

**Untersuchung exothermer Reaktionen bezüglich Geschwindigkeit und Selektivität im Hinblick auf die Eignung zur Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

Department Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
*Saskia Zwernemann*

Hamburg 2016

Erster Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Luinstra

Datum der Disputation: 29.07.2016

Diese Dissertation wurde im Zeitraum vom 1. März 2011 bis 31. März 2014 am Fachbereich für Technische und Makromolekulare Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H.-U. Moritz angefertigt.

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

17. April 2016



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	I
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
1 Zusammenfassung .....	1
2 Einleitung .....	9
2.1 Reaktionskalorimetrie .....	10
2.1.1 Reaktionskinetik .....	10
2.1.2 Prinzip der Kalorimetrie .....	11
2.1.3 Allgemeine Wärmebilanz .....	13
2.1.4 Ermittlung der Kinetik .....	16
2.2 Verfahrenstechnik .....	18
2.2.1 Batch to conti .....	18
2.2.2 Dimensionslose Kennzahlen .....	19
2.2.3 Rohrströmung .....	20
2.2.4 Mikroprozessertechnik und Milliprozessertechnik .....	23
2.2.5 Mischen .....	25
3 Stand des Wissens und der Technik .....	30
3.1 Veresterung von Anhydriden mit Alkoholen .....	31
3.1.1 Mechanismus der Veresterung von Anhydriden mit Alkoholen .....	31
3.1.2 Kinetik .....	33
3.2 Aminolyse von Anhydriden und Imidisierung von Amiden .....	37
3.3 Geeignete Mikroreaktoren .....	40
4 Problemstellung .....	42
5 Experimentalteil .....	43
5.1 Analytische Methoden .....	43
5.1.1 NMR-Spektroskopie .....	43
5.1.2 IR-Spektroskopie .....	43
5.1.3 Massenspektrometrie .....	44
5.1.4 Bestimmung der Aminzahl .....	44
5.1.5 Bestimmung der Säurezahl .....	44
5.2 Kalorimetrie .....	45

---

5.2.1	Aufbau des RC1e-Systems.....	45
5.2.2	Aufbau des CPA 102.....	47
5.2.3	Allgemeine Versuchsdurchführung im Kalorimeter.....	48
5.2.4	Durchführung der Veresterungsreaktionen und der Imidol-6-Synthese im Kalorimeter .....	49
5.3	Reaktionsverfolgung mittels online-FTIR-Spektroskopie .....	51
5.4	Kontinuierliche Synthese .....	51
5.4.1	Allgemeine Vorgehensweise zur kontinuierlichen Synthese.....	51
5.4.2	Synthese im Miprowa-Reaktor .....	52
5.4.3	Synthese im Rohrreaktor.....	59
5.4.4	Synthese in der Reaktionsmischpumpe.....	60
5.4.5	Synthese im Mikromischer .....	61
5.5	Synthese eines UP-Harzes.....	62
6	Ergebnisse zur Ermittlung geeigneter Bausteinsynthesen für die kontinuierliche Prozessführung.....	64
6.1	Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol .....	64
6.1.1	Charakterisierung von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat .....	64
6.1.2	Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Di-(Ethyldiglycol-)maleat und weiteren Nebenprodukten .....	67
6.1.3	Kinetik der Veresterung mit Ethyldiglycol.....	71
6.1.4	Diskussion der Eignung zur Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb.....	77
6.2	Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Imidol-6 .....	79
6.2.1	Charakterisierung von Mono-(Imidol-6-yl)-maleat .....	79
6.2.2	Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Di-(Imidol-6-ly)-Diester und weiterer Nebenprodukten.....	82
6.2.3	Kinetik der Veresterung mit Imidol-6.....	84
6.2.4	Diskussion zur Beurteilung einer Eignung im kontinuierlichen Betrieb .....	85
6.3	Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol.....	86
6.3.1	Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Mono-(Neopentylglycolyl)-maleat und weiteren Nebenprodukten.....	86
6.3.2	Kinetik der Veresterung mit Neopentylglycol .....	91
6.3.3	Diskussion der Eignung zur selektiven Synthese im kontinuierlichen Betrieb .	93
6.4	Imidol-6-Synhtese .....	93
6.4.1	Charakterisierung von Imidol-6.....	93

---

6.4.2	Kinetik der Imidol-6-Synthese .....	94
6.4.3	Bewertung der Reaktion bezüglich der Nebenproduktbildung .....	100
6.4.4	Diskussion der Umsetzung in einen kontinuierlichen Betrieb .....	103
7	Ergebnisse zur kontinuierliche Synthese von Imidol-6.....	105
7.1	Untersuchung der Mischgüte des Schlitzplattenmischers .....	105
7.1.1	Imidolsynthese im Mikromischer.....	105
7.1.2	Imidolsynthese im Mikromischer mit nachgeschaltetem Wärmetauscher .....	108
7.2	Kontinuierliche Synthese im Miprowa-Reaktor .....	110
7.2.1	Temperaturverlauf im Reaktor .....	111
7.2.2	Reproduzierbarkeit .....	114
7.2.3	Einfluss des Massenstroms auf den Umsatz bei $T_{Th} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	117
7.2.4	Einfluss des Wärmetauschers .....	119
7.2.5	Einfluss der Reaktortemperatur auf den Umsatz.....	121
7.2.6	Einfluss des Massenstroms auf den Umsatz bei $T_{Th} = 215 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	123
7.2.7	Fazit zur kontinuierlichen Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor .....	125
7.3	Kontinuierliche Synthese in der Reaktionsmischpumpe .....	125
7.4	Kontinuierliche Synthese im Rohrreaktor .....	126
7.4.1	Einfluss des Rohrdurchmessers .....	127
7.4.2	Einfluss von statischen Mischeinlagen.....	130
7.4.3	Einfluss des Vormischers .....	132
7.4.4	Einfluss der Reaktortemperatur bei der Synthese im Rohrreaktor .....	134
7.5	Vergleich unterschiedlicher Reaktortypen.....	135
7.6	Kontinuierliche Vervollständigung der Imidol-6-synthese .....	138
7.7	Produktreinheit.....	139
8	Ergebnisse zur UP-Harzsynthese.....	142
8.1	Motivation der Harzsynthese .....	142
8.2	Ergebnisse zur Harzsynthese .....	142
9	Ausblick.....	144
10	Anhang .....	147
10.1	Gerätedaten.....	147
10.2	Sicherheitshinweise Chemikalien .....	150
10.3	Spektren.....	152
10.4	Literaturverzeichnis.....	165

# Abkürzungsverzeichnis

a, b, m, n, p, x, y, z : Ordnung bezüglich der Komponente [-]

$\alpha$  : Wärmeübergangskoeffizient [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

A: Austauschfläche [ $\text{m}^2$ ]

$a_v$ : Wärmeübertragungsfläche [ $\text{m}^2$ ]

c : Konzentration [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$c_{A,0}$  : Startkonzentration der Komponente A [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$c_M$ : Monoesterkonzentration

$c_p$  : spezifische Wärmekapazität [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ]

$c_{p,\text{Fluid}}$  : Wärmekapazität Temperierfluid

$c_{p,M}$ : spezifische Wärmekapazität des Massenstroms [ $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ]

$C_p$ : Wärmekapazität des Systems [ $\text{J K}^{-1}$ ]

$c_R$  : Wärmekapazität der Reaktionsmasse

d: Durchmesser [m]

D : Diffusionskonstante [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

DaI : erste Damköhler-Zahl [-]

DaII : zweite Damköhler-Zahl [-]

DaIII : dritte Damköhler-Zahl [-]

d/D : Krümmungsverhältnis

$D_H$  : hydraulischer Durchmesser [m]

$D_{Kr}$ : Krümmungsdurchmesser [m]

d/L : Verhältnis von Rohrdurchmesser zu Rohrlänge

$-\Delta_R H$ : Reaktionsenthalpie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

$\Delta T$ : Temperaturdifferenz [K]

$\Delta T_m$ : mittlere logarithmische Temperaturdifferenz

$\frac{dT}{dt}$  : Temperaturänderungsgeschwindigkeit

$\eta$  : kinematische Viskosität [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$E_a$  : Aktivierungsenergie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]

$H_{\text{loss\_DT\_reactor}}$  : Temperaturgradient im Reaktorboden

I: Stromstärke [A]



- 
- $k$  : Geschwindigkeitskonstante [ $\text{m}^{3 \cdot (n-1)} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
- $k_w$ : Wärmedurchgangskoeffizient [ $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-2}$ ]
- $l$  : charakteristische Länge [m]
- $l$  : Diffusionsstrecke [m]
- $\lambda$  : Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
- $\dot{m}_{\text{Fluid}}$  : Massenstrom Temperierfluid
- $\dot{m}_z$  : Massenstrom [ $\text{g min}^{-1}$ ]
- $\nu_A$  : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A [-]
- $N$ : Drehzahl des Rührers [ $\text{min}^{-1}$ ]
- $n_A$ : Stoffmenge Komponente A [mol]
- $Ne$ : dimensionslose Newton-Zahl [-]
- $Nu$  : Nußelt-Zahl [-]
- $Pr$  : Prandelt-Zahl
- $Q_{\text{ges}}$  : insgesamt frei gewordene Wärme [W]
- $\dot{Q}_R$  : Reaktionswärme [W]
- $Q_B$  : Mittelwert der Wärmeübertragung zwischen Temperierfluid und äußerem Reaktorboden [W]
- $r$ : Reaktionsgeschwindigkeit [ $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
- $\rho$  : Dicht [ $\text{g} \cdot \text{m}^3$ ]
- $R$ : allgemeine Gaskonstante [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ]
- $Re$  : Reynolds-Zahl [-]
- $R_{Kr}$  : mittlerer Krümmungsradius [m]
- $t$ : Zeit [s]
- $\tau$  : Verweilzeit [s]
- $T$ : absolute Temperatur [K]
- $T_J$ : Manteltemperatur [K]
- $T_{J,in}$  : Temperatur Manteleinlass [K]
- $T_{J,out}$  : Temperatur Mantelauslass [K]
- $T_R$ : Temperatur im Reaktorinneren [K]
- $T_K$  : Kühlmitteltemperatur [K]
- $T_z$ : Temperatur des zudosierten Mediums [K]
- $U$  : Wärmedurchgangskoeffizient [ $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]
- $U$ : Spannung [V]

$v$  : Strömungsgeschwindigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$V$ : Reaktionsvolumen/Reaktorvolumen [ $\text{m}^3$ ]

$\dot{V}$  : Volumenstrom [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ]

$X$  : Umsatz [-]

$X_{\text{therm}}$  : thermischer Umsatz

# 1 Zusammenfassung/ Abstract

„Ohne Kupferlackdraht dreht sich nichts,“ ist ein einprägsamer Slogan der Lackdraht-Industrie, die Kupferdrähte mit einer elektrisch isolierenden Lackschicht überzieht, so dass Spulen, Transformatoren, Relais, Elektromotoren u.v.a.m. daraus hergestellt werden können. Hohe Dauergebrauchstemperatur und hohe Durchschlagspannung gehören zum Eigenschaftsprofil der Drahtlacke, die zumeist aus kresolischen Lösungen hochtemperaturbeständiger Polymerer in mehrlagigen glatten, porenfreien Filmen bei Temperaturen von mehr als 300 °C eingebrannt werden.

Der Einsatz von Polyesterimiden in der Drahtlackindustrie ist weit verbreitet. Der Einbau von Imidsegmenten in die Polymerkette verbessert die thermischen Eigenschaften der Polymere. Synthetisiert werden Polyesterimide ausgehend von den entsprechenden Imidverbindungen, Alkoholen und Säurederivaten durch Polykondensation. Um eine ständige Verfügbarkeit der Imid- und Esterbausteine zur Polymersynthese zu gewährleisten, kann die Synthese dieser, bei Eignung der Reaktionen, im kontinuierlichen Betrieb erfolgen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die systematische Untersuchung organischer Synthesereaktionen von geeigneten Bausteinen der Polyesterimidharze im Hinblick auf Reaktionszeit, Kinetik und Selektivität sowie ihre Umsetzung vom diskontinuierlichen in den kontinuierlichen Betrieb zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute im Vergleich zum diskontinuierlichen Betrieb. Hierbei wurden die Synthesen der Polyesterimid-Bausteine Imidol-6 aus Monoethanolamin und Tetrahydrophthalsäureanhydrid und den Monoestern auf Basis von Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol, Imidol-6 sowie Neopentylglycol in Masse untersucht.

Die Ermittlung kinetischer Parameter erfolgte auf der Grundlage von kalorimetrischen Untersuchungen in den Reaktionskalorimetern RC1e (Mettler Toledo) und CPA102 (Chemisens) sowie durch online-IR-Spektroskopie mittels ReactIR (Mettler Toledo).

Bei der aus zwei Syntheseschritten bestehenden Imidol-6-Synthese verlief die exotherme Anhydridöffnung so schnell, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und die kinetische Parameter nicht aus kalorimetrischen Messungen im Semibatch-Verfahren ermittelt werden konnten. Um den Prozess im sicheren Betrieb durchzuführen, konnten lediglich Dosiergeschwindigkeiten realisiert werden, bei denen die Reaktion unter Dosierungskontrolle ab-

lief. Zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Anhydridöffnung wurden zusätzlich online-IR-Messungen in Lösung durchgeführt. Diese lieferten für die Anhydridöffnung eine Reaktionszeit von 2 min bei Raumtemperatur. Für die Geschwindigkeitskonstante konnte ein Wert von  $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ L}^{0.8} \cdot \text{mol}^{-0.8} \cdot \text{s}^{-1}$  und für die Reaktionsordnung ein Wert von 1.8 ermittelt werden. Der zweite Reaktionsschritt besteht aus der Imidisierung unter Wasserabspaltung. Da dieser Reaktionsschritt nicht von den parallel ablaufenden Schritten Anhydridöffnung und Wasserdestillation abgetrennt durchgeführt werden konnte, konnte keine kalorimetrische Untersuchung dieses Teilschritts erfolgen. Für die Reaktionsenthalpie der endothermen Reaktionsphase mit Imidisierung inklusive Wasserabtrennung bei 160 °C und 1 atm konnte ein Wert von  $-13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt werden. Die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{\text{R}}H$ ) der exothermen Phase beträgt unter diesen Reaktionsbedingungen  $82.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Gesamtreaktionsenthalpie ergibt sich damit zu  $68.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die kalorimetrische Untersuchung der Veresterung von Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol zu Mono-Ethyldiglycolyl-maleat zeigte, dass die Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C bis zu einem thermischen Umsatz von 97 % in 37 min abläuft. Die kinetische Auswertung der kalorimetrischen Messungen lieferte eine Reaktionsordnung von 1.0. Das Maximum der Wärmeleistung wurde nicht, wie für Reaktionen erster Ordnung zu erwarten, zu Beginn, sondern erst nach 10 min erreicht. Dies deutet darauf hin, dass hier ein autokatalytischer Mechanismus vorliegt. Der gebildete Monoester wirkt als Katalysator und beschleunigt die Monoesterbildung. Die Bruttogeschwindigkeitskonstante ergibt sich zu  $k_{\text{brutto}}(130 \text{ °C}) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Für die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{\text{R}}H$ ) wurde ein Wert von  $40.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt. Mono-Ethyldiglycolyl-maleat konnte mit einer Ausbeute von 88 % erhalten werden. Zusätzlich fiel der Diester und Maleinsäure zu je 3 % an. Es wurde ein Restgehalt an Maleinsäureanhydrid von 6 % gefunden.

Kinetische Untersuchungen der Monoesterbildung aus Maleinsäureanhydrid und Imidol-6 im Kalorimeter zeigten ähnliche Resultate wie bei der Veresterung mit Ethyldiglycol. Die Reaktionszeit bis zu einem thermischen Umsatz von 97 % betrug 49 min bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C. Hier wird ebenfalls ein autokatalytischer Mechanismus vermutet. Es wurde eine Reaktionsordnung von 1.0 ermittelt. Für die Bruttogeschwindigkeitskonstante wurde ein Wert von  $k_{\text{brutto}}(130 \text{ °C}) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und für die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{\text{R}}H$ )  $28.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt. Mono-(Imidol-6-yl)-maleat fiel mit einer Ausbeute von 82 % an. Zu 2 % konnte der Diester und zu 3 % Maleinsäure gefunden werden. Nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid lag zu 13 % vor.

Die Bildung des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol zeigte eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Ethyldiglycol und Imidol-6. Hier konnte im Semibatch-Verfahren nach einer Dosierzeit von 10 min und nach einer Nachreaktionsphase von weiteren 10 min bei einer Reaktionstemperatur von 135 °C ein vollständiger thermischer Umsatz erzielt werden. Neben dem Monoester konnten weitere Nebenprodukte gefunden werden. Aus kalorimetrischen Messungen ergab sich eine Reaktionsordnung von 1.0. Für die Bruttogeschwindigkeitskonstante resultierte ein Wert von  $k_{\text{brutto}}(135\text{ °C}) = 5.2 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  und für die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{\text{RH}}$ ) ein Wert von  $31.6\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Es konnte festgestellt werden, dass die Imidol-6-Synthese mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit und Exothermie abläuft als die untersuchten Veresterungsreaktionen. Aufgrund dessen wurde nur die Imidol-6-Synthese zur Umsetzung im kontinuierlichen Verfahren ausgewählt.

Die kontinuierliche Synthese von Imidol-6 erfolgte im Miprowa-Reaktor der Firma Ehrfeld, im Edelstahlrohr und in der Reaktionsmischpumpe der Firma K-ENGINEERING. Versuche wurden in Edelstahlrohren unterschiedlicher Durchmesser, mit und ohne Kenics Mischer als statische Mischeinlagen und unter Variation des Vormischers (T-Mischer, Schlitzplattenmischer) durchgeführt. Bei der Synthese bei Temperaturen zwischen 130 °C und 200 °C konnte in allen Reaktortypen die Bildung von Imidol-6 beobachtet werden.

Bei einer Reaktortemperatur im Miprowa-Reaktor (Volumen: 25 mL) um 130 °C lag die Ausbeute zu Imidol-6 massenstromabhängig bei 67 % - 91 %. Bei den Versuchen im Rohrreaktor konnten unter gleichen Reaktionsbedingungen die höchsten Ausbeuten im Rohr mit statischen Mischeinlagen und unter Einsatz des Schlitzplattenmischers erhalten werden. Hier lagen die Ausbeuten allerdings mit 56 % - 62 % unter den im Miprowa-Reaktor erzielten. Die Ausbeuten in der Reaktionsmischpumpe lagen bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen zwischen 55 % und 60 %.

Durch eine Erhöhung der Prozesstemperatur konnte die Ausbeute an Imidol-6 deutlich gesteigert werden. Bei Prozesstemperaturen von 200 °C konnte im Miprowa-Reaktor bei relativ hohen Massenströmen von  $18.2\text{ g min}^{-1}$  eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes erzielt werden. Bei der Synthese im Rohrreaktor wurde unter denselben Bedingungen ein Restgehalt an Zwischenprodukt von 3 % erhalten. Nebenprodukte fielen im Miprowa-Reaktor zu 2.5 % und im Rohrreaktor zu 3.5 % an.

In den Reaktoren fand neben der Umsetzung auch eine Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers statt. Es konnte eine nahezu vollständige Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers gefunden werden. Der Restwassergehalt im Produkt lag bei 1 %.

Zur weiteren Verarbeitung des Imidol-6 in der Harzsynthese ist die Aminzahl auf  $<0.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$  und die Säurezahl auf  $0.5 - 5 \text{ mg KOH g}^{-1}$  spezifiziert. Die Aminzahl des aus dem Miprowa-Reaktor erhaltenen Imidol-6 lag bei  $20 \text{ mg KOH g}^{-1}$  und die Säurezahl bei  $13 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Durch eine batchweise Vakuumdestillation konnte die Aminzahl auf einen Wert von  $2.7 \text{ mg KOH g}^{-1}$  und die Säurezahl auf  $1.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$  reduziert werden.

Es zeigte sich, dass in allen getesteten Reaktorsystemen eine hohe Ausbeute an Imidol-6 erzielt werden konnte. Dabei zeigte sich der Miprowa-Reaktor zur kontinuierlichen Umsetzung der Imidol-6-Synthese am geeignetsten. Hier fielen für vergleichbare Reaktionsbedingungen der Umsatz und die Selektivität am größten aus.

Ziel der Umsetzung der Imidol-6-Synthese im kontinuierlichen Betrieb war die Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute (Prozessintensivierung) und Optimierung der thermischen Reaktorauslegung im Vergleich zur Synthese im Semibatch-Betrieb. Die Synthesezeit von Imidol-6 im großtechnischen Semibatch-Betrieb beträgt im 6-t-Maßstab 24 h da die Synthese durch die hohe Exothermie der Reaktion mit langen Kühl- und Heizphasen verbunden ist. Die Raum-Zeit-Ausbeute im kontinuierlichen Betrieb konnte im Vergleich dazu um den Faktor  $10^4$  gesteigert werden.

„Nothing works without copper wire enamel” is a memorable slogan of the wire enamel industry, which covers copper wires with an electrical isolating coating layer so that wire coils, transformers, relays, electromotor and much else can be manufactured. High continuous operation temperatures and high break-down voltages are part of the property profile of wire enamels, which mostly are burned in from high temperature resistant polymers in multiple flat, non-porous films at temperatures of more than 300 °C resting upon cresylic solutions.

The application of polyester imides in the wire enamel industry is common. The integration of imide segments into the polymer chain improves the thermal features of the polymer. Polyester imides are synthesized based on the correlating imide compound, alcohol and acid derivatives through polycondensation. To ensure a permanent availability of imide and ester compounds, the synthesis of these can be performed in continuous mode, if the reactions are suitable.

Aim of the present work was the systematical investigation of organic synthesis reactions of suitable components of polyester imide resins respectively reaction time, kinetic and selectivity together with the implementation of discontinuous into continuous mode for the increase of the space-time yield. In this process, the synthesis of the polyester imide-components based on monoethanolamine, tetrahydrophthalic anhydride and the monoesters based on maleic anhydride and ethyl diglycol, imidol-6 plus neopentyl glycol without solvent were investigated.

The investigation of kinetic parameters were performed by calorimetric measurements in the reaction calorimeters RC1e (Mettler Toledo) and CPA102 (ChemiSens) plus online IR spectroscopy with the ReactIR (Mettler Toledo).

The anhydride opening of the imidol-6 synthesis, proceeds so fast so that the reaction rate and the kinetic parameters couldn't be determined by caloric measurements in semi batch mode. For operating the reaction in safe mode during caloric investigations only dosing rates could be realized which lead to dosing control of the reaction rate. For determination of the kinetic parameters of the anhydride opening additional investigations by online IR measurements in solution were performed. A reaction time of 2 min at room temperature was determined for the anhydride opening. The reaction rate constant was calculated to  $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ L}^{0.8} \cdot \text{mol}^{-0.8} \cdot \text{s}^{-1}$  and the reaction rate to 1.8. The second reaction step consists of the imidization with water elimination. This reaction step could not be performed separately from the parallel proceeding anhydride opening and the water distillation, so that

the investigation of this step could not be performed. For the reaction enthalpy ( $-\Delta_R H$ ) of the endothermic reaction phase with imidization including water elimination at 160 °C and 1 bara a value of  $-13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  was determined. The reaction enthalpy of the exothermic phase under these reaction conditions amounts to  $82.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The total reaction enthalpy yields to  $68.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  (exothermic).

The calorimetric investigation of the esterification of maleic anhydride and ethyl diglycol to mono ethyl diglycol maleate showed at a reaction temperature of 130 °C a thermal conversion of 97 % in 37 min. The kinetic evaluation of the caloric measurement yielded a reaction order of 1.0. The maximum of the heat flow was not reached at the beginning, as expected for reactions first order, but after 10 min. This indicated to an autocatalytic mechanism. The formed monoester acts as a catalyst and increases the rate of formation of monoester. The brutto reaction rate constant results to  $k_{\text{brutto}}(130 \text{ °C}) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . The reaction enthalpy ( $-\Delta_R H$ ) resulted to  $40.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mono ethyl diglycol maleate was received with a yield of 88 %. Furthermore the diester and maleic acid were received with 3 % each.

Kinetic investigations of the monoester formation of maleic anhydride and imidol-6 in the calorimeter showed comparable results as obtained at the esterification with ethyl diglycol. The reaction rate to a conversion of 97 % was determined to 49 min at a reaction temperature of 130 °C. An autocatalytic mechanism is also assumed. A reaction order of 1.0 was calculated. The brutto reaction rate constant resulted to a value of  $k_{\text{brutto}}(130 \text{ °C}) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and a reaction enthalpy ( $-\Delta_R H$ ) of  $28.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mono (imidol-6-yl) maleate was received with a yield of 82 %. The diester was found with 2 % and maleic acid with 3 %. Not converted maleic anhydride was found with 13 %.

The formation of the monoester of maleic anhydride and neopentyl glycol showed a higher reaction rate as the conversion with ethyl diglycol and imidol-6. After a dosing time of 10 min and an additional batch phase of 10 min at a reaction temperature of 135 °C a full thermal conversion could be achieved. Beside the monoester additional products could be found. Based on the caloric measurements a reaction order of 1.0 was calculated. The brutto reaction rate resulted to  $k_{\text{brutto}}(135 \text{ °C}) = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and the reaction enthalpy ( $-\Delta_R H$ ) to  $31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

It was established, that the imidol-6 synthesis proceeds with a clearly higher reaction rate and exothermicity comparing to the investigated esterifications. As a result of this only the imidol-6 synthesis was elected for realization in continuous mode.



The continuous synthesis of imidol-6 happened in the Miprowa reactor (company Ehrfeld), in stainless steel tubes and in the reaction mixing pump (company K-ENGINEERING). The investigations in the stainless steel tubes were performed with different diameters, with and without kenics mixers as static mixers and with variation of the pre-mixer (T-mixer, slit plate mixer).

The synthesis at temperatures between 130 °C and 200 °C resulted in a formation of imidol-6 in all reactor types. The synthesis in the Miprowa reactor (volume: 25 mL) at 130 °C showed a mass flow dependent yield between 67 % - 91 % of imidol-6. The investigations in the stainless steel tubes by comparing different set ups showed at comparable reaction conditions the highest yield in the tube with static mixers and under application of the slit plate mixer. The yield showed with 56 % - 62 % a lower value comparing to the Miprowa reactor. The yield in the reaction mixing pump at comparable reaction conditions was 55 % and 60 %.

The raise of the process temperature lead to an increase of the yield of imidol-6. At process temperatures of 200 °C full conversion of the intermediate was achieved in the Miprowa reactor at relative high mass flows of 18.2 g min<sup>-1</sup>. The synthesis in the stainless steel tube, under comparable reaction conditions, a residual content of the intermediate of 3 % was achieved. Side products in the Miprowa reactor incurred with 2.5 % and in the stainless steel tube with 3.5 %.

Beside the conversion the separation of the builded reaction water occurred in the reactors. A nearly full separation of the reaction water was found. The residual content of water in the product was 1 %.

For the synthesis of resin an amine value of <0.5 mg KOH g<sup>-1</sup> and an acid value of 0.5 – 5 mg KOH g<sup>-1</sup> is required. The amine value of the imidol-6 obtained in the Miprowa reactor was 20 mg KOH g<sup>-1</sup> and the acid value was 13 mg KOH g<sup>-1</sup>. A batchwise vacuum distillation led to an amine value of 2.7 mg KOH g<sup>-1</sup> and an acid value of 1.5 mg KOH g<sup>-1</sup>.

The investigations showed that all tested reactor systems indicate a high yield of imidol-6. The Miprowa reactor showed the best results for the continuous synthesis of imidol-6. The conversion and the selectivity in the Miprowa reactor was the highest comparing to the other tested reactor systems at similar reaction conditions.

Aim of the realization of the imidol-6 synthesis in continuous operation mode was the increase of the space-time-yield (process intensification) and optimization of the thermal reactor design comparing to the synthesis in semi batch mode. The reaction time to imidol-6 in industrial scale in 6-t-scale is 24 h because the exothermicity leads to long cooling and heating periods. Comparing to that the space-time-yield in continuous mode could be increased by the factor of  $10^4$ .

---

## 2 Einleitung

Häufig werden Prozesse großtechnisch durchgeführt ohne dass sicherheitstechnische Daten wie reaktionskinetische Parameter, Wärme- und Druckentwicklung bekannt sind[1]. Kinetische Daten müssen für jeden Prozess experimentell bestimmt werden, sofern sie noch nicht in Datenbanken hinterlegt sind. Um das Gefahrenpotential einer Reaktion abschätzen zu können oder den Prozess im sicheren Betrieb betreiben zu können sollten sicherheitstechnische und kinetische Daten zu den Reaktionen bekannt sein[2],[3]. Besonders in Störfällen kann das Wissen über Wärme- und Druckentwicklung von entscheidender Bedeutung sein. Die Vorgehensweise zur Ermittlung sicherheitstechnischer Daten exothermer Reaktionen ist unter anderem in den Technischen Regeln für Anlagensicherheit (TRAS 410) dargestellt[4]. Die Kalorimetrie ist hier ein wichtiges Instrument der Analytik zur Reaktionsverfolgung und Ermittlung von sicherheitstechnischen Parametern[5].

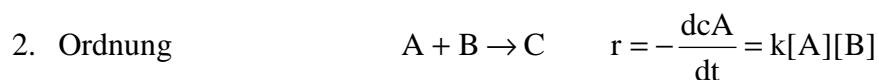
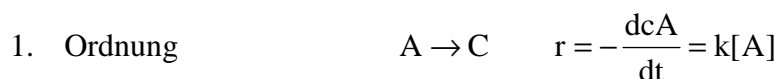
Die Ermittlung der kinetischen Parameter einer Reaktion kann nicht nur in Fragen der Sicherheitstechnik von großer Bedeutung sein. Auch kann die Kenntnis der kinetischen Parameter einer Reaktion zu einer Erhöhung der Ausbeute und Selektivität unter optimierten Prozessbedingungen führen[3].

Stark exotherme Reaktionen die unter hoher Wärmeentwicklung ablaufen, können von einer Transformation des Prozesses in den kontinuierlichen Betrieb im milli- oder mikrostrukturieren Reaktor bezüglich der Sicherheit, der Selektivität und der Ausbeute profitieren. Das Oberflächen/Volumen-Verhältnis von Mikrokanälen wirkt sich günstig auf die Wärmeabfuhr aus. Auch eine Intensivierung der Mischung kann in Mikrokanälen und in Millikanälen erzielt werden.

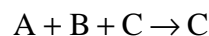
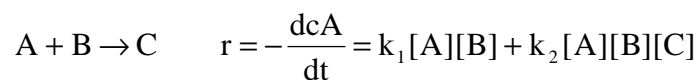
## 2.1 Reaktionskalorimetrie

### 2.1.1 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und die Abhängigkeit dieser von Parametern wie der Konzentration und der Temperatur[6]. Geschwindigkeitsgesetze können dabei für Reaktionen unterschiedlicher Ordnung aufgestellt werden. Die Gesamtordnung der Reaktion ergibt sich dabei durch Addition der Teilordnungen[7]. Beispielhaft sind im Folgenden die Geschwindigkeitsgesetze für einfache Reaktionen 0., 1., und 2. Ordnung[8] sowie für eine Reaktion 2-ter Ordnung überlagert von einer autokatalytischen Reaktion[7] dargestellt:



2-ter Ordnung überlagert von Autokatalyse



Auf Grundlage dieser Gleichungen lassen sich durch Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen Rückschlüsse auf die Kinetik ziehen[6].

Die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion kann in der Regel über die Arrhenius-Beziehung beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist dabei exponentiell abhängig von der Temperatur.

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

2-1

Aus der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante bei unterschiedlichen Temperaturen kann durch Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  die Bestimmung des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie erfolgen[3].

Tritt bei Reaktionen über den Versuchsverlauf eine Selbstbeschleunigung auf kann diese durch Autokatalyse hervorgerufen werden. Dabei werden über den Reaktionsverlauf ein oder mehrere Produkte gebildet welche die Reaktion über einen weiteren, katalysierten Reaktionsweg beschleunigen. Die Selbstbeschleunigung beruht darauf, dass zu Beginn der Reaktion der unkatalysierte Reaktionsweg durchlaufen wird, wobei das katalytisch aktive Produkt entsteht. Mit fortschreitendem Umsatz und steigender Konzentration an Produkt wird vermehrt der katalysierte Reaktionsweg durchlaufen. Das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei genau 50 % Umsatz[3]. Typische Umsatzverläufe autokatalytischer Reaktionen zeigen daher zu Beginn eine geringere Umsatzgeschwindigkeit die mit steigendem Umsatz zunimmt(Vergleich [7],[10]).

Die Ermittlung der Kinetik wird vielfach aus der Bestimmung des Umsatzverlaufes durchgeführt. Die Bestimmung des Umsatzverlaufes kann über unterschiedlichste analytische Online- und Offline-Methoden durchgeführt werden. Beispielhaft seien hier als integrale Methoden die spektroskopische Methoden und auch die Potentiometrie genannt[10]. Messmethoden, deren Bestimmung der Kinetik auf der Messung von Wärmeströmen beruhen, werden unter dem Begriff „Thermokinetik“ zusammengefasst. Hierzu zählen die differentiellen Messmethoden wie die Reaktionskalorimetrie aber auch dynamische Methoden wie die dynamische Differenzkalorimetrie[11].

### 2.1.2 *Prinzip der Kalorimetrie*

Das Prinzip der Kalorimetrie beruht auf dem Austausch von Wärme. Wärmetransport kann über unterschiedliche Prozesse erfolgen[12]:

- Wärmeleitung: Wärmeaustausch durch Transport von Schwingungszuständen (ohne Massentransport)
- Konvektion: Wärmetransport durch Strömung in Fluiden. Dabei wird zwischen freier Konvektion (Strömung durch Dichteunterschied im Medium) und erzwungener Konvektion (Strömung durch Druckgefälle Bsp. Rühren, Pumpen) unterschieden.
- Wärmestrahlung: Austausch von elektromagnetischer Strahlung

Der Wärmestrom  $\dot{Q}$  bei Wärmedurchgang durch eine Wand getrennter Fluide berechnet sich nach Gleichung 2-2.

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad 2-2$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient setzt sich dabei aus den Beträgen der Wärmeübergangskoeffizienten der Grenzschichten und der Wärmeleitfähigkeit der Wand zusammen[13].

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{h_1} + \frac{\Delta z}{\lambda} + \frac{1}{h_2} \quad 2-3$$

Das Prinzip der Reaktionskalorimetrie beruht auf der Übertragung der Wärme bei chemischer Reaktion. Entstehende Reaktionswärme wird vom Reaktorinneren auf den Mantel (exothermer Prozess) oder vom Mantel in das Reaktorinnere (endothermer Prozess) übertragen. Die Messung von Temperaturdifferenzen ermöglicht die Ermittlung von Wärmeströmen. Dabei wird ein Bruttosignal für alle im Reaktor ablaufenden Prozesse ausgegeben. Hieraus ergibt sich direkt der Nachteil des Prinzips da sichergestellt sein muss, dass nur der zu untersuchende Prozess (eine bestimmte chemische Reaktion, Phasenumwandlung) abläuft. Parallel ablaufende Prozesse können nur über das Bruttosignal beschrieben werden[6]. Für den Fall, dass parallel ablaufende Prozesse nicht unterbunden werden können, sollten alternativ thermische Größen dieser Prozesse bekannt sein um eine Korrektur des Signals durchführen zu können.

Ein Reaktionskalorimeter besteht allgemein aus einem Reaktor mit Mantel, einer Steuereinheit und einem Tool zur Visualisierung der Messergebnisse. Der Reaktor beinhaltet Einbauten, die eine Messung der Temperatur (Temperaturfühler) ermöglichen. Der Reaktormantel wird mit einem Wärmeträgerfluid durchströmt, wobei die Temperatur erfasst wird. Über das Wärmeträgerfluid erfolgt eine Zufuhr oder Abfuhr von Wärme. Die Temperaturregelung im Reaktorinneren kann passiv oder aktiv erfolgen. Über eine Steuereinheit mit angeschlossenem PC ist die Handhabung weitestgehend automatisierbar. Die Reaktion kann online verfolgt werden.

Aus der Verfolgung der Wärmeproduktion einer Reaktion können Schlüsse auf sicherheitstechnische Kenngrößen und die Kinetik einer Reaktion gezogen werden. Die Kenntnis dieser ist zum sicheren Betrieb großtechnischer Anlagen essenziell. Der Vorteil der Reaktionskalorimetrie im Vergleich zu anderen kalorimetrischen Verfahren besteht darin diese Parameter unter den Prozessbedingungen ermitteln zu können. Der Messfehler der Kalorimetrie wird im Allgemeinen mit  $\pm 3\%$  angegeben[10].

### 2.1.3 Allgemeine Wärmebilanz

Die örtliche und zeitliche Änderung von Konzentrationen, Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten in chemischen Reaktoren kann über Bilanzgleichungen beschrieben werden. Die Charakterisierung des Reaktors erfolgt über die Stoffbilanz, die Impulsbilanz und die Energiebilanz. Die Energiebilanz kann unter der Voraussetzung einer Vernachlässigung von Änderungen der kinetischen und potentiellen Energie und der Volumenarbeit auf die Wärmebilanz reduziert werden. Dabei wird ausschließlich die Umwandlung chemischer Energie in thermische Energie betrachtet[14].

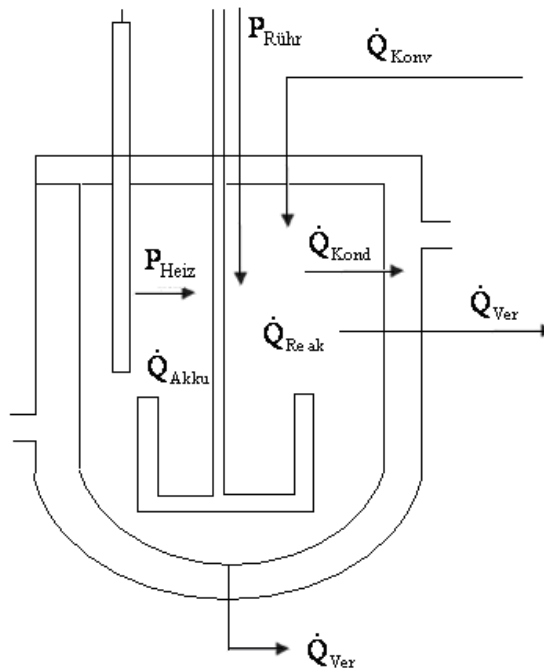


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung ein- und austretender Wärmeströme im Reaktionskalorimeter.

Im Kalorimeter auftretende Wärmeströme ( $dQ/dt$  oder  $\dot{Q}$ ) lassen sich in mehrere Terme zerlegen. Über die allgemeine Wärmebilanzgleichung wird das System bestehend aus Reaktor und Mantel beschrieben. Der Gesamtwärmestrom setzt sich dabei aus folgenden Termen zusammen:

$$\text{Konduktiver Wärmestrom} \quad \dot{Q}_{\text{Kond}} = k_w \cdot A \cdot (T_R - T_J) \quad 2-4$$

$$\text{Konvektiver Wärmestrom} \quad \dot{Q}_{\text{konv}} = \dot{m}_z \cdot c_{p,M} (T_z - T_R) \quad 2-5$$

$$\text{Chemischer Wärmestrom} \quad \dot{Q}_{\text{Reak}} = V_R \cdot r(c, T) \cdot (-\Delta_R H) \quad 2-6$$

$$\text{Verlustterm} \quad \dot{Q}_{\text{Ver}} = k_{w,V} \cdot A_V \cdot (T_J - T_U) \quad 2-7$$

$$\text{Eingetragene Heizleistung} \quad P_{\text{Heiz}} = U \cdot I \quad 2-8$$

$$\text{Leistungseintrag des Rührsystems} \quad P_{\text{Rühr}} = Ne \cdot N^3 \cdot d^5 \cdot \rho \quad 2-9$$

$$\text{Akkumulationsterm} \quad \dot{Q}_{\text{Akku}} = C_P \left( \frac{dT_R}{dt} \right) \quad 2-10$$

Eine genaue Definition der einzelnen Terme ist [15] zu entnehmen.

Die Wärmebilanzgleichung besitzt allgemein die Form von Gleichung 2-11. Eintretende Wärmeströme besitzen definitionsgemäß ein positives Vorzeichen, austretende Wärmeströme ein negatives.

$$\dot{Q}_{\text{Akku}} = \dot{Q}_{\text{Kond}} + \dot{Q}_{\text{Reak}} + \dot{Q}_{\text{Konv}} + P_{\text{Rühr}} + P_{\text{Heiz}} - \dot{Q}_{\text{Ver}} \quad 2-11$$

Im Idealfall lässt sich Bilanzgleichung auf wenige Terme reduzieren. Im isothermen Batchkalorimeter vereinfacht sich die allgemeine Wärmebilanzgleichung zu Gleichung 2-12. Der chemische Wärmestrom wird dabei durch den zwischen Mantel und Reaktor ausgetauschten Wärmestrom  $\dot{Q}_{\text{Kond}}$  beschrieben.

$$\dot{Q}_{\text{Reak}} = \dot{Q}_{\text{Kond}} + \dot{Q}_{\text{Ver}} - P_{\text{Rühr}} \quad 2-12$$



Die Wärmeleistung einer Reaktion lässt sich über die Wärmeflusskalorimetrie und über die Wärmebilanzkalorimetrie charakterisiert werden. Die Wärmeflusskalorimetrie beruht auf der Messung der Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Mantel. Dabei werden die zur Berechnung des Wärmestroms verwendeten Werte für die Austauschfläche  $A$ , den Wärmedurchgangskoeffizienten  $U$  bzw.  $k_w$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_{p,r}$  über den Reaktionsverlauf als konstant vorausgesetzt. Der Wärmestrom bzw. Wärmefluss  $\dot{Q}_{HF}$  berechnet sich nach Gleichung 2-13.

$$\dot{Q}_{HF} = k_w \cdot A \cdot (T_R - T_J) \quad 2-13$$

Sind die Werte für  $k_w$  und  $A$  über den Reaktionsverlauf inkonstant, kann der tatsächliche Wärmestrom nicht erfasst werden. Hier bietet sich der Einsatz der Wärmebilanzkalorimetrie an. Durch chemische Reaktion produzierte oder verbrachte Wärme wird durch die Bilanzierung des Mantels erfasst (Gleichung 2-14). Die Messung der Temperatur des Wärmeträgermediums am Mantelein- und ausgang liefert die Wärmebilanz  $\dot{Q}_{HB}$ .

$$\dot{Q}_{HB} = \frac{dm_{\text{Wärmeträgermedium}}}{dt} c_{p, \text{Wärmeträgermedium}} (T_{in} - T_{out}) \quad 2-14$$

Als Relativmethode ist das Prinzip der Kalorimetrie auf eine Kalibrierung angewiesen. Über eine Kalibrierung kann die Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors (Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizient und Austauschfläche) und die Wärmekapazität ermittelt werden. Häufig wird zur Kalibrierung des Systems eine elektrische Heizleistung eingesetzt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Reaktionskalorimeter RC1e erfolgt die Kalibrierung unter den Prozessbedingungen jeweils vor und nach der chemischen Reaktion[5]. Voraussetzung für die Kalibrierung ist, dass während dieser kein Wärmestrom basierend auf chemischer Reaktion oder Phasenumwandlung vorliegt. Zur Ermittlung des Wärmedurchgangsfaktors erfolgt ein definierter Leistungseintrag durch die Kalibrierheizung (in der Regel 5 W oder 25 W). Aus dem Integral der Differenz aus Reaktortemperatur  $T_r$  und korrigierter Reaktortemperatur  $T_a$  erfolgt die Ermittlung von  $U \cdot A$ . Auf Basis einer definierten Temperaturrampe (in der Regel +3 K) wird die Bestimmung der Wärmekapazität der Reaktionsmasse  $c_{p,r}$  durchgeführt.

Das Vorliegen der tatsächlichen Basislinie ohne den Ablauf einer chemischen Reaktion oder Phasenumwandlungen während der Kalibrierung ist zur Berechnung der richtigen Werte für  $U \cdot A$  und  $c_{p,r}$  erforderlich. Die Empfindlichkeit der Messmethode liegt bei  $\pm 0.2 \text{ W[5]}$ . Liegt während der Kalibrierung eine Reaktion mit einer Wärmeleitung unterhalb der Empfindlichkeit vor können  $U \cdot A$  und  $c_{p,R}$  hinreichend genau bestimmt werden.

#### 2.1.4 Ermittlung der Kinetik

Thermokinetische Messungen werden genutzt um Reaktionen zeitlich zu verfolgen und kinetische Konstanten zu ermitteln. Als Basis der Bestimmung dient die Proportionalität zwischen dem Wärmestrom und der Reaktionsgeschwindigkeit[11]. Hierbei werden aus der Wärmeleistung Umsatzverläufe und daraus wiederum über Rechenverfahren kinetische Parameter generiert.

Der thermische Umsatzverlauf wird durch Integration der Wärmeleistung bis zum Zeitpunkt  $t$ , dividiert durch die insgesamt freigesetzte Wärme, erhalten[13].

$$X_{\text{therm}} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt}{\int_0^{\infty} \dot{Q}_R \cdot dt} = \frac{1}{Q_{\text{ges}}} \int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt \quad \text{2-15}$$

Diese Gleichung beschreibt den Umsatz zu einem bestimmten Zeitpunkt relativ zur gesamt freigesetzten Wärme[10].

Um thermische Messungen hinsichtlich der Kinetik auswerten zu können müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Entscheidend ist, dass während der Messung ausschließlich die zu untersuchende Reaktion abläuft bzw. dass das thermische Signal von parallel ablaufenden Reaktionen vernachlässigbar ist. Anderenfalls kann nur die Kinetik des Prozesses inklusive aller dabei ablaufenden Reaktionen insgesamt als effektive Werte angegeben werden.

In der Regel sind homogene Flüssigphasenreaktionen für thermokinetische Untersuchungen geeignet. Schwierig ist die thermokinetische Auswertung von Mehrphasenreaktionen. Zur Beschreibung von Mehrphasenreaktionen muss neben der Mikrokinetik zusätzlich die Makrokinetik betrachtet werden[2]. Untersuchungen sollten unter praxisnahen Bedingungen durch-

geführt werden, da die Messbedingungen Einfluss auf das Ergebnis nehmen können[16]. Die Reaktionen müssen dabei innerhalb eines bestimmten Zeitrahmens ablaufen. Die Trägheit des Messsystems bedingt, dass die Halbwertszeit der Reaktion groß im Verhältnis zur Trägheit des Messsystems sein muss. Zum anderen muss die Exothermie der Reaktion oberhalb der Empfindlichkeit des Messsystems liegen[11]. Beruht die Bestimmung der Kinetik auf Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen oder Konzentrationen muss zur eindeutigen Aussage der Ergebnisse eine Differenz der Messgröße von mindestens 5 % zwischen den einzelnen Messungen vorliegen[10].

Ein Prinzip zur Bestimmung von thermokinetischen Parametern ist die Auswertung von Umsatz-Zeit-Daten über grafische Verfahren. Bei dem in dieser Arbeit angewandten Grafischen Verfahren I nach Bundschuh[10] erfolgt die Auswertung der aus der Wärmeleistung erhaltenen Umsatz-Zeit-Daten aus isothermen Messungen. Aus der isothermen Stoffbilanz von Batchverfahren (Gleichung 2-16) kann für volumenkonstante Reaktionen n-ter Ordnung Gleichung 2-17 erhalten werden.

$$\frac{1}{v_A} \cdot \frac{dn_A}{dt} = V_R \cdot r(X, T) \quad 2-16$$

$$\frac{dX}{dt} = (-v_A) \cdot c_{A,0}^{n-1} \cdot k(T) \cdot (1-X)^n \quad 2-17$$

Durch Logarithmieren lässt sich bei Auftragung von  $\ln(dX/dt)$  gegen  $\ln(1-X)$  eine Regressionsgerade erhalten deren Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante und die Steigung die Reaktionsordnung liefert.

Bei der Ermittlung des thermischen Umsatzes muss zusätzlich eine Bestimmung analytischen Umsatzes erfolgen da der thermische Umsatz nicht einer vollständigen Umsetzung der Edukte entsprechen muss. Der thermische Umsatz lässt sich damit auf den analytischen Umsatz normieren.

Die Reaktionskalorimetrie gehört zu der Gruppe der „Differentialen Analysemethoden“. Das Wärmeleistungssignal ist direkt proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Der Vorteil gegenüber „Integralen Analysemethoden“ ist hierbei, dass auftretende Messfehler im Messsignal selbst wenig gewichtet sind. Allerdings erfolgt bei der Integration des Messsignals eine

Aufsummierung des Messfehlers. Dies führt in der Regel bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie aus dem Wärmeleistungssignal zu großen Fehlern. Eine Korrektur mit dem über weitere analytische Methoden ermittelten Umsatz ist daher erforderlich.

Bei „Integralen Analysemethoden wie der online-IR-Spektroskopie ist das Integral der Messgröße Konzentration proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit. Messfehler können bei der Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit zu großen Fehlern führen[17].

## 2.2 Verfahrenstechnik

### 2.2.1 *Batch to conti*

In der chemischen Industrie wird zur großtechnischen Produktion häufig auf Batch-Prozesse zurückgegriffen. Die Vorteile liegen hier in der hohen Flexibilität einer Anlage in Bezug auf Variation der Einbauten wie Rührer, der Füllmenge und der Variation der Produkte. Der Prozess kann so individuell auf die Synthese angepasst werden. Batchverfahren eignen sich aufgrund von Rüstzeiten besonders zur Produktion von Produkten die nicht kontinuierlich benötigt werden. Häufig Anwendung findet der Batch-Prozess daher in der Feinchemikalien-, der pharmazeutischen und in der Lebensmittelindustrie. Werden die Produkte jedoch kontinuierlich benötigt, können Rüstzeiten zu hohen Standzeiten führen[18]. Eine kontinuierlich produzierende Anlage bietet hier Vorteile. Für einen bestimmten Prozess konzipierte Anlagen liefern eine gleichbleibende Produktqualität[19]. Zudem kann ein hohes Maß an Automatisierung erfolgen. Eine besseren Reaktionskontrolle und eine stabilere Betriebsweise sind dadurch gewährleistet.

Die Umsetzung eines Batch-Prozesses in einen kontinuierlichen Prozess gestaltet sich aufgrund dessen einfach, da der zeitliche Verlauf des Umsatzes im Batchreaktor über die Reaktionszeit dem Verlauf des Umsatzes über die Verweilzeit im kontinuierlichen Reaktor entspricht. Die Reaktionszeit  $t_R$  im Batch-Reaktor wird zur Verweilzeit  $\tau$  im kontinuierlichen Reaktor[20].

### 2.2.2 Dimensionslose Kennzahlen

Ziel der Entwicklung eines Prozesses im Labor ist es diesen in den Produktionsbetrieb zu übertragen. Bei der Maßstabsvergrößerung geänderte Kenndaten des Prozesses wie das Oberflächen/Volumen-Verhältnis können neben Selektivitäts- und Umsatzeinbußen und zu einer Verringerung der Prozesssicherheit führen. Die Auslegung und Vergleichbarkeit chemischer Anlagen lässt sich durch die Einführung von dimensionslosen Kennzahlen vereinfachen. Diese bilden das Verhältnis von physikalischen Größen wie Kräften und bieten den Vorteil, dass lediglich das Verhältnis von bestimmten Parametern konstant gehalten werden muss. Im Folgenden soll eine Auswahl von dimensionslosen Kennzahlen definiert werden[21].

Die Reynolds-Zahl stellt das Verhältnis von Trägheitskraft zu Reibungskraft dar und beschreibt die auftretende Strömungsform[22].

$$\text{Re} = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{\rho \cdot l^2 \cdot v^2}{\eta \cdot l \cdot v} \quad 2-18$$

Die Prandelt-Zahl stellt das Verhältnis von Impulstransport durch Reibung zu Wärmetransport durch Leitung dar.

$$\text{Pr} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad 2-19$$

Über die Nußelt-Zahl wird der konvektive Wärmetransport beschrieben. Die Nußelt-Zahl stellt das Verhältnis von tatsächlichem Wärmefluss durch Konvektion zu fiktivem Wärmefluss durch Wärmeleitung dar.

$$\text{Nu} = \frac{\text{konvektiver Wärmetransport}}{\text{konduktiver Wärmetransport}} = \frac{\alpha \cdot l^2 \cdot \Delta T}{\lambda \cdot l \cdot \Delta T} \quad 2-20$$

Die Damköhler-Zahl wird zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen. Die erste Damköhler-Zahl  $Da_I$  stellt das Verhältnis der Verweilzeit im Reaktor zu Geschwindigkeit der Reaktion dar[23].

$$\text{DaI} = k \cdot \tau \quad \text{mit } \tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad 2-21$$

Die zweite Damköhler-Zahl  $\text{DaII}$  beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Stofftransport und wird durch das Verhältnis von Reaktionsgeschwindigkeit zu Diffusionsgeschwindigkeit definiert.

$$\text{DaII} = \frac{l^2 \cdot k \cdot c^{n-1}}{D} \quad 2-22$$

Zur Beschreibung der Geschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit vom Wärmetransport wird die dritte Damköhler-Zahl  $\text{DaIII}$  herangezogen.

$$\text{DaIII} = \frac{l \cdot k \cdot c^n \cdot \Delta_R H}{\alpha \cdot T} \quad 2-23$$

Die Dean-Zahl charakterisiert das Auftreten von Sekundärströmungen in einem durchströmten Rohr und ist nach Gleichung 2-24 abhängig von der Reynolds-Zahl  $\text{Re}$ [22].

$$\text{De} = \text{Re} \sqrt{\frac{D_H}{R_{Kr}}} \quad 2-24$$

### 2.2.3 Rohrströmung

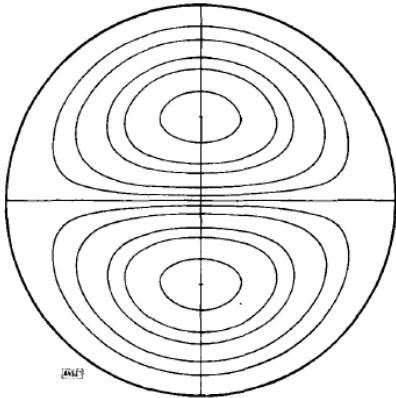
Das idealisierte Reaktormodell zur Beschreibung eines kontinuierlich durchströmten Reaktors stellen der kontinuierlich betriebene Rührkessel (CSTR) und das ideale Strömungsrohr (PFR) dar. Eine Beschreibung der idealisierten Reaktormodelle ist in [24] zu finden. Das ideale Strömungsrohr stellt dabei den Grenzfall mit vollständiger Vermischung in axialer Richtung und ohne Rückvermischung in Strömungsrichtung dar.

### Strömung im Rohr

Das Strömungsprofil im Rohr ist unter anderem abhängig von dem Durchsatz, der Rohrgeometrie und dem Krümmungsradius des Rohres[25]. In horizontalen geraden Rohren stellt sich ein Strömungsprofil ein, das durch die innere Reibung beeinflusst wird. Erfolgt die Strömung ohne Wirbelbildung bildet sich ein sogenanntes laminares Strömungsprofil mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil aus. Die Geschwindigkeit ist in der Mitte des Rohres maximal[26]. In Abhängigkeit von der Kanalweite kann sich bei laminarer Strömung eine breite Verweilzeitverteilung ergeben[27].

Strömungsregime lassen sich über die bereits beschriebene Reynolds-Zahl (Kapitel 2.2.2) charakterisieren. Wird eine kritische Reynolds-Zahl überschritten, ändert sich die Form der Strömung von laminar zu turbulent. Charakteristisch liegt der Übergang bei Reynolds-Zahlen  $> 2300$ [26]. Turbulente Strömungen zeichnen sich durch das Auftreten von Wirbeln aus, die zu einer effektiveren Vermischung führen. Turbulente Strömungen besitzen eine deutlich engere Verweilzeitverteilung als laminare Strömungen.

Das Strömungsprofil in gekrümmten Rohren zeigt im Vergleich zum geraden Rohr auch schon bei geringeren Reynoldszahlen die Ausbildung einer Sekundärströmung in Form von gegenläufigen Doppelwirbeln (Dean-Wirbeln[28]) welche die Hauptströmung überlagert[29]. Diese wird durch Zentrifugalkräfte hervorgerufen. Durch eine Überlagerung der Sekundärströmung mit der Hauptströmung bildet sich ein Geschwindigkeitsverlauf aus dessen Maximum bei isothermer Strömung vom Krümmungsmittelpunkt weg nach außen verlagert ist. Bei nicht-isothermen Strömungen erfolgt zusätzlich eine Deformation der Strömung durch Dichte- und Viskositätsänderungen[25]. Die Ausbildung von Dean-Wirbeln tritt im Allgemeinen bei Dean-Zahlen größer 30 auf[30].



**Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Sekundärströmung im Rohrquerschnitt[29].**

Gekrümmte Rohre zeichnen sich im Vergleich zu geraden Rohren durch einen besseren Wärmeübergang aus[25]. Dieser wird durch die wirkende Sekundärströmung verursacht. Der Wärmeübergang in Strömungsrohren lässt sich über die Nußelt-Zahl  $Nu$  (Kapitel 2.2.2) beschreiben. Diese ist nach Gleichung 2-25 proportional zur Reynolds-Zahl  $Re$  und dem Krümmungsverhältnis  $d/D$ . Mit steigender Reynolds-Zahl erhöht sich der Wärmeübergang. Mit abnehmender Reynolds-Zahl nähert sich die Nußelt-Zahl dem Wert für gerade Rohre mit laminarer Strömung an.

$$Nu = f(Re, Pr, d/D, d/L)$$

2-25

### Strömung im Mikrokanal

In mikrostrukturierten Kanälen gewinnen sogenannte „Mikroeffekte“ mehr an Bedeutung. Strömungsregime in Mikrokanälen werden durch einen gesteigerten Einfluss der Reibungskraft gegenüber der Trägheitskraft beeinflusst. In mikrostrukturierten Kanälen liegen daher meist laminare Strömungen vor. Diese zeigen im Vergleich zu laminarer Strömung in Makrokanälen durch eine erhöhte radiale Diffusion aus, welche zu einer deutlich engeren Verweilzeitverteilung führt. Der Übergangsbereich von laminar zu turbulent verschiebt sich mit kleineren Kanaldimensionen zu kleineren Reynolds-Zahlen. Der Übergang zum turbulenten Bereich kann bei Reynolds-Zahlen im Bereich von  $Re = 200$  bis  $700$  liegen[27].



#### 2.2.4 Mikroprozesstechnik und Milliprozesstechnik

Batch-Prozesse werden häufig in Fällen eingesetzt in denen Reaktionen unter geringer Wärmetönung ablaufen. Liegt eine hohe Wärmetönung vor, können Semi-Batch-Prozesse zum Einsatz kommen. Hier kann die Dosiergeschwindigkeit als limitierender Faktor der Wärmeproduktionsgeschwindigkeit ausgenutzt werden[31]. Allerdings kann dies zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionszeiten führen. Die Mikroprozesstechnik bietet hier Vorteile. Die Milli- und Mikroprozesstechnik beruht auf einer Miniaturisierung der Strukturen in Reaktoren[27]. Der Stand der Technik ist dabei in der Lage ganze Anlagen mit verschiedenen Prozessabschnitten auf eine Platte zu komprimieren. Der Begriff „Lab-on-a-chip“ wird in diesem Zusammenhang häufig genannt.

Eine Miniaturisierung von Reaktoren kann zu einer Erweiterung des Portfolios von Reaktionen führen die großtechnisch sicher umgesetzt werden können. Hierzu zählen Reaktionen der folgenden Kategorien welche in großen Produktionskesseln häufig schwer umsetzbar sind:

- Mischsensitive Reaktionen
- Temperatursensitive Reaktionen
- Instabile Zwischenprodukte
- Reaktionen die nur in hoher Verdünnung durchgeführt werden können
- Gefährliche Edukte, Reaktionen oder Produkte

Sogenannte „Mikroeffekte“ wie ein intensivierter Wärme- und Stofftransport durch Wärmeleitung und Diffusion wirken in mikrostrukturierten Elementen. Aufgrund von verbesserten Wärme- und Stofftransportvorgängen kann eine Optimierung des Prozesses durch gesteigerte Wärmeübertragungs- und Mischleistungen erfolgen[27].

Durch einen verbesserten Wärmetransport lässt sich die Temperatur im Prozess präziser handhaben, wodurch z.B. die Selektivität einer Reaktion verbessert werden kann.

Milli- und Mikrostrukturierte Anlagen werden in der Regel kontinuierlich betrieben. Ausgestattet werden diese Anlagen entsprechend mit Dosiervorlagen, Rohrleitungssystemen, Pumpen und den für das Verfahren nötigen Mischen, Reaktoren, und Wärmetauschern. Viele aus dem Makromaßstab bekannten Reaktortypen sind in milli- und mikrostrukturierter Bauform erhältlich.

Die Wärmeübertragungsleistung kann über Gleichung 2-26 abgeschätzt werden.

$$q_v = k \cdot a_v \cdot \Delta T_m \quad 2-26$$

$a_v$  ist die spezifische, auf das Volumen des Prozessfluid bezogene Austauschfläche und hängt damit vom Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ab. Je kleiner die Strukturen dimensioniert sind, desto größer wird die Wärmeübertragungsleistung. In Mikrowärmeüberträgern kann damit eine um mehrere Potenzen höhere Wärmeübertragungsleistung erzielt werden. Stark exothermen Reaktionen lassen sich unter nahezu idealen isothermen Bedingungen betreiben. Durch den verbesserten Wärmetransport kann die Temperatur genauer geregelt werden. So genannte „hot-spots“ werden vermieden. Davon kann die Selektivität der Reaktion, die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Prozesssicherheit profitieren. Hoch exotherme und autokatalytische Reaktionen und Reaktionen, bei denen es im Batch-Reaktor zu einem Selektivitätsverlust durch Temperaturgradienten kommt benötigen eine genaue Temperaturkontrolle[19]. Reaktionen können bei höheren Temperaturen unter Einhaltung der Prozesssicherheit realisiert werden. Durch höhere Prozesstemperaturen lassen sich hohe Reaktionsgeschwindigkeiten unter isothermen Bedingungen realisieren. Des Weiteren kann die Selektivität durch eine genaue Regelung der Temperatur erhöht werden. Mögliche Parallel- und Folgereaktionen die erst bei höheren Temperaturen ablaufen können unterbunden werden. Auch können Reaktionen im Mikroreaktor häufig bei höheren Konzentrationen durchgeführt werden. Die Mikroprozesstechnik kann eingesetzt werden um eine Reaktionsbeschleunigung zu erzielen. Die genaue Temperaturkontrolle in Mikroreaktoren kann durch Erhöhung der Prozesstemperatur zu einer Verkürzung der Reaktionszeit ohne eine Verschlechterung der Produktqualität oder Erhöhung des Gefahrenpotentials führen[27].

Ein weiterer Vorteil den die Mikroprozesstechnik mit sich bringt ist das sogenannte „Numbering-up“. Hierbei wird im Gegensatz zum „Scale-up“-Verfahren nicht die Dimension des Reaktors vergrößert, sondern die Anzahl parallel betriebener Reaktoren erhöht[19]. Im Labormaßstab entwickelte Prozesse lassen sich so ohne geänderte Geometrien in den Produktionsmaßstab übertragen[27].

Die Mikroprozesstechnik stößt an ihre Grenzen sobald es bei einem Prozess zur Bildung von Ablagerungen in den Kanälen (Fouling) oder zur Bildung von Feststoffen kommt. Die Mikroprozesstechnik ist daher meist auf homogene, gas/flüssig und flüssig/flüssig Reaktionen beschränkt[18],[31].

Die Mikroprozesstechnik eignet sich besonders für sehr schnelle und schnelle Reaktionen. Unter die Kategorie der sehr schnellen Reaktionen fallen solche die in unter 1 s ablaufen. Die Mischsensitivität dieser Reaktionen profitiert häufig durch das Mikromischen. Zu der Kategorie der schnellen Reaktionen zählen solche die innerhalb von 10 s bis 20 min ablaufen und durch die Kinetik der Reaktion kontrolliert werden[31]. Bei langsamen Reaktionen (Reaktionszeiten > 20 min) bietet sich der Einsatz der Mikroprozesstechnik nur an, wenn aufgrund prozessspezifischer Besonderheiten ein Umsetzung im Batch-Verfahren nicht möglich ist. In der Regel ist die Mikroprozesstechnik für langsame Reaktionen nicht rentabel da hier entweder sehr lange Verweilstrecken nachgeschaltet oder geringe Volumenströme eingestellt werden müssen[24].

### 2.2.5 Mischen

Die Ausbeute und Selektivität eines Prozesses kann besonders im Hinblick auf schnelle Reaktionen entscheidend durch den Wärme- und Stofftransport beeinflusst werden[32]. Diese können durch Mischvorgänge optimiert werden. Ziel eines Mischvorgangs ist die Homogenisierung eines Fluids. Die Mischgüte stellt ein Maß für die Homogenität einer Mischung dar. Die Mischgüte eines Mischers ist abhängig von Faktoren wie der Zahl der Mischkörper, der Bauart, der Viskosität und auch der Konzentration[33].

Es kann zwischen dynamischen und statischen Mischeinrichtungen unterschieden werden[34]. In Batch-Reaktoren bietet sich häufig an zur Vermischung dynamischen Mischeinrichtungen einzusetzen[35]. Diese bieten allerdings Nachteile wie einen Wartungsaufwand und Energiekosten.

In Rohrstrecken kommen häufig vor einen Reaktor geschaltete Vormischer zum Einsatz. Hierbei können Mischer unterschiedlichster Bauart verwendet werden. Eine relativ simple Bauart besitzt der T-Mischer. T-Mischer zählen zu den laminaren Diffusionsmischern bei denen die Vermischung auf molekularer Ebene senkrecht zur Hauptstromrichtung erfolgt. Eine vollständige molekulare Vermischung ist dann zu erwarten, wenn das Verhältnis aus Verweilzeit  $\tau$  und charakteristischer Diffusionszeit  $\tau_D$  größer 1 ist. Dieses Verhältnis beschreibt die sogenannte Fourier-Zahl (Gleichung 2-27)[27].

$$Fo = \frac{\tau}{\tau_D}$$

2-27

Um eine Reaktion unter maximaler Selektivität ablaufen zu lassen muss die Mischzeit deutlich kleiner als die Zeitkonstante der Reaktion sein. Ist die Mischzeit nicht ausreichend gering kann es bei schnellen Reaktionen zu Selektivitätsverlusten kommen. Für Kanalweiten  $< 1$  mm können die Mischzeiten für Flüssigkeiten im Minutenbereich liegen. Empfehlenswert ist daher die Mischvorgänge in nachgeschalteten Kanälen durch den Einbau von statischen Mischeinlagen zu intensivieren.

Statische Mischelemente werden häufig in kontinuierlich betriebenen Anlagen eingesetzt. Der Vorteil besteht in einer hohen Mischeffizienz bei kurzen Verweilzeiten[35]. Im Vergleich zu dynamischen Rührereinrichtungen stellen statische Mischelemente eine kostengünstige Alternative dar[37]. Das Prinzip der Mischwirkung beruht auf einem wiederholtem Teilen oder Verlagern eines Fluidstroms[33],[36]. Typischerweise steigt die Mischgüte mit steigendem Volumenstrom[37].

Der Einsatz von statischen Mischelementen in Strömungsrohren bietet den Vorteil eines verbesserten Wärmetransports. Durch eine erzwungene Quervermischung wird der Wärmeübergang senkrecht zur Strömungsrichtung verbessert. Reaktormodelle mit statischen Mischelementen werden daher häufig zur simultanen Durchführung einer chemischen Reaktion und zum Wärmeaustausch eingesetzt[38]. Reaktionswärmen von stark exothermen Reaktionen lassen sich effizient abführen.

Im Handel ist eine Vielzahl von statischen Mischelementen unterschiedlichster Bauformen erhältlich. Einen Überblick hierzu gibt [39]. Im Folgenden sind statische Mischelemente von Typ Kenics und SMX beschrieben.

#### Kenics-Mischelemente

Das Prinzip der Durchmischung basiert auf der sogenannten „Split-and-Recombine“-Methode[40]. Kenics-Mischelemente bestehen aus um  $180^\circ$  gedrehten Wendeln die abwechselnd rechtsgängig und linksgängig angeordnet sind und deren Kanten um  $90^\circ$  gedreht aneinander anliegen (Abbildung 2-3)[33]. Ein strömendes Fluid wird an der Kante des Mischers in zwei Teilströme geteilt. Während des Passierens des Mischelementes kommt es zu einer Drehung der Teilströme senkrecht zur Strömungsrichtung. Dabei bilden sich in jedem Teilstrom zwei Schichten aus die wiederum an der Kante des nächsten Mischelementes geteilt werden. Je Mischelement wird die Zahl der Teilströme verdoppelt und der Diffusionsweg halbiert[27]. Rohre mit Mischelemente vom Typ Kenics bieten im Vergleich zum Rohr ohne statische Mischeinlagen einen um den Faktor zwei verbesserten Wärmeübergang[6].



Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Anordnung von Kenics-Mischelementen im Rohr[41].

### SMX-Mischelemente

SMX-Mischelemente bestehen aus gekreuzten Stegen die in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander angeordnet sind[42]. Die Mischelemente liegen in einem Winkel von  $90^\circ$  zueinander an. Unter diesem Winkel erfolgt die effektivste Vermischung[36]. Durch diese periodische Änderung der Anordnung der Mischelemente wird eine Neuausrichtung und –umverteilung innerhalb des Fluids hervorgerufen[43]. SMX-Mischelemente können allerdings im Vergleich zu statischen Mischelementen anderer Ausführung zu einem relativ hohen Druckverlust führen[34, 44].



Abbildung 2-4: SMX-Mischelemente[45].

Das Einsatzgebiet von SMX-Mischern findet sich im Bereich des laminaren Mischens. Das Fluid wird an den Blättern eines Mischelements in Teilschichten aufgespalten. Die Teilschichten erfahren am nachfolgenden Mischelement eine erneute Aufspaltung[40].

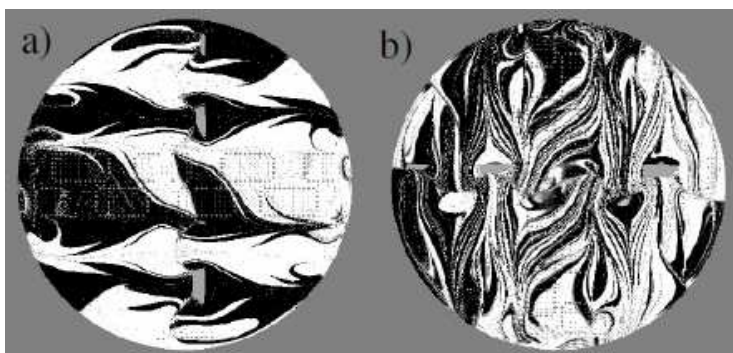


Abbildung 2-5: Mischeffekt von SMX-Mischelementen[40].

### Mikromischen

Es kann zwischen drei Formen der Vermischung unterschieden werden: Makromischen, Mesomischen, Mikromischen.

Die Makrovermischung erfolgt durch konvektiven Transport und wird durch die Verweilzeitverteilung charakterisiert. Mesomischen bezeichnet die durch Turbulenzen hervorgerufene Vermischung einer Komponente. Mikromischen erfolgt auf molekularer Ebene und wird durch Diffusion hervorgerufen[38]. Die Selektivität einer Reaktion hängt von der Mikrovermischung ab. Mikromischer spalten Fluidschichten in Größenordnungen auf, in der die Diffusionsstrecke zwischen den Teilschichten entscheidend verkürzt wird[46]. Die Ausbeute und Selektivität einer schnellen Reaktion kann durch den damit verbundenen optimierten Wärme- und Stofftransport verbessert werden[47]. Die Wahl des Mikromischers ist daher die entscheidende Größe beim Design einer mikrostrukturierten Anlage[18]. Mikromischer arbeiten häufig nach dem Prinzip der Multilamination. Dabei werden die zusammenzuführenden Fluidströme in einzelne Teilströme dünner Schichtdicken aufgespalten und alternierend zusammengeführt[47]. Die Diffusionsstrecke wird dabei durch die Spaltbreite der Schlitze im Mischer bestimmt. Typischerweise liegen die Spaltbreiten in Mikromultilaminationsmischern im Bereich von 25 µm bis 100 µm. Die Mischzeiten liegen bei Flüssigkeiten im Sekundenbereich. Die Mischzeit kann zusätzlich durch eine Fokussierung über eine Verengung der Schlitze reduziert werden. Die latenten Abmessungen der Schlitze lassen sich damit zusätzlich reduzieren, wobei Mischzeiten im Millisekundenbereich realisiert werden können[27]. Ein Beispiel für einen nach dem Multilaminationsprinzip arbeitenden Mischer ist der Schlitzplattenmischer der Firma Ehrfeld Mikrotechnik.

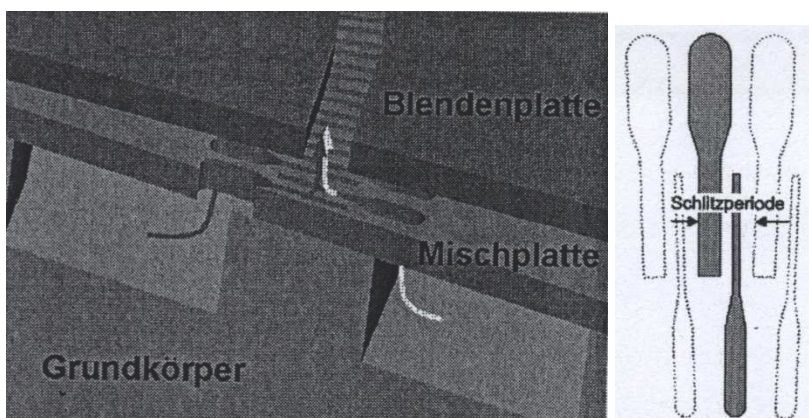


Abbildung 2-6: Darstellung des Mischprinzips des Schlitzplattenmischers[48].

Die Mischgüte des Schlitzplattenmischers wird durch die charakteristische Zeitskala, auf der die Diffusion hinter der Mischplatte zum Konzentrationsausgleich zwischen den Strömungslamellen führt definiert. Diese ist über Gleichung 2-28 gegeben. Die Mischzeiten des Schlitzplattenmischers liegen typischerweise im Zehntelsekunden- bis Sekundenbereich[48].

$$\tau = \frac{l^2}{D} \qquad \text{2-28}$$

### 3 Stand des Wissens und der Technik

Die Reaktion zwischen Carbonsäurederivaten und verschiedenen Nucleophilen wie Aminen, Alkoholen und auch Wasser sind vielfältig untersucht. Die Reaktion läuft dabei nach dem allgemeinen Mechanismus einer nucleophilen Substitution am elektrophilen Kohlenstoffatom des Säurederivates ab (Abbildung 3-1, a)). Die Reaktion kann durch eine Katalyse mit starken (anorganischen) Säuren beschleunigt werden (Abbildung 3-1, b)). Auch die Stärke der Nucleophilie beeinflusst die Geschwindigkeit der Reaktion maßgeblich.

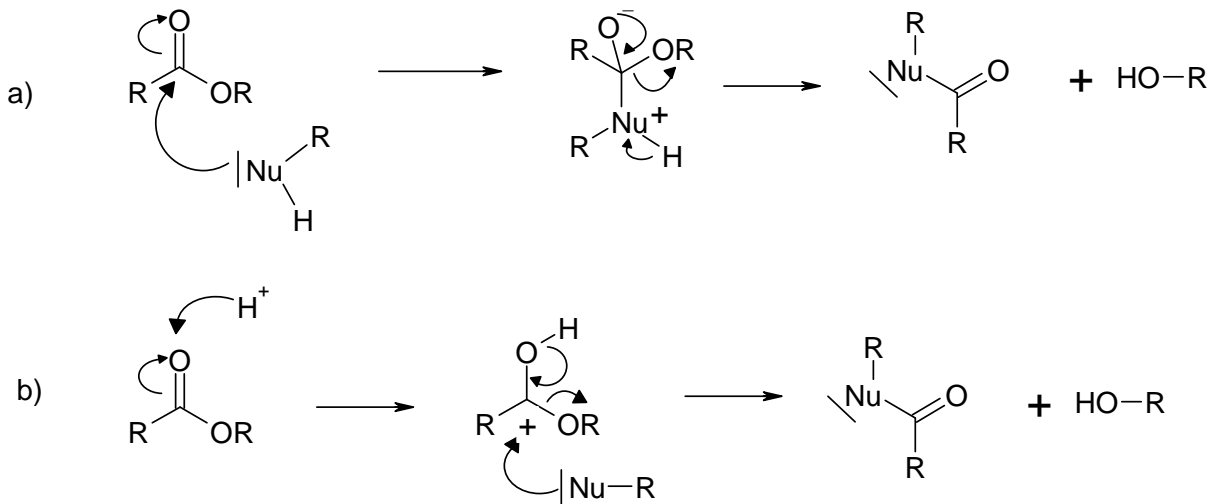
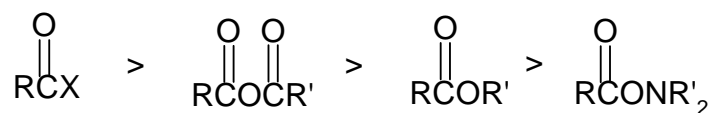


Abbildung 3-1: Reaktionsschema Carbonsäurederivate und Nucleophile.

Die Umsetzung kann reversibel verlaufen, wobei die Gleichgewichtslage durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wird. Die kontinuierliche Entfernung eines Reaktionsproduktes verschiebt die Gleichgewichtslage weit auf die Seite der Produkte. Die Reaktivität der Carbonsäurederivate nimmt dabei innerhalb der folgenden Reihe von links nach rechts ab:



Carbonsäurehalogenide lassen sich daher auch schon bei Raumtemperatur ohne die Anwesenheit eines Katalysators schnell hydrolysieren[49]



### 3.1 Veresterung von Anhydriden mit Alkoholen

Veresterungsreaktionen von Säurederivaten mit Alkoholen sind weit untersucht. Sowohl der Mechanismus als auch die Kinetik sind zu vielen Reaktionen literaturbekannt[49]. Häufig untersucht ist die Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Methanol dar, da diese Reaktion in der Sicherheitstechnik als Modellreaktion dient[7].

Anhydride reagieren mit Alkoholen in der Regel schnell. Im Allgemeinen ist die Reaktion exotherm und erfolgt häufig auch schon ohne den Zusatz eines Katalysators. Bei Einsatz von cyclischen Anhydriden erfolgt unter Ringöffnung eine Addition des Nucleophils.

Die Kinetik der Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol, Imidol-6 und Neopentylglycol ist in der Literatur nicht beschrieben. Nachfolgend werden zur Charakterisierung daher Untersuchungen zum Mechanismus und zur Kinetik von vergleichbaren Reaktionen herangezogen.

#### 3.1.1 Mechanismus der Veresterung von Anhydriden mit Alkoholen

Literaturbekannt sind Beispiele in denen verschiedene offenkettige und cyclische Anhydride mit verschiedenen Alkoholen in Lösung oder ohne Lösungsmittel mit und ohne Zusatz von Katalysatoren umgesetzt werden[7],[50],[51],[52],[53].

Der Einsatz von cyclischen Anhydriden mit Alkoholen führt über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus unter Ringöffnung zur Bildung des Monoesters (Abbildung 3-2, oben). Die dabei entstehende Carbonsäurefunktion kann in einem weiteren Schritt mit einem Äquivalent Alkohol unter Wasserabspaltung zu dem Diester umgesetzt werden (Abbildung 3-2, unten).

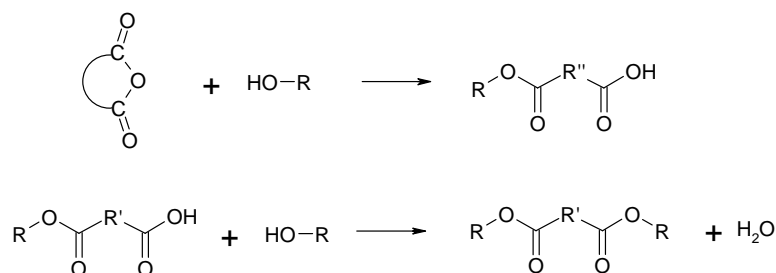


Abbildung 3-2: Reaktionsschema der Veresterung von cyclischen Anhydriden.

Die Monoesterbildung wird als schnelle Reaktion beschrieben[50]. Von Bart et. al.[51] wird beschrieben, dass die Umsetzung von Succinsäureanhydrid mit Methanol zum Monoester unter Katalyse schnell verläuft und bereits nach 15 min bis 20 min vollständig beendet ist. Für den Mechanismus der Umsetzung von Succinsäureanhydrid mit Methanol unter Schwefelsäurekatalyse wurde von Bart et. al.[51] im ersten Schritt eine reversible Protonierung des Anhydrids postuliert. Im zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung mit dem Alkohol zum Monoester.

Ziel bei der Umsetzung eines cyclischen Anhydrides mit einem Alkohol ist häufig die Bildung des Diesters. Die Diesterbildung verläuft in der Regel langsamer als die Bildung des Monoesters[50],[51]. Zudem wird die Bildung des Diesters als reversibel beschrieben, wobei die Gleichgewichtseinstellung in praktikabler Zeit durch erhöhte Temperaturen begünstigt wird. Die Umsetzung wird meist durch den Einsatz von Katalysatoren und unter Abtrennung des gebildeten Wassers begünstigt[52]. Bei der Diesterbildung werden als Katalysatoren industriell häufig Schwefelsäure, *p*-Toluolsulfonsäure und Katalysatoren auf Basis von Titanaten (Bsp.: *tert*-Butyltitanat) eingesetzt[53]. Der Einsatz von Katalysatoren kann sich allerdings nachteilig auf die Qualität des Produktes auswirken. Bei der Reaktion zwischen Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol zum Diester wurde von Bhutada et. al.[53] gezeigt, dass durch den Einsatz von Schwefelsäure und *p*-Toluolsulphonsäure mit steigender Reaktions-temperatur der Anteil an Nebenreaktionen erhöht wird. Katalysatoren auf Basis von Titanaten bieten den Vorteil, dass ein geringer Anteil an Nebenprodukten entsteht[50]. Auch kann die Carbonsäurefunktion im Monoester bei der Diesterbildung als Katalysator fungieren.

Ist das Ziel der Umsetzung die Bildung des Monoesters erfolgt in der Regel kein Einsatz von Katalysatoren. Die Reaktion zwischen dem Anhydrid und dem Alkohol kann durch den gebildeten Monoester katalysiert werden. Dies führt im Reaktionsverlauf zu einer Selbstbeschleunigung der Reaktion. Entsprechende Beobachtungen wurden bereits von Widell et. al. [54] und Bohm et. al.[7] getroffen und werden in Kapitel 3.1.2 näher dargestellt. Da die Bildung des Monoesters ebenfalls durch die Anwesenheit einer Säure begünstigt wird, ist mit einer Diesterbildung als Nebenprodukt zu rechnen.

### 3.1.2 Kinetik

Gegenstand häufiger Untersuchungen zur Veresterung ist die Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Methanol. Essigsäureanhydrid wird dabei mit Methanol zu Essigsäuremethylester und Ethanol umgesetzt.

Wird die Veresterung von Methanol und Essigsäureanhydrid mit einem Überschuss an Alkohol durchgeführt ergibt sich eine Reaktion pseudo erster Ordnung[52]. Bei Einsatz eines Überschusses an Anhydrid läuft die Reaktion nach einem Mechanismus zweiter Ordnung ab. Für die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{RH}$ ) wurde von Duh et. al. ein Wert von  $67.3 + 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt[55].

Tabelle 3-1 fasst kinetische Parameter aus verschiedenen Arbeiten zusammen:

**Tabelle 3-1: Zusammenfassung kinetischer Parameter zur Veresterung von Essigsäureanhydrid und Methanol aus verschiedenen Arbeiten.**

Autor	Messmethode	k	Ea [kJ mol <sup>-1</sup> ]	A	Reaktionsordnung
Widell et. al.[54]	CPA 202		68.1	$3.07 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	0.70-0.75
Duh et. al.[55]	RC1		72.6	$3.6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$	2
Schmidt et. al.[56]	NMR	$7.25 \cdot 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$			

#### Cyclische Anhydride

Die Umsetzung von cyclischen Anhydriden verläuft in zwei Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Umsetzung des Anhydrides und Alkohols zum Monoester. In einem weiteren Schritt findet eine Umsetzung des Monoesters zum Diester und Wasser statt[57].



Die Monoesterbildung wird im Allgemeinen als relativ schnelle Reaktion beschrieben. Am Beispiel Succinsäureanhydrid und Methanol konnte von Bart et. al.[51] gezeigt werden, dass eine vollständige Bildung des Monoesters innerhalb von 15 min bis 20 min erfolgt. Im Vergleich dazu erfolgt die Diesterbildung aufgrund der geringeren Carbonylaktivität im Monoester im Vergleich zum Anhydrid relativ langsam[50] und wird in der Regel durch eine Aktivierung mittels zusätzlicher Katalysatoren oder erhöhter Temperatur begünstigt.

Untersuchungen von Bart et. al.[51] ergaben für die Aktivierungsenergie der Monoesterbildung einen Wert von  $65.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für das System Succinsäureanhydrid und Methanol. Für die Diesterbildung wurde ein Wert von  $57.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für die Diesterspaltung ein Wert von  $34.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden.

### Monoesterbildung

Die Monoesterbildung ist als irreversibel ablaufende Reaktion beschrieben[51]. Bei der Monoesterbildung ist eine Gesamtreaktionsordnung von 2 (1. Ordnung bezüglich Anhydrid und 1. Ordnung bezüglich Alkohol) zu erwarten. Dies konnte in einigen Fällen auch bestätigt werden [10],[55].

$$\frac{-dc_{\text{Monoester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Anhydrid}}^x \cdot c_{\text{Alkohol}}^y \quad 3-1$$

Aufgrund dessen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung 3-1 konzentrationsabhängig ist, wär eine mit steigendem Umsatz fallende Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten[7].

$$r = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Anhydrid}}^m \cdot c_{\text{Methanol}}^n \quad 3-2$$

Bei der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol wurde von Bohm et. al.[7] festgestellt, dass diese nach einem autokatalytischen Mechanismus abläuft. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit wurde nicht wie erwartet zu Beginn der Reaktion erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg zu Beginn der Reaktion bis zum Erreichen eines Maximums an. Ein ähnlicher Sachverhalt wurde von Widell et. al. beobachtet[54]. Das gebildete Produkt Essigsäure fungiert als Katalysator bei der Reaktion zwischen Essigsäureanhydrid und Methanol. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit setzt sich dabei aus den Beiträgen der Reaktionsgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion und der unkatalysierten Reaktion zusammen:

$$r_1 = k_{0_1} \cdot e^{\frac{E_{a_1}}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Essigsäureanhydrid}}^{m_1} \cdot c_{\text{Methanol}}^{n_1}$$

$$r_2 = k_{0_2} \cdot e^{\frac{E_{a_2}}{R \cdot T}} \cdot c_{\text{Essigsäureanhydrid}}^{m_2} \cdot c_{\text{Methanol}}^{n_2} \cdot c_{\text{Essigsäure}}^{p_2} \quad \text{3-3} \quad \text{3-4} \quad \text{3-5}$$

$$r_{\text{gesamt}} = r_1 + r_2$$

Die Aktivierungsenergie für den katalysierten und den unkatalysierten Reaktionsweg wurde von Widell et. al. [54] zu  $66.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $70.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Die auf die Protonierung gefolgte Bildungslockerung bewirkt eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie[58].

In der Regel stellt sich der Produktkonzentrationsverlauf einer autokatalytischen Reaktion S-förmig und der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf glockenförmig dar[61]. Dabei tritt zu Anfang eine Phase mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit und im späteren Verlauf eine abklingende Reaktionsgeschwindigkeit auf. Zu Beginn der Reaktion tritt vornehmlich die Produktbildung über den unkatalysierten Mechanismus auf. Mit steigender Produktkonzentration nimmt der Anteil des katalysierten Reaktionsweges zu. Hierdurch wird eine Beschleunigung der Reaktion hervorgerufen[59]. Die katalysierte Reaktion und die unkatalysierte Reaktion laufen dabei simultan ab. In der Literatur wird die Umsetzung des Anhydrids mit dem Alkohol häufig als unkatalysierte Reaktion beschrieben [47]. Untersuchungen von Widell et. al.[58] konnten allerdings zeigen, dass ein Zusatz der gebildeten Säure die Reaktion beschleunigt. Die Monoesterbildung ist damit nicht unabhängig von der Säurekonzentration.

### Diesterbildung

In der Regel wird die Diesterbildung säurekatalysiert durchgeführt. In der Literatur ist eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der Kinetik der Diesterbildung zu finden[50]. Das zur Beschreibung herangezogene Modell ist abhängig davon ob das gebildete Wasser aus der Reaktion entfernt wird. Erfolgt keine Entfernung des Reaktionswassers aus dem System wird die Reaktion als reversibel beschrieben. Dabei ist die Gleichgewichtslage abhängig von den Reaktionsbedingungen.

$$\frac{-dc_{\text{Diester}}}{dt} = k_1 \cdot c_{\text{Monoester}}^x \cdot c_{\text{Alkohol}}^y \cdot c_{\text{Säure}}^z - k_2 \cdot c_{\text{Diester}}^a \cdot c_{\text{Wasser}}^b \quad \text{3-6}$$

Bei kontinuierlicher Entfernung des gebildeten Wassers ergibt sich eine irreversible Reaktion[53].

$$\frac{-dc_{\text{Diester}}}{dt} = k \cdot c_{\text{Monoester}}^x \cdot c_{\text{Alkohol}}^y \quad 3-7$$

Von Dharwadkar und Hussain [51] konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung des Monoesters auf Basis von Maleinsäureanhydrid und Butanol zum Diester unter Katalyse nach einem Mechanismus 2. Ordnung bezüglich des Monoesters verläuft. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die katalysierte Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Ethanol reversibel und bezüglich jedes Reaktanden nach einem Mechanismus erster Ordnung verläuft. Untersuchungen von Bhutada und Pangarkar zeigten, dass die katalysierte Reaktion zwischen Phthalsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol nach einem Mechanismus erster Ordnung bezüglich beider Reaktanden verläuft. Skrzypek et. al.[52] untersuchten die schwefelsäurekatalysierte und die unkatalysierte Reaktion des Monoesters auf Basis von Maleinsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol zum Diester. Dabei konnte für die katalysierte Reaktion eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Monoesters und des Katalysators gefunden werden. Für die unkatalysierte Reaktion wurde eine Reaktionsordnung von 2 bezüglich des Monoesters gefunden (Gleichung 3-8). Der Monoester als schwache Säure selbst wirkt dabei als Katalysator.

$$r = k \cdot c_{\text{kat}} \cdot c_{\text{M}} = k \cdot c_{\text{M}}^2 \quad 3-8$$

Die von Skrzypek et. al. ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie und den Präexponentiellen Faktor können Tabelle 3-2 entnommen werden:

**Tabelle 3-2: Kinetische Parameter der Monoesterbildung aus Maleinsäureanhydrid und 2-Ethylhexanol[50].**

Katalysator	Ea [kJ mol <sup>-1</sup> ]	A [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]
Schwefelsäure	58.6	3.13 · 10 <sup>5</sup>
Ohne Katalysatorzusatz	67.4	1.85 · 10 <sup>3</sup>

Die Geschwindigkeitskonstante k liegt folglich bei Temperaturen von 130 °C im Bereich von 10<sup>-1</sup> L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> für die Reaktion mit Katalysatorzusatz und im Bereich von 10<sup>-3</sup> L mol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> die Reaktion ohne Katalysatorzusatz.

Auch für andere Edukte konnte für die Diesterbildung eine Reaktionsordnung von 2 und eine Reversibilität der Reaktion gefunden werden[51],[53]. Es konnten allerdings unterschiedliche Aussagen dazu gefunden werden, ob die Diesterbildung von der Konzentration des Alkohols abhängt. In einigen Fällen wurde eine Abhängigkeit beschrieben. In anderen Fällen trat eine Reaktionsgeschwindigkeit in Unabhängigkeit von der Alkoholkonzentration auf.

Skrzypek et. al.[60] untersuchten die Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und 1-Decanol mit einem Ionenaustauscherharz als Katalysator zum Diester. Dabei wurde eine Gesamtordnung von 1 gefunden (1. Ordnung bezüglich Monoester und 0. Ordnung bezüglich Alkohol). Die Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz betrug bei 130 °C bei 600 min. Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert im Bereich von 58.6 kJ mol<sup>-1</sup> bis 66.1 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden. Für den präexponentiellen Faktor ergaben sich Werte im Bereich von 2.88·10<sup>5</sup> min<sup>-1</sup> bis 2.91·10<sup>6</sup> min<sup>-1</sup>.

Es zeigt sich, dass für die Monoester- und Diesterbildung kein allgemeingültiger kinetischer Ansatz formuliert werden kann.

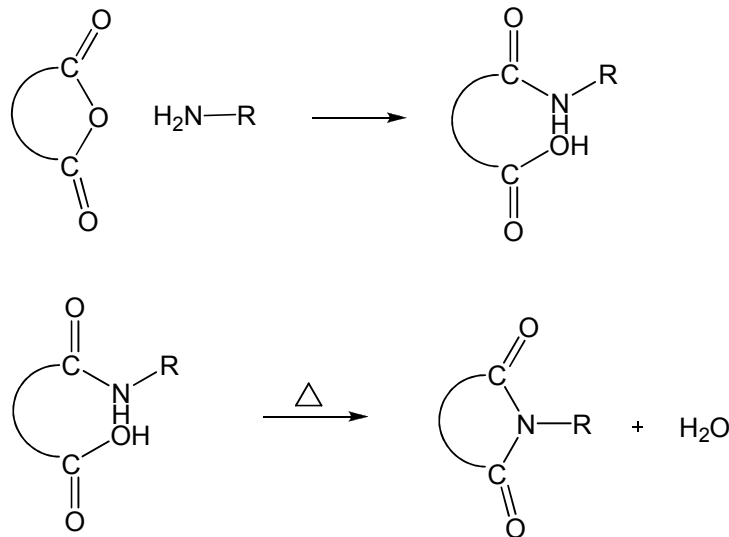
### 3.2 Aminolyse von Anhydriden und Imidisierung von Amidn

Die Aminolyse von Anhydriden und die Imidisierung von Amidn wurden in der Literatur bereits vielfältig beschrieben[62],[63],[64],[65],[66]. Cyclische Anhydride reagieren mit primären Aminen durch einen nukleophilen Angriff des Stickstoffatoms auf das Carbonylkohlenstoffatom in einer ringöffnenden Additionsreaktion (Abbildung 3-3, oben) zur Amidsäure[64]. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung hängt dabei unter anderem von der Basizität des Amins ab. Auch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst die Geschwindigkeit der Aminolyse entscheidend[66]. Protische Lösungsmittel besitzen einen katalytischen Effekt und wirken beschleunigend auf die Aminolyse. Bei Einsatz von aprotischen Lösungsmitteln hängt die beschleunigende Wirkung von der Basizität des Lösungsmittels ab. Hohe Geschwindigkeitskonstanten werden dabei in Lösungsmitteln hoher Basizität erhalten.

Die Aminolyse wird sowohl als bimolekulare Reaktion[64] als auch als autokatalytische, reversible Reaktion beschrieben[66]. Die Reaktion kann durch Säuren katalysiert werden[65]. Schwache Carbonsäuren besitzen eine beschleunigende Wirkung auf die Aminolyse. Der Protonentransfer läuft dabei über einen bimolekularen Mechanismus ab. Die gebildete Amidsäure

kann einen katalytischen Einfluss auf die Aminolyse haben. Von Padwa et. al.[64] wurde ein autokatalytischer Mechanismus beobachtet.

Amidsäuren können durch intramolekulare Wasserabspaltung zum Imid cyclisieren (Abbildung 3-3, unten)[62]. Die Wasserabspaltung kann dabei thermisch oder chemisch initiiert sein[64]. Häufig wird die Cyclisierung daher bei Temperaturen  $> 100\text{ °C}$  durchgeführt[62].



**Abbildung 3-3: Reaktionsschema der Anhydridöffnung und der Imidisierung.**

Zur Kinetik der Bildung von Imidol-6, ausgehend von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin, wurde in der Literatur keine Beschreibung gefunden. Alternativ erfolgt im Folgenden eine Darstellung literaturbekannter Daten zur Kinetik der Aminolyse und Imidisierung ähnlicher Substanzen bzw. Substanzkombinationen.

Kuznetsov et. al.[65] untersuchten die Aminolyse und Imidisierung verschiedener Diamine mit Phthalsäureanhydrid zu Polyimiden in Lösung in einer Eintopfreaktion. Reaktionszeiten zur Umsetzung zum Polyimid wurden dabei bei Temperaturen von  $140\text{ °C} - 150\text{ °C}$  von 1.5 h gefunden.

Die Aminolysereaktion in Eisessig als Lösungsmittel wird von Kuznetsov et. al. als reversible Reaktion beschrieben[65]. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten zeigten bei Temperaturen von  $140\text{ °C}$ , dass das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der Seite des Aminolyseproduktes liegt ( $10\text{ L mol}^{-1} < K < 25\text{ L mol}^{-1}$ ).

Padwa et. al.[64] untersuchten die Aminolyse und Imidisierung von Phthalsäureanhydrid und Dimethylsuccinsäureanhydrid mit Benzylamin und 1,2-Diphenylethylamin in Anisol als Lö-



sungsmittel. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bis  $35 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  gefunden.

Hall et. al. [67] untersuchten die Aminolyse von Phthalsäureanhydrid und mit aliphatischen Aminen verschiedener Kettenlänge in Wasser als Lösungsmittel. Dabei zeigte sich eine Abhängigkeit der Reaktionsordnung bezüglich des Amins von der Kettenlänge. Für Amine mit Ketten, bestehend aus weniger als 6 Kohlenstoffatomen, zeigte sich eine Reaktion erster Ordnung. Bei Ketten, bestehend aus mehr als 6 Kohlenstoffatomen, zeigte sich eine Reaktion sowohl nullter als auch erster Ordnung. Zudem zeigte sich, dass sich bei einem deutlichen Überschuss an Amin eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Amins einstellt. Für eine Vielzahl unterschiedlicher Amine sind Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $795\,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben. Dabei steigt die Geschwindigkeitskonstante tendenziell mit steigender Basizität des Amins[63].

Kluger et. al.[68] untersuchten die Aminolyse von Maleinsäureanhydrid mit Aminen verschiedener Basizität. Es wurde eine Reaktion zweiter Ordnung festgestellt. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Es wurde eine steigende Geschwindigkeitskonstante mit steigender Basizität des Amins gefunden.

Untersuchungen von Kuznetsov et. al.[65] zur Kinetik der Aminolyse mit aromatischen Diaminen zeigten Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $150 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bis  $24200 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zudem wird beschrieben, dass die Geschwindigkeitskonstante bei Einsatz des aliphatischen Diamines 1,4-Diaminohexan bei  $430 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  liegt. Bei Temperaturen von  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  wird die Aktivierungsenergie für aromatische Diamine mit Werten im Bereich von  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für das aliphatische Diamin mit  $77 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben. Die Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_{\text{RH}}$ ) wird für aromatische Amine mit Werten zwischen  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für das aliphatische Amin mit  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben.

Vielfach wird die Imidisierung von Polyamidsäuren als Reaktion erster Ordnung beschrieben [65],[69],[70],[71]. Bei Untersuchungen von Kuznetsov et. al.[65] zeigte sich eine Reaktion erster-Ordnung, wobei Zusätze geringer Mengen Säure (Benzoesäure) die Kondensationsreaktion beschleunigen können. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von  $10^{-1} \text{ min}^{-1}$  berechnet. Chen et. al. [69] haben für die Kinetik der Imidisierung von Polyetherester-Polyamidsäure in DMF eine Reaktion erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $1.12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  gefunden. Untersuchungen von Padwa et. al. [64] zur Imidisierung der Amidsäure auf Basis von Phthalsäureanhydrid und den Aminen Benzylamin und 1,2-

Diphenylethylamin in Lösung zeigten den Ablauf einer irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung mit zwei Phasen unterschiedlicher Geschwindigkeit. Dabei wurden Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen  $>160\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Bereich von  $10^{-1}\text{ kg mol}^{-1}\text{ min}^{-1}$  gefunden.

Die Umsetzung von THPSA und Monoethanolamin soll in dieser Arbeit selektiv zum Imidol-6 erfolgen. Aufgrund der Funktionalität der bei der Anhydridöffnung gebildeten Amidsäure ist eine Nebenproduktbildung zu erwarten. Mögliche Reaktionszentren in der Amidsäure können die Hydroxygruppe, die Säuregruppe und die Doppelbindung sein. Eine Umsetzung dieser mit funktionellen Gruppen der Edukte und gebildeter Produkte ist möglich. Von Tomikawa et. al. [72] und Lee et. al. [73] wurde bereits beschrieben, dass eine Veresterung der Säurefunktion in Konkurrenz zur Imidisierung stehen kann.

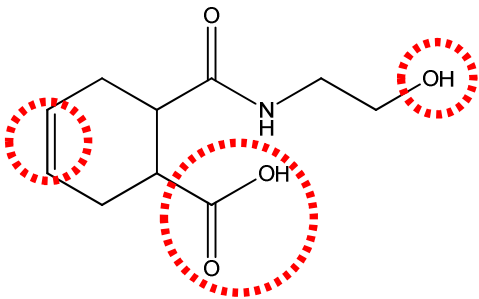


Abbildung 3-4: Darstellung der Reaktionszentren der Amidsäure.

### 3.3 Geeignete Mikroreaktoren

Ziel dieser Arbeit ist die kontinuierliche Bausteinsynthese im millistrukturierten Reaktor. Nachfolgend soll die Eignung der ausgewählten, kontinuierlich betriebenen Reaktoranlagen diskutiert werden. Einflussfaktoren wie der Reaktortyp und das Mischprinzip werden dabei verglichen.

Der Miprowa-Reaktor der Firma Ehrfeld Mikrotechnik besitzt acht Rechteckkanäle welche mäanderförmig durchströmt werden können. Die in den Kanälen enthaltenen Mischelemente ähneln im Aufbau X-Mischern (Vergleich Kapitel 2.2.5). Der verwendete Schlitzplattenmischer limitiert die untere Grenze des Volumenstrombereichs auf  $1.7\text{ mL min}^{-1}$ . Sowohl die Geometrie der Rechteckkanäle im Vergleich zu zylindrischen Kanälen (größeres A/V-Verhältnis von Quader gegenüber Zylindern) als auch der Einbau von statischen Mischeinlagen wirken sich positiv auf das Oberfläche-Volumen-Verhältnis aus. Statische Mischeinlagen reduzieren das Reaktorvolumen und erhöhen damit das A/V-Verhältnis. Die Kanäle im

Miprowa-Reaktor mit statischen Mischeinlagen besitzen mit ca.  $2340 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  ein deutlich höheres A/V-Verhältnis als die getesteten Rohrreaktormodelle mit maximal  $875 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$  (Tabelle 3-3). Die bei der Imidol-6-Synthese hohe produzierte Wärmemenge setzt zur Eignung eines Reaktors eine gute Wärmeabfuhrleistung voraus.

**Tabelle 3-3: Vergleich der A/V-Verhältnisse der untersuchten Reaktorsysteme.**

Reaktormodell	A/V-Verhältnis [ $\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$ ]
1/4"-Rohr ohne statische Mischeinlagen	875
8 mm-Rohr ohne statische Mischeinlagen	580
8 mm-Rohr mit statischen Mischeinlagen	622
Miprowa ohne statische Mischeinlagen	1354
Miprowa mit statischen Mischeinlagen	2340

Die Anschaffungskosten des Miprowa-Reaktors fallen deutlich höher aus als die für handelsübliche Edelstahlrohre. Eine Testung dieser bezüglich Umsatz und Selektivität im Vergleich zum Miprowa-Reaktor bietet sich an. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben wird durch eine Wicklung von Rohrreaktoren eine verbesserte Mischgüte durch die Ausbildung von Sekundärströmungen hervorgerufen. Daher sollen in dieser Arbeit gewickelte Rohre zum Einsatz kommen. Die verwendeten Rohrreaktoren weisen ein deutlich geringeres A/V-Verhältnis als der Miprowa-Reaktor auf. Dies kann sich sowohl auf den Umsatz als auch auf die Selektivität negativ auswirken. Das A/V-Verhältnis nimmt sowohl mit kleinerem Rohrdurchmesser als auch mit Einsatz von statischen Mischeinlagen zu. Zudem ist durch eine verbesserte Durchmischung eine Erhöhung der Selektivität zu erwarten. Der Einfluss der Parameter Mischstrategie und Rohrdimension soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Aufgrund der höheren Mischgüte der Mischstrukturen und der hohen Wärmeabfuhrleistung des Miprowa-Reaktors im Vergleich zu den getesteten Rohrreaktormodellen ist dort der höchste Umsatz und die größte Selektivität zu erwarten.

## 4 Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer kontinuierlich betriebenen Reaktoranlage zur Herstellung von Bausteinen die in der Harzsynthese von Polyesterimiden eingesetzt werden sollen. Aus Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin soll Imidol-6 mit Abtrennung des Reaktionswassers kontinuierlich hergestellt werden. Zusätzlich soll die Herstellung von Monoestern auf Basis von Maleinsäureanhydrid und den Alkoholen Ethyldiglycol, Imidol-6 und Neopentylglycol erfolgen.

Die Synthese von Imidol-6 benötigt in der großtechnischen Produktion im Semibatch-Betrieb eine Reaktionszeit von 24 h. Aufgrund der Exothermie der Anhydridöffnung müssen Kühlphasen eingelegt werden, um die entstehende Reaktionswärme abzuführen. Die Imidisierung mit Wasserabtrennung ist insgesamt endotherm. An die Kühlphasen schließt sich eine Heizphase an. Aufgrund langer Heiz- und Kühlphasen ist die Herstellung des Imidol-6 im Semibatch-Betrieb sehr zeitaufwändig.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll die Untersuchung der Selektivität, der Reaktionsgeschwindigkeit und die Ermittlung kinetischer Parameter der Bausteinsynthesen erfolgen. Die bei kalorimetrischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sollen genutzt werden, um die Eignung der untersuchten Reaktionen für den kontinuierlichen Betrieb zu beurteilen. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit ist nötig, um die Eignung für eine Übertragung in die kontinuierliche Betriebsweise zu prüfen und ggf. geeignete Werte bezüglich der mittleren Verweilzeit und daraus resultierende Reaktordimensionen und Massenströme angeben zu können. Zudem sollen sicherheitstechnisch relevante Parameter wie die Reaktionsenthalpie ermittelt werden.

Geeignete Synthesen sollen im kontinuierlichen Betrieb umgesetzt werden. Hierzu sollen der Aufbau einer Anlage und die Ermittlung optimaler Prozessparameter bezüglich der Selektivität, der Verkürzung der Verweilzeit im Reaktor, des Recyclings der Reaktionswärme zur Imidisierung und der Wärmeabfuhr erfolgen. Unterschiedliche Reaktormodelle sollen auf ihre Eignung hin getestet werden. Der Miprowa-Reaktor der Firma Ehrfeld, die Reaktionsmischpumpe der Firma K-ENGINEERING und Edelstahlrohre (Swagelok) als Rohrreaktoren mit verschiedenen Rohrdurchmessern und Mischstrategien sollen vergleichend im kontinuierlichen Betrieb untersucht werden.

Maßgebliche Zielgrößen hinsichtlich der Produktqualität für die Beurteilung der Eignung der verschiedenen Reaktortypen sind Umsatz, Selektivität, Amin-Zahl und Säurezahl.

## 5 Experimentalteil

### 5.1 Analytische Methoden

#### 5.1.1 NMR-Spektroskopie

Die Bestimmung des Umsatzes und der Ausbeute erfolgte NMR-spektroskopisch. Die Messung erfolgte in Lösung in 5 mm-Probenröhrchen. Als Lösungsmittel wurden DMSO-d<sub>6</sub>, Aceton-d<sub>6</sub> und CDCl<sub>3</sub> verwendet. Die Standardisierung erfolgte gegen das Lösungsmittel ( $\delta(\text{DMSO-d}_6) = 2.50 \text{ ppm}$ ;  $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26 \text{ ppm}$ ),  $\delta(\text{Aceton-d}_6) = 2.04 \text{ ppm}$ )[74].

Die Spektren wurden an den Spektrometern Bruker AVANCEI und Bruker AVANCEII (AV2400) bei Raumtemperatur und einer Messfrequenz von 400 MHz aufgenommen, sowie am Bruker DRX bei einer Messfrequenz von 500 MHz. Es wurden <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-(PENDANT), H,H-COSY- und HSQC-Spektren aufgenommen.

Die Auswertung erfolgte über die Software MestReNOVA7.

#### 5.1.2 IR-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der Produkte wurde unter anderem die IR-Spektroskopie verwendet. Verwendet wurde das Nicole iS10 der Firma Thermo Scientific. Dazu wurde die Probe in flüssiger oder fester Form auf die Optik des „Smart iTR“ aufgebraucht und mit 16 Scans vermessen.

### 5.1.3 Massenspektrometrie

Zur Identifizierung der Produkte wurde die Massenspektrometrie eingesetzt. Als Ionisierungsmethoden wurden Fast Atom Bombardment (FAB) und Electron Spray Ionisation (ESI) angewendet.

Die Spektren wurden am VG 70S Xenon FAB (Matrix: m-Nitrobenzylalkohol) und am Agilent 6224 ESI-TOF aufgenommen.

### 5.1.4 Bestimmung der Aminzahl

Die Bestimmung der Aminzahl erfolgte titrimetrisch. Es wurden je nach erwarteter Aminzahl 1 g – 5 g Probe eingewogen und in 50 mL Essigsäure (100 %) gelöst. Anschließend wurde mittels eines Titrators (DL53, Mettler Toledo, Methode 66699) mit 0.1 M Perchlorsäure titriert. Die Endpunktsbestimmung erfolgte mittels pH-Wert-Messung.

### 5.1.5 Bestimmung der Säurezahl

Die Bestimmung der Säurezahl wurde ebenfalls titrimetrisch durchgeführt. Dazu wurden 0.5 g – 2 g Probe in 50 mL Ethanol/Xylol-Gemisch (1:2) gelöst. Über eine 25 mL-Bürette wurde mit 0.1 M KOH-Lösung in Ethanol titriert. Zur Visualisierung des Endpunktes wurden 3 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung hinzugegeben. Der Farbumschlag erfolgte von farblos nach violett.

Die Berechnung der Aminzahl und der Säurezahl erfolgte über Gleichung 5-1.

$$AZ/SZ = \frac{5.61 \cdot V(\text{Maßlösung})}{m(\text{Probe})}$$

5-1

## 5.2 Kalorimetrie

Die Kalorimetrie diente sowohl als analytische Methode als auch als beheizbarer Reaktor zur Synthese. Die Syntheseentwicklung sowie die gleichzeitige Verfolgung der Wärmeentwicklung wurden im Kalorimeter durchgeführt.

Verwendet wurden die Reaktionskalorimeter RC1e der Firma Mettler Toledo und das CPA 102 der Firma ChemiSens.

### 5.2.1 Aufbau des RC1e-Systems

Das RC1e-System besteht aus drei Einheiten:

- dem Reaktor,
- der elektronischen Steuer- und Regeleinheit,
- dem PC

Die Steuer- und Reglereinheit erfasst Messwerte und erhält vom PC Parameter und Sollwerte. Geregelt wird über den Mikroprozessor. Die Temperatur und die Rührerdrehzahl werden dabei geregelt. Das RC1e verfügt über eine Einrichtung zur Überwachung der Betriebssicherheit. Im Fall des Vorliegens von Prozessparameter außerhalb zugelassenen Betriebsbedingungen kommt es zu einer automatischen Einschaltung des Notprogramms.

Der Reaktor ist mit einem Doppelmantel versehen. Die Beheizung des Reaktors erfolgt durch die Durchströmung des Reaktormantels mit einem Temperieröl. Dazu dient ein Thermostat mit Umwälzpumpe der in die Steuer- und Regeleinheit integriert ist. Der Temperierölkreislauf ist in einen geheizten Kreislauf und in einen gekühlten Kreislauf unterteilt. Diese sind durch ein Ventil voneinander getrennt. Zur Regelung der Temperatur erfolgt der Austausch von Öl zwischen den beiden Kreisläufen. In dem geheizten Kreislauf ist eine elektrische Heizung integriert. Der gekühlte Kreislauf verfügt über eine Kühlschlange die mit einem externen Kühlmittelanschluss versehen ist. Zur Kühlung wurde ein externer Kryostat mit einer eingestellten Solltemperatur von 5 °C eingesetzt. Die Temperatur des Temperieröls wird am Einlass und am Auslass des Reaktormantels gemessen. Abbildung 5-1 veranschaulicht den Temperierölkreislauf.

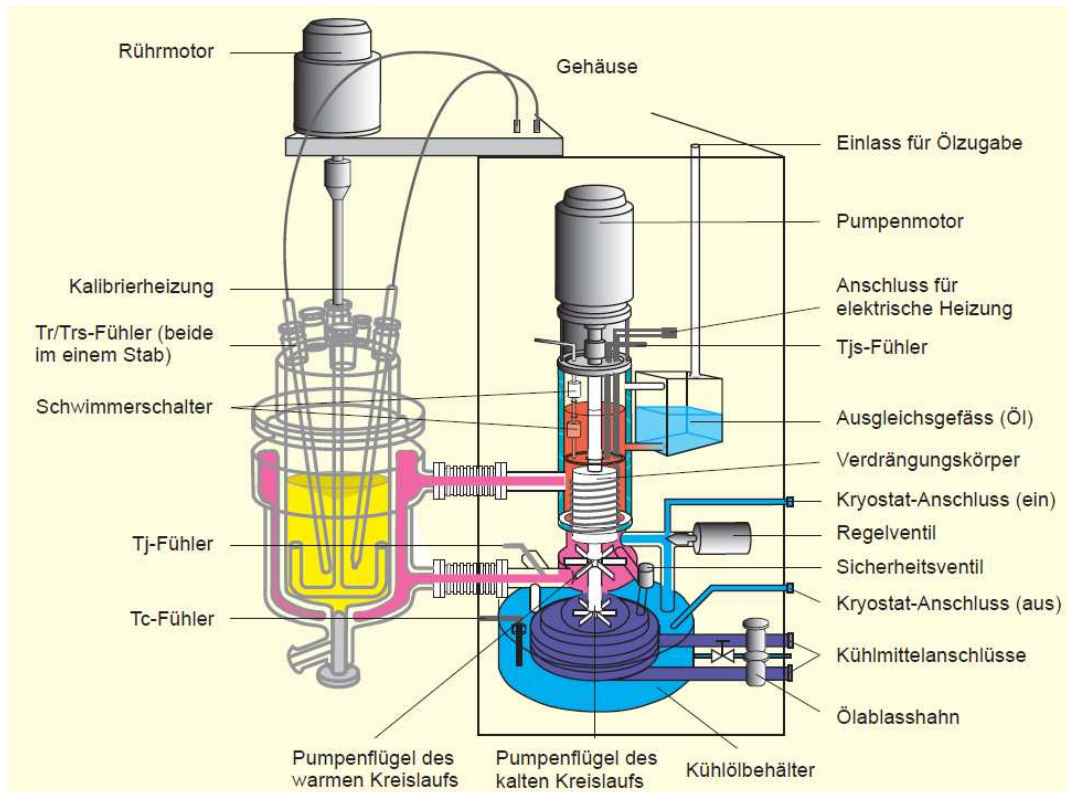


Abbildung 5-1: Darstellung des Heizkreislafs im Reaktionskalorimeter RC1e[5].

Über einen Rührer kann eine Durchmischung im Reaktor erzielt werden. Dazu wurde ein Paravisk-Rührer an einer Magnetkupplung befestigt und über eine Rührwelle über den im oberen Teil des Gehäuses befestigten Motor betrieben.

Als Reaktoren können Doppelmantelgefäße unterschiedlicher Größe und Materialien installiert werden. In dieser Arbeit wurde mit dem Edelstahl-Doppelmantelreaktor HP60 gearbeitet. Nachfolgend sind die maximal zulässigen Betriebsparameter des Reaktors angegeben:

Tabelle 5-1: Zulässige Betriebsparameter des Reaktors HP60.

Zulässiger Betriebsdruck Innen	60 bar
Zulässiger Betriebsdruck Mantel	12 bar
Inhalt Innen	1.8 L
Inhalt Mantel	0.6 L
Zulässige Betriebstemperatur	250 °C



Der Reaktordeckel ist mit Einbauvorrichtungen für den Rührer, den Temperatursensor und die Kalibrierheizung versehen. Zusätzlich sind weitere Anschlussmöglichkeiten zum Einbau von Dosierlanzen, Druckluftleitung u. ä. vorhanden. Über einen externen Thermostaten kann die Beheizung des Reaktordeckels erfolgen. Eine unerwünschte Wärmeabfuhr über den Deckel sowie eine Kondensation von Komponenten der Reaktionsmischung kann so vermieden werden.

Die Veranschaulichung und Auswertung der Messdaten über den PC erfolgt mit Hilfe der Software iControl 4.0. Alle 2 s wird ein Satz Messwerte erfasst.

Durch den Anschluss weiterer Steuerboxen kann zudem über die Software die Dosierung von Komponenten in den Reaktor geregelt werden[5].

### 5.2.2 *Aufbau des CPA 102*

Wie das RC1e-System besteht auch das CPA 102 aus drei Einheiten Reaktor, eingelassen in ein Gehäuse, Steuereinheit und Thermostat.

Die Steuereinheit dient zur Aufnahme der Messwerte und zur Regelung. Die Visualisierung der Messwerte erfolgt über den PC mit Hilfe der Steuersoftware ChemiCall 1.1. Der PC kommuniziert mit der Steuereinheit über eine RS232-Schnittstelle.

Es wurde ein Glasreaktor mit einer maximalen Druckbelastung von 10 bar und einem Reaktorvolumen von 250 mL verwendet. Dieser Reaktor kann für Reaktionsvolumina zwischen 40 mL und 180 mL eingesetzt werden. Der Reaktor besitzt zwei coaxial angeordnete Glaswände. An dem Reaktordeckel ist die Rührwelle befestigt. Als Rührer wurde ein Paravisk-Rührer verwendet. Zusätzlich bietet der Deckel die Option weiterer Einbauten. Um Wärmeverlust über den Deckel zu minimieren ist dieser mit einer elektrischen Heizung ausgestattet. Der Reaktor wird über zwei Öffnungen im Boden mit Temperieröl durchströmt.

Der Reaktor ist in eine Gehäuse eingelassen das zur thermischen Isolierung und zur Versorgung mit Temperieröl dient.

Der Temperatursensor zur Messung der Temperatur der Reaktionsmasse ist über den Deckel eingelassen und misst die Temperatur nahe der Wärmeaustauschfläche. Ein weiterer Temperatursensor misst die Temperatur des zuströmenden Temperieröls. Zusätzlich dient ein weite-

res Messsystem zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen einströmendem und ausströmendem Temperiermittel.

Der Wärmeübergang erfolgt nur über den Reaktorboden. Dies wird bei der Untersuchung von Semibatch-Versuchen als Vorteil genutzt, da die Wärmeaustauschfläche über die Dosierzeit konstant bleibt[75].

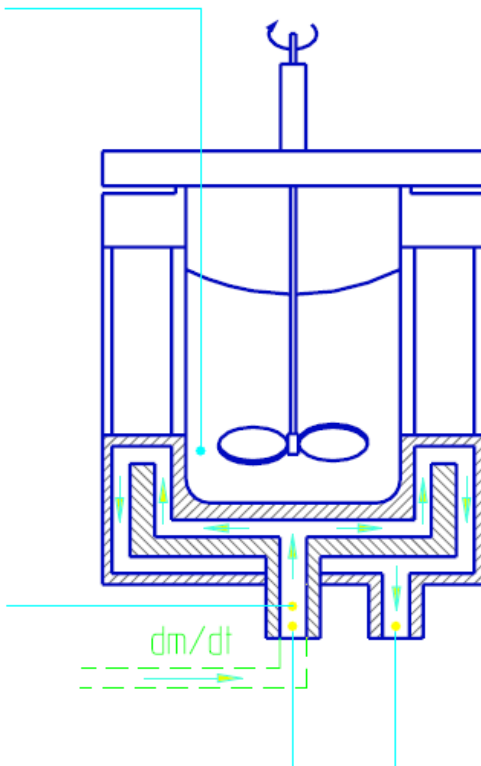


Abbildung 5-2: Darstellung des Heizkreislaufs im CPA 102[76].

### 5.2.3 Allgemeine Versuchsdurchführung im Kalorimeter

Zur kalorimetrischen Untersuchung im RC1e kann über die Software ein individuelles Ablaufprogramm des Versuches erstellt werden. Hierbei können Temperaturprofile, der Temperaturmodus, die Rührerdrehzahl, die Kalibrierung und Wartezeiten eingestellt werden. Die eingestellten Operationen können parallel oder nacheinander durchlaufen werden.

Zur Ermittlung des Produktes von Wärmedurchgangskoeffizient und Austauschfläche und der Wärmekapazität  $c_p$  wurde das Reaktionssystem vor jedem Versuch kalibriert.

Am CPA 102 können ebenfalls unterschiedliche Temperaturen, Temperaturmodi, Rührerdrehzahlen und die Kalibrierung eingestellt werden. Allerdings kann hier kein Ablaufprogramm automatisch durchlaufen werden. Die einzelnen Ablaufschritte müssen zur gegebenen Zeit manuell eingestellt werden. Die Kalibrierung erfolgt hier durch das Einschalten der Kalibrierheizung für ca. 30 min die ein Signal von 6 W in das System abgibt.

Die Synthesen erfolgten im isothermen Temperaturmodus. Allgemein erfolgt zuerst das Aufheizen auf die Reaktionstemperatur und die Einstellung der Rührerdrehzahl. Nach erfolgter Einstellung des thermischen Gleichgewichtes (Wartezeit ca. 30 min) wurde die Reaktion gestartet. Es wurde abgewartet bis das Signal (Wärmestrom oder Temperatur) auf die Basislinie zurückgekehrt ist. Im Anschluss wurde erneut eine Wartezeit von ca. 30 min gewählt.

Im RC1e wurde die Kalibrierung vor der Reaktion durchgeführt, im CPA 102 im Anschluss.

#### *5.2.4 Durchführung der Veresterungsreaktionen und der Imidol-6-Synthese im Kalorimeter*

Die Reaktionen wurden allgemein ohne Lösungsmittel im Masse durchgeführt. Da mindestens eine Komponente der Edukte bei Raumtemperatur fest ist, musste diese im Vorfeld aufgeschmolzen werden. Die vorgelegte Komponente wurde gegebenenfalls direkt im Reaktor aufgeschmolzen. Dazu wurde der Reaktor bei ausgeschaltetem Rührer befüllt und über die Schmelztemperatur geheizt. Während des Aufschmelzprozesses wurde die Rührerdrehzahl langsam auf den Endwert von  $250 \text{ min}^{-1}$  erhöht. Im Anschluss wurde die individuelle Reaktionstemperatur eingestellt. Die Imidolsynthese wurde im RC1e und die Veresterungen im CPA 102 durchgeführt.

Die zudosierte Komponente wurde vorgeheizt und je nach Betriebsweise im Batch- oder Semibatch-Verfahren hinzugegeben. Die Reaktion wurde abgewartet und die Reaktionsmischung ausgelassen.

Bei der Synthese von Imidol-6 in Masse wurde Tetrahydrophthalsäureanhydrid im RC1e vorgelegt und aufgeschmolzen. Es wurde eine Reaktionstemperatur zwischen 160 °C und 200 °C eingestellt. Monoethanolamin wurde im Semibatch-Verfahren ohne Vorheizung über eine gamma 4 Pumpe (ProMinent) über 120 min zudosiert. Hierbei wurden unterschiedliche Ansatzgrößen gewählt.

Bei der Imidolsynthese in Lösung wurde 304.28 g (2.0 mol) Tetrahydrophthalsäureanhydrid bei 30 °C in 1 L Tetrahydrofuran gelöst. 122.16 g (2.0 mol) Monoethanolamin wurde über 30 min zudosiert.

Bei der Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit Ethyldiglycol wurden 68.68 g (0.7 mol) Maleinsäureanhydrid im Reaktor aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 130 °C geheizt. 93.93 g (0.7 mol) Ethyldiglycol wurden batchweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach beendeter Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und aus dem Reaktor gelassen.

Als Modifikation wurde die Reaktion mit einem Säurezusatz von 6.5 m% Maleinsäure durchgeführt.

Bei der Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit Imidol-6 wurden 58.84 g (0.6 mol) Maleinsäureanhydrid in der Vorlage aufgeschmolzen und auf eine Temperatur von 130 °C geheizt. 117.13 g (0.6 mol) Imidol-6 wurden im Reaktor aufgeschmolzen und auf 130 °C geheizt. Das aufgeschmolzene Maleinsäureanhydrid wurde batchweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach beendeter Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt und aus dem Reaktor gelassen.

Zur Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit Neopentylglycol wurden 69.85 g (0.67 mol) Neopentylglycol im Reaktor aufgeschmolzen und auf 135 °C geheizt. 65.70 g (0.67 mol) Maleinsäureanhydrid wurde in der Vorlage aufgeschmolzen und mit einer Geschwindigkeit von 7.12 g min<sup>-1</sup> zudosiert.

## 5.3 Reaktionsverfolgung mittels online-FTIR-Spektroskopie

Als Alternativmethode der Reaktionsverfolgung zur Kalorimetrie wurde die online-FTIR-Spektroskopie angewandt. Zum Einsatz kam das ReactIR™ der Firma Mettler Toledo. Die flexible, externe Sonde mit Silikonsensor wurde im Reaktionsgefäß positioniert. Zu einer 0.3 M Lösung von 4.60 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid in 100 mL DMSO wurden schnell bei Raumtemperatur 0.3 mol (1.83 g) MEA zugegeben.

Über die zugehörige Software iControl IR™ erfolgte die Visualisierung der aufgenommenen IR-Spektren. Zur Aufnahme der Spektren wurde über einen Zeitraum von 15 min eine Aufnahmegeschwindigkeit von 5 Spektren pro Sekunde eingestellt.

## 5.4 Kontinuierliche Synthese

### 5.4.1 Allgemeine Vorgehensweise zur kontinuierlichen Synthese

Imidol-6 wurde kontinuierlich in verschiedenen Reaktoren hergestellt. Die Synthese wurde in Masse durchgeführt. Die Dosierung der Edukte wurde dabei für die verschiedenen Reaktoren mit demselben Aufbau realisiert. Zu diesem Zweck musste Tetrahydrophthalsäureanhydrid aufgeschmolzen und heiß dosiert werden. Dazu wurde THSPA in einer 1 L-Glasflasche über einen Heizrührer auf 130 °C erhitzt. Zur Dosierung wurden Heizschläuche und eine Pumpe mit beheizbarem Pumpenkopf und Ansaugfilter verwendet. Monoethanolamin wurde bei Raumtemperatur angesaugt und über eine Pumpe dosiert. Vor Eintritt in das Reaktorsystem wurde das Monoethaloamin in der Dosierstrecke vorgeheizt. Alle beheizbaren Komponenten der Dosierstrecke wurden auf 130 °C geheizt. Es wurden Heizschläuche mit einem Rohaußendurchmesser von 1/8“ und einer Länge von je 500 mm verwendet.

Die Entwicklung des Aufbaus der Reaktoranlage ist Gegenstand dieser Arbeit und wird im Folgenden detailliert beschrieben.

### 5.4.2 Synthese im Miprowa-Reaktor

Es wurde das „Modulare MikroReaktionsSystem“ der Firma Ehrfeld verwendet. Bei diesem System werden die einzelnen Modulbausteine auf einer Grundplatte fixiert die optional beheizt werden kann.

Zur Dosierung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid wurde eine Mikrozahnringpumpe mzr-4605 der Firma HNP mit beheizbarem Pumpenkopf und Ansaugfilter verwendet. Monoethanolamin wurde über eine Mikrozahnringpumpe mzr-6355 dosiert. Beide Dosierpumpen waren mit einem Ansaugfilter mit einer Maschenweite von 10  $\mu\text{m}$  ausgestattet. Die Einstellung der Massenströme erfolgte über die Herstellersoftware mzr-Pumpensteuerung 1.5. Abbildung 5-3 zeigt die Bedienoberfläche der Software.

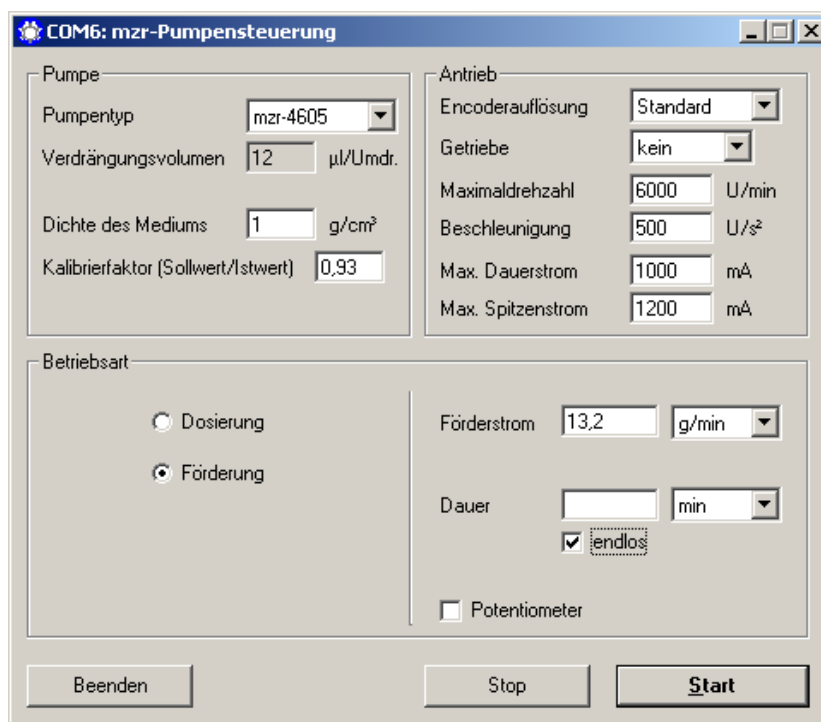


Abbildung 5-3: Bedienoberfläche der Software mzr-Pumpensteuerung 1.5.

Über die Software kann eine Einstellung des Förderstroms in  $\text{g min}^{-1}$ ,  $\text{mL min}^{-1}$  und  $\text{U min}^{-1}$  erfolgen. Zudem kann die Dichte des Mediums und ein Kalibrierfaktor (Sollwert/Istwert) eingestellt werden. Durch Eingabe der Dichte wird softwareintern mit Hilfe des Volumens des Pumpenkopfes der Massenstrom berechnet.

Da die Dichte von THPSA bei der Dosiertemperatur nicht bekannt ist wurde für beide Dosierungen die Dichte auf  $1 \text{ g cm}^{-3}$  gesetzt und stattdessen der Kalibrierfaktor ermittelt (siehe Anhang). Zur Dosierung des THPSA wurde ein Kalibrierfaktor von 0.93 ermittelt, für die Dosierung von Monoethanolamin ein Kalibrierfaktor von 1.06 (siehe Anhang).

Die Einstellung der Verweilzeit in den Reaktoren erfolgte über die Änderung der Massenströme.

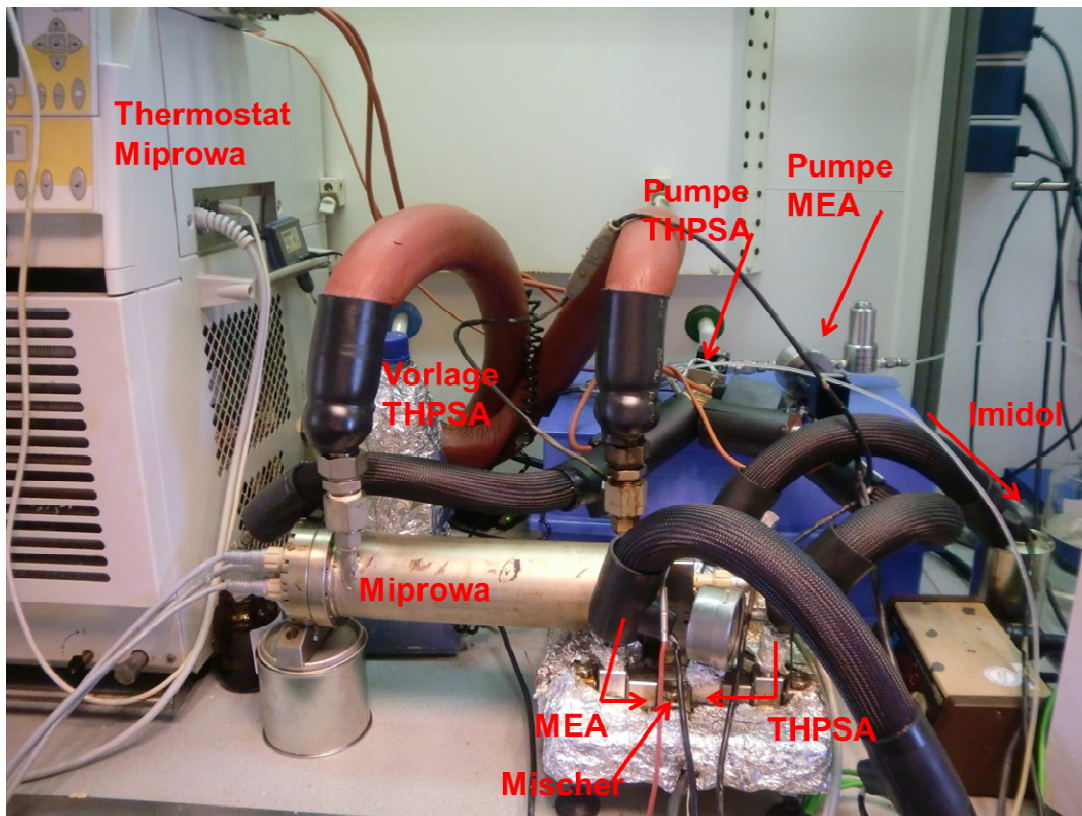


Abbildung 5-4: Gesamtaufbau der Millireaktoranlage mit dem Miprowa-Reaktor.

Über die Einlassmodule auf der Grundplatte wurden die Edukte in die Module auf der Platte geleitet. Über zwei Verbindungsmodule wurde das Monoethanolamin zum Mischer geleitet. Das Tetrahydrophthalsäureanhydrid wurde vom Einlassmodul über ein Verbindungsmodul und ein Modul mit einem Manometer zum Mischer geleitet. Im Mischer wurden die Eduktströme zusammengeführt und im Anschluss in den Miprowa-Reaktor geleitet. Der Miprowa-Reaktor wurde über einen Thermostaten beheizt. Nach Passieren des Reaktors wurde die Reaktionsmischung über einen 3-Wege-Kugelhahn und einen manuellen Druckregler zum Auslassmodul geleitet. Über einen Heizschlauch wurde die Reaktionsmischung zum Auffanggefäß geleitet. Die Module wurden über Spannmodule fixiert. Zwischen die einzelnen Module wurden Dichtscheiben gesetzt. Tabelle 5-2 zeigt die Maße der Module.

Tabelle 5-2: Maße der Module[77].

Einlassmodul	Verschraubung	1/8"
	Kanaldurchmesser	3 mm
Verbinder	Kanaldurchmesser	3 mm
Dichtscheiben	Durchmesser Öffnung	3 mm
Druckregler manuell	Druckbereich	0 – 6.8 bar
	Fuidvolumen Ventil	1790 $\mu\text{L}$
	Fuidvolumen Grundkörper	390 $\mu\text{L}$

Die Grundplatte wurde auf eine Temperatur von 130 °C geregelt. Am Thermostaten der zur Beheizung des Miprowa-Reaktors diente, wurde eine Temperatur zwischen 140 °C und 215 °C eingestellt.

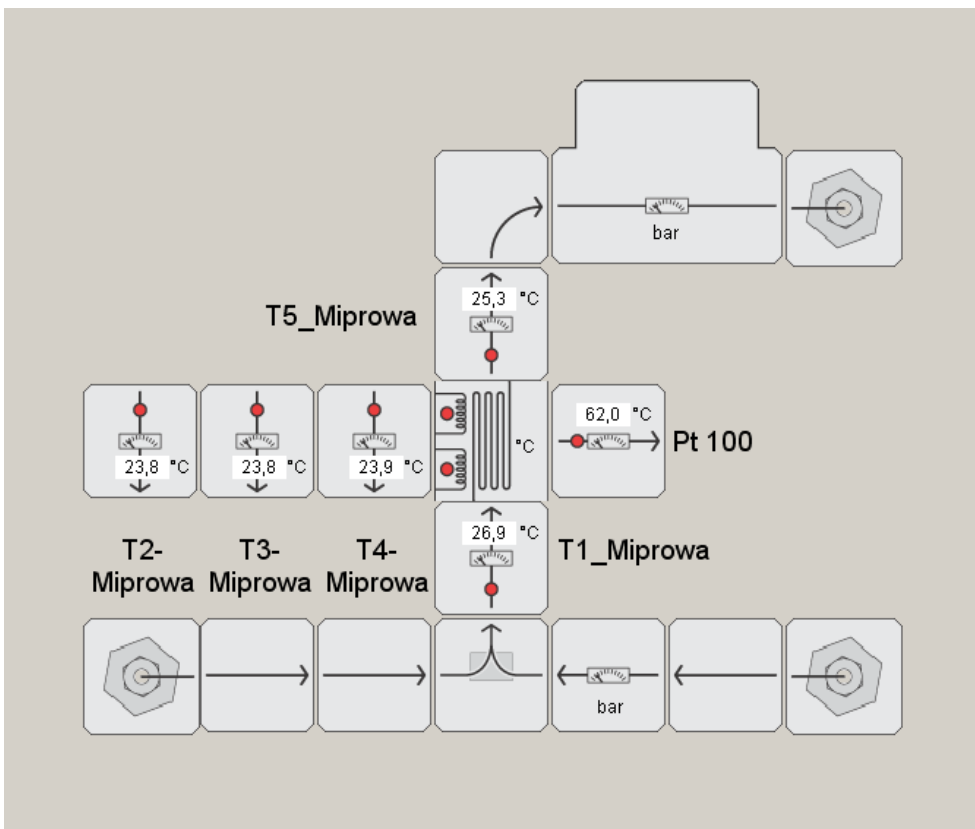


Abbildung 5-5: Darstellung der Konfiguration der Module auf der Grundplatte in der Software LabView.



Miprowa-Reaktor

Der Miprowa-Reaktor besteht aus 8 Rechteckkanälen mit den Maßen 1.5 x 12 mm und einer Länge von je 300 mm die sich in einem zylinderförmigen Gehäuse mit Doppelmantel befinden. Dabei sind in der Waagerechten je zwei Kanäle und in der Senkrechten je 4 Kanäle angeordnet. Die Kanäle können mäanderförmig durchströmt werden. Die leeren Kanäle inklusive des Ein- und Auslasses des Reaktors besitzen ein Volumen von 44.6 mL. Durch verschiedene Aufsätze kann variabel eine Kanalzahl von 2, 4, 6 oder 8 Kanälen betrieben werden. Daraus resultieren unterschiedliche Innenvolumina. In dieser Arbeit wurde der Miprowa-Reaktor unter Verwendung von 8 durchströmten Kanälen betrieben. Die Kanäle werden dabei abwechselnd in entgegengesetzter Richtung schichtweise von unten nach oben durchströmt[77].

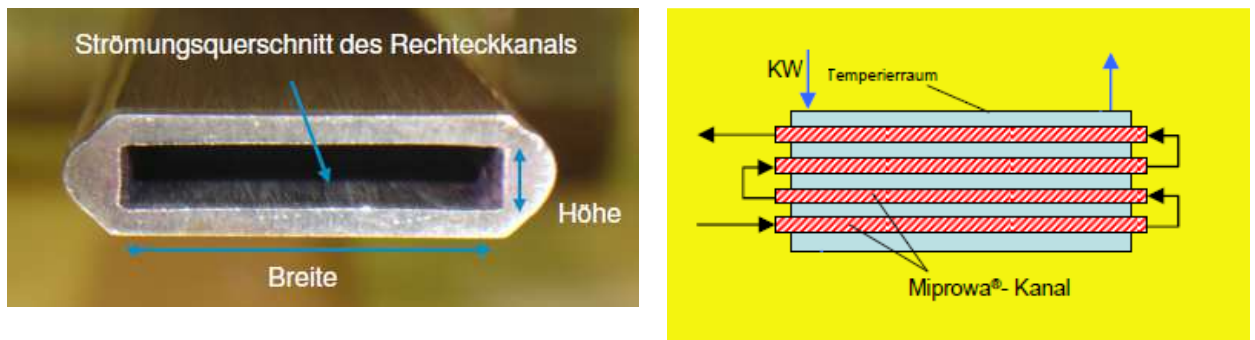


Abbildung 5-6: Rechteckkanal und Durchströmungsverlauf im Miprowa-Reaktor[78].

In die Kopfplatten des Reaktors sind Temperatursensoren (PT100) eingelassen. Diese ermöglichen die Verfolgung des Temperaturverlaufs im Reaktor jeweils am Anfang bzw. am Ende eines Kanals. In der folgenden Tabelle sind die Messpunkte aufgelistet:

Tabelle 5-3: Position der Temperatursensoren in den Kanälen des Miprowa-Reaktors

Bezeichnung	Position
T1	Anfang Kanal 1
T2	Ende Kanal 1
T3	Ende Kanal 3
T4	Anfang Kanal 8
T5	Ende Kanal 8

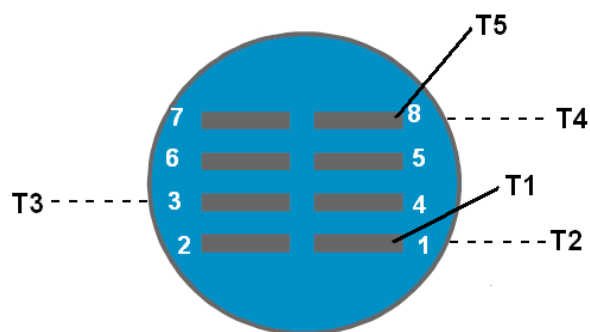


Abbildung 5-7: Position der Temperatursensoren in den Kanälen des Miprowa-Reaktors[78].

Am oberen Teil des Reaktors befinden sich zwei Anschlüsse für das Temperiermittel. Beheizt werden kann der Reaktor über einen Thermostaten, wobei der Mantel mit Temperierfluid durchströmt wird. Dies wird dabei im Kreuzparallelstrom durch den Mantel geführt[77]. Der Einlass des Temperierfluids erfolgt auf der Seite des Einlasses bzw. Auslasses des Reaktors. Der Austritt erfolgt am anderen Ende des Reaktors.

Die Vermischung im Reaktor wird durch statische Mischeinlagen realisiert. Als Mischeinlagen dienen so genannte Miprowa-Schichten. Diese bestehen aus aneinander gereihten Stegen. Diese besitzen eine Breite von 1 mm und befinden sich im Abstand von 2 mm zueinander. Die Neigung der Stege beträgt  $45^\circ$ . Es werden jeweils 3 Schichten in einen Kanal eingelassen. Ein Satz Kammschichten nimmt ein Volumen von 19.6 mL ein. Dies reduziert das Innenvolumen des Reaktors mit eingelassenen Mischelementen auf 25.0 mL.

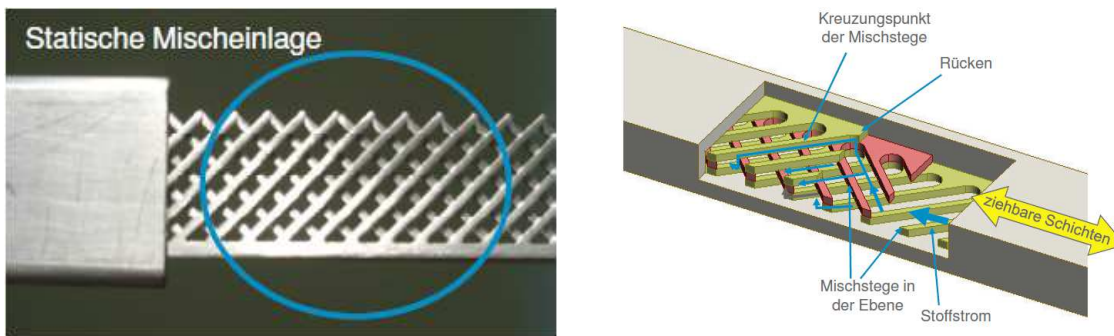


Abbildung 5-8: Mischeinlagen im Miprowa-Reaktor[78].

Der Miprowa-Reaktor lässt sich in das Modulare MirkoReaktionsSystem integrieren. Die maximalen Betriebsparameter des Reaktors sind in Tabelle 5-4 angegeben.

Tabelle 5-4: Zulässige Betriebsparameter des Miprowa-Reaktors[77].

Zulässiger Betriebsdruck Innen	-1 bis 30 bar
Zulässiger Betriebsdruck Mantel	16 bar
Volumen Innen ohne Mischeinlage	44.6 mL
mit statischen Mischeinlagen	25.0 mL
Volumen Kanäle ohne Mischeinlage	43.2 mL
Volumen Einlass	0.57 mL
Volumen Auslass	0.80 mL
Inhalt Mantel	0.18 L
Zulässige Betriebstemperatur	-20 bis 200 °C

Die Temperaturführung im Mantel des Miprowa-Reaktors erfolgte polytrop. Der Miprowa-Reaktor ist mit statischen Mischeinlagen und mit fünf, in unterschiedlichen Kanälen befindlichen Temperatursensoren (Pt100) ausgestattet. Die Visualisierung des Temperaturverlaufs an den fünf Messpunkten erfolgte über die Software LabVision.



Abbildung 5-9: Darstellung der gemessenen Parameter in der Software LabVision.

### Mischer

Als Vormischer wurde der Schlitzplattenmischer LH 2 der Firma Ehrfeld vor den Miprowa-Reaktor positioniert. Dieser diente dazu die Eduktströme zusammenzuführen und zu Vermischen.

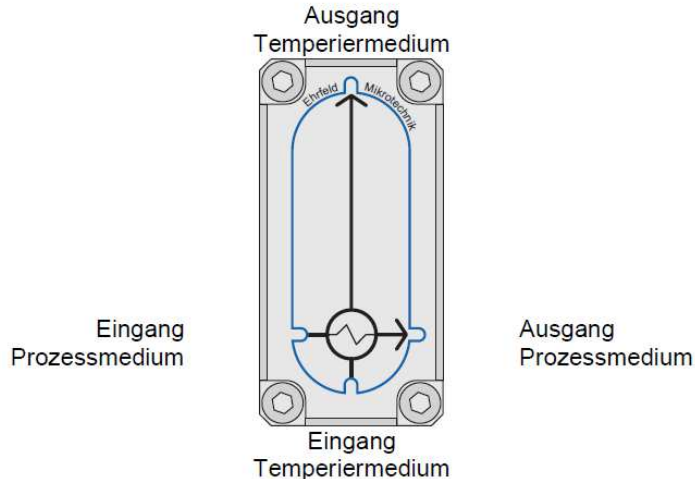
Der Mischer besteht aus einem demontierbaren Korpus indem zwei Platten sitzen. Der Mischvorgang erfolgt durch das Prinzip der Multilamination. Die Fluidströme werden dabei der Mischplatte von einer Seite zugeführt und verlassen die Blendenplatte auf derselben Seite. Durch die Mischplatte werden die Fluidströme in viele dünne Lamellen aufgespalten. In der Mischkammer erfolgt die Zusammenführung in abwechselnder Reihenfolge. Der Mischer ist für einen Volumenstrom  $0.2 \text{ mL min}^{-1}$  je Schlitzpaar ausgelegt.

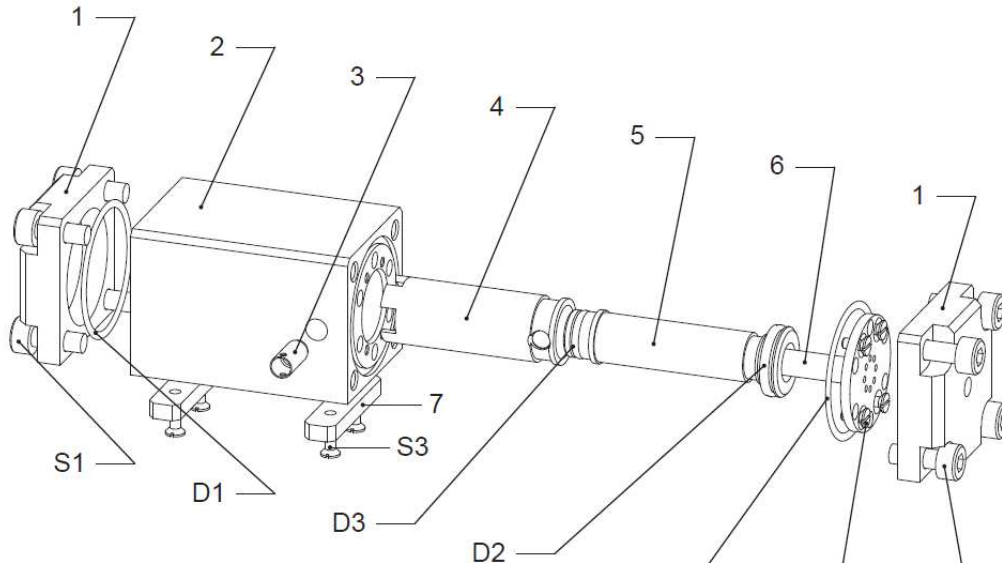
**Tabelle 5-5: Geometrie des Schlitzplattenmischers[48].**

Volumen Einlass	2 x 70.4 $\mu\text{l}$
Volumen Auslass	81.5 $\mu\text{L}$
Breite Mischschlitze und Blendschlitze	50 $\mu\text{m}$
Anzahl Schlitzpaare	8
Minimaler Volumenstrom	1.7 $\text{mL min}^{-1}$

### Wärmetauscher

Zur Modifikation der Anlage wurde zwischen Mischer und Miprowa-Reaktor ein Rohr-Temperiermodul/Wärmetauscher (coaxial) installiert. Dieser dient zur Temperierung des Prozessfluides durch die Durchströmung mit einem Temperierfluid. Über einen Umlaufkühler wurde das Modul mit Wasser ( $T = \text{Raumtemperatur}$ ) durchströmt Strömungsgeschwindigkeit:  $2.9 \text{ L min}^{-1}$ . Das Temperierfluid strömt dabei durch die Kanäle im Gehäuse und durch das Innenrohr. Das Prozessfluid strömt zweimal in Längsrichtung durch das Modul, erst zwischen Innenrohr und Außenrohr und anschließend zwischen Außenrohr und Gehäuse. Die Spaltbreite beträgt dabei  $300 \mu\text{m}$ [77].

**Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des Wärmetauschermoduls[77].**



**Abbildung 5-11: Schematische Darstellung des Wärmetauschermoduls 9 in der Explosionsdarstellung; 1: Deckel, 2: Gehäuse, 3: Einlassführung 4: Außenrohr, 5: Innenrohr, 6: Temperiermedienführung[77].**

### 5.4.3 Synthese im Rohrreaktor

Zur Dosierung der Edukte wurde derselbe Aufbau wie zur Synthese im Miprowa-Reaktor (Abschnitt 5.4.1) verwendet.

Es wurden Edelstahlrohre mit unterschiedlichen Längen, Durchmessern und Mischelementen gewählt. Tabelle 5-6 zeigt die gewählten Rohrreaktorsysteme.

**Tabelle 5-6: Geometrie des untersuchten Rohrreaktorsysteme.**

Außen- durchmesser	Wandstärke	Länge	Volumen	Vormischer	Statische Mischelemente
1/4"	0.89 mm	72.5 cm	11.6 mL	T-Stück 1/4"	nein
8 mm	1.5 mm	61 cm	16.5 mL	T-Stück 8 mm	nein
8 mm	1.5 mm	111 cm	28 mL	T-Stück 8 mm	Kenics
8 mm	1.5 mm	111 cm	28 mL	Schlitzplattenmischer	Kenics

Beim Einsatz von statischen Mischelementen im Rohrreaktor wurde das Rohr vollständig mit den Mischelementen bestückt. Als Mischelemente wurden Kenics der Firma PMS-Mischer aus Edelstahl (1.4571) mit einem Durchmesser von 5 mm eingesetzt. Das Rohr wurde komplett mit den Mischelementen bestückt.

Als Vormischer dienten zum einen ein T-Mischer mit dem entsprechenden Durchmesser des Rohrreaktors und zum anderen der in Kapitel 5.4.2 beschriebene Schlitzplattenmischer der Firma Ehrfeld.

Zur Temperierung des Reaktors wurde dieser inklusive Vormischer im Heizbad eines Thermostaten eingelassen. Das Heizbad des Thermostaten wurde auf eine Temperatur zwischen 130 °C und 200 °C beheizt. Die Edukte wurden nach Passieren des Vormischers über ein 10 cm langes Rohrstück (Außendurchmesser: 1/8“) in den Reaktor geleitet. Aus dem Reaktor wurde die Reaktionsmischung über einen Heizschlauch in das Auffanggefäß geleitet.

#### 5.4.4 *Synthese in der Reaktionsmischpumpe*

Zur Dosierung wurde eine HPLC-Pumpe der Firma Bischoff mit beheizbarem Pumpenkopf verwendet. Monoethanolamin wurde über eine Schlauchpumpe der Firma Knauer dosiert. An den Pumpen wurde der Volumenstrom eingestellt. Das Volumenstromverhältnis für  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  beträgt 1:2.49. Unter dieser Annahme ergaben sich direkt die Massenströme.

Über die Einlässe wurden die Edukte in den Pumpenkopf der Reaktionsmischpumpe dosiert. Die Verweilzeit im Pumpenkopf wurde über die Änderung der Volumenströme eingestellt. Die Geschwindigkeit des Laufrades im Pumpenkopf wurde über den integrierten Frequenzumrichter geregelt. Es wurde eine Frequenz von 25 Hz ( $3000 \text{ U min}^{-1}$ ) eingestellt. Die Beheizung des Pumpenkopfes der Reaktionsmischpumpe erfolgte über einen Thermostaten. Im hinteren Bereich des Pumpenkopfes wurde die Reaktionsmischung ausgelassen und über einen 75 cm langen Schlauch in ein Auffanggefäß geleitet. Die Proben wurden über ein T-Stück am Anfang des Auslassschlauches genommen. Die Reaktionsmischpumpe ist im hinteren Bereich des Pumpenkopfes mit einem Temperatursensor ausgestattet.

Tabelle 5-7 zeigt unter anderem die maximalen Betriebsparameter.

**Tabelle 5-7: Zulässige Betriebsparameter des Reaktionsmischpumpe[79].**

Maximale Betriebstemperatur	200 °C
Maximaler Betriebsdruck	20 bar
Anschlüsse	1/8“
Minimaler Volumenstrom	5 L h <sup>-1</sup>
Maximaler Volumenstrom	150 L h <sup>-1</sup>
Maximale Drehzahl	3000 min <sup>-1</sup>
Volumen Mischkammer	42.5 mL

#### 5.4.5 Synthese im Mikromischer

Zur Dosierung der Edukte wurde derselbe Aufbau wie zur Synthese im Miprowa-Reaktor (Abschnitt 5.4.1) verwendet.

Zur Untersuchung des Umsatzes nach dem Mikromischer und vor Eintritt in den Miprowa-Reaktor wurde der Schlitzplattenmischer auf der Grundplatte installiert. Diese wurde auf 130 °C beheizt. Zur Modifikation des Aufbaus wurde nach dem Mischer der schon in Abschnitt 5.4.2 beschriebene Wärmetauscher geschaltet, welcher über einen Umlaufkühler mit Wasser durchströmt wurde.

Durch die Einlassmodule wurden die Edukte in den Mischer geleitet. Nach dem Mischer wurde der Wärmetauscher durchströmt. Über das Auslassmodul und ein 10 cm langes Edelstahlrohr (Außendurchmesser: 1/8“) wurde die Reaktionsmischung in ein Auffanggefäß geleitet.

## 5.5 Synthese eines UP-Harzes

Die Harzsynthese wurde im 2-L-Kolben, ausgestattet mit Temperaturfühler, Ankerrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler unter Schutzgasatmosphäre (N<sub>2</sub>) durchgeführt.

91.08 g (0.47 mol) Trimellitsäureanhydrid, 207.77 g einer 90 %igen Neopentylglycol-Lösung in Wasser (1.8 mol NPG) und 14 mg (0.11 mmol) Dimethylaminopyrrolidin wurden mit ca. 50 mL Toluol unter Rühren auf 210 °C geheizt. Der Tropftrichter wurde bis knapp unterhalb des Druckausgleichsrohrs mit 100 mL Toluol befüllt. Ab einer Temperatur von ca. 100 °C setzte der Siedevorgang ein. Überschüssiges Destillat wurde aus dem Trichter abgelassen. Ab einer Temperatur von 135 °C wurde eine farblose, klare Lösung erhalten. Ab einer Temperatur von 190 °C erfolgte die Bestimmung der Säurezahl. Nach einer Reaktionszeit von 2 Std. bei 210 °C wurde die geforderte Säurezahl von < 10 mg KOH g<sup>-1</sup> erreicht. Es wurde auf 120 °C abgekühlt und 9.37 g Hemmstoff H2 und 258.2 g (2.6 mol) Maleinsäureanhydrid zugegeben. Auf die Zugabe erfolgte eine Gelbfärbung der Lösung. Die Eigenreaktion wurde abgewartet. Bei einer Temperatur von 120 °C wurden 286.16 g (1.5 mmol) Imidol-6, 0.056 g (0.46 mmol) Dimethylaminopyrrolidin und 114.21 g (1.1 mol) Neopentylglycol hinzugegeben. Bei der Zugabe von Imidol-6 aus der kontinuierlichen Synthese färbte sich die Lösung schlagartig braun. Es wurde auf 200 °C geheizt. Die Temperatur wurde gehalten bis eine Säurezahl < 60 mg KOH g<sup>-1</sup> erreicht wurde. Anschließend erfolgte eine Vakuumdestillation des Reaktionswassers und Toluols. Die Temperatur wurde gehalten bis eine Viskosität von 475 ± 25 mPa·s und eine Säurezahl um 30 mg KOH g<sup>-1</sup> erreicht wurde. Anschließend wurde auf 120 °C abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde in 396.09 g Vinyltoluol und 1.68 g einer 10 %igen Benzochinonlösung gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Anschließend wurde solange mit Vinyltoluol und Benzochinonlösung abgemischt bis eine Gelzeit um 47 min erreicht wurde.



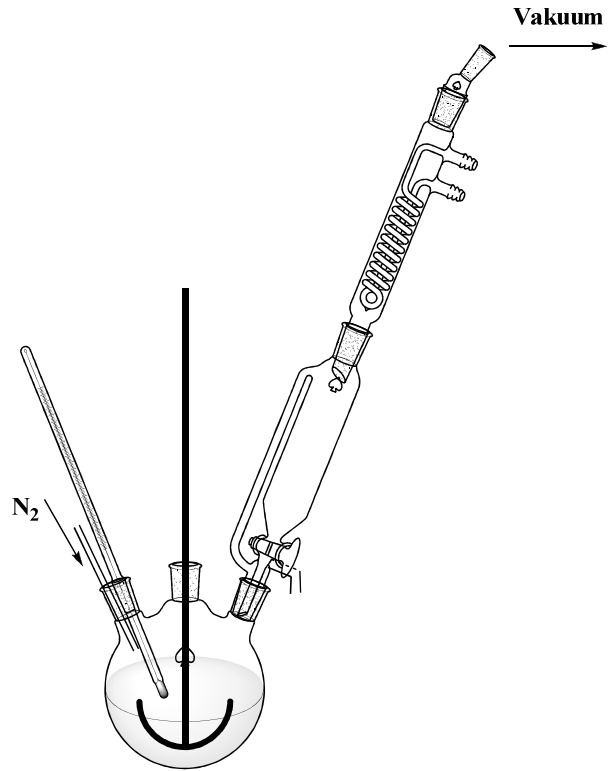


Abbildung 5-12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Harzsynthese.

## 6 Ergebnisse zur Ermittlung geeigneter Bausteine für die kontinuierliche Prozessführung

### Bausteine für die kontinuierliche Prozessführung

#### 6.1 Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol

##### 6.1.1 Charakterisierung von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat

Die Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol wurde in Masse bei 130 °C durchgeführt. Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol wurden batchweise zusammengegeben. Im Anschluss an die Synthese wurde das Produkt spektroskopisch untersucht.

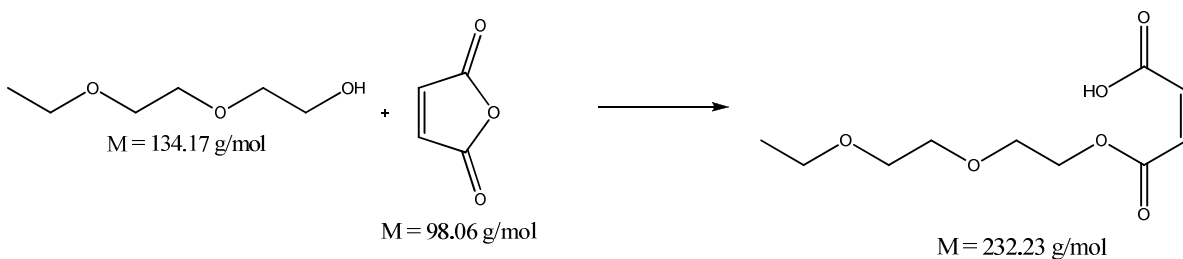
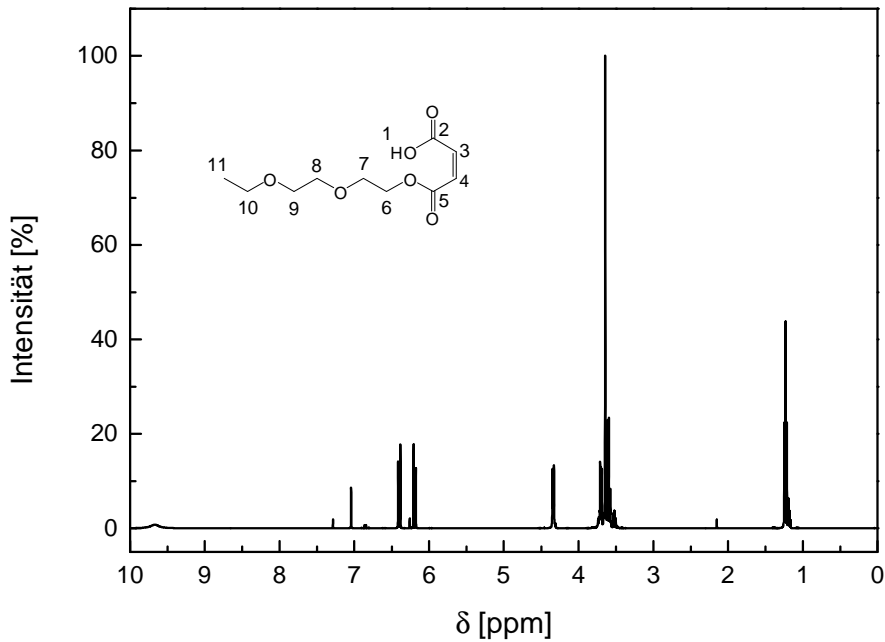


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der Mono-Ethyldiglycolyl-maleat-Bildung.

Im NMR-Spektrum lassen sich eindeutig Signale identifizieren die dem Monoester zugeordnet werden können. Die olefinischen Protonen erfahren eine Aufspaltung des Signals in zwei Dupletts. Das Signal der Methylenprotonen, in direkter Nachbarschaft zur Esterfunktion, ist erwartungsgemäß mit 4.32 ppm im Vergleich zum Ethyldiglycol (3.72 – 3.50 ppm) ins tiefe Feld verschoben. Das Signal des Protons der Säurefunktion ist bei 9.66 ppm zu identifizieren.

Das Produkt fiel als gelbe Flüssigkeit an.



**Abbildung 6-2:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Ethyldiglycol und Maleinsäureanhydrid zu Mono-Ethyldiglycolyl-maleat bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , 0 ppm – 10 ppm (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

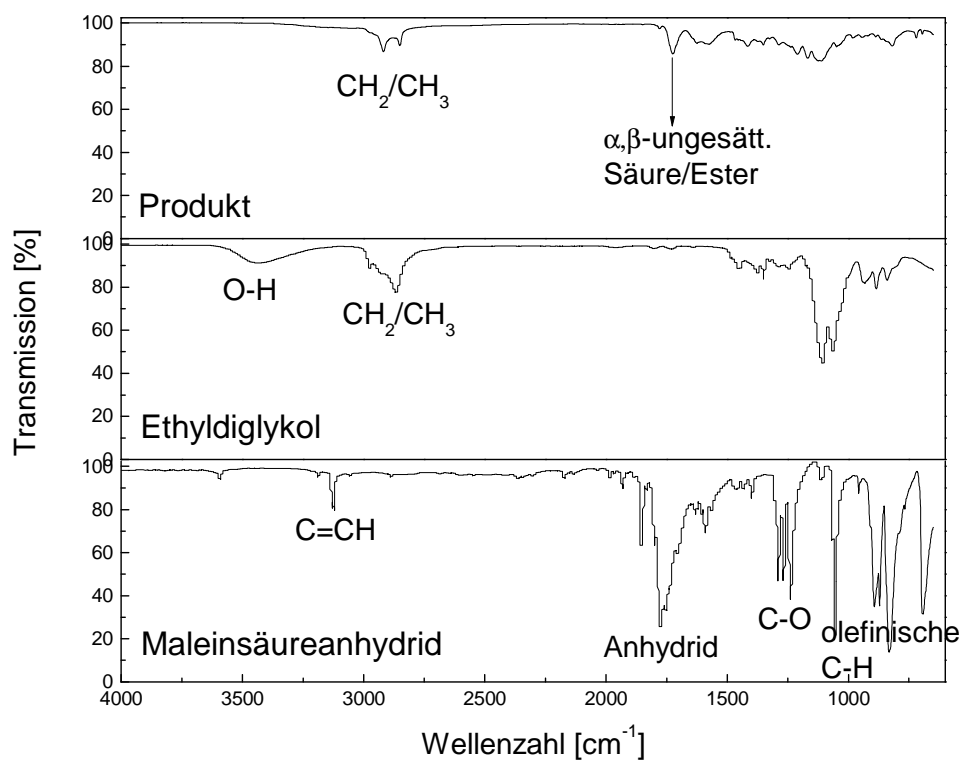
$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.66 (s, 1 H,  $\text{H}^1$ ); 6.40 (d,  $^3\text{J} = 12\text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^3$  oder  $4$ ); 6.20 (d,  $^3\text{J} = 12\text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{H}^3$  oder  $4$ ); 4.32 (t,  $^3\text{J} = 5\text{ Hz}$ , 2 H  $\text{H}^6$ ); 3.71 (t,  $^3\text{J} = 5\text{ Hz}$ , 2 H  $\text{H}^7$ ); 3.64 (m, 4 H,  $\text{H}^{10}$  oder  $9$  oder  $8$ ); 3.60 (m, 2 H,  $\text{H}^{10}$  oder  $9$  oder  $8$ ); 1.25 (t, 3 H,  $\text{H}^{11}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 166.29 ( $\text{C}^{2}$  oder  $5$ ); 165.75 ( $\text{C}^{2}$  oder  $5$ ); 134.06 ( $\text{C}^3$  oder  $4$ ); 127.03 ( $\text{C}^3$  oder  $4$ ); 70.00 ( $\text{C}^{10}$  oder  $9$  oder  $8$ ); 64.63 ( $\text{C}^6$ ); 68.59 ( $\text{C}^{10}$  oder  $9$  oder  $8$ ); 67.00 ( $\text{C}^{10}$  oder  $9$  oder  $8$ ); 14.64 ( $\text{C}^{11}$ ).

Neben der Charakterisierung erfolgte auch die Umsatzbestimmung NMR-spektroskopisch. Es kann ein Ausbeute von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat von 88 % ermittelt werden.

In dem angefertigten FAB-Massenspektrum kann das Signal des Monoesters bei  $m/z = 233$  ( $[\text{Molek\u00fclion}]^+ + \text{H}$ ) gefunden werden.

Abbildung 6-3 zeigt das IR-Spektrum. Bei  $1733\text{ cm}^{-1}$  ist eine Bande zu identifizieren. Diese kann entweder der Carbonyl-Valenzschwingung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters oder der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure im Produkt zugeordnet werden. Auch kann es sich hierbei um die Carbonyl-Valenzschwingung der Anhydridgruppe im Maleinsäureanhydrid handeln. Die Carbonyl-Valenzschwingung von Anhydriden ist im Allgemeinen bei  $1870\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ , die von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Estern bzw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren bei  $1730\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1720\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Aus der Signallage ergibt sich nicht eindeutig das Vorliegen des Monoester.



**Abbildung 6-3: IR-Spektrum von Ethyldiglykol, Maleinsäureanhydrid und der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Ethyldiglykol und Maleinsäureanhydrid.**

IR (Film):  $\nu\text{ [cm}^{-1}\text{]} = 2880$  ( $\text{R}_3\text{CH}$ -Valenzschw., w);  $1720$  ( $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschw., s);  $1415$  ( $\text{O-H}$ -Valenzschw., w);  $1099$  ( $\text{C-O}$ -Valenzschw., s);  $816$  (olefinische  $\text{C-H}$ -Valenzschw., m).

Mono-Ethyldiglycolyl-maleat konnte erfolgreich synthetisiert werden.

### 6.1.2 Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Di-(Ethyldiglycol-)maleat und weiteren Nebenprodukten

Mono-Ethyldiglycolyl-maleat konnte eindeutig als Produkt identifiziert werden. Neben dem Monoester wurde allerdings noch die Bildung weiterer Produkte beobachtet. Im NMR-Spektrum (Abbildung 6-5) ist im olefinischen Bereich neben den Signalen des Monoesters ein Signal bei 6.28 ppm zu finden. Dies ist wahrscheinlich dem Diester zuzuordnen. Hinweise auf die Bildung des Diesters sind im NMR-Spektrum und im Massenspektrum zu finden. Für das Signal des Diesters wird aufgrund der vorhandenen Spiegelachse im Molekül ein Singulett erwartet.

Das Signal des Diesters konnte im Massenspektrum eindeutig identifiziert werden (Tabelle 6-1).

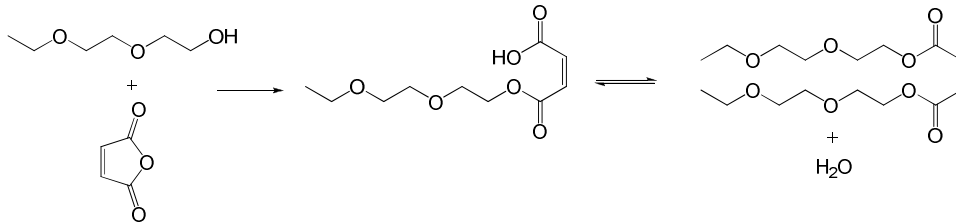


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung der Reaktionsgleichung der Monoester- und Diesterbildung.

NMR-spektroskopisch wurde eine Ausbeute an Diester von 3 % ermittelt.

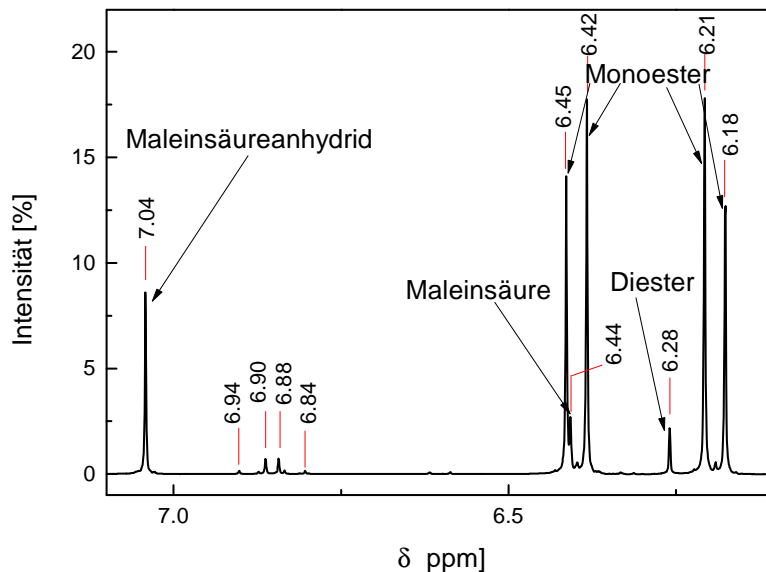


Abbildung 6-5: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Umsetzung von Ethyldiglycol und Maleinsäureanhydrid zu Mono-Ethyldiglycolyl-maleat bei 130 °C, 6.1 ppm – 7.1 ppm (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

Die selektive Bildung des Monoesters sollte durch den äquimolaren Einsatz der Edukte erzielt werden. Zur Bildung des Diesters kann die in Konkurrenz zur Monoesterbildung stehende Weiterreaktion des Monoesters geführt haben. Im Fall einer bis zum Einsetzen der Diesterbildung nicht abgeschlossene Monoesterbildung ist eine geringere Selektivität zu erwarten. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wird die Diesterbildung durch unterschiedliche Faktoren begünstigt. Durch vorhandene Säure wird die Gleichgewichtsreaktion auf die Seite des Diesters verschoben. Mit starken Säuren wurde in unterschiedlichen Arbeiten eine Gleichgewichtskonstante von 1 - 3 erhalten (Vergleich Kapitel 3.1). Die im Monoester vorhandene Carbonsäurefunktion ist als schwach acid einzustufen [50]. Der  $pK_{s2}$ -Wert von Maleinsäure liegt bei 6. Der Ethyldiglycolyl-Rest im Mono-Ethyldiglycolyl-maleat ist als Elektronendonator einzustufen. Hierdurch erhöht sich die Elektronendichte im Maleinsäurerest, wodurch die Acidität des Monoesters mit der von Maleinsäure vergleichbar ist. Durch die vergleichsweise geringe Acidität des Monoesters ist zu erwarten, dass das Gleichgewicht auf die Seite des Monoesters verschoben ist.

Weitere Signale im olefinischen Bereich lassen sich dem Maleinsäureanhydrid (7.04 ppm, Vergleich Anhang) und der Maleinsäure (6.5 ppm, Vergleich [80]) zuordnen.

Maleinsäure kann durch die Hydrolyse des Anhydrids mit dem bei der Diesterbildung entstandenem Wasser erfolgt sein. Da in dem eingesetzten Maleinsäureanhydrid NMR-spektroskopisch keine Maleinsäure gefunden werden konnte liegt der Anteil der gebildeten Maleinsäure bei 3 %. Nach Conn et. al. [81] läuft die Hydrolyse des Anhydrids bereits bei Raumtemperatur ab und lässt sich durch in der Reaktionsmischung gebildete Säuren katalysieren.

Sowohl im Massenspektrum als auch im NMR-Spektrum konnte ein Signal gefunden werden das dem Edukt Maleinsäureanhydrid zugeordnet werden kann ( $\delta = 7.04$  ppm). Der Restgehalt an Maleinsäureanhydrid liegt bei 6 %.

**Tabelle 6-1: Zuordnung der im Massenspektrum gefundenen Signale.**

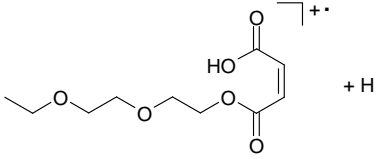
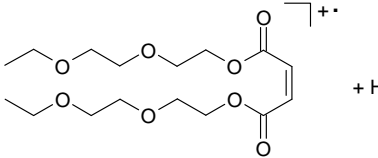
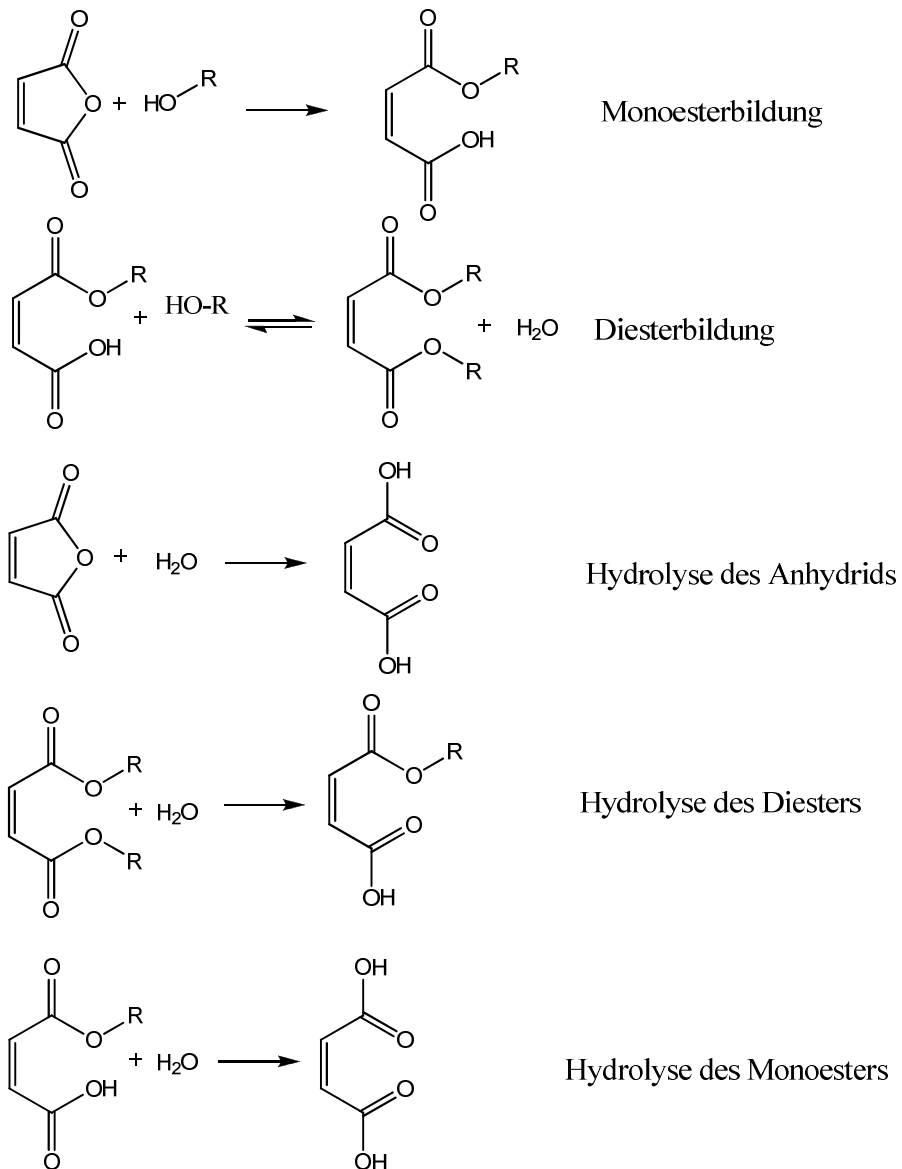
m/z	Zuordnung
233	
349	

Abbildung 6-6 zeigt mögliche Bildungswege der gefundenen Produkte. Die Diesterbindung erfolgt durch die Reaktion des Monoesters mit einem Äquivalent Ethyldiglycol unter Bildung von Wasser. Auf die Kinetik dieser Reaktion wird in Abschnitt 6.1.3 näher eingegangen.

Maleinsäure kann sowohl durch die Hydrolyse des Anhydrids als auch durch die Hydrolyse des Mono- und Diesters gebildet werden. Diese Reaktion kann entweder basisch oder säurekatalysiert ablaufen (Vergleich Kapitel 3.1). Aufgrund des Vorliegens verschiedener Säuren in der Reaktionsmischung kann von einer säurekatalysierten Hydrolyse ausgegangen werden. Nach Conn et. al.[81] läuft die Hydrolyse bereits schon bei Raumtemperatur ab und lässt sich durch in der Reaktionsmischung gebildeten Säuren katalysieren.



**Abbildung 6-6:** Schematische Darstellung möglicher Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Ethyldiglycol und Maleinsäureanhydrid.

Tabelle 6-2 fasst die Produktzusammensetzung zusammen.

**Tabelle 6-2:** Produktzusammensetzung bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Ethyldiglycol.

Substanz	Anteil [%]
Monoester	88
Diester	3
Maleinsäureanhydrid	6
Maleinsäure	3

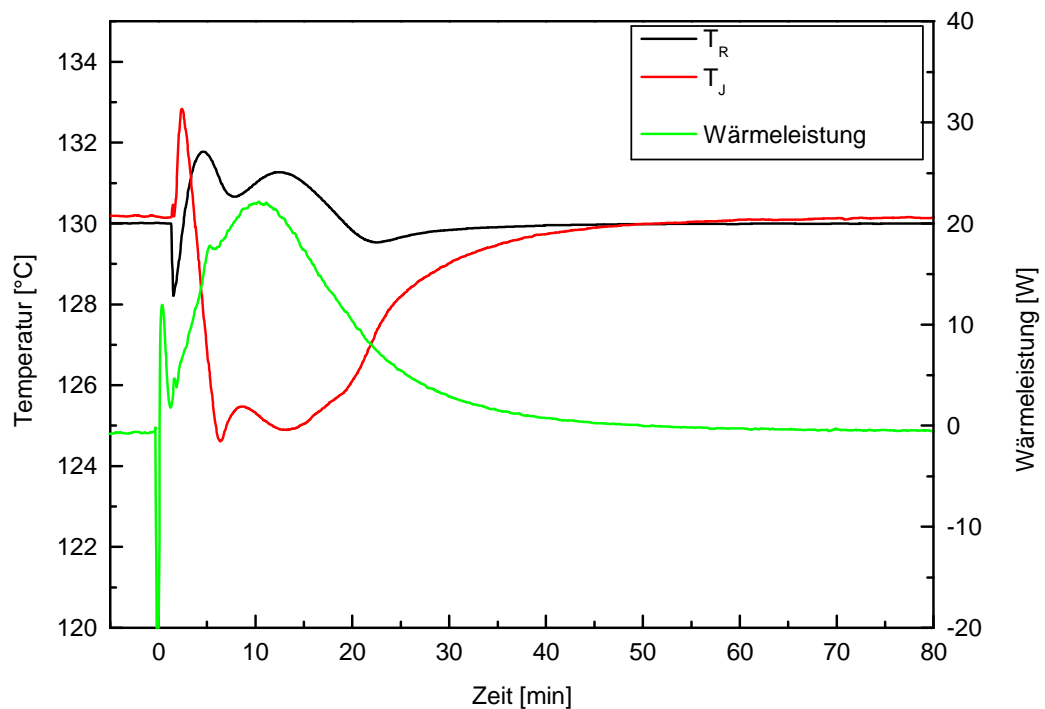


### 6.1.3 Kinetik der Veresterung mit Ethyldiglycol

Kinetische Parameter der Monoesterbildung sollten über kalorimetrische Messungen ermittelt werden. Die Synthese erfolgt im CPA 102 bei 130 °C. Die Wärmebilanz wurde aus den gemessenen Parametern und den Daten aus der Kalibrierung berechnet (Gl. 6-1)[75].

$$\dot{Q}_R = \dot{m}_{\text{Fluid}} \cdot c_{p,\text{Fluid}} \cdot (((T_{J,\text{out}} - T_{J,\text{in}}) - \text{Basislinie}) + H_{\text{loss\_DT\_reactor}}) \cdot (\lambda + c_R) \cdot \left(\frac{dT}{dt} + Q_B\right) \quad 6-1$$

Abbildung 6-7 zeigt den Temperaturverlauf und den Verlauf der Wärmebilanz, normiert auf die Ausbeute an Monoester.



**Abbildung 6-7: Temperatur- und Wärmeleistungsverlauf bei der Umsetzung von Ethyldiglycol und Malensäureanhydrid bei 130 °C im isothermen Betrieb im CPA 102.**

Als Bruttosignal liefert die Wärmeleistung ein Signal für alle ablaufenden Prozesse. Das Vorliegen von Nebenprodukten und die Annahme eines autokatalytischen Mechanismus bedingen, dass kalorimetrisch nur die Ermittlung der Bruttogrößen der kinetischen Parameter ermittelt werden kann. Für die Auswertung wurden daher Beiträge zur Wärmeleistung von Nebenreaktionen vernachlässigt. Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionsmischung ergaben, dass neben der Monoesterbildung weitere Reaktionen abgelaufen sind. Abbildung 6-6 zeigt einen Überblick über mögliche Nebenreaktionen. Um diese im Signal vernachlässigen zu können, muss die Wärmeleistung und die Enthalpie der Nebenreaktionen im Vergleich zur Monoesterbildung vernachlässigbar klein sein. Dies kann aus der Literatur über Vergleichsreaktionen abgeschätzt werden. Die Hydrolyse von Maleinsäureanhydrid und Succinsäureanhydrid liefert nach Untersuchungen von Conn et al.[81] Werte von 7 kJ/mol. Dies entspricht einer Enthalpie  $< 1$  kJ bei einer Hydrolyse von 3 % und ist damit vernachlässigbar. Daten zur Wärmeleistung der Hydrolyse konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Ebenfalls konnten in der Literatur keine Vergleichsdaten zur Wärmeleistung und Enthalpie der Diesterbildung von cyclischen Säureanhydriden gefunden werden. Da diese Reaktion in der Literatur allgemein als langsam und wenig exotherm beschrieben wird (Vergleich Kapitel 3.1) sollte die Diesterbildung im Wärmeleistungssignal ebenfalls vernachlässigbar sein.

Die Untersuchungen erfolgten im isothermen Betrieb. Im optimal isothermen Betrieb ist durch die aktive Regelung der Manteltemperatur eine konstante Reaktortemperatur über den gesamten Reaktionsverlauf gegeben. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante aus der Messung ist aufgrund der Temperaturabhängigkeit dieser (Gleichung 2-1) die Konstanz der Temperatur Voraussetzung. Bei der Synthese von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat im isothermen Batchbetrieb kann ein Temperaturanstieg  $< 2$  °C detektiert werden. Damit ist eine ausreichende Isothermie gegeben.

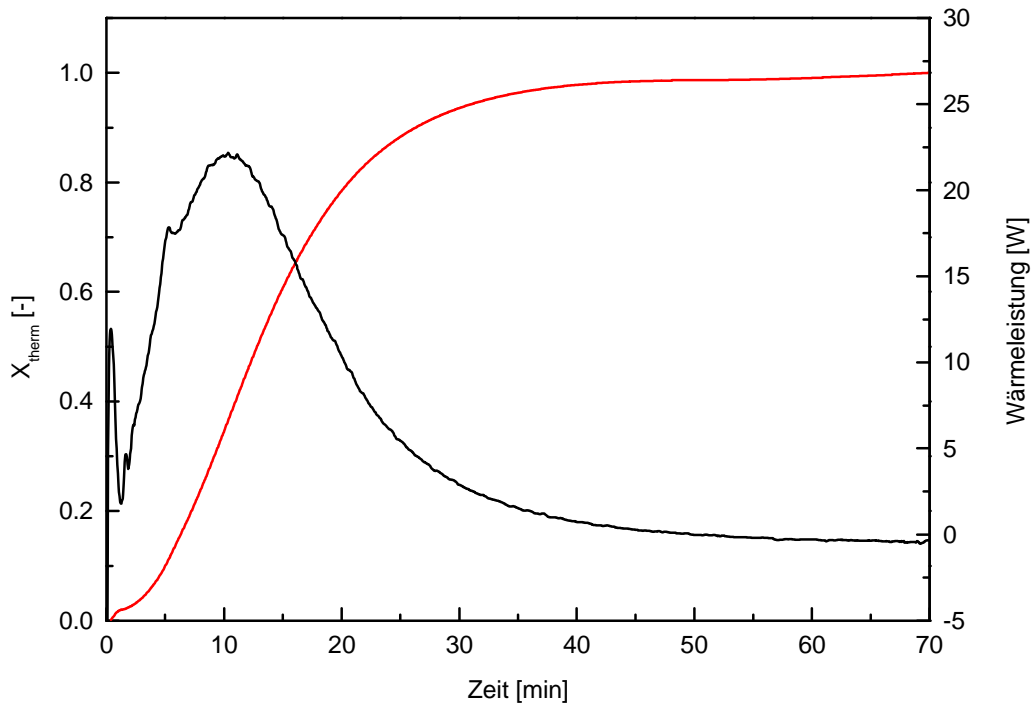
Die Reaktion ist nach einer Reaktionszeit von 37 min fast vollständig beendet. Nach dieser Zeit kann ein thermischer Umsatz von 97 % erreicht werden.

Das Integral der Wärmebilanz liefert unter Voraussetzung dass Nebenreaktionen vernachlässigbar sind eine, auf den analytischen Umsatz normierte, molare Reaktionsenthalpie von  $-\Delta_{\text{R}}H$  (130 °C) = 40.8 kJ mol<sup>-1</sup>.

Das Maximum der Wärmeleistung liegt bei 22.2 W. Es wäre zu erwarten gewesen, dass ein Mechanismus 2. Ordnung vorliegt und damit das Maximum der Wärmeleistung zu Beginn der Reaktion erreicht wird. Die Veresterung von Anhydriden mit Alkoholen wurde an verschiedenen Stellen als Reaktion 2. Ordnung beschrieben [10],[55]. Hier kann das Maximum der Wärmeleistung erst nach einer Reaktionszeit von 10 min beobachtet werden. Das Erreichen des Maximums der Wärmeleistung im späteren Verlauf der Reaktion deutet darauf hin, dass hier ein autokatalytischer Mechanismus vorliegen kann. Von Widell et. al.[54] konnte für eine vergleichbare Reaktion ein autokatalytischer Mechanismus beobachtet werden, bei dem das Maximum der Wärmeleistung erst nach einem Zeitpunkt  $x$  nach Start der Reaktion erreicht wird[7]. Das gebildete Produkt, in diesem Fall der Monoester, katalysiert die Reaktion zwischen den Edukten. Die Reaktion zwischen Anhydrid und Alkohol kann sowohl unkatalysiert als auch säurekatalysiert ablaufen[7],[54]. Die Carbonsäurefunktion im Monoester fungiert als Protonendonator, welches bei der Anhydridöffnung katalytisch aktiv wirkt.

Aus dem Verlauf der Wärmebilanz lässt sich über Gleichung 6-2 der thermische Umsatzverlauf, normiert auf den analytischen Umsatz, generieren[81].

$$X_{\text{therm}} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt}{\int_0^\infty \dot{Q}_R \cdot dt} = \frac{1}{Q_{\text{ges}}} \int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt \quad \mathbf{6-2}$$



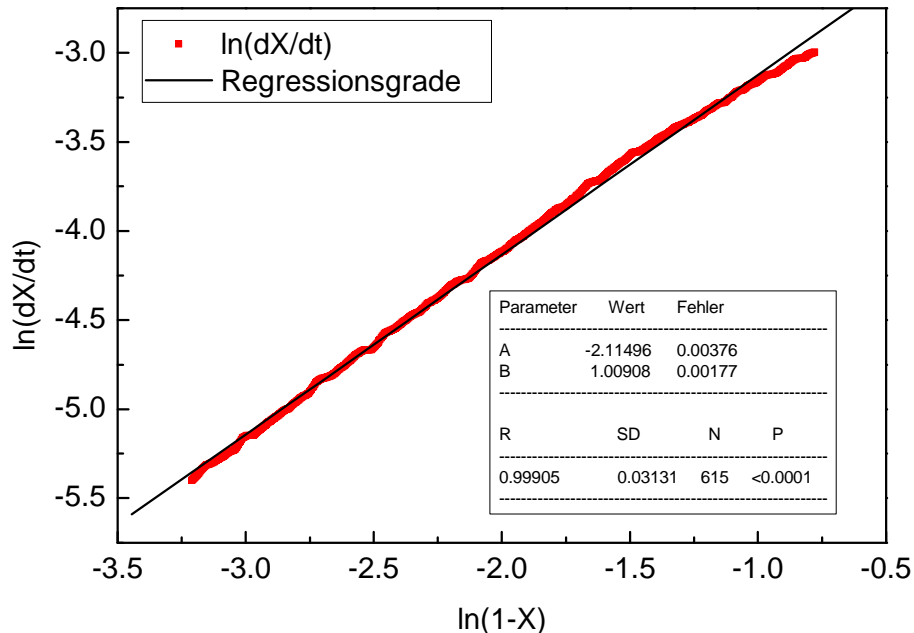
**Abbildung 6-8: Wärmeleistung und thermischer Umsatz bei der Reaktion von Ethyldiglycol und Maleinsäureanhydrid bei 130 °C.**

Aus dem Umsatzverlauf ist über das grafische Verfahren I unter Annahme einer Reaktion n-ter Ordnung die Brutto-Geschwindigkeitskonstant  $k_{\text{brutto}}$  ermittelbar. Durch Differentiation der Umsatz-Zeit-Daten kann mit Hilfe von Gleichung 6-3 durch Auftragung von  $\ln(dX/dt)$  gegen  $\ln(1-X)$  eine Gerade erhalten werden. Deren Regression liefert die Brutto-Geschwindigkeitskonstante aus dem Achsenabschnitt. Zur Auswertung wurde der Bereich zwischen  $t_R = 13.6$  min bis 34.0 min gewählt da in diesem Bereich eine ausreichende Linearität vorliegt. Dies entspricht einem Umsatz von 54 % - 96 % und ist mit denen von Hugo et. al.[81] aufgestellten Regeln zur Auswertung von thermokinetischen Messungen konform. Demnach sollte ein Umsatzbereich von 5 % - 95 % zur Auswertung herangezogen werden. Grund hierfür ist, dass der Beginn und das Ende der Messung häufig aufgrund mit höheren Fehlern behaftet sind.

$$\frac{dX}{dt} = (-v_A) \cdot c_{A,0}^{n-1} \cdot k(T) \cdot (1-X)^n$$

6-3

Aufgrund dessen, dass die Synthesen in Masse durchgeführt wurden müsste in Gleichung 6-3 statt der Konzentration die Aktivität eingesetzt werden. Da die Aktivitäten der Stoffe allerdings unbekannt sind wurde vereinfacht mit den Konzentrationen gerechnet.



**Abbildung 6-9: Grafisches Verfahren I für die Umsetzung von Ethyldiglycol und Maleinsäureanhydrid (Regressionskoeffizient/  $R^2 = 0.99$ ).**

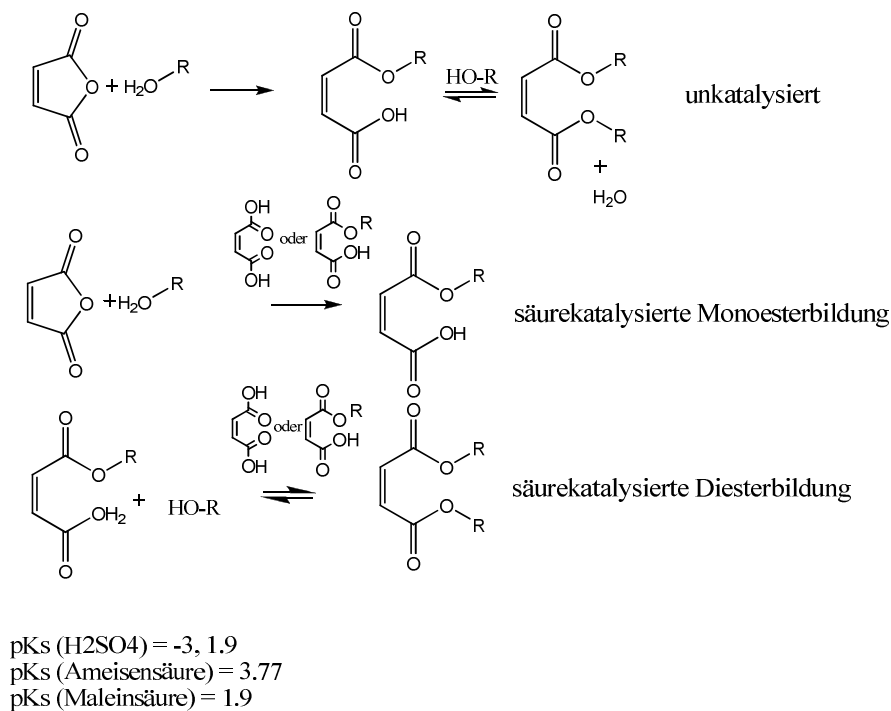
Für die Brutto-Geschwindigkeitskonstante ergibt sich ein Wert von  $k_{\text{brutto}}(130\text{ °C}) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Für die Brutto-Reaktionsordnung ergibt sich ein Wert von 1.

In der Literatur sind keine kinetischen Daten zu dieser Reaktion bekannt. Daten zu vergleichbaren Reaktionen können Abschnitt 3.1.1 entnommen werden.

Bei vergleichbaren Reaktionen wie der Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol konnten von Bohm et. al.[7] beobachtet werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Säure steigt. Die Veresterung von Maleinsäureanhydrid liefert als Produkt eine  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure. Der  $pK_s$ -Wert des Monoesters ist mit dem  $pK_{s2}$ -Wert von Maleinsäure vergleichbar. Dieser liegt im Bereich von 6. Das Produkt der Veresterung kann daher als Katalysator fungieren. Die katalysierte Reaktion besitzt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als die unkatalysierte Reaktion. Die Konzentration an Produkt ist zu Beginn der Reaktion noch gering und steigt mit fortgeschrittenem Umsatz. Entsprechend dazu steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn an. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei einem

Umsatz von 50 %. Dieser Punkt kann bei der untersuchten Veresterung nach 13 min erreicht werden.

Für den Fall, dass bei der Synthese von Mono-Ethylidglycolyl-maleat ein autokatalytischer Mechanismus vorliegt, laufen vermutlich die unkatalysierte Reaktion und die autokatalytische Reaktion simultan ab. Abbildung 6-10 zeigt die Reaktionswege schematisch.



**Abbildung 6-10: Unkatalysierter und autokatalytischer Reaktionsweg der Monoester und Diesterbildung.**

Die Überprüfung einer Beschleunigung der katalytischen Monoesterbildung durch Säure erfolgte durch Zusatz von 6.5 m% Maleinsäure um zu gewährleisten, dass schon zu Beginn eine gewisse Konzentration an Säure vorliegt. Hierbei wurde eine Beschleunigung der Reaktion mit Verkürzung der Reaktionszeit auf 27 min festgestellt. Auch das Maximum der Wärmeleistung wird früher erreicht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt eine vergleichbare Produktzusammensetzung für die Reaktion mit Säurezusatz. Es kann festgestellt werden, dass die Monoesterbildung säurekatalysiert ablaufen kann und die katalysierte Reaktion schneller abläuft als die unkatalysierte Reaktion.

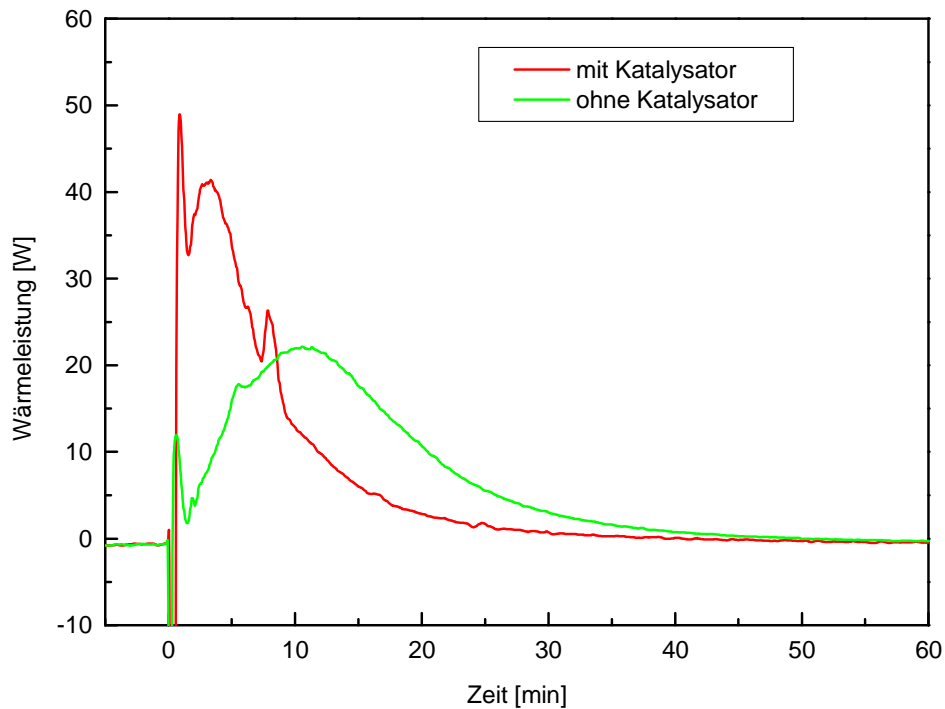


Abbildung 6-11: Vergleich der Wärmeleistung der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Ethyldiglycol mit und ohne Katalysatorzusatz.

#### 6.1.4 Diskussion der Eignung zur Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb

Ziel dieser Arbeit ist Mono-Ethyldiglycolyl-maleat selektiv herzustellen und die Synthese anschließend im kontinuierlichen Betrieb umzusetzen. Die Synthese des Monoesters im Batchbetrieb konnte mit einer guten Selektivität von 94 % erfolgen. Maleinsäure und der Di-Ethyldiglycolyl-maleat fielen zu je 3 % an.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Dosiersystem zur kontinuierlichen Synthese sollte ein minimaler Massenstrom von  $0.5 \text{ g min}^{-1}$  zur Dosierung der Schmelze eingestellt werden. Anderenfalls besteht die Gefahr einer Auskristallisation der Schmelze in der Dosierleitung. Zudem ist für den verwendeten Mikromischer ein minimaler Volumenstrom von  $1.67 \text{ mL min}^{-1}$  angegeben. In der kontinuierlich arbeitenden Reaktionsanlage findet der Miprowa-Reaktor der Firma Ehrfeld Anwendung. Mit einem minimalen Gesamtmassenstrom der Edukte von  $1.2 \text{ g min}^{-1}$  ergibt sich eine maximale Verweilzeit auf 15 min.

Die Reaktionszeit bei Batchsynthese entspricht der Verweilzeit in kontinuierlich arbeitenden Reaktoren[83]. Mit einer Reaktionszeit der Mono-Ethyldiglycolyl-maleat-Synthese bis zum nahezu vollständigen thermischen Umsatz von 37 min ist die Reaktionszeit deutlich länger als die maximal mögliche Verweilzeit im Miprowa-Reaktor. Eine Synthese bis zum vollständigen Umsatz wäre nur durch eine nachgeschaltete Verweilstrecke möglich. Zwar kann die Reaktionszeit durch die Synthese im Milli- bzw. Mikroreaktor verkürzt werden. Eine Umsetzung der Reaktion in den getesteten kontinuierlichen Anlagen wurde allerdings nicht weiter verfolgt.

Reaktionszeiten lassen sich in drei Kategorien klassifizieren[31]:

- langsame Reaktionen,  $t_R > 10 \text{ min}$
- schnelle Reaktionen,  $1 \text{ s} < t_R < 10 \text{ min}$
- sehr schnelle Reaktionen,  $t_R < 1 \text{ s}$

Bei langsamen Reaktionen ist meist mit einer moderaten Wärmeproduktion/ Reaktionsenthalpie und einer adiabaten Temperaturerhöhung  $< 50 \text{ K}$  zu rechnen. Die adiabate Temperaturerhöhung gibt den Betrag der Temperatur an um den sich die Reaktionsmischung im Fall eines Wärmestaus erwärmen würde. Pannenfälle wie der Ausfall der Kühlung können im schlimmsten Fall zu einem Runaway führen bei dem sich die Temperatur im Reaktor mindestens um den Betrag  $\Delta T_{ad}$  erhöht.

Die Bildung von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat verläuft mit einer Reaktionszeit deutlich oberhalb von 10 min und fällt damit unter die Kategorie der langsamen Reaktionen. Reaktionen dieses Typs lassen sich in der Regel im Batchbetrieb sicher handhaben.

Reaktionen die trotz hoher Reaktionszeiten unter starker Erwärmung (hohe Reaktionsenthalpie) ablaufen, aber auch bei Reaktionen bei denen schwer zu handhabende Substanzen eingesetzt werden bzw. entstehen kann eine kontinuierliche Synthese von Vorteil sein. Insbesondere beim Einsatz der Mikroreaktionstechnik können die Vorteile einer guten Wärmeabfuhr aufgrund des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnis, des Einsatz geringer Stoffmengen und auch durch Mikromischung hervorgerufene verringerte Mengen an Nebenprodukten ausgenutzt werden. Die Synthese von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat verläuft weder mit einer hohen Exothermie noch unter Einsatz/Bildung schwer zu handhabbarer Substanzen. Allerdings kann der autokatalytische Mechanismus der Reaktion im Störfall zu einer hohen Selbstbeschleunigung der Reaktion führen. Der Vorteil einer verbesserten Reaktionskontrolle bei der Mikro-



und Milliprozesstechnik kann hier ausgenutzt werden. Aufgrund der hohen Reaktionszeit bietet sich die Umsetzung des Prozesses im kontinuierlichen Betrieb dann an wenn eine bestehende Anlage durch eine Verweilstrecke erweitert wird.

Eine Verkürzung der Reaktionszeit durch Erhöhung der Temperatur (Arrhenius-Beziehung) könnte erzielt werden. Allerdings ist dann damit zu rechnen, dass die Selektivität der Synthese durch eine gesteigerte Diesterbildung abnimmt. Dies wurde nicht weiter untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Zusatz eines Katalysators die Reaktionszeit verkürzt. Der zusätzlich vorliegende Anteil an eingesetzter Maleinsäure verringert allerdings die Reinheit des Produktes.

Auf Grund der hohen Reaktionszeiten wird eine Umsetzung dieser Reaktion in den kontinuierlichen Betrieb nicht weiterverfolgt.

## 6.2 Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Imidol-6

### 6.2.1 Charakterisierung von Mono-(Imidol-6-yl)-maleat

Die Untersuchung der Monoestersynthese aus Imidol-6 und Maleinsäureanhydrid sollte im Batchverfahren bei einer Temperatur von 130 °C erfolgen. Maleinsäureanhydrid und Imidol-6 wurden in äquimolaren Mengen ohne Lösungsmittel eingesetzt. Die Synthese erfolgte in der Schmelze.

Die Charakterisierung des Produktes erfolgte spektroskopisch. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lassen sich Signale finden die dem Monoester zuzuordnen sind. Die zwei Dupletts im olefinischen Bereich lassen sich den Protonen der C-C-Doppelbindung im Maleinsäurerest zuordnen. Das Signal der Methylenprotonen in direkter Nachbarstellung zur Estergruppe ist mit 4.32 ppm im Vergleich zum Imidol mit 3.40 ppm (siehe Spektrum im Anhang) ins tiefe Feld verschoben. Weit im tiefen Feld lässt sich bei 9.46 ppm das Signal der Säurefunktion des Monoesters detektieren.

Die analytische Ausbeute (NMR-spektroskopisch) an Monoester beträgt 82 %. Das Produkt fiel als gelbe Flüssigkeit an.

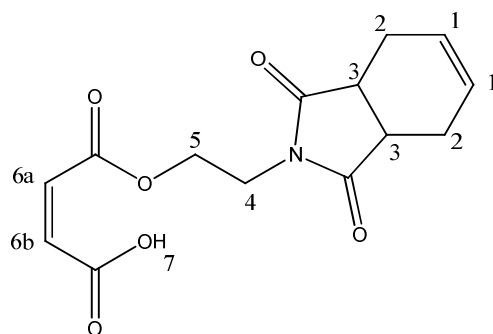
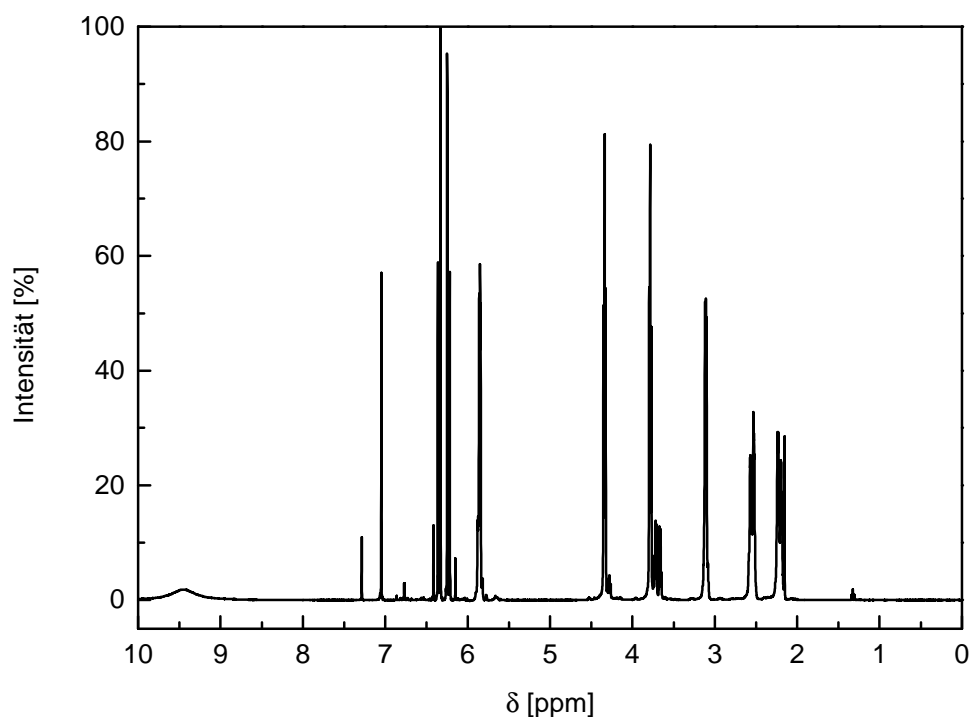


Abbildung 6-12 Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Mono-(Imidol-6-yl)-maleat.

Abbildung 6-13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Imidol-6 und Maleinsäureanhydrid zu Mono-(Imidol-6-yl)-maleat bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ ppm} - 10\text{ ppm}$  ( $400\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ).

$^1\text{H}$ -NMR ( $400\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $9.46$  (s,  $1\text{ H}$ ,  $\text{H}^7$ );  $6.35$  (d,  $^3\text{J} = 12\text{ Hz}$ ,  $1\text{ H}$ ,  $\text{H}^{6a}$  oder  $\text{b}$ );  $6.24$  (d,  $^3\text{J} = 12\text{ Hz}$ ,  $1\text{ H}$ ,  $\text{H}^{6a}$  oder  $\text{b}$ );  $5.85$  (m,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^1$ );  $4.32$  (t,  $^3\text{J} = 4\text{ Hz}$ ,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^5$ );  $3.77$  (t,  $^3\text{J} = 4\text{ Hz}$ ,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^4$ );  $3.10$  (m,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^3$ );  $2.55$  (d,  $^3\text{J} = 16\text{ Hz}$ ,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^2$ );  $2.22$  (d,  $^3\text{J} = 16\text{ Hz}$ ,  $2\text{ H}$ ,  $\text{H}^2$ ).

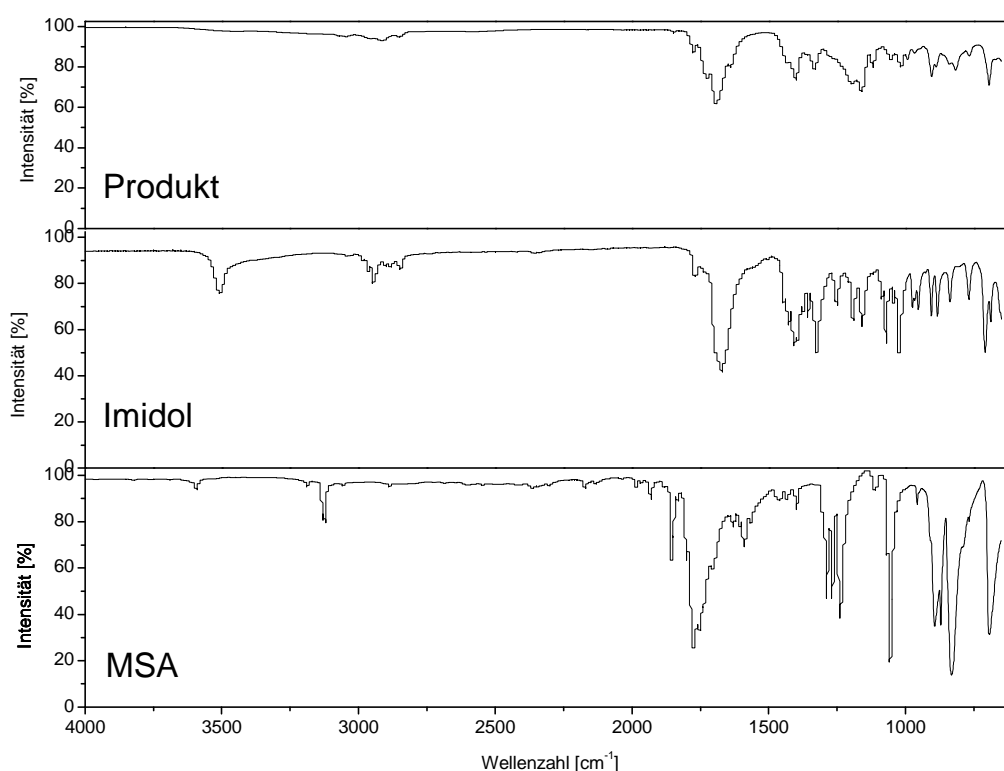
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $100\text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] =  $180.31$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^{\text{CO-N}}$  oder  $\text{COOR}$ );  $166.02$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^{\text{CO-N}}$  oder  $\text{COOR}$ );  $133.13$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^{6a}$  oder  $\text{b}$ );  $129.10$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^{6a}$  oder  $\text{b}$ );  $127.67$  ( $2\text{ C}$ ,  $\text{C}^1$ );  $62.17$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^5$ );  $39.07$  ( $2\text{ C}$ ,  $\text{C}^3$ );  $37.48$  ( $1\text{ C}$ ,  $\text{C}^4$ );  $23.41$  ( $2\text{ C}$ ,  $\text{C}^2$ ).

Im Massenspektrum können die Molekülionensignale des Monoesters  $[M+H]$  und  $[2M+H]$  detektiert werden.

**Tabelle 6-3: Zuordnung der im Massenspektrum gefundenen Signale bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Imidol-6.**

m/z	Zuordnung
294	$[M+H]$
587.2	$[2M+H]$

Im IR-Spektrum kann bei  $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$  die Valenzschwingung einer Carbonylfunktion detektiert werden. Die Signallage lässt nicht unterscheiden ob diese Bande durch das Vorliegen des Imidrestes oder der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurefunktion hervorgerufen wird.



**Abbildung 6-14: IR-Spektrum von Imidol-6, Maleinsäureanhydrid und der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Imidol-6 und Maleinsäureanhydrid.**

IR (Film):  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2920$  ( $\text{R}_3\text{CH}$ -Valenzschw., w);  $1690$  ( $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure oder Imid, s);  $1400$  ( $\text{O}-\text{H}$ -Valenzschw., m);  $1340$  ( $\text{O}-\text{H}$ -Valenzschw., m);  $1170$  ( $\text{C}-\text{O}$ -Valenzschw., m);  $907$  (olefinische  $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschw., m).

Imidol-6-monoester konnte erfolgreich synthetisiert werden.

### 6.2.2 Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Di-(Imidol-6-ly)-Diester und weiterer Nebenprodukten

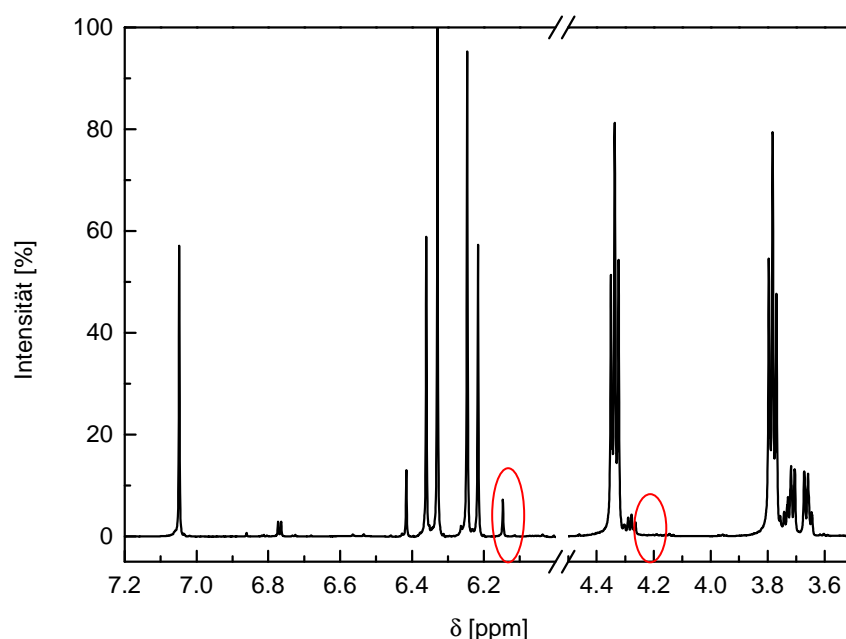
Neben dem Monoester kann, wie auch schon bei der Synthese von Mono-Ethyldiglycolylmaleat, der Diester spektroskopisch detektiert werden. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist im olefinischen Bereich bei 6.15 ppm ein Singulett zu finden das wahrscheinlich den olefinischen Protonen im Maleinsäurerest zuzuordnen ist. Ebenso kann bei 4.28 ppm ein Signal gefunden werden, dass durch die ins tiefe Feld verschobene Methylengruppe in Nachbarstellung zur Esterfunktion hervorgerufen wird. Dies Signal tritt in direkter Nachbarstellung zu der entsprechenden Gruppe im Monoester auf.

Massenspektrometrisch konnte das Signal des Moleküliions des Diesters bei  $m/z = 471$  gefunden werden.

**Tabelle 6-4: Zuordnung der im Massenspektrum gefundenen Signale bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Imidol-6, Nebenprodukte.**

m/z	Zuordnung
471.2	[M+H] Diester
196.1	[M+H] Imidol

Der Anteil an Diester im Produktgemisch beträgt 2 %. Dieser fällt aufgrund der größeren sterischen Hinderung im Molekül geringer aus als bei der Synthese von Mono-Ethyldiglycolylmaleat.



**Abbildung 6-15:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Imidol-6 und Maleinsäureanhydrid zu Mono-(Imidol-6-yl)-maleat bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $3.5\text{ ppm} - 7.2\text{ ppm}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ).

Neben dem Diester kann spektroskopisch auch Maleinsäure detektiert werden. Das Signal der Maleinsäure kann im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $6.41\text{ ppm}$  gefunden werden. Der Anteil an Maleinsäure beträgt  $3\%$ . Die Bildung von Maleinsäure und Di-(Imidol-6-yl)-Diester wurde bereits schon in Abschnitt 6.1.2 diskutiert.

Die Umsetzung der Edukte erfolgte trotz einer Nachreaktionsphase nach erfolgter thermischer Umsetzung nicht vollständig. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann das Signal der olefinischen Protonen des Maleinsäureanhydrids bei  $7.05\text{ ppm}$  gefunden werden. Der Anteil an nicht umgesetztem Maleinsäureanhydrid beträgt  $13\%$ . Im Bereich von  $3.6\text{ ppm} - 3.7\text{ ppm}$  können Signale gefunden werden die sich dem Imidol-6 zuordnen lassen.

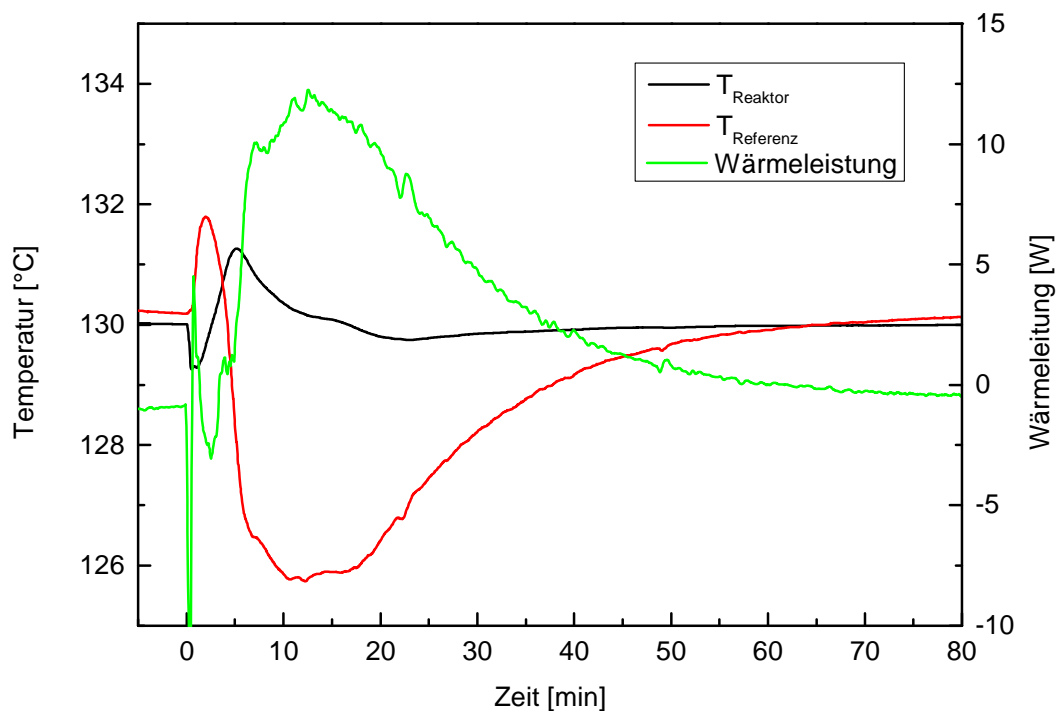
**Tabelle 6-5:** Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid mit Imidol-6.

Substanz	Anteil [%]
Monoester	82
Diester	2
Maleinsäureanhydrid	13
Maleinsäure	3

### 6.2.3 Kinetik der Veresterung mit Imidol-6

Die Verfolgung der Wärmetönung der Reaktion erfolgte kalorimetrisch im isothermen Batchverfahren. Die Berechnung der Wärmebilanz, der Reaktionsenthalpie und der kinetischen Parameter wurde bereits in Abschnitt 6.1.3 dargestellt und erfolgt hier analog.

Abbildung 6-16 zeigt den Verlauf von Temperatur und Wärmebilanz, normiert auf den analytischen Umsatz.



**Abbildung 6-16: Verlauf von Temperatur und Wärmeleistung bei der Umsetzung von Maleinsäurehydrid und Imidol-6 bei 130 °C im isothermen Betrieb im CPA 102.**

Der Verlauf der Wärmeleistung der Reaktion zeigt, wie schon bei der Veresterung mit Ethyl-diglycol, dass das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu Beginn der Reaktion sondern hier erst nach 18 min erreicht wird. Hier wird ebenfalls ein autokatalytischer Mechanismus angenommen (Diskussion: Abschnitt 6.1.4).

Die Reaktionszeit bis zu einem thermischen Umsatz von 97 % beträgt 49 min.

Durch Integration der Wärmeleistung kann die auf den analytischen Umsatz normierte Reaktionsenthalpie ( $-\Delta_R H$ ) erhalten werden. Diese beträgt unter der Voraussetzung, dass Nebenreaktionen vernachlässigt werden können bei 130 °C  $28.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Für einen Umsatzbereich von 67 % bis 96 % kann nach dem Grafischen Verfahren I unter Voraussetzung einer Reaktion n-ter Ordnung eine Bruttogeschwindigkeitskonstante von  $k_{\text{brutto}}(130 \text{ °C}) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ermittelt werden. Für die Brutto-Reaktionsordnung ergibt sich ein Wert von 1.

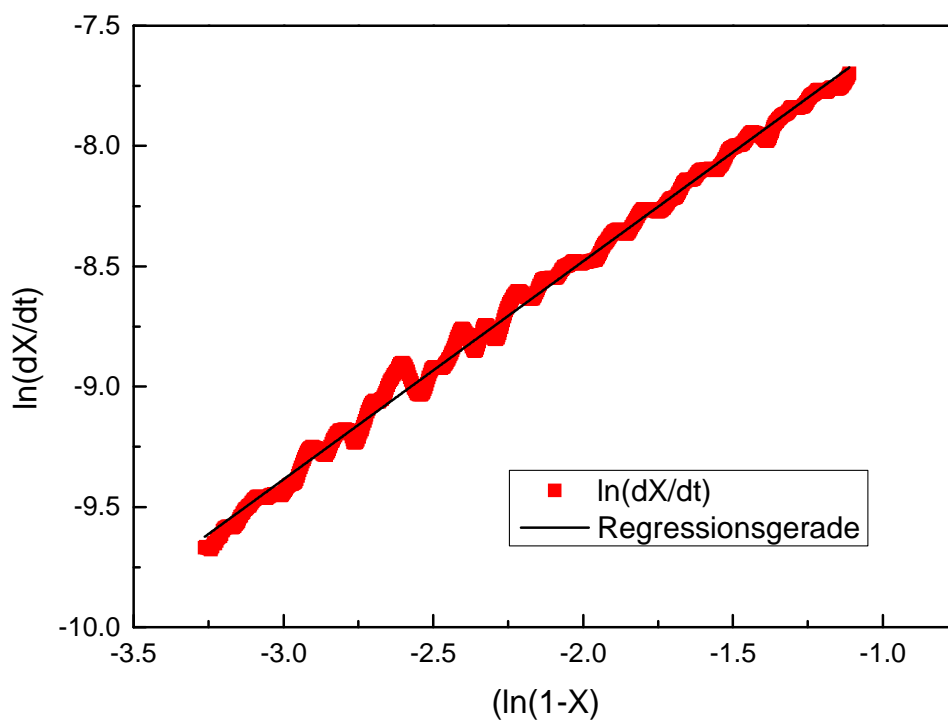


Abbildung 6-17: Grafisches Verfahren I für die Umsetzung von Imidol-6 und Maleinsäureanhydrid (Regressionskoeffizient/  $R^2 = 0.99$ ).

#### 6.2.4 Diskussion zur Beurteilung einer Eignung im kontinuierlichen Betrieb

Bei der Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit Imidol liegt eine ähnliche Selektivität wie bei der Veresterung mit Ethyldiglycol vor. Neben der Monoesterbildung kann sowohl die Diesterbildung als auch die Hydrolyse des Anhydrids beobachtet werden. Der Monoester entsteht mit einer Ausbeute von 82 %. Damit ist die Selektivität der Reaktion gering als die der Synthese mit Ethyldiglycol. Bei dieser Synthese erfolgt ebenfalls keine vollständige Umset-

zung der Edukte. Die Selektivität könnte bei der Synthese in einer mikro- bzw. millistrukturierten Anlage verbessert werden.

Die Reaktionszeit bis zu einem thermischen Umsatz von 97 % liegt bei 47 min. Damit ist eine Umsetzung der Mono-(Imidol-6-yl)-maleat-Synthese in den hier getesteten kontinuierlich betriebenen Reaktoren nicht zu empfehlen. Gründe hierfür wurden bereits in Abschnitt 6.1.4 diskutiert.

Auf Grund der hohen Reaktionszeiten wird eine Umsetzung dieser Reaktion in den kontinuierlichen Betrieb nicht weiter verfolgt.

## 6.3 Synthese des Monoesters aus Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol

### 6.3.1 *Bewertung der Reaktion bezüglich der Bildung von Mono-(Neopentylglycolyl)-maleat und weiteren Nebenprodukten*

Die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol wurde bei 135 °C im Semi-batch-Verfahren ohne den Zusatz eines Lösungsmittels in der Schmelze durchgeführt.

Ziel dieser Synthese war es den Monoester aus Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol herzustellen. Beide Edukte besitzen zwei untereinander reaktive funktionelle Gruppen. Eine Selektive Bildung des Monoesters sollte durch den äquimolaren Einsatz der Edukte erfolgen. Es ist trotzdem zu erwarten, dass sich neben dem Monoester Oligomere bilden.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Eduktes Neopentylglycol können zwei Signale bei 3.51 ppm und 0.92 ppm gefunden werden (Vergleich Spektrum im Anhang). Maleinsäureanhydrid liefert im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 1 Signal bei 7.04 ppm für die olefinischen Protonen.

Die Reaktionsmischung wurde nach Versuchsdurchführung spektroskopisch untersucht. Hierbei konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Signalen gefunden werden. Es ist in einer Gruppe von Signalen jeweils ein Hauptsignal mit mehreren Nebensignalen geringerer Intensität zu finden. Die unsymmetrische Verteilung der Signale eine Gruppe lässt darauf schließen, dass keine Aufspaltung durch Kopplung vorliegt. Eine  $^3\text{J-H,H}$ -Kopplung kann aufgrund der Molekülbauweise nicht vorliegen. Wie bei den Edukten sind für die Signale Singulets zu erwarten.



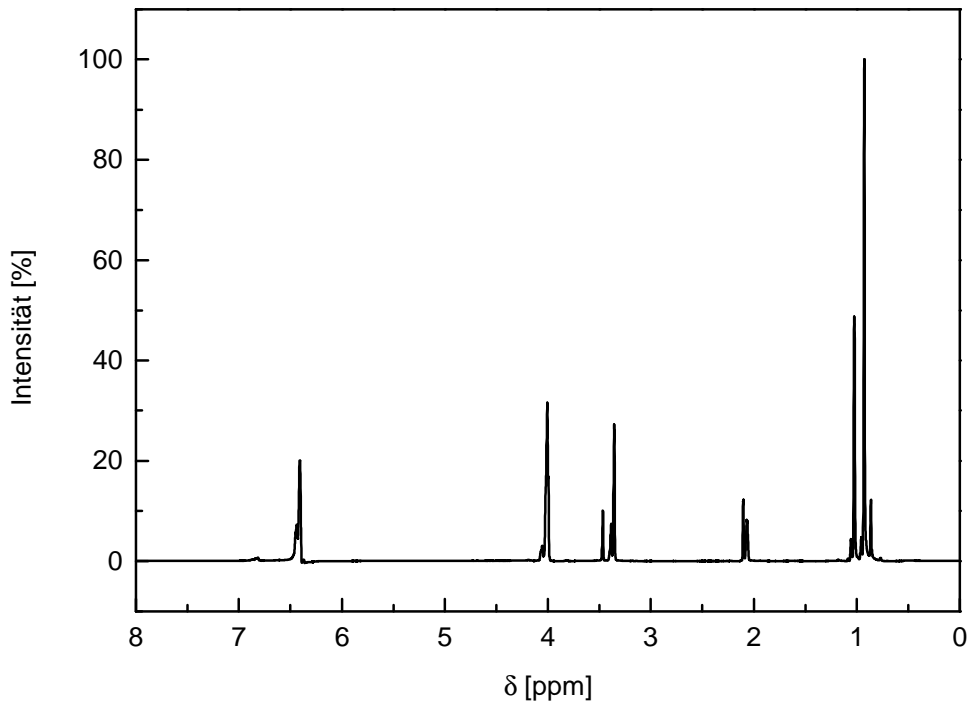


Abbildung 6-18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol bei  $135\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ ppm} - 8\text{ ppm}$  ( $400\text{ MHz}$ ,  $\text{Aceton-d}_6$ ).

Auf die erfolgreiche Bildung der Esterbindung weisen Signale im Bereich von  $4.0\text{ ppm}$  hin. Methylenprotonen in Nachbarstellung zur Estergruppe treten in der Regel in diesem Bereich auf (Vergleich [74]).

Im Bereich von  $1.09\text{ ppm} - 0.86\text{ ppm}$  können 5 Signale gefunden werden, die den Methylprotonen zugeordnet werden können. Das Signal bei  $0.93\text{ ppm}$  kann entweder dem Edukt oder einem Produkt zugeordnet werden. Dieses Signal tritt in dem Bereich mit höchster Intensität auf. Das Verhältnis der Integrale der Signale in diesem Bereich kann Tabelle 6-6 entnommen werden.

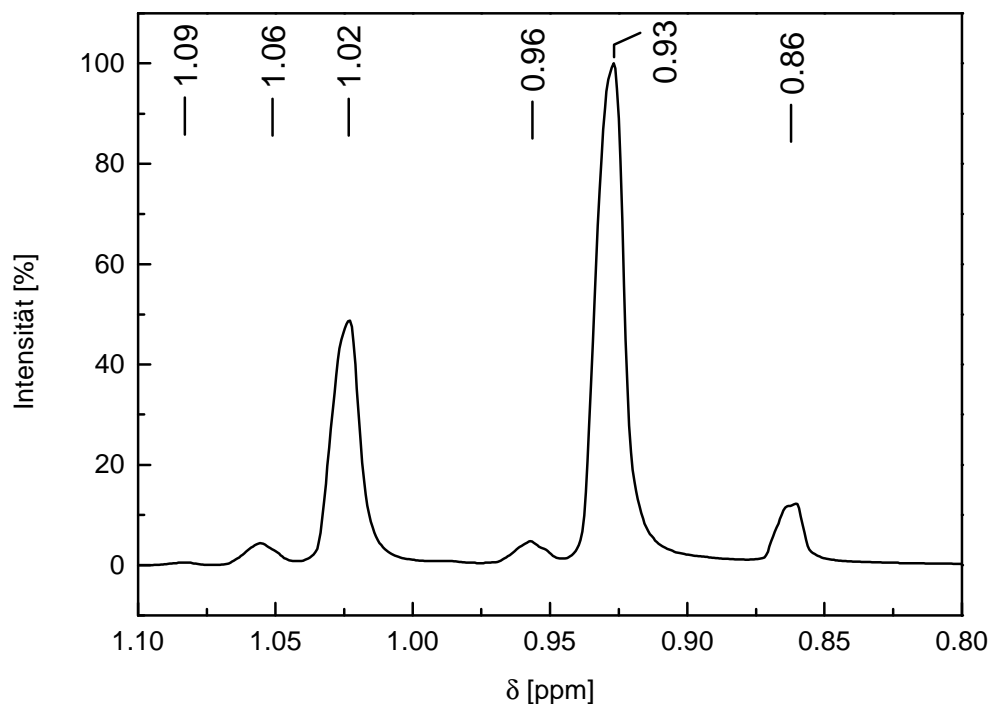


Abbildung 6-19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol bei  $135\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.8\text{ ppm} - 1.1\text{ ppm}$  ( $400\text{ MHz}$ ,  $\text{Aceton-d}_6$ ).

Tabelle 6-6: Verhältnis der Integrale der im NMR-Spektrum gefundenen Signale um  $1\text{ ppm}$ .

Signallage [ppm]	Anteil [%]
1.09	0.24
1.06	2.69
1.02	28.17
0.96	3.00
0.93	58.18
0.86	7.72

Tabelle 6-6 ist zu entnehmen, dass entweder die Selektivität der Reaktion wie erwartet gering ist oder eine geringe Umsetzung der Edukte erfolgte.

Bei der Synthese der Maleate mit Ethyldiglycol und Imidol-6 konnte eine Aufspaltung des Signals der olefinischen Protonen im Monoester zu je einem Duplett beobachtet werden. Da diese Beobachtung hier nicht erfolgte, kann aus dem NMR-Spektrum keine Aussage getroffen werden, ob der Monoester entstanden ist.

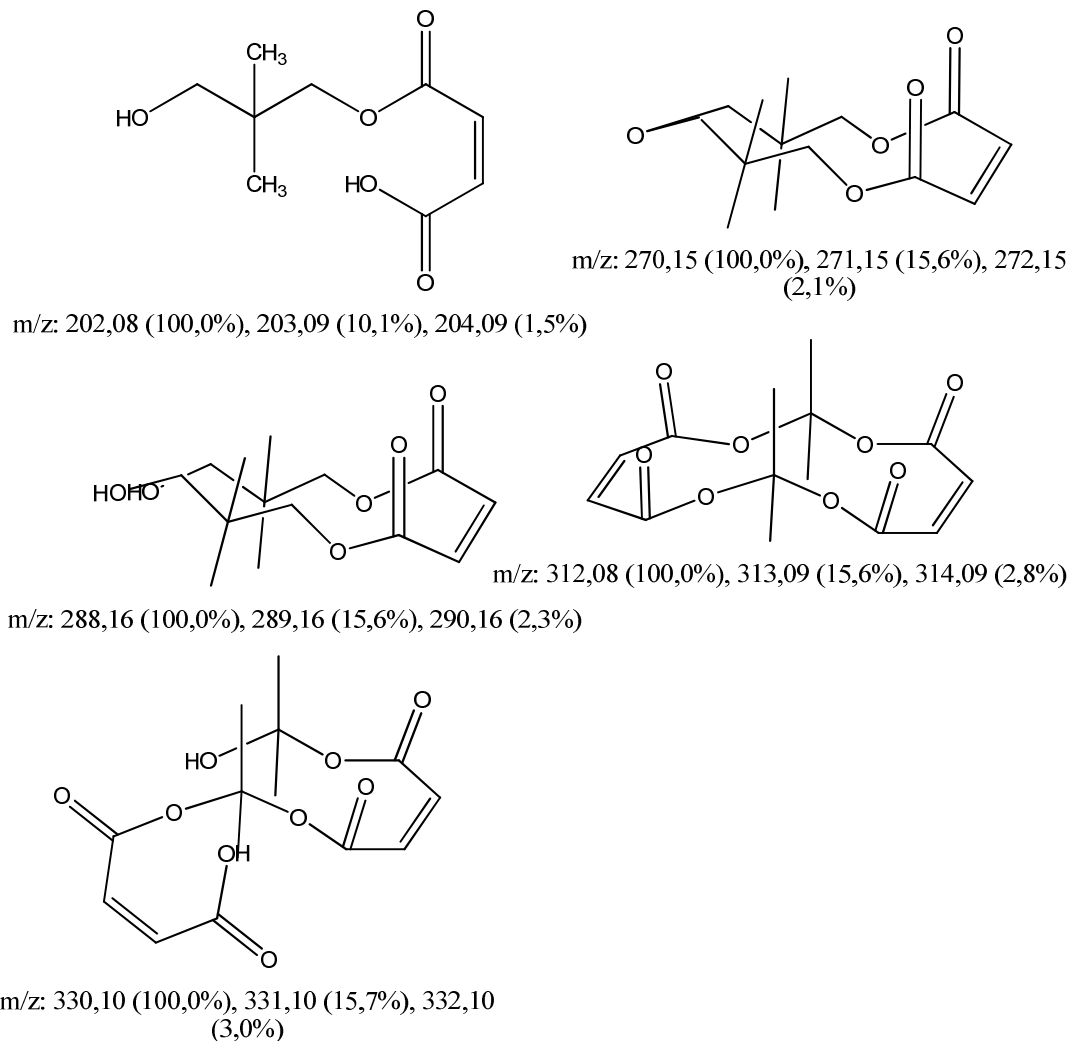
Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt Signale für unterschiedliche Molekülen. Neben dem Signal für den Monoester ( $m/z = 203.1$ ) kann auch ein Signal für den Diester ( $m/z = 289.1$ ) und weitere Oligomere gefunden werden (Tabelle 6-7).

Zur Aufnahme des Massenspektrums wurde als relativ schonende Ionisationsmethode das Fast Atom Bombardement angewandt. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die gefundenen Moleküle erst im Spektrometer durch Umlagerungsprozesse entstanden sind und nicht in der Reaktionsmischung vorliegen.

**Tabelle 6-7: Zuordnung der im Massenspektrum gefundenen Signale bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Nepentylglycol.**

m/z	Zuordnung
203.1	Monoester
271.2	Diesterether
289.2	Diester
369.3	Ring auf Basis von 2 x MSA und 2 x NPG
387.3	Kette auf Basis von 2 x MSA und 2 x NPG

Abbildung 6-20 zeigt Strukturvorschläge für die im Massenspektrum gefundenen Signale.



**Abbildung 6-20: Strukturvorschläge für mögliche Produkte bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol.**

Der dargestellte Diesterether kann durch eine säurekatalysierte Kondensation der Hydroxyendgruppen im Diester gebildet werden. Ausgehend vom Diester kann durch die Reaktion mit einem Äquivalent Maleinsäureanhydrid die Bildung einer Kette erfolgen. Diese kann in einem Kondensationsschritt zu einem Ring verestern.

Sowohl im Massenspektrum als auch im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können fünf Substanzen gefunden werden. Die tatsächliche Produktzusammensetzung und der Anteil der einzelnen Produkte konnten nicht abschließend bestimmt werden.

### 6.3.2 Kinetik der Veresterung mit Neopentylglycol

Synthetisiert werden sollte der Monoester aus Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol. Die Synthese wurde im Semibatchverfahren bei 135 °C mit einer Dosierzeit von 10 min durchgeführt. Nach einer zusätzlichen Nachreaktionsphase von 10 min wurde ein vollständiger thermischer Umsatz beobachtet.

Die Wärmebilanz wurde entsprechend Gleichung 6-1 berechnet. Die Wärmeleistung der Reaktion fällt in der Dosierphase nach Erreichen des Maximums zum Dosierende hin ab. Am Punkt des Dosierendes ist die Akkumulation einer Semibatch-Reaktion maximal. Nach Dosierende scheint es erneut zu einer Beschleunigung der Reaktion durch Abreaktion von akkumulierten Reaktanden zu kommen. Dabei muss beachtet werden, dass der Verlauf des Wärmeleistungssignals durch die Art der Umsetzung der Dosierung unter Umständen stark beeinflusst sein kann. Es konnte die Dosierung der Maleinsäureanhydridschmelze realisiert werden, allerdings lag keine geregelte Dosierung vor. Ein inkonstanter Massenstrom kann den Verlauf der Wärmeleistung bei schnellen Reaktionen beeinflussen.

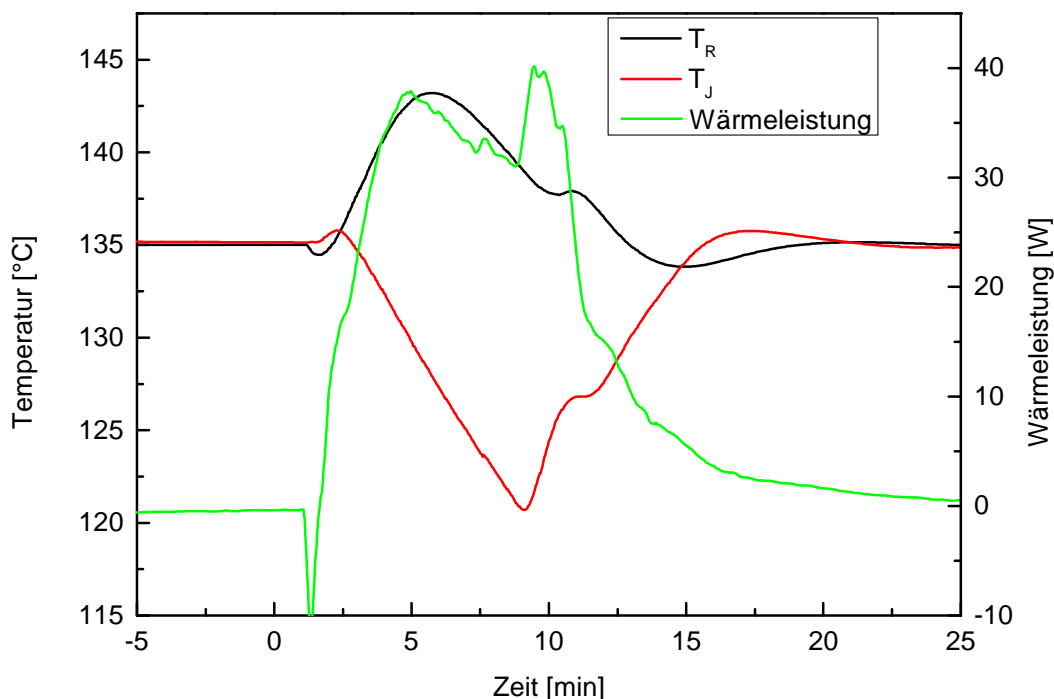
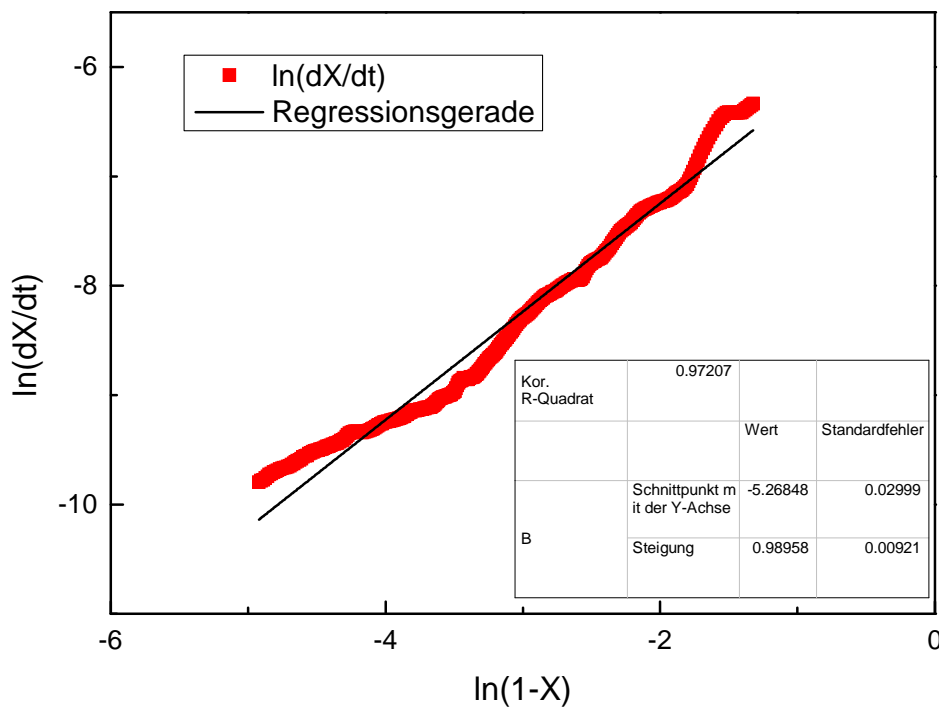


Abbildung 6-21: Verlauf von Temperatur und Wärmeleistung bei der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol bei 135 °C im isothermen Betrieb im CPA 102.

Die Berechnung der Brutto-Geschwindigkeitskonstante erfolgte auf Grundlage der Ermittlung des thermischen Umsatzes aus der Wärmeleistung nach dem Grafischen Verfahren I unter Annahme einer Reaktion n-ter Ordnung (siehe Kapitel 6.2.3). Da eine analytische Umsatzbestimmung nicht erfolgte wird zur Auswertung ein vollständiger Umsatz vorausgesetzt. Es kann über einen breiten Umsatzbereich von  $X = 16\%$  bis  $99\%$  bei der Auftragung von  $\ln(dX/dt)$  gegen  $\ln(1-X)$  mit einer relativ guten Anpassung ( $R^2 = 0.98$ ) gefunden werden.



**Abbildung 6-22:** Grafisches Verfahren I für die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglycol.

Für die Brutto-Geschwindigkeitskonstante kann ein Wert von  $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  angegeben werden. Für die Brutto-Reaktionsordnung ergibt sich ein Wert von 1. Es kann hier für die Geschwindigkeitskonstante nur ein Bruttowert für alle im System ablaufenden Reaktionen angegeben werden die sich nur mit einer sehr großen Ungenauigkeit auf die Monoesterbildung beziehen lässt. Grund hierfür ist der hohen Bildungsgrades an Nebenprodukten bei dieser Reaktion.

### 6.3.3 Diskussion der Eignung zur selektiven Synthese im kontinuierlichen Betrieb

Die Veresterung mit Neopentylglycol erfolgt schneller als die mit Ethyldiglycol und Imidol-6. Allerdings ist die Selektivität dieser Reaktion deutlich geringer. Eine Verringerung der Temperatur kann den Anteil an gebildeten Nebenprodukten senken. Allerdings ist die minimale Reaktionstemperatur in Masse durch den Schmelzpunkt des Neopentylglycol von 127 °C limitiert.

Eine Umsetzung in mikro- bzw. millistrukturierten Strukturen kann die Selektivität gesteigert werden. Die Umsetzung in den kontinuierlichen Betrieb wurde allerdings nicht weiter verfolgt.

## 6.4 Imidol-6-Synthese

### 6.4.1 Charakterisierung von Imidol-6

Die Synthese von Imidol-6 wurde nach B. Wold[84] durchgeführt. Imidol-6 wurde in Masse aus THPSA und MEA synthetisiert. Aus dieser Arbeit war bereits bekannt, dass die Anhydridöffnung exotherm und die Ringschlussreaktion endotherm verlaufen.

Die Charakterisierung erfolgt NMR-spektroskopisch. Aus dem H,H-COSY-Spektrum ist bei 4.76 ppm das Signal des alkoholischen Protons zu finden (H6, Vergleich H,H-COSY-Spektrum im Anhang). Bei dem Signal bei 3.35 ppm kann das Signal von Wasser gefunden werden. Das Signal von H2 ist bei 2.20 ppm bis 2.39 ppm zu finden. Entsprechend liegt das Signal von H4 und H5 bei 3.40 ppm. Die olefinischen Protonen sind bei 5.85 ppm zu finden.

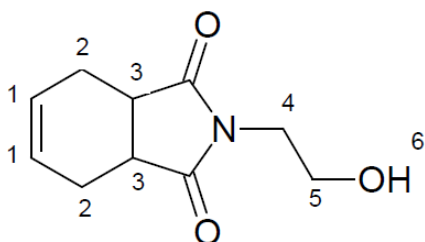


Abbildung 6-23: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von Imidol-6.

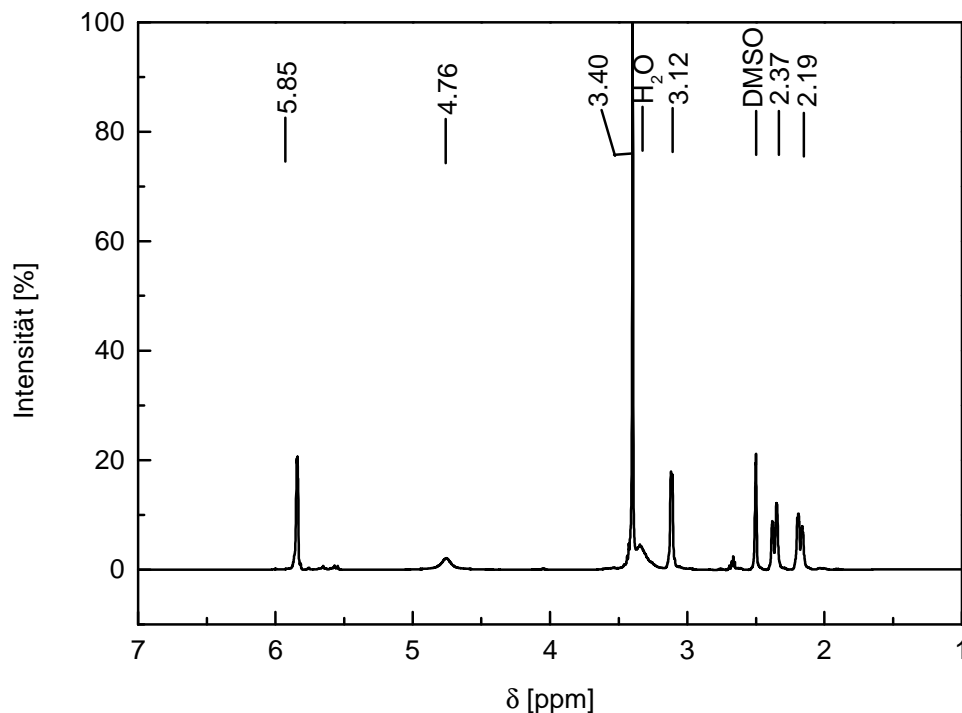


Abbildung 6-24: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Tetrahydrophthal säureanhydrid und Monoethanolamin zu Imidol-6, 1 ppm – 7 ppm (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] 5.85 (m, 2 H H<sup>1</sup>); 4.76 (s, 1 H H<sup>6</sup>); 3.40 (s, 4 H, H<sup>4,5</sup>); 3.12 (m, 2 H, H<sup>3</sup>); 2.37 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>); 2.19 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>).

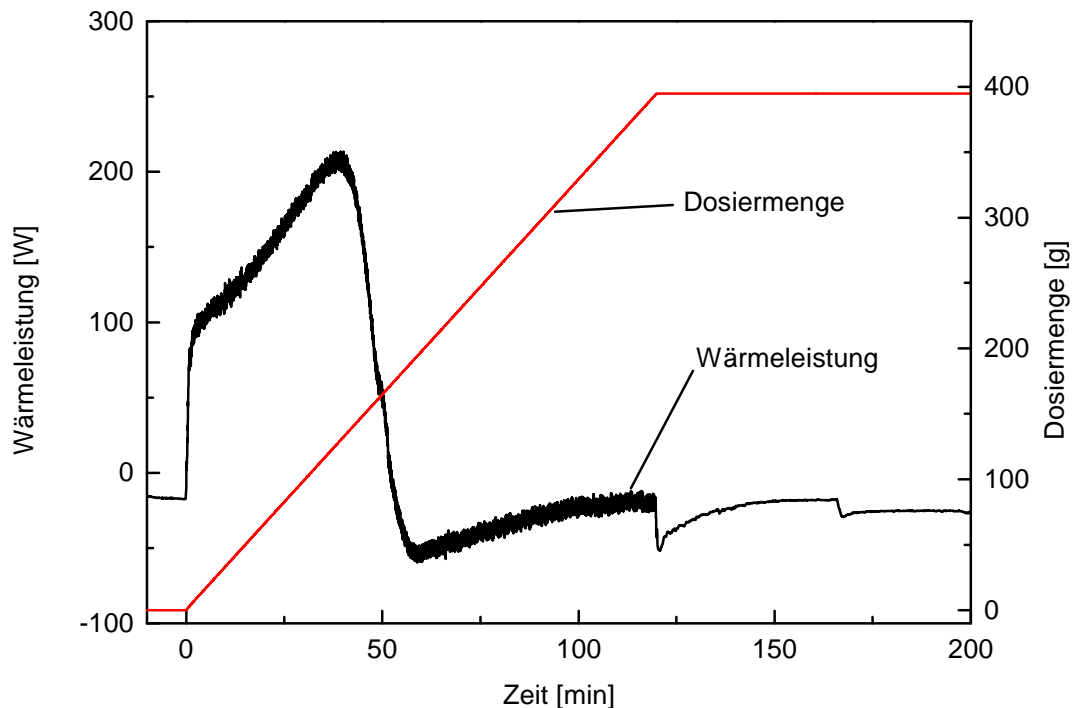
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 179.95 (C<sup>C=O</sup>); 129.13 (C<sup>1</sup>); 57.75 (C<sup>4</sup> oder 5); 41.32 (C<sup>4</sup> oder 5); 38.85 (C<sup>3</sup>); 23.5 (C<sup>2</sup>).

#### 6.4.2 Kinetik der Imidol-6-Synthese

Es wurden kalorimetrische Untersuchungen zur Ermittlung der Kinetik der Anhydridöffnung und der Imidisierung im Semibatch-Betrieb durchgeführt. Die Untersuchungen bei Reaktionstemperaturen über 130 °C konnten zeigen, dass vor Beendigung der Dosierung des Monoethanolamins und damit vor Beendigung der Anhydridöffnung das Einsetzen der Imidisierung mit Wasserdestillation erfolgte. Das Wärmeleistungssignal erfasst alle im Reaktor ablaufenden Prozesse. Die ausgeprägte Wärmetönung sowohl der Anhydridöffnung als auch der Imidisierung mit Wasserabtrennung bedingen, dass eine Interpretation des Wärmeleistungssignals



bezüglich eines Reaktionsschrittes unmöglich ist. Allerdings kann die Reaktionsenthalpie der endothermen Phase, hervorgerufen durch das Einsetzen des 2. Reaktionsschrittes, bestimmt werden. Bei 160 °C und 1 atm liegt  $-\Delta_R H$  der endothermen Phase bei  $-13.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Enthalpie der exothermen Phase beträgt  $82.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Gesamtreaktionsenthalpie ( $-\Delta_R H_{\text{ges}}$ ) ergibt sich damit zu  $68.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Abbildung 6-25: Verlauf von Wärmeleistung bei der Umsetzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin bei 160 °C im Semibatch-Betrieb unter isothermen Bedingungen.**

Die Isolation der Anhydridöffnung von der Imidisierung sollte über die Synthese im Semibatch-Verfahren im Lösungsmittel THF bei 30 °C erfolgen. Bei einer Dosierzeit von 30 min und einer Konzentration von  $2 \text{ mol L}^{-1}$  konnte keine endotherme Phase durch das Einsetzen der Imidisierung mit Wasserabtrennung beobachtet werden. Allerdings kann festgestellt werden, dass die Reaktion deutlich unter Dosierungskontrolle abläuft. Der thermische Umsatz liegt zu Dosierende bei 99.4 %. Über Gleichung 6-4 lässt sich die Damköhler-Zahl für Reaktionen 2. Ordnung im stöchiometrischen Einsatzverhältnis berechnen[10]. Diese dimensionslose Kenngröße charakterisiert die Geschwindigkeit einer Reaktion. Zur Berechnung wurde eine Reaktion 2. Ordnung vorausgesetzt. Eine Reaktionsordnung von 2 bei der Aminolyse wurde in der Literatur bereits beschrieben[64].

$$X = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot Da}} \quad \text{für } Da > 6 \quad \mathbf{6-4}$$

Unter diesen Reaktionsbedingungen ergibt sich eine Damköhlerzahl von 17 684. Zur kinetischen Untersuchung von Reaktionen sollte die Damköhler-Zahl in einem Bereich von 10 – 100 liegen[10]. In diesem Fall liegt die Damköhler-Zahl deutlich oberhalb dieses Bereiches. Die Reaktion unterliegt damit einer sehr starken Dosierungskontrolle, sodass eine Auswertung hinsichtlich der Kinetik der Reaktion nicht möglich ist.

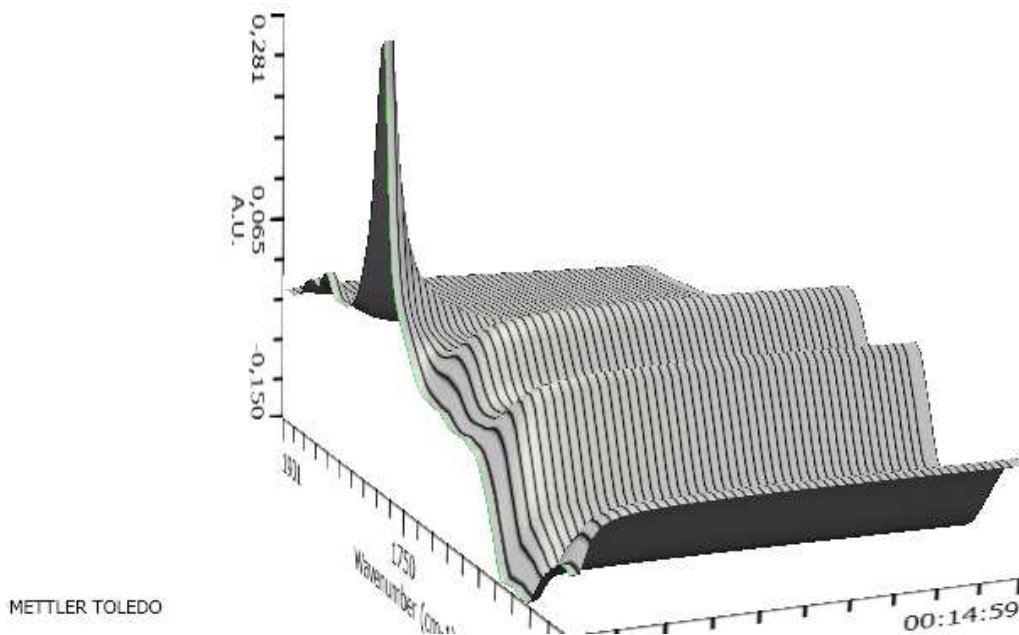
Eine Möglichkeit um die Reaktion unter den gegebenen Prozessbedingungen nicht unter Dosierungskontrolle ablaufen zu lassen ist die Reaktionstemperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu reduzieren. Allerdings ist eine Realisierung von deutlich niedrigeren Temperaturen (deutlich unterhalb 0 °C) in der verwendeten Apparatur nicht möglich. Alternativ kann eine Erhöhung der Dosiergeschwindigkeit zum Ablauf der Reaktion ohne Dosierungskontrolle führen. Dazu müsste die Dosiergeschwindigkeit deutlich erhöht werden. Tests hierzu zeigten, dass die Temperatur im Reaktor bei Dosierzeiten von 15 min rapide ansteigt. Nach Reaktionszeiten von 1 min wurde ein Temperaturanstieg im Reaktor um 30 °C erreicht. Die Wärmeleistung der Reaktion konnte über das Reaktionssystem nicht ausreichend abgeführt werden um isotherme Bedingungen zu realisieren. Eine Verkürzung der Dosierzeit ist damit nicht zielführend.

Bei der Synthese in Lösung konnte NMR-spektroskopisch eine Ausbeute an Imidol-6 von 41 % ermittelt werden. Damit konnte die Anhydridöffnung nicht selektiv realisiert werden. Eine Untersuchung hinsichtlich der Kinetik ist auf diesem Wege nicht möglich.

Alternativ wurde die Reaktionsverfolgung der Anhydridöffnung FTIR-spektroskopisch bei Raumtemperatur in Lösung durchgeführt. Die Verfolgung ohne Lösungsmittel war aufgrund der starken Wärmeentwicklung nicht möglich. Zum Einsatz kam hierbei das ReactIR™ (Mettler Toledo) mit einer Spektrenaufnahmegeschwindigkeit von 5 Spektren pro Sekunde.

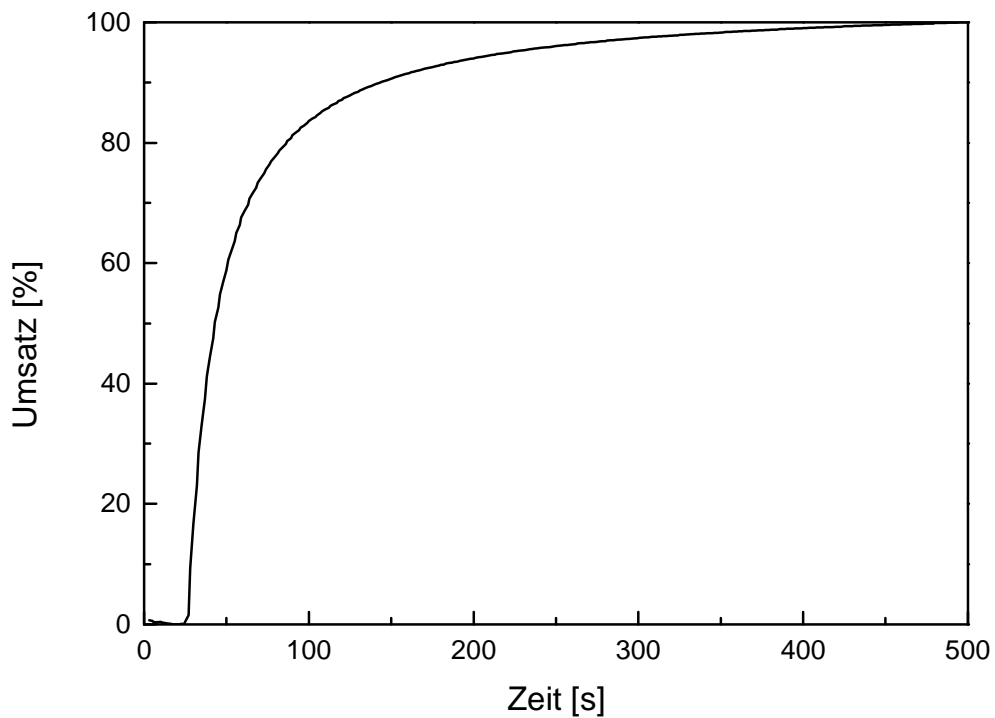
Die Verfolgung der Reaktion erfolgte über die Beobachtung des Signals der Doppelbande der C=O-Valenzschwingung des Anhydrids bei 1779 cm<sup>-1</sup> und 1845 cm<sup>-1</sup>. Es wurde DMSO als Lösungsmittel gewählt da dies in dem zu untersuchenden Bereich keine störenden Signale aufweist. Allerdings kann bei erhöhten Temperaturen eine Reaktion zwischen dem Anhydrid und DMSO erfolgen. Vorversuche über einen Zeitraum von 1 Std zeigten eine gute Stabilität des Anhydrids unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (siehe Anhang).

Der Abbau des Anhydrids konnte über die Verringerung des Signals bei  $1779\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Nach Reaktionsstart kann in den ersten 30 s eine schnelle Abnahme des Signals beobachtet werden. Nach 2 min ist ein nahezu vollständiger Umsatz des Anhydrids zu beobachten (Abbildung 6-26).



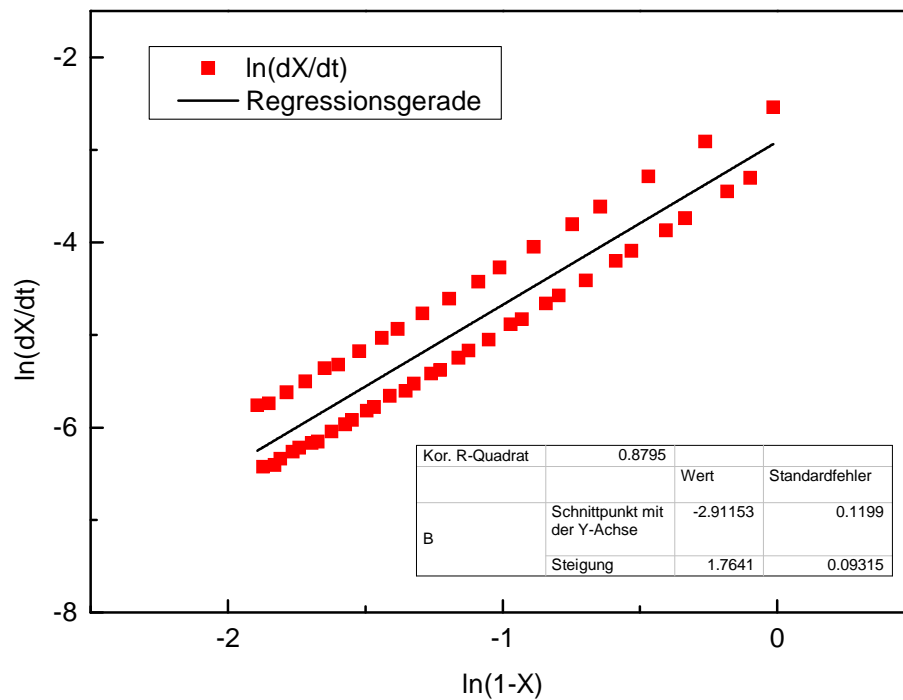
**Abbildung 6-26: IR-Spektren der online-Messung bei der Umsetzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin in DMSO (0.3 molar).**

Abbildung 6-27 zeigt den von der Anwendungssoftware iControl IR<sup>TM</sup> generierten Umsatzverlauf. Innerhalb der ersten 2 min nach Reaktionsstart erfolgt schnell eine hohe Umsetzung bis 90 %. Im Anschluss darauf erfolgt eine langsamere Umsetzung des Restgehalts an Anhydrid.



**Abbildung 6-27:** Umsatzverlauf bei der Umsetzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin in DMSO (0.3 molar).

Aus den Umsatz-Zeit-Daten kann über das Grafische Verfahren I die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsordnung bestimmt werden. Abbildung 6-28 zeigt die Auftragung von  $\ln(dX/dt)$  gegen  $\ln(1-X)$ .



**Abbildung 6-28: Grafisches Verfahren I für die Umsetzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin in DMSO.**

Für die Geschwindigkeitskonstante kann ein Wert von  $1.4 \cdot 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und für die Reaktionsordnung ein Wert von 1.8 ermittelt werden.

Es muss beachtet werden, dass es sich um die kinetischen Parameter für die Reaktion in Lösung handelt. Diese können für die Reaktion in Masse stark abweichen da dort weder Lösungsmittelleffekte auftreten und zusätzlich die Reaktandenkonzentration erhöht ist. Auch die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen durch die Arrhenius-Beziehung muss beachtet werden. Der ermittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie Untersuchungen von Padwa et. al.[64] für die Aminolyse von Phthalsäureanhydrid in Lösung zeigten.

### 6.4.3 Bewertung der Reaktion bezüglich der Nebenproduktbildung

Ziel war die selektive Bildung von Imidol-6 aus THPSA und Monoethanolamin. Aufgrund der Funktionalität der bei der Anhydridöffnung gebildeten Amidsäure und des Imidol-6 ist eine Nebenproduktbildung zu erwarten. Mögliche Reaktionszentren können die Hydroxygruppe im Imidol-6, die Säuregruppe und die Doppelbindung in der Amidsäure sein. Eine Umsetzung dieser mit funktionellen Gruppen der Edukte und gebildeter Produkte ist möglich.

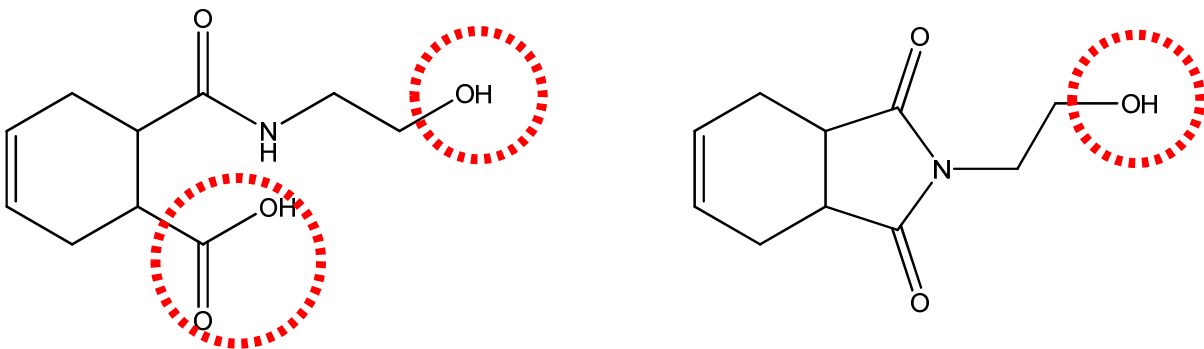


Abbildung 6-29: Schematische Darstellung der Reaktionszentren der Amidsäure und Imidol-6.

Die Untersuchung der Reaktionsmischung auf die Bildung von Nebenprodukten hin erfolgte und spektroskopisch. NMR-spektroskopisch konnte die Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden. Im tiefen Feld lassen sich sowohl im olefinischen Bereich bei 6 ppm als auch im Bereich um 8 ppm, indem sich amidische Protonen finden lassen, Signale beobachten.

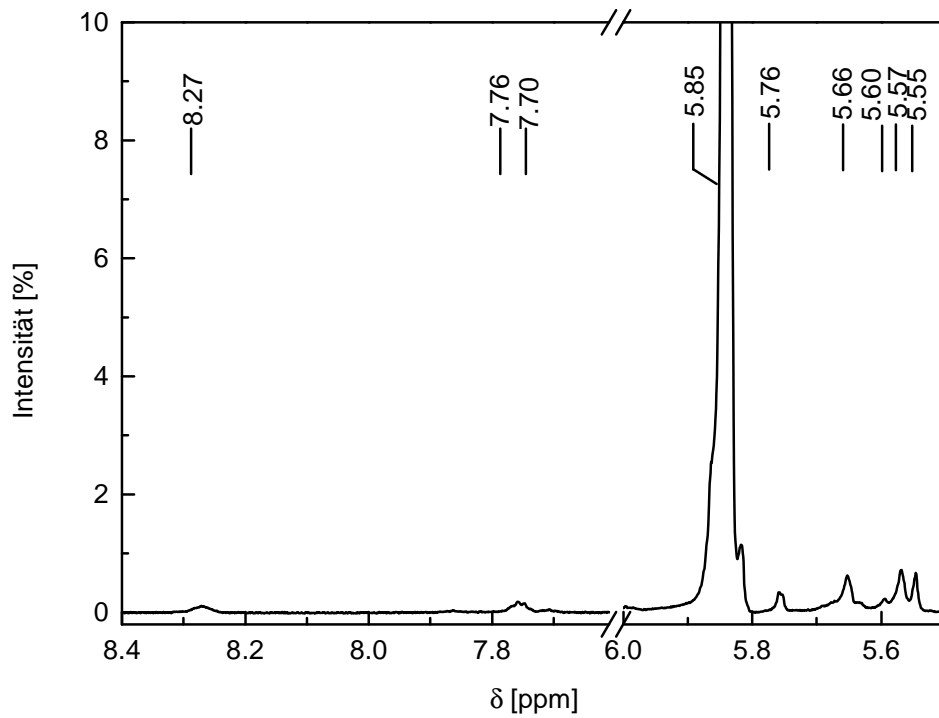


Abbildung 6-30: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Tetrahydrophthal-säureanhydrid und Monoethanolamin, 5.5 ppm – 8.4 ppm (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>).

Die Signale von amidischen Protonen lassen sich auch nach Vervollständigung der Imidisierung durch eine Vakuumdestillation finden. Das Zwischenprodukt (Amidsäure) kann bei 5.57 ppm mit einem geringen Anteil gefunden werden. Zusätzlich lassen sich zwei weitere Signale finden die aufgrund ihrer Lage amidischen Protonen weiterer Verbindungen zugeordnet werden können.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der erwarteten Nebenprodukte (Abbildung 6-31) sind olefinische Protonen bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung zu erwarten. Im olefinischen Bereich lassen sich sechs Signale finden (siehe Abbildung 6-30). Das Signal bei 5.84 ppm ist den olefinischen Protonen des Imidol-6 zuzuordnen. Bei 5.57 ppm lässt sich das Signal der olefinischen Protonen der Amidsäure finden. Signale bei 5.76 ppm, 5.66 ppm, 5.60 ppm und 5.55 ppm lassen sich auch nach einer Vakuumdestillation finden und sich damit Nebenprodukten zuzuordnen.

Die Identifizierung der Nebenprodukte wurde von der analytischen Abteilung der BYK Chemie unter der Leitung von W. Pettau[85] durchgeführt. Die dort durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten die Bildung folgender Nebenprodukte:

- Diamid
- Veresterungsprodukt aus Amidsäure und Tetrahydrophthalsäure
- Veresterungsprodukt aus Imidol-6 und Tetrahydrophthalsäure



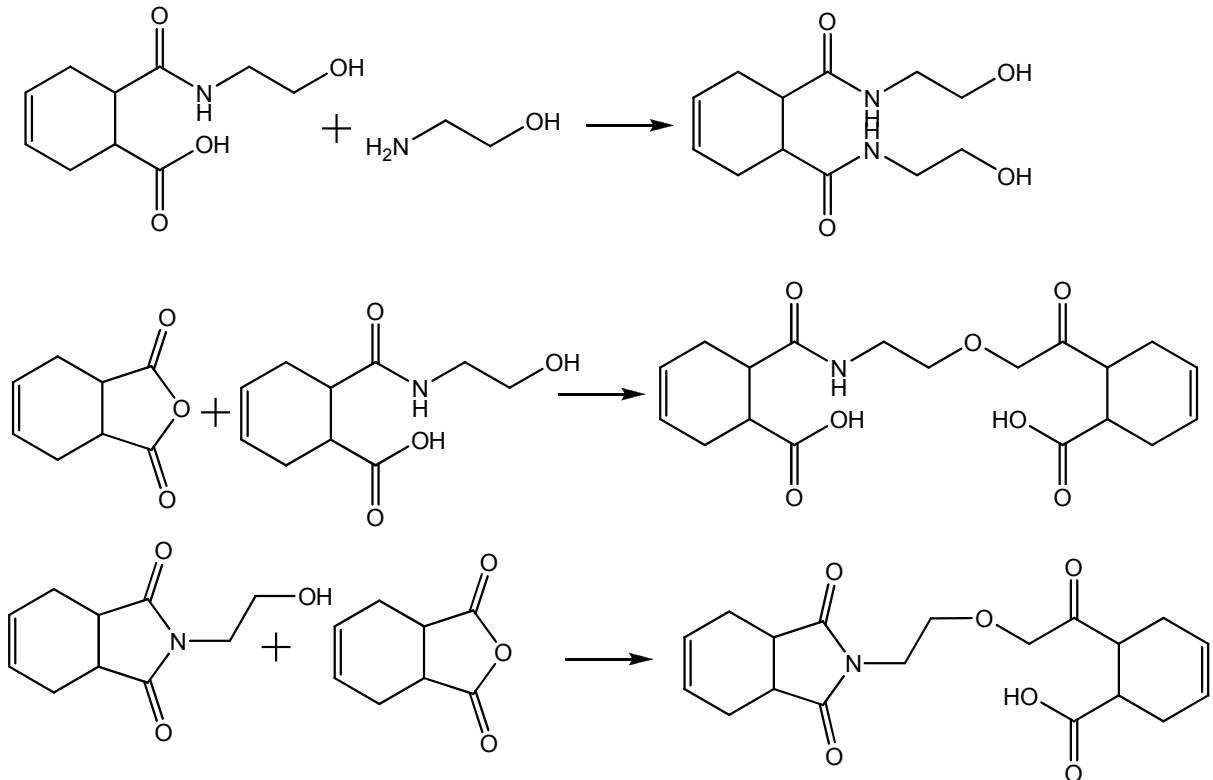


Abbildung 6-31: Schematische Darstellung der Reaktionswege zur Nebenproduktbildung bei der Imidol-6-Synthese.

#### 6.4.4 Diskussion der Umsetzung in einen kontinuierlichen Betrieb

Zur Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb eignet sich von den untersuchten Bausteinsynthesen lediglich die Imidol-6-Synthese. Die untersuchten Veresterungsreaktionen weisen im Vergleich zur Imidol-6-Synthese deutlich höhere Reaktionszeiten und eine geringere Wärmetönung auf.

Aufgrund der hohen Exothermie und niedrigen Reaktionszeiten (Vergleich Auswahlkriterien für geeignete Reaktionen in Kapitel 3.3) ist die Umsetzung der Imidol-6-Synthese im kontinuierlichen Betrieb geeignet. Im Semibatch-Betrieb ist der limitierende Faktor der Reaktionszeit die hohe Dosierzeit. Besonders im großtechnischen Verfahren verlängern Dosierstopps, zur Abführung gebildeter Reaktionswärme, die Prozesszeit signifikant. Bei der erhöhten Wärmeabfuhr im Millikanal im Vergleich zu Produktionskesseln kann die Reaktionszeit signifikant reduziert werden. Die Wärmeabfuhr als limitierender Faktor entfällt.

Kalorimetrische Untersuchungen im Semibatch-Betrieb zeigen, dass sich an eine exotherme Phase eine endotherme anschließt. Die Gesamtreaktion ist allerdings exotherm. Die Nutzung der im ersten Prozessschritt freiwerdenden Energie kann bei der Umsetzung in den kontinuierlichen Betrieb erfolgen.

Die Bildung des Reaktionswassers in dem Prozess bedingt, dass dies auch im kontinuierlichen Betrieb zur Vervollständigung der Reaktion und zur Optimierung der Produktreinheit kontinuierlich abgeführt werden muss. Hierfür kann unter Umständen ein zweiter Reaktor nötig sein der nach erfolgter exothermer Phase das Reaktionswasser kontinuierlich abführt.

# 7 Ergebnisse zur kontinuierliche Synthese von Imidol-6

## 7.1 Untersuchung der Mischgüte des Schlitzplattenmischers

### 7.1.1 Imidolsynthese im Mikromischer

Aufgrund der hohen Umsatzgeschwindigkeiten der Anhydridöffnung und der großen, freiwerdenden Wärmemenge, welche die Imidol-6-Bildung vorantreibt, ist zu erwarten, dass nach dem vor dem Reaktor geschalteten Schlitzplattenmischer eine gewisse Ausbeute an Imidol-6 zu verzeichnen ist.

Das Funktionsprinzip des Schlitzplattenmischers (8 Schlitzpaare, Schlitzweite: 50  $\mu\text{m}$ ) beruht auf einer Aufspaltung der Fluidströme in dünne Lamellen und Rekombination in abwechselnder Reihenfolge. Damit erfolgt eine Erhöhung der Austauschfläche für die Diffusion[87]. Die verringerte Diffusionsstrecke kann die Selektivität durch einen intensivierten Stofftransport entscheidend erhöhen.

Die Mischzeit des Schlitzplattenmischers lässt sich über die charakteristische Zeitskala für die Diffusion  $\tau$  berechnen[48]:

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad 7-1$$

$l$  = Diffusionsstrecke = halbe Lamellendicke

$D$  = Diffusionskonstante

Für die Diffusionskonstante von Monoethanolamin in wässriger Lösung können [86] Werte bei unterschiedlichen Temperaturen entnommen werden. Durch Extrapolation der Werte auf eine Temperatur im Mischer von etwa 160 °C ergibt sich eine Diffusionskonstante von  $4.34 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die Mischzeit ergibt sich auf Basis dieser groben Abschätzung zu 0.6 s.

Eine vollständige Vermischung auf molekularer Ebene ist dann zu erwarten, wenn die Fourier-Zahl (Verhältnis aus Verweilzeit  $\tau$  und charakteristischer Diffusionszeit  $\tau_D$ , Gleichung 7-2) größer 1 ist. Tabelle 7-1 zeigt die Fourier-Zahl für den Schlitzplattenmischer.

$$Fo = \frac{\tau}{\tau_D} \quad 7-2$$

**Tabelle 7-1: Fourier-Zahl für unterschiedliche Verweilzeiten im Schlitzplattenmischer.**

Gesamtmassenstrom [g min <sup>-1</sup> ]	Verweilzeit $\tau$ [s]	Fo [-]
1.80	2.72	4.52
3.70	1.32	2.20
7.20	0.68	1.13
10.80	0.45	0.75
14.43	0.34	0.56
18.20	0.27	0.44

Es zeigt sich, dass lediglich für Massenströme  $\leq 7.2$  g min<sup>-1</sup> eine ausreichende Verweilzeit im Mischer zur vollständigen Vermischung erreicht wird. Für den Fall, dass die Verweilzeit im Mischer geringer ist als die Mischzeit sollte eine Intensivierung der Mischung im nachgeschalteten Bauteil durch statische Mischelemente erfolgen. Anderenfalls ist mit Selektivitätsverlusten zu rechnen (Vergleich Kapitel 2.2.5).

Im nachgeschalteten Miprowa-Reaktor erfolgte der Einsatz von statischen Mischelementen. Bei Untersuchung in den Rohrreaktoren wurde der Einfluss von statischen Mischelementen im nachgeschalteten Rohr untersucht. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 7.4.2 dargestellt.

Zur Untersuchung des Umsatzes direkt nach dem Schlitzplattenmischer bezüglich einer massenstromabhängigen Mischgüte und damit verbundener Selektivität wurde die Reaktionsmischung nach dem Mischer über ein Auslassmodul aufgefangen.

Die Untersuchung der Massenstromabhängigkeit des Umsatzes zeigt, dass in einem breiten Massenstrombereich die Ausbeute an Imidol-6 nach dem Mischer nahezu unabhängig vom Massenstrom ist. Im Bereich von  $5 \text{ g min}^{-1}$  –  $37 \text{ g min}^{-1}$  liegt die Ausbeute bei  $48 \% \pm 2 \%$ . Die Mischgüte ist in diesem Massenstrombereich unabhängig von dem Massenstrom. Die Massenstromabhängigkeit des Umsatzes wird damit nur von der Mischgüte/der Verweilzeit im nachgeschalteten Miprowa-/ Rohrreaktor beeinflusst.

Der Ausbeute an Imidol-6 fällt nach dem Mischer mit  $48 \%$  relativ hoch aus. Bei einem Massenstrom von  $3.7 \text{ g min}^{-1}$  kann eine deutlich reduzierte Ausbeute an Imidol-6 von  $36 \%$  erhalten werden. Bei diesem Massenstrom scheint die Mischgüte unterhalb eines kritischen Wertes zu fallen, sodass der Stofftransport und damit der Umsatz deutlich reduziert sind.

Trotz dessen, dass die Vermischung über einen Mikromischer erfolgte kann das Auftreten von Nebenprodukten nicht unterbunden werden. Hier wird die Bildung wahrscheinlich mit dem Auftreten von Siedeverzügen durch die einsetzende Reaktionswasserbildung bei der Cyclisierung zusammenhängen die eine Inkonzanz der Strömung hervorgerufen. Zudem kann durch die einsetzende Wasserdestillation ein Teil des Monoethanolamins verdampfen, wodurch das Einsatzverhältnis der Edukte nicht-stöchiometrisch erfolgt.

Die Nebenproduktbildung zeigt eine Abhängigkeit vom Massenstrom. Wie auf Basis von Literaturdaten erwartet (Kapitel 2.2.5) nimmt die Selektivität mit steigendem Massenstrom zu. Die Bildung von Nebenprodukten zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Mischgüte. Der Anteil an gebildetem Nebenprodukt kann mit steigendem Massenstrom von  $5.0 \%$  auf  $3.5 \%$  reduziert werden. Da die Mischgüte vom Massenstrom abhängt kann es bei kleinen Massenströmen dazu kommen, dass die Mischzeit im Vergleich zu Zeitkonstante der Reaktion nicht ausreichend gering ist (Vergleich Kapitel 2.2.5). Damit verbunden kann die Selektivität abnimmt.

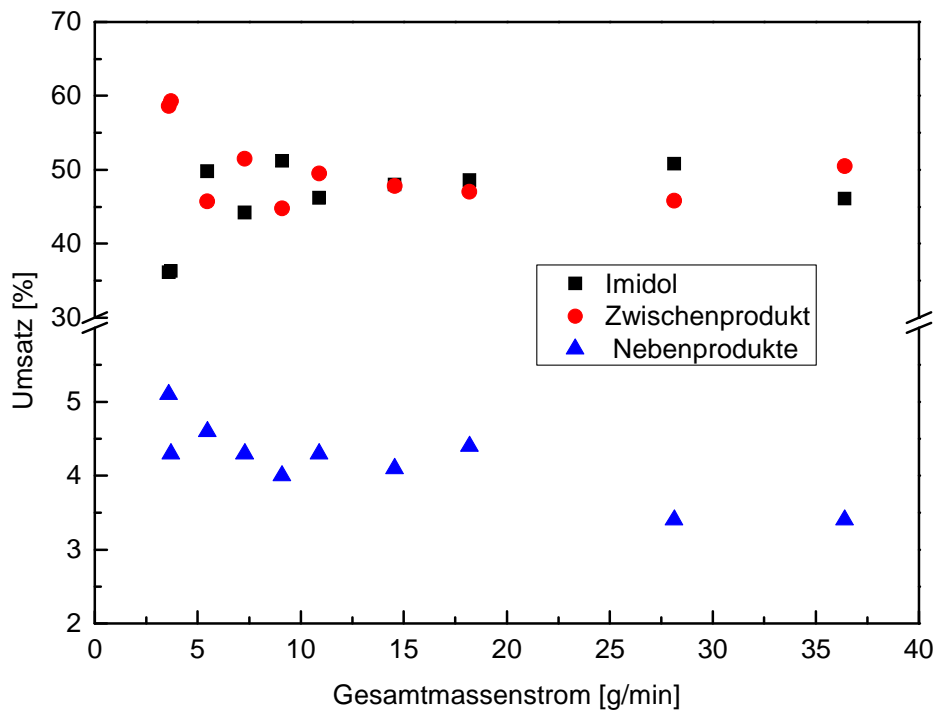


Abbildung 7-1: NMR-spektroskopisch bestimmter Anteil an Imidol-6, Zwischenprodukt und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im Mischer.

### 7.1.2 Imidolsynthese im Mikromischer mit nachgeschaltetem Wärmetauscher

Kurz nach der Vermischung der Eduktströme bei der Imidol-6-Synthese findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Diese kann die Bildung von Nebenprodukten begünstigen. Bei der Imidolsynthese im Mikromischer wird ein Nebenproduktgehalt von 3,5 % - 5 % erhalten. Um einen Teil der entstehenden Reaktionswärme abzuführen wurde im Hinblick auf eine Reduzierung des Gehaltes an Nebenprodukten der in Abschnitt 7.2.4 eingesetzte Wärmetauscher hinter den Mikromischer geschaltet.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigt, dass durch Einsatz des Wärmetauschers im unteren untersuchten Massenstrombereich eine Halbierung des Gehaltes an Nebenprodukten stattfindet. Hier können 2,5 % an Nebenprodukten anstatt 4,5 % gefunden werden. Im oberen Massenstrombereich findet keine Reduzierung des Gehaltes an Nebenprodukten statt.

Der Einsatz eines nach dem Mischer geschalteten Wärmetauschers wirkt sich positiv auf die Selektivität aus.

Bei der Verwendung des Wärmetauschers findet eine deutliche Reduzierung der Ausbeute an Imidol-6 statt. Während ohne Einsatz des Wärmetauschers die Ausbeute an Imidol-6 im Bereich von 50 % liegt, reduziert sich diese durch den Einsatz des Wärmetauschers auf ca. 30 %. Wie auch schon ohne Verwendung des Wärmetauschers beobachtet kann auch unter Verwendung des Wärmetauschers bei einem Massenstrom von  $3.7 \text{ g min}^{-1}$  eine deutliche Reduzierung der Ausbeute Imidol-6 festgestellt werden. Ohne Verwendung des Wärmetauschers liegt die Ausbeute bei  $\dot{m}_{\text{ges}} = 3.7 \text{ g min}^{-1}$  bei 36 %. Unter Verwendung des Wärmetauschers reduziert sich die Ausbeute auf 6 %. Die Imidisierung wird durch die Reaktionswärme die bei der Anhydridöffnung entsteht vorangetrieben. Eine Abfuhr dieser Reaktionswärme reduziert demnach die Ausbeute an Imidol-6.

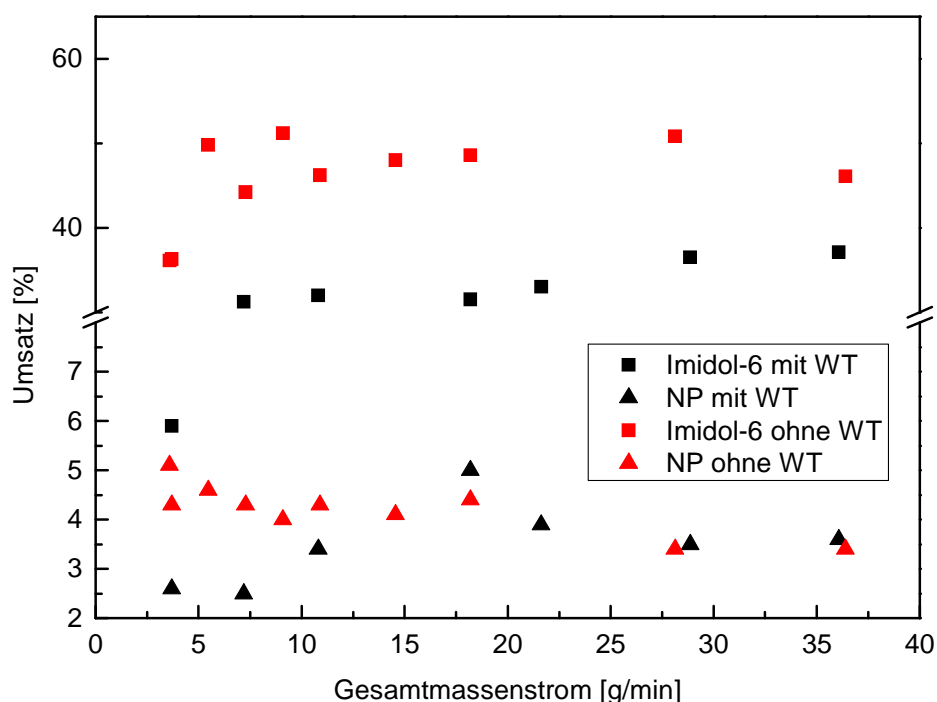


Abbildung 7-2: Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im Mischer und im Mischer mit nachgeschalteten Wärmetauscher.

Fazit: Die Bildung von Nebenprodukten kann durch den Einsatz eines Wärmetauschers reduziert werden. Im unteren Massenstrombereich von  $3.7 \text{ g min}^{-1}$  –  $7.2 \text{ g min}^{-1}$  kann der Anteil an

Nebenprodukten halbiert werden. Der Einsatz eines Wärmetauschers kann die Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor bezüglich der Selektivität optimieren.

Bei der Imidol-6-synthese im Miprowa-Reaktor mit Einsatz des Wärmetauschers (siehe Kapitel 7.2.4) wurde festgestellt, dass der Einsatz des Wärmetauschers zu einer Reduzierung der Ausbeute bei gleichen Verweilzeiten von bis zu 13 % führt. Um eine vergleichbare Umsetzung des Zwischenproduktes wie bei Untersuchungen ohne Wärmetauscher zu erzielen, müssten höhere Verweilzeiten oder höhere Temperaturen im nachgeschalteten Reaktor realisiert werden.

## 7.2 Kontinuierliche Synthese im Miprowa-Reaktor

Die kontinuierliche Synthese von Imidol-6 ohne Lösungsmittel wurde bei Reaktortemperaturen zwischen 130 °C und 200 °C durchgeführt. Die Limitierung des Temperaturbereichs ergibt sich zum einen aus den Untersuchungen von B. Woldt[84] nach denen bei Temperaturen unter 130 °C ein hoher Viskositätsanstieg der Reaktionsmischung erfolgt. Dies kann in den Mikro- und Millistrukturen der Reaktoren zu Verstopfungen führen. Die Obergrenze des untersuchten Temperaturbereiches wird durch die maximalen Betriebsparameter der verwendeten Geräte auf 200 °C limitiert.

Die Limitierung des Massenstrombereichs ergibt sich zum einen aus dem minimalen Volumenstrom von 1.7 mL min<sup>-1</sup> mit dem der verwendete Schlitzplattenmischer betrieben werden kann. Zum anderen wird bei hohen Massenströmen ein hoher Druck vor den Mikro- und Millistrukturen des Mixers und Reaktors erreicht. Dies bedingt, dass eine verringerte Pumpenleistung des Istmassenstrom reduziert. Eine Einhaltung des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses der Edukte kann dadurch nicht gewährleistet werden. Der untersuchte Massenstrombereich limitiert sich daher auf 1.8 g min<sup>-1</sup> – 36.4 g min<sup>-1</sup>.

Die Edukte wurden über Mikrozahnringpumpen in die Reaktoranlage dosiert. Zur Dosierung der THPSA-Schmelze wurde die Dosierstrecke auf 130 °C geheizt. Monoethanolamin wurde in der Dosierstrecke vorgeheizt um die Prozesstemperatur im Mischer zu halten. Die Reaktionsmischung wurde am Auslass der Reaktoranlage aufgefangen.



### 7.2.1 Temperaturverlauf im Reaktor

Um den Reaktormantel auf die vorgesehene Prozesstemperatur zu beheizen wurde an Thermostaten eine um ca. 10 °C höhere Temperatur eingestellt (Temperatur des Thermostatbad =  $T_{Th}$ ). Vorliegende Temperaturen in den Reaktionskanälen konnten an fünf Messstellen verfolgt werden. Zur Temperaturverfolgung dienten in die Kanäle eingelassene Pt100. Die Positionierung der Temperatursensoren kann Tabelle 5-3 entnommen werden. Die Temperaturführung im Reaktor erfolgte polytrop. Zwar erfolgte auch bei hohen Massenströmen eine gute Abfuhr der produzierten Wärme, die Wärmeabfuhrleistung des Reaktors reichte allerdings nicht aus um diesen isotherm zu betreiben. Hierdurch kann die Bildung von Nebenprodukten begünstigt werden. Aufgrund einer fehlenden Isolierung des Reaktormantels erfolgte eine Wärmeabfuhr über den äußeren Reaktormantel. Die höchsten Temperaturen liegen dadurch in der Nähe des Einlasses des Temperiermediums bei T5 vor. Der Temperaturgradient erstreckte sich über die Reaktorlänge, sodass am Messpunkt T2 im durchströmten Reaktor die niedrigsten Temperaturen erreicht wurden.

Ohne ablaufende Reaktion liegen im durchströmten Reaktor bei  $T_{Th} = 140$  °C Temperaturen zwischen 122 °C und 133 °C vor. Mit ablaufender Reaktion liegen die Temperaturen an T2 bis T5 bei einem Massenstrom von  $7.2 \text{ g min}^{-1}$  zwischen 127 °C und 134 °C (Abbildung 7-3). Durch die hohe Exothermie der Anhydridöffnung liegen am Reaktoreingang bei einem Gesamtmassenstrom von  $7.2 \text{ g min}^{-1}$  Temperaturen von  $161 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ . Die gesamte, bei der Anhydridöffnung frei werdende Energie kann über den ersten durchströmten Kanal abgeführt werden. Am Messpunkt T2 (Ende des 1. Kanals) kann keine Exothermie beobachtet werden. Die Temperatur an diesem Messpunkt liegt im selben Bereich wie ohne ablaufende Reaktion. Die bei der Anhydridöffnung freiwerdende Wärme kann über den Reaktormantel im ersten Kanal vollständig abgeführt werden. Die Temperatur des Wärmeträgeröls erwärmt sich dabei, sodass sich die Temperatur in den Kanälen über die Reaktorlänge erhöht (T3 – T5).

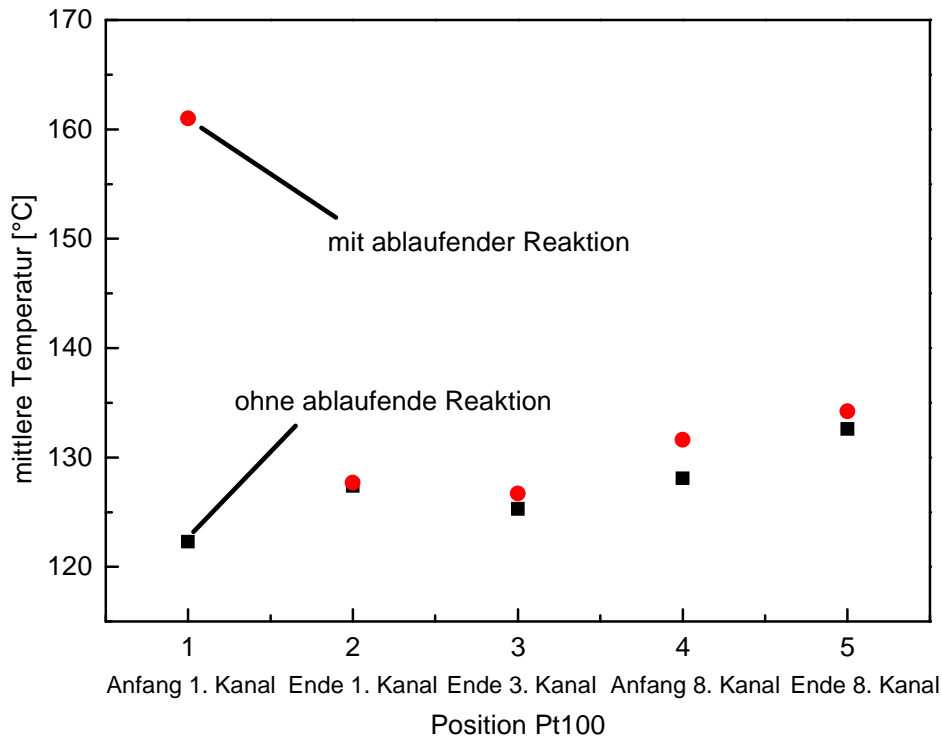


Abbildung 7-3: Mittlere Temperatur an den Messpunkten T1 bis T5 im durchströmten Miprowa-Reaktor mit und ohne anlaufende Imidol-6-Synthese.

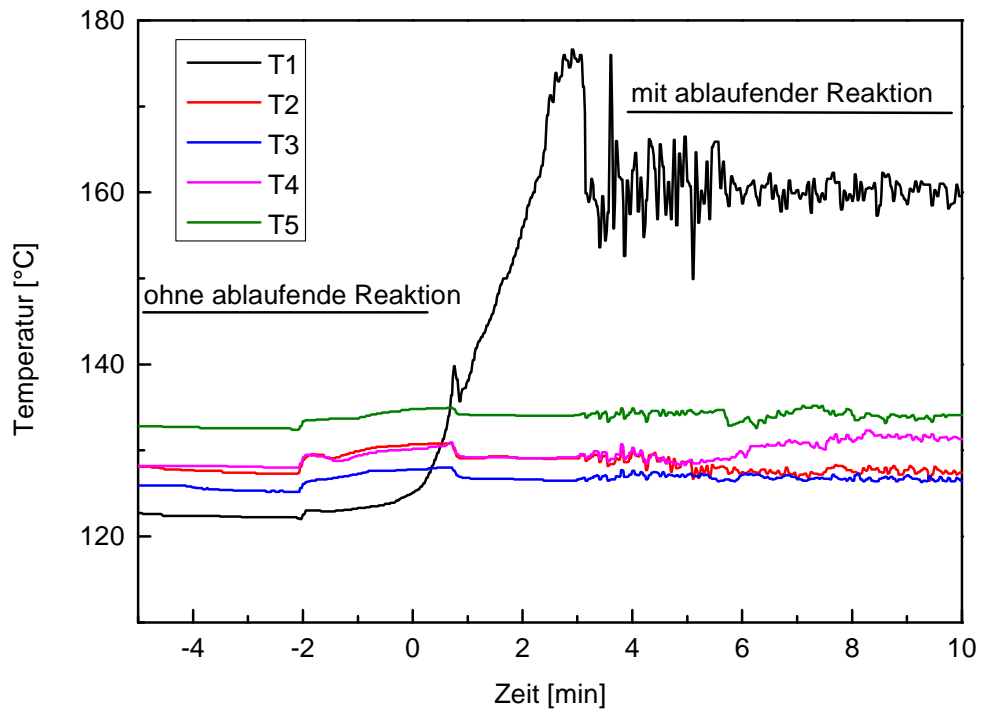
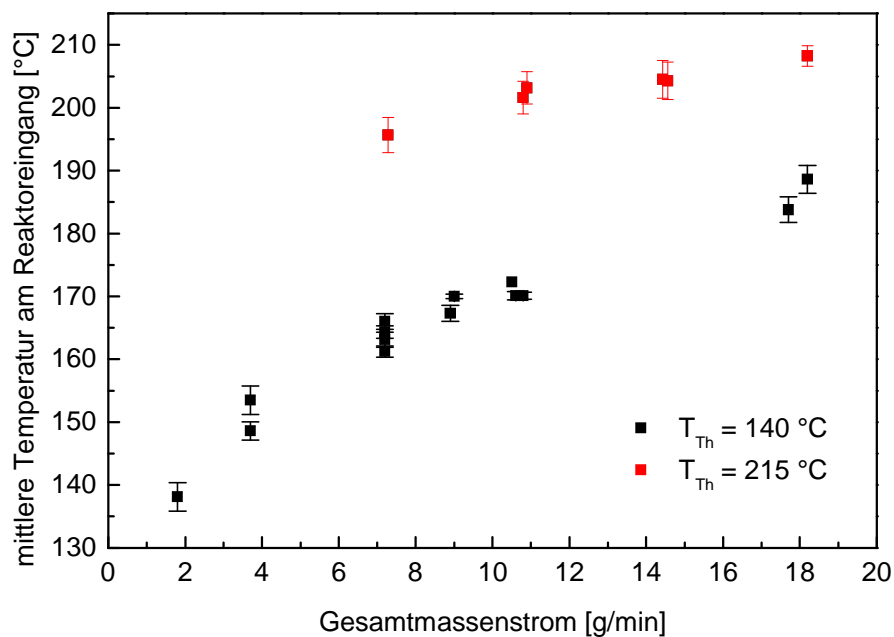


Abbildung 7-4: Temperaturverlauf an den Messpunkten T1 bis T5 im Miprowa-Reaktor bei einsetzender Imidol-6-Synthese.

Im durchströmten Reaktor, ohne ablaufende Reaktion kann die Temperatur auf 0.1 °C genau gehalten werden. Durch die hohe Exothermie der Anhydridöffnung liegen im untersuchten Massenstrombereich am Reaktoreingang Temperaturen von mindestens 138 °C vor. Die hohe Exothermie der Anhydridöffnung und Prozesstemperaturen von über 100 °C bedingen, dass schon nach kurzer Reaktionszeit der Ringschluss zum Imidol mit Wasserabtrennung einsetzt. Der Austritt von Wasserdampf kann am Auslass optisch beobachtet werden. Auftretende Siedeverzüge des Reaktionswassers führen zu Druck und Temperaturschwankungen. Je nach eingestelltem Massenstrom schwankt die Temperatur an T1 um bis zu  $\pm 3$  °C.

Sowohl bei  $T_{Th} = 140$  °C als auch bei  $T_{Th} = 215$  °C kann eine Erhöhung der Temperatur an T1 mit steigendem Massenstrom beobachtet werden (Abbildung 7-5). Eine gesteigerte Wärmeproduktion mit steigender Umsatzgeschwindigkeit führt zu einer Aufheizung der Reaktionsmasse.



**Abbildung 7-5: Mittlere Temperatur am Reaktoreingang (Messpunkt T1) in Abhängigkeit vom Massenstrom bei  $T_{Th} = 140$  °C und  $T_{Th} = 180$  °C.**

Die Variation des Gesamtmassenstroms beeinflusst die Temperatur an den Messpunkten T2 bis T5 deutlich weniger als am Messpunkt T1. In Abhängigkeit von Gesamtmassenstrom variiert die Temperatur an den Messpunkten T2 bis T5 um bis zu 3 °C.

Die Erhöhung der Thermostattemperatur  $T_{Th}$  bewirkt einen Anstieg der Temperatur in den Kanälen. Hierbei beeinflusst  $T_{Th}$  die Temperaturen an T2 bis T5 bei laufender Reaktion deutlich stärker als an T1. Die Temperaturen an T2 bis T5 nähern sich mit steigendem  $T_{Th}$  der Temperatur an T1 an, sodass sich das Temperaturgefälle über die Kanallänge deutlich verringert.

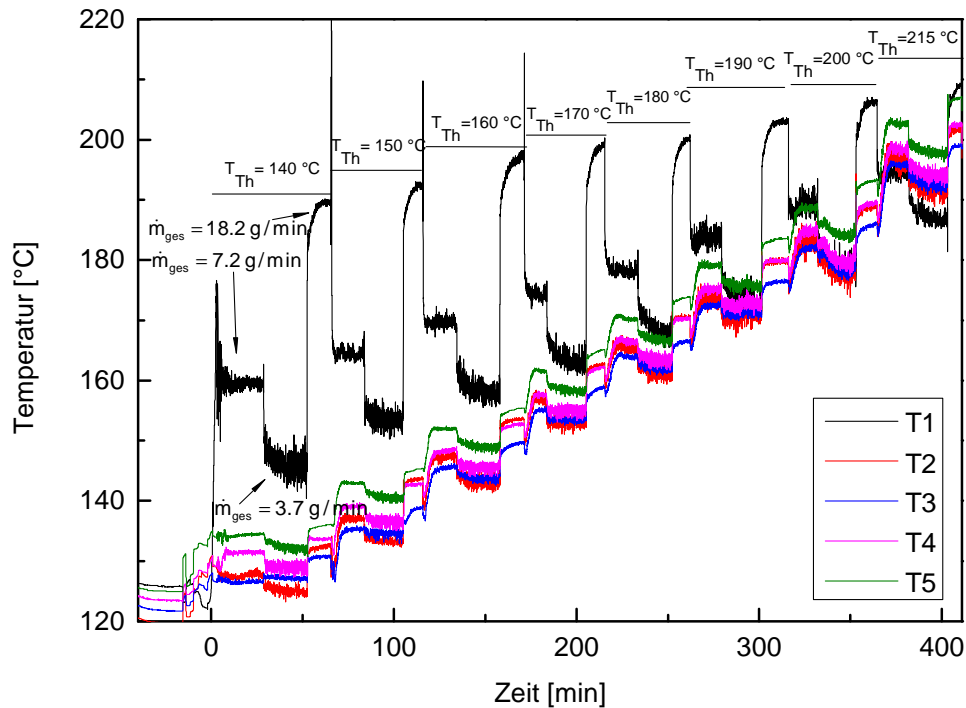


Abbildung 7-6: Temperaturverlauf an den Messpunkten T1 bis T5 bei der Imidol-6-Synthese im Mipro-wa-Reaktor in Abhängigkeit vom Massenstrom und  $T_{Th}$ .

### 7.2.2 Reproduzierbarkeit

Die Bestimmung des analytischen Umsatzes erfolgte NMR-spektroskopisch. Dazu wurden die Integrale der Signale im olefinischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ins Verhältnis gesetzt. In diesem Bereich lassen sich die Signale der olefinischen Protonen des Imidol-6, des Zwischenproduktes und der Nebenprodukte finden. Die Zuordnung der Signale kann Abschnitt 6.4.3 entnommen werden.

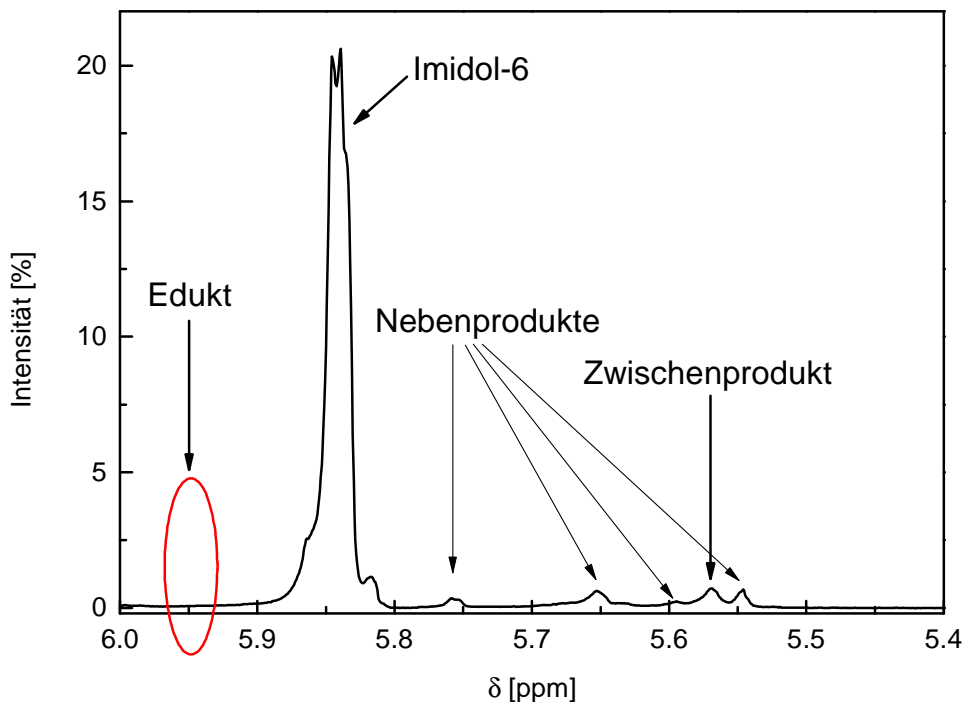


Abbildung 7-7: NMR-Spektrum der Reaktionsmischung im olefinischen Bereich (5.4 ppm – 6.0 ppm) bei der Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor bei einem Massenstrom von 8.1 g/min und  $T_{Th} = 140\text{ °C}$ .

Hohe Temperaturen am Reaktoreingang lassen erwarten, dass die Imidol-6-Bildung schon nach kurzen Verweilzeiten einsetzt. Hohe Temperaturen am Reaktoreingang treiben dabei die Imidisierung und die Wasserabtrennung voran. Dem entsprechend kann auch nach kurzen Verweilzeiten von 1 min und bei relativ niedrigen Reaktortemperaturen um  $130\text{ °C}$  eine unerwartet hohe Ausbeute an Imidol von mindestens 67 % erzielt werden.

Allgemein lässt sich die Verweilzeit im Reaktor aus dem Verhältnis von Reaktorvolumen zum Volumenstrom berechnen (Gleichung 7-3).

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad 7-3$$

Die daraus resultierende Verweilzeit gibt die mittlere Verweilzeit an. Die Verweilzeitverteilung ist dabei abhängig vom Strömungsprofil enger oder breiter verteilt. Die in dieser Arbeit angegebenen Verweilzeiten stellen die aus dem Reaktorvolumen und dem Massenstrom be-

rechneten Verweilzeiten dar. Auftretende Siedeverzüge im Reaktor führen zu einem inkonsistenten Fluss im Reaktor und bedingen, dass die Verweilzeitverteilung stark verbreitert wird.

Die angegebenen Verweilzeiten müssen daher nicht mit den tatsächlich vorliegenden Verweilzeiten übereinstimmen.

Aus dem Reaktorvolumen des Miprowa-Reaktors und den eingestellten Massenströmen zwischen  $1.8 \text{ g min}^{-1}$  und  $36.4 \text{ g min}^{-1}$  berechnet sich ein Verweilzeitbereich von  $0.69 \text{ min} - 13.9 \text{ min}$ .

Die Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor wurde auf ihre Reproduzierbarkeit bezüglich der Ausbeute an Imidol und der Selektivität untersucht.

Zur Überprüfung der Stationarität innerhalb einer Messreihe wurden über einen Zeitraum von 1 Stunde bei  $T_{\text{Th}} = 140 \text{ °C}$ ,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 4.5 \text{ mL min}^{-1}$  im Abstand von mehreren Verweilzeiten Proben genommen. Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigte, dass die Ausbeute über die Laufzeit in einem Bereich von 2 % ausreichend reproduzierbar ist (Tabelle 7-2).

**Tabelle 7-2: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ausbeute an Imidol-6 innerhalb einer Messreihe.**

Uhrzeit Probennahme	verstrichene berechnete Verweilzeiten [Stk.]	$X_{\text{Imidol}}$ [%]
16:59	0	50
17:17	8	52
17:51	14	50

Zwischen unterschiedlichen Messreihen konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse festgestellt werden. Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigte, dass die Ausbeute an Imidol-6 bei  $T_{\text{Th}} = 140 \text{ °C}$  und  $\dot{m}_{\text{ges}} = 7.2 \text{ g min}^{-1}$  auf  $\pm 1.5 \text{ %}$  genau reproduziert werden kann (Tabelle 7-3). Der Anteil an Nebenprodukt kann auf  $\pm 0.6 \text{ %}$  genau reproduziert werden. Bei  $T_{\text{Th}} = 215 \text{ °C}$  und  $\dot{m}_{\text{ges}} = 18.2 \text{ g min}^{-1}$  liegt die Reproduzierbarkeit der Ausbeute an Imidol-6 bei  $\pm 0.7 \text{ %}$  und bei dem Anteil an Nebenprodukten bei  $\pm 0.7 \text{ %}$ . Der Anteil hängt entscheidend von der Sauberkeit des Mischers ab. Es konnte festgestellt werden, dass Verunreinigungen im Mischer zu einer Verringerung der Ausbeute an Imidol-6 und der Selektivität führen. Mikrostrukturen sind anfällig für Verstopfungen (siehe Kapitel 2.2.4). Kleine Partikel

können sich in den Strukturen festsetzen. Eine Partikelfreiheit muss daher bei dem Einsatz von Mikrostrukturen gewährleistet sein.

**Tabelle 7-3: Ausbeute Amidsäure, Imidol-6 und Nebenprodukte bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit bei Massenströmen von  $7.2 \text{ g min}^{-1}$  und  $18.2 \text{ g min}^{-1}$ .**

$\dot{m}_{\text{ges}}$ [ $\text{g min}^{-1}$ ]	$X_{\text{Imidol-6}}$ [%]	$X_{\text{Amidsäure}}$ [%]	$X_{\text{Nebenprodukte.Gesamt}}$ [%]
7.2	<b>80.10</b>	16.00	3.90
7.2	<b>79.70</b>	15.70	4.60
7.2	<b>77.30</b>	17.60	5.10
18.2	<b>95.4</b>	0.0	4.6
18.2	<b>96.3</b>	0.8	2.9
18.2	<b>95.5</b>	1.2	3.3
18.2	<b>97.0</b>	0.5	2.5
18.2	<b>96.9</b>	0.0	3.1
18.2	<b>97.0</b>	0.0	3.0

### 7.2.3 Einfluss des Massenstroms auf den Umsatz bei $T_{\text{Th}} = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Zur Untersuchung des Einflusses des Massenstroms auf den Umsatz bei  $T_{\text{Th}} = 140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde an den Dosierpumpen bei konstantem Massenstromverhältnis der Gesamtmassestrom variiert.

Es kann eine Abhängigkeit des Umsatzes vom Gesamtmassestrom gefunden werden. Mit steigendem Massenstrom und damit verringerter Verweilzeit nimmt die Ausbeute an Imidol-6 erwartungsgemäß ab. Im untersuchten Massenstrombereich von  $1.8 \text{ g min}^{-1}$  bis  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  liegt die Ausbeute zwischen 67 % und 92 %. Die Ausbeute liegen bei der relativ niedrigen Reaktortemperatur von ca.  $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$  auch bei einem hohen Massenstrom von  $\dot{m}_{\text{ges}} = 18.2 \text{ g min}^{-1}$  (berechnete Verweilzeit: 1.4 min) mit 67 % unerwartet hoch. Mit einer Reduzierung des Massenstroms kann diese auf bis zu 92 % erhöht werden.

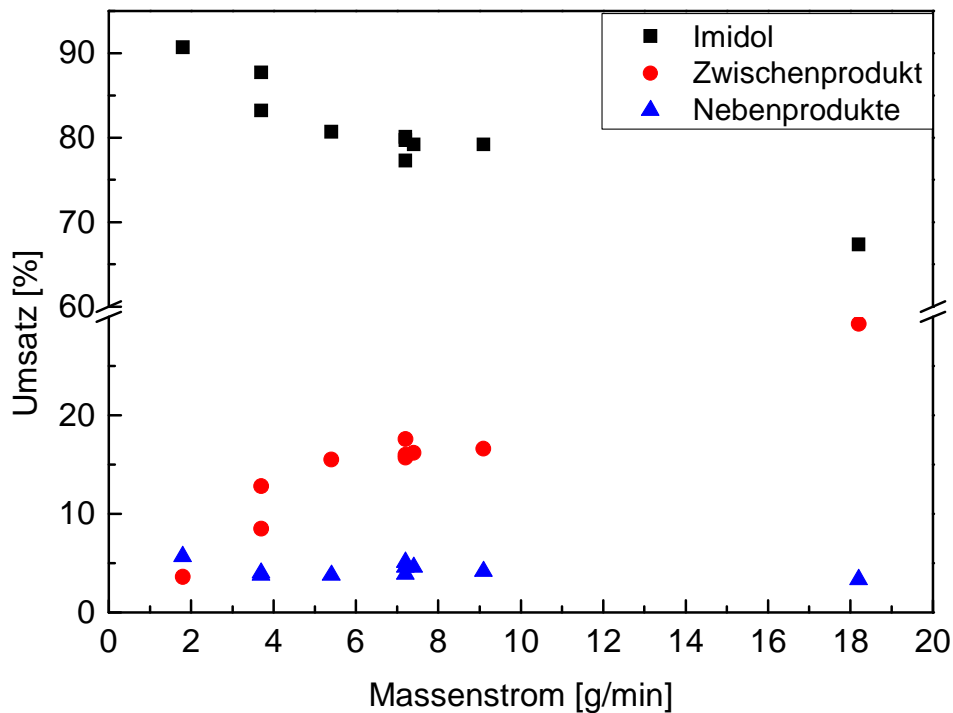


Abbildung 7-8: NMR-spektroskopisch bestimmter Anteil an Imidol-6, Zwischenprodukt und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im Miprowa-Reaktor bei  $T_{Th} = 140$  °C.

Der Gesamtanteil an Nebenprodukten sinkt tendenziell mit steigendem Massenstrom. Während bei kleinen Massenströmen von  $1.8 \text{ g min}^{-1}$  6 % Nebenprodukte erhalten werden liegt der Anteil bei  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  bei 3.5 %. Die Mischgüte in Mischstrukturen und damit die Selektivität bei parallel ablaufenden Konkurrenzreaktionen sollte erwartungsgemäß wie in der Literatur (Abschnitt 2.2.5) beschrieben mit steigendem Massenstrom zunehmen. Dieser Trend wird hier beobachtet. Diese Beschreibung aus der Literatur deckt sich mit den getroffenen Beobachtungen zur Untersuchung des Einflusses des Massenstroms. Abweichungen davon können durch Verunreinigungen hervorgerufen werden. Eine Verstopfung der Mikrostrukturen führt zu einer Reduzierung der Mischgüte und damit der Selektivität.

Hohe Temperaturen können die Bildung von Nebenprodukten im allgemein begünstigen (Abschnitt 2.2.4). Daher können die bei hohen Massenströmen erzielten hohen Temperaturen an Reaktoreingang (Abbildung 7-33) die Bildung von Nebenprodukten erhöhen. Dies wurde allerdings nicht beobachtet. Eine mit steigendem Massenstrom verbesserte Mischgüte und damit verbundene Erhöhung der Selektivität (Vergleich Abschnitt 2.2.5) kann dem entgegenwirken.



### 7.2.4 Einfluss des Wärmetauschers

Bei der kontinuierlichen Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor treten direkt nach der Mischung der Eduktströme durch Einsetzen der Anhydridöffnung massenstromabhängig am Reaktoreingang hohe Temperaturen von bis zu 190 °C auf. Zu erwarten ist, dass hohe Temperaturen die Bildung von Nebenprodukten begünstigen (Vergleich Abschnitt 2.2.4). Zur Untersuchung des Einflusses hoher Temperaturen nach Vermischung der Eduktströme auf die Selektivität wurde ein Teil der Reaktionswärme über einen hinter den Mischer geschalteten Wärmetauscher abgeführt. Dazu wurde ein mit Wasser betriebener Wärmetauscher (coaxial) hinter dem Mischer installiert.

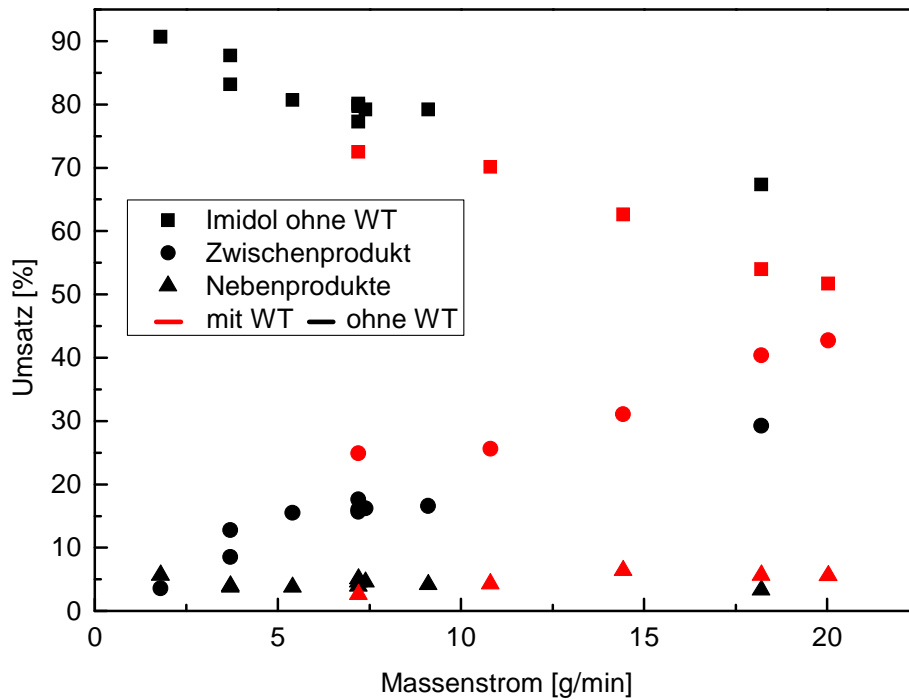
Die Untersuchungen zeigen, dass die Temperatur der Reaktionsmischung bei Eintritt in dem Miprowa-Reaktor durch den Einsatz des Wärmetauschers deutlich reduziert wird. Im Schnitt findet eine Reduktion der Temperatur am Messpunkt T1 von 30 °C - 40 °C statt.

**Tabelle 7-4: Mittlere Temperaturen am Messpunkt T1 in Abhängigkeit vom Massenstrom.**

$\dot{m}_{\text{ges}}$ [g min <sup>-1</sup> ]	$\bar{T}_1$ ohne Wärmetauscher [°C]	$\bar{T}_1$ mit Wärmetauscher [°C]
3.7	153	124
7.2	164	134
10.8	170	134
18.2	189	149

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigt eine Abhängigkeit des Umsatzes von der Temperatur der Reaktionsmischung nach der Vermischung. Es kann wie bereits beobachtet eine Umsatzsteigerung mit Verringerung des Massenstroms beobachtet werden. Allerdings fällt die Ausbeute an Imidol-6 mit zwischengeschaltetem Wärmetauscher insgesamt um bis zu 13 % geringer aus. Dies bestätigt die Annahme, dass die bei der Anhydridöffnung freigesetzte Wärme direkt dazu umgesetzt wird die Imidisierung voranzutreiben. Eine Abfuhr der Reaktionswärme bedingt eine Verringerung der Ausbeute an Imidol-6.

Hohe Reaktortemperaturen können damit genutzt werden die Imidisierung auch bei kurzen Verweilzeiten zu vervollständigen. Untersuchungen hierzu sind in Abschnitt 7.2.5 beschrieben.



**Abbildung 7-9:** Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6, Zwischenprodukt und Nebenprodukte bei der massenstromabhängigen Untersuchung im Miprowa-Reaktor mit und ohne vorgeschaltetem Wärmetauscher.

Ziel Einsatzes des Wärmetauschers war es die Temperatur der Reaktionsmischung nach der Vermischung zu reduzieren um dadurch den Anteil an gebildeten Nebenprodukten zu verringern. Entgegen der auf Basis von Literaturdaten (Abschnitt 2.2.4) getroffener Erwartung, dass mit steigender Temperatur der Anteil an Nebenprodukten steigt, kann mit einem nachgeschalteten Wärmetauscher und damit Reduzierung der Temperatur am Messpunkt T1 tendenziell lediglich bei niedrigeren Massenströmen eine Reduzierung des Gehaltes an Nebenprodukten festgestellt werden. Die Reduzierung erfolgt bei Massenströmen von  $7.2 \text{ g min}^{-1}$  von 4.0 % auf 2.5 % (Abbildung 7-9). Im oberen Massenstrombereich findet keine Reduzierung des Gehaltes an Nebenprodukten statt. Die Mischgüte scheint oberhalb eines kritischen Wertes maximal zu sein.

Feststellen lässt sich, dass mit einem eingebauten Wärmetauscher nicht nur eine geringere Ausbeute an Imidol erhalten wird, zusätzlich findet entgegen der Erwartung keine deutliche Reduzierung des Gehaltes an Nebenprodukten statt.

### 7.2.5 Einfluss der Reaktortemperatur auf den Umsatz

Bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen um 130 °C konnten massenstromabhängig bereits hohe Ausbeuten an Imidol-6 von bis zu 92 % erzielt werden. Bei der Erhöhung der Manteltemperatur des Miprowa-Reaktors ist zu erwarten, dass der Umsatz gesteigert werden kann. Um die Ausbeute an Imidol-6 im Miprowa-Reaktor insbesondere auch bei hohen Massenströmen zu erhöhen soll der Einfluss der Reaktortemperatur im Temperaturbereich von  $T_{Th} = 140\text{ °C} - 215\text{ °C}$  untersucht werden. Die Variation der Manteltemperatur erfolgte über die Regelung der Temperatur am Thermostaten ( $T_{Th}$ ). Zur Untersuchung des Einflusses der Reaktortemperatur auf den Umsatz wurde ein Massenstrom von  $18.2\text{ g min}^{-1}$  gewählt, da massenstromabhängige Untersuchungen zeigten, dass bei  $\dot{m}_{ges} = 18.2\text{ g min}^{-1}$  der geringste Anteil an Nebenprodukten erzielt wird.

B. Woldt[84] konnte in seinen Arbeiten zeigen, dass die Produktqualität mit steigender Prozesstemperatur bei der Semibatch-Synthese abnimmt. Mit steigender Reaktionstemperatur treten im Semibatch-Verfahren eine erhöhte Aminzahl auf. Zum Einsatz des Imidol-6 in der Harzsynthese muss eine niedrige Aminzahl gewährleistet sein.

Eine erhöhte Reaktortemperatur im Miprowa-Reaktor kann nicht nur zu einer Erhöhung der Ausbeute an Imidol führen sondern auch die unerwünschte Bildung von Nebenprodukten begünstigen.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigt einen deutlichen Anstieg der Ausbeute an Imidol-6 mit steigender Manteltemperatur (Abbildung 7-10). Im untersuchten Temperaturbereich von  $T_{Th} = 140\text{ °C} - 215\text{ °C}$  kann der Umsatz bis zu einer vollständigen Umsetzung des Zwischenproduktes gesteigert werden. Die Steigerung fällt innerhalb der einzelnen Temperaturstufen im unteren Temperaturbereich bis 170 °C am größten aus. Hier kann die Ausbeute an Imidol-6 bei jeder Temperaturstufe um ca. 10 % gesteigert werden. Ab  $T_{Th} = 170\text{ °C}$  läuft die Ausbeute an Imidol-6 einem Maximum von  $> 95\%$  bzw. einer vollständigen Umsetzung des Zwischenproduktes entgegen. Eine Reaktortemperatur um 200 °C ( $T_{Th} = 215\text{ °C}$ ) ist hierbei notwendig um eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes zu erzielen. Tem-

peraturen unter 200 °C führen zu einem Restgehalt an Zwischenprodukt von 1 % - 2 %. Die Säurezahl des zum Einsatz in der Harzsynthese geeigneten Imidols ist auf einen Wert von 0.5 mg KOH g<sup>-1</sup> bis 5 mg KOH g<sup>-1</sup> spezifiziert. Ein Restgehalt an Zwischenprodukt kann die Säurezahl aufgrund der enthaltenen Säurefunktion im Molekül über die Spezifikation erhöhen. Daher ist eine vollständige Umsetzung notwendig.

Entgegen der Vermutung, dass nicht abgeführtes Reaktionswasser eine vollständige Umsetzung hemmen kann, erfolgte auch ohne Abführung des Reaktionswassers eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes.

Der temperaturabhängige Umsatzverlauf lässt sich mit einer guten Reproduzierbarkeit wiedergeben. Die Ausbeuten können in unterschiedlichen Messreihen mit einer Differenz kleiner 2 % reproduziert werden. Lediglich bei  $T_{Th} = 140$  °C liegt eine größere Abweichung der Ausbeute von 6 % vor. Da es sich dabei jeweils um den 1. Messpunkt einer Messreihe handelt kann die Abweichung durch eine nicht-Stationarität der Prozesses hervorgerufen worden sein. In der Regel wurde eine Anlaufzeit der Anlage von 30 min gewählt. Höhere Anlaufzeiten könnten sich daher positiv auf die thermische Stationarität der Anlage und damit der Reproduzierbarkeit auswirken.

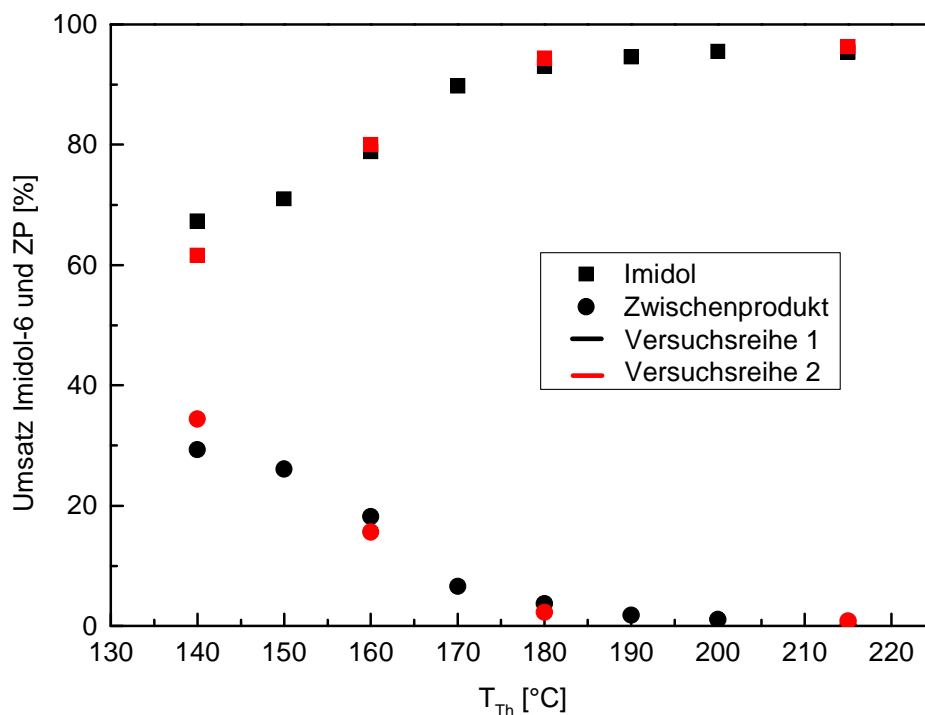


Abbildung 7-10: NMR-spektroskopisch bestimmter Anteil an Imidol-6 und Zwischenprodukt im Mipro-wa-Reaktor in Abhängigkeit von  $T_{Th}$ .

Neben der temperaturabhängigen Umsetzung zum Imidol-6 kann auch eine Temperaturabhängigkeit der Nebenproduktbildung beobachtet werden. Mit steigender Reaktortemperatur findet eine Reduzierung des Anteils an Nebenprodukten statt. Während der Anteil an Nebenprodukten bei  $T_{Th} = 140 \text{ °C}$  bei 4.0 % liegt kann dieser bei  $T_{Th} = 215 \text{ °C}$  auf 2.9 % reduziert werden.

Entgegen der Erwartung tritt bei höheren Reaktortemperaturen ein geringerer Anteil an Nebenprodukten auf. Ein Erklärungsansatz auf Basis der Thermodynamik ist, dass es sich bei den zur Imidisierung in Konkurrenzstehenden Reaktionen der Diamid- und Amidesterbildung um Gleichgewichtsreaktionen handelt und das Gleichgewicht der Reaktionen mit steigender Temperatur auf die Seite der Amidsäure liegt. Ein Beleg hierzu kann allerdings nicht gegeben werden. Ein weiterer, verfahrenstechnischer Ansatz der Erklärung ist, dass die Mischgüte und damit die Selektivität durch temperaturabhängige Turbulenzen (Kapitel 2.2.3) steigen.

#### 7.2.6 Einfluss des Massenstroms auf den Umsatz bei $T_{Th} = 215 \text{ °C}$

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zeigte bei Reaktortemperaturen um  $200 \text{ °C}$  ( $T_{Th} = 215 \text{ °C}$ ) eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes (Abschnitt 7.2.5). Eine massenstromabhängige Untersuchung des Umsatzes soll ermitteln unter welchem Gesamtmassenstrom die höchste Selektivität bei vollständiger Umsetzung des Zwischenproduktes erzielt werden kann. Es wurde ein Massenstrombereich von  $3.7 \text{ g min}^{-1}$  bis  $36.4 \text{ g min}^{-1}$  untersucht.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigte im untersuchten Massenstrombereich bei allen Einstellungen des Gesamtmassenstroms eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes. Zudem kann eine massenstromabhängige Selektivität festgestellt werden. Im Massenstrombereich von  $3.7 \text{ g min}^{-1}$  –  $14.6 \text{ g min}^{-1}$  nimmt die Selektivität mit steigendem Massenstrom zu (Abbildung 7-11). Der Anteil an Nebenprodukt nimmt hier von 7 % - 8 % auf 6 % ab. Dies kann auf eine mit steigendem Massenstrom verbesserte Mischgüte zurückgeführt werden.

Die höchste Ausbeute des kontinuierlich hergestellten Imidol-6 kann bei einem Gesamtmassenstrom von  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  erreicht werden. Hier liegt die Ausbeute bei 97 %. Nebenprodukte fallen mit einem Gesamtanteil von 3 % an.

Massenströme  $> 18.2 \text{ g min}^{-1}$  führen wiederum zu einem Anstieg des Anteils an Nebenprodukten. Es wurde beobachtet, dass eine Erhöhung des Drucks vor den Mikro- bzw. Millistrukturen, bedingt durch hohe Massenströme zu einer Reduzierung der Pumpenleistung führen. Damit verbunden kann die forderte Stöchiometrie der Reaktion nicht eingehalten werden, wobei die Nebenproduktbildung begünstigt wird.

Um die Effizienz der Anlage zu erhöhen kann der Massenstrom über  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  hinaus erhöht werden. Allerdings erhöht sich damit der Anteil an gebildeten Nebenprodukten. Eine Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor durch Reduzierung des Massenstroms kann vermutlich zu einer Reduzierung des Restwassergehalts und des Restgehalts an Aminen führen. Massenströme  $< 18.2 \text{ g min}^{-1}$  führen allerdings zu relativ hohen Gehalten an Nebenprodukten von bis zu 8 %. Ein erhöhter Anteil an Nebenprodukten kann eine spätere Harzsynthese negativ beeinflussen.

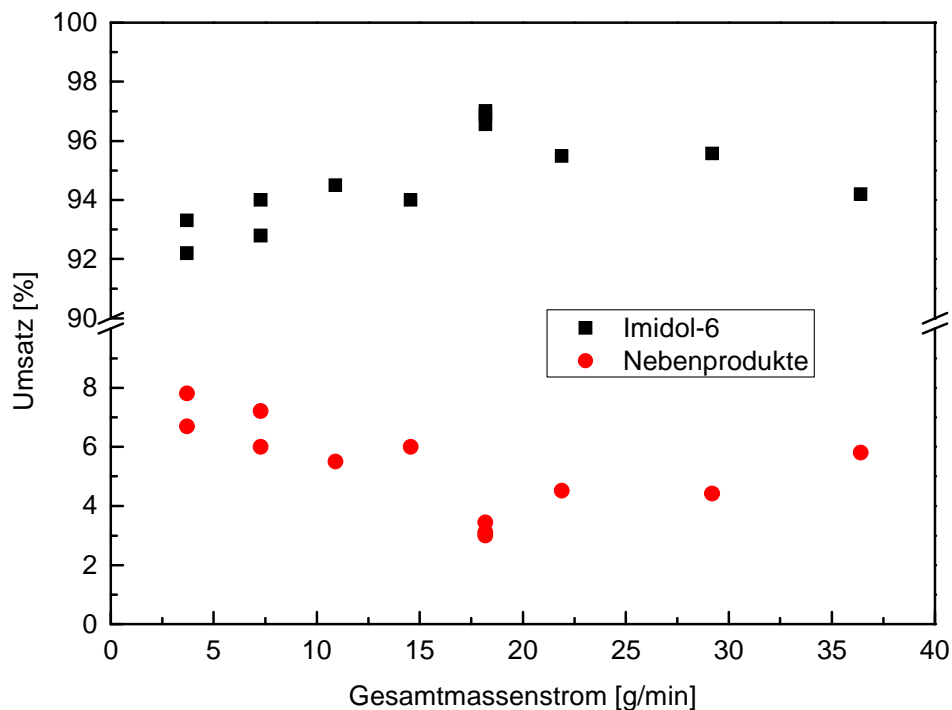


Abbildung 7-11: NMR-spektroskopisch bestimmter Anteil an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im Miprowa-Reaktor bei  $T_{\text{Th}} = 215 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 7.2.7 *Fazit zur kontinuierlichen Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor*

Die kontinuierliche, lösungsmittelfreie Synthese von Imidol-6 im Miprowa-Reaktor zeigt eine unerwartet hohe Ausbeute an Imidol-6 von mindestens 67 %. Die durch die hohe Exothermie der Anhydridöffnung bedingte freigesetzte Wärme kann vollständig über den Reaktormantel angeführt werden. Die abgeführte Wärme wird dabei zur Beheizung aller Reaktionskanäle genutzt und kann zur Umsetzung der Imidisierung recycelt werden.

Bei der kontinuierlichen Imidol-6-Synthese kann eine Massenstrom- und eine Temperaturabhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität festgestellt werden. Eine mit steigendem Massenstrom verbesserte Mischgüte (Abschnitt 2.2.5) führt zu einer Reduzierung des Anteils an Nebenprodukten. Dem gegenüber steht die Nichteinhaltung des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses der Edukte, hervorgerufen durch mit dem Massenstrom steigenden Druck vor den Mikro- bzw. Millistrukturen. Dies führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Anteils an Nebenprodukten. Das Optimum konnte bei einem Massenstrom von  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  gefunden werden.

Untersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit zeigen, dass die Ausbeute an Imidol-6 mit steigender Temperatur deutlich erhöht und der Anteil an Nebenprodukten reduziert werden kann. Bei Temperaturen um  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  kann eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes erzielt werden. Zusätzlich erfolgt in den Reaktionskanälen eine Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers.

Der Betrieb der Anlage ist daher bei einem Gesamtmassenstrom von  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  und einer Reaktortemperatur um  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  zu empfehlen, da bei relativ kurzen Verweilzeiten eine vollständige Umsetzung zum Imidol-6 und ein relativ geringer Anteil an Nebenprodukten von bis zu 2.5 % erzielt wird .

## 7.3 Kontinuierliche Synthese in der Reaktionsmischpumpe

Das Prinzip der Vermischung in der Reaktionsmischpumpe beruht auf durch das im Pumpenkopf vorhandene Laufrad hervorgerufene ausgeprägte Turbulenzen[79]. Bedingt dadurch erfolgt eine schnelle Vermischung. Beruhend auf dem Prinzip einer Art von kontinuierlichem Rührkessel wurde die kontinuierliche Synthese von Imidol-6 in der Reaktionsmischpumpe getestet.

Die Imidol-6-Synthese in der Reaktionsmischpumpe wurde bei Prozesstemperaturen um 130 °C bei Gesamtmassenströmen von 16.9 g min<sup>-1</sup> und 33.8 g min<sup>-1</sup> durchgeführt. Eine Beschreibung der Durchführung ist in Abschnitt 5.4.4 zu finden. Die mittleren Verweilzeiten in der Reaktionsmischpumpe betragen mit einem Volumen der Mischkammer von 42.5 mL 2.52 min und 1.26 min.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigte eine Imidol-6-Bildung von 50 % - 60 %.

## 7.4 Kontinuierliche Synthese im Rohrreaktor

Um einen Vergleich des Umsatzes und der Selektivität der Imidol-6-Synthese in verschiedenen Reaktormodellen und mit unterschiedlichen Mischprinzipien zu erhalten wurden die Eignung verschiedene Rohrreaktormodelle untersucht. Strömungsrohre sind in der Anschaffung deutlich kostengünstiger als der Miprowa-Reaktor der Firma Ehrfeld Mikrotechnik. Um die Investitionskosten einer großtechnischen Anlage zu verringern soll alternativ zum Miprowa-Reaktor der Einsatz von Rohrreaktoren getestet werden. Entscheidend war hier den Einfluss des Rohrdurchmessers, von statischen Mischeinlagen und des Vormischers auf ihre Eignung zur Imidol-6-Synthese hin zu untersuchen. Tabelle 7-5 zeigt die gewählten Rohrreaktorsysteme.

**Tabelle 7-5: Konfiguration und Geometrien der untersuchten Rohrreaktorsysteme.**

Außen-durchmesser	Wandstärke	Länge	Volumen	Vormischer	Statische Mischelemente
¼"	0.89 mm	72.5 cm	11.6 mL	T-Stück ¼"	nein
8 mm	1.5 mm	61 cm	16.5 mL	T-Stück 8 mm	nein
8 mm	1.5 mm	111 cm	28 mL	T-Stück 8 mm	Kenics
8 mm	1.5 mm	111 cm	28 mL	Schlitzplattenmischer	Kenics

Zur Untersuchung wurden aus handelsüblichen Edelstahlrohren Rohrschlangen durch Wicklung hergestellt. Diese wurden inklusive Vormischer zur Temperierung in ein Thermostatbad eingelassen. Die Dosierung der Edukte erfolgte analog zu Versuchen im Miprowa-Reaktor.



### 7.4.1 Einfluss des Rohrdurchmessers

Aufgrund der hohen Exothermie der Anhydridöffnung kann die Wahl des Rohrdurchmessers im Hinblick auf eine Wärmeübertragung und damit die Prozesssicherheit und die Selektivität entscheidend sein. Die hohe Exothermie der Anhydridöffnung bedingt, dass eine ausreichende Wärmeabfuhrleitung zum sicheren Betrieb der Anlage gegeben sein muss. Ein geringer Rohrdurchmesser und damit großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen begünstigt die Wärmeabfuhr.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben ist die Ausbildung von Turbulenzen vom Durchmesser abhängig. Eine Verringerung des Durchmessers sollte zu einer Erhöhung von Turbulenzen führen und damit die Selektivität erhöhen. Die Geometrien der Rohre können aus Tabelle 7-6 entnommen werden.

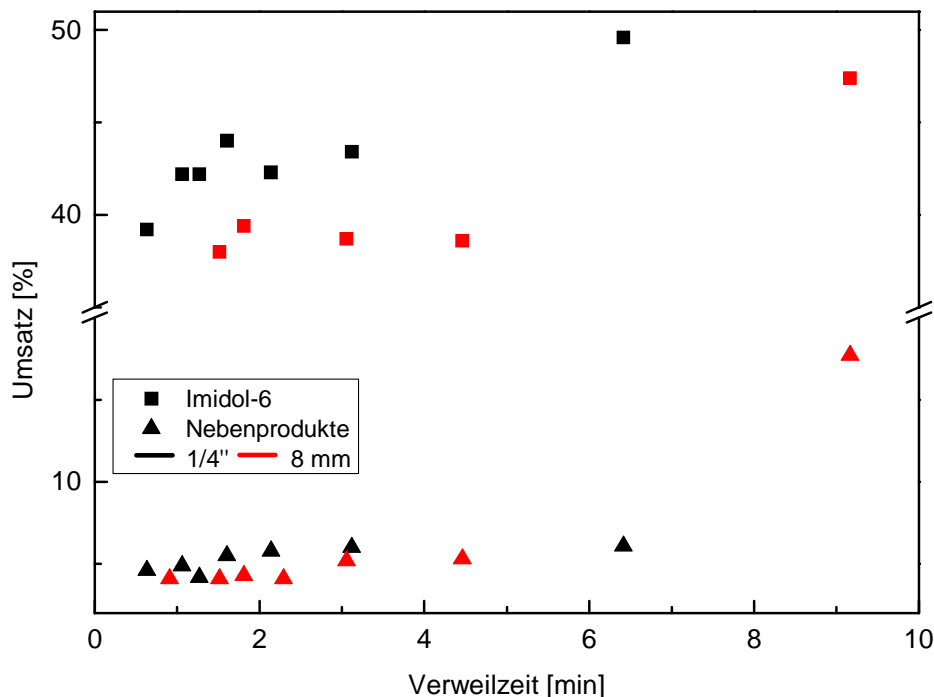
**Tabelle 7-6: Maße der Rohrreaktorsysteme bei Untersuchung des Einflusses des Rohrdurchmessers.**

Parameter	¼“-Rohr	8 mm-Rohr
Außendurchmesser [mm]	6.35	8
Innendurchmesser [mm]	4.57	5
Wandstärke [mm]	0.89	1.5
Länge [cm]	70.7	61
Volumen [mL]	11.6	16.5

Die Synthese erfolgte bei einer Prozesstemperatur von 130 °C, unter Einsatz eines T-Stücks als Vormischer und ohne Verwendung von statischen Mischeinlagen im Rohr. Es wurden Gesamtmassenströme von 3.7 g min<sup>-1</sup> – 18.2 g min<sup>-1</sup> eingestellt. Daraus resultieren berechnete Verweilzeiten von 0.64 min – 6.4 min im ¼“-Rohr und 0.91 min – 9.2 min im 8 mm-Rohr. Bedingt dadurch, dass Rohrreaktoren unterschiedlicher Volumina eingesetzt wurden werden im Folgenden zum Vergleich der Umsätze die aus den Massenströmen berechneten Verweilzeiten herangezogen.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung bei Untersuchung des Einflusses des Rohrdurchmessers zeigt bei der Synthese in beiden Rohrdurchmessern eine Ausbeute an Imidol-6 von  $> 35\%$ . Wie erwartet steigt der Umsatz im jeweiligen Rohrreaktor tendenziell mit steigender Verweilzeit. Zudem kann festgestellt werden, dass im  $\frac{1}{4}$ "-Rohr bei gleichen Verweilzeiten durchgehend höhere Ausbeuten als im 8 mm-Rohr erzielt werden können. Literaturbekannt ist, wie in Abschnitt 2.2.2 und 2.2.3 beschrieben, eine mit kleiner werdendem Rohrdurchmesser verbesserte Vermischung durch das Auftreten von Sekundärströmungen. Diese führen zu einem intensivierten Wärme- und Stofftransport und können zu einer Umsatzsteigerung führen.

Im untersuchten Verweilzeitspektrum liegen die Ausbeuten bei geringeren Verweilzeiten im Bereich von  $40\%$ . Diese können bei hohen Verweilzeiten von 6 min bzw. 9 min auf ca.  $50\%$  gesteigert werden (Abbildung 7-12).



**Abbildung 7-12:** Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im  $\frac{1}{4}$ "-Rohr und 8 mm-Rohr.

Mit steigendem Massenstrom bzw. bei geringeren Verweilzeiten kann der Anteil an gebildeten Nebenprodukten wie auch schon bei Untersuchungen im Miprowa-Reaktor (Abschnitt 7.2.3) deutlich reduziert werden. Während der Anteil bei Massenströmen  $\leq 7.2 \text{ g min}^{-1}$  im Bereich von 5 % - 6 % liegt, steigt dieser bei geringeren Massenströmen und damit höheren Verweilzeiten auf bis zu 18 % an.

Bei Untersuchungen im Rohrreaktor ohne statische Mischeinlagen zeigt ein deutlicher Einfluss des Massenstroms und damit der Strömungsregime auf die Selektivität. Die auf Basis von Gleichung 7-4 und Gleichung 7-5 berechnete Reynolds-Zahl und Dean-Zahl[22] für die verwendeten Rohre zeigt Abbildung 7-13.

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad 7-4$$

$$\text{De} = \text{Re} \cdot \sqrt{\frac{d}{D_{\text{Kr}}}} \quad 7-5$$

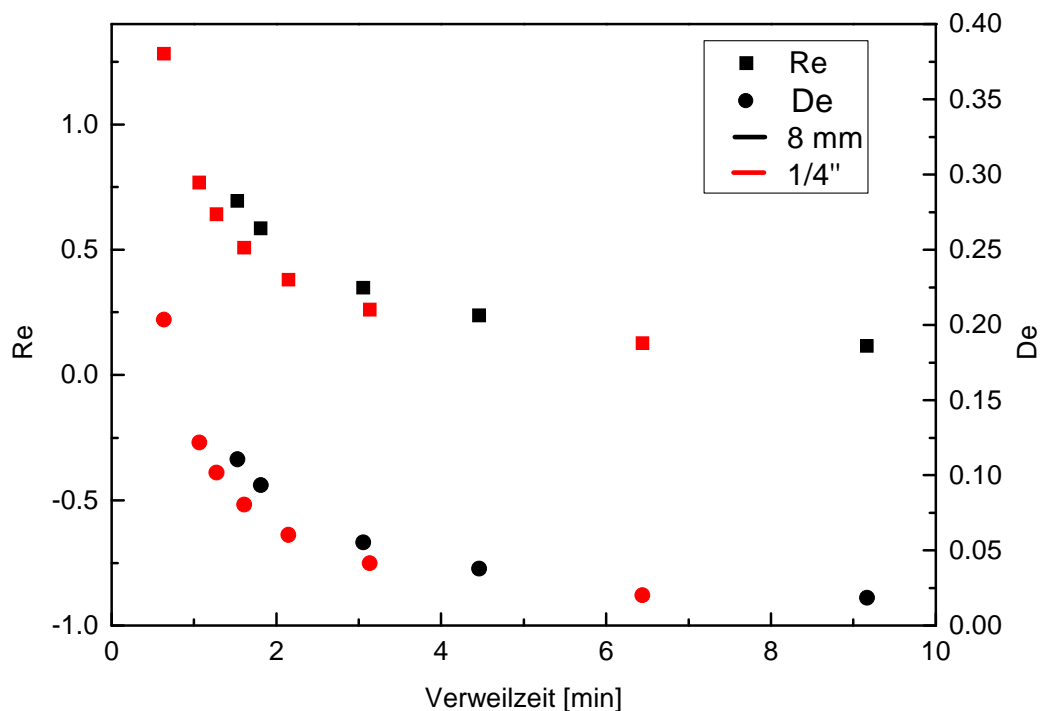


Abbildung 7-13: Reynolds-Zahl und Dean-Zahl für die Imidol-6-Synthese im  $\frac{1}{4}$ "-Rohr und 8 mm-Rohr.

Für die Dichte wurde zur Berechnung der Reynolds-Zahl vereinfacht ein Wert von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  angenommen. Die Viskosität der Reaktionsmischung wurde bei einer Temperatur von  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$  zu  $66 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  bestimmt (siehe Anhang). Hierbei wurde als Annahme getroffen, dass die Viskosität der Reaktionsmischung bei jedem Umsatzgrad konstant ist. Die berechneten Reynolds- und Dean-Zahlen fallen aufgrund der relativ hohen Viskosität der Reaktionsmischung sehr gering aus. Der Übergang von laminarer zur turbulenter Strömung erfolgt in millistrukturierten Rohren in der Regel bei einer Reynolds-Zahl von 2300. Die Ausbildung von Sekundärwirbeln ist bei einer Dean-Zahl  $> 8$  zu erwarten (Vergleich Kapitel 2.2.2). Daher ist das Vorliegen einer laminaren Strömung zu erwarten.

Die Viskosität zeigt im Allgemeinen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Da die Reynolds-Zahl umgekehrt proportional zur Viskosität ist kann diese bei den untersuchten Prozesstemperaturen deutlich größer ausfallen.

Auch das Vorliegen der Blasenbildung durch die Verdampfung des Reaktionswassers beeinflusst die Strömungsregime in den Rohren. Durch den Siedevorgang ist die Ausbildung von Turbulenzen zu erwarten. Das Vorliegen einer laminaren Strömung kann daher lediglich für den vorderen Abschnitt des Reaktors und bei Unterbindung des Siedevorgangs bei erhöhtem Druck zu erwarten sein.

#### 7.4.2 Einfluss von statischen Mischeinlagen

Statische Mischeinlagen fördern die Durchmischung innerhalb einer Kanals (siehe Kapitel 2.2.5). Eine verbesserte Durchmischung steigert den Wärme- und Stofftransport und beeinflusst damit den Umsatz und die Selektivität positiv. Erhältlich sind verschiedenste Ausführungen (Abschnitt 2.2.5). In Kapitel 7.4.1 lieferten Untersuchungen das Ergebnis, dass sich ein kleinerer Rohrdurchmesser positiv auf den Umsatz auswirkt. Für den Einsatz in Rohren mit Durchmessern im Millimetermaßstab sind Kenics-Mischelemente kommerziell leicht verfügbar. Aufgrund der Verfügbarkeit der handelsüblichen Größen von statischen Mischelementen wurden Kenics (Edelstahl 1.4571) mit einem Durchmesser von  $4.8 \text{ mm}$  gewählt. Diese wurden in ein  $8 \text{ mm}$ -Rohr mit dem entsprechenden Innendurchmesser von  $5 \text{ mm}$  eingesetzt.

Zur Untersuchung des Einflusses von statischen Mischeinlagen auf die Umsetzung wurde die Imidol-6-Synthese im 8 mm-Rohrreaktor mit und ohne den Einsatz von statischen Mischeinlagen durchgeführt. Es kamen Prozesstemperaturen von 130 °C und ein T-Stück als Vormischer zum Einsatz. Die Maße der eingesetzten Rohrreaktoren sind Tabelle 7-7 zu entnehmen.

**Tabelle 7-7: Geometrie der Rohrreaktorsysteme bei Untersuchung des Einflusses von statischen Mischeinlagen.**

Parameter	8 mm-Rohr mit Kenics	8 mm-Rohr ohne Kenics
Außendurchmesser [mm]	8	8
Innendurchmesser [mm]	5	5
Wandstärke [mm]	1.5	1.5
Länge [cm]	111	61
Volumen [mL]	28	16.5

Bedingt dadurch, dass Rohrreaktoren unterschiedlicher Volumina eingesetzt wurden, werden im Folgenden zum Vergleich der Umsätze die aus den Volumenströmen berechneten Verweilzeiten herangezogen.

Durch den Einsatz von statischen Mischelementen kann die Ausbeute an Imidol-6 bei gleichen Verweilzeiten deutlich gesteigert werden. Während die Ausbeute an Imidol-6 ohne statische Mischelemente um 40 % liegt kann dieser unter Verwendung von statischen Mischelementen auf um 50 % gesteigert werden (Abbildung 7-14). Erwartungsgemäß (Vergleich Kapitel 2.2.5) erhöht sich die Ausbeute durch eine mit Intensivierung des Stofftransports verbesserten Vermischung durch den Einsatz von statischen Mischelementen.

Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass aufgrund dessen, dass sich die Volumina der Reaktoren unterscheiden, die Strömungsregime sich bei gleichen Verweilzeiten schon allein aufgrund dessen unterscheiden können da sich bei gleichen Verweilzeiten die Massenströme unterscheiden. Bei Einsatz der Mischelemente lagen bei gleicher Verweilzeit höhere Massenströme vor.

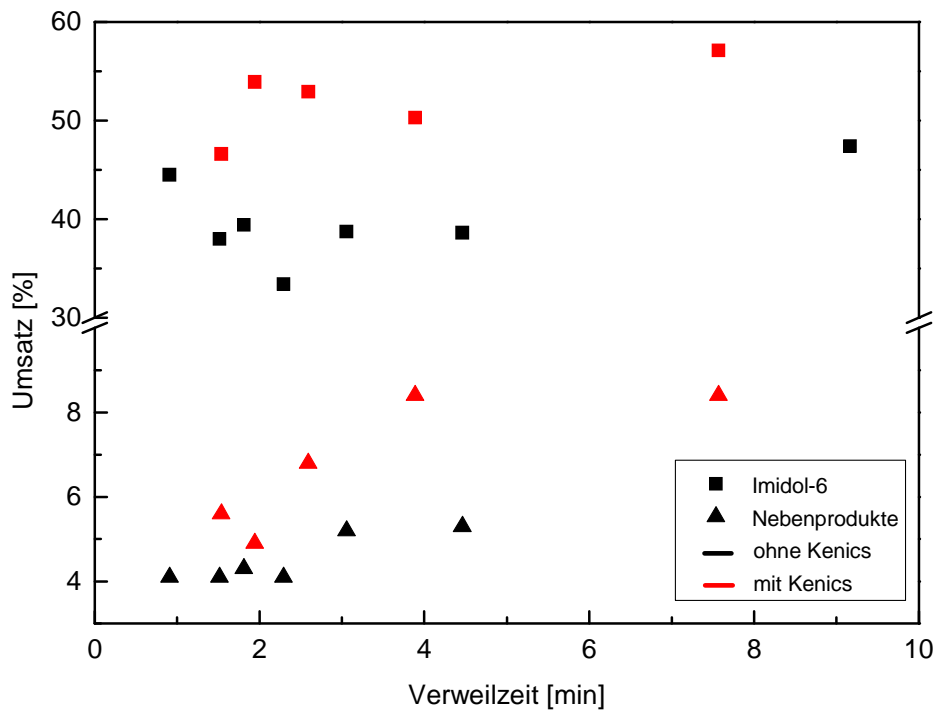


Abbildung 7-14: Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung im 8 mm-Rohr mit und ohne Kenics.

Entgegen der Erwartung fällt der Anteil an Nebenprodukten unter Einsatz von statischen Mischeinlagen größer aus als ohne den Einsatz von statischen Mischeinlagen. Ohne den Einsatz von statischen Mischelementen liegt der Anteil an Nebenprodukten bei 4 % bis 5 %, während der Anteil unter Einsatz von statischen Mischeinlagen bei 5 % bis 8 % liegt. Abschließend konnte keine Begründung für diese Beobachtung gefunden werden.

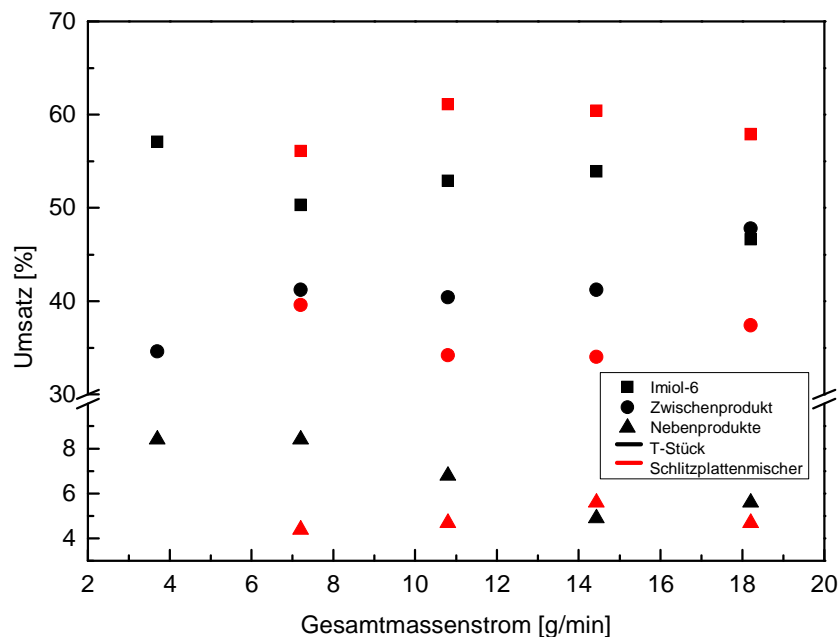
### 7.4.3 Einfluss des Vormischers

Zur Untersuchung des Einflusses des Vormischers bei der Imidol-6-Synthese im Rohrreaktor wurde diese bei Prozesstemperaturen von 130 °C im 8 mm-Rohr mit statischen Mischeinlagen durchgeführt. Als Vormischer dienten ein T-Stück und der bei der Synthese im Miprowa-Reaktor verwendete Schlitzplattenmischer der Firma Ehrfeld.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.5 beschrieben kann sich die Art des Mixers entscheidend auf die Durchmischung und damit auf den Umsatz und die Selektivität einer Reaktion auswirken.

Eine verbesserte Mikromischung in mikrostrukturierten Mischern soll nach Literaturangaben (Vergleich Kapitel 2.2.5) die Selektivität erhöhen.

Untersuchungen zeigen, dass die Wahl des Vormischers die Umsetzung bei der Imidol-6-Synthese entscheidend beeinflusst. Bei Einsatz des T-Stücks können Ausbeuten an Imidol-6 um 50 % erzielt werden. Diese liegen bei Einsatz des Schlitzplattenmischers um 60 % (Abbildung 7-15).



**Abbildung 7-15:** Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der massenstromabhängigen Untersuchung mit Schlitzplattenmischer und T-Stück als Vormischer.

Beim Einsatz des Schlitzplattenmischers liegen der Anteil an Nebenprodukten relativ niedrig bei 4 % - 6 %. Durch den Einsatz des T-Stücks wird ein deutlich gesteigerter Anteil an gebildeten Nebenprodukten erzielt. Der Anteil liegt dabei bei 5 % bis 9 %.

Beim Einsatz des T-Stücks sinkt wie erwartet der Anteil an Nebenprodukten mit steigendem Gesamtmassenstrom aufgrund einer massenstromabhängigen Mischeffizienz. Beim Einsatz des Schlitzplattenmischers ist der gegenteilige Effekt zu beobachten. Hier steigt der Anteil an gebildeten Nebenprodukten mit steigendem Massenstrom. Grund hierfür kann das Auftreten von Verstopfungen während der Messreihe sein. Diese schon beschriebene verringerte Mischeffizienz des Schlitzplattenmischers bei Verunreinigungen (Abschnitt 7.2.2) führen zur vermehrten Bildung von Nebenprodukten.

#### 7.4.4 Einfluss der Reaktortemperatur bei der Synthese im Rohrreaktor

Die Untersuchung des Einflusses des Rohrreakortyps auf den Umsatz zeigte, dass sich eine hohe Ausbeute an Imidol-6 bei der Kombination des Schlitzplattenmischers und von statischen Mischeinlagen ergeben. Hier konnten im 8 mm-Rohrreaktor Ausbeuten um 60 % erzielt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Imidol-6-Synthese im Rohrreaktor-system 8 mm-Rohr mit Kenics und Schlitzplattenmischer wurde die Temperatur im Thermostatbad bei einem Gesamtmassenstrom von  $18.2 \text{ g min}^{-1}$  zwischen  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  variiert.

Die NMR-spektroskopische Umsatzbestimmung zeigte eine Umsatzsteigerung mit steigender Prozesstemperatur. Bis zu einer Prozesstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  kann die Ausbeute an Imidol-6 bei jeder Temperaturstufe um 3 % - 7 % gesteigert werden. Ab einer Prozesstemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  nähert sich die Ausbeute der bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  maximal erreichten Ausbeute von 93 % an. Bei einer Prozesstemperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  kann ein Restgehalt an Zwischenprodukt von 3 % gefunden werden.

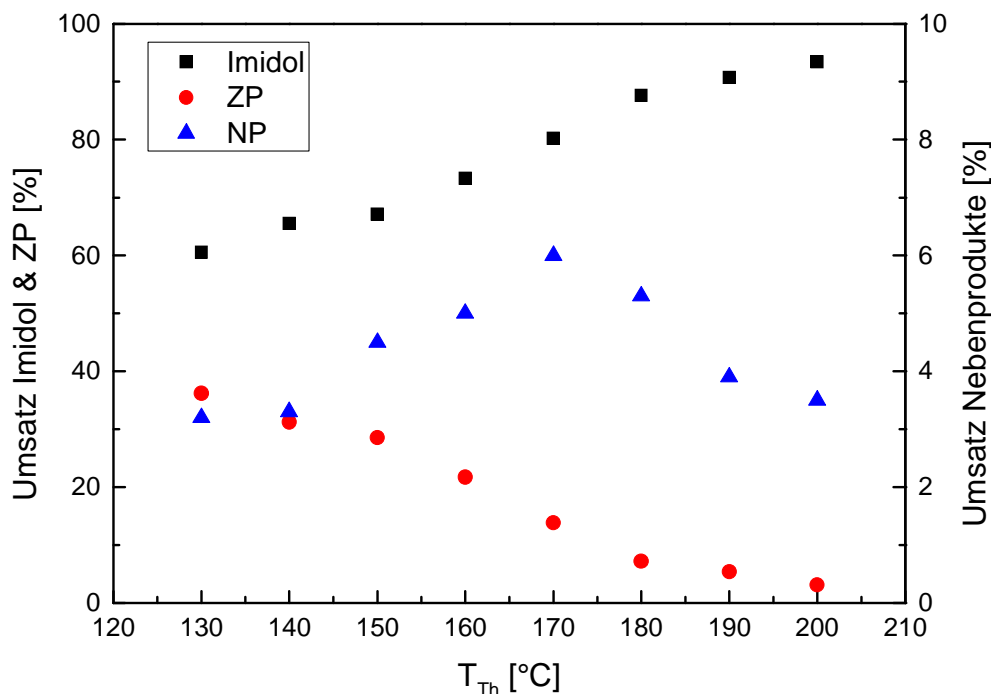


Abbildung 7-16: NMR-spektroskopisch bestimmter Anteils an Imidol-6, Zwischenprodukt und Nebenprodukten bei der Untersuchung des Einflusses von  $T_{Th}$  im 8 mm-Rohr mit Kenics und dem Schlitzplattenmischer als Vormischer bei einem Massenstrom von  $18.2 \text{ g/min}$ .



Bei einer weiteren Steigerung der Prozesstemperatur ist zu erwarten, dass sich das Zwischenprodukt vollständig umsetzt. Allerdings liegt die maximal zulässige Betriebstemperatur des verwendeten Thermostaten bei 200 °C, sodass ein höherer Temperaturbereich nicht untersucht wurde.

## 7.5 Vergleich unterschiedlicher Reaktortypen

Die Geschwindigkeit der Imidol-6-Synthese und der Ablauf von Konkurrenzreaktionen bedingt, dass der Umsatz und die Selektivität der kontinuierlichen Synthese vom Reaktortyp und dem Mischprinzip abhängen können. Die Untersuchung unterschiedlicher Reaktortypen bezüglich Umsatz und Selektivität der Imidol-6-Synthese zeigten, dass nach kurzen Verweilzeiten von maximal 10 min in Abhängigkeit von der Prozesstemperatur hohe Ausbeuten zum Imidol-6 von mindestens 40 % bis hin zu vollständigem Umsatz des Zwischenproduktes erzielt werden können. Diese hohen Ausbeuten können darüber hinaus ohne aktive Wasserddestillation und Abtrennung des Reaktionswassers aus dem Reaktionskanal erhalten werden. In allen Reaktortypen erfolgt die Abtrennung des Reaktionswassers in der Form von Dampfaustritt aus dem Auslass.

Der Miprowa-Reaktor kann unter den untersuchten Reaktortypen aufgrund des hohen A/O-Verhältnisses (Vergleich Abschnitt 3.3) zur Wärmeabfuhr bevorzugt eingesetzt werden. Eine Gewährleistung der Abfuhr der durch die hohe Exothermie der Anhydridöffnung bedingten Wärmefreisetzung muss zum sicheren Betrieb der Anlage vorliegen.

Zum Vergleich der Umsätze in unterschiedlichen Reaktortypen werden die Ergebnisse der kontinuierlichen Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor, in der Reaktionsmischpumpe sowie im 8 mm-Rohrreaktor mit dem Schlitzplattenmischer als Vormischer und Kenics als statische Mischeinlagen herangezogen. Grundsätzlich können im Miprowa-Reaktor bei vergleichbaren Verweilzeiten und Temperaturen im Reaktor höhere Umsätze erzielt werden. Die Ausbeuten im Miprowa-Reaktor liegen mit 80 % deutlich über denen im Rohrreaktor mit 60 %. Eine verbesserte Mischgüte sowie Wärmeübergang wirken sich positiv auf Umsatz und Selektivität aus.

Der Anteil an gebildeten Nebenprodukten fällt im Rohrreaktor und in Miprowa-Reaktor ähnlich aus, wobei im Rohrreaktor bei vergleichbaren Verweilzeiten tendenziell ein etwas höherer Anteil an Nebenprodukten gebildet wird.

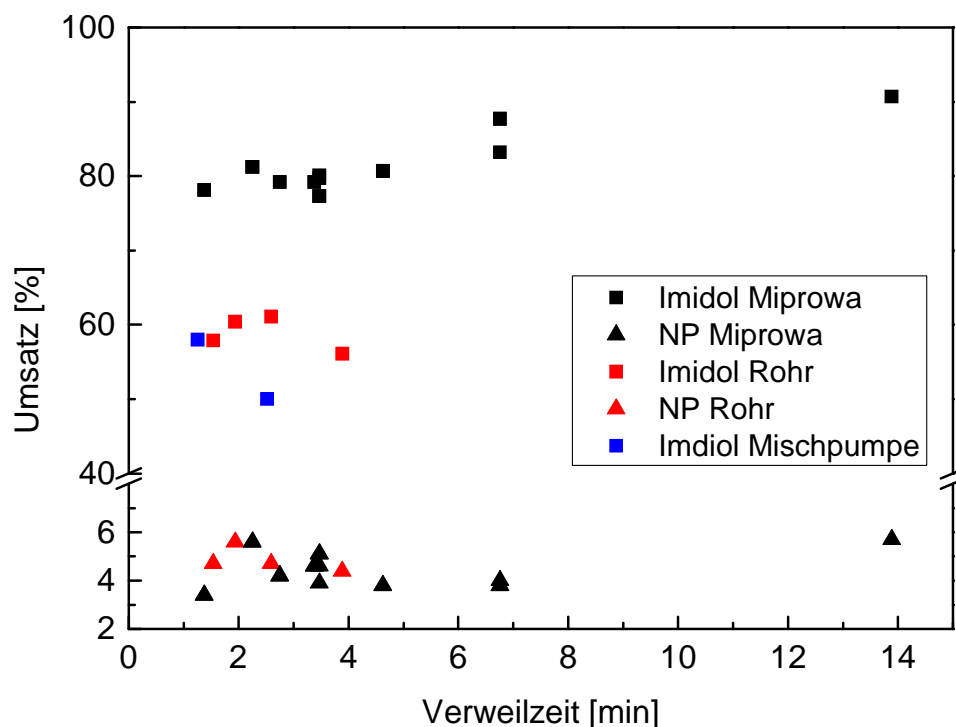
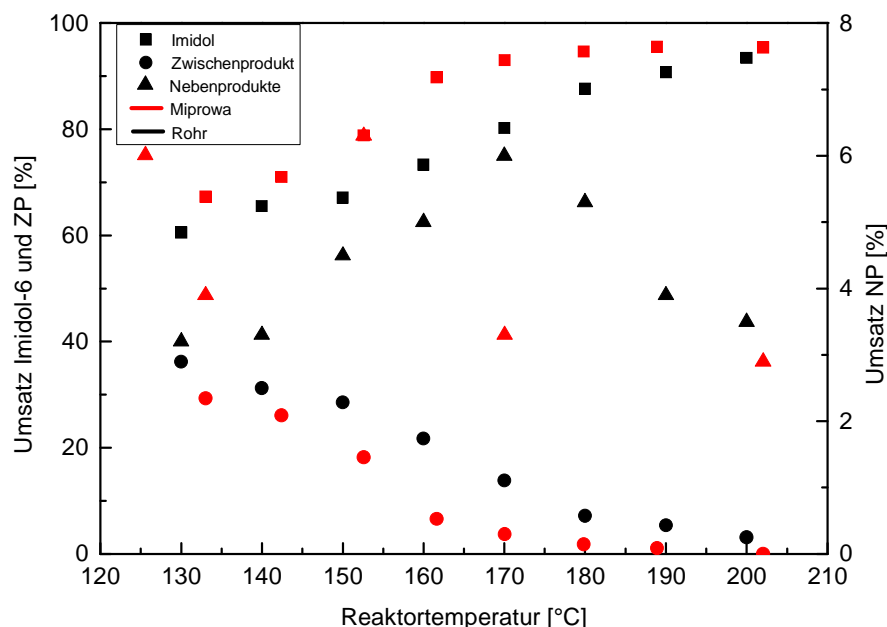


Abbildung 7-17: Vergleich der massenstromabhängigen Anteile an Imidol-6 und Nebenprodukten im Miprowa-Reaktor, Rohrreaktor und Reaktionsmischpumpe bei 130 °C.

Die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zeigt sowohl im Miprowa-Reaktor als auch im Rohrreaktor einen Anstieg des Umsatzes mit der Prozesstemperatur. Insbesondere im mittleren untersuchten Temperaturbereich können im Miprowa-Reaktor mit einer Differenz von 17 % deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden. Bei der Synthese im Miprowa-Reaktor nähert sich der Umsatz bereits bei niedrigeren Prozesstemperaturen als im Rohrreaktor dem Maximum an. Zudem können im Miprowa-Reaktor bei Prozesstemperaturen von 200 °C eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes erzielt werden. Untersuchungen im Rohrreaktor zeigen bei Prozesstemperaturen von 200 °C einen Restgehalt an Zwischenprodukt von 3 %. Bei Temperaturen von 200 °C kann im Miprowa-Reaktor mit 2.5 % ein geringerer Anteil an Nebenprodukten als im Rohrreaktor erhalten werden. Unter diesen Bedingungen liegt der Anteil an Nebenprodukten bei der Synthese im Rohrreaktor bei 3.5 %.

Unter den gegebenen Bedingungen ist damit der Miprowa-Reaktor zum Synthese von Imidol-6 unter vollständiger Umsetzung des Zwischenproduktes und mit hoher Selektivität von 97.5 % geeigneter als die untersuchten Rohrreaktorsysteme.



**Abbildung 7-18:** Vergleich des NMR-spektroskopisch bestimmten Anteils an Imidol-6 und Nebenprodukten bei der Untersuchung im Miprowa-Reaktor und 8 mm-Rohr in Abhängigkeit von  $T_{Th}$  bei einem Massenstrom von 18.2 g/min.

Bei der kontinuierlichen Synthese im Millireaktor kann im Vergleich zur Imidol-6-Synthese im Semibatch-Verfahren im großtechnischen Maßstab eine deutliche Reduzierung des Zeitaufwandes erfolgen. Während die Reaktionszeit im Semibatch-Verfahren bei 24 Stunden liegt können im Vergleich dazu im Millireaktor schon nach Reaktionszeiten ca. 1.4 min eine nahezu vollständige bzw. vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes erzielt werden. Dies bedeutet eine signifikante Reduzierung der Reaktionszeit und damit Kosteneinsparung für die großtechnische Produktion von Imidol-6 im Fall eines Numbering-Up's des kontinuierlich betriebenen Reaktors.

Bei Untersuchungen im Rohrreaktor ohne statische Mischeinlagen zeigt sich im Vergleich zu Untersuchungen im Miprowa-Reaktor ein deutlicher Einfluss des Massenstroms und damit der Strömungsregime auf die Selektivität. Die statischen Mischeinlagen bewirken auch bei geringen Massenströmen eine gute Durchmischung und damit geringen Einfluss des Massenstroms auf die Selektivität.

## 7.6 Kontinuierliche Vervollständigung der Imidol-6-synthese

Die aus zwei Teilschritten bestehende Umsetzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Monoethanolamin zu Imidol-6 soll kontinuierlich durchgeführt werden. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben eignet sich der Miprowa-Reaktor für die Umsetzung der stark exothermen Anhydridöffnung und der Imidisierung. Dabei muss die destillative Abtrennung des Reaktionswassers erfolgen. Im Miprowa-Reaktor kann bei Prozesstemperaturen von 200 °C eine vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes bei Massenströmen von 18.2 g min<sup>-1</sup> ( $\tau_{\text{berechnet}} = 1.4$  min) erfolgen. Das bei der Imidisierung entstehende Reaktionswasser (10 m%) kann im Miprowa-Reaktor nahezu vollständig verdampft werden. Die Wassergehaltsbestimmung des unter  $\dot{m}_{\text{ges}} = 18.2$  g min<sup>-1</sup> und  $T_{\text{Th}} = 215$  °C synthetisierten Imidol-6 über eine Titration nach Karl-Fischer ergab einen Restwassergehalt von 1.13 %. Eine Thermogravimetrie-Messung zeigt bis zu einer Temperatur von 100 °C einen Massenverlust von 0.83 %. Dieser Massenverlust kann durch die Verdampfung des restlichen Reaktionswassers hervorgerufen worden sein.

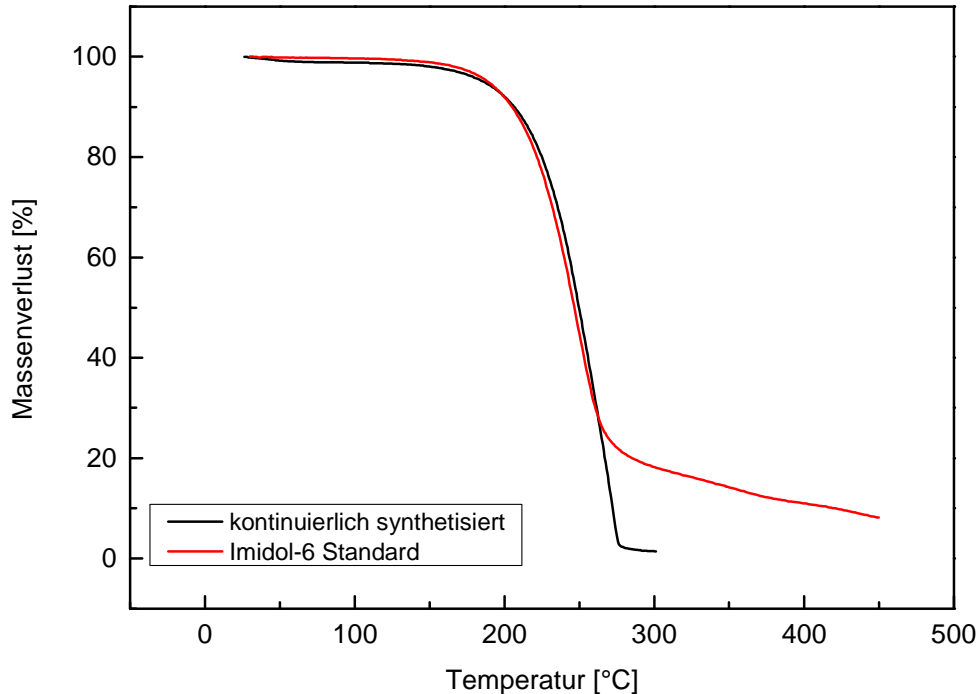


Abbildung 7-19: Vergleich der Massenverluste des kontinuierlich hergestellten Imidol-6 und einer Vergleichsprobe bei der TGA-Messung (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K min<sup>-1</sup>).

Die Verdampfung von 99 % des gebildeten Reaktionswassers erfolgt auch ohne, dass ein Teil des Dampfes abgeführt werden muss. Für den Restgehalt an Wasser im Imidol-6 ist keine Spezifikation zur Weiterverarbeitung gegeben. Weitere Aufarbeitungsschritte zur Umsatzvervollständigung und Wasserabtrennung können entfallen. In einem Prozessschritt lassen sich damit die Anhydridöffnung mit guter Wärmeabfuhr der Reaktionswärme und die Nutzung der Reaktionswärme zur insgesamt endothermen Imidisierung inklusive Wasserabtrennung in einem Reaktor durchführen.

## 7.7 Produktreinheit

An das zur Harzsynthese eingesetzte Imidol-6 sind Anforderungen an die Produktreinheit bezüglich des Nebenproduktgehalts und damit der Aminzahl und Säurezahl gestellt. Vorhandene Nebenprodukte können die Qualität der produzierten Harze vermindern. Der Gehalt und die Anzahl verschiedener Nebenprodukte sollten daher möglichst gering sein. Ein Restgehalt an Amin sorgt dafür, dass die Lagerstabilität der Harze reduziert wird[84]. Die Spezifikation der Aminzahl liegt daher bei  $< 0.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Die Säurezahl des Imidol-6 ist auf einen Wert zwischen  $0.5 - 5 \text{ mg KOH g}^{-1}$  spezifiziert.

Der Gehalt an Nebenprodukten der bei der kontinuierlichen Imidol-6-Synthese im Miprowa-Reaktor ( $\dot{m}_{\text{ges}} = 18.2 \text{ g min}^{-1}$  und  $T_{\text{Th}} = 215 \text{ °C}$ ) entstehen liegt bei 2.5 %. In der großtechnischen Produktion liegt der Anteil bei 1.8 % und ist damit nur geringfügig reduziert. Bei dem kontinuierlich synthetisierten Imidol-6 können im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im olefinischen Bereich vier Signale gefunden werden die sich Nebenprodukten zuordnen lassen (Vergleich Kapitel 6.4.3). Bei dem großtechnisch hergestellten Imidol-6 können zwei Signale gefunden werden.

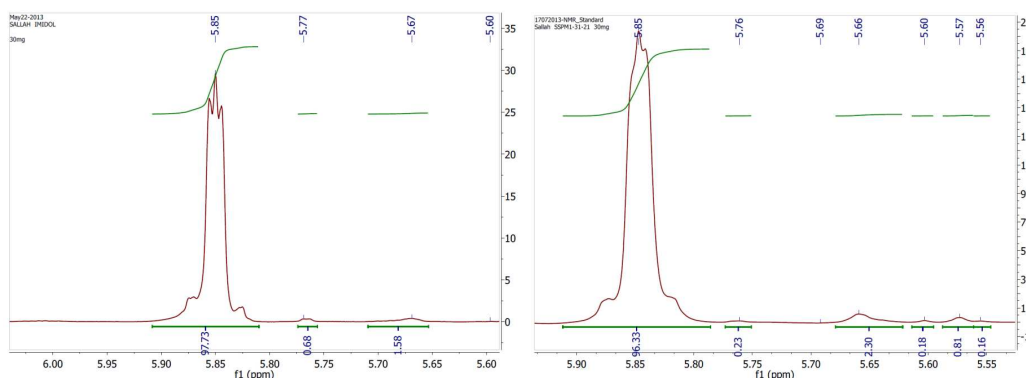


Abbildung 7-20: Vergleich der NMR-Spektren des im Miprowa-Reaktor (rechts) und großtechnisch (links) hergestellten Imidol-6 im olefinischen Bereich.

Die Reproduzierbarkeit der Nebenproduktbildung bei der kontinuierlichen Imidol-6-Synthese liegt bei  $\pm 1\%$ . Ebenso kommt es beim Auftreten von Verstopfungen im Mischer zu einer erhöhten Bildung von Nebenprodukten. Der Gehalt an Nebenprodukten liegt dadurch bei  $5\% - 7\%$ .

Die titrimetrische Bestimmung der Aminzahl lieferte für das kontinuierlich synthetisierte Imidol-6 einen Wert von  $20 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Damit liegt der Wert weit oberhalb der geforderten Spezifikation von  $< 0.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ .

Eine im Anschluss an die kontinuierliche Synthese durchgeführte Vakuumdestillation für 30 min bei  $200\text{ °C}$  und  $200 \text{ mbar}$  reduziert die Aminzahl auf einen Wert von  $2.7 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Die Säurezahl liegt bei dem aus dem Miprowa-Reaktor erhaltenen Imidol-6 bei einem Wert von  $13 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Diese kann durch die Vakuumdestillation auf einen Wert von  $1.5 \text{ mg KOH g}^{-1}$  reduziert werden und liegt damit innerhalb der zur Weiterverarbeitung geforderten Spezifikation von  $0.5 - 5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ .

Eine DSC-Messung des kontinuierlich synthetisierten Imidol-6 zeigt eine Verbreiterung des Wärmeflusssignals im Vergleich zum Imidol-6 aus der großtechnischen Produktion. Aus diesem Grund kann der Schmelzpunkt des kontinuierlich synthetisierten Imidol-6 zu einem geringeren Wert von  $80\text{ °C}$  verschoben sein. Der Schmelzpunkt des großtechnisch hergestellten Imidol-6 liegt bei  $85\text{ °C}$ . Die Verbreiterung des Signals und der erniedrigte Schmelzpunkt können zum einen durch einen höheren Gehalt an Nebenprodukten aber auch durch den Restgehalt an Monoethanolamin und Reaktionswasser erzeugt werden.

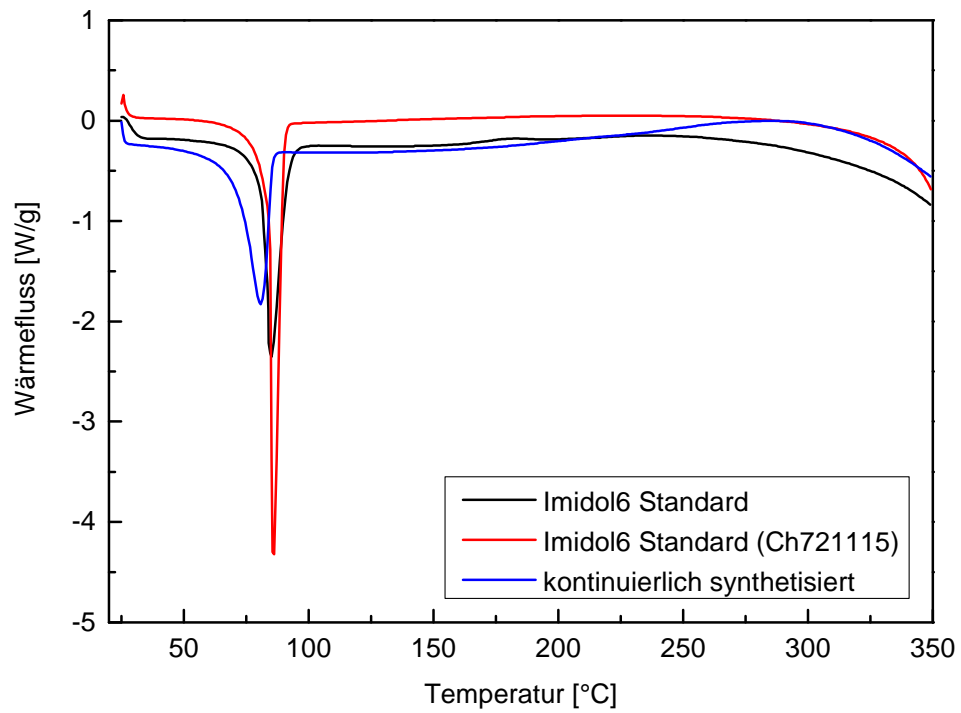


Abbildung 7-21: Vergleich der über die DSC gemessenen Thermogramme des kontinuierlich im Mikro-Reaktor synthetisierten Imidol-6 und Vergleichsproben.

## 8 Ergebnisse zur UP-Harzsynthese

### 8.1 Motivation der Harzsynthese

Imidol-6 wird in der UP-Harzsynthese als Endgruppe eingesetzt und dient zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften der Harze.

Die Reinheit des kontinuierlich hergestellten Imidol-6 ist geringer als die des großtechnisch hergestellten Imidol-6 (siehe Kapitel 7.7). Die Aminzahl liegt oberhalb der geforderten Spezifikation. Zudem ist der Anteil an gebildeten Nebenprodukten geringfügig höher. Restgehalte an Amin führen zu einer Verringerung der Lagerstabilität der Harze[88].

Eine erfolgreiche Harzsynthese mit dem kontinuierlich synthetisierten Imidol-6 setzt voraus, dass eine geringere Reinheit die Harzsynthese nicht negativ beeinflusst.

Es wurde eine Synthese eines UP-Harzes durchgeführt. Zur Untersuchung der Eignung des kontinuierlich hergestellten Imidol-6 wurde die Harzsynthese zum Vergleich mit Imidol-6 aus der kontinuierlichen und der großtechnischen Produktion durchgeführt.

### 8.2 Ergebnisse zur Harzsynthese

Der Syntheseweg des UP-Harzes kann Abschnitt 5.5 entnommen werden. Nach beendeter Vakuumdestillation ist für die Säurezahl ein Wert von  $< 25$  mg KOH/g spezifiziert. Dieser konnte sowohl mit dem Imidol-6 aus der großtechnischen Produktion und der kontinuierlichen Synthese nicht erreicht werden. Dabei liegt der Wert für die Säurezahl bei der Synthese mit dem Imidol-6 aus der großtechnischen Produktion bei 31.1 mg KOH/g und mit dem Imidol-6 aus der kontinuierlichen Synthese bei 26.6 mg KOH/g.

Der Vergleich der Harzsynthesen mit Imidol-6 aus der kontinuierlichen und der großtechnischen Produktion zeigt, dass bei beiden Synthesen die geforderte Säurezahl und auch die La-



---

gerstabilität nicht erreicht werden konnte. Dabei zeigte das Harz aus der Synthese mit dem großtechnisch hergestellten Imidol-6 eine höhere Lagerstabilität von 35 Tagen im Vergleich zu 28 Tagen mit dem Imidol-6 aus kontinuierlicher Herstellung. Des Weiteren wurden bei dem Harz mit dem kontinuierlich hergestellten Imidol-6 eine höherer Verlustfaktor und eine verschlechterte Verbackung festgestellt. Eine Erklärung für das Vorliegen der erhöhten Säurezahl und der geringen Lagerstabilität des Harzes aus der Synthese mit dem großtechnisch hergestellten Imidol-6 konnte nicht gefunden werden. Das mit Imidol-6 aus der kontinuierlichen Herstellung synthetisierte Harz kann durch den erhöhten Anteil an Aminen eine frühe Gelierung gezeigt haben. Amine führen bei der Harzsynthese bedingt durch eine Michael-Addition zu einer vermehren Vernetzung die bedingt, dass eine vorzeitige Gelierung stattfindet[88].

## 9 Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Synthese verschiedener Bausteine im Hinblick auf den Umsatz, die Selektivität und die Kinetik der Reaktionen. Untersucht wurde die Synthese von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat, Mono-(Imidol-6-yl)-maleat, Mono-(Neopentylglycolyl)-maleat und Imidol-6. Dabei zeigte sich, dass sich zur Umsetzung der Synthesen im kontinuierlichen Betrieb in einer Millireaktoranlage in Bezug auf Reaktionszeit und Selektivität lediglich die Imidol-6-Synthese eignet.

Die Synthesen von Mono-Ethyldiglycolyl-maleat und Mono-(Imidol-6-yl)-maleat zeigten sich aufgrund der relativ hohen Reaktionszeiten von 37 min bzw. 49 min (bezogen auf 97 % thermischer Umsatz) als nicht geeignet zur Umsetzung im kontinuierlichen Betrieb. Hier ist in weiterführenden Untersuchungen zu klären, ob eine Umsetzung in mikrostrukturierten Bauteilen wie in der Literatur beschrieben (Vergleich Abschnitt 2.2.4) zu einer Verringerung der Reaktionszeiten führt. Die Reaktion zum Mono-(Neopentylglycolyl)-maleat zeigte eine relativ geringe Selektivität. Abschließend konnte hier nicht geklärt werden, ob hier eine geringe Umsetzung der Edukte erfolgte oder das gewünschte Hauptprodukt mit geringer Selektivität gebildet wurde. Des Weiteren konnte auf Basis der vorliegenden Untersuchungen keine genaue Identifizierung der Produkte erfolgen. Dies muss in weiteren Untersuchungen geleistet werden.

Die Synthese von Imidol-6 konnte in den getesteten Millireaktoranlagen erfolgreich umgesetzt werden. Es zeigte sich, dass durch auftretende Siedeverzüge im Reaktor teilweise starke Temperaturschwankungen von  $\pm 3$  °C und Druckschwankungen von  $\pm 0.5$  bar auftraten. Eine Erhöhung des Siedepunktes kann dazu führen, dass sich ein konstanter Fluss im Reaktor einstellt. Dies kann zu einer Erhöhung der Selektivität durch verringerte Schwankungen im Massenfluss führen. Untersuchungen in dieser Richtung durch Einsatz eines Druckreglers am Reaktorauslass zeigten, dass am Punkt der Druckentspannung im Druckregler eine Flashverdampfung erfolgte. Damit verbunden zeigten sich im Reaktor deutlich erhöhte Temperaturschwankungen von  $\pm 8$  °C und erhöhte Druckschwankungen von  $\pm 1.5$  bar. Hier muss als Maßnahme ein Umbau der Anlage erfolgen um bei einer Fahrweise unter Überdruck eine Flashverdampfung am Punkt der Druckentspannung zu unterbinden.

Untersuchungen im Hinblick auf die Reinheit des in der kontinuierlichen Anlage hergestellten Imidol-6 zeigten, dass die geforderten Werte für die Aminzahl auch durch eine anschließende Vakuumdestillation (etwa 200 mbar) für 30 min bei 200 °C nicht erreicht werden konnten. Falls die erhöhte Aminzahl durch einen Restanteil an Monoethanolamin hervorgerufen wurde, kann eine Verbesserung des Vakuums oder Erhöhung der Prozesszeit zu einer Erreichung der geforderten Aminzahl führen. Auch kann eine Erhöhung der Temperatur im Millireaktor dazu führen, dass während dieses Prozessschritts bereits ein höherer Anteil an Monoethanolamin abgetrennt wird.

Um die Synthese von Imidol-6 in einer späteren Produktionsanlage in der geforderten Reinheit umsetzen zu können sind weitere Prozessschritte zu untersuchen die Imidol-6 in der entsprechenden Reinheit liefern. Hier ist die Eignung eines kontinuierlichen Verdampfers zu prüfen. Auch besteht die Möglichkeit die Imidol-6-Synthese kontinuierlich unter den getesteten Bedingungen durchzuführen und die Vakuumdestillation als Batch-Prozess in einer semi-kontinuierlichen Anlage durchzuführen.

Testsynthesen zur Herstellung eines mit Imidol-6 aus der kontinuierlichen Herstellung zeigten, dass die benötigte Laserstabilität nicht erreicht werden konnte (Gelierung nach 28 Tagen). Dies kann durch einen erhöhten Anteil an Aminen im Imidol-6 verursacht worden sein. Eine genaue Testung der Eignung des kontinuierlich hergestellten Imidol-6 würde einen Zeitraum von 2 Jahren in Anspruch nehmen. Dies übersteigt den Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit und wäre in weiterführenden Untersuchungen zu klären.

Die Selektivität der Imidol-6-Synthese zeigte sich in der kontinuierlichen Anlage im Labormaßstab als geringer selektiv als die großtechnische Produktion von Imidol-6. Eine Erhöhung der Selektivität kann bereits schon durch die Vergrößerung des Maßstabes der Millireaktoranlage durch das Numbering-up erzielt werden. Durch einen deutlich erhöhten Massenstrom sollten sich Abweichungen von dem stöchiometrischen Einsatzverhältnis durch Dosierfehler (Schwankungen im Massenstrom) deutlich weniger bemerkbar machen.

Abbildung 9-1 zeigt die Skizze einer möglichen Produktionsanlage für die Produktion von 10 t Imidol-6 pro Jahr bei einem 24/7-Betrieb. Die aus den eingestellten Volumenströmen in der Laboranlage berechnete Verweilzeit im Reaktor liegt bei 1.4 min. Für eine Produktion von 10 t/a Imidol-6 mit einer entsprechenden Verweilzeit wird ein Reaktorvolumen von 0.67 L benötigt. Der Miprowa-Reaktor in der Matrix-Version ist mit Kanaldimensionen von 18x3x600 mm erhältlich. Dies entspricht einem Reaktorvolumen 0.972 L.

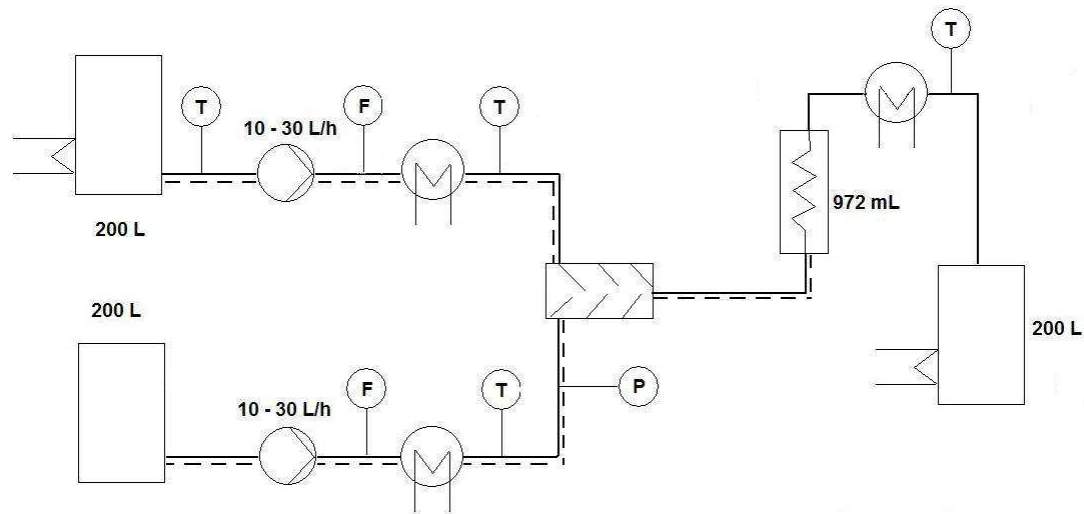


Abbildung 9-1: Skizze für eine mögliche Produktionsanlage zur Imidolsynthese.

# 10 Anhang

## 10.1 Gerätedaten

### RC1e:

Fabriknummer Reaktor: 2279/7941 Mettler Toledo

Kryostat: Julabo F32-EH

Thermostat Deckelheizung: Julabo HD

Waage Dosierung: Mettler PM 6000

Software: iControl 4.0 Mettler

### CPA 102:

Steuerbox: CPA 102 CU ChemiSens

Thermal shield: C 151 Reaction Monitor RM2-BU

Thermostat: polystat cc1, Huber

Software: ChemiCall 1.1

### IR:

Nicolet iS10, Thermo Scientific

Software: OMNIC 8.3.103

### Massenspektrometrie:

FAB: VG 70S Xenon

ESI: 6224 ESI-TOF Agilent

Miprowa:

LabBox: 3M SA, HiTec Zang

Miprowa-Reaktor: Miprowa LAB Reaktor A4, Ehrfeld

Thermostat Miprowa: Lauda XT 150. Temperieröl: BecFluid

Module: Ehrfeld

Schlitzplattenmischer	LH 2
Spannmodule	
Dichtscheiben	
Verbinder	
Grundplatte	A3, A5
Ein-/Auslassmodul	
Wärmetauscher	Rohrtemperiermodul

Heizregler Grundplatte: Heraeus Wittmann

Heizschläuche: H13, Horst

Regler Heizschläuche: HT MC1, Horst

Schlauchübergangsstücke: HIH-08-200C, Horst

Regler Schlauchübergangsstücke: HT MC1, Horst

Pumpen: m zr-4605 HNP Mikrosysteme. m zr-6355 HNP Mikrosysteme

Kalibrierung der Pumpen

m zr-4605

$\dot{m}_{\text{soll}}$ [g min <sup>-1</sup> ]	Dosierdauer [min]	m [g]	Kalibrierfaktor berechnet
5	2	10.72	0.93
5	2	10.72	0.93
5	2	10.72	0.93

m zr-6355

$\dot{m}_{\text{soll}}$ [g min <sup>-1</sup> ]	Dosierdauer [min]	Kalibrierfaktor eingestellt	m [g]
5	2	1.06	9.99
5	2	1.06	9.98

Heizregler Pumpenkopf: JET micro 1

Umlaufkühler: Julabo AWC 100

Rohrreaktor:

Rohre: Hy-LOK

T-Stücke: Swagelok

Thermostat: MC 4, Julabo

Mischelemente: PMS Serie 6, PMS-Mischer

Reaktionsmischpumpe:

Mischpumpe: HMR 040, K-ENGINEERING



Pumpe MEA-Dosierung: LabDOS, HiTec Zang

Pumpe THPSA-Dosierung: HPD Multitherm 200, Bischoff

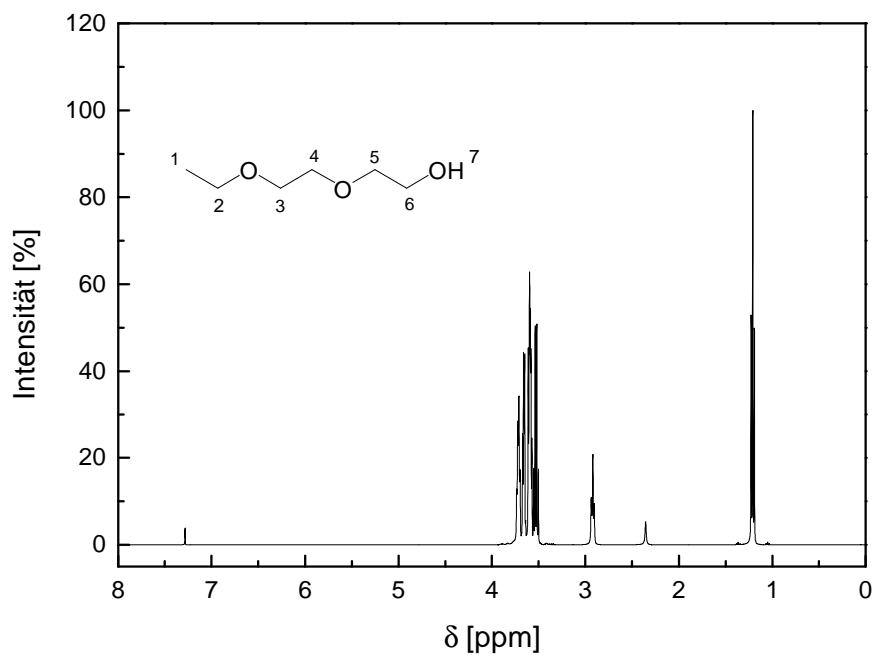
## 10.2 Sicherheitshinweise Chemikalien

Substanz	Bezugsquelle	H-Sätze	P-Sätze	Gefahren- piktogramm	Entsorgung
1.2.3.6- Tetrahydro- phthalsäure- anhydrid	ELANTAS Beck	H318, H334, H317, H412	P273, P305 + P351 + P338, P304 + P341, P342 + P311, P302 + P352,	 	Nach Lösung: Kanister für organische Lösungsmittel halogenfrei
Monoetha- nolamin	Merck/ ELANTAS Beck	H302 + H312 +H332, H314	P280, P302 + P352, P301 + P330 + P331, P305 +P351+ P338	 	Kanister für organische Lösungsmittel halogenfrei
Maleinsäure- anhydrid	Merck/ ELANTAS Beck	H302, H314, H334, H317	P280, P301+330+33 1, P305+351+33 8, P304+340, P302+352, P309, P310	  	Kanister für organische Lösungsmittel halogenfrei
2-(2- Ethoxyethox y)ethanol (Ethylidgly- col)	Acros	Keine H- Sätze	Keine P-Sätze	Keine GHS- Piktogram- me	Kanister für organische Lösungsmittel
Imidol-6	ELANTAS Beck	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff	Noch nicht vollständig geprüfter Stoff	Nach Lösung: Kanister für organische Lösungsmittel Halogenfrei

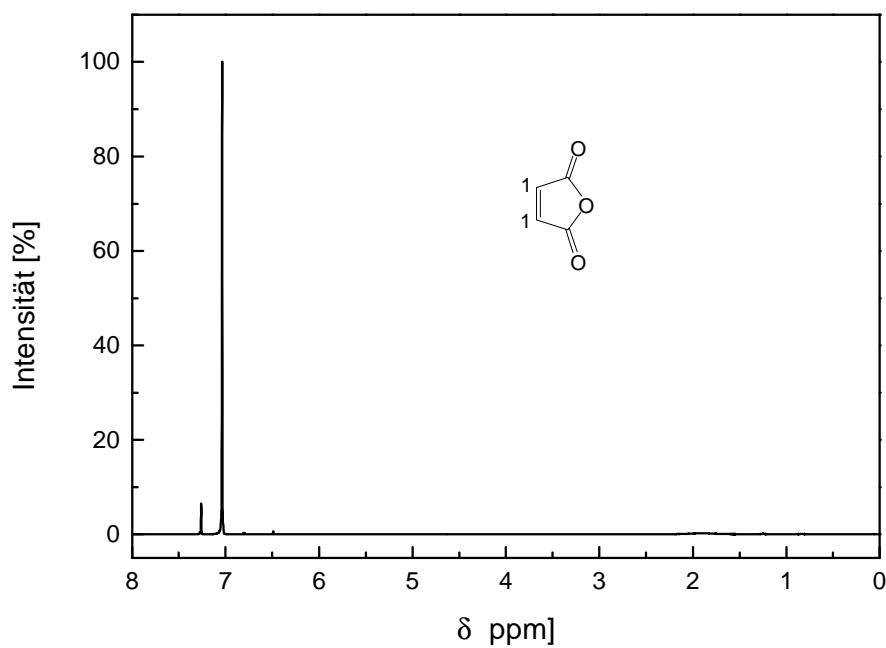


Substanz	Bezugsquelle	H-Sätze	P-Sätze	Gefahren- piktogramm	Entsorgung
Neopetylglycol	ELANTAS Beck	H318	P280, P305+351+33 8-313		Kanister für organische Lösungsmittel halogenfrei
Tetrahydrofuran	BASF	H225, H302, H319, H335, H351	P210, P233, P280, P370+378, P501		Kanister für organische Lösungsmittel halogenfrei
Dimethylsulfoxid-d <sub>6</sub>	Deutero	Keine H-Sätze	Keine P-Sätze	Keine GHS-Piktogramme	Kanister für organische Lösungsmittel
Stickstoff 5.0	Westfalen	Keine H-Sätze	Keine P-Sätze	Keine GHS-Piktogramme	

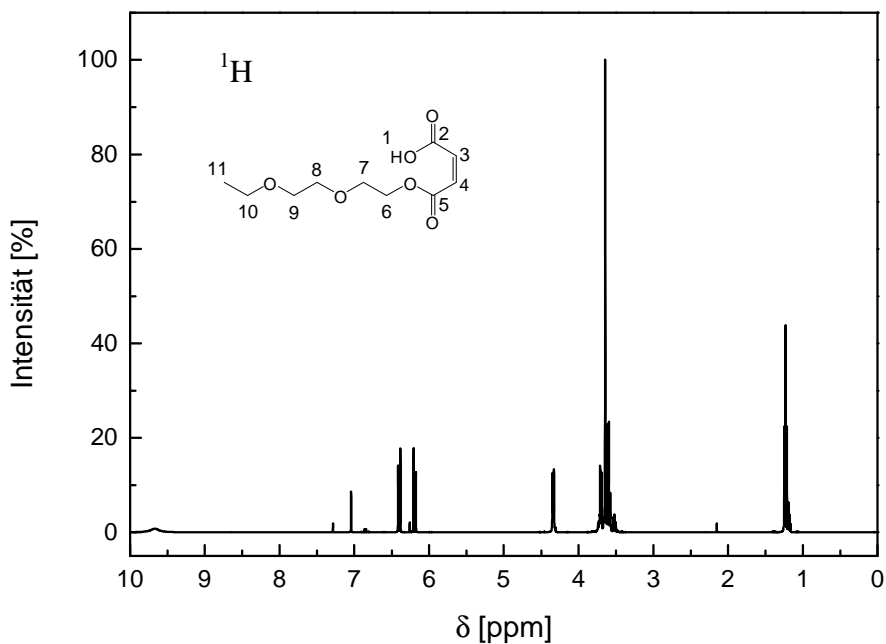
## 10.3 Spektren



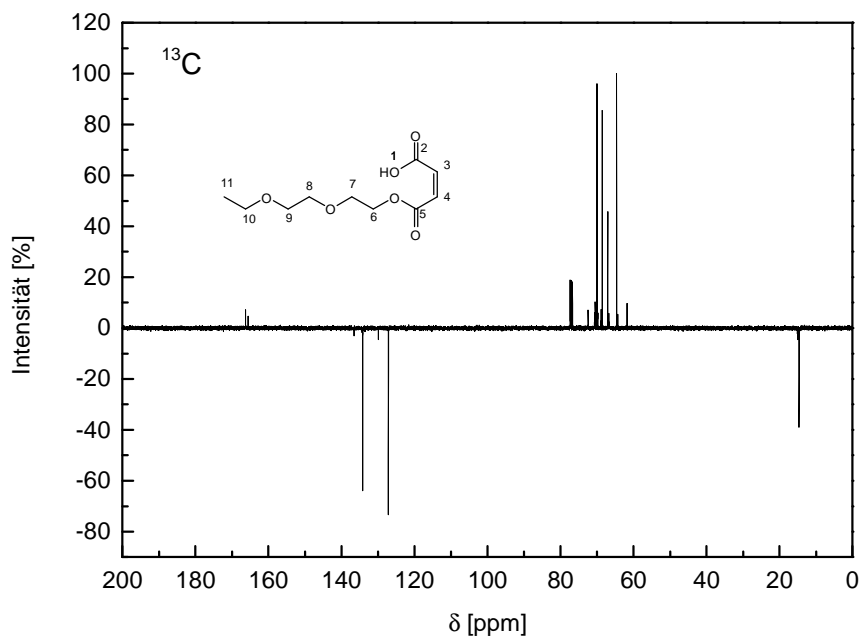
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 10 H H<sub>3</sub>-H<sub>6</sub> m. 3.72 – 3.50 ppm; 1 H H<sub>7</sub> t. 2.92 ppm; 1.19 ppm t 3 H H<sub>1</sub>



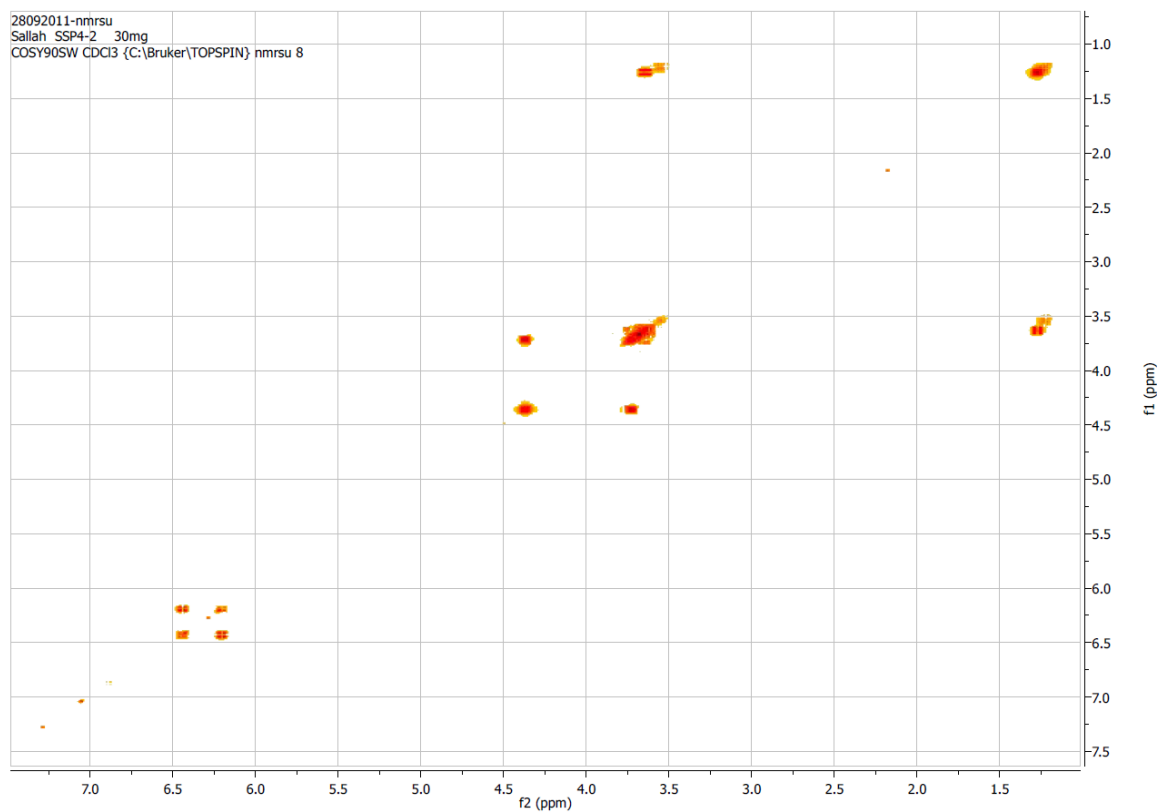
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 7.03 ppm s 2 H H<sub>1</sub>



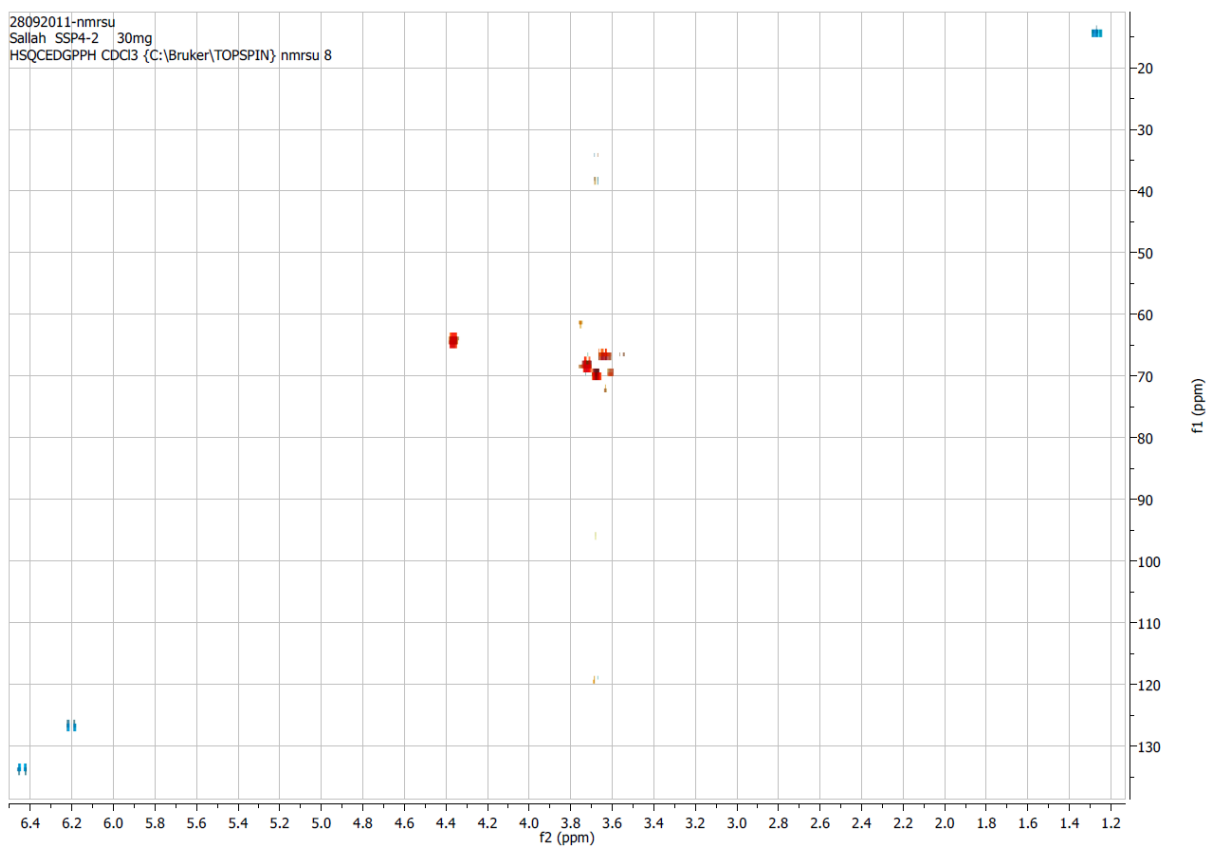
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 9.66 (s, 1 H, H<sup>1</sup>); 6.40 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 1H, H<sup>3</sup> oder 4); 6.20 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 1 H, H<sup>3</sup> oder 4); 4.32 (t, <sup>3</sup>J = 5 Hz, 2 H H<sup>6</sup>); 3.71 (t, <sup>3</sup>J = 5 Hz, 2 H H<sup>7</sup>); 3.64 (m, 4 H, H<sup>10</sup> oder 9 oder 8); 3.60 (m, 2 H, H<sup>10</sup> oder 9 oder 8); 1.25 (t, 3 H, H<sup>11</sup>).



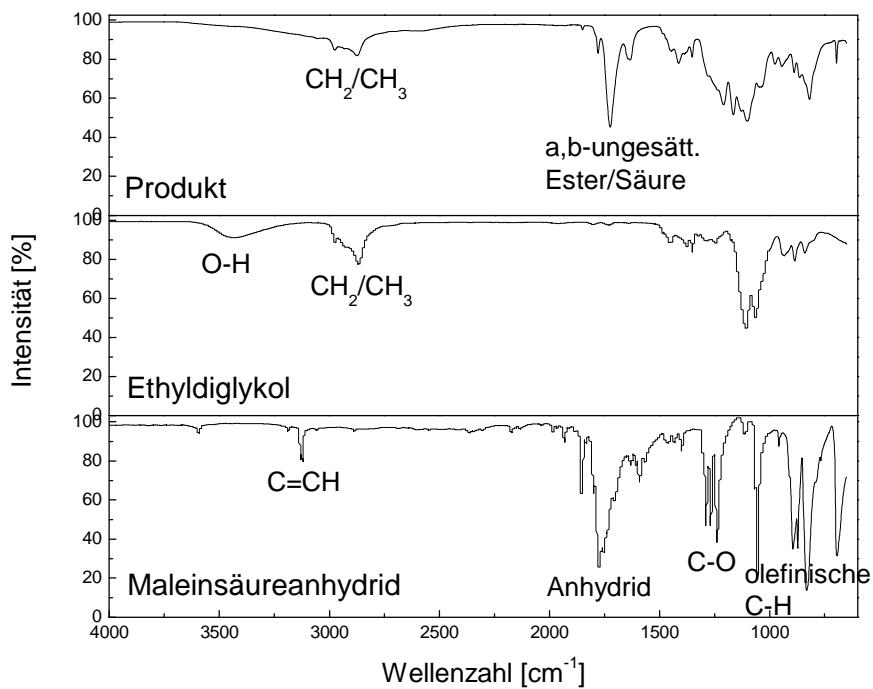
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm] = 166.29 (C<sup>2</sup> oder 5); 165.75 (C<sup>2</sup> oder 5); 134.06 (C<sup>3</sup> oder 4); 127.03 (C<sup>3</sup> oder 4); 70.00 (C<sup>10</sup> oder 9 oder 8); 64.63 (C<sup>6</sup>); 68.59 (C<sup>10</sup> oder 9 oder 8); 67.00 (C<sup>10</sup> oder 9 oder 8); 14.64 (C<sup>11</sup>).



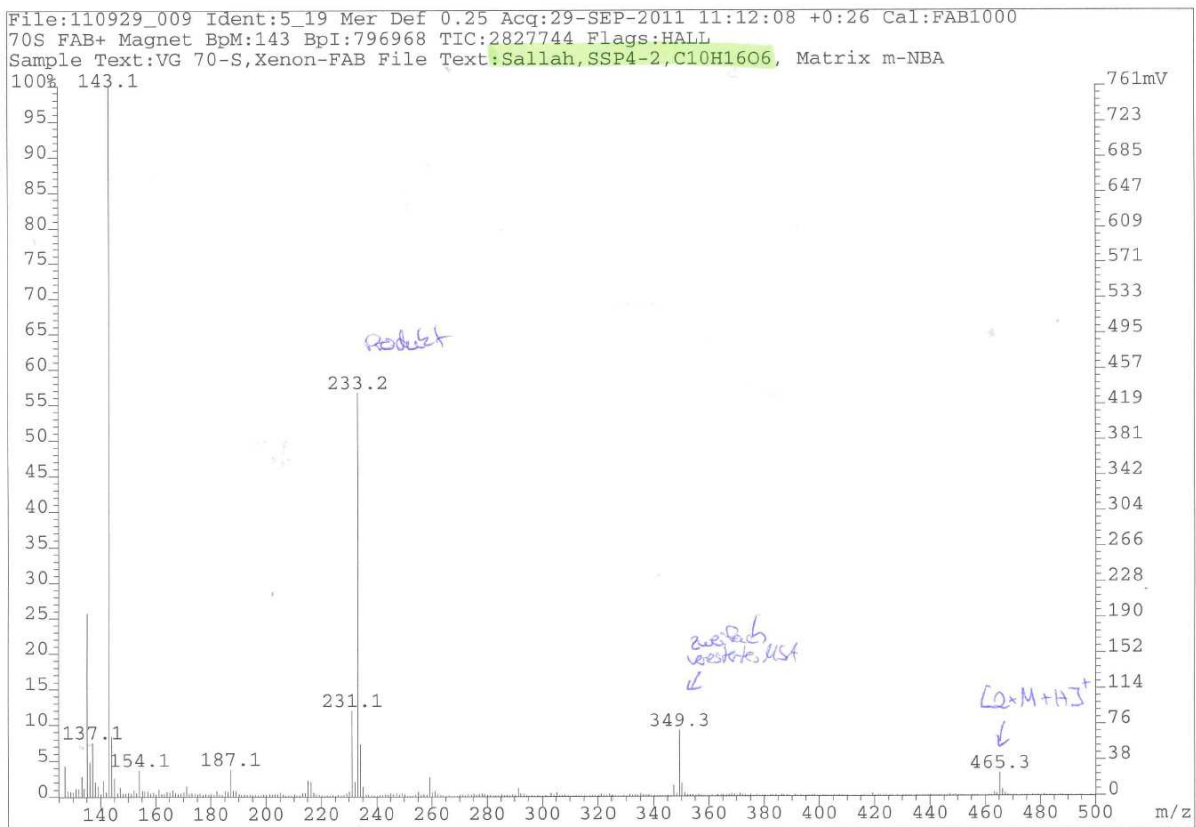
H,H-COSY-Spektrum von Mono-(Ethylidiglycoyl)maleat

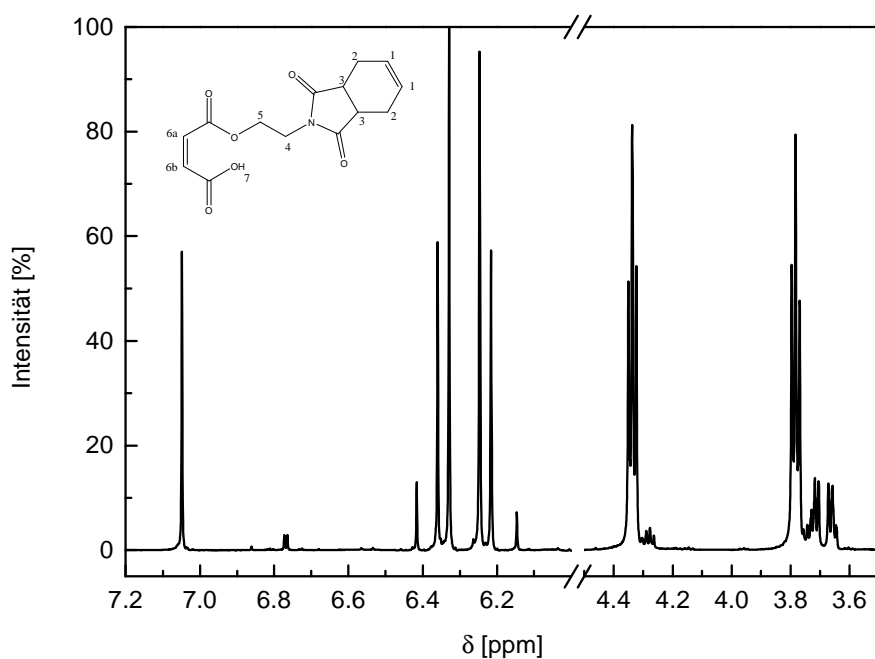


HSQC-Spektrum von Mono-(Ethylidiglycoyl)maleat

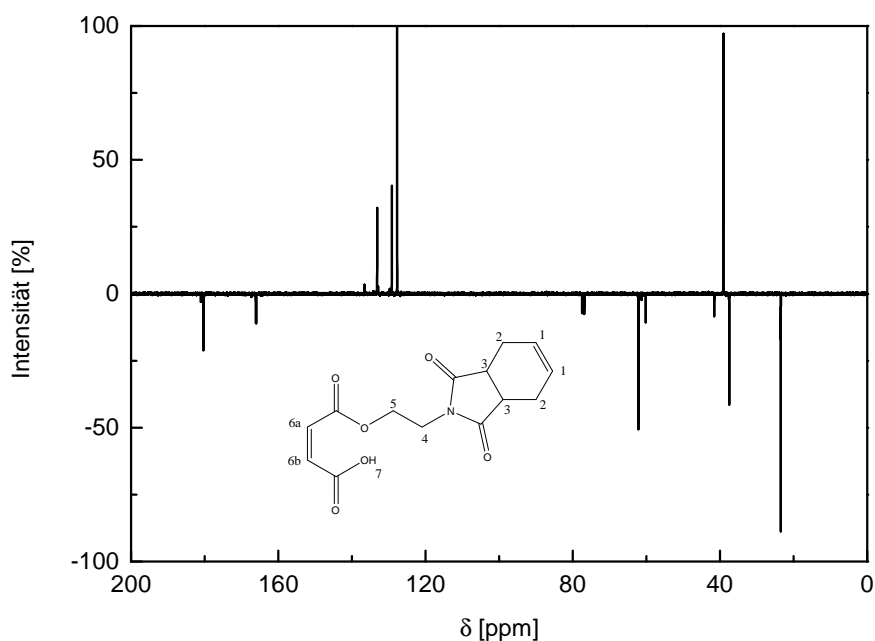


IR (Film):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2880 (R<sub>3</sub>CH-Valenzschw., w); 1720 (C=O-Valenzschw., s); 1415 (O-H-Valenzschw., w); 1099 (C-O-Valenzschw., s); 816 (olefinische C-H-Valenzschw., m).

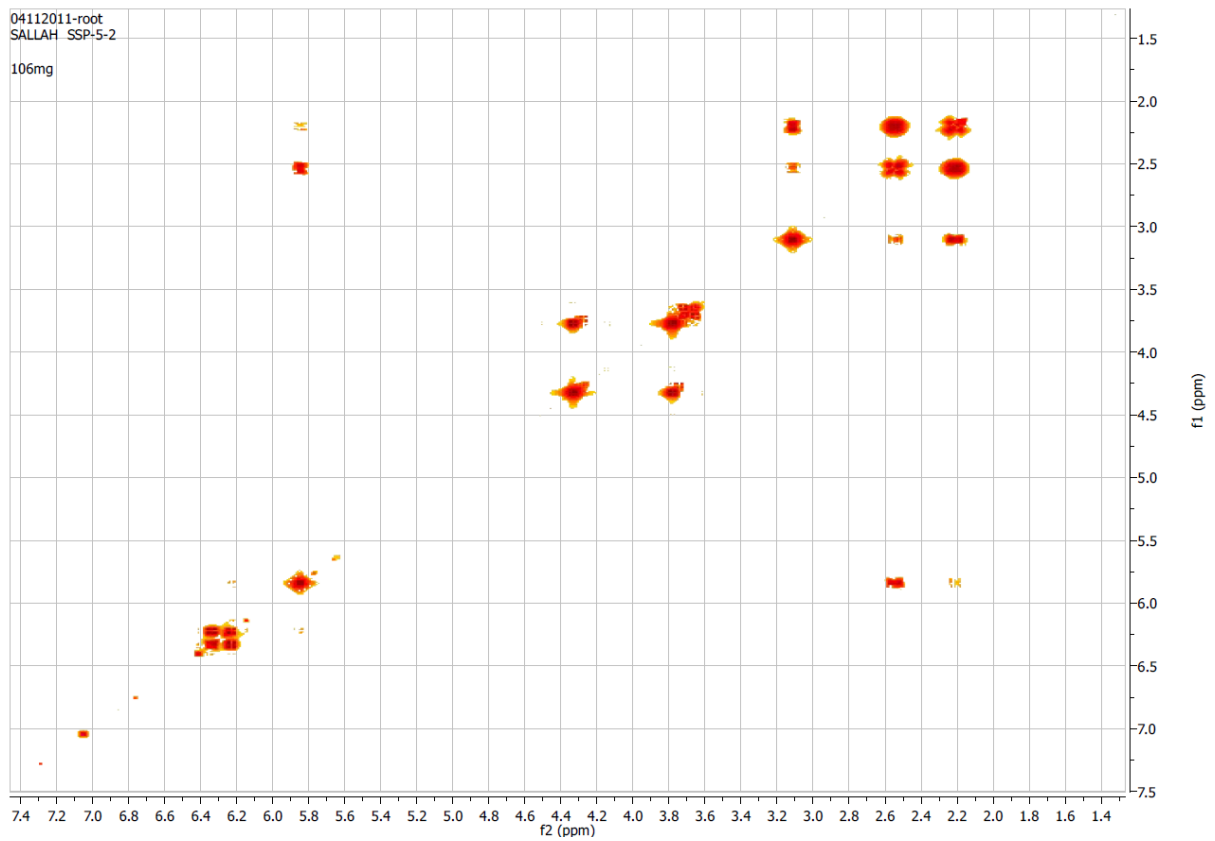




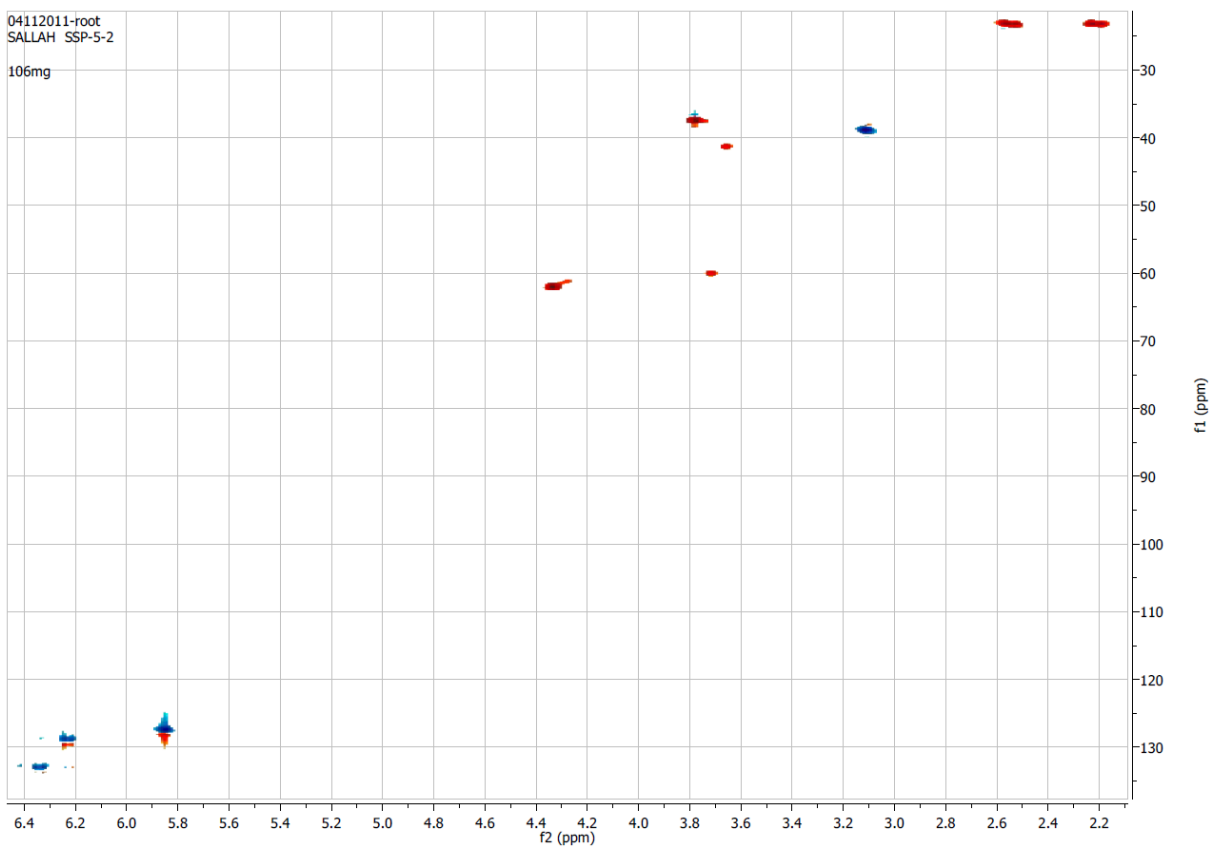
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 9.46 (s, 1 H,  $\text{H}^7$ ); 6.35 (d,  $^3J = 12$  Hz, 1H,  $\text{H}^{6a}$  oder b); 6.24 (d,  $^3J = 12$  Hz, 1 H,  $\text{H}^{6a}$  oder b); 5.85 (m, 2 H  $\text{H}^1$ ); 4.32 (t,  $^3J = 4$  Hz, 2 H  $\text{H}^5$ ); 3.77 (t,  $^3J = 4$  Hz, 2 H,  $\text{H}^4$ ); 3.10 (m, 2 H,  $\text{H}^3$ ); 2.55 (d,  $^3J = 16$  Hz 2 H,  $\text{H}^2$ ); 2.22 (d,  $^3J = 16$  Hz 2 H,  $\text{H}^2$ ).



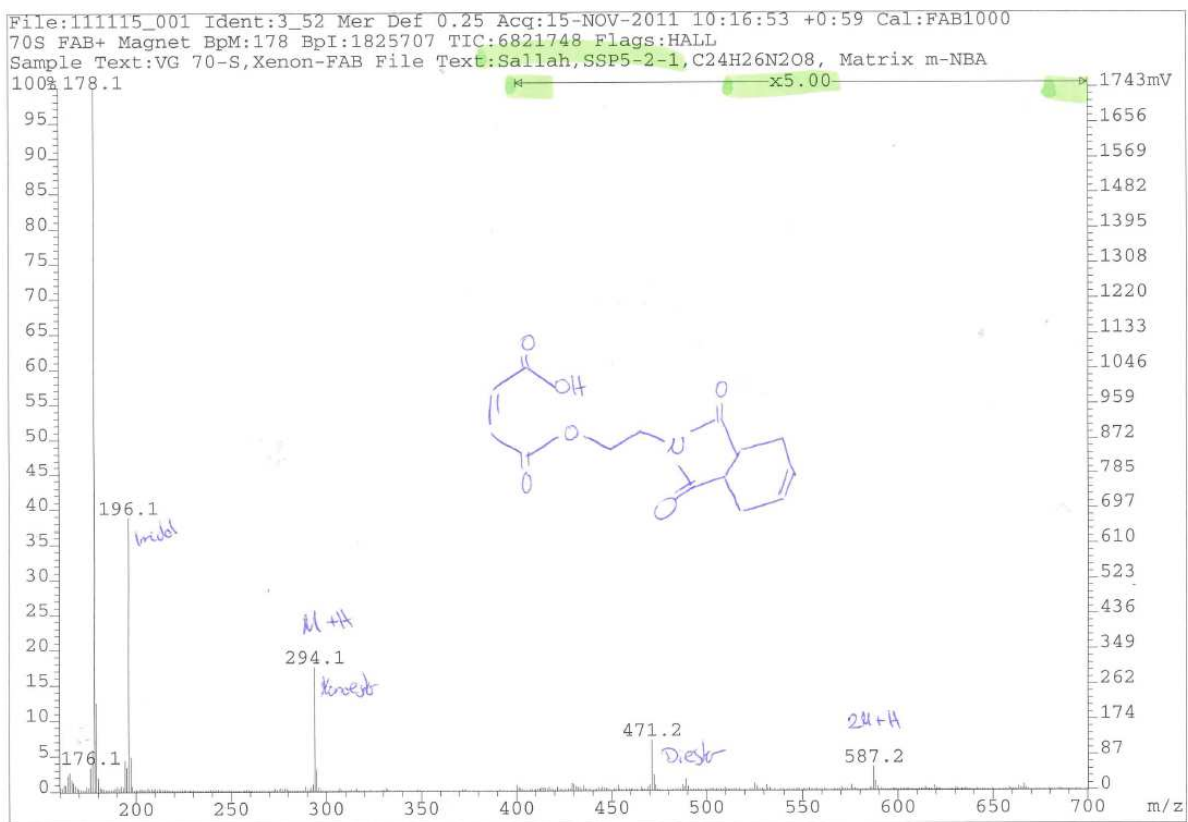
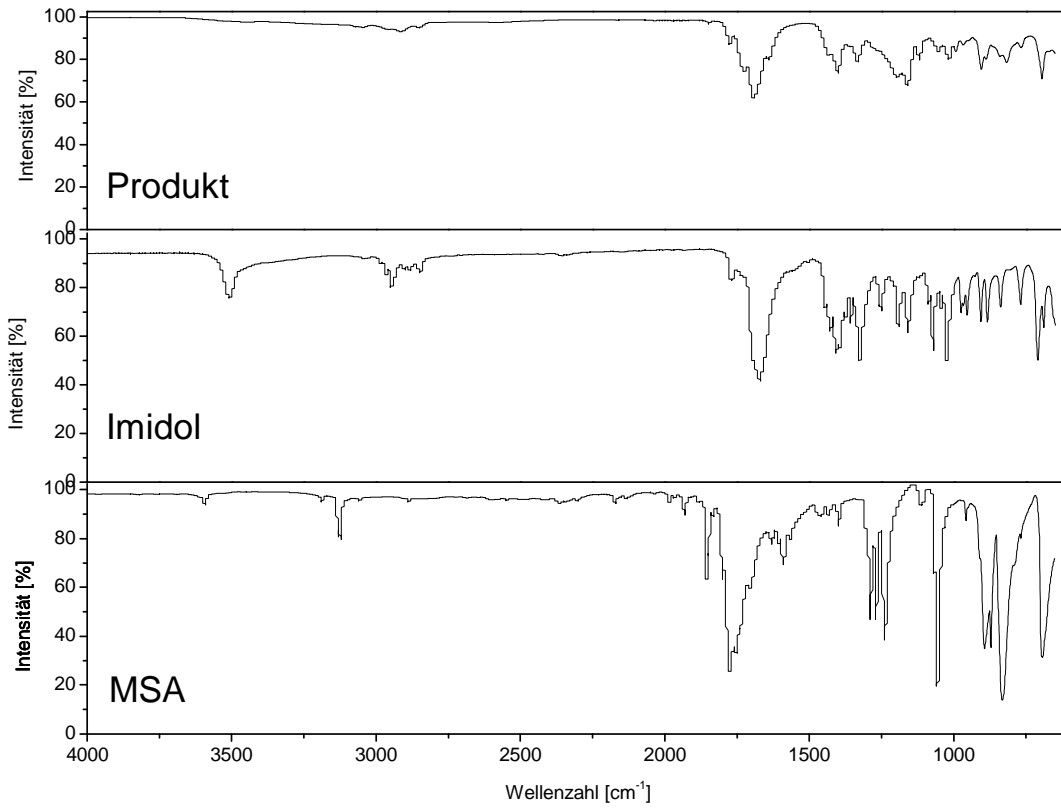
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 180.31 (1 C,  $\text{C}^{\text{CO-N}}$  oder  $\text{COOR}$ ); 166.02 (1C,  $\text{C}^{\text{CO-N}}$  oder  $\text{COOR}$ ); 133.13 (1 C,  $\text{C}^{6a}$  oder b); 129.10 (1 C,  $\text{C}^{6a}$  oder b); 127.67 (2 C,  $\text{C}^1$ ); 62.17 (1 C,  $\text{C}^5$ ); 39.07 (2 C,  $\text{C}^3$ ); 37.48 (1 C,  $\text{C}^4$ ); 23.41 (2 C,  $\text{C}^2$ ).



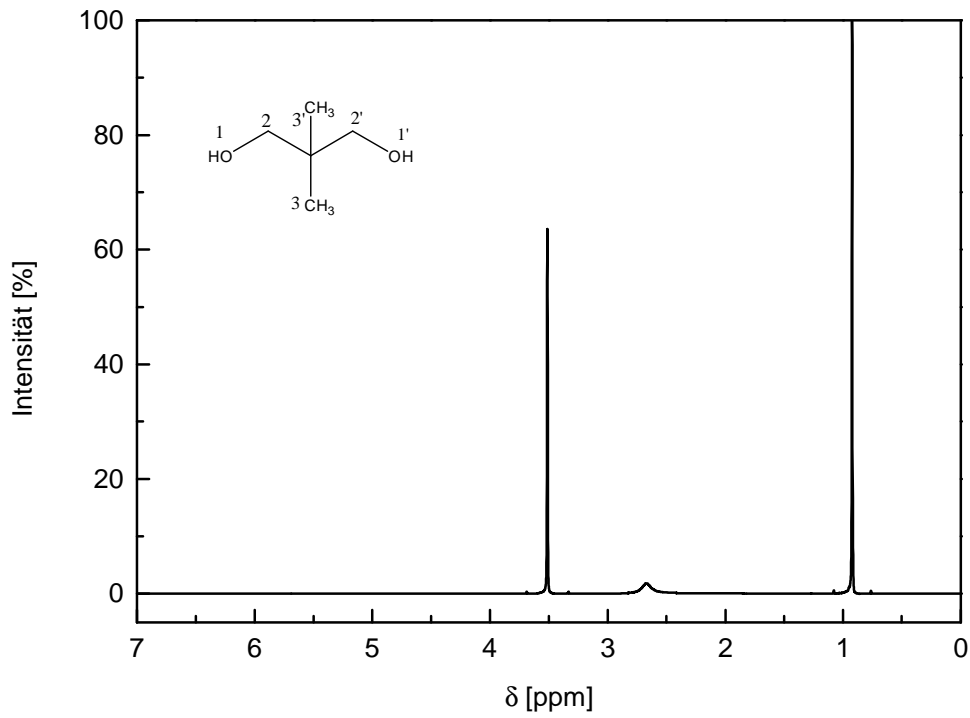
H,H-COSY-Spektrum von Mono-(Imidol-6-yl)-maleat



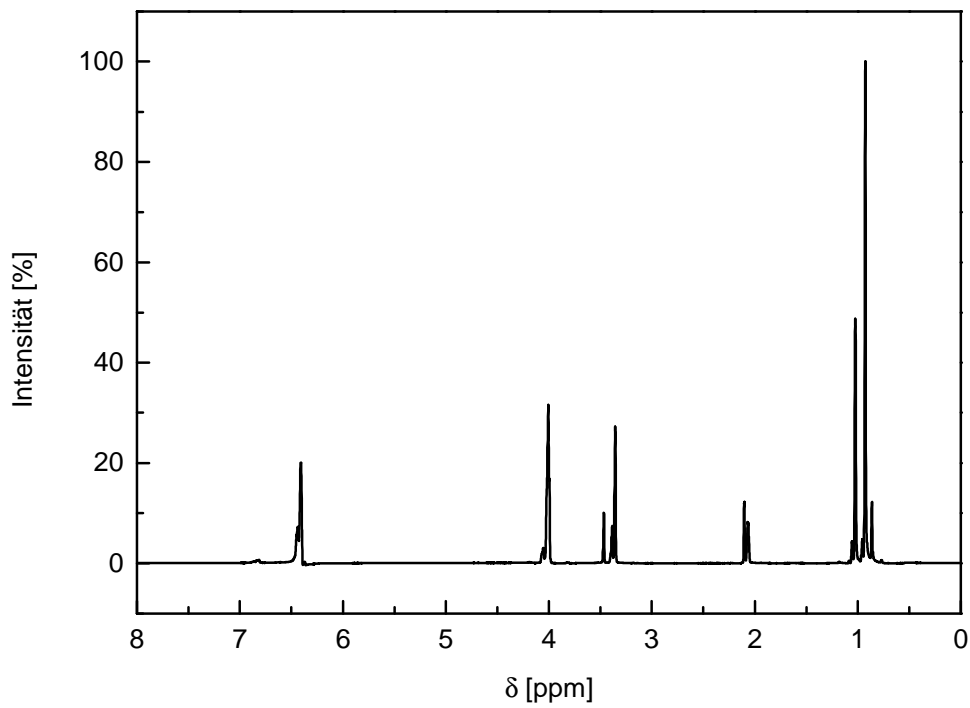
HSQC-Spektrum von Mono-(Imidol-6-yl)-maleat



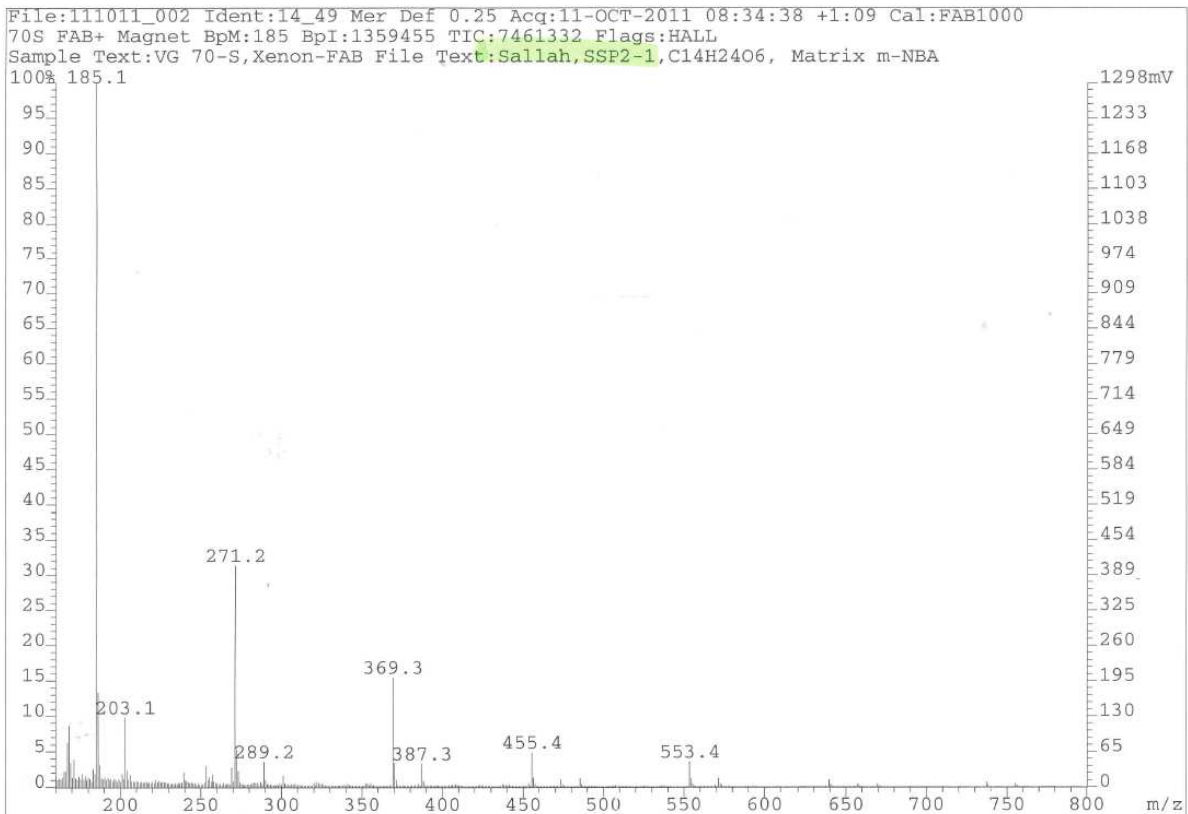
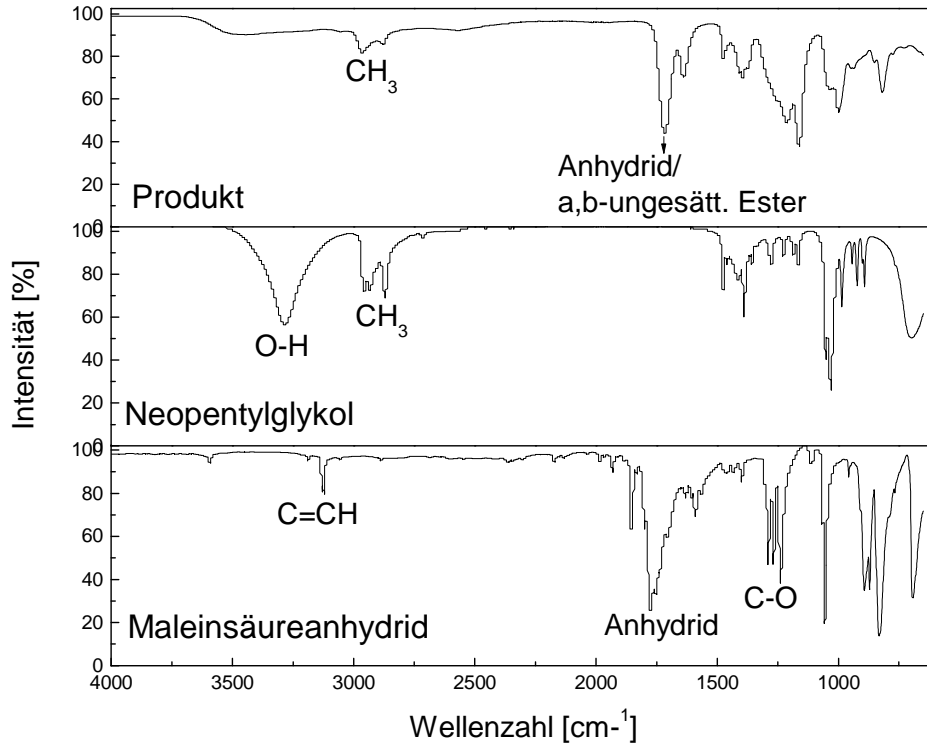


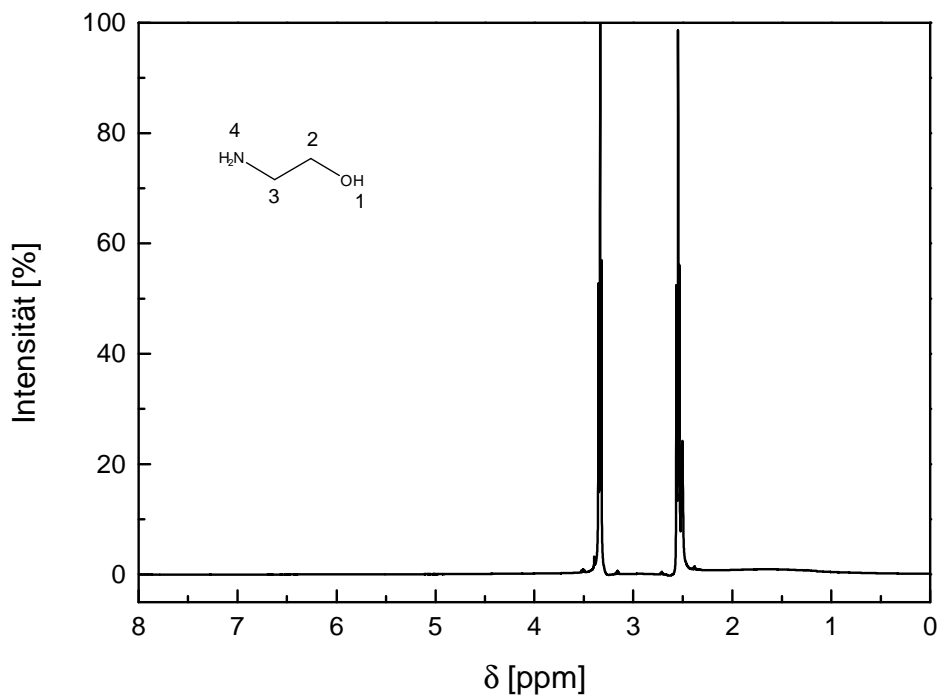


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 3.51 (s, 4 H, H<sup>2</sup> und 2'); 2.67 (s, 2 H, H<sup>1</sup> und 1'); 0.92 (s, 6 H, H<sup>3</sup> und 3').

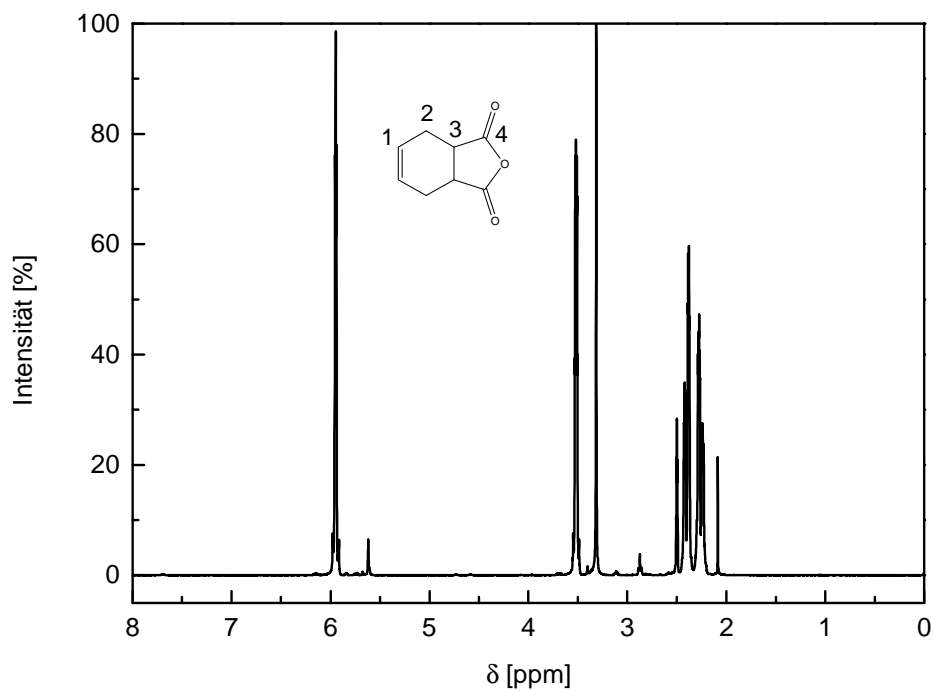


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung nach der Umsetzung von Maleinsäureanhydrid und Neopentylglykol

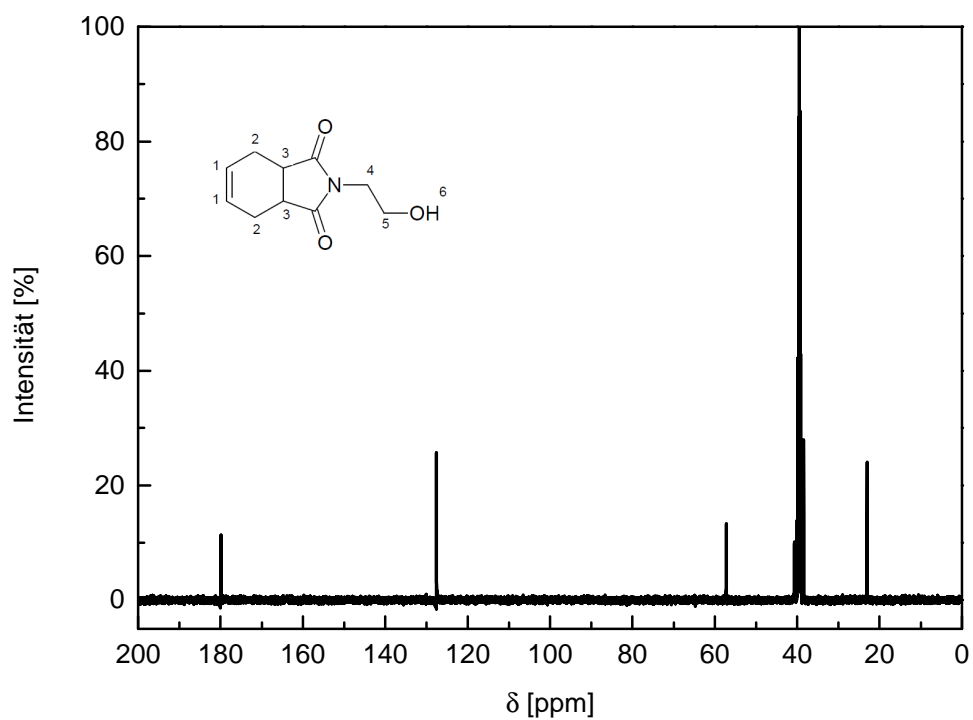
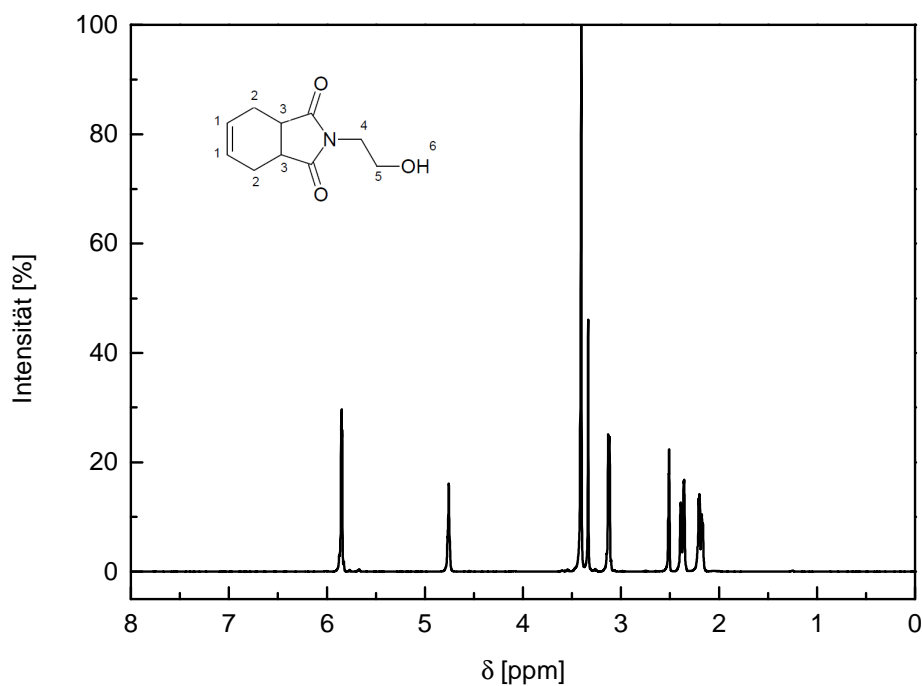


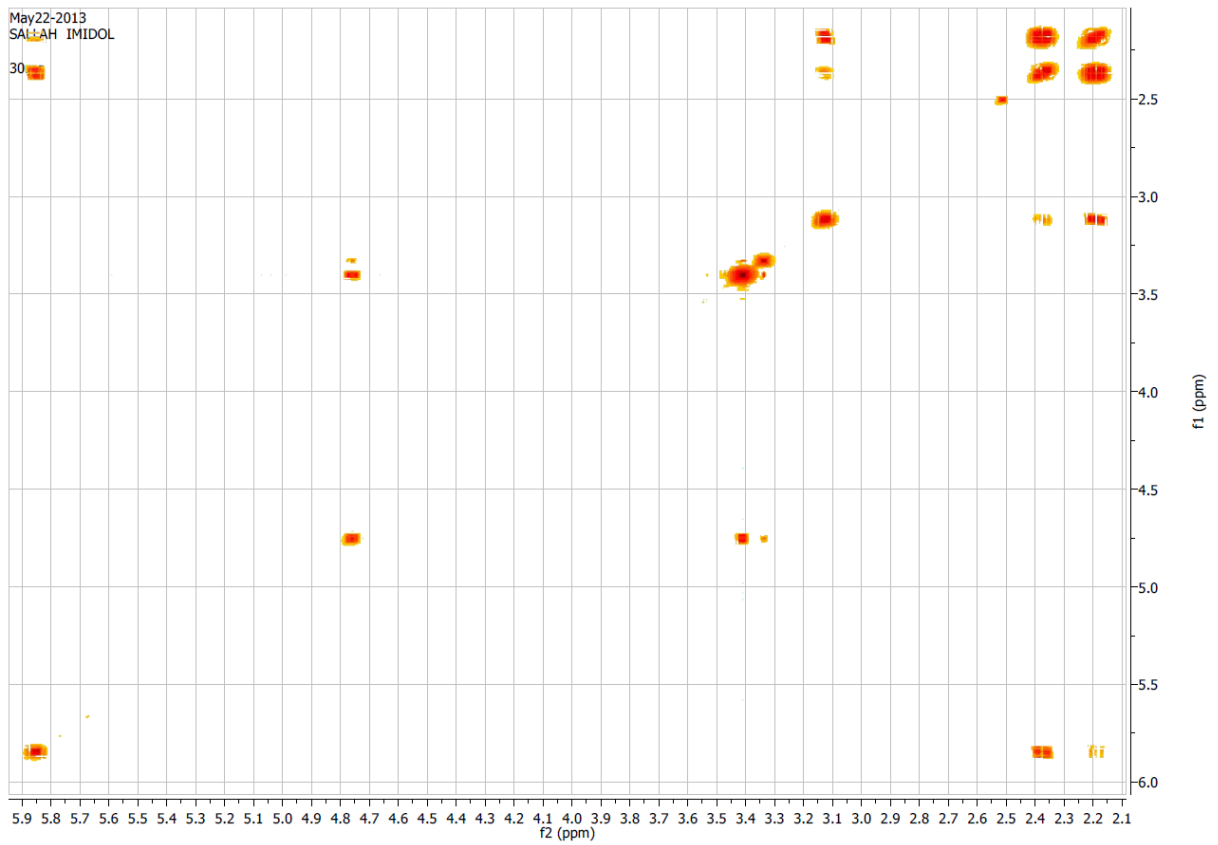


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 3.34 (t, <sup>3</sup>J = 4 Hz, 2 H, H<sup>2</sup>); 2.55 (t, <sup>3</sup>J = 4 Hz, 2 H, H<sup>3</sup>); 0.92 (s, 3 H, H<sup>OH</sup> und -NH<sub>2</sub>).

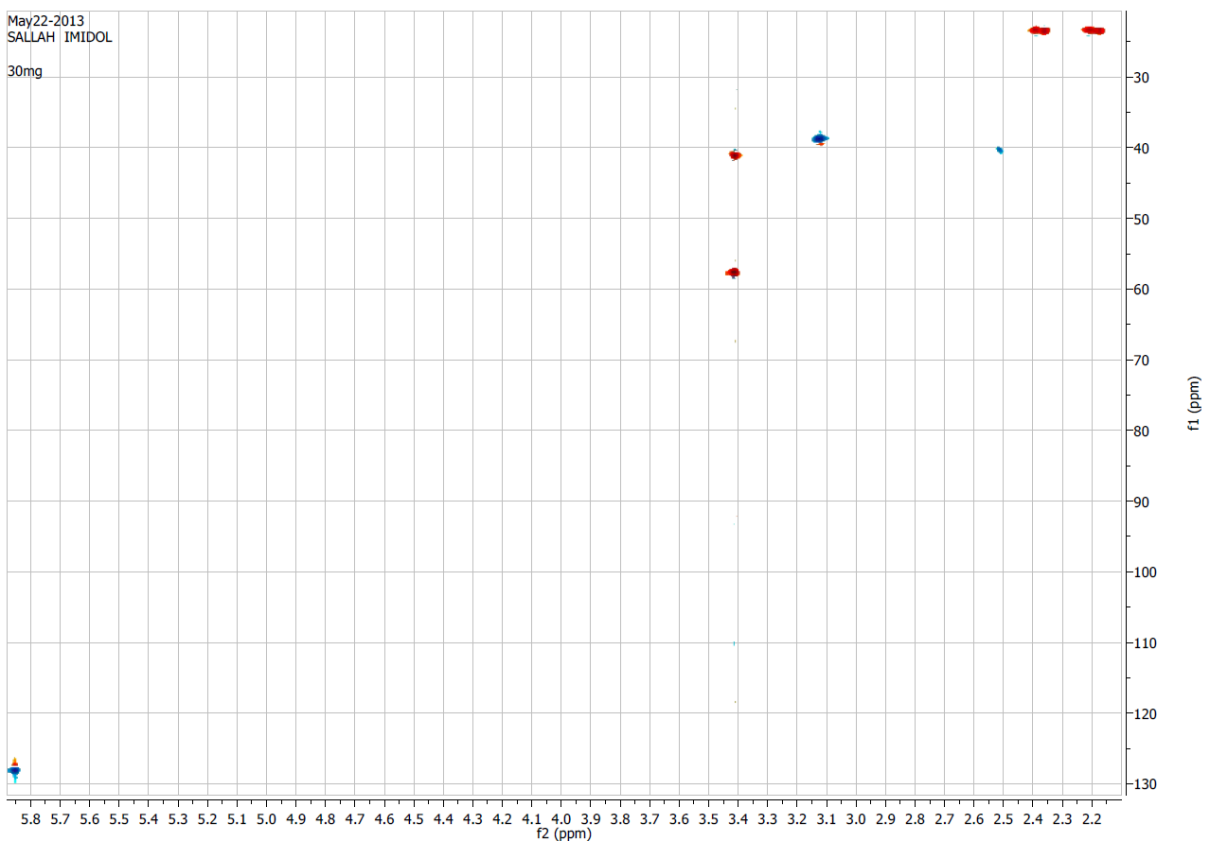


<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO<sub>6</sub>):  $\delta$  [ppm] = 5.95 (m, 2 H, H<sup>1</sup> und 1'); 3.52 (m, 2 H, H<sup>3</sup>); 2.41 (m, 2 H, H<sup>2</sup>), 2.26 (m, 2 H, H<sup>2</sup>).

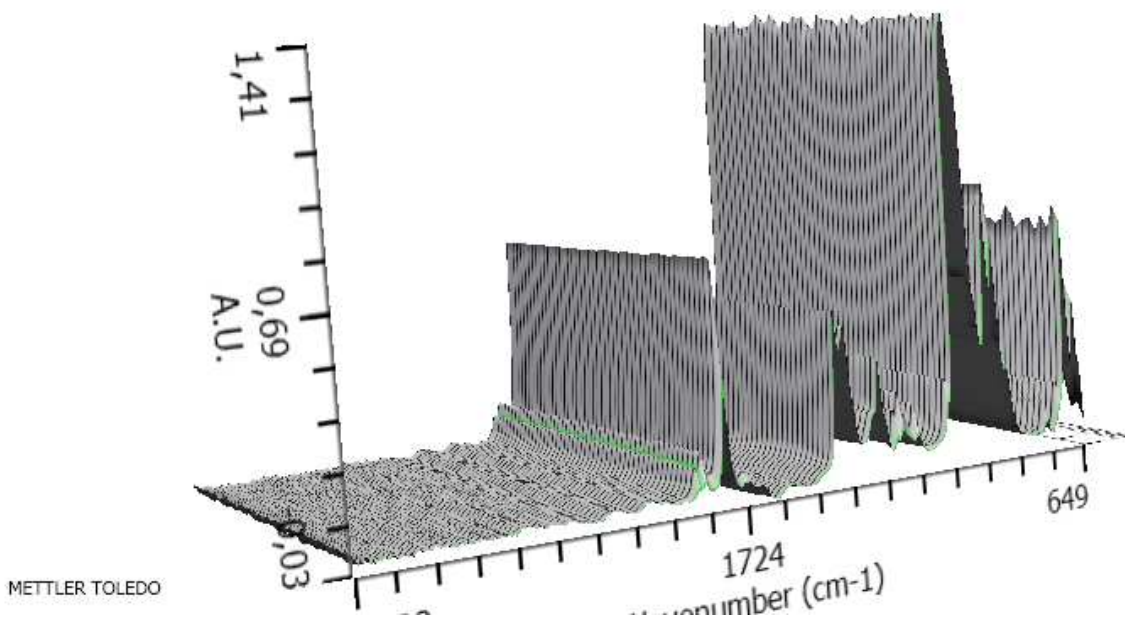
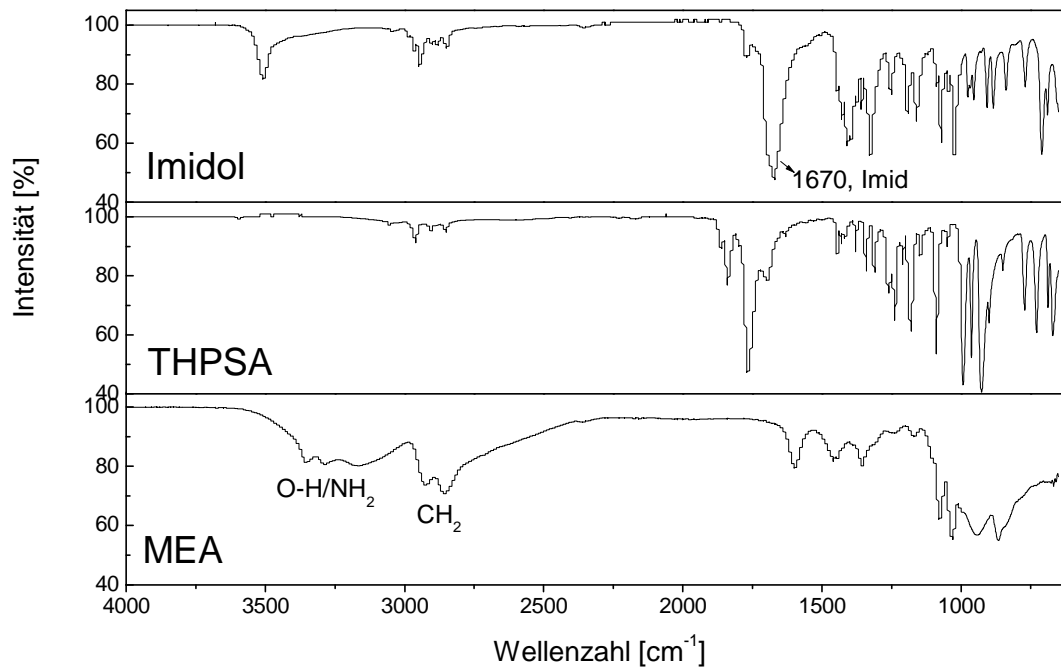




H,H-COSY-Spektrum von Imidol-6



HSQC-Spektrum von Imidol-6



Untersuchung der thermischen Stabilität von THPSA in DMSO mittels online-IR-Spektroskopie

## 10.4 Literaturverzeichnis

- [1] P. Hugo, „*Allgemeine Regeln und Auswertverfahren für Thermokinetische Messungen*“, Chem.-Ing.-Tech. **1993**, 65 (12), 1497-1500.
- [2] M.-A. Angelidou, P. Hugo, „*Bestimmung der Formalkinetik der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und 5-Nonanol nach der differentiellen Methode*“, Chem.-Ing.-Tech. 1990, 62 ( 9), 741-744.
- [3] D.J. O'Rourke, „*Evaluation of Reaction Kinetics Constants from Calorimetric Data*“, Mettler-Toledo GmbH, Analytical, 1-4.
- [4] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, „*Bekanntmachung einer sicherheitstechnischen Regel der Kommission für Anlagensicherheit (TRAS 410–Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen)*“, Bonn, **2012**, 1-26.
- [5] Mettler-Toledo AG, Bedienungsanleitung: „*RC1e mit Wärmefluss-Option*“, Schweiz, **2007**, 8-9.
- [6] J. Leonhardt and P. Hugo, „*Comparison of Thermokinetic Data Obtained by Isothermal, Isoperibolic, Adiabatic and Temperature Programmed Measurements*“, Journal of Thermal Analysis 1997, 49, 1535-1551.
- [7] S. Bohm, G. Hessel, H. Kryk, H.-M. Prasser, W. Schmitt, „*Auto-Catalytic Effect of Acetic Acid on the Kinetics of the Methanol/ Acetic Anhydride Esterification*“, Wissenschaftlich-Technische Berichte **2005**, 53-58.
- [8] D. Lavabre, V. Pimienta, G. Levy, and J. C. Micheau, „*Reversible, Mixed First- and Second-Order and Autocatalytic Reactions as Particular Cases of a Single Kinetic Rate Law*“, J. Phys. Chem. **1993**, 97, 5321-5326
- [9] W. J. Moore, „*Grundlagen der Physikalischen Chemie*“, Walter de Gruyter, Berlin, **1990**, 345.
- [10] M. Bundschuh, Dissertation: „*Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik*“, Berlin, 2004, 16-136.
- [11] F. Becker, „*Thermokinetische Meßmethoden*“, Zeitschrift für Verfahrenstechnik, Technische Chemie und Apparatewesen **1968**, 19, 933-980.
- [12] W. Hemminger, G. Höhne, „*Grundlagen der Kalorimetrie*“, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**, 61-63.

- [13] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, „*Technische Chemie*“, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2006**, 241-247.
- [14] K. Hertwig, L. Martens, „*Chemische Verfahrenstechnik*“, 2. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2012**, 61-72.
- [15] J. Finkendei, Dissertation: „*Online-Wärmebilanzierung chemischer Reaktionen im Technikum-Maßstab mit Hilfe der Temperaturschwingungsanalyse*“, Berlin, **2002**, 27-30.
- [16] M.-A. Angelidou, Peter Hugo, „*Bestimmung der Formalkinetik der Reaktion zwischen Benzoylchlorid und 5-Nonanol nach der differentiellen Methode*“, Chem.-Ing.-Tech. **1990**, 62 (9), 741-744.
- [17] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/kinetik/grundlagen/reaktionsreaktionsgesch.vlu> (Zugriff: 01.05.2015).
- [18] L. Grundemann, N. Fischer, S. Scholl, „*From Macro Batch to Micro-continuous Manufacturing: A New Eco-Friendly Production Process for Writing Ink Employing Micro-process Engineering*“, Chem. Eng. Technol. 2009, 32 (11), 1748–1756.
- [19] F. Rainone, N. Kockmann, B. Zimmermann, „*Industrial fine-chemical and pharmaceutical production with microreactor technology (MRT)*“, CPAC Satellite Meeting, Rome, **2008**, 8-11.
- [20] Fluitec Georg AG, „*Von Batch zu Conti: Prozessintensivierung von Fluitec*“, Neftenbach, No. 11.136 Rev. 1, 1-2.
- [21] D. S. Christen, „*Praxiswissen der Chemischen Verfahrenstechnik*“, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin/ Heidelberg, **2010**, 25.
- [22] H. G. Kandel: „*Verfahrenstechnische Methoden in der Wirkstoffherstellung*“, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, 104.
- [23] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, „*Einführung in die Technische Chemie*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**, 65-66.
- [24] J. Hagen, „*Chemiereaktoren – Auslegung und Simulation*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, 11.
- [25] E. F. Schmidt, „*Wärmeübergang und Druckverlust in Rohrschlangen*“, Zeitschrift für Technische Chemie **1967**, 39 (13), 781-832.
- [26] J. Gilg, „*Strömungslehre – Zusammenfassung*“, www.acrotex.net, **2008**, 10.
- [27] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, „*Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 2: Neue Technologien*“, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2004**, 759-819.



- [28] A. Hartmann, Dissertation: „*Wärme- und Stofftransport in gekrümmten Kanälen beim Übergang von freier zu erzwungener Konvektion*“, München **2002**, 20-21.
- [29] M. Adler, „*Strömung in gekrümmten Rohren*“, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik **1934**, 14 (5), 257-275.
- [30] D. Kralisch, Abschlussbericht: „*Forschungsprojekt: Neue Wege in der Darstellung organischer Halbleitermaterialien durch Einsatz der Mikroverfahrenstechnik*“, Jena, **2011**, 116.
- [31] D. M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, B. Zimmermann, „*Microreactor Technology: A Revolution of the Fine Chemical and Pharmaceutical Industries?*“, Chem. Eng. Technol. **2005**, 28 (3), 318-323.
- [32] H. Bockhorn, D. Mewes, W. Peukert, H.-J. Warnecke, „*Micro and Macro Mix*“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2010**, 252.
- [33] H. Brünemann, G. John, „*Mischgute und Druckverlust statischer Mischer mit verschiedenen Bauformen*“, Chemie-Ing.-Techn. **1971**, 43 (6), 248-254.
- [34] M. Al-Atabi, Y. A. Abakr, „*Laminar Mixing in SMX Static Mixers*“, J. Eng. Sci. Techn. **2007**, 2 (1), 95-101.
- [35] M. Coroneo, G. Montante, A. Paglianti, „*Computational Fluid Dynamics Modeling of Corrugated Static Mixers for Turbulent Applications*“, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, 51, 15986–15996.
- [36] A. L. Ventresca, Q. Cao, A. K. Prasad, „*The Influence of Viscosity Ratio on Mixing Effectiveness in a Two-fluid Laminar Motionless Mixer*“, The Canadian Journal of Chemical Engineering **2002**, 80, 614-621.
- [37] K. Dubnack, S. Körsten, T. Frank, G. Kreisel, „*Mikroreaktoren aus Glas für die Anwendung im Labor*“, Chemie Ingenieur Technik **2010**, 82 (10), 1807-1825.
- [38] A. Ghanema, T. Lemenanda, D. D. Vallea, H. Peerhossainic, „*Static mixers: Mechanisms, applications, and characterization methods – A review*“, Chemical Engineering Research and Design **2014**, 92, 205–228.
- [39] M. Zlokarnik, „*Rührtechnik - Theorie und Praxis*“, Springer-Verlag, Heidelberg, **1999**, 281-289.
- [40] S. Hirschberg, R. Koubek, F. Moserc, J. Schöck, „*An improvement of the Sulzer SMX static mixer significantly reducing the pressure drop*“, 13th European Conference on Mixing London, **2009**, 1-8.
- [41] D.M. Hobbs, F.J. Muzzio, „*Reynolds number effects on laminar mixing in the Kenics static mixer*“, Chemical Engineering Journal **1998**, 70, 93- 104.

- [42] M. Heniche, P. A. Tanguy, M. F. Reeder, J. B. Fasano, “*Numerical Investigation of Blade Shape in Static Mixing*”, American Institute of Chemical Engineers **2005**, *51* (1), 44-58.
- [43] S. Liu, A. N. Hrymak, P. E. Wood, “*Design Modifications to SMX Static Mixer for Improving Mixing*”, American Institute of Chemical Engineers **2006**, *52* (1), 150-157.
- [44] F. Theron, N. Le Sauze, A. Ricard, “*Turbulent Liquid-Liquid Dispersion in Sulzer SMX Mixer*”, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, *49*, 623–632.
- [45] J. M. Zalc, E. S. Szalai, and F. J. Muzzio, S. Jaffer, “*Characterization of Flow and Mixing in an SMX Static Mixer*”, AIChE Journal **2002**, *48* (3), 427-436.
- [46] T. Dietrich, “*Microchemical Engineering in Practice*”, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, 28-53.
- [47] D. Kirschneck, R. Marr, “*Anlagenkonzepte in der Mikroverfahrenstechnik*”, Chemie Ingenieur Technik **2006**, *78* (1-2), 29-38.
- [48] Ehrfeld Mikrotechnik BTS, Datenblatt: „*Schlitzplattenmischer*“, 3-5.
- [49] K. Schwetlick, „*Organikum*“, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 767.
- [50] J. Skrzypek, J. Z. Sadlowski, M. Lachowska, M. Turzariskih, „*Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. I. Sulfuric acid as a catalyst*“, Chemical Engineering and Processing **1994**, *33*, 413-418.
- [51] H. J. Bart, J. Reidetschmger, K. Schatka, A. Lehmann, „*Kinetics of Esterification of Succinic Anhydride with Methanol by Homogeneous Catalysis*“, International Journal of Chemical Kinetics **1994**, *26*, 1013-1021.
- [52] M. Grzesik, J. Skrzypek, T. Gumula, “*The Effect of the Catalyst Used on the Kinetics of Di-2-Ethylhexyl Maleate Synthesis*”, React. Kinet. Catal. Lett. **2000**, *71* (1), 13-18.
- [53] S. R. Bhutada, V. G. Pangarkar, “*Esterification of Phthalic Anhydride with 2-Ethylhexanol*”, J. Chem. Tech. Biotechnol. **1986**, *36*, 61-66.
- [54] R. Widell, “*Reaction Calorimetry as a Tool in Process Development, Research and Safety Analysis*”, Department of Chemical Engineering II, Lund University, **2005**, 1-5.
- [55] Y.-S. Duh, C.-C. Hsu, C.-S. Kao, S. W. Yu, “*Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation*”, Thermochemica Acta **1996**, *285*, 67-79.

- [56] H. Schmid, H. Sofer, B. Mayerböck, „*Kinetische Untersuchungen der Essigsäureanhydrid-Methanol-Reaktion mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie*“, Monatshefte für Chemie **1968**, 99, 463-468.
- [57] M. Grzesik, J. Skrzypek, M. Lachowska, „*Kinetics of esterification of maleic anhydride with n-hexanol using selected Catalysts*“, Institute of Chemical Engineering, Polish Academy of Sciences **2003**, 86.
- [58] R. Widell, H. T. Karlsson, „*Autocatalytic behaviour in esterification between anhydrides and alcohols*“, *Thermochimica Acta* **2006**, 447, 57–63.
- [59] F. Mata-Perez, J. F. Perez-Benito, “*The Kinetic Rate Law for Autocatalytic Reactions*”, *Journal of Chemical Education* **1987**, 64 (11), 925-927.
- [60] M. Kulawska, J. Zbigniew, J. Skrzypek, „*Kinetics of the Esterification of Maleic Anhydride with Octyl, Decyl or Dodecyl Alcohol over Dowex Catalyst*”, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2005**, 85 (1), 51-56.
- [61] J. F. Perez-Benito, “*Autocatalytic Reaction Pathway on Manganese Dioxide Colloidal Particles in the Permanganate Oxidation of Glycine*”, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 15982–15991.
- [62] Z.-G. Le, Z.-C. Chen, Y. Hu, Q.-G. Zheng, “*Organic Reactions in Ionic liquids: ionic liquid-promoted efficient synthesis of N-Alkyl and N-Arylphthalimides*”, *J. Heterocyclic Chem.* **2005**, 42, 735-737.
- [63] W. E. Hall, T. Higuchi, Ian H. Pitman, K. Uekama, “*Aminolysis of Acid Anhydrides in Water. II. Nonlinear Structure-Reactivity Relationships in the Aminolyses of Phthalic and Succinic Anhydrides*”, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94(23), 8153-8156.
- [64] A. R. Padwa, Y. Sasaik, K. A. Wolske, C. W. Macosko, “*Kinetics of Amine-Cyclic Anhydride Reactions in Moderately Polar Solutions*”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1995**, 33, 2165-2174.
- [65] A. A. Kuznetsov, A. Yu. Tsegel'skaya, and P. V. Buzin, “*One-Pot High-Temperature Synthesis of Polyimides in Molten Benzoic Acid: Kinetics of Reactions Modeling Stages of Polycondensation and Cyclization*”, *Polymer Science, Ser. A* **2007**, 49 (11), 1157–1164.
- [66] R. L. Kaas, „*Autocatalysis and Equilibrium in Polyimide Synthesis*”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1981**, 19, 2255-2267.

- [67] W. E. Hall, T. Higuchi, Ian H. Pitman, K. Uekama, "Aminolysis of Acid Anhydrides in Water. I. Rate Acceleration by Hydrophobic Bonding in Reactions between Small Molecules", *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94(23), 8147-8152.
- [68] R. Kluger, J. C. Hunt, „Aminolysis of Maleic Anhydride. Kinetics and Thermodynamics of Amide Formation“, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5667-5670.
- [69] J. Chen, Q. Chen, X. Yu, „Study on the Imidization Kinetics of Polyether-ester Polyamic Acid in Solid Phase by Microwave Radiation“, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 62, 2135-2138.
- [70] J. O. Iroh, K. Jordan, "Rate of Imidization of Polymerizable Reaction Mixtures: PMR-15", *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 66, 2529–2538.
- [71] Y. J. Kim, T. E. Glass, G. D. Lyle, J. E. McGrath, "Kinetic and Mechanistic Investigations of the Formation of Polyimides under Homogeneous Conditions", *Macromolecules* **1993**, 26, 1344-1358.
- [72] M. Tomikawa, S. Yoshida, N. Okamoto, "Novel Partial Esterification Reaction in Poly(amic acid) and Its Application for Positive-Ton", *Polymer Journal* **2009**, 41 (8), **2009**, 604–608.
- [73] C. Lee, T. Woo, M. Lee, "Effect of curing temperature on pretilt angles of polyimide alignment layer", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, 425, 189–195.
- [74] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 104.
- [75] ChemiSens AB, Bedienungsanleitung: "User Manual ChemiSens Reaction Calorimeter CPA102", 1-26.
- [76] <http://www.chemisens.se/CMS/> (Zugriff: 10.10.2013).
- [77] Ehrfeld Mikrotechnik BTS, Datenblätter: „Dichtscheibe“, „Einlassmodul“, „Druckregler“, „Miprowa-Reaktor“, „Rohrtemperiermodul“.
- [78] Stephanie Peschke, Präsentation: „Ehrfeld Mikrotechnik BTS –Miprowa Hochleistungsapparate“, Wendelsheim, **2012**.
- [79] K-Engineering, Betriebsanleitung: „Reaktionsmischpumpe HMR 040“.
- [80] H.-J. Jin, D.-S. Kim, B.-Y. Lee, M.-N. Kim, I.-M. Lee, H.-S. Lee, J.-S. Yoon, "Chain Extension and Biodegradation of Poly(butylene succinate) with Maleic Acid Units", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, 2240–2246.

- 
- [81] J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, R. M. Roberts, E. A. Smith, "*Heats of Organic Reactions. XIII. Heats of Hydrolysis of Some Acid Anhydrides*", J. Am. Chem. Soc. **1942**, 63, 1747-1752.
- [82] P. Hugo, R. Wu, "*Kinetik von vier gleichzeitig ablaufenden Teilreaktionen bei der Umsetzung von Toluylendiisocyanat und Benzylalkohol nach der differentiellen Methode*", Chem.-Ing.-Tech. **1993**, 65 (3), 317-320.
- [83] <http://www.prozesstechnik-online.de/chemie/-/article/5829525/26303873/> (Zugriff: 08.03.15).
- [84] B. Woldt: Diplomarbeit: „*Kalorimetrische Untersuchungen zur thermischen Reaktorauslegung für eine Imidsynthese*“, Hamburg, **2008**, 37-50.
- [85] W. Pettau, Analysenbericht: „*Imidol-6*“, Wesel, **2013**.
- [86] M. Schlüter, M. Hoffmann, N. Rübinger, „*Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikromischern – Teil 2: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens*“, Chemie Ingenieur Technik **2004**, 76 (11), 1682-1688.
- [87] E. D. Snijder, M. J. M. te Riele, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, „*Diffusion Coefficients of Several Aqueous Alkanolamine Solutions*“, J. Chem. Eng. Data **1993**, 38, 475-480.
- [88] Mündliche Übermittlung durch Herrn. Al-Masri, Elantas Beck GmbH, Februar 2014.