur [45]. Auch für [BMIM][HCO₃] liegen kaum Angaben zur Toxizität vor. Die Substanz wirkt jedoch stark reizend bei Kontakt mit der Haut oder den Augen und wird als gesundheitsgefährdend sowie stark wassergefährdend (WGK 3) eingestuft. [53] Kaliumhydrogencarbonat kann hingegen leicht durch Einleiten von Kohlendioxid in eine wässrige Kaliumcarbonat-Lösung erhalten werden. [54] Diese Substanz wird nicht als gesundheits- oder wassergefährdend bewertet; sie könnte aber Haut- bzw. Schleimhautreizungen bei Kontakt hervorrufen. [55]

⁷ Verwendung einer 2 m-Edelstahlkapillare

⁸ Hoher Druck zur Einstellung superkritischer Bedingungen

Die Erwärmung der Reaktionslösung erfolgte zunächst mit Hilfe eines konventionellen Ölbad. Die zum Aufheizen bzw. zum Kühlen/Quenchen benötigte elektrische Energie wurde durch Energiemessungen am Institut für Mikrotechnik Mainz während der Reaktionen ermittelt. Lediglich für die Batch-Synthese lagen keine Energiemessdaten vor, so dass der Energiebedarf der diskontinuierlichen Synthese anhand der theoretischen Leistungsaufnahme des verwendeten Ölbad abgeschätzt wurde.

Für zwei ausgewählte wässrige Kolbe-Schmitt-Synthesen wurde am Institut für Mikrotechnik Mainz eine Aufarbeitung der Reaktionslösung und die Isolierung des Produktes vorgenommen. Hierbei wurde jeweils die über einen bestimmten Zeitraum aufgefangene Reaktionslösung unter Rühren in eine verdünnte Salzsäure-Lösung (pH 1,0) getropft. Zur Vervollständigung der Fällung wurde diese Lösung über Nacht gekühlt und der Niederschlag schließlich filtriert. Zur Reinigung des Rohproduktes wurde der erhaltene Niederschlag aus Wasser umkristallisiert. [49] Für die Übertragung der Aufarbeitung auf weitere wässrige Kolbe-Schmitt-Ansätze wurde der Verlust an (Roh-)Produkt gemittelt, der durch diese Produktisolierung in den beiden durchgeführten Reaktionen entstand (ca. 33 %). Eine mögliche Optimierung des Verfahrens wurde dabei jedoch nicht berücksichtigt. Für die Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten wurde die gleiche hypothetische Rückführungsprozedur für die ökologische Bewertung herangezogen wie sie in Abschnitt 9.1.1 erläutert wurde.

Tabelle 17: Ausgewählte experimentelle Ergebnisse im elektrisch beheizten Mikroreaktor für die ökologische Bewertung (Auszug)

<i>Reaktionsnr.</i>	<i>Reaktionsmedium</i>	<i>Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin</i>	<i>Volumenstrom [L/h]</i>	<i>VWZ [s]</i>	<i>T [°C]</i>	<i>p [bar]</i>	<i>Ausbeute [%]</i>
26	Wasser	3 : 1	0,67	32	160	70	19
...							
32	Wasser	3 : 1	0,67	32	180	70	31
33	Wasser	3 : 1	1,34	16	180	70	29
34	Wasser	3 : 1	1,94	11	180	70	23
35	Wasser	3 : 1	2,68	8	180	70	20
36	Wasser	3 : 1	3,29	6,5	180	70	19
37	Wasser	3 : 1	5,35	4	180	70	10
38	Wasser	3 : 1	0,67	32	200	70	37
...							
44	Wasser	3 : 1	0,67	32	220	70	36
...							

Im Laufe des Projektes wurde ein elektrisch beheizter Mikroreaktor entwickelt und in der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure eingesetzt. Mit Hilfe dieses Reaktors konnten höhere Flussraten bzw. Durchsätze als im Kapillar-Mikroreaktor realisiert werden. Die Reaktionstemperaturen wurden im Bereich 160-220 °C sowie die Flussraten von 0,67 bis 5,35 L/h variiert. Die im Rahmen der Experimente im elektrisch beheizten Mikroreaktor erzielten Ergebnisse, die für die ökologische Bewertung herangezogen wurden, werden in Tabelle 17 wiedergegeben.

Dieser Reaktortyp wurde schließlich zum Aufbau der Pilotanlage herangezogen, bei der bis zu 3 Reaktoren gleichzeitig betrieben wurden. In der Pilotanlage wurden ausschließlich wässrige Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen zur Durchführung der Kolbe-Schmitt-Synthese verwendet. Die Volumenströme je Reaktor wurden im Bereich von 0,7-4 L/h sowie die Temperaturen von 200 bis 240 °C variiert. Es wurde hauptsächlich bei einem Druck von 70 bar gearbeitet. Lediglich für eine Versuchsreihe bei 220 °C wurde ein Druck von 100 bar verwendet, um dessen Einfluss auf die Reaktionsausbeute zu untersuchen. Der Energiebedarf für die Beheizung der Reaktionslösung wurde anhand thermodynamischer Stoffdaten sowie der Energieverbrauch der Pumpe und des Kühlsystems anhand von gemessenen Leistungsdaten am Institut für Mikrotechnik Mainz abgeschätzt. Die experimentellen Ergebnisse, die für die ökologische Bewertung herangezogen wurden, sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Experimentelle Ergebnisse der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese im Pilotmaßstab (Auszug)

Reaktionsnr.	Anzahl Reaktoren	Volumenstrom [L/h]	VWZ [s]	T [°C]	p [bar]	Ausbeute [%]
P1	3	2,1	32	200	70	37
P2	3	4,2	16	200	70	34
P3	3	8,4	8	200	70	26
P4	3	10,3	6,5	200	70	26
P5	3	12	5,6	200	70	21
...						
P11	3	2,1	32	220	100	34
P12	3	4,2	16	220	100	34
P13	3	8,4	8	220	100	32
P14	3	10,3	6,5	220	100	31
P15	3	12	5,6	220	100	30
...						
P27	1	2,8	8	230	70	33
P28	1	3,4	6,5	230	70	33
P29	1	4	5,6	230	70	33

9.1.3 Industrielle Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure

Zur Gegenüberstellung der im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Ergebnisse mit der konventionellen industriellen Synthese des Zielproduktes 2,4-Dihydroxybenzoesäure wurde eine Literatur- und Patentrecherche durchgeführt. Dabei konnten jedoch keine Verfahrensvorschriften im industriellen Maßstab ermittelt werden.

Es wurde jedoch eine Verfahrensvorschrift im Technikums- bzw. Pilotmaßstab [56] gefunden. Hierbei wird Resorcin in einem 35 L-Feststoffreaktor mit Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat versetzt und 3 Stunden auf 120 °C erwärmt. Anschließend wird das abgekühlte Gemisch in Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mehrfach gewaschen und getrocknet. Inwieweit dieses Verfahren als industriell relevant einzustufen ist, konnte jedoch nicht ermittelt werden. Die für die ökologische Bewertung herangezogenen Substanzmengen sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Verfahrensdaten für die Abschätzung des Umweltbelastungspotenzials der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab ^[56]

Input		Output	
Resorcin	3,3 kg	2,4-Dihydroxybenzoesäure	4,1 kg
Kaliumhydrogencarbonat	5 kg	Abfallstoffe	62,2 kg
Natriumhydrogencarbonat	10 kg		
Wasser	28 kg		
Konz. Salzsäure	20 kg		
Energie (Wasserdampf)	4,3 kg		

9.2 Ergebnisse der ökologischen Bewertung

Die zu untersuchenden Aspekte werden in den folgenden Abschnitten zunächst anhand der Umweltwirkpotenziale des Humantoxizitäts- sowie des Treibhauspotenzials beschrieben. Die ebenfalls im Rahmen der forschungsbegleitenden Bewertung untersuchte Wirkkategorie des kumulierten Energieaufwandes wird zusammen mit weiteren Umweltbelastungspotenzialen nach Guinée [30] in aggregierter Form dargestellt. Alle Diagramme wurden anhand der kontinuierlichen Reaktion unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] (Reaktionsnr. 24) auf 1 normiert. Zur besseren Übersicht wurde jedoch dieses Basis-Szenario nicht in jeder Grafik dargestellt.

9.2.1 Diskontinuierliche Verfahrensweise

9.2.1.1 Einfluss von Reaktionstemperatur und Stoffmengenverhältnis unter Implementierung von [EMIM][HCO₃]

In Abbildung 73 ist das Humantoxizitätspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] bei konstantem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 2,9 : 1 und unter Einstrahlung von Mikrowellenenergie dargestellt. Hierbei wurden bei einer Reaktionszeit von 60 min die Temperaturen in 20 °C-Schritten von 80 °C auf 160 °C erhöht (Reaktionsnr. 2-6). Zusätzlich wurde das Stoffmengenverhältnis der ionischen Flüssigkeit in Bezug auf das Substrat Resorcin variiert.

Bei den Reaktionen unter einem konstanten Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 2,9 : 1 zeigt sich, dass die Synthese bei 80 °C mit einer Ausbeute von 41 % (Reaktionsnr. 2) das höchste Humantoxizitätspotenzial innerhalb dieser Reaktionen aufweist. Darüber hinaus gibt es in Folge der sich ähnelnden Reaktionsausbeuten nur sehr geringe Unterschiede im Humantoxizitätspotenzial der Reaktionen bei Temperaturen zwischen 100 und 160 °C.

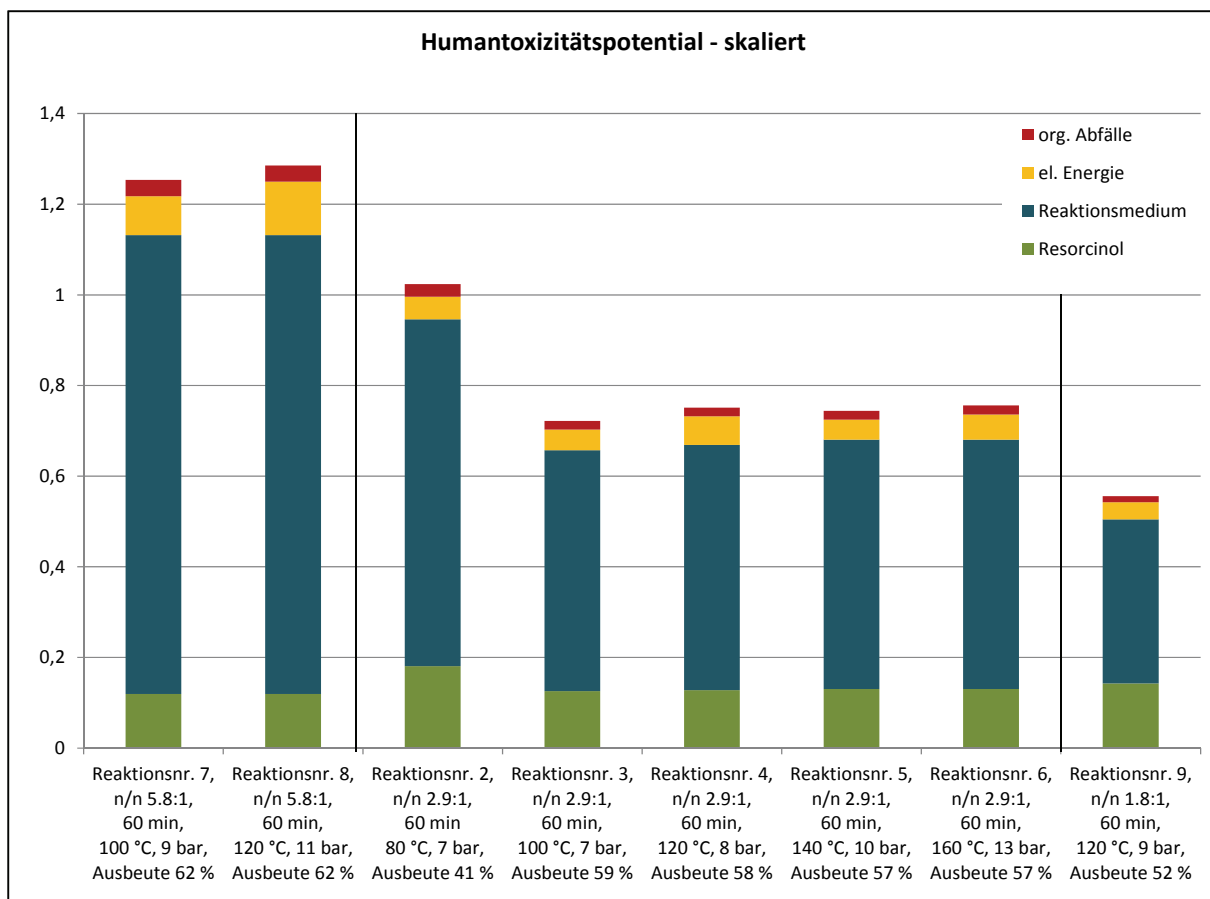


Abbildung 73: HTP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von [EMIM][HCO₃⁻] und Resorcin bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Reaktionszeit von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellenenergie

Deutlicher ist der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses zu erkennen. Die Reaktionen mit einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 5,8 : 1 weisen trotz höchster Reaktionsausbeuten von jeweils 62 % die höchsten Beiträge zum Humantoxizitätspotenzial auf. Hingegen wird das geringste Humantoxizitätspotenzial von der diskontinuierlichen Reaktion mit einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 1,8 : 1 bei 120 °C und einer Ausbeute von 52 % verursacht.

Auch die Wirkkategorie des Treibhauspotenzials (Abbildung 74) wird signifikant von der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit dominiert. Allerdings weisen die Bereitstellung der elektrischen Energie für die Erzeugung der Mikrowellenstrahlung sowie die Entsorgung organischer Abfälle ebenfalls einen deutlichen Beitrag zum Treibhauspotenzial auf. Wie auch beim Humantoxizitätspotenzial zeigt sich die Tendenz, dass das Treibhauspotenzial unter konstantem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 2,9 : 1 signifikant von der erzielten Reaktionsausbeute bestimmt wird. Bei Variation des Stoffmengenverhältnisses wird allerdings die eingesetzte Menge an ionischer Flüssigkeit in Bezug auf das Substrat Resorcin zum dominierenden Einflussfaktor. So weisen die Reaktionen mit einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 5,8 : 1 ein um ca. 60 % erhöhtes Treibhauspotenzial gegenüber der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese mit einem Stoff-

mengenverhältnis $[\text{HCO}_3^-]$: Resorcin von 1,8 : 1 auf, obwohl die erzielten Ausbeuten jeweils 10 % höher sind.

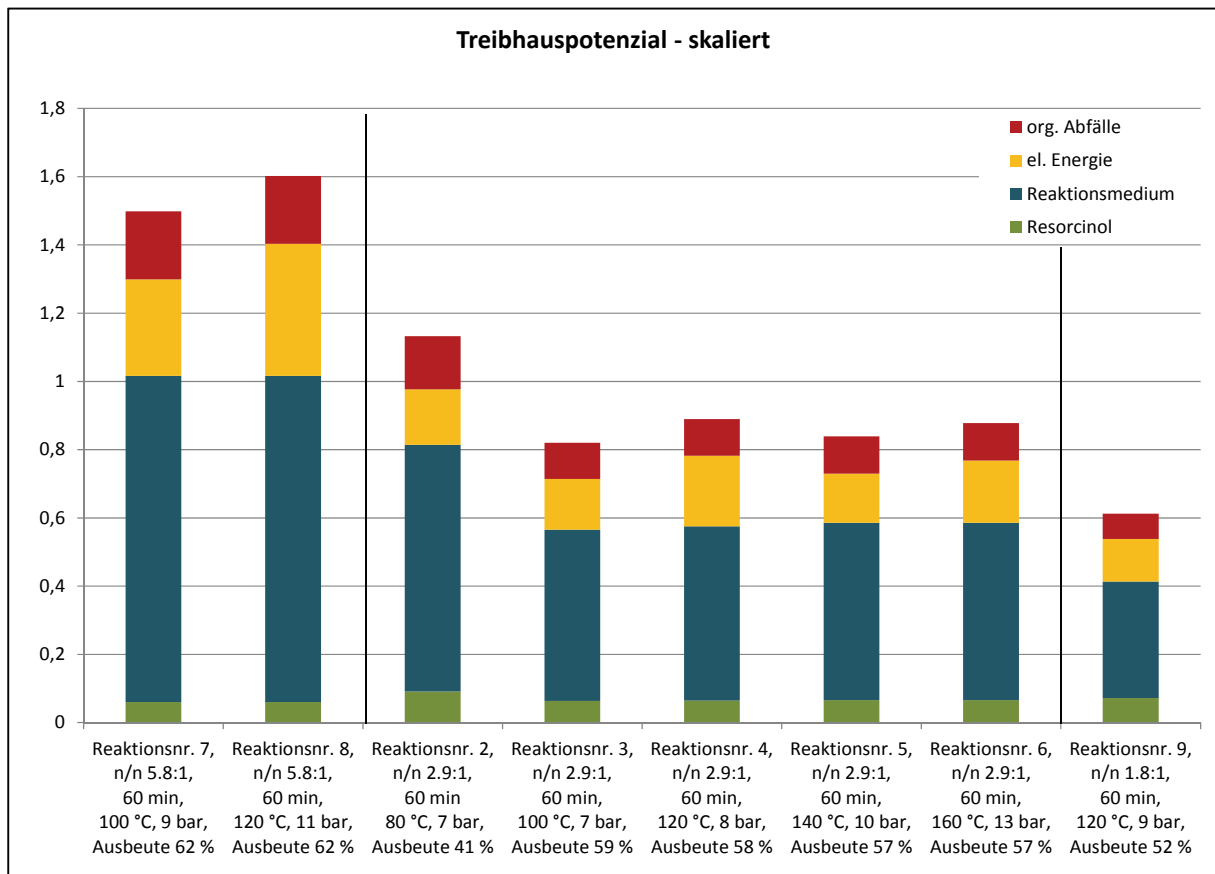


Abbildung 74: GWP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3^-]$ und Resorcin bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen und einer Reaktionszeit von jeweils 60 min unter Einstrahlung von Mikrowellenenergie

➔ **Das Stoffmengenverhältnis von $[\text{HCO}_3^-]$: Resorcin sollte daher möglichst gering gehalten werden, um das Umweltbelastungspotenzial, das aus der Bereitstellung der ionischen Flüssigkeit resultiert, zu minimieren.**

9.2.1.2 Einfluss der Reaktionszeit unter Implementierung von $[\text{EMIM}][\text{HCO}_3^-]$

Zur Untersuchung, ob durch die Einstrahlung von Mikrowellenenergie ökologische Vorteile aus der Verkürzung der Reaktionszeiten der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcin abgeleitet werden können, wurden bei Reaktionstemperaturen 120 °C sowie 140 °C die Reaktionszeiten von 60, 30, 10 und 2 min gewählt. In Abbildung 75 ist exemplarisch das Treibhauspotenzial für diese Untersuchungsszenarien bei 120 °C dargestellt. Zur Abschätzung der benötigten Energie wurde hierbei der aus den externen Messungen abgeleitete Wirkungsgrad der Mikrowelle SYNTHOS 3000 ebenfalls auf die 10 min-Synthese angewandt, wobei für dieses Szenario eine interne Energieaufzeichnung der Mikrowelle herangezogen werden konnte. Diese Vorgehensweise wurde auch für die 2 min-Synthese verwendet, für die jedoch keine Informationen zum Energiebedarf vorlagen.

Der Abbildung kann zunächst eine Reduktion des Treibhauspotenzials um ca. 15 % durch die Verkürzung der Reaktionszeit von 60 auf 10 min entnommen werden. Da-

bei unterscheiden sich die Reaktionsausbeuten lediglich um 2 %. Die Reduktion des Treibhauspotenzials dieser Szenarien resultiert somit vorrangig aus der Reduktion des Energiebedarfs zum Aufheizen des Reaktionsgemisches mit Hilfe von Mikrowellenstrahlung. Im Gegensatz dazu ist das Treibhauspotenzial der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von Resorcin mit einer Reaktionszeit von 2 min um einen Faktor um ca. 100 % gegenüber der Synthese mit einer Reaktionszeit von 60 min erhöht. Hier scheint zwar der Energieverbrauch der Mikrowelle zur Erwärmung des Reaktionsgemisches noch niedriger zu sein als bei einer Reaktionszeit von 10 min, jedoch wird dieser Effekt durch die signifikant geringere Produktausbeute von 24 % überkompensiert.

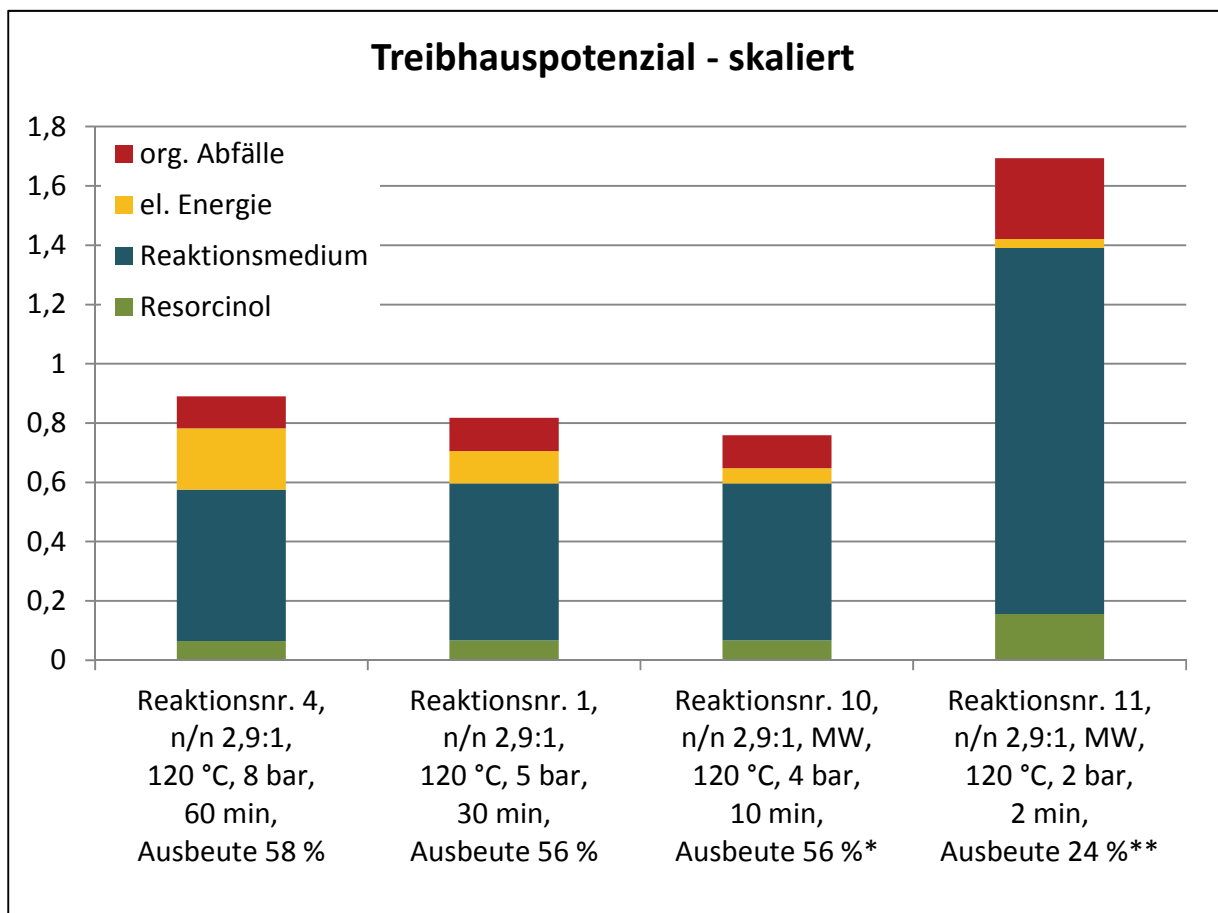


Abbildung 75: GWP der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃] : Resorcin 2,9 : 1 bei 120 °C unter Variation der Reaktionszeiten (*-Energie für Mikrowelle anhand Wirkungsgrad bei 60 min auf Basis interner Energieaufzeichnungen abgeschätzt, **-Energieabschätzung auf Basis des Ansatzes für 10 min)

Bei der Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeiten bei 140 °C würde sich wahrscheinlich ein ähnliches Bild ergeben. Allerdings scheint das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion bei einer Reaktionszeit von 2 min weniger signifikant über dem der Reaktionszeiten zwischen 10 und 60 min zu liegen, da bei einer Temperatur von 140 °C bereits nach 2 min eine Produktausbeute von 45 % erzielt werden konnte. Diese Abschätzung sollte jedoch durch weiterführende Energiemessungen verifiziert werden.

9.2.1.3 Einsatz von DIMCARB und Ethanolcarb als potenzielle Reaktivmedien

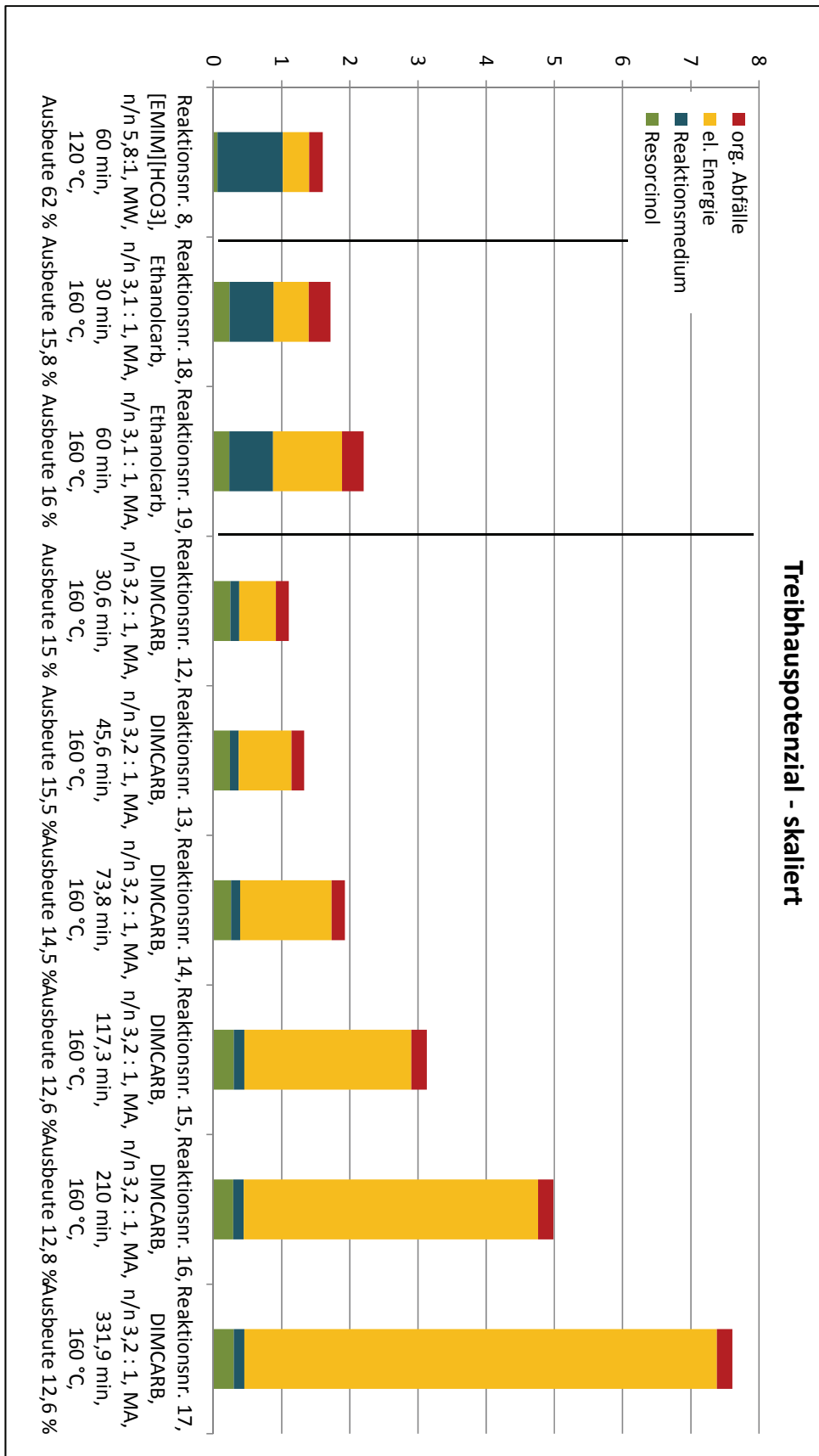


Abbildung 76: GWP der diskontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] im Mikrowellenfeld (links) sowie unter Einsatz von Ethanolcarb (Mitte) und DIMCARB im Miniautoklaven (rechts)

Neben [EMIM][HCO₃] wurden weiterhin Amin-CO₂-Addukte in der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Reaktion eingesetzt, um deren Eignung als Reaktivmedien zu untersuchen. In Abbildung 76 sind daher zwei ausgewählte Synthesen unter Verwendung von Ethanolcarb sowie eine Versuchsreihe unter Einsatz von DIMCARB der Reaktion unter Nutzung von [EMIM][HCO₃] im Stoffmengenverhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcin von 5,8 : 1 gegenübergestellt.

Für beide Amin-CO₂-Addukte wurde ein hoher Beitrag der Energiebereitstellung zum Treibhauspotenzial gefunden. Dieser nimmt mit zunehmender Reaktionszeit zu. Der Grund hierfür ist die sinkende Ausbeute an Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure mit zunehmender Reaktionszeit, da unter den gewählten Bedingungen die Bildung des Nebenproduktes 2,6-Dihydroxybenzoesäure begünstigt wird. Dieser Befund wurde sowohl für Ethanolcarb als auch für DIMCARB beobachtet. In Abbildung 76 sind daher nur die Reaktionen unter Implementierung von Ethanolcarb dargestellt, für die die höchsten Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure erhalten wurden (Reaktionsnr. 18 und 19). Für das Reaktivlösungsmittel DIMCARB wurde dieser Effekt jedoch detaillierter untersucht. Die Szenarien mit einer Reaktionszeit von 30,6 bzw. 45,6 min weisen den geringsten Beitrag zur Wirkkategorie des Treibhauspotenzials auf. Diese beiden Szenarien scheinen somit trotz ihrer niedrigen Produktausbeuten von 15 bzw. 15,45 % wegen der geringen Vorketten-Belastung des Reaktivmediums DIMCARB ökologisch konkurrenzfähig zu den Synthesen unter Zugabe von [EMIM][HCO₃] zu sein.

→ Bei einer zukünftigen Implementierung von DIMCARB in die Kolbe-Schmitt-Synthese sollten aus ökologischer Sicht auf Grund der abnehmenden Selektivität an Zielprodukt 2,4-Dihydroxybenzoesäure sowie des limitierten Umsatzes an Resorcin kurze Reaktionszeiten gewählt werden.

Weiterhin ist zu beobachten, dass Ethanolcarb und DIMCARB trotz der geringen Produktausbeuten jeweils geringere Beiträge zum Treibhauspotenzial liefern als die ionische Flüssigkeit [EMIM][HCO₃]. Der Beitrag von Ethanolcarb zum Treibhauspotenzial ist ca. 32 % geringer als der Beitrag von [EMIM][HCO₃]. DIMCARB weist einen um ca. 83 bis 87 % reduzierten Beitrag zum Treibhauspotenzial der untersuchten Kolbe-Schmitt-Reaktionen auf.

Abbildung 77 gibt das Humantoxizitätspotenzial der Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Einsatz von Ethanolcarb gegenüber der Nutzung von [EMIM][HCO₃] sowie gegenüber der Reaktion mit dem geringsten Umweltbelastungspotenzial unter Zugabe von DIMCARB wieder. Im Vergleich zu dem Einsatz von [EMIM][HCO₃] im molaren Verhältnis [HCO₃]⁻ : Resorcin von 5,8 : 1 ist das Humantoxizitätspotenzial der Synthese unter Einsatz von Ethanolcarb um einen Faktor von ca. 31 erhöht. Ursache hierfür ist der hohe Beitrag der Bereitstellung von Monoethanolamin. Allerdings wurde im Rahmen der ökologischen Bewertung in Anbetracht der zur Verfügung stehenden Datenbasis nicht berücksichtigt, dass das Monoethanolamin-CO₂-Gemisch potenziell aus den Gaswaschanlagen der Ammoniak-Produktion Verwendung finden könnte. In

diesem Falle müsste für das Reaktivmedium eine Allokation vorgenommen werden, um das Umweltbelastungspotenzial der eingesetzten Lösung sachgerecht zu vermindern. Auf Grund der Datenlage war eine solche Allokation im Rahmen dieses Fallbeispiels jedoch nicht möglich.

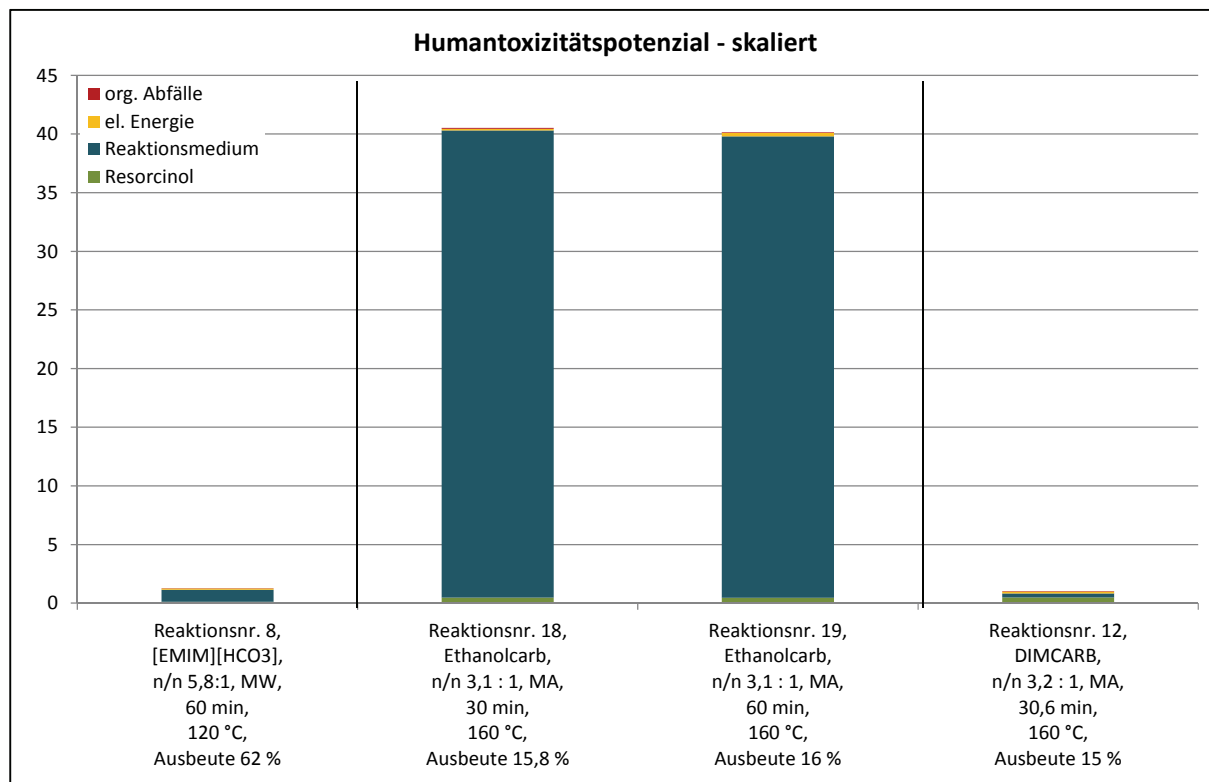


Abbildung 77: HTP für die Gegenüberstellung ausgewählter Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Nutzung verschiedener Reaktivmedien

In den Abbildungen wurden jedoch die möglichen Aufarbeitungs- und Rückführungsprozeduren für die jeweiligen Medien noch nicht berücksichtigt, so dass eine abschließende Beurteilung der relativen ökologischen Vorteilhaftigkeit eines Mediums gegenüber den jeweils anderen hier noch nicht abschließend beurteilt werden kann. In weiteren Betrachtungen wird nur noch das Szenario mit dem geringsten Umweltbelastungspotenzial in Bezug auf die mögliche Implementierung von DIMCARB (Reaktionsnr. 12) in die Diskussionen einbezogen.

9.2.1.4 Einfluss der Aufarbeitung

Der Fokus der experimentellen Untersuchungen lag in beiden Projektteilen jeweils auf der Etablierung und dem Vergleich verschiedener Synthesalternativen der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure. Dennoch wurden einige Untersuchungen zur Rückführbarkeit der Reaktivmedien durchgeführt. Auf Grund der gasförmigen Ausgangsstoffe zur Bildung von DIMCARB und dem vergleichsweise niedrigen Zersetzungspunkt wurden die Untersuchungen auf die Rückführbarkeit von DIMCARB konzentriert. Dabei wurden für die Verwendung reinen DIMCARBs sowie für die Nutzung realer Reaktionslösungen die Destillation und Re-Kondensierung von Dimethylamin und Kohlendioxid sowie die Rückführungsausbeuten und –

zusammensetzungen bei verschiedenen Destillations- und Kondensationstemperaturen untersucht. [48]

Bei der Bewertung der Rückführung wurde davon ausgegangen, dass aus der Reaktionslösung (Abkühlen nach Ende der Reaktion im Miniautoklaven) zunächst DIMCARB bei 90 °C abdestilliert wird und in einem Vorlagengefäß, das mit einer Eis/NaCl-Mischung gekühlt wird, auskondensiert. Zu dem verbleibenden Rückstand, der weiterhin das Rohprodukt enthält, wird schließlich in Anlehnung an die am IMM durchgeführte Aufarbeitung der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese [49] Salzsäure zur Hydrolyse des Produktes zugegeben, das dabei ausfällt. Das Rohprodukt kann anschließend gewaschen und getrocknet werden. Der verbleibende Rückstand wird als organischer Abfall entsorgt.

Zur Rückführung der ionischen Flüssigkeit lagen jedoch keine konkreten experimentellen Untersuchungen für den Einbezug in die ökologische Bewertung vor, so dass hier nur hypothetische Betrachtungen erfolgen konnten. Dabei wurde in Anlehnung an die am IMM durchgeführte Aufarbeitung [49] zunächst eine Isolierung des Produktes mittels Fällung berücksichtigt und anschließend eine Regeneration der ionischen Flüssigkeit durch Zugabe von Kaliumhydrogencarbonat angenommen. [50] Nicht umgesetztes Resorcin verbleibt dabei im Reaktionsmedium und könnte somit in die Reaktion zurückgeführt werden. Auf Grund fehlender experimenteller Untersuchungen konnte für diese hypothetische Aufbereitungsprozedur die Validität der getroffenen Annahmen nicht überprüft werden.

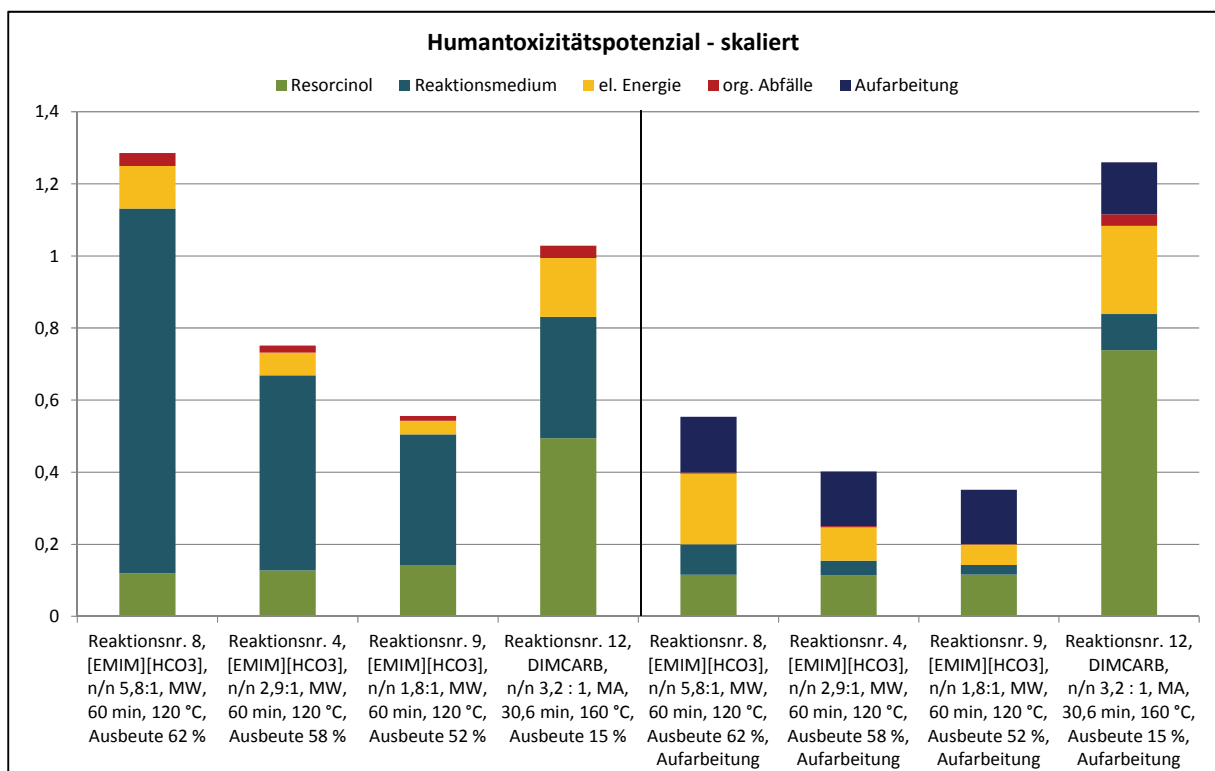


Abbildung 78: HTP für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB ohne und mit Aufarbeitung

In Abbildung 78 sind für einige ausgewählte diskontinuierliche Synthesen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB die Humantoxizitätspotenziale der Reaktion ohne Aufarbeitung der Reaktionslösung den Humantoxizitätspotenzialen gegenübergestellt, die sich aus der Produktisolierung und Rückführung des jeweiligen Mediums ergeben würden. Darin sind deutliche Unterschiede in der Auswirkung der Aufarbeitungsprozedur der betrachteten Szenarien zu erkennen. Für die Kolbe-Schmitt-Synthesen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] kann das Humantoxizitätspotenzial durch die Betrachtung der Produktisolierung und Rückführung der ionischen Flüssigkeit signifikant um 37-57 % gegenüber der Bewertung der reinen Reaktionen (ohne Aufarbeitung) erzielt werden. Dies resultiert aus dem deutlich geringeren Bedarf an ionischer Flüssigkeit. Darüber hinaus wurde in diesen Szenarien die Rückführung des nicht in der Reaktion verbrauchten Resorcins angenommen. Auf diese Weise wird ein evtl. bei der Ausfällung des Produktes auftretender Substanzverlust kompensiert. Unter Implementierung von DIMCARB steigt jedoch der Beitrag zum Humantoxizitätspotenzial durch die Berücksichtigung einer Aufarbeitungsprozedur. Dieser Befund ist hauptsächlich auf den Substanzverlust an Rohprodukt bei der Ausfällung aus dem Sumpf zurückzuführen. Hieraus resultiert ein höherer Bedarf an frischem Resorcin (es wurde keine Rückführung dieses Substrates angenommen) sowie der Energiebedarf. Der Effekt einer niedrigen Produktausbeute wird somit durch die Berücksichtigung der Aufarbeitung verstärkt.

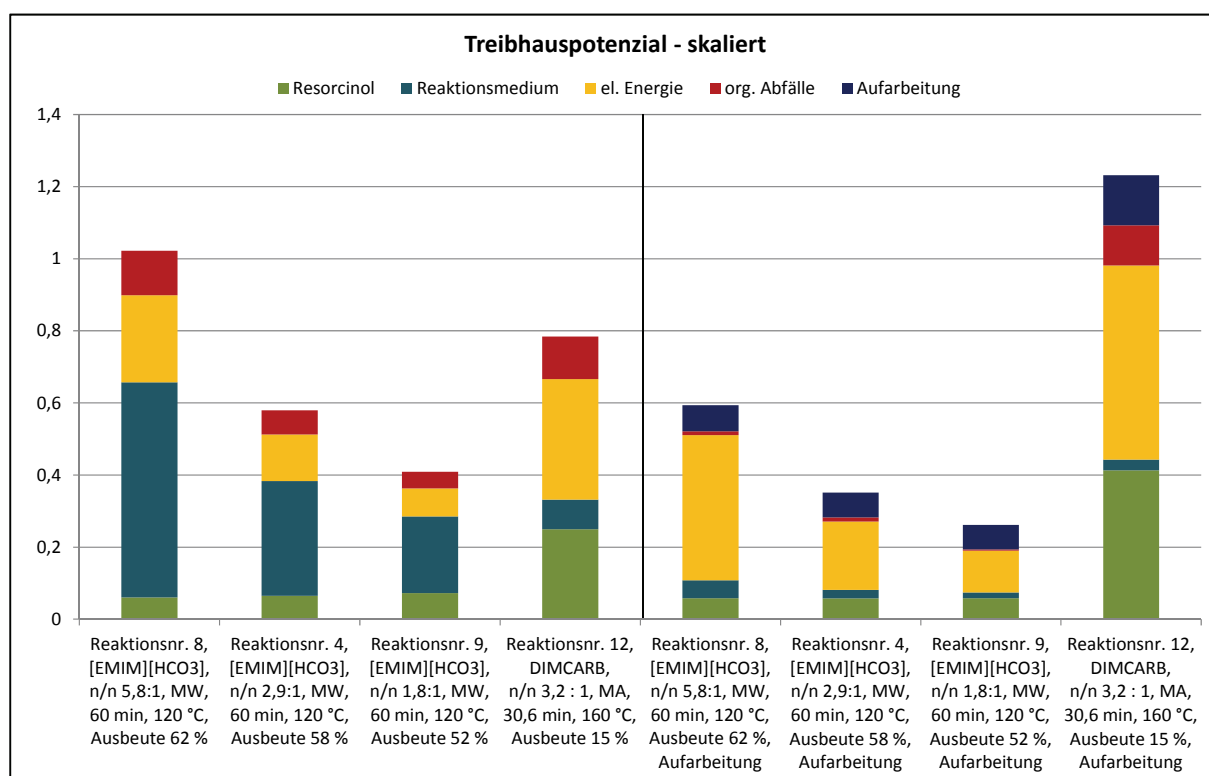


Abbildung 79: GWP für die diskontinuierliche Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] und DIMCARB ohne und mit Aufarbeitung

Das Treibhauspotenzial dieser Szenarien wird bei Berücksichtigung der Aufarbeitung von der Bereitstellung der Energie während der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure dominiert (Abbildung 79). Dies resultiert aus dem geringen elektrischen

Wirkungsgrad der verwendeten Mikrowelle SYNTHOS 3000 bzw. der Abschätzung des Energiebedarfs für den Miniautoklaven anhand der elektrischen Leistungsaufnahme sowie aus dem Verlust an Rohprodukt während der Fällung.

In beiden Abbildungen weist die diskontinuierliche Synthese bei Verwendung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis [HCO₃⁻] : Resorcin von 1,8 : 1 unter Berücksichtigung der Aufarbeitung den geringsten Beitrag zum jeweiligen Umweltbelastungspotenzial auf. Dies verdeutlicht nochmals die Bedeutung eines möglichst geringen Stoffmengenverhältnisses von ionischer Flüssigkeit zum Substrat Resorcin.

9.2.1.5 Weitere ökologische Aspekte der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese

Die Ökotoxizitätspotenziale der untersuchten Szenarien sind in Abbildung 80 dargestellt. In diesem Diagramm ordnen sich die untersuchten Szenarien entsprechend ihrer Ökotoxizitätspotenziale an, wobei das Szenario mit dem geringsten Beitrag zu den jeweiligen Ökotoxizitätspotenzialen in der Mitte dargestellt ist (Reaktionsnr. 9).

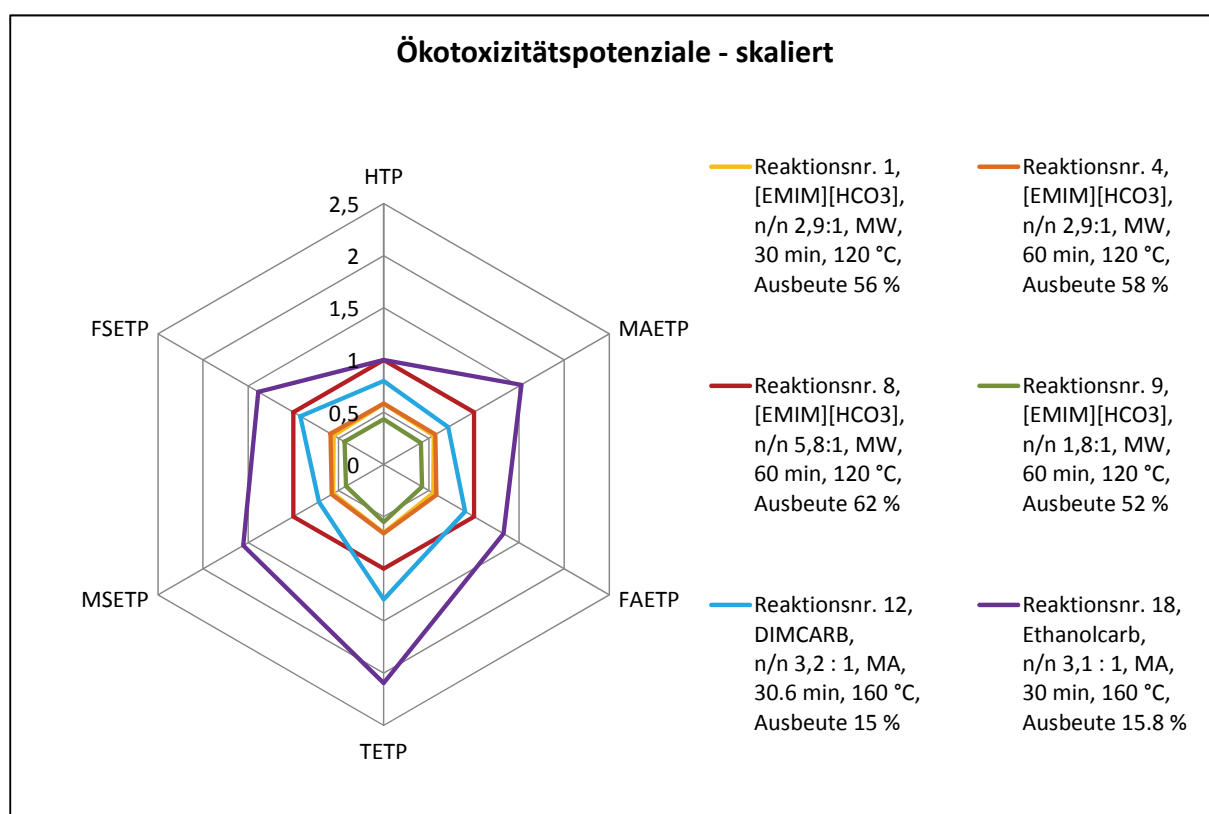


Abbildung 80: Ökotoxizitätspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von Reaktivmedien (MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, Festsetzung des Humantoxizitätspotenzials von Reaktionsnr. 25 auf 1)

Innerhalb der Ökotoxizitätspotenziale übersteigt der Beitrag der Reaktion unter Implementierung von DIMCARB auf Grund des hohen Bedarfs an Resorcin sowie der Energie zur Synthese das Bodenökotoxizitätspotenzial der ökologisch ungünstigsten Reaktion unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis von 5,8 : 1 um ca. 30 %. In allen weiteren Ökotoxizitätspotenzialen ist der Beitrag der

Synthese unter Einsatz von DIMCARB geringer oder gleichwertig im Vergleich zu den Ökotoxizitätspotenzialen der Reaktionen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃] in einem Stoffmengenverhältnis von 5,8 : 1.

Den höchsten Beitrag zu den Ökotoxizitätspotenzialen liefert die Reaktion unter Zugabe von Ethanolcarb. Insbesondere der Beitrag zur Wirkkategorie des Humantoxizitätspotenzials ist um einen Faktor von ca. 31 erhöht gegenüber den weiteren Szenarien. Auf Grund dieses überragenden Wertes wurde das Humantoxizitätspotenzial von Reaktion Nr. 18 auf 1 festgesetzt, um eine grafische Darstellung und Auswertung des Diagramms zu erleichtern.

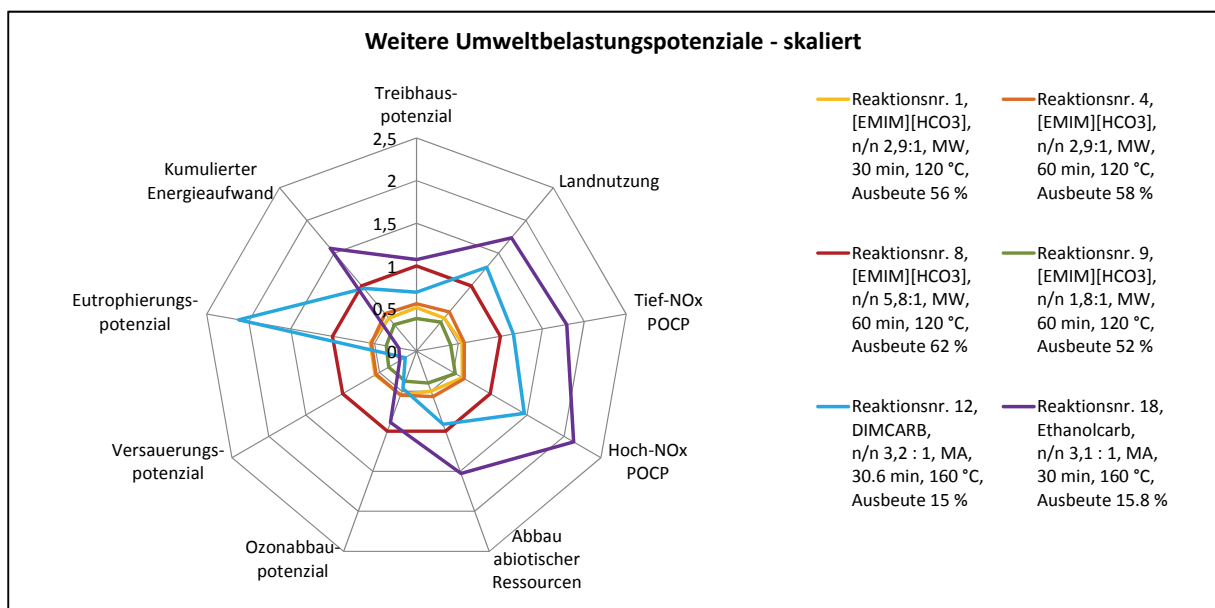


Abbildung 81: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Szenarien der diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure unter Implementierung von Reaktivmedien (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

Im Rahmen weiterer Umweltbelastungspotenziale (Abbildung 81) liefern die Synthesen bei Verwendung von DIMCARB und Ethanolcarb signifikant höhere Beiträge als die Reaktionen in ionischer Flüssigkeit. Der Beitrag der Reaktion mit DIMCARB als Reaktivmedium ist insbesondere für das Eutrophierungspotenzial um ca. 100 % erhöht, da im Rahmen dieser Wirkkategorie die Substanz Dimethylamin zur Bildung des Reaktivmediums einen signifikanten Einfluss hat. Allerdings kann der Einfluss der Bereitstellung des Reaktivmediums nicht auf alle weiteren Wirkkategorien pauschal übertragen werden, da ebenfalls die Bereitstellung von Resorcin sowie der Energie für die Synthese das jeweilige Umweltbelastungspotenzial stark beeinflussen kann. In der Wirkkategorie des Versauerungspotenzials liefern jedoch die Synthesen unter Implementierung von DIMCARB und Ethanolcarb einen signifikant geringeren Beitrag als die Reaktionen unter Verwendung von [EMIM][HCO₃].

9.2.2 Kontinuierliche Verfahrensweise

Auch in diesem Abschnitt wurden alle Umweltwirkungen der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen anhand der kontinuierlichen Reaktion unter Einsatz von [EMIM][HCO₃] (Reaktionsnr. 24) auf 1 normiert. Weiterhin enthalten die Beschriftungen der jeweils betrachteten Szenarien neben den Reaktionsbedingungen zusätzlich die Angabe der entsprechenden Raum-Zeit-Ausbeute (RZA in kg/h m³).

9.2.2.1 Vergleich verschiedener Reaktionsmedien im Kapillar-Mikroreaktor

Dem Humantoxizitätspotenzial der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen im Kapillar-Mikroreaktor (Abbildung 82) kann entnommen werden, dass die Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] signifikant höhere Beiträge zum Umweltbelastungspotenzial aufweisen als die Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung. Dieses Resultat lässt sich auf die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten zurückführen, für die in dieser Abbildung zunächst keine Rückführung angenommen wurde.

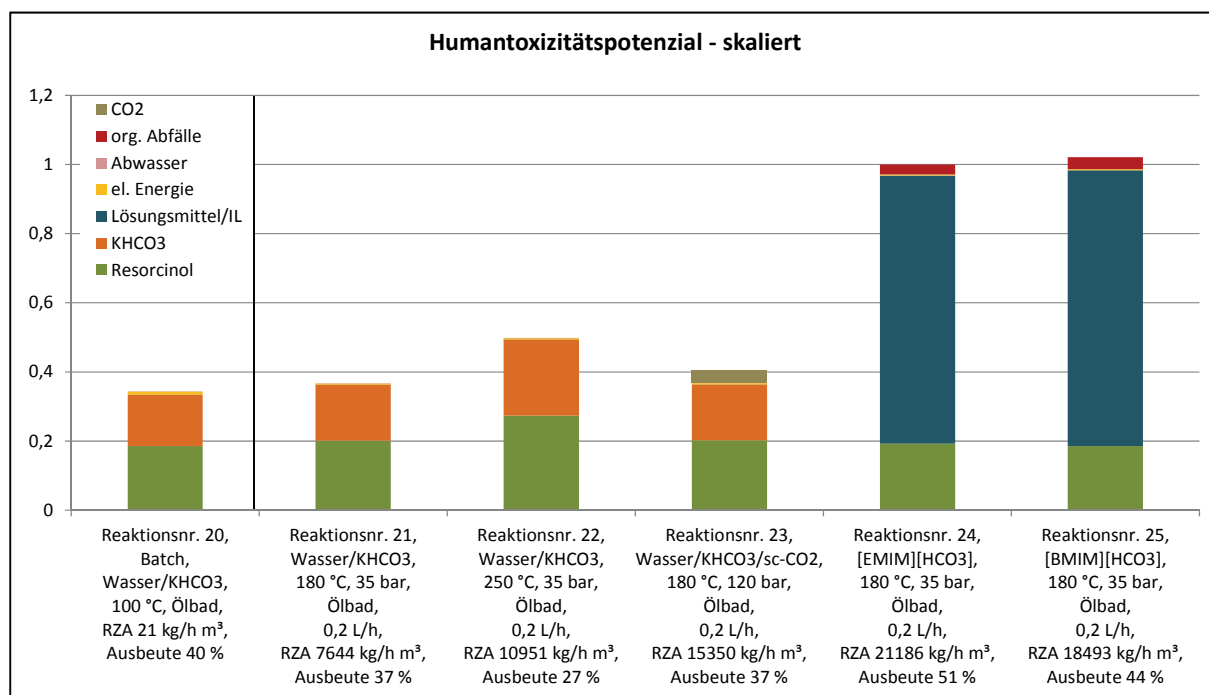


Abbildung 82: HTP für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links)

Das Humantoxizitätspotenzial der Kolbe-Schmitt-Synthesen in wässriger KHCO₃-Lösung wird hingegen zu etwa gleichen Anteilen von der Bereitstellung der Edukte Resorcin und KHCO₃ dominiert. Für diese Reaktionen lässt sich ein starker Zusammenhang zwischen der jeweils erzielten Reaktionsausbeute und dem resultierenden Umweltbelastungspotenzial ableiten. So weist die diskontinuierliche Reaktion, die als interne Referenzreaktion durchgeführt wurde, mit einer Ausbeute von 40 % ein um 31 % geringeres Humantoxizitätspotenzial auf als die kontinuierliche Synthese bei 250 °C und 35 bar mit einer Ausbeute von 27 %. Weiterhin kann beobachtet werden,

dass die zusätzliche Implementierung von superkritischem Kohlendioxid zu keiner Ausbeutesteigerung gegenüber der Reaktion ohne zusätzliche Implementierung von sc-CO₂ bei ebenfalls 180 °C und 35 bar führt und somit das Humantoxizitätspotenzial auf Grund der zusätzlichen Bereitstellung von sc-CO₂ gegenüber der Reaktion ohne sc-CO₂ um ca. 10 % erhöht ist.

Auch innerhalb der Wirkkategorie des Treibhauspotenzials liefert die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] den höchsten Beitrag zum Umweltbelastungspotenzial der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (Abbildung 83). Im Rahmen der Implementierung der ionischen Flüssigkeiten ist darüber hinaus ein signifikanter Beitrag der Entsorgung organischer Reaktionsabfälle zu erkennen. In dieser Abbildung wurde zunächst die Annahme getroffen, dass die ionischen Flüssigkeiten sowie nicht umgesetztes Resorcin als organische Abfälle entsorgt und nicht rezykliert werden.

Im Gegensatz dazu wird das Treibhauspotenzial der Kolbe-Schmitt-Reaktionen in wässriger KHCO₃-Lösung wiederum stark von der Bereitstellung der Ausgangsstoffe Resorcin und Kaliumhydrogencarbonat beeinflusst, so dass auch hier ein signifikanter Zusammenhang zwischen der erzielten Reaktionsausbeute und dem Umweltbelastungspotenzial der jeweiligen Reaktionen zu beobachten ist. Darüber hinaus hat die zusätzliche Implementierung von superkritischem Kohlendioxid kaum einen Einfluss auf das Treibhauspotenzial.

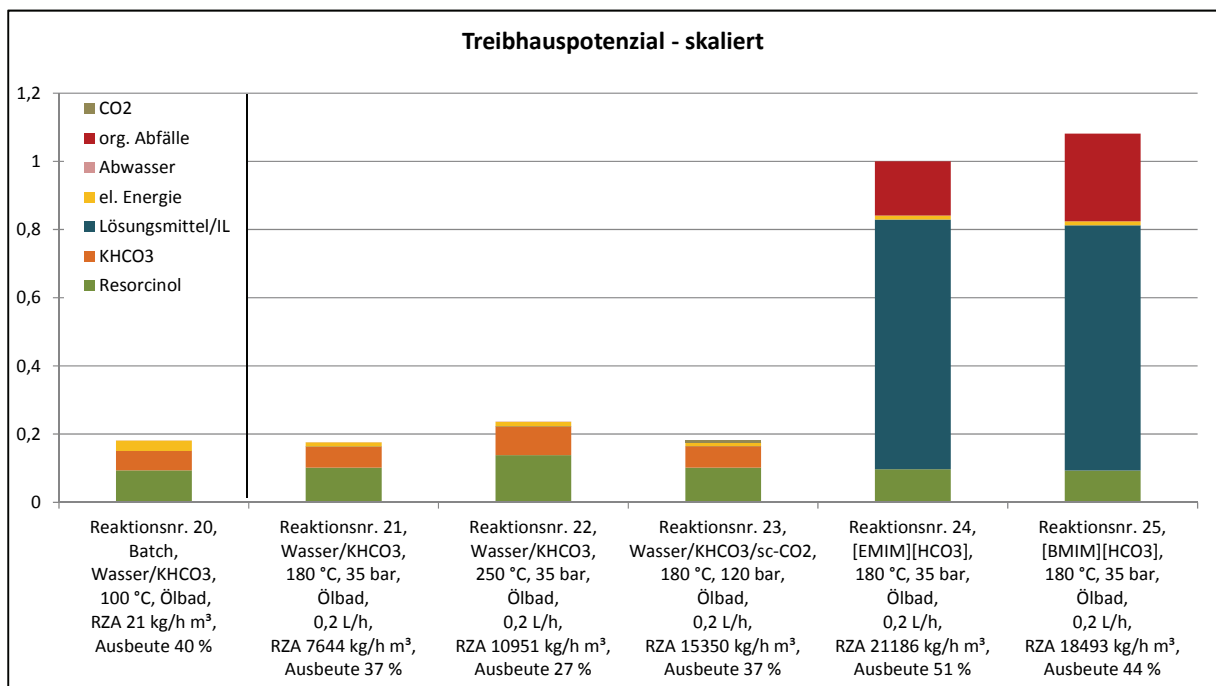


Abbildung 83: GWP für die kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Kapillar-Mikroreaktor in wässriger Lösung bzw. unter Implementierung von ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zur diskontinuierlichen wässrigen Synthese (links)

9.2.2.2 Einfluss von Reaktionstemperatur und Flussrate im elektrisch beheizten Mikroreaktor

In Abbildung 84 ist exemplarisch das Treibhauspotenzial der kontinuierlich geführten wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten und verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Auch hier zeigt sich wiederum eine starke Abhängigkeit des Umweltbelastungspotenzials von der erzielten Reaktionsausbeute.

Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen hängt die erzielte Reaktionsausbeute und somit das erhaltene Umweltbelastungspotenzial der Reaktion signifikant von der Verweilzeit bzw. vom Volumenstrom ab. Daher wird bei einer Temperatur von 160 °C das geringste Umweltbelastungspotenzial bei dem geringsten Volumenstrom von 0,67 L/h erhalten. Dieser Effekt relativiert sich jedoch mit steigender Temperatur. Daher ist bei einer Temperatur von 220 °C der Anstieg des Treibhauspotenzials mit zunehmendem Volumenstrom signifikant geringer als bei 160 °C.

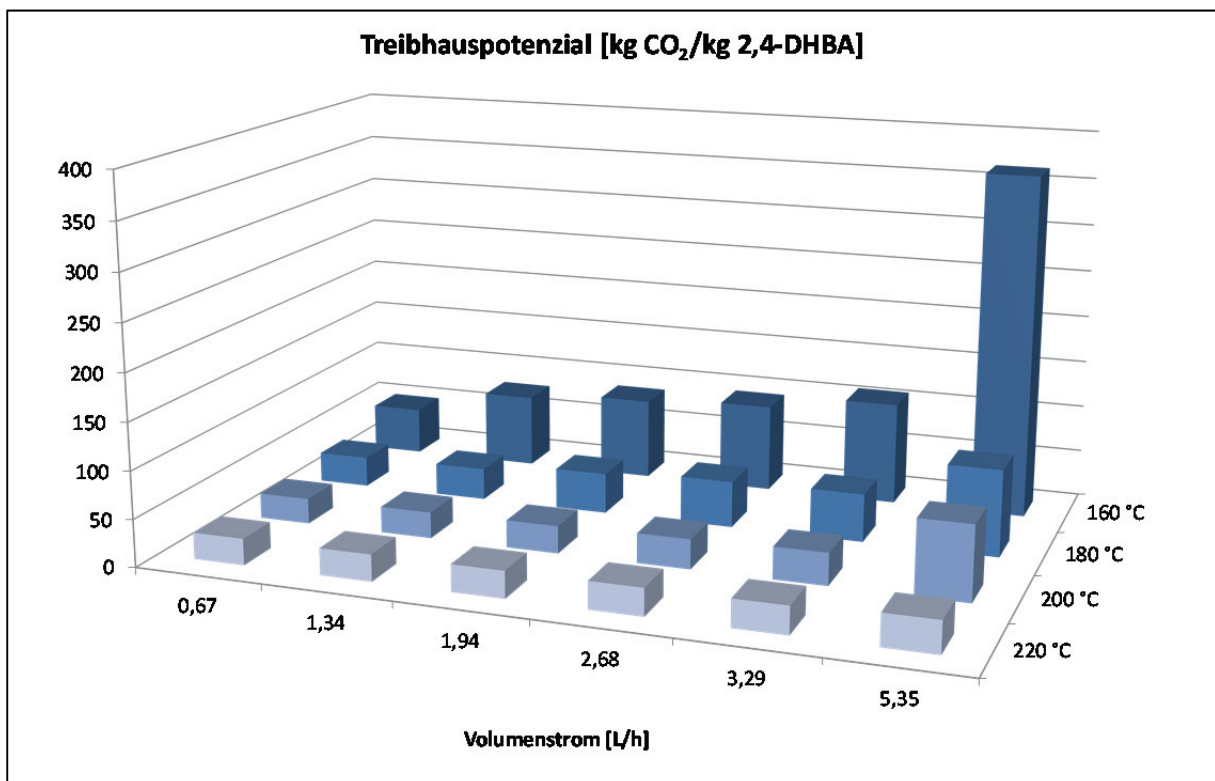


Abbildung 84: GWP der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei unterschiedlichen Flussraten und Temperaturen

9.2.2.3 Einfluss der Aufarbeitung

In Abbildung 85 ist das Treibhauspotenzial verschiedener wässriger Synthesen (Batch, Kapillar-Mikroreaktor, elektrisch beheizter Mikroreaktor) sowie der beiden kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Reaktionen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] ohne und mit Aufarbeitung dargestellt. Hierin ist zu erkennen, dass das Treibhauspotenzial der wässrigen Synthesen durch Berücksichtigung der Produktisolierung gegenüber der Bewertung ohne Berücksichtigung der

Aufarbeitung um 50 bis 60 % zunimmt. Dieser Effekt wird hauptsächlich durch den Produktverlust während der Fällung verursacht, der die Gesamtausbeute der Reaktion reduziert.

Ein gänzlich anderes Resultat ergibt sich für die kontinuierlich geführten Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten. Auf Grund der hypothetisch angenommenen effizienten Rückführungsprozedur kann eine Reduktion des Treibhauspotenzials dieser Synthesen um ca. 80 % erreicht werden. Darüber hinaus könnte durch die Rückführung der ionischen Flüssigkeit auch nicht-umgesetztes Substrat Resorcin wieder in die Reaktion zurückgeführt werden, so dass die bei der Fällung des Rohproduktes entstehenden Verluste kaum einen Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial dieser Szenarien haben.

→ Aus ökologischer Sicht ist daher der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Reaktivmedien in der Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure aus Resorcin bei effizienter Produktisolierung und Lösungsmittelrückführung vorteilhafter als die Verwendung wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen.

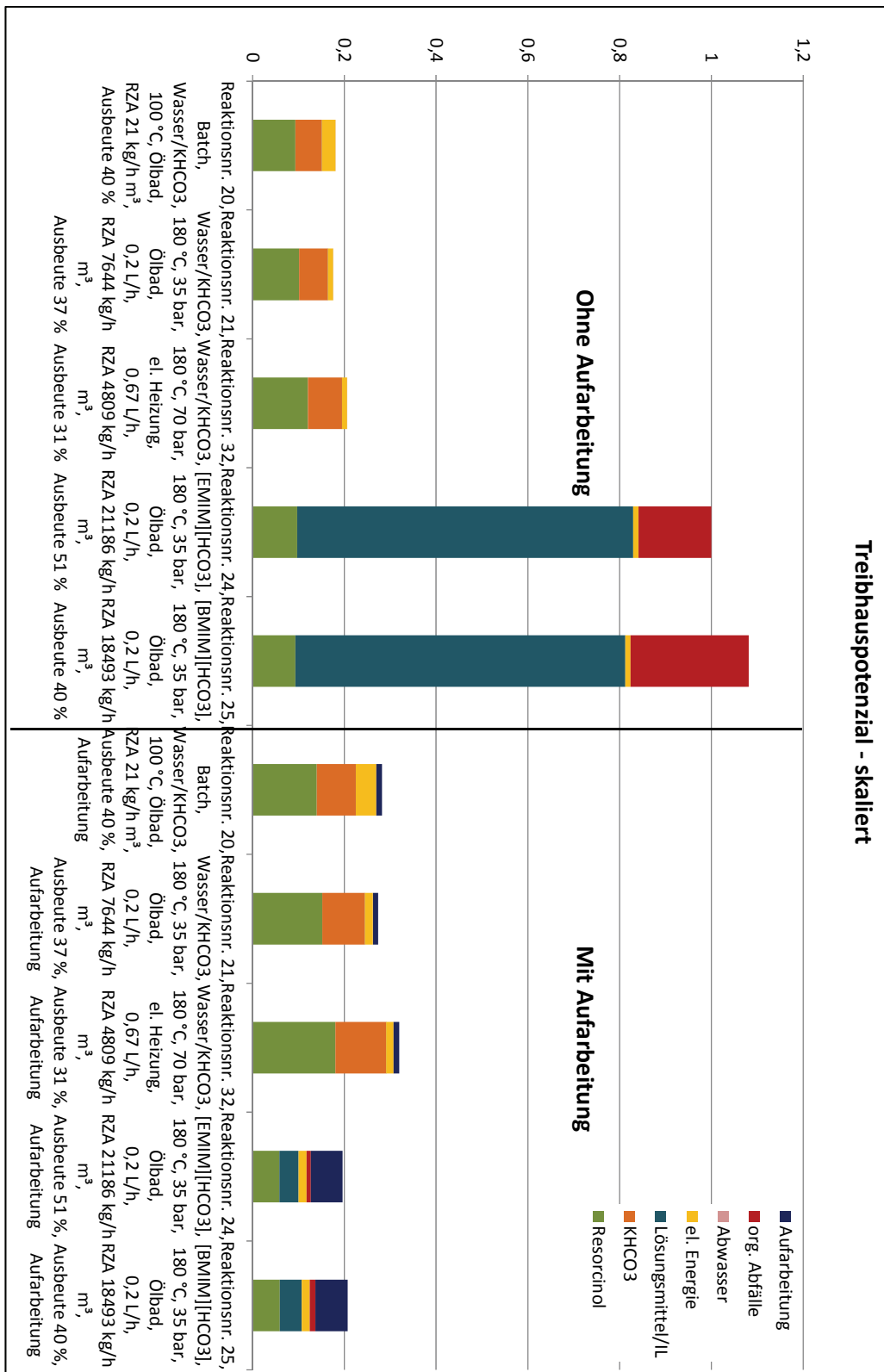


Abbildung 85: GWP für ausgewählte Kolbe-Schmitt-Reaktionen ohne und mit Berücksichtigung einer Aufbereitungsprozedur

➔ **Diese Ergebnisse zeigen, dass der Einbezug der Produktisolierung und Aufarbeitung in die ökologische Bewertung von essenzieller Bedeutung sind, da sich – wie im Rahmen dieses Projektes gezeigt werden konnte – die Ergebnisse der Bewertung durch die Aufarbeitung umkehren können.**

9.2.2.4 Ergebnisse der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese im Pilotmaßstab

Ausgehend von den Ergebnissen im elektrisch beheizten Mikroreaktor wurde eine Pilotanlage für die Durchführung wässriger Kolbe-Schmitt-Synthesen aufgebaut, die aus drei baugleichen elektrisch beheizbaren Mikroreaktor-Modulen bestand. Dabei wurden sowohl die Volumenströme im Bereich von 0,7 bis 4,0 L/h pro Reaktor als auch die Reaktionstemperaturen von 200 bis 240 °C variiert. Darüber hinaus wurde für die Reaktion bei 220 °C der Druck von 70 bar auf 100 bar erhöht. Für die Reaktionen bei 220 °C und 230 °C wurden darüber hinaus Versuche in nur einem Reaktor durchgeführt. Die erhaltenen Bewertungsergebnisse sind in aggregierter Form in Abbildung 86 dargestellt.

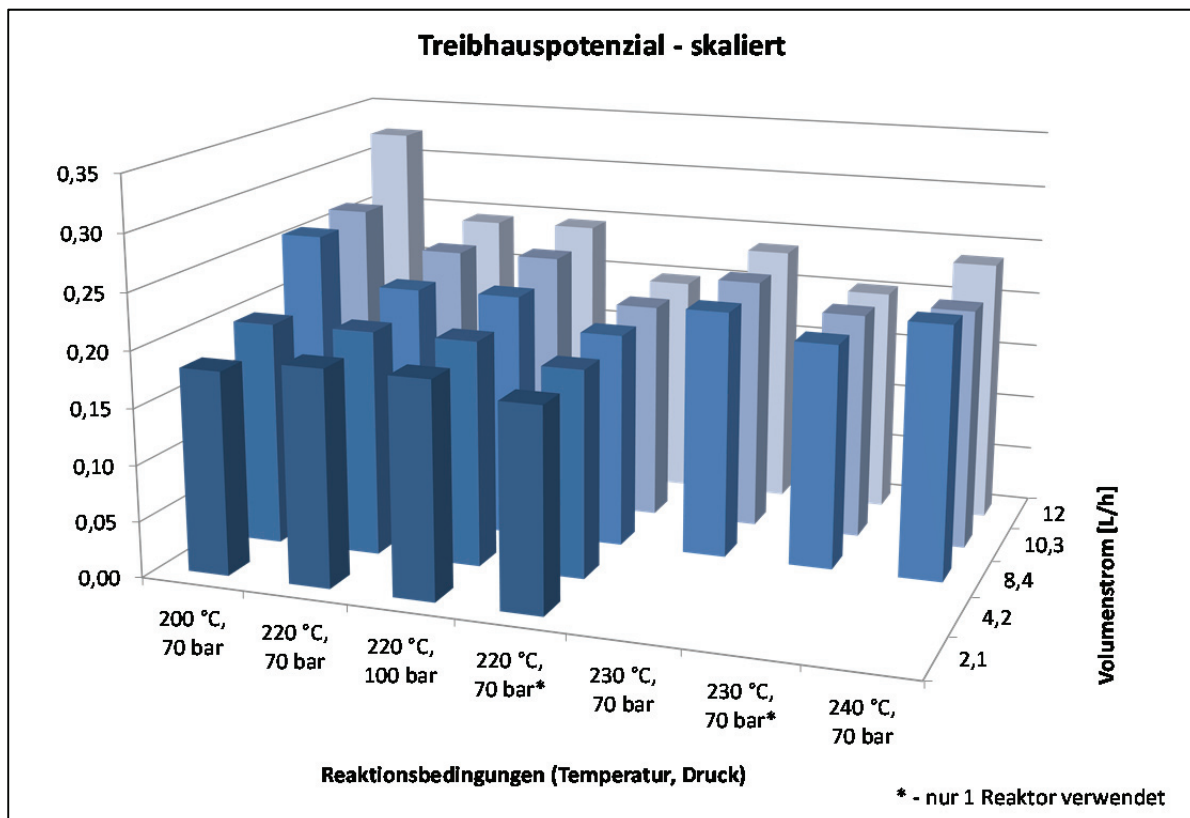


Abbildung 86: GWP der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthese in der Pilotanlage

Ähnlich wie bei der Verwendung des elektrisch beheizten Mikroreaktors im Labormaßstab ist zu erkennen, dass bei einer geringeren Reaktionstemperatur (200 °C) der Volumenstrom einen signifikant höheren Einfluss auf das Treibhauspotenzial der Reaktion hat als bei höheren Reaktionstemperaturen. Aus dem Vergleich des Betriebes von einem Mikroreaktor mit dem Betrieb aller drei Reaktoren bei 220 °C und 70 bar kann weiterhin geschlossen werden, dass die Reaktionsausbeute bei diesen Reaktionsbedingungen nur geringe Unterschiede in Abhängigkeit vom jeweiligen Volumenstrom aufweist, so dass das Treibhauspotenzial dieser Reaktionen sowohl bei dem 1-Reaktor-Betrieb als auch bei dem 3-Reaktor-Modus relativ konstant ist. Hingegen hat die Erhöhung des Druckes von 70 auf 100 bar keinen erkennbaren Einfluss auf das Umweltbelastungspotenzial der Reaktion. Darüber hinaus scheint ein Betrieb bei 240 °C ökologisch unvorteilhafter zu sein, als die Verwendung einer Reaktionstemperatur von 220 bzw. 230 °C.

9.2.2.5 Weitere ökologische Aspekte der kontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Synthese

In Abbildung 87 sind die Ökotoxizitätspotenziale ausgewählter kontinuierlicher Reaktionen als Netzdiagramm zusammengefasst. Die beiden Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten [EMIM][HCO₃] und [BMIM][HCO₃] sind am äußeren Rand der Grafik dargestellt und unterscheiden sich in den abgebildeten Ökotoxizitätspotenzialen kaum. Die wässrigen Kolbe-Schmitt-Reaktionen sind hingegen eher im Zentrum des Diagramms entsprechend der jeweils erzielten Reaktionsausbeute angeordnet.

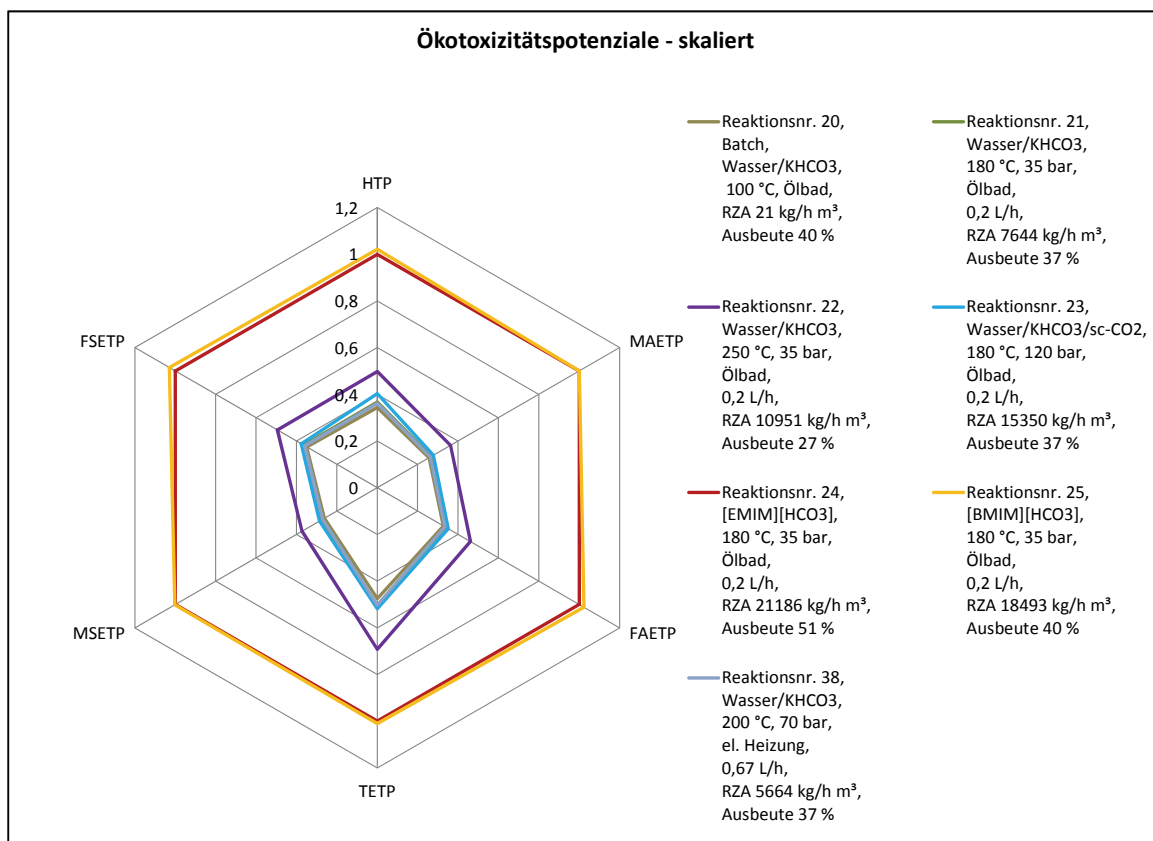


Abbildung 87: Toxizitätspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (MAETP – Seewasser-Ökotoxizitätspotenzial, FAETP – Süßwasser-Ökotoxizitätspotenzial, TETP – Bodenökotoxizitätspotenzial, MSETP – Marines Sediment-Ökotoxizitätspotenzial, FSETP – Süßwasser-Sediment-Ökotoxizitätspotenzial)

Schließlich sind in Abbildung 88 weitere Umweltbelastungspotenziale der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthesen von 2,4-Dihydroxybenzoesäure sowie die diskontinuierliche Reaktion in wässriger KHCO₃-Lösung dargestellt. In dieser Abbildung sind die Unterschiede in den kontinuierlichen Reaktionen unter Implementierung der ionischen Flüssigkeiten größer als in den Ökotoxizitätspotenzialen. Ursache hierfür ist die Bereitstellung der ionischen Flüssigkeiten. Weiterhin ist auffällig, dass sich die Umweltbelastungspotenziale der wässrigen Kolbe-Schmitt-Synthesen insbesondere in den Wirkkategorien Landnutzung und dem Potenzial zur Bildung von Photooxidantien den jeweiligen Umweltbelastungspotenzialen der Reaktionen unter Implementierung ionischer Flüssigkeiten stärker ähneln als in anderen Umweltwirkkategorien. Dieser Befund ist auf die Bereitstellung des Substrates Resorcin sowie des Reagenzes Kaliumhydrogencarbonat zurückzuführen.

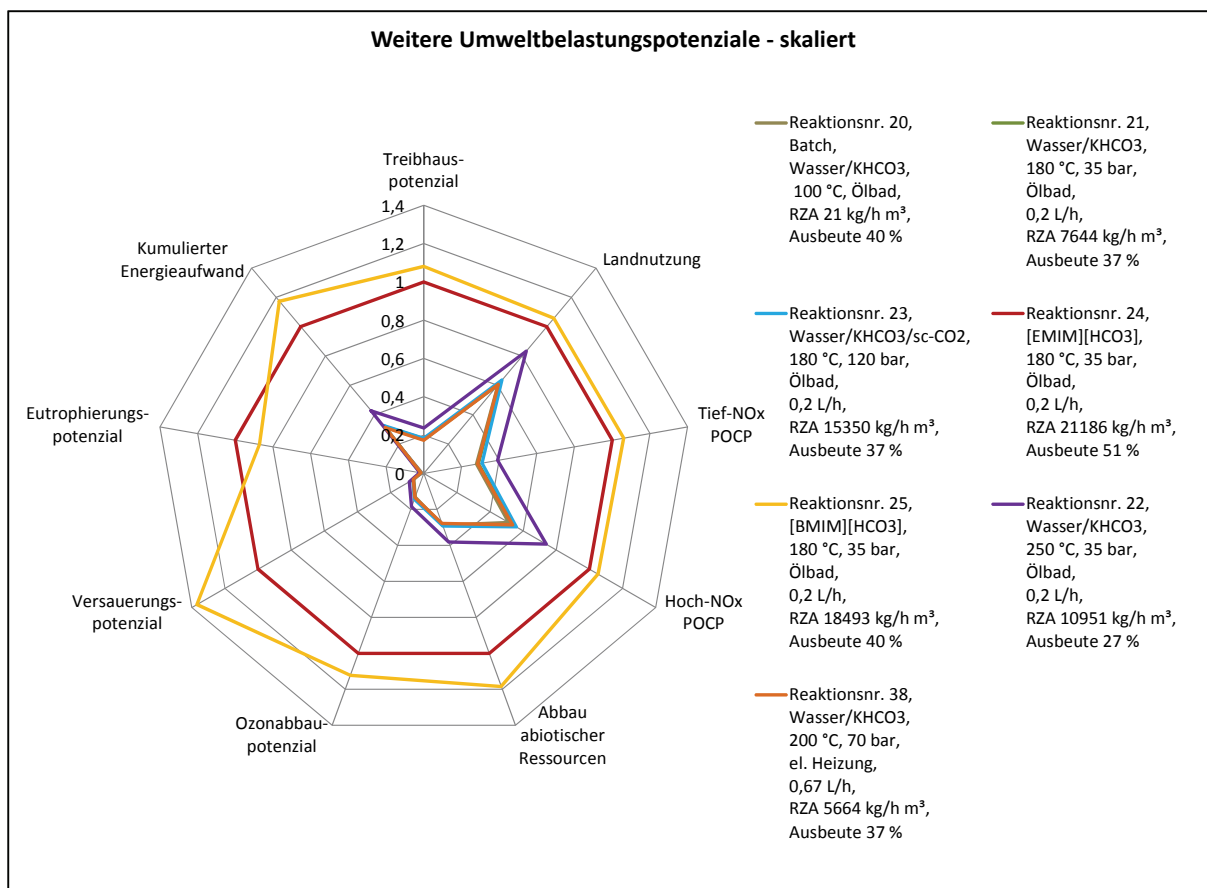


Abbildung 88: Weitere Umweltbelastungspotenziale für ausgewählte Ergebnisse der kontinuierlich geführten Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure (POCP – Potenzial zur Bildung von Photooxidantien)

9.3 Gegenüberstellung der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen in diskontinuierlicher und kontinuierlicher Prozessführung

9.3.1 Zusammenführung der wichtigsten Ergebnisse aus der diskontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktionsführung

Anhand des Treibhauspotenzials werden in Abbildung 89 exemplarisch die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsabschnitte zur Kolbe-Schmitt-Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure zusammengefasst. In den dargestellten Szenarien ist deutlich zu sehen, dass ohne die Berücksichtigung von Aufarbeitungs- und Lösungsmittel-Rückführungsszenarien die Reaktionen in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung ökologisch vorteilhafter gegenüber der Implementierung reaktiver Medien sind.

Das Reaktivmedium DIMCARB ist auf Grund der geringen Ausbeuten an 2,4-Dihydroxybenzoesäure derzeit noch ökologisch ungünstiger als der Einsatz von [EMIM][HCO₃] oder wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösungen. Darüber hinaus wurde für die Synthese in DIMCARB ein hoher Beitrag der elektrischen Energie zur Durchführung der Reaktion ermittelt. Bei weiteren Untersuchungen in diesem Reakti-

onsmedium ist daher neben der Erhöhung der Ausbeute und der effizienten Rückführung des Mediums auch die signifikante Reduktion des Energiebedarfs nötig, um mit der Reaktionsführung in wässrigen Medien oder in ionischer Flüssigkeit konkurrieren zu können.

Unter Berücksichtigung der Produktisolierung und Rückführungsprozeduren für die Reaktivmedien zeigt sich weiterhin, dass durch die unvollständige Ausfällung des Rohproduktes aus wässriger Lösung höhere Umweltbelastungspotenziale hervorgerufen werden. Sofern eine effiziente Methode zur Rückführung der ionischen Flüssigkeiten etabliert werden kann, könnten Kolbe-Schmitt-Synthesen in diesen Reaktionsmedien ökologisch konkurrenzfähig zu den Reaktionen in wässriger Lösung sein.

Im Rahmen der Untersuchungen zur diskontinuierlichen Kolbe-Schmitt-Reaktion im Mikrowellenfeld unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Applikation von Mikrowellenenergie auf Grund des niedrigen Wirkungsgrades zu höheren Beiträgen der Energiebereitstellung zum Umweltbelastungspotenzial der Synthese führt. Dieser Effekt wird insbesondere durch die Berücksichtigung der Produktisolierung und Medienrückführung verstärkt, da der Syntheszyklus auf Grund der unvollständigen Ausfällung an Rohprodukt häufiger durchlaufen werden muss.

Aus ökologischer Sicht ist bei der Implementierung von [EMIM][HCO₃] ein möglichst geringer molarer Überschuss der eingesetzten ionischen Flüssigkeit gegenüber Resorcin zu bevorzugen. Innerhalb der untersuchten Szenarien erwies sich trotz geringerer Reaktionsausbeuten ein molares Verhältnis [EMIM][HCO₃] zu Resorcin von 1,8 : 1 als ökologisch vorteilhafter als ein molares Verhältnis von 2,9 : 1. Hingegen wurde in den Experimenten in wässriger Kaliumhydrogencarbonat-Lösung stets ein molares Verhältnis KHCO₃ zu Resorcin von 3 : 1 verwendet. In weiteren experimentellen Untersuchungen sollte daher überprüft werden, ob eine Verringerung des molaren Überschusses an Kaliumhydrogencarbonat gegenüber dem Substrat Resorcin in Anlehnung an die Untersuchungen in [EMIM][HCO₃] unter Beibehaltung der Reaktionsausbeuten realisiert werden kann.

Auf Grund der geringen Unterschiede in den Reaktionsausbeuten kann der Abbildung weiterhin nur ein geringer Vorteil der kontinuierlichen Synthesen gegenüber den diskontinuierlichen Reaktionen entnommen werden. Positiv wirken sich jedoch die Nutzung konventioneller Energieeintragungsmöglichkeiten wie Ölbad oder elektrische Beheizung gegenüber mikrowellen-gestützten Reaktionen bzw. der Synthese im Miniautoklav aus.

9.3.2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der industriellen Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure

Anhand des Humantoxizitätspotenzials wurde der Prozess im Feststoffreaktor einigen ausgewählten Ergebnissen, die im Rahmen dieses Projektes erzielt wurden, gegenüber gestellt (Abbildung 90). Auf Grund der hohen Ausbeute von 89 %, ist das Umweltbelastungspotenzial der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab deutlich geringer als das Umweltwirkpotenzial der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Prozesse.

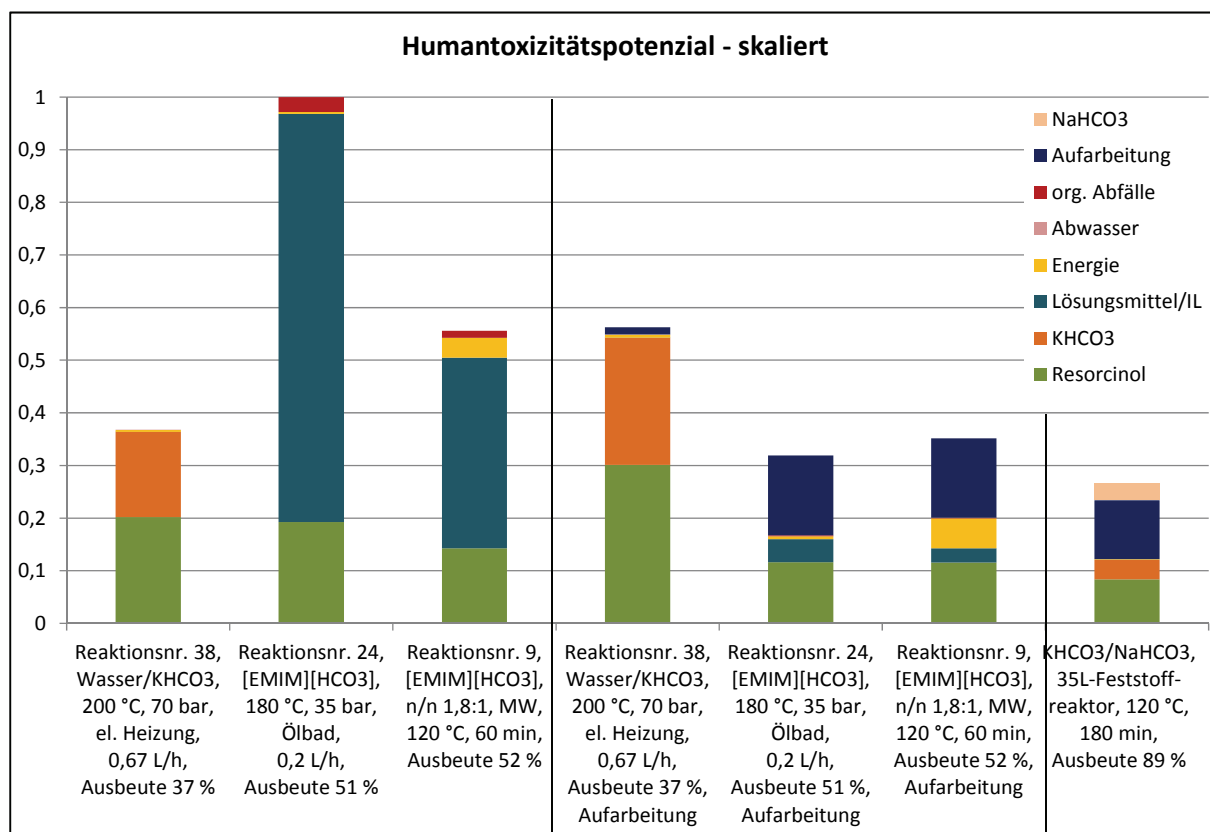


Abbildung 90: HTP ausgewählter Ergebnisse im Rahmen des PIKOS-Projektes mit der Synthese von 2,4-Dihydroxybenzoesäure im Technikumsmaßstab (rechts)

Allerdings kann hier nochmals gezeigt werden, dass der Einbezug der Produktisolierung und Medienrückführung insbesondere bei der Implementierung von [EMIM][HCO₃] einen signifikanten Beitrag zur Reduktion des Umweltbelastungspotenzials der Reaktionen im Labormaßstab leistet. Sofern für die Reaktionen unter Implementierung von [EMIM][HCO₃] eine Erhöhung der Reaktionsausbeute erreicht werden kann, könnten diese Verfahren bei einer effizienten Rückführung des Reaktivmediums und des nicht-umgesetzten Resorcin s ökologisch mit der hier betrachteten Reaktion im Technikumsmaßstab konkurrieren.

Danksagung

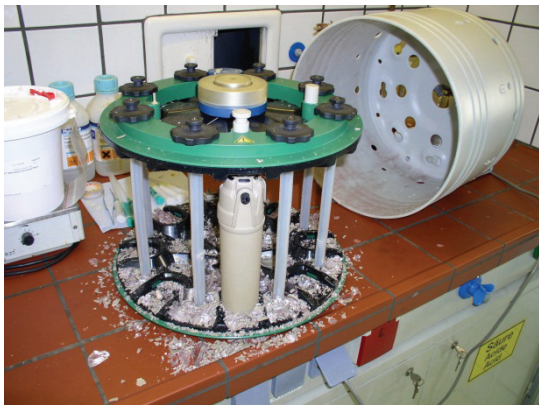
Wir danken Herrn Jupe vom Dezernat 4 der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Durchführung der Energiemessung an der Synthesemikrowelle SYNTHOS 3000.

10 Anhang

10.1 Anhang zu Teil A

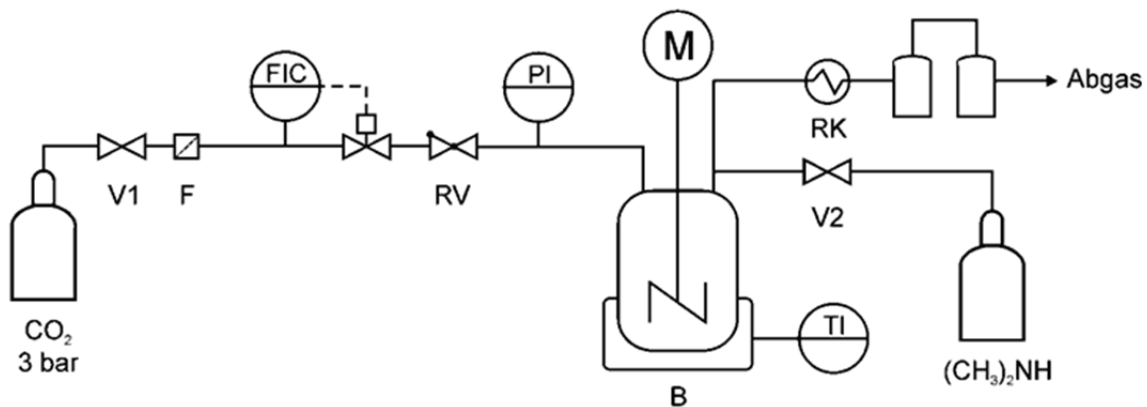
Havarie bei Dimcarb-Versuchen in der Mikrowellenapparatur

Bei Wiederholungen des KS-Versuchs von Resorcin mit Dimcarb bei 180 °C wurde der Quarzreaktor nach 26 min (Δp : 72 bar) zerstört.



Apparatur zur Synthese von Dialkcarb-Derivaten

CO₂-Gasstrom: 150 mL/min, Aminvorlage: 150 mL.

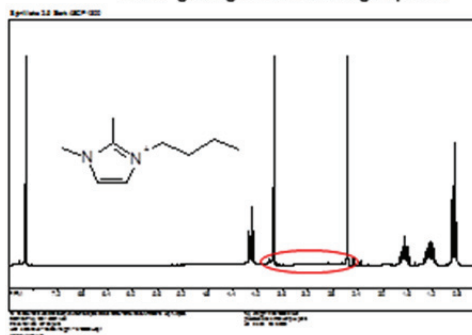


B	3-Hals-Glaskolben mit Eiskühlung	RV	Rückschlagventil
F	Filter	RK	Rückflusskühler (Wasserkühlung; 10 °C)
FIC	Massendurchflussregler	TI	Thermometer
M	Magnetrührwerk	V1/2	Eingangsventil
PI	Manometer	W1/2	Waschflasche

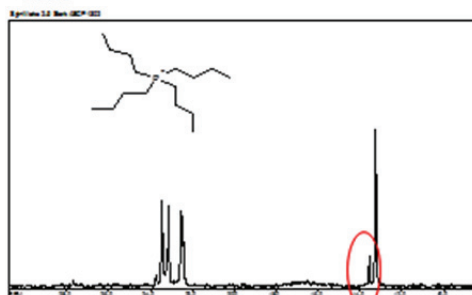
Synthese von Lösungsmittelfreien Hydrogencarbonaten

1. NMR-Untersuchungen zur Stabilität des Kations

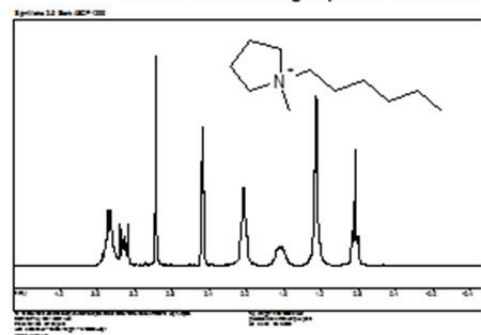
Sehr geringe Zersetzungsspuren



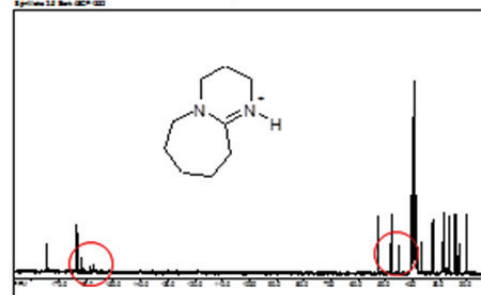
Vorhandene Verunreinigung möglicherweise aus [C₄₄₄₄P]Cl welches nur 95%ige Qualität hatte



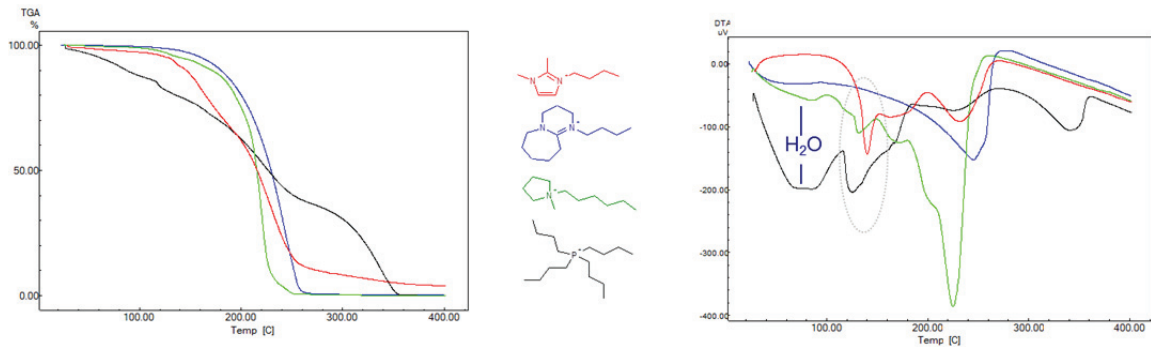
Keine Zersetzungsspuren sichtbar



Größere Mengen freies DBU sichtbar. Gleichgewicht liegt bei Isolierung der IL nicht vollständig auf der IL-Seite. [HDBU][HCO₃] ↔ DBU + H₂O + CO₂
Verschiedene Carbonat-Spezies sichtbar

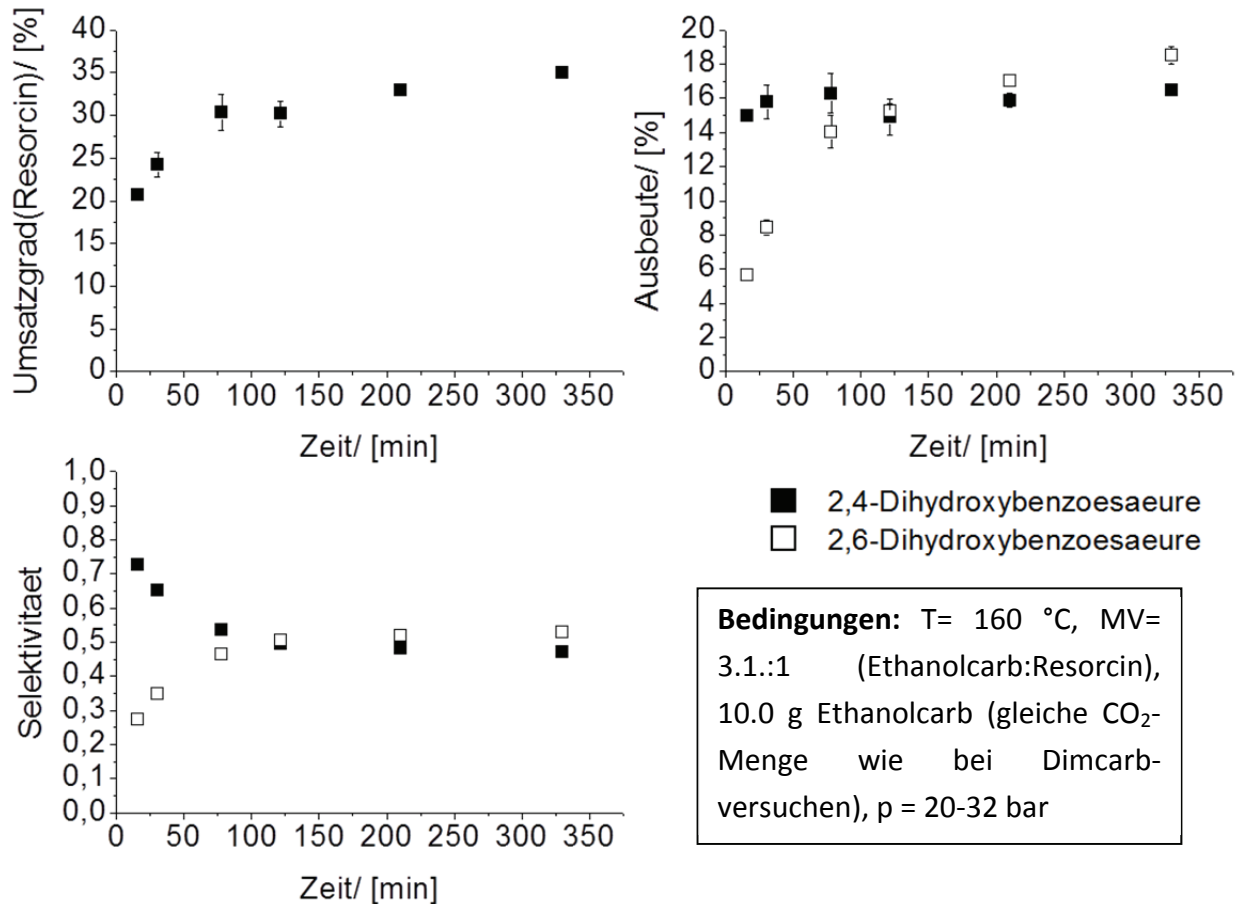


2. Thermogravimetrische Untersuchungen zur Zersetzung des Anions bei erhöhter Temperatur (Pt-Tiegel, 10°C/min, N₂-Atmosphäre, Al₂O₃-Referenz)

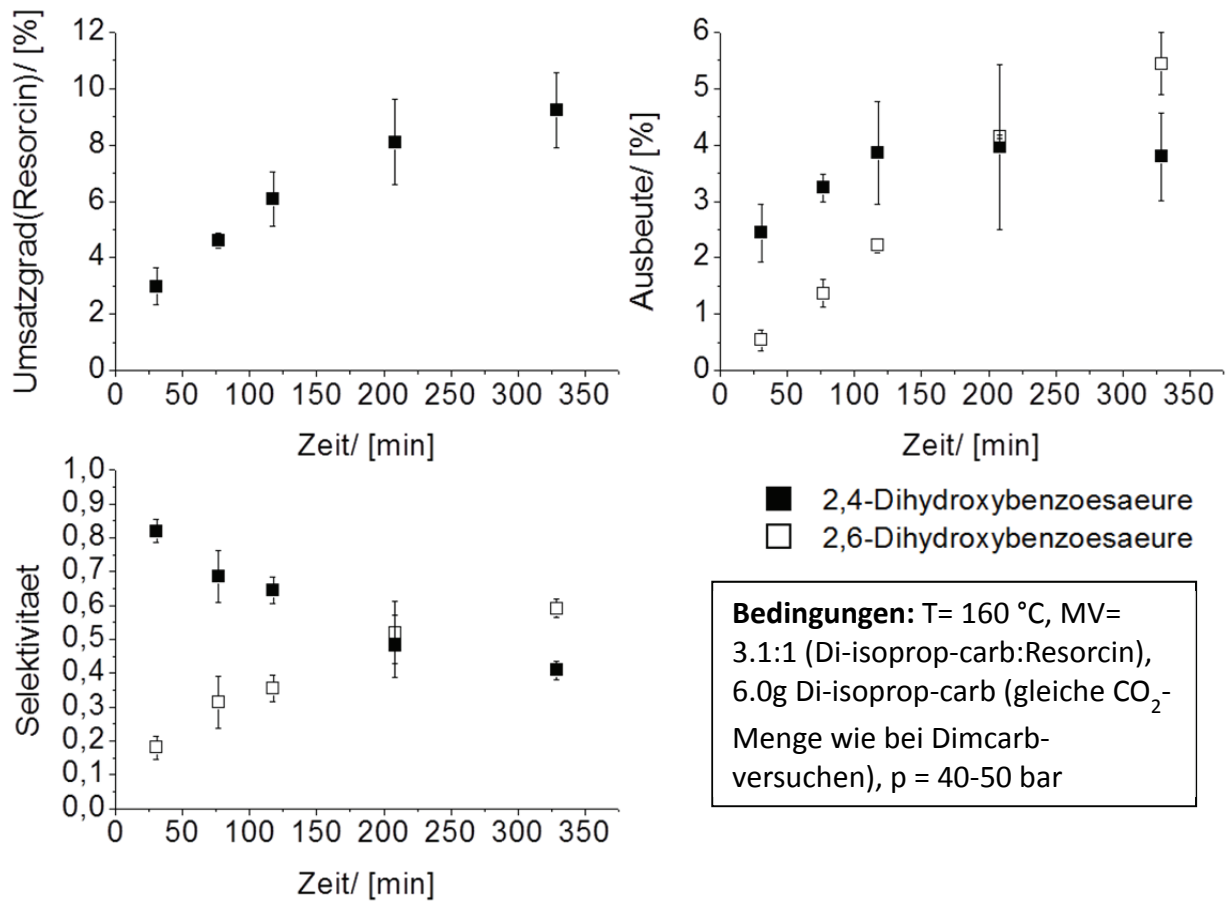


Reaktionsprofile für Diethylcarb, Diisopropylcarb und Ethanolcarb

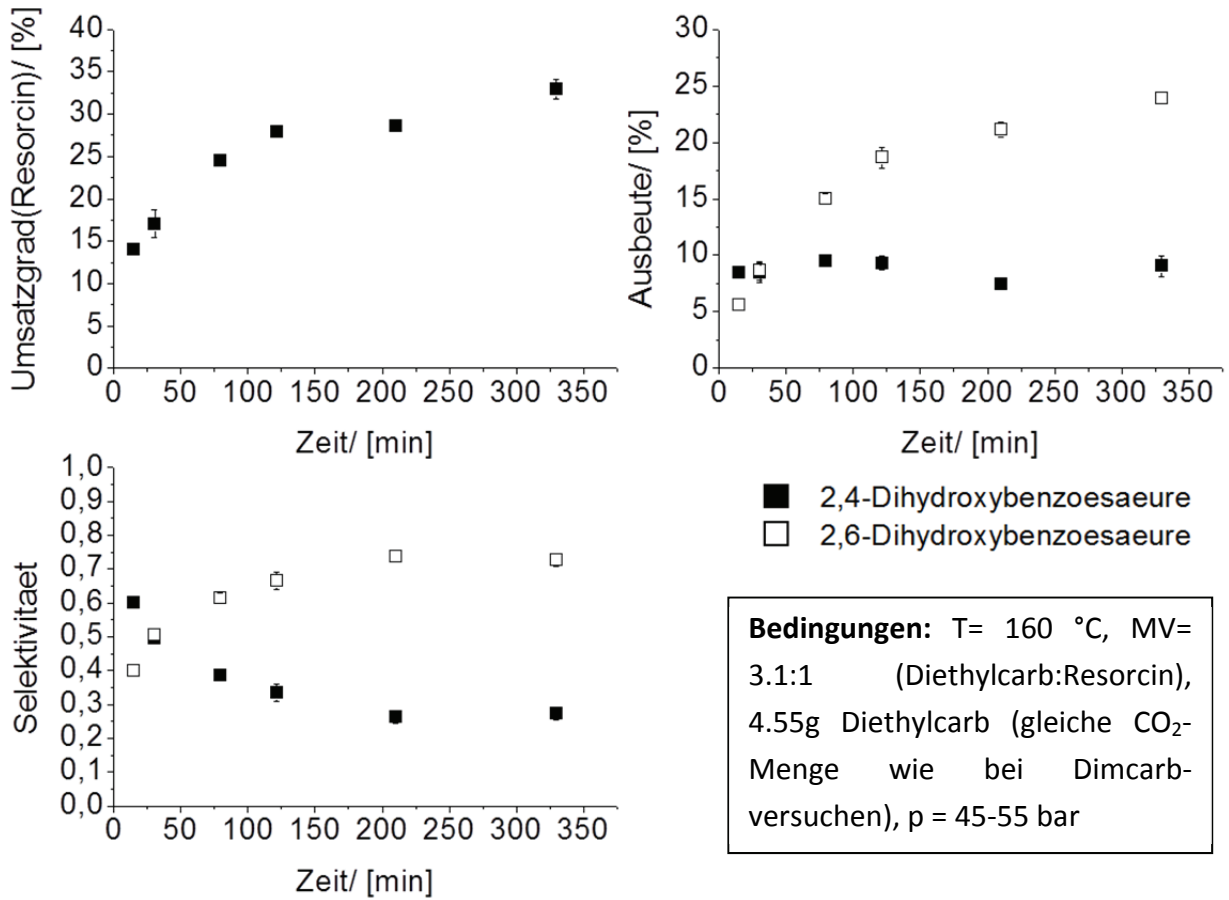
1. KS-Synthese mit Ethanolcarb



2. KS-Synthese mit Di-isoprop-carb



3. KS-Synthese mit Diethylcarb



Experimentelle Daten der KS-Reaktion in [C₂mim][HCO₃] mit Resorcin

Tabelle 20: Kolbe-Schmitt-Synthese mit Resorcin zu 2,4-DHBA in [C₂mim][HCO₃].

[C ₂ mim][HCO ₃] : Resorcin	T [°C]	p (abs, (bar)	t [min.]	Ausbeute [%]
2.9:1	Rückfluss		30	29
2.9:1	Rückfluss		60	47
2.9:1	Rückfluss		90	54
2.9:1	Rückfluss		120	59
2.9:1	80	4	30	31
2.9:1	80	6	60	41
2.9:1	80	7	120	53
2.9:1	100	3	10	55
2.9:1	100	4	30	56
2.9:1	100	7	60	59
2.9:1	100	8	120	59
2.9:1	120	2	2	24
2.9:1	120	4	10	56
2.9:1	120	5	30	56
2.9:1	120	8	60	58
2.9:1	140	4	2	45
2.9:1	140	6	10	56
2.9:1	140	8	30	58
2.9:1	140	10	60	57
2.9:1	160	8	10	60
2.9:1	160	12	30	57
2.9:1	160	13	60	57
2.9:1	180	14	10	58
2.9:1	180	20	30	54
1.8:1	120	3	10	50
1.8:1	120	5	30	52
1.8:1	120	9	60	52
1.8:1	120	11	120	53
5.8:1	100	9	60	62
5.8:1	120	11	60	62

Beispielchromatogramm zur HPLC-Analyse

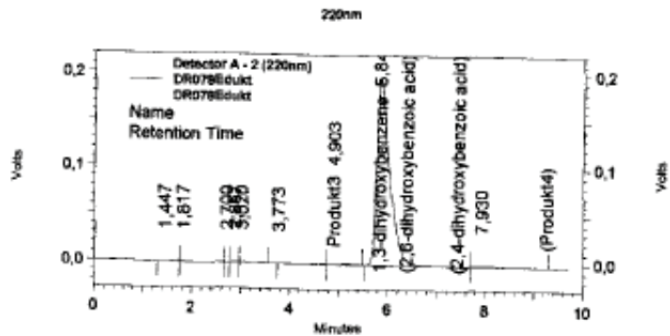
Versuch DR078 mit wässriger KHCO_3 -Lösung und Resorcin im elektrisch beheizten Mikroreaktor bei 220 °C und 4 s Verweilzeit

Eduktzusammensetzung

ClassVP Custom Report

Page 2 of 2

Sample ID: DR078Edukt
 Filename: C:\CLASS-VP\Data\IMM\DR_PIKOS\100303\DR078Edukt
 Method: C:\CLASS-VP\Methods\IMM-Methods\DR_Pikos\PIKOS_Cal_0609.met
 User: System
 Acquired: 03.03.2010 09:07:42
 Printed: 03.03.2010 09:18:47



Name	ESTD concentration	Units	Retention Time	Area
Produkt3	0,000	mmol/L	4,903	3954
1,3-dihydroxybenz ene	869,611	mmol/L	5,840	3504617
2,6-dihydroxybenz oic acid	0,000 BDL	mmol/L		
2,4-dihydroxybenz oic acid	0,000 BDL	mmol/L		
Produkt4	0,000 BDL	mmol/L		
Produkt5	0,000 BDL	mmol/L		
Produkt6	0,000 BDL	mmol/L		

Totals	ESTD concentration	Units	Retention Time	Area
	869,611			3508571

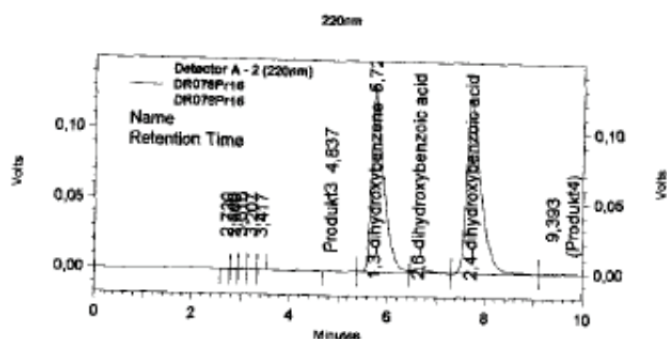
Shimadzu, Inc.

Produktzusammensetzung

ClassVP Custom Report

Page 2 of 2

Sample ID: DR078Pr16
 Filename: C:\CLASS-VP\Data\IMMDR_PIKOS\100303\DR078Pr16
 Method: C:\CLASS-VP-Methods\IMM-Methods\DR_Pikos\PIKOS_Cal_0609.met
 User: System
 Acquired: 03.03.2010 10:57:39
 Printed: 03.03.2010 12:40:44



Name	ESTD concentration	Units	Retention Time	Area
Produkt3	0,000	mmol/L	4,837	3531
1,3-dihydroxybenzene	560,547	mmol/L	5,727	2259057
2,6-dihydroxybenzoic acid	6,489	mmol/L	6,640	66257
2,4-dihydroxybenzoic acid	275,149	mmol/L	7,703	2529895
Produkt4	0,000 BDL	mmol/L		
Produkt5	0,000 BDL	mmol/L		
Produkt6	0,000 BDL	mmol/L		

Totals	ESTD concentration	Units	Retention Time	Area
	842,184			4858740

Shimadzu, Inc.

11 Referenzen

- [1] V. Hessel, D. Kralisch, U. Krtschil, *Sustainability through green processing – novel process windows intensify micro and milli process technologies*, *Environ. Sci.*, 1, 467–478, 2008
- [2] M. Sellin, *Dissertation*, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2010
- [3] V. Hessel, C. Hofmann, P. Löb, J. Löhndorf, H. Löwe, A. Ziogas, *Aqueous Kolbe-Schmitt Synthesis Using Resorcinol in a Microreactor Rig under High-p,T Conditions*, *Org. Proc. Res. Dev.*, 9, 479-489, 2005
- [4] V. Hessel, C. Hofmann, P. Löb, H. Löwe, M. Parals, *Microreactor Processing for the Aqueous Kolbe-Schmitt Synthesis of Hydroquinone and Phloroglucinol*, *Chem. Eng. Technol.*, 30 (3), 355-362, 2007
- [5] F. Benaskar, V. Hessel, U. Krtschil, P. Löb, A. Stark, *Intensification of the Capillary-Based Kolbe-Schmitt Synthesis from Resorcinol by Reactive Ionic Liquids, Microwave Heating, or a Combination Thereof*, *Org. Proc. Res. Dev.*, 13, 970–982, 2009
- [6] U. Krtschil, V. Hessel, D. Reinhard, A. Stark, *Flow chemistry of the Kolbe-Schmitt Synthesis from Resorcin – process intensification by alternative solvents, new reagents and advanced reactor engineering*, *Chem. Eng. Technol.*, 32, 1774-1789, 2009
- [7] H. Kolbe, *Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure*, *J. Prakt. Chem.*, 10, 89-112, 1874
- [8] R. Schmitt, *Beitrag zur Kenntniss der Kolbe'schen Salicylsäure-Synthese*, *J. Prakt. Chem.*, 31, 397-411, 1885
- [9] S. Marasse, DE73279, 1893
- [10] A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, 57, 583, 1957
- [11] D. K. Hale, A.R. Hawdon, J. I. Jones, D. I. Packham, *J. Chem. Soc.*, 3503, 1952
- [12] Autorenkollektiv, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, , S. 396, 2009
- [13] H. A. Lindahl, US2927128, 1969
- [14] U. P. Kreher, A. E. Rosamilia, C. L. Raston, J. L. Scott, C. R. Strauss, *Molec.*, 9, 387, 2004
- [15] W. Schroth, J. Andersch, H.-D. Schädler, R. Spitzner, *Chem. Z.*, 113, 261, 1989
- [16] A. E. Rosamilia, C. R. Strauss, J. L. Scott, *Pure Appl. Chem.*, 79, 1869, 2007
- [17] R. Kalb, W. Wesner, R. Hermann, M. Kotschan, M. Schelch, W. Staber, WO2005021484, 2005
- [18] S. K. Himmler, *Dissertation*; Universität Erlangen-Nürnberg, 2007
- [19] DIN EN ISO 14040: Umweltmanagement, Ökobilanz, Grundsätze und Rahmenbedingungen, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [20] DIN EN ISO 14044: Umweltmanagement, Ökobilanz, Anforderungen und Anleitungen, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [21] G. Rebitzer, T. Ekvall, R. Frischknecht, D. Hunkeler, G. Norris, T. Rydberg, W.-P. Schmidt, S. Suh, B. P. Weidema, D. W. Pennington: *Life cycle assessment Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications*, *Environment International*, 30, 701-720, 2004
- [22] A. Biwer, E. Heinzle: *Prozesssimulation zur frühen ökologischen Bewertung biotechnologischer Prozesse: Beispiel Zitronensäure*, *Chemie Ingenieur Technik*, 73, 1467-1472, 2001
- [23] S. Kheawom, M. Hirao: *Decision support tools for process design and selection*, *Computers & Chemical Engineering*, 26, 747-755, 2002
- [24] G. Fleischer, W.-P. Schmidt: *Iterative Screening LCA in an Eco-Design Tool*, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 2, 20-24, 1997
- [25] *Simplifying LCA: Just a Cut?*, Report, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC, Hrsg.), Brüssel, 1997
- [26] D. Kralisch, G. Kreisel: *Assessment of the ecological potential of microreaction technology*, *Chemical Engineering Science*, 62, 1094-1100, 2007
- [27] Umberto 5.5: ifu Institut für Umweltinformatik, Hamburg; ifeu Institut für Energie und Umweltforschung, Heidelberg, 2008
- [28] Ecoinvent v2.1, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, 2009
- [29] *Cumulative Energy Demand – Terms, Definitions, Methods of Calculation*, VDI-Richtlinie 4600, 1997
- [30] *Life cycle assessment – an operational guideline to the ISO standards*, Hrsg.: J. B. Guinée, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment and Centre of Environmental Science – Leiden University, Leiden (NL), 2001

-
- [31] A. Stark, S. Huebschmann, M. Sellin, D. Kralisch, R. Trotzki, B. Ondruschka, *Microwave-Assisted Kolbe-Schmitt Synthesis Using Ionic Liquids or Dimcarb as Reactive Solvents*, Chem. Eng. Technol., 32, 1730-1738, 2009
- [32] V. N. Khlebnikow, O. E. Kuznetsov, E. I. Gaitanova, A. Z. Vikkulov, Kin. Katal., 32, 1, 1991
- [33] J. Ratusky, R. Tykva, J. Lab. Comp., 5, 211, 1969
- [34] J. Ratusky, Radioanalytical Chem., 8, 107, 1971
- [35] *Organikum* (Eds. H. G. O. Becker et al.), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986
- [36] K. Brunner, *Ueber den chemischen Prozess der Synthesen durch die Aufnahme der Kohlensäure*, Justus Liebigs Ann. Chem., 351 (1-3), 313, 1907
- [37] F. Wessely, K. Benedict, H. Benger, G. Friedrich, F. Prillinger, Monatsh. Chem., 81, 1071, 1950
- [38] N.G. Patil, E.V. Rebrov, J. Meuldijk, L.A. Hulshof, V. Hessel, J.C. Schouten, Development of microwave heated micro-heat exchanger for continuous operations, in: Proceedings IMM Young Scientists Workshop, Mainz, 2009
- [39] U. Krtschil, et al., Process intensification of the Kolbe-Schmitt-synthesis by using novel process windows, in: Proceedings of the DBU-Workshop Novel Process Windows in Chemical Engineering, Osnabrück, 2009.
- [40] http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/AntonPAAR/Synthos_3000_Microwave_Oven/90790/0, abgerufen am 09.08.2011
- [41] L. Doub, J. A. Schaefer, O. L. Stevenson, C. T. Walker, J. M. Vandenbelt, *Boric Acid in the Aqueous Carboxylation of m-Aminophenol to p-Aminosalicylic Acid*, J. Org. Chem., 23 (10), 1422-1424, 1958
- [42] K. Weissermel, H.-J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 384-386, 1988
- [43] Sicherheitsdatenblatt *Resorcinol*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [44] H. Burglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, J. Barthel, B. E. Conway, H. J. Gores: *New Electrolytes for Electrochemical Double Layer Capacitors I. Synthesis and Electrochemical Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borate*, Journal of New Materials for Electrochemical Synthesis, 9, 209-220, 2006
- [45] S. K. Himmler: Entwicklung und Optimierung von Verfahren zur technischen Herstellung ionischer Flüssigkeiten“, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2007
- [46] Sicherheitsdatenblatt *1-Ethyl-3-methylimidazolium-hydrogencarbonat-Lösung*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [47] A. Stark, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena, persönliche Mitteilung, Februar 2011
- [48] R. Trotzki, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena, unveröffentlichte Ergebnisse, November 2010
- [49] U. Krtschil, D. Reinhard, Institut für Mikrotechnik Mainz, unveröffentlichte Ergebnisse, Dezember 2008
- [50] A. Stark, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena, persönliche Mitteilung, Juni 2010
- [51] A. Stark, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, FSU Jena, persönliche Mitteilung, Mai 2010
- [52] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza: *Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids*, Organic Syntheses, 79, 236-234, 2002.
- [53] Sicherheitsdatenblatt *1-Butyl-3-methyl-imidazolium-hydrogencarbonat-Lösung*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 08.03.2011
- [54] Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 13, S. 493, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim – Deerfield Beach, Florida – Basel, 1974-1983
- [55] Sicherheitsdatenblatt *Kaliumhydrogencarbonat*, Sigma Aldrich (Hrsg.), <http://www.sigmaaldrich.com>, abgerufen am 23.01.2011
- [56] P. Neumann, U. Eichenhauer: Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure, DE 38 32 076 A1, 1988
- [57] V. Hessel, *Novel Process Windows – Gate to Maximizing Process Intensification via Flow Chemistry*, Chem. Eng. Technol., 32 (11), 1655-1681, 2009