Zur Prozessintensivierung von Alkylierungsreaktionen in dispersen Systemen durch Mikroreaktionstechnik

Vom Fachbereich Produktionstechnik

der

UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung
des Grades Doktor-Ingenieur
genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Ing. Daniel Armin Waterkamp

Gutachter: 1. Prof. Dr. Ing. Jorg Thöming (Universität Bremen)
2. Prof. Dr. Ing. Michael Schlüter (Technische Universität Hamburg-Harburg)

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 2012

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass

ich diese Arbeit ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe und dass ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Den verwendeten Werken inhaltlich oder wörtlich entnommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Dank

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Jorg Thöming für die leidenschaftliche Betreuung meiner Arbeit bedanken, besonders auch dafür, dass er mir während meiner Tätigkeit in der „AG Thöming“ die Möglichkeit und Freiheit gegeben hat, auf vielerei Gebieten, wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen, wertvolle Erfahrungen zu sammeln.

Ebenfalls danke ich Prof. Michael Schlüter das Zweitgutachten dieser Arbeit übernommen zu haben und dafür mir in der gemeinsamen Zeit am UFT mit Rat und Tat zur Seite gestanden zu haben.

Mein Dank gilt auch den Partnern im NEMESIS Projekt: Dr. Thomas Schubert und Dr. Tom Beyersdorff von der Iolitec GmbH für die fruchtbare und freundschaftliche Zusammenarbeit und der Bereitstellung von Stoffdaten, Dr. Philip Jäger von der EUROTECHNICA GmbH für die gemeinsame Arbeit an der Reaktorkonzeptionierung, der Merck KGaA für die Hilfe bei der Stoffdatenermittlung und die wertvollen Diskussionsbeiträge, Dr. Natalie Salk, Torben Seemann und dem Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) Bremen für die Bereitstellung der Mischtechnik, Sandra Risse und vor allem Michael Heiland für das Zusammenwirken am NEMESIS Versuchsstand und für die vielseitigen Betrachtungen von Liebe und Leid.

Vielen Dank auch an Peter Behrend, Dr. Stefan Stolte, Dr. Ioana Stan, Ulrike Bottin-Weber, Jennifer Neumann und Salha Abdulkarim, die mich in der chemischen Analytik unterstützt haben, sowie meinen studentischen Mitarbeitern Thomas Möckel und Ocko Garen, die nun auch wissen, was es mit den ionischen Flüssigkeiten auf sich hat. Nicht vergessen möchte ich in meinem Dank meinen lieben Azubi Maurice Schlüter sowie Matthias Engelbert, der mir bei der Bearbeitung des Themas eine große Hilfe war.

Ebenfalls danke ich Andrea Kueck, die mir eine sehr gute Bürokollegin war und die sich als absolut schmerzfrei bewährt hat. Selbstverständlich richtet sich mein Dank auch an alle weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe, mit denen es eine Freude war zusammenzuarbeiten.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie und meinen Freunden und treuen Wegbegleitern an der Universität und außerhalb Foiko, Longus, Waldemar, Nelson und Janna danken; sie haben das Leben und die Arbeit bunter gemacht haben.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG 1

2 ALLGEMEINER TEIL 3

2.1 MIKROREAKTIONSTECHNIK 3

2.2 TRANSPORTPROZESSE IN (MIKRO-)REAKTOREN 7

2.2.1 Stofftransport 7

2.2.1.1 Konvektionsmodell – einphasige Rohrströmung 7

2.2.1.2 Dispersionsmodell – einphasige Rohrströmung 9

2.2.1.3 Zweiphasenströmung in Mikrokanälen 13

2.2.2 Stofftransport und Reaktion 16

2.2.2.1 Einphasige Reaktionen 16

2.2.2.2 Fluid/Fluid-Reaktionen 18

2.2.3 Wärmetransport 21

2.2.4 Wärmetransport und Reaktion 22

2.3 ALLGEMEINE REAKTIONSTECHNISCHE KENNGRÖßEN 24

2.4 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN 25

2.4.1 Synthese von ionischen Flüssigkeiten 28

2.4.1.1 Kationensynthese 29

2.4.1.2 Anionenmetathese 30

2.4.2 Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten 31

2.4.3 Thermische Zersetzung von IL und chromophore Verunreinigungen 31

2.4.4 Reaktionstechnik zur Herstellung von IL 33

2.4.4.1 Batchverfahren 34

2.4.4.2 Kontinuierliche Verfahren 35

2.4.5 Herstellung von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid 37

3 MATERIALIEN UND METHODEN 41

3.1 CHEMIKALIEN 41

3.2 VERSUCHSANLAGEN 42

3.2.1 Mikroreaktorsystem zur Mitteltemperatursynthese 42

3.2.2 Kapillarmikroreaktor zur Hochtemperatursynthese 44

3.2.3 Zweistufiger Kapillarreaktor – Farblose IL 47

3.3 QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER ALKYLIMIDAZOLIUM-KATIONEN (HPLC) 49

3.4 BESTIMMUNG DES UMSATZES UND DER AUSBEUTE 49

3.5 BROMBUTANGEHALT UND THERMISCHE STABILTÄT VON [BMIM]BR 50

3.6 VORREINIGUNG DER EDUKTE 1-BROMBUTAN UND 1-METHYLIMIDAZOL 51

3.7 VORBEREITUNG DER PRODUKTPROBEN ZUR UV-VIS SPEKTROMETRIE 51

3.8 BESTIMMUNG DES VERFÄRBUNGSGRADES PER UV-VIS SPEKTROMETRIE 51
3.9 AUFREINIGUNG VERFÄRBTER PRODUKTPROBEN 51
3.10 KOMBINATORISCHE VERSUCHE ZUR VERFÄRBUNGSBILDUNG 52

4 ERGEBNISSE 53

4.1 MITTELTEMPERATURSYNTHESE – MODULARES MIKROREAKTORSYSTEM 53
4.1.1 Wahl der Versuchsparameter 53
4.1.2 Phasenverhältnisse während der Synthese 54
4.1.3 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss 54
4.1.4 Effekt der Vermischung 56
4.1.5 Zusammenfassung 59
4.2 MODELLVORSTELLUNGEN 60
4.3 REAKTIONSKINETIK 65
4.4 REAKTORMODELLIERUNG UND -SIMULATION 67
4.4.1 Idealer Strömungsrohrreaktor 67
4.4.2 Ideal durchmischter diskontinuierlicher Rührkessel 69
4.4.3 Modellvalidierung - Rohrreaktor 70
4.4.4 Prozessintensivierung – Mikroreaktor versus Batchreaktor 73
4.5 HOCHTEMPERATURSYNTHESE – KAPILLARMIKROREAKTOR 79
4.5.1 Versuchsplanung 79
4.5.2 Temperatur- und Verweilzeiteffekt 82
4.5.3 Umsatzabhängigkeit des Verfärbungsgrades 84
4.5.4 Eduktvermischung 85
4.5.5 Strömungsgeschwindigkeit 86
4.5.6 Durchmesser 89
4.5.7 Effektkompensation – Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit 89
4.5.8 Real erreichte Prozessintensivierung 92
4.5.9 Simulationsergebnisse und Messergebnisse der Hochtemperatursynthese im Vergleich 93
4.5.10 Zusammenfassung 97
4.6 THERMISCHE STABILITÄT VON [BMIM]BR 98
4.7 BILDUNG VON FARBGEBENDEN NEBENPRODUKTEN 99
4.8 ZWEISTUFIGER KAPILLARMIKROREAKTOR ZUR HOCHTEMPERATURSYNTHESE 103
4.8.1 Versuchsplanung und Fragestellungen 103
4.8.2 Vordestillation der Edukte 105
4.8.3 Zudosierung von 1-Brombutan vor der zweiten Stufe 107
4.8.4 Variation des Eingangsverhältnisses 109
4.8.5 Zudosierung von 1-Brombutan in der zweiten Stufe bei erhöhtem Eingangsverhältnis 110

4.8.6 Konstantes Eduktverhältnis in beiden Reaktorstufen ... 111
4.8.7 Produktqualitäten im Vergleich ... 112
4.8.8 Zusammenfassung ... 113
4.8.9 Ausblick ... 115
4.9 STOFFTRANSPORT UND CHEMISCHE KINETIK - AUFHEBUNG DER STOFFTRANSPORTLIMITIERUNG ... 117
5 ZUSAMMENFASSUNG ... 123
6 BIBLIOGRAPHIE ... 127
ANHANG A – STOFFWERTE ... 147
ANHANG B - ABSCHÄTZUNG DER MAXIMALEN RADIALEN TEMPERATURERHÖHUNG ... 155
ANHANG C - BERECHNUNG DES WÄRMEDURCHGANGSKOEFFIZIENTEN ... 157
ANHANG D – VERTEILUNGSKOEFFIZIENT ... 161
ANHANG E1 – MODELL ZWEIPHASIGKEIT ... 162
ANHANG E2 – MODELL MIKROREAKTOR ... 170

Abkürzungsverzeichnis

Parameter

Zeichen	Bedeutung	Einheit
A	Fläche, Wärmeaustauschfläche	m^2 , dm^2
A_R	Frequenzfaktor der Reaktion	$L\ mol^{-1}\ s^{-1}$
A_i	Innere Wärmeaustauschfläche	m^2 , dm^2
A_a	Äußere Wärmeaustauschfläche	m^2 , dm^2
A_m	Mittlere Wärmeaustauschfläche	m^2 , dm^2
a	Temperaturleitfähigkeit	$m^2\ s^{-1}$
a	Volumenspezifische Oberfläche	$m^2\ m^{-3}$
c	Konzentration	$mol\ L^{-1}$
c_0	Anfangskonzentration	$mol\ L^{-1}$
c_P	Wärmekapazität	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$\bar{c}_p$	mittlere Wärmekapazität	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
d	Innendurchmesser	m , dm
d_h	hydraulischer Innendurchmesser	m , dm
D	Wendeldurchmesser, Außendurchmesser	m
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
D_m	molekularer Diffusionskoeffizient	$m^2\ s^{-1}$
$D_{MeIm,IL}$	Diffusionskoeffizient MeIm in IL-Phase	$m^2\ s^{-1}$
E_a	Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}$
$E(t)$	Verweitzeitverteilung	1
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve	1
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	$J\ mol^{-1}$
J	Stoffmengenstromdichte	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$

L	Länge	m , dm
n	Stoffmenge	mol
n	Reaktionsordnung	1
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol s^{-1}
M	Molmasse	kg mol^{-1}
m	Masse	kg
m_{ges}	Gesamtmasse	kg
$m_{Produkt}$	Masse des Produktes	kg
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W m^{-2} K^{-1}
k	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
$k_{MeIm,IL}$	Stoffübergangskoeffizient MeIm, IL- zu AM-Phase	m s^{-1}
K	Verteilungskoeffizient	1
K	Gleichgewichtskonstante	1
k_B	Boltzmann-Konstante ($1{,}38 \cdot 10^{-23}$)	J K^{-1}
k_R	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	L $mol^{-1}s^{-1}$,s^{-1}
k'_R	Modifizierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
p	Druck	bar, Pa
r	variabler Radius	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol L^{-1} s^{-1}
R	Radius	m , dm
R	Allgemeine Gaskonstante (8,314)	J mol^{-1} K^{-1}
$r_{Mol,MeIm}$	Molekülradius von MeIm	m
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	kg Tag^{-1} m^{-3}
s	Wanddicke	m
S	Selektivität	1

t	Zeit	s
T	Temperatur	°C , K
ΔT_{ad}	adiabate Temperaturerhöhung	K
t_D	Zeitkonstante der Diffusion	s
$T_{Kühl}$	Temperatur des Kühlmediums	K
$T_{Reaktor}$	Reaktortemperatur	K
t_R	Zeitkonstante der Reaktion	s
t_w	Zeitkonstante der Wärmeleitung	s
U	Umfang	m , dm
v	Strömungsgeschwindigkeit	cm s^{-1}
v_T	Tangentiale Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	L
$V_{Reaktor}$	Reaktorvolumen	L
$\dot{V}$	Volumenstrom	L s-1
w	Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
$\overline{w}$	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
x	Verstärkungsfaktor für die Nusselt-Zahl	1
X	Umsatz	1
Y	Ausbeute	1
z	Koordinate in Längenrichtung	m

Einheitenlose Bezeichnungen und tiefgestellte/hochgestellte Indizes

Abkürzung	Bedeutung
*	GGW (Gleichgewicht)
0	Anfangszustand
-A	mit Anion beladenes Ionenaustauscherharz
A	Komponente A
a	außen
AISI	American Iron & Steel Institute
A,L1	Komponente A in Flüssigphase 1
A,L2	Komponente A in Flüssigphase 2
A,L1,GGW	Komponente A in Flüssigphase 1 an der Phasengrenzfläche im GGW
AM	Alkylierungsmittel, Alkylierunsmittelphase
aus	Zustand am Reaktorausgang
B	Komponente B
[BMIM]	1-Butyl-4-methylimidazolium Kation
[BMIM]Br	1-Butyl-4-methylimidazolium Bromid
[BMIM]Br, IL	[BMIM]Br in der IL-Phase
[BMIM]Cl	1-Butyl-4-methylimidazolium Chlorid
[BMPyrr]Br	1-Butyl-4-methylpyrrolidinium Bromid
[BPy]Cl	Butylpyridinium Chlorid
BrBu	1-Brombutan
BrBu,AM	1-Brombutan in der AM-Phase
BrBu,IL	1-Brombutan in der IL-Phase
BrBu,ges	BrBu gesamt
C	Komponente C

D	Komponente D
ein	Eingangsbedingungen
ges	Gesamt
GGW	Gleichgewicht
HA	Brønstedt-Säure mit höherwertigem Anion A
IL	Ionic Liquid = Ionische Flüssigkeit, IL-Phase
i	innen
lam	laminar
max	maximal
M1/M2/M3/M4	Reaktionsmodule 1/2/3/4
MA	Metallsalz mit höherwertigem Anion
MeIm	Methylimidazol
MeIm,AM	Methylimidazol in der AM-Phase
MeIm,ges	Methylimidazol gesamt
MeIm,IL	Methylimidazol in der IL-Phase
[MIM]	Methylimidazolium-Kation
NR_3	Nukleophil mit drei organischen Resten
$[R_1R_2IM^+]X^-$	Allgemeine Form der Alkylimidazolium Halogenide
R_1, R_2	Organische Reste, Alkylketten
RS,a	Ringspalt außen
RS,i	Ringspalt innen
RTIL	Room temperature ionic liquids
RX	Elektrophiles organisches Halogenid
V	Versuch
z	in z-Richtung, axial

Dimensionslose Kenngrößen

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
Bo	Bodenstein-Zahl	1
Ca	Kapillar-Zahl	1
Da_{II}	Damköhler Zahl zweiter Art	1
Fo	Fourier-Zahl	1
Ha	Hatta-Zahl	1
Nu	Nusselt-Zahl	1
Pe	Peclet-Zahl für den Wärmetransport	1
Pe_{ax}	Peclet-Zahl für axiale Dispersion	1
Pr	Prandlt-Zahl	1
Re	Reynolds-Zahl	1
We	Weber-Zahl	1

Griechische Buchstaben

Abkürzung	Bedeutung	Einheit
α_i	innerer Wärmeübergangskoeffizient	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$
α_a	äußerer Wärmeaustauschkoeffizient	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$
δ	Grenzschichtdicke	m
η	Dynamische Viskosität	Pa s
Φ	Relative Verweilzeit	1
η_C	Dynamische Viskosität der kontinuierlichen Phase	Pa s
η_C	Dynamische Viskosität der dispersen Phase	Pa s
λ	Wärmeleitfähigkeit	W m

ν	Kinematische Viskosität	$m^2\ s^{-1}$
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	1
π	Kreiszahl	1
ρ	Dichte	$kg\ dm^{-3}$
σ_{ab}	Grenzflächenspannung	Pa m
τ	hydrodynamische Verweilzeit	s , min

1 Einleitung und Zielsetzung

Was ist das Besondere an der Alkylierung von Aminen wie Imidazolen mit Halogenalkanen? Aus genannter chemischer Umformung gehen ionische Flüssigkeiten, landläufig als IL (engl. = ionic liquids) abgekürzt, und deren Vorstufen hervor. Sie sind Salze mit niedrigem Schmelzpunkt und speziellen Eigenschaften. Als grün wird diese Stoffklasse bezeichnet, da sie unter anderem hervorragende Lösemitteleigenschaften mit geringer Volatilität, das heißt geringer Emission, verbindet. Die Wissenschaft bescheinigt den IL, dass mit ihrer Hilfe zahlreiche industrielle Prozesse verbessert, oder fachlich ausgedrückt, intensiviert werden. Dies kann durch höhere Energieeffzienz, Zeitersparnis, Aballvermeidung oder auch durch Ersatz risikoreicher Chemikalien erreicht werden.

Mit wachsendem Interesse an ionischen Flüssigkeiten kommt deren kostengünstige Verfügbarkeit in genügender Qualität große Bedeutung zu. Denn Prozessintensivierung sollte sich nicht nur auf das Resultat des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten beschränken, sondern schon bei deren Erzeugung beherzigt werden; bereits bei der diskontinuierlichen Darstellung von IL im kleinen Labormaßstab bestehen Unzulänglichkeiten: Die Alkylierungen von Imidazolen durch Halogenalkane sind stark exotherm und besonders bei „größeren Chargen“ von mehreren Litern schwer zu kontrollieren. Mit der Zweiphasenbildung im Reaktionsverlauf kommt es zu Mischproblemen und zu Verfärbungen der IL, die vorrangig bei hohen Synthesetemperaturen im Produktionsprozess entstehen. Farblosigkeit von IL ist ein Qualitätsmerkmal, das von Abnehmern gefordert wird und bei ausgewählten Anwendungen, wie zum Beipiel in der Spektroskopie, zu erfüllen ist. Die Entstehung von Verfärbungen ist ein Hinweis auf Nebenproduktbildung.

Wie in jedem industriellen Umwandlungssprozess ist die Produktivität, beziehungsweise die Geschwindigkeit der Umwandlung eine Schlüsselgröße. Stillstandzeiten für Reinigung und Wartung sind auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Sicherheit während der Prozesse ist eine notwendige Bedingung, genauso wie das Erreichen der Produktqualitätvorgabe.

Hohe Produktionsraten pro Reaktorvolumen und Zeiteinheit, gemeinhin als Raum-Zeit-Ausbeute bezeichnet, sind selbstredend auch für die Imidazoliumhalogenide anzustreben, jedoch verbirgt sich hier ein Dilemma. Eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit kann zwar durch Anheben der Prozesstemperatur erreicht werden, allerdings besteht aufgrund der

starken Exothermie der chemischen Umwandlung die Gefahr der Selbstbeschleuning und des unkontrollierten Temperaturanstiegs (und Druckanstiegs), welcher im schlimmsten Fall zum Versagen der Reakormaterialien führen kann. Zudem leidet die Produktqualität im unkontrollierten Hochtemperaturbereich, das heißt die Selektivität bezüglich des Hauptproduktes sinkt, unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Auch wenn hohe Temperaturen mit entsprechenden „starken“ Materialien beherrscht werden, das Problem mangelnder Produktqualität bleibt bestehen. Bislang sind hochwertige, weitgehend farblose ionische Flüssigkeiten, die ohne zusätzlich Lösemittel hergestellt werden, nur in kleinen Mengen bei niedrigen Temperaturen mit entsprechend sehr niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten zugänglich.

Für Stoffumwandlungen mit extremer Wärmetönung und Mischsensitivität bietet sich der Einsatz von mikro-und ministrukturierten Reaktor- und Mischkomponenten an. Ein Portfolio von ähnlich gelagerten Problemstellungen zeigt, dass mit Hilfe der Mikroverfahrenstechnik hohe Prozessintensivierungsgrade erreicht werden. Unter Prozessintensivierung ist in diesem Zusammenhang das Anheben der Raum-Zeit-Ausbeute und der Selektivität bezüglich des Hauptproduktes sowie Resourcenschonung zu verstehen. Bei der Mikroverfahrenstechnik beruht die prozessintensivierende Wirkung auf dem hohen Verhältnis von Apparateoberfläche zu -volumen, welches große volumenbezogene Wärmeströme und intensive Mischwirkungen ermöglicht. Neue Prozessfenster hinsichtlich der Reaktandenkonzentrationen, des Temperaturniveaus und des Druckbereichs sind durch Anwendung der Mikroverfahrenstechnik leicht umsetzbar.

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob die lösemittelfreie Herstellung von Imidazoliumhalogeniden durch Alkylierung von Imidazolen mit Halogenalkanen unter Anwendung von mini-bzw. mikrostrukturierten Apparatekomponenten hinsichtlich Produktivität und Produktqualität verbessert werden kann. Ist das Dilemma unter Zuhilfenahme der Mikroreaktionstechnik lösbar und können Imidazoliumhalogenide auch bei hoher Temperatur und hohen Raum-Zeit-Ausbeuten mit entsprechender Reaktionsführung in hoher Qualität, das heißt ohne verfärbende Nebenprodukte, hergestellt werden? Die Beantwortung dieser Frage wird in dieser Arbeit am Beispiel der Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid, kurz [BMIM]Br, aus 1-Methylimidazol und 1-Brombutan behandelt. Hierbei steht ebenfalls das Verständnis des Stoffsystems und der involvierten Mechanismen im Vordergrund.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Mikroreaktionstechnik

Mikroreaktoren sind Apparaturen, deren innere Struktur durch typische Kanaldurchmesser zwischen 10 und 1000 µm (Kandlikar 2006) gekennzeichnet ist. Charakteristische Längen- und Zeitskalen für Transportvorgänge bewegen sich aufgrund dessen in solch kleinen Dimensionen, dass Stoff- und Wärmeaustauschprozesse sehr schnell ablaufen (Löwe 1999, Delsman 2005).

Bei Apparaten in konventionellen Dimensionen (einige Zentimeter und größer) bilden sich Strömungsstrukturen mit einer charakteristischen Länge von 100 µm bis 1 mm aus. Die korrespondierenden Diffusionszeiten liegen für diesen Fall im Bereich von 1ms für Gase und 1 s für Flüssigkeiten. Für mikrostrukturierte Bauteile (100 µm – 1 mm) entstehen Strukturen, die im Bereich von 1µm liegen, mit der Konsequenz stark verkürzter Diffusionszeiten von 100 µs in Gasen und 1ms in Flüssigkeiten (Kockmann 2008). Kanalgeometrien im Mikrometerbereich bedeuten sehr hohe Verhältnisse von Reaktoroberfläche zu Reaktorvolumen bis zu einigen 10000 m^2 m^{-3}. In konventionellen Systemen ist dieser Wert meist wesentlich kleiner als 100 m^2 m^{-3} (Jähnisch 2004).

Die physikalischen Rahmenbedingungen von mikrostrukturierten Apparaturen eröffnen neue Möglichkeiten innerhalb der Prozessführung von chemischen Reaktionen, insbesondere im Hinblick auf die Intensivierung von Wärme- und Stofftransport. Vor allem Reaktionen und Prozesse mit starker Wärmetönung, seien sie exotherm oder endotherm, können in mikrostrukturierten Apparaturen effektiv geführt werden, da extrem hohe volumenspezifische Wärmeströme realisierbar sind. Bei exothermen Prozessen bedeutet dies die Verringerung oder gänzliche Vermeidung von punktuellen Überhiztungen (Hot spots), welche in „Makroapparaturen“ bei denselben Bedingungen (T, p) auftreten würden. Als Folge der intensiven Energieabfuhr ist es möglich, die Geschwindigkeit von Umwandlungsprozessen durch Temperaturerhöhung anzuheben, ohne dass nennenswerte räumliche Temperaturunterschiede im System in Erscheinung treten, die sich im Extremfall im thermischen Durchgehen des Reaktors äußern.

Neue Prozessfenster, also hohe Prozesstemperaturen und –drücke, ebnen durch den Effekt der Reaktionsbeschleunigung vielfach den Weg für extrem hohe Raum-Zeit-Ausbeuten

(RZA). Im Vergleich zu traditionellen Prozessvarianten (bspw. diskontinuierlicher Rührkessel) liegen sie nicht selten um mehrere Größenordungen höher. Ebenfalls lassen sich durch die homogene Temperaturverteilung Selektivitäten von chemischen Reaktionen stark verbessern, gleichbedeutend mit einer Reduktion der Nebenproduktbildung (Rebrov 2003, de Mas 2003).

Neben chemischen Prozessen mit hohen Energieinhalten sind auch mischsensitive Reaktionen prädestiniert für eine Umsetzung in Mikroreaktoren (Kockmann 2008). Mischzeiten lassen sich in mikrostrukturierten Bauteilen auf wenige Millisekunden reduzieren (Bayer 2005). Gleichzeitig ist der Energieaufwand zum Erreichen derselben Mischgüte im Vergleich zur herkömmlichen Mischtechniken vielfach kleiner (Commenge 2005).

In Mikroreaktoren herrschen meist laminare Strömungsverhältnisse, die sich leicht reproduzieren lassen. Reproduzierbare Reaktionsbedingungen ermöglichen es, gleich bleibende Produktqualitäten zu erzeugen, eine essentielle Voraussetzung beispielsweise für die Bereitstellung pharmazeutischer Produkte (Jensen 2001). Desweiteren bieten Reaktoren im Mikromaßstab durch ihre inhärente Sicherheit (sehr kleine Volumina) die Möglichkeit risikominimierter Produktion toxischer und explosiver Chemikalien (Haswell 2001).

In der Akademia existiert eine Vielzahl von Studien, die das hohe Potential der Mikroverfahrenstechnik untermauern. Neben den chemischen Reaktionen können ebenfalls Prozesse wie Adsorption, Absortion, Destillation, Rektifikation und Extraktion Prozessintensivierung durch den mikroverfahrenstechnischen Ansatz erfahren (Ehrfeld 2000, Hessel und Hardt 2004, Kockmann 2008). Eine Auswahl von Einsatzmöglichkeiten der Mikroreaktionstechnik zeigt Tab. 1.

Dass die Mikroreaktionstechnik zukünftig industriell hoch relevant werden kann, verdeutlicht eine Studie von Roberge (Roberge 2005). Er stellt bei der Analyse des Reaktionsportfolios von Lonza fest, dass 50 % der 86 betrachteten Stoffumwandlungen von der Mikroreaktoranwendung profitieren würden. Höhere Ausbeuten und Selektivitäten im Vergleich zur etablierten Batch- oder Semi-Batch-Technik bedeuten einen dramatisch reduzierten Aufwand im Downstream-Processing, das beispielsweise im pharmazeutischen Sektor einen der größten Kostenfaktoren darstellt (Roberge 2004). Roberge und Kockmann prophezeien den Durchbruch der Mikroreaktionstechnik in ausgewählten Bereichen der chemischen und pharmazeutischen Industrie (Roberge 2008, Kockmann 2008), wie es nachstehende Beispiele indizieren.

Johnson & Johnson setzt Mikroreaktoren zur Umsetzung von instabilen pharmazeutischen Zwischenprodukten bei hohen Temperaturen ein (Zhang 2004). Clariant meldet ein Patent zur Herstellung von Pigmenten an (Patent Clariant 2005). Einen Prozess für die radikalische Polymerisierung von Acrylaten mit Mikromischern im Pilotmaßstab betreibt die Firma Siemens Solutions Process Industries (Bayer 2005). Die Firma DSM, Linz, nutzt ein vom Karlsruhe Research Center entwickeltes Reaktormodul mit Mikrostrukturen für diverse Flüssigphasenreaktionen. Eine Kapazität von 1700 kg/h zeigt, dass die Umsetzung der Prinzipien in der Mikroverfahrenstechnik nicht gleichbedeutend mit niedrigen Durchsätzen sein muss (URL fzk 2009). In Gemeinschaftsarbeit konzipieren die Uhde GmbH und die Degussa AG einen mikrostrukturierten Reaktor in Modulbauweise für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen, der Durchsätze von mehreren Kubikmeter pro Stunde erlaubt (Markowz 2004).

Der konventionelle Weg den Produktionsmaßstab vom Labormaßstab auf die industrielle Skala auszuweiten, wird mit der Vergrößerung der Apparatedimensionen erreicht. Stoff- und Wärmetransportbedingungen ändern sich in diesem Fall allerdings stark, was oft eine Reoptimierung des Prozesses erfordert. Dies kann sehr zeit- und kostenintensiv werden. Um den Durchsatz von Mikroreaktoren auf einen industriellen Maßstab zu vergrößern, wird statt des konventionellen Scale-up-Verfahrens ein so genanntes Scale-out oder auch Numbering-up durchgeführt, was eine Vervielfachung der Reaktoreinheiten bedeutet. Stoff- und Wärmetransportbedingungen bleiben für jeden Reaktionsstrang gleich, die Erfahrungen aus dem Labor können direkt auf den Industriemaßstab übertragen werden (Watts 2007). Das größte Problem, dass in diesem Zusammenhang zu nennen ist, stellt die Gleichverteilung der Eduktströme auf die Reaktoreinheiten dar. Togashi berichtet über ein erfolgreiches Numbering-up ohne Selektivitätsverlust am Beispiel der Nitrierungsreaktion (Togashi 2009). Iwasaki zeigt dieses auch für die kontinuierliche radikalische Polymerisation von Methacrylaten (Iwasaki 2006).

Die Hoffnung, die in die Mikroverfahrenstechnik gesetzt wird, spiegelt sich ebenfalls in Förderprogrammen wie dem Forschungscluster Novel Process Windows der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (URL DBU 2009) oder dem Rahmenprogramm Mikrosysteme mit dem Schwerpunkt Mikroverfahrenstechnik des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, BMBF, (URL BMBF 2009), sowie der europäischen Initiative IMPULSE (URL Impulse 2009) wider. Hessel und Bazzanella sehen in der Verwendung von

mikrostrukturierten Reaktoren eine zukünftige Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie und für den Standort Deutschland (Hessel und Bazzanella 2004). Auch in der Lehre ist dieser bevorstehende Wandel begriffen worden, wie das Verbundlehrprojekt Mikropraktikum (URL Mikropraktikum 2009) zeigt, das unter Beteiligung vier norddeutscher Universitäten ins Leben gerufen wurde.

Tab. 1: Beispielhafte Übersicht der Einsatzgebiete der Mikroreaktionstechnik

Reaktionstyp	Anwendungsbeispiel in der Mikroreaktionstechnik
Mehrstufige Reaktionen	• Kontinuierliche und exakte Führung (Verweilzeit und Temperatur) komplexer mehrstufiger Synthesen (Kawaguchi 2005). • Kontrolle von reaktiven/instabilen Intermediaten (Suga 2003).
Gasreaktionen	• Diffusives Mischen in Mikromischern für Gasphasenreaktionen (Pfeifer 2005). • Integriertes Mikroreaktorkonzept zur HCN-Herstellung im Hochtemperaturmodus, Vermeidung von Nebenproduktbildung (Hessel 1999). • Produktion von hochtoxischem Phosgen aus CO und Chlorgas mit vollständiger Chlorumsetzung (Ajmera 2001).
Gas/Flüssig-Systeme	• Entschärfung stark exothermer Fluorierung von Aromaten mit Fluorgas (Chambers 1999). • Selektive Hydrierung von ungesättigten Aldehyden in der Mehrphasenkatalyse, Reaktionsbeschleunigung durch Aufhebung von Stofftransportlimitierungen (Önal 2005).
Flüssig/Flüssig-Systeme	• Starke Erhöhung der Reaktionsgeschindigkeit bei der Nitrierung von Benzol (exotherm, Stofftransport limitiert) (Burns 2001). • Nitrierung von Phenol mit hohen Selektivitäten (Ducry 2005) • Herstellung eines instabilen Vitamin-Precursors (Löwe 1999)
Partikelsynthese	• Fällungsreaktoren für die Herstellung von Nanopartikeln (Krishnadasan 2004) und Polymerminirods (Stäbchen) im Segmented Flow-Mode (Gross 2006) • Herstellung von Salzpartikeln mit enger Partikelgrößenverteilung (Jongen 2002, McCarthy 2007).

2.2 Transportprozesse in (Mikro-)reaktoren

Die Einordung der Transportphänomene ist ein elementarer Bestandteil der Auslegung von Mikroreaktoren und Beurteilung deren Leistungsfähigkeit. Zur Charakterisierung von Mikroreaktoren hinsichtlich der Wärme- und Stofftransportvorgänge eignen sich dimensionslose Kenngrößen sowie die charakteristischen Zeiten für den Stoff- und Wärmetransport (konvektiv und diffusiv) und für Stoffumwandlungen durch chemische Reaktion.

2.2.1 Stofftransport

Der Stofftransport in inkompressiblen, newtonschen Flüssigkeiten in Strömungskanälen setzt sich aus einem konvektiven und einem diffussiven Anteil zusammen. Es existieren zwei idealisierte Modellvorstellungen, die von rein konvektivem Stofftransport ausgehen. Diese Modelle finden unter der Voraussetzung Anwendung, dass der Diffusionsanteil sehr gering im Gegensatz zum konvektiven Anteil ausfällt.

2.2.1.1 Konvektionsmodell – einphasige Rohrströmung

Ein Idealfall der Rohrströmung ist die Pfropfenströmung, bei der radial keine Unterschiede im Geschwindigkeitsprofil (maximale Quervermischung) existieren und axiale Diffusionsprozesse nicht ins Gewicht fallen (Abb. 1, rechts). Alle Fluidelemente besitzen die mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ. Dieser Idealfall tritt häufig näherungsweise in Erscheinung, wenn eine turbulente Strömung vorherrscht (Kockmann 2008, Knösche 2005).

Ein weiterer strömungsmechanischer Spezialfall ist die rein laminare Strömung (Schichtenströmung, Abb. 1, links). Sie äußert sich in einem typisch parabolischen Strömungsprofil (Gl. 1) (Baehr 2004). Die Fluidelemente besitzen, gemäß ihrer Strömungsbahn, unterschiedliche Verweilzeiten (siehe auch Abb. 3). Bei idealem und voll ausgebildetem Strömungsprofil nimmt die maximale Strömungsgeschwindigkeit w_{max} bei r = 0 den doppelten Wert der mittleren Strömungsgeschwindigkeit ($\overline{w}$) an.

$$w_z(r) = 2 \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \cdot \overline{w} \qquad \textbf{Gl. 1}$$

Der laminare Strömungsbereich wird durch den Wert der Reynoldszahl Re (Gl. 2) eingegrenzt. Bei Re < 2300 kann von einem laminaren Strömungsbild ausgegangen werden (Kockmann 2008, Baehr 2004).

$$Re = \frac{\overline{w} \cdot d_h}{\nu} \qquad \textbf{Gl. 2}$$

In Gl. 1 und Gl. 2 ist w_z (r) (m s^{-1}) die vom Radius abhängige axiale Strömungsgeschwindigkeit, r (m) ist der variable Radius, R (m) der Innenradius des Rohres, $\overline{w}$ (m s^{-1}) ist die über den Strömungsquerschnitt gemittelte Fließgeschwindigkeit, d_h (m) ist der hydraulische Durchmesser[1] und ν (m^2 s^{-1}) die kinematische Viskosität des Fluides.

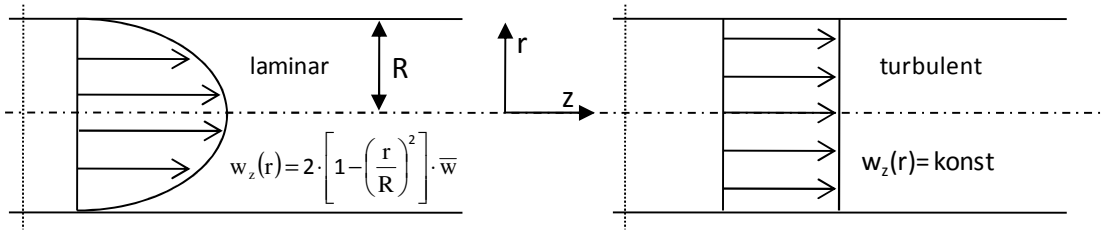


Abb. 1: Die idealen Extremfälle der einphasigen Strömung eines newtonschen Fluides durch eine gerade Rohrleitung: Bei laminarer Strömung (Re < 2300) bildet sich das typische parabolische Geschwindigkeitsprofil aus (links). Im turbulenten Fall (Re > 4000) und vernachlässigbarer Dispersion besitzt jedes Fluidteilchen dieselbe mittlere Strömungsgeschwindigkeit (rechts).

Der differentielle Druckverlust dp (Pa) über ein Rohrlängenelement dz (m) bei voll ausgebildeter laminarer Rohrströmung einer newtonschen Flüssigkeit mit der dynamischen Viskosität η (Pa s) ist (Baehr 2004)

$$-\frac{dp}{dz} = \frac{8 \cdot \eta \cdot \overline{w}}{R^2} \quad . \qquad \textbf{Gl. 3}$$

In mikrostrukturierten Reaktoren herrschen in der Regel laminare Strömungsbedingungen.

[1] Der hydraulische Durchmesser ist in Gl. 9 definiert und ist für Kanäle mit kreisförmigem Querschnitt gleich dem Innendurchmesser.

2.2.1.2 Dispersionsmodell – einphasige Rohrströmung

Meist lassen sich die in Abb. 1 illustrierten Modelle nicht auf das Verhalten realer Reaktoren anwenden. Ein Ansatz für eine realistischere Beschreibung von einphasigen Strömungsprozessen ist das Dispersionsmodell. Es basiert auf der Vorstellung, dass dem konvektiven Stoffstrom Diffusion (D_m) beziehungsweise Dispersion (D_{ax}) überlagert ist. (Abb. 2) (Kockmann 2008, Clicq 2004). Diffusion und Dispersion in axialer Richtung verbreitern die Verweilzeitverteilung, Diffusion in radialer Richtung fokussiert sie. Die Bodensteinzahl Bo kann herangezogen werden, um die Rückvermischung und ihre Auswirkung auf die Verweilzeitverteilung in einem Strömungsrohrreaktor, der durch das Dispersionsmodell beschrieben wird, einzuschätzen. Sie repräsentiert das Verhältnis vom konvektiven Stofftransport zum Stofftransport durch Dispersion. Für Bodensteinzahlen > 100 kann axiale Dispersion vernachlässigt werden, was näherungsweise einem Plug-Flow-Verhalten (Pfropfenströmung) entspricht (Kockmann 2008).

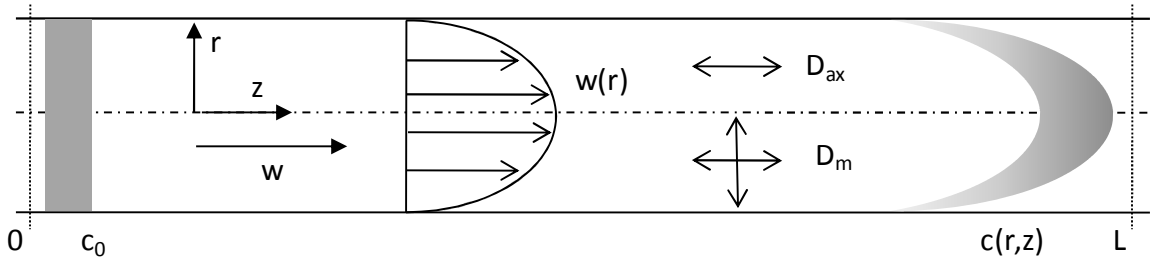


Abb. 2: Überlagerung von axialer Dispersion und molekularer Diffusion bei laminarer Strömung durch einen Kanal mit kreisförmigem Querschnitt. Die Tracersubstanz (c_0) aufgegeben als homogenes zylindrisches Fluidelement mit der Konzentration c_0 verteilt sich durch die Effekte der axialen Dispersion sowie der radialen/axialen Diffusion (Kockmann 2008).

Bei Kanaldurchmessern von > 1 cm hat die Diffusion quer zur Strömungsrichtung meist kaum einen Einfluss auf die Verweilzeitverteilung. In Mikroskalen jedoch wird der konvektive Stofftransport auf den Strömungsbahnen gleicher Geschwindigkeit zunehmend von Diffusionsprozessen in radialer Richtung überlagert. Wenn diese hinreichend groß sind, nähert sich die Verweilzeitverteilung der einer idealen Pfropfenströmung an, das heißt, die Querdiffusion bewirkt eine Einengung der Verweilzeitverteilung (Emig 2005, Knösche 2005).

Um die Quantität dieses Effektes abschätzen zu können, sind die charakteristischen Zeiten für den Stofftransport durch Diffusion und für die Verweildauer im mikrostrukturierten

Reaktor von großer Bedeutung. Die hydrodynamische Verweilzeit τ (Gl. 4) ist definiert durch den Quotienten aus Kanallänge L und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\overline{w}$.

$$\tau = \frac{L}{\overline{w}} \qquad \textbf{Gl. 4}$$

Für die Zeitkonstante der Diffusion t_D (s) bezogen auf einen Kanal mit kreisförmigem Querschnitt gilt (Emig 2005)

$$t_D = \frac{R^2}{D_m} \qquad \textbf{Gl. 5}$$

mit dem Innenradius des Mikrokanals R (m) und dem molekularen Diffusionskoeffizienten D_m (m^2 s^{-1}). Das Verhältnis der hydrodynamischen Verweilzeit zur charakteristischen Diffusionszeit t_D ist auch als Fourier-Zahl (Fo) bekannt, eine wichtige Größe in der Mischtechnik. Die Fourier-Zahl ist

$$Fo = \frac{\tau}{t_D} \qquad \textbf{Gl. 6}$$

Nimmt Fo Werte größer als 1 an, ist der Einfluss der radialen Diffusion bedeutend und führt zur Annäherung der Verweilzeitverteilung an den Fall des idealen Strömungsrohres (Emig 2005). Die Bodensteinzahl Bo kann als Funktion der Fourierzahl hergeleitet werden; sie ist definiert durch

$$Bo = \frac{\overline{w} \cdot L}{D_{ax}} \qquad \textbf{Gl. 7}$$

In Gl. 7 ist L die Kanallänge L (m), und D_{ax} (m^2 s^{-1}) der axiale Dispersionskoeffizient. Einen Ansatz zur Berechnung des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} (m^2 s^{-1}), entwickelten Aris und Taylor (Kockmann 2008) mit

$$D_{ax} = D_m + \frac{\overline{w}^2 \cdot d_h^2}{192 \cdot D_m} \qquad \textbf{Gl. 8}$$

Der hydraulische Durchmesser d_h ist in Gl. 9 gegeben, mit dem Strömungsquerschnitt A (m^2) und dem Umfang des Mikrokanals U (m).

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U} \qquad \textbf{Gl. 9}$$

Mit Einführung des axialen Dispersionskoeffizienten in Gl. 8 ergibt sich für die Bodensteinzahl

$$Bo = \frac{\overline{w} \cdot L}{D_m + \overline{w}^2 \cdot d_h^2 / (192 \cdot D_m)} \quad \textbf{Gl. 10}$$

Für kleine molekulare Diffusionskoeffizienten, wie sie für Flüssigkeiten gelten, resultiert aus Gl. 10

$$Bo = \frac{192 \cdot D_m \cdot L}{\overline{w} \cdot d_h^2} \quad \textbf{Gl. 11}$$

Die rechte Seite von Gl. 11 stellt im Wesentlichen das Verhältnis der Verweilzeit (τ = L/w) zur Zeitkonstante der Diffusion ($t_D = R^2/D_m$) dar und lässt sich unter Verwendung der Fourier-Zahl (Fo) folgendermaßen beschreiben (Emig 2005)

$$Bo = 48 \cdot \frac{\tau}{t_D} = 48 \cdot Fo \quad \textbf{Gl. 12}$$

In Abb. 3 sind die Verweilzeitsummenkurven (F(t)) in Abhängigkeit der Fo-Zahl dargestellt (Emig 2005). Für Fourierzahlen nahe null besitzt F(t) den für das Konvektionsmodell im laminaren Fall typischen Verlauf. Mit steigender Fourier-Zahl nähert sich die Verweilzeitverteilung an die eines idealen Strömungsrohres an. Die Verweilzeitsummenkurve ist das Integral der Verweilzeitverteilung E(t), welche in Abb. 4 schematisch für Fo = 0 bzw. 10 dargestellt ist.

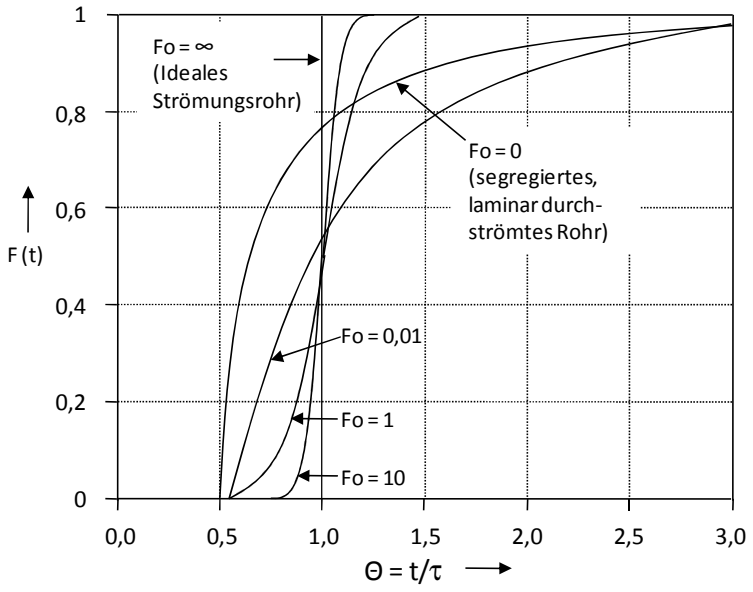


Abb. 3: Verweilzeitsummenkurve bei Strömung eines Fluides durch ein gerades Rohr in Abhängigkeit der Fourier-Zahl (Fo) (in Anlehnung an Emig 2005).

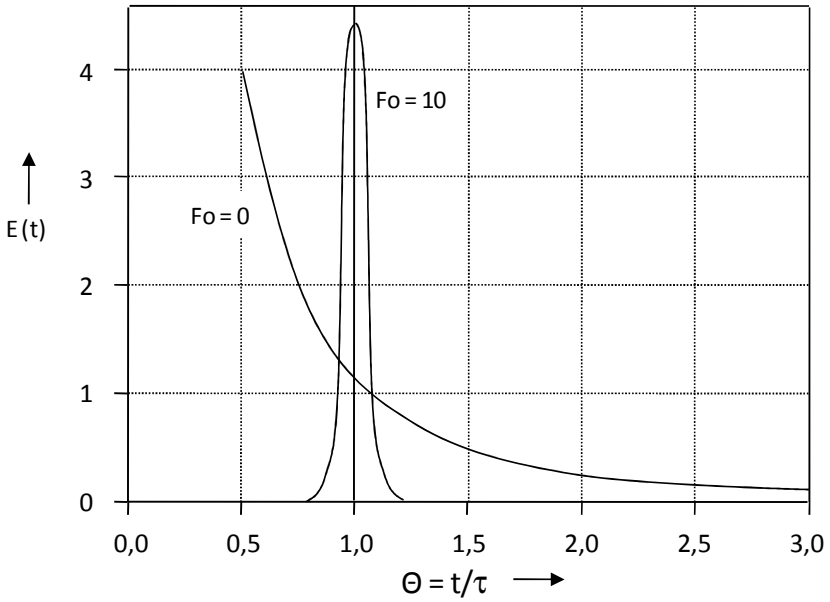


Abb. 4: Verweilverteilung E(t) bei Strömung eines Fluides durch ein gerades Rohr in Abhängigkeit der Fourier-Zahl (Fo).

2.2.1.3 Zweiphasenströmung in Mikrokanälen

Bei Strömungen zweier nicht miteinander mischbarer Fluide in Mikrokanälen können verschiedene Strömungsbilder in Erscheinung treten. Je nachdem, welche physikalischen Eigenschaften (Viskosität, Grenzflächenspannung, Oberflächenspannung) die Flüssigkeiten besitzen, wie groß deren Volumenströme und Volumenstromverhältnisse sind und wie die Geometrie und das Material (Öberflächeneigenschaften) der Mikrokanäle beschaffen ist, stellt sich meist eine der drei folgenden Strömungsformen ein (Burns 2001, Dessimoz 2008): Tropfenfluss (engl.: Drop flow), Pfropfenströmung (engl.: Slug flow oder auch segmented flow), (Kashid 2007 – 1) und Schichtenströmung (engl.: Parallel Flow) (Abb. 5).

Der Tropfenfluss ist dadurch gekennzeichnet, dass die Phase mit geringerem Volumenanteil als idealerweise kugelförmige Tropfen durch die Kapillare strömt, die Überschussphase bildet lange Slugs (Pfropfen). Im reinen Slug-Flow-Regime haben die Flüssigkeitspfropfen eine Länge, die größer ist, als ihr Durchmesser.

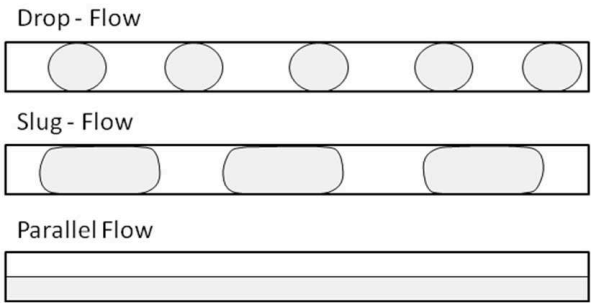


Abb. 5: Mögliche Strömungsformen in Mikrokanälen beim Fluss von zwei ineinander nicht michbaren Flüssigkeiten (Kashid 2007 – 1).

Im Zusammenhang der Charakterisierung zweiphasiger Strömungen eignen sich die dimensionslosen Kenngrößen Reynolds-Zahl (Re), Weber-Zahl (We) und Kapillarzahl (Ca). Die Bedeutung dieser Kennzahlen ist in Tab. 2 erklärt.

Dessimoz bedient sich einer graphischen Methode, um den Bereich zu identifizieren, in dem sich, abhängig von der Re und Ca-Zahl, entweder ein Slug-Flow oder eine Schichtenströmung nach der Mischung von Wasser und Toluol etabliert. Mit hohen Kapillarzahlen (Niedrige Grenzflächenspannung und hohe Viskosität) und niedrigen Reynoldszahlen ist verstärkt die Ausbildung einer Schichtenströmung zu beobachten. Die Art der Mischung (T oder Y-Mischer) beider Fluidphasen und die Materialbeschaffenheit des

Mikrokanals sind ebenfalls höchst relevant für das sich einstellende Strömungsregime. Bis dato ist keine allgemein gültige Korrelation zur Vorausberechnung des Strömungsbildes von Flüssig/Flüssig-Systemen in Mikrokanälen bekannt.

Tab. 2: Dimensionslose Kennzahlen zur Charakterisierung von Fluid-Fluid-Strömungen in Mikrokanälen

Kennzahl	Bedeutung	Berechnung
Reynold-Zahl (Re)	Trägheitskraft/Viskose Kraft	$\frac{\rho \cdot \overline{w} \cdot d_h}{\eta}$
Weber-Zahl (We)	Trägheitskraft/Grenzflächenkraft	$\frac{\rho \cdot \overline{w}^2 \cdot d_h}{\sigma_{ab}}$
Kapillar-Zahl (Ca)	Viskose Kraft/Grenzflächenkraft	$\frac{\eta \cdot \overline{w}}{\sigma_{ab}}$

Häufig stellt sich bei Fluid/Fluid-Reaktionen der Slug-Flow ein. Wie in zahlreichen Publikationen beschrieben (Burns 2001, Kashid 2007-1, Kashid 2007-2, Kashid 2007-3, Harries 2003, Kashid 2005, Dessimoz 2007, Tice 2003) induziert die Wandreibung der Flüssigkeitspfropfen eine Zirkulationsströmung innerhalb der Slugs, mit der Folge eines intensivierten Stofftransportes zwischen den Flüssigkeitsphasen (Abb. 6). Es überlagern sich zwei Stofftransportmechanismen; zum einen der konvektive Stofftransport durch interne Vortexströmungen und zum anderen der Stofftransport durch molekulare Diffusion aufgrund von Konzentrationsunterschieden zwischen angrenzenden Slugs und Konzentrations-gradienten in der Grenzschicht der beteiligten Flüssigphasen (Dessimoz 2007). Die Vortexströmung im Slug-Flow-Regime lässt sich ausnutzen, um chemische Reaktionen in Zweiphasensystemen zu beschleunigen (Burns 2001, Ahmed 2006).

Die Slugs bewegen sich als eine Art Minirührkessel durch den Strömungskanal. Für ein großes Verhältnis von Reaktorlänge zu Slug-Länge entspricht die Verweilzeit der Pfropfen ungefähr der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit; es kann von der Verweilzeitverteilung einer Pfropfenströmung ausgegangen werden (Irandoust 1988).

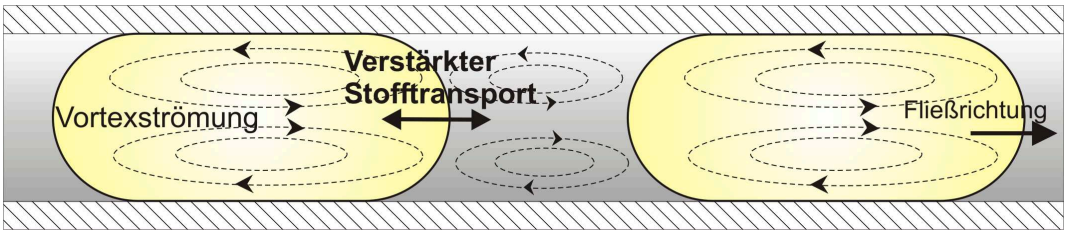


Abb. 6: Schematische Darstellung des Slug-Flow-Regimes. Durch die Wandreibung entsteht eine zirkulierende Strömung innerhalb der Flüssigkeitspfropfen, die den Stofftransport zwischen den Phasen verstärkt.

Die Stoffstromdichte J (mol m^{-2} s^{-1}) einer Komponente A, die von Flüssigphase 1 in Flüssigphase 2 übergeht, kann beschrieben werden (Dessimoz 2007) durch

$$J = k_A \cdot \left(c_{A,L1} - c_{A,L1,GGW}\right). \qquad \textbf{Gl. 13}$$

k_A (m s^{-1}) ist der Stoffübergangskoeffizient von Komponente A, $c_{A,L1}$ (mol L^{-1}) die Konzentration im inneren von Flüssigphase 1, $c_{A,L1,GGW}$ (mol L^{-1}) die Konzentration von Komponente A in Flüssigphase 1 an der Grenzfläche im Gleichgewichtszustand mit Flüssigphase 2. Mit der Konstante für das Verteilungsgleichgewicht von Komponente A zwischen den Phasen

$$K = \frac{c_{A,L1}}{c_{A,L2}} \qquad \textbf{Gl. 14}$$

ist die Stoftstromdichte

$$J = k_A \cdot \left(c_{A,L1} - c_{A,L2} \cdot K\right). \qquad \textbf{Gl. 15}$$

Die Stoffstromdichte, mit der volumenspezifischen Oberfläche a (m^2 m^{-3}) multipliziert, welche die Phasengrenzfläche pro Volumeneinheit darstellt, ergibt den volumenbezogenen Stoffstrom der Komponente A von Flüssigphase 1 in Flüssigphase 2.

2.2.2 Stofftransport und Reaktion

2.2.2.1 Einphasige Reaktionen

Stofftransportprozesse und die Reaktionskinetik sind in chemischen Reaktoren eng miteinander verflochten. Selbst in homogenen Fluidsystemen kann es zu Stofftransporthemmungen und somit zu radialen Konzentrationsgradienten in Strömungsrohren kommen, die die Reaktorleistung mindern. Eine dimensionslose Kennzahl zur Feststellung des Transportregimes ist die Damköhler-Zahl zweiter Art

$$Da_{II} = \frac{t_D}{t_R} \quad \textbf{Gl. 16}$$

Sie repräsentiert das Verhältnis der Zeitkonstante für die radiale Diffusion t_D und der Zeitkonstante für die Reaktion t_R (Kockmann 2008, Emig 2005). Wenn $Da_{II} > 1$ ist, muss mit radialen Konzentrationsgradienten gerechnet werden. t_R ist in Gl. 31 definiert.

Wie bereits in Kap. 2.2.1.1 erläutert, ist bei sehr niedrigen Bodenstein- (Bo << 50) und Fourierzahlen (Fo << 1) der Einfluss der Diffusion derart klein, dass von einer segregierten Laminarströmung ausgegangen werden kann. Bei diesem hydrodynamischen Spezialfall resultiert typischerweise eine sehr breite Verweilzeitverteilung. Je breiter die Verweilzeitverteilung jedoch ist, desto stärker reduziert sich die Leistungsfähigkeit eines Reaktors. Der Grad der Beeinträchtigung hängt maßgeblich von der Reaktionsordnung ab.

Exemplarisch soll dieser Sachverhalt am Extremfall der vollständig segregierten Laminarströmung veranschaulicht werden. Umsatzverläufe für Reaktionen nullter und zweiter Ordnung bei Kolbenströmung sind in Gl. 17 und Gl. 18 gegeben (Levenspiel 1999)

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X = 1 - \frac{k \cdot t}{C_{A0}} \quad \textbf{Gl. 17}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - X = \frac{1}{1 + k \cdot C_{A0} \cdot t} \quad \textbf{Gl. 18}$$

C_A (mol L^{-1}) ist die momentane Konzentration der abreagierenden Komponente A, C_{A0} (mol L^{-1}) die Anfangskonzentration, k (s^{-1} bzw. L mol^{-1} s^{-1}) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, X der Umsatz (1) und t (s) die Reaktionszeit. Wird das Zeitgesetz des Umsatzverlaufes für eine Kolbenströmung mit der Verweilzeitverteilung E(t) (siehe Abb. 4)

für vollständig segregierte Laminarströmungen multipliziert und über die Zeit integriert (Gl. 19), resultiert der Umsatzverlauf für Reaktionen (nullter Ordung: Gl. 20, zweiter Ordung: Gl. 21), die in laminar durchströmten Rohren geführt werden (Levenspiel 1999)

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{lam} = 1 - X = \int_0^\infty \frac{C_A}{C_{A0}} \cdot E(t) \cdot dt \qquad \textbf{Gl. 19}$$

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{lam} = 1 - X = \left(1 - \frac{k \cdot \bar{t}}{2 \cdot C_{A0}}\right)^2 \qquad \textbf{Gl. 20}$$

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{lam} = 1 - X = 1 - k \cdot C_{A0} \cdot \bar{t} \cdot \left[1 - \frac{k \cdot C_{A0} \cdot \bar{t}}{2} \cdot \ln\left(1 + \frac{2}{k \cdot C_{A0} \cdot \bar{t}}\right)\right]. \qquad \textbf{Gl. 21}$$

$\bar{t}$ (s) stellt die mittlere hydrodynamische Verweilzeit dar. Wie Abb. 7 zeigt, ist die erforderliche Verweilzeit und somit das notwendige Reaktorvolumen bei segregierter Laminarströmung für die dargestellten Reaktionsordnungen höher. Je niedriger die Reaktionsordnung, desto stärker prägt sich der Effekt besonders bei hohen Zielumsätzen aus. Unter Vorraussetzung gleicher Produktleistung und 90%igem Umsatz ist beispielweise bei einer Reaktion nullter Ordung ein um 50 % grösseres Reaktorvolumen zu wählen.

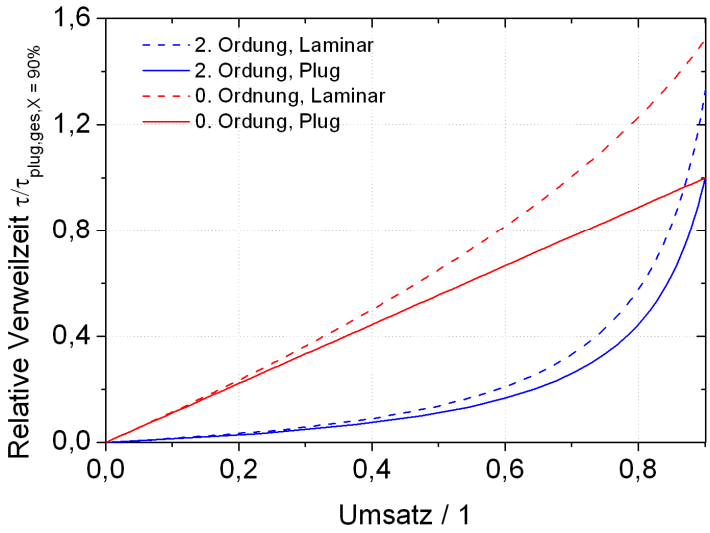


Abb. 7: Notwendige relative Verweilzeiten (mittlere hydrodynamische Verweilzeit τ dividiert durch die Verweilzeit zum Erreichen von 90 % Umsatz bei Kolbenströmung $\tau_{plug,ges,X=90\%}$) von kolbenförmig und laminar durchströmten Rohrreaktoren bei nullter und zweiter Reaktionsordung in Abhängigkeit des Umsatzes.

2.2.2.2 Fluid/Fluid-Reaktionen

Häufig in der Chemie auftretende Beispiele der Kopplung von Stofftransport und Reaktion sind Systeme, an denen zwei Fluide beteiligt sind und zwischen denen sich eine Verteilung der Reaktanden vollzieht. Zur Erläuterung dieses Zusammenhangs wird beispielhaft ein System bestehend aus Fluidphase 1 und einer Fluidphase 2 herangezogen (Abb. 8). Es soll in diesem Beispiel nachstehende Reaktion betrachtet werden:

$$A + B = C$$

Es soll gelten:

- A ist Bestandteil von Fluidphase 1 mit der Konzentration c_A und ist in Fluidphase 2 löslich.
- B liegt gelöst in der Fluidphase 2 vor und ist nicht in Fluidphase 1 löslich.
- Die Reaktion zwischen A und B findet ausschliesslich in der Fluidphase 2 statt.
- Es bestehen keine Stofftransporthemmnisse in der Fluidphase 1.

Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt einem Ansatz zweiter Ordung:

$$r = k_R \cdot c_A \cdot c_B \qquad \textbf{Gl. 22}$$

Komponente A löst sich gemäß eines Verteilungskoeffizienten K in Fluidphase 2 und liegt an der Phasengrenze mit der Konzentration c_A* vor. In Fluidphase 2 liegt Komponente A in der ortsabhängigen Konzentration c_A gelöst vor. Je nachdem, wie hoch die Reaktionsgeschwindigkeit ist, bilden sich in der Grenzschicht der Fluidphase 2 andersartige Konzentrationsprofile aus. Bei schnellen Reaktionen entstehen steile Gradienten, dass heißt der Stofftransport durch den Flüssigkeitsfilm ist langsam im Vergleich zur Reaktion. Ein beschleunigter Stofftransport würde die effektive Reaktionsrate anheben. Bei langsamer Reaktion fallen die Konzentrationsgradienten niedrig aus, da die Reaktionsgeschwindigkeit in Relation zur Stofftransportgeschwindigkeit kleiner wird (Abb. 8).

Ein Maß für die Beurteilung, ob eine Fluid/Fluid-Reaktion durch den Stofftransport oder durch die Reaktionskinetik bestimmt wird, ist die Hatta-Zahl. In ihr schlägt sich das Verhältnis der reinen Reaktionsgeschwindigkeit zur reinen Geschwindigkeit des Stofftransports nieder. Sie ist fuer das hier betrachtete Fallbeispiel folgendermaßen definiert (Levenspiel 1999, Baerns 1992).

$$Ha = \frac{\sqrt{k_R \cdot c_B \cdot D_{A,l}}}{k_A} \qquad \textbf{Gl. 23}$$

Bei Reaktionen pseudo-erster Ordnung ist $k_R \cdot c_B \approx$ konst = k'_R und es folgt

$$Ha = \frac{\sqrt{k'_R \cdot D_A}}{k_A} \qquad \textbf{Gl. 24}$$

In Gl. 23 und Gl. 24 ist k_R (L mol^{-1} s^{-1}) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, k'_R (s^{-1}) die modifizierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, k_A (m s^{-1}) ist der Stoffübergangskoeffizient der Komponente A durch den Flüssigkeitsfilm und D_A (m^2 s^{-1}) ist der Diffusionskoeffizient der Komponente A in der Fluidphase 2. Anhand des Wertes, den die Hatta-Zahl annimmt kann abgelesen werden, inwieweit der Stofftransport die effektive Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Es können drei Bereiche unterschieden werden (Baerns 1992):

a) $Ha < 0{,}3$ = Langsame Reaktion, flache Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht => der Stofftransport hemmt die Reaktionsgeschwindigkeit kaum.

b) $0{,}3 < Ha < 3$ = Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit, ausgeprägte Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht => deutliche Limitierung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit durch den Stofftransport.

c) $Ha > 3$ = Schnelle Reaktion, Die Komponente A reagiert vollständig in der Grenzschicht ab => Durch Intensivierung des Stofftransportes kann die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich angehoben werden.

Die drei beschriebenen Fälle sind in Abb. 8 graphisch dargestellt und den Hatta-Zahlen zugeordnet.

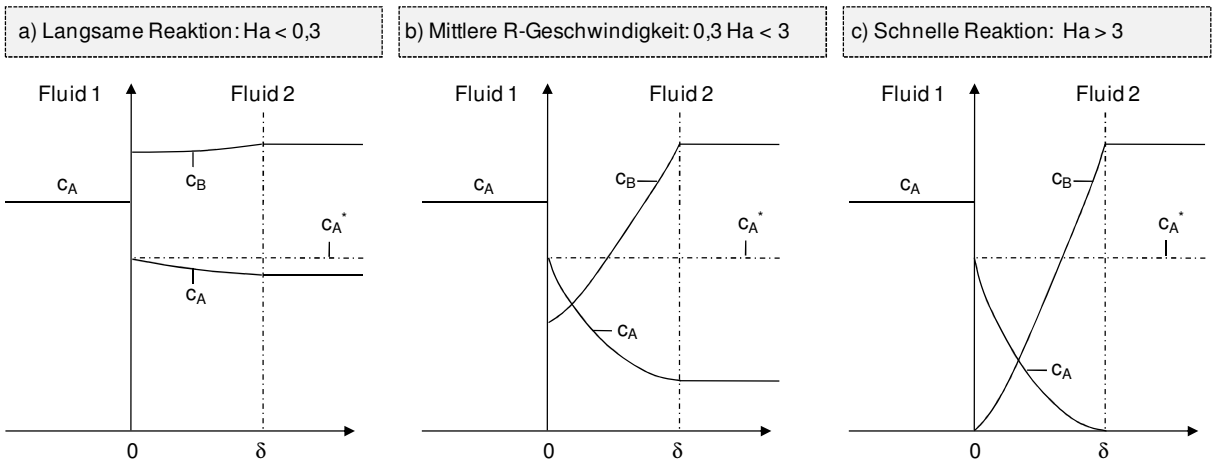


Abb. 8: Konzentrationsverläufe in der Flüssigkeitsgrenzschicht (Schichtdicke δ) bei unterschiedlichen Verhältnissen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Stofftransportes (Ha) in Fluid-Fluid-Reaktionssystemen (Baerns 1992).

2.2.3 Wärmetransport

Wichtige Größen zur Beschreibung von Wärmeaustauschprozessen sind die dimensionslosen Kennzahlen Nusselt-Zahl (Nu) und Peclet-Zahl (Pe). Über die Nusselt-Zahl, die bei voll ausgebildeter laminarer Strömung und konstanter Wandtemperatur den Wert Nu = 3,66 annimmt (Emig 2005, VDI-Wärmeatlas 1991), kann gemäß Gl. 25 der für den Wärmetransport meist limitierende innenseitige Wärmeübergangskoeffizient α_i (W m^{-2} K^{-1}) bestimmt werden.

$$Nu_i = \frac{\alpha_i \cdot d_h}{\lambda} \qquad \textbf{Gl. 25}$$

λ (W m^{-1} K^{-1}) ist die Wärmeleitfähigkeit des Fluides. Bei Überlagerung der laminaren Strömung durch Sekundärströmungen, beispielsweise durch Aufwicklung einer Rohrleitung, kann die Nusselt-Zahl und folglich der Wärmeübergangskoeffizient signifikant angehoben werden (VDI-Wärmeatlas 1991). Nu ist dann meist als Funktion der Reynolds-Zahl und der Prandtl-Zahl angegeben.

Der Wärmedurchgangskoeffizient k (W m^{-2} K^{-1}) lässt sich aus der Summe der Wärmeübergangswiderstände für die Wärmeübertragung vom Reaktionsmedium auf die Rohrinnenseite, für die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung in der Rohrwandung und für die Wärmeübertragung von der Rohraußenwand an das Temperiermedium bestimmen (VDI-Wärmeatlas 1991, Baehr 2004).

$$\frac{1}{k \cdot A_i} = \frac{1}{\alpha_a A_a} + \frac{s}{\lambda \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} \qquad \textbf{Gl. 26}$$

A_i, A_a und A_m (m^2) sind jeweils die für den inneren und äußeren Wärmetransport, sowie für die Wärmeleitung relevanten Austauschflächen. s (m) ist die Dicke der Rohrwandung. Details zur Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten sind Anhang C zu entnehmen.

Die Peclet-Zahl

$$Pe = Re \cdot Pr = \frac{\overline{w} \cdot d_h}{a} \qquad \textbf{Gl. 27}$$

stellt das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusivem Wärmetransport dar. Sie ist das Produkt aus der Reynolds-Zahl Re und der Prandlt-Zahl

$$Pr = \frac{\nu}{a} \, . \qquad \textbf{Gl. 28}$$

Für sehr große Werte von Pe (beispielsweise Pe > 100) kann davon ausgegangen werden, dass Wärmeleitung in axialer Richtung im Vergleich zum konvektivem Wärmetransport eine untergeordnete Rolle spielt. In (Gl. 28) ist a ($m^2\ s^{-1}$) die Temperaturleitfähigkeit (siehe Gl. 33) und ν ($m^2\ s^{-1}$) die kinematische Viskosität.

2.2.4 Wärmetransport und Reaktion

Bei exo- und endothermen Reakionen ist sicherzustellen, dass die Bedingungen für den Wärmetransport geeignet sind, dem Reaktionssystem ausreichend Wärme ab- bzw. zuzuführen. Dies geschieht durch die Wahl eines entsprechend dimensionierten Kanaldurchmessers. Mit Kenntnis der Reaktionskinetik, der Wärmetönung der Reaktion und der Stoffdaten der beteiligten Komponenten kann die maximale Temperaturdifferenz über den Kanalquerschnitt in Abhängigkeit der Geometrie abgeschätzt werden. Eine einfach anzuwendende Vorschrift für rohrförmige Querschnitte ist in Gl. 29 gegeben (Emig 2005). Hier gehen die Zeitkonstante der Reaktion t_R (s) und die Zeitkonstante für die Wärmeleitung t_W (s) ein, deren Verhältnis, multipliziert mit der adiabaten Temperaturerhöhung ΔT_{ad} (K), die Temperaturdifferenz zwischen der Reaktorwand und der Kanalmitte ΔT (K) bestimmt (Emig 2005)

$$\Delta T = \Delta T_{ad} \cdot 0{,}5 \cdot \frac{t_W}{t_R} \, . \qquad \textbf{Gl. 29}$$

Die adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} verkörpert die maximale Temperaturdifferenz, die sich zwischen Reaktoreingang- und -ausgang beziehungsweise Anfangs- und Endzustand einstellt, wenn die Minderkomponente ohne Wärmeabfuhr, also adiabat, vollständig

umgesetzt wird. Für eine Reaktion, bei der die Minderkomponente mit der Anfangsstoffmenge n_0 (mol) zugegeben wird, ist die adiabate Temperaturerhöhung (Baerns 1992)

$$\Delta T_{ad} = \frac{-n_0 \cdot \Delta H_R}{m_{ges} \cdot \bar{c}_p} \quad . \qquad \textbf{Gl. 30}$$

In Gl. 30 ist $\bar{c}_p$ (J kg K^{-1}) die mittlere Wärmekapazität des Reaktionsgemisches und m_{ges} (kg) die Gesamtmasse des Reaktionsgemisches.

Die Zeitkonstante t_R (s) für die Reaktion ist durch das Verhältnis der Eingangskonzentration c_{ein} (mol L^{-1}) der Minderkomponenten und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_{rein} (mol L^{-1} s^{-1}) gegeben (Emig 2005)

$$t_R = \frac{c_{ein}}{r_{ein}} = \frac{1}{k_R \cdot (c_{ein})^{n-1}} \quad . \qquad \textbf{Gl. 31}$$

Entsprechend ist die Zeitkonstante für die radiale Wärmeleitung t_W (s)

$$t_W = \frac{R^2}{a} \qquad \textbf{Gl. 32}$$

durch den Quotienten des Quadrates des Innenradius´ R (m) und der Temperaturleitfähigkeit (m^2 s^{-1})

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \qquad \textbf{Gl. 33}$$

definiert (Emig 2005). Die Temperaturleitfähigkeit a (m^2 s^{-1}) ist eine reine Stoffkonstante, für deren Berechnung die Fluideigenschaften Wärmeleitfähigkeit λ (W m^{-1} K^{-1}), Dichte ρ (kg m^{-3}) und die Wärmekapazität c_p (J kg K^{-1}) bekannt sein müssen.

2.3 Allgemeine reaktionstechnische Kenngrößen

Um das Produkt einer chemischen Reaktion bewerten zu können, eignen sich Kenngrößen wie der Umsatz (X), die Ausbeute (Y) und die Selektivität (S). Beispielhaft werden diese Begriffe anhand einer einfachen Reaktion illustriert, in der B im Überschuss vorliegt, C sei das Hauptprodukt:

$$\nu_A \cdot A + \nu_B \cdot B = \nu_C \cdot C + \nu_D \cdot D$$

Der Umsatz

$$X = \frac{n_{A,ein} - n_{A,aus}}{n_{A,ein}} \qquad \textbf{Gl. 34}$$

ist die Differenz des Stoffstromes des Eduktes, üblicherweise die Minderkomponente A, zwischen Reaktorein- und ausgang, dividiert durch den Eingangsstoffstrom des Eduktes A.

Als Ausbeute Y (1) wird das Stöchiometrie bereinigte Verhältnis des entstandenen Hauptproduktes C zu der eingesetzten Stoffmenge der Minderkomponente A bezeichnet:

$$Y = \frac{(n_{C,aus} - n_{C,ein}) \cdot \nu_A}{n_{A,ein} \cdot \nu_C} \qquad \textbf{Gl. 35}$$

Die Selektivität S resultiert aus der Division der Ausbeute Y durch den Umsatz X und stellt das entstandene Hauptprodukt C im Verhältnis zu abreagiertem Edukt A dar:

$$S = \frac{Y}{X} = \frac{(n_{C,aus} - n_{C,ein}) \cdot \nu_A}{(n_{A,ein} - n_{A,aus}) \cdot \nu_C} \qquad \textbf{Gl. 36}$$

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Reaktors hinsichtlich des Produktmassenstroms wird häufig die Kennzahl Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) verwendet. Sie spiegelt die Menge des Produktes wider, das den Reaktor pro Zeiteinheit und pro Reaktorvolumeneinheit verlässt, und ist

$$RZA = \frac{m_{Produkt}}{\tau \cdot V_{Reaktor}} . \qquad \textbf{Gl. 37}$$

2.4 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic liquids = IL) sind per Definition Salze mit einem Schmelzpunkt kleiner 100 °C (Wasserscheid 2000); sie bestehen vollständig aus Kationen und Anionen. Wenn sie bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, hat sich die Bezeichnung RTIL (Room Temperature Ionic Liquids) durchgesetzt.

Eine der ersten RTIL wird bereits 1914 von Walden beschrieben (Walden 1914). Es handelt sich hierbei um $[EtNH_3]NO_3$, das einen Schmelzpunkt von 12°C besitzt. Das „Work Horse“ der ersten Generation ionischer Flüssigkeiten sind Chloraluminat-Schmelzen (Wasserscheid 2000), die vor allem als Elektrolyt in der Elektrochemie eingesetzt werden (Robinson 1979, Wilkes 1982) und sich später auch als acide Katalysatoren für chemische Reaktionen bewähren (Boon 1986).

Ionischen Flüssigkeiten der neuen Generation sind im Gegensatz zu den Chloraluminat-Schmelzen meist hydrolysestabil. Häufig verwendete Kationen sind Imidazolium-, Pyridinium-, Sulfonium- und Phosphponium-Spezies (Schubert 2005, Wilkes 2004) in Verbindung mit Anionen wie Hexafluorophosphat $[PF6]^-$, Tetrafluoroborat $[BF4]^-$, Alkylsulfate $[RSO4]^-$, Alkylsulfonate $[RSO3]^-$, Halogenide (Chlorid $[Cl]^-$, Bromid $[Br]^-$ oder iodid $[I]^-$), Triflate $[CF3SO3]^-$ und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [(CF3SO2)2N = Tf2N]− (Huddleston 2001, Chiappe 2005) (Abb. 9). Die Anionen und Kationen in IL koordinieren aufgrund ihrer zum Teil sehr verzweigten Struktur schwach, weshalb sie einen im Vergleich zu anderen Salzen niedrigen Schmelzpunkt besitzen.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch besondere Eigenschaften aus: Sie besitzen einen extrem niedrigen, kaum messbaren Dampfdruck und sind deshalb nicht flüchtig und kaum entflammbar. Einige ionische Flüssigkeiten besitzen eine thermische Stabilität, die um 400°C liegt (van Valkenburg 2005, Fox 2003). Das elektrochemische Fenster reicht für ausgewählte Kation-Anion Paarungen von – 4.5 bis + 4.5 V (Abbott 2006). IL sind sehr gute elektrische und thermische Leiter; viele zeichnen sich durch besonders gute Lösemitteleigenschaften aus.

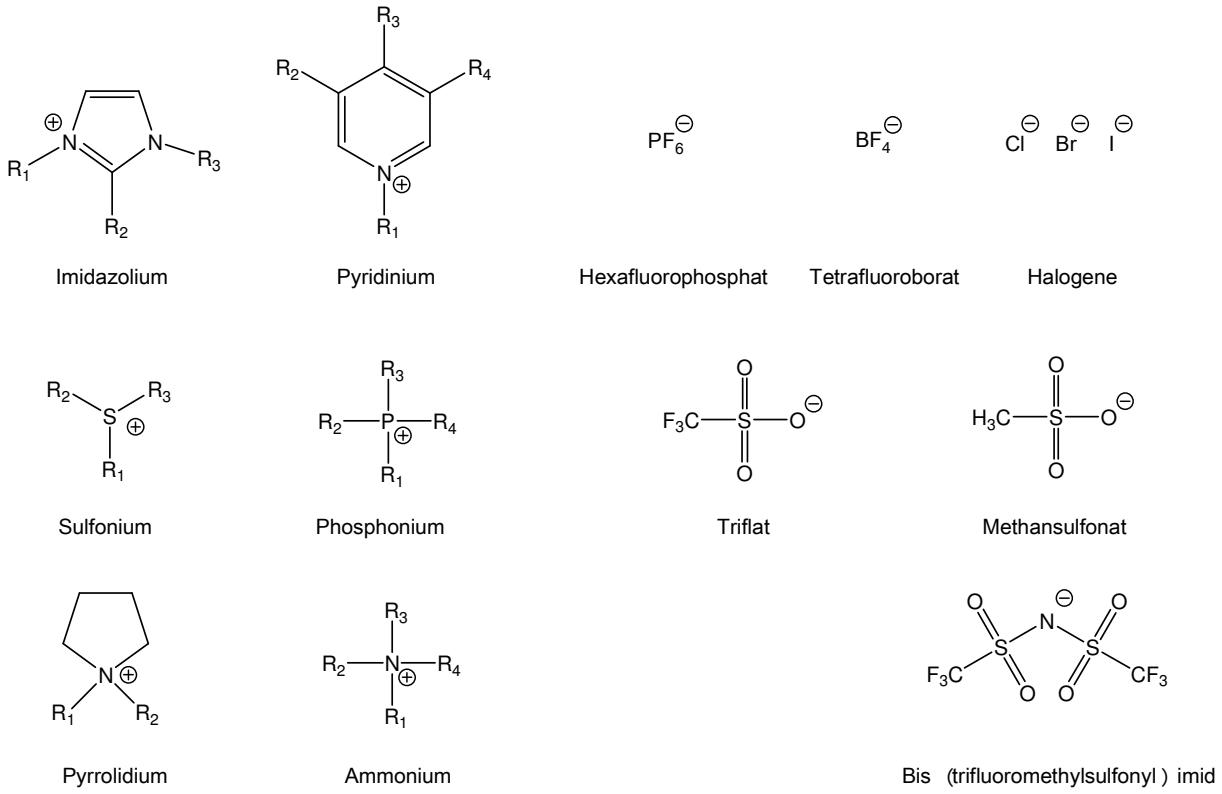


Abb. 9: Populäre Kationen- und Anionenstrukturen für ionische Flüssigkeiten

Durch die Vielfalt, die sich aus den möglichen Ionenkombination ergibt, werden ionische Flüssigkeiten auch als Designersolvents bezeichnet, die sich für ausgewählte Anwendungen „maßschneidern“ lassen (Jork 2005). Der verschwindend geringe Dampfdruck und die strukturelle Variationsbreite von IL qualifizieren sie als potentiell grüne Lösemittel. Mit dem Bestreben, die Prinzipien der Green Chemistry (Williamsen 1998) zu erfüllen, arbeitet unter anderem das UFT (Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Technologie) der Universität Bremen an dem nachhaltigen Design und der toxikologischen Bewertung von ionischen Flüssigkeiten, sowie deren prozessintensivierten Herstellung (Jastorff 2005, Stolte 2006, Waterkamp 2007).

Die vorgenannten einzigartigen Eigenschaften von IL eröffnet Ihnen ein breites Portfolio von Einsatzgebieten. Im Fokus von einigen Studien stehen ionische Flüssigkeiten als Lösemittel in der chemischen/enzymatischen Synthese (Earle 2004) und in der (Bio)-Katalyse (Sheldon 2001). Auch in der Trenntechnik versprechen IL viel. Die BASF setzt ionische Flüssigkeiten in der Extraktivdestillation als Entrainer zur Trennung von azeotropen Gemischen ein und erreicht eine 37%ige Energieersparnis (Ullmann 2009, Jork 2004). Eine Pilotanlage für die Extraktion von Toluol aus einem Heptan/Toluol-Gemisch betreibt die

Universität Twente mit ionischen Flüssigkeiten als Ersatz für Sulfolan bei erhöhter Energie und Stoffeffizienz (Meindersma 2005). Zahlreiche Studien behandeln die Verwendung von IL zur Abtrennung des Treibhausgases CO_2 durch Absorption (Anthony 2005). Das Vermögen einiger IL große Gasmengen zu lösen, nutzt die Firma Air Products and Chemicals für die drucklose Lagerung der hochtoxischen Gase BF_3 und PF_6 (Tempel 2006).

Eine bemerkenswerte Möglichkeit IL prozessintensivierend einzusetzen entwickelt die Firma Linde unter dem Namen iKompressor™. Sie verwenden IL als „flüssigen Kolben“ zur nahezu isothermen Gaskompression, erreichen durch verringerte Apparatekomplexität 10fach längere Standzeiten und sparen zudem 20 % Energie ein (URL Linde 2008).

Bedeutsamkeit könnten IL zukünftig als Elektrolyt beispielsweise in der Batterietechnologie (MacFarlane 1999) oder für die Abscheidung von Metallen erlangen (El Abedin 2006). In einigen spektroskopischen Anwendungen kommen ionische Flüssigkeiten als Lösemittel zum Einsatz (Del Sesto 2006, Baker 2006). Applikationen als Wärmeträgermedium (van Valkenburg 2003), als Additiv (Schubert 2005) und in der Analytik (Anderson 2006) runden das Anwendungsspektrum ab.

Zu den Herstellern von ionischen Flüssigkeiten in Deutschland gehören die BASF AG, die Iolitec GmbH, die Evonik Industries AG und die Merck KGaA mit der Solvent Innovation GmbH.

2.4.1 Synthese von ionischen Flüssigkeiten

Ein bevorzugter Weg luft- und hydrolysestabile ionische Flüssigkeiten zu produzieren, ist ihre Herstellung in zwei Stufen: In einer Alkylierungsreaktion wird zunächst das gewünschte Kation als Halogenid (Chlorid, Bromid oder Iodid) hergestellt (Wilkes 1982, Chan 1977, Welton 1999). Ein Nukleophil (NR_3), häufig zyklische oder verzweigte Verbindungen mit Stickstoff oder Phosphor, wird hierbei am Heteroatom durch das Elektrophil (RX), oft Halogenalkane, alkyliert/quaternisiert. Anschließend wird das niederwertige Anion gegen ein höherwertiges ausgetauscht (Bonhote 1996, Wasserscheid 2008). Für den Ionentausch kommt entweder eine Brønstedt-Säure (HA), ein Metallsalz (MA), oder ein mit entsprechenden Anionen beladenes Ionenaustauscherharz (-A) in Frage (siehe Abb. 10). Der Vorteil bei der zweistufigen Methode ist, dass eine Vielzahl von Halogenalkanen preiswert erhältlich ist und ausgehend von den Halogenid-Salzen ein Großteil der existierenden IL produziert werden kann.

Niedrigschmelzende IL mit komplexeren Anionen lassen sich ebenfalls in einstufiger Produktionsweise herstellen, wenn ein alkyliertes Anion-Derivat zur Verfügung steht (Stark 2008). Beispielsweise kann 1-Ethyl-3-Methyimidazolium Ethylsulfat aus 1-Methylimidazolium und Diethylsulfat (Holbrey 2002, Große-Böwing 2007, Minnich 2007, Renken 2007) oder 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethansulfonat aus 1-Methylimidazol und Trifluoromethansulfonsäureethylester (Bonhôte 1996) hergestellt werden. Die Vorteile liegen, neben der Einstufigkeit, darin, dass keine Halogenid-Verbindungen bzw. Verunreinigungen entstehen, die zu Korrosionsproblemen führen können. Zusätzlich ist das Reaktionsgemisch durchgehend einphasig und flüssig (Große Böwing 2006). Ein Nachteil ist, dass nur ein begrenztes Spektrum an IL herstellbar ist. Desweiteren sind die Alkylierungsmittel häufig hoch toxisch und karzinogen (Wasserscheid 2008-1). Für ionische Flüssigkeiten der Spezies Dialkylimidazolium Hexafluorophosphat existiert eine als ökologisch schonend zu bewertende Batchmethode, in der die Alkylierung des Amins und der Ionentausch ohne Lösemittel und einstufig abläuft (Xu 2003). Einen ähnlichen Ansatz verfolgt Fang (Fang 2008).

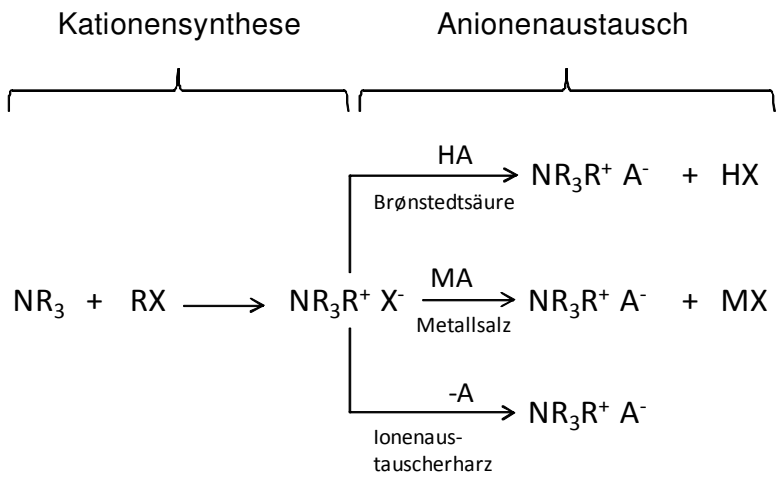


Abb. 10: Schema der zweistufigen Synthese von ionischen Flüssigkeiten: Ein Nukleophil NR_3 reagiert im ersten Schritt mit Elektrophil RX zu einem Salz $NR_3R^+X^-$; das IL-Kation NR^3R^+ entsteht. Durch Anionentausch (mit einer Säure, einem Metallsalz oder einem Anionenaustauscherharz) wird das niederwertige Anion X^- durch ein komplexeres A^- ersetzt.

2.4.1.1 Kationensynthese

Wie in vorangegangenem Kap. 2.4.1 geschildert, werden in diesem Schritt asymmetrische Nukleophile wie Alkylimidazole meist mit Halogenalkanen unter Bildung von „sperrigen“ Kationen umgesetzt (Welton 2004, Welton 1999, Allen 2006). Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nukleophile Substitution, die einem S_N2-Mechnanismus (bimolekulare Substitution) folgt (Chan 1977, Pinheiro 2004, Gainza 2004) (siehe auch Abb. 12). Alkylierungen tertiärer Amine durch Halogenalkane gehorchen wie die bekannte Menshutkin-Reaktion einer Kinetik zweiter Ordung (Pinheiro 2004, Gainza 2004). Die Reaktivität des Halogenalkans, infolgedessen auch die Reaktionsgeschwindigkeit, ändert sich stark mit Art des involvierten Halogens und nimmt in der Reihe I > Br > Cl zu. Je schwerer der Alkylrest, desto langsamer ist die Reaktion, begründet mit einer wachsenden sterischen Behinderung (Wasserscheid 2008, Vollhardt 1995).

Im Verlauf der stark exothermen Umsetzung von Alkylimidazolen mit Halogenalkanen (Waterkamp 2007) bildet sich eine zweite Flüssigphase, die auf die Produktbildung zurückzuführen ist. Das Produkt ist in der Regel kaum in dem reinen Alkylierungsmittel löslich. Im Zweiphasengebiet kann es besonders im Bereich hoher Umsätze (bspw. ab 50 %) zu einer Stofftransportlimitierung der Reaktion kommen, da sich das Amin in der Produktphase sehr gut löst und die Alkylierungsmittelphase, die als Reaktionsphase angesehen wird, somit an Amin verarmt (Bowing 2005, Große Böwing 2006). Der

Reaktionsgeschwindigkeit limitierende Schritt kann deshalb im Transport des Amins von der höherviskosen Produktphase in die Alkylierungsmittelphase liegen. Mit der Verwendung eines Lösemittels, das beide Edukte in einer Flüssigphase bindet, kann diese Problematik umgangen werden (Reichardt 2011). Mögliche Lösemittel sind beipspielsweise Toluol (Lancaster 2002), 1-1-1-Trichlorethan (Bonhote 1996), Acetonitril (Earle 2007, Ding 2007), Ethanol (Bowing 2005) und Tetrahydrofuran (Dzyuba 2001). Das eingesetzte Lösemittel nimmt einen Teil der Reakionswärme auf, wodurch die Reaktion entschärft wird. Dennoch ist es im Hinblick auf höhere Raum-Zeit-Ausbeuten und eines möglichst nachhaltigen Syntheseweges anzustreben, auf ein Lösemittel zu verzichten. Die Reaktionszeiten für diskontinuierliche Synthesen im Labormaßstab reichen üblicherweise von Stunden bis zu Tagen.

Da die Umsetzung der Edukte meist nicht vollständig ist, wird das Produkt mit einem organischen Lösemittel extrahiert (Nockemann 2005, Stark 2008), um überschüssige Ausgangsstoffe zu entfernen. Ethylacetat und Toluol sind für diesen Zweck gängige Extraktionsmittel (Huddleston 2001). Wenn notwendig, werden bei der Synthese entstehende Verfärbungen durch Umkristallisation oder Adsorptionstechniken entfernt. Die Abtrennung von Lösemittel- und Eduktverunreinigungen erfolgt üblicherweise unter Vakuum bei erhöhten Temperaturen (z.B. 50 °C). Hier sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur 80 °C nicht überschreitet, um mögliche Verfärbungsbildung zu vermeiden (Wasserscheid 2008). Kürzlich erschienene Studien zur Entfernung von Edukten, Wasser und Lösemitteln behandeln die Verfahren der Stickstoffspülung (Ren 2010) und die Extraktion durch superkritisches CO_2 (Andanson 2010).

2.4.1.2 Anionenmetathese

Die aus der Kationensynthese entstehenden Vorstufen für höherwertige IL, auch als Precursoren bezeichnet, besitzen in der Regel einen relativ hohen Schmelzpunkt, der meist über 20 °C liegt ([BMIM]Cl, [BMIM]Br), oft auch über 100 °C ([BPy]Cl, [BMPyrr]Br), und sind hydrophil. Durch Austausch der Halogenide mit komplexeren Anionen lassen sich die Eigenschaften der entstehenden IL, wie Schmelzpunkt, Polarität und Viskosität einstellen.

Prinzipiell bestehen für den Anionenaustausch die in 2.4.1 genannten Möglichkeiten, von denen die populärste Variante die Metathese darstellt. Hierin wird das Halogenid des Kations mit einem Metallsalz der ersten Hauptgruppe (Na, K, Li aber auch Ammoniumsalze),

das das gewünschte Anion enthält, umgesetzt (Fuller 1997, Sun 2006, Bonhote 1996, Welton 1999). Reaktionsmedien können Wasser oder organische Lösemittel sein. Einige Studien beschreiben den Anionenaustausch mit der korrespondierenden Säure des komplexen Anions (Fuller 1994, Gordon 1998, Huddleston 1998). Nach der Metathese wird die IL-Phase im Vakuum getrocknet. Um eine hohe Reinheit der IL zu garantieren kann sie in Acetonitril oder Tetrahydrofuran mit Aktivkohle 24 h gerührt werden, danach wird das Lösemittel im Vakuum entfernt (Welton 1999).

2.4.2 Verunreinigungen in ionischen Flüssigkeiten

Verglichen mit der Anzahl insgesamt veröffentlichter Publikationen im Bereich ionischer Flüssigkeiten sind nur wenige Beiträge zu deren Qualtätsstandards erschienen (Stark 2008). Gängige Verunreinigungen in IL sind Reste der Edukte, in Imidazoliumhalogeniden bspw. Amine und Halogenalkane. Aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften stellt Wasser meist ebenfalls eine Verunreinigung dar. Desweiteren können IL Reste von Lösemitteln aus ihrer Aufarbeitung enthalten. IL, die aus Anionen-Metathese hervorgehen sind häufig mit Metallhalogeniden (KCl, NaCl, KBr….) verunreinigt (Stark 2008). Paul vermutet, dass bei Imidazolium basierten IL Imidazolium-Kationen verschiedener Spezies als Kontaminanten vorliegen (Paul 2005).

2.4.3 Thermische Zersetzung von IL und chromophore Verunreinigungen

Ionische Flüssigkeiten sind ihrer chemischen Struktur gemäß vollständig farblos (Welton 2004). Dennoch tritt besonders bei der Herstellung der IL-Vorstufen auf Halogenidbasis (erster Syntheseschritt in Abb. 10) häufig eine Verfärbung des Produktes, hervorgerufen durch farbgebende Nebenprodukte, in Erscheinung. Für Imidazoliumhalogenide liegt das Absorptionsmaximum im Lichtspektrum bei etwa 210 nm. Die Absorption bei höheren Wellenlängen nimmt stetig ab. Mit dem Auge wahrnehmbare Verfärbungen resultieren aus der Lichtabsorption im Wellenlängenbereich von 350 – 750 nm (Fabian 1980). Spektroskopisch reine, farblose IL, sollten Licht der Wellenlängen ab 350 nm nicht oder nur marginal absorbieren.

Für spektroskopische Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten (Alvaro 2002, Del Sesto 2006, Baker 2006) ist es von Vorteil, auf möglichst niedrig absorbiernde IL zurueckgreifen zu können. Verfärbungen in IL können nur unter beträchtlichem Aufwand

entfernt werden (Earle 2007, Domanska 2006, Burrell 2007), weshalb ihre Bildung idealerweise bereits im Herstellprozess zu vermeiden ist.

Farbgebende Verunreinigungen, allgemeinhin als Chromophoren bezeichnet, entstehen vorzugsweise bei erhöhten Reaktionstemperaturen (> 70 °C) (Farmer 2002, Nockemann 2005). Bislang konnte nicht geklärt werden, welche Strukturen für die Verfärbungen verantwortlich sind. Earle et al. vermuten, dass sie in ppb-Konzentration vorliegen (Earle 2007). Tang et al. (Tang 2008) gehen davon aus, dass es sich um hydrophobe hochmolekulare Spezies handelt. Hurley beobachtet, dass die Zugabe von Metallsalzen zu Pyridinium Bromiden Verfärbungen verursacht, wahrscheinlich zurückzuführen auf farbige Metallkomplexe (Hurley 1951). Dies könnte Verfärbungen von IL hergestellt in Metall/Edelstahlreaktoren erklären, nicht aber in Glasapparaturen. Auch die unzulängliche Reinheit der Edukte kann zur Farbbildung in IL bzw. deren Vorstufen beitragen. Für die Herstellung von farblosen IL bedienen sich Nockemann et al. der Vordestillation der Edukte und niedriger Reaktionstemperaturen (Nockemann 2005).

Thermische Zersetzung könnte eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Chromophoren einnehmen (Abb. 11). Bei Imidazoliumhalogeniden beispielsweise, deren Temperaturstabilität im Vergleich zu ihren Derivaten mit komplexeren Anionen gering ist, kann ab 200 °C mit massivem Zerfall gerechnet werden (Chan 1977, Ngo 2000, Fredlake 2004). Für Alkylimidazoliumchloride werden Instabilitäten bereits ab 150 – 160 °C nachgewiesen (Kamavaram 2008). In diesem Temperaturbereich ist mit einer einsetzenden Rückreaktion zu rechnen. Am Beispiel der Dialkylimidazoliumhalogenide formieren sich unter Hitzeeinwirkung die Ausgangsstoffe der Synthese: Alkylimidazole und Halogenalkane (Chan 1977). Ein weiterer möglicher Pfad der Zersetzung ist die Hoffmann-Eliminierung, bei der Alkyimidazole, Alkene und die Säure des Halogenids entsteht (Wooster 2006). Liebner et al weisen nach, dass 1-Butyl-3-methylimidazolium Chlorid bei 200 °C teilweise zu Imidazol, Methylimidazol und Imidazoldimeren konvertiert wird (Liebner 2010).

Wooster geht davon aus, dass bei der Erhitzung der IL Butyl-Methylpyrrolidium Dicyanamid Polymere entstehen, die chromogene Eigenschaften besitzen. Bemerkenswert ist, dass der Verfärbungsgrad besonders intensiv ausfällt, wenn der IL die Amine Pyrrolidin oder Methylpyrrolidin zugesetzt werden (Wooster 2006). Renken et al. (Renken 2007) beobachten, dass sich 1-Methylimidazol bei Temperaturen über 100 °C verfärbt, während das

Alkylierungsmittel Diethylsulfat farblos bleibt. Die bei der Synthese eingesetzten Amine könnten somit eine Schlüsselrolle im Prozess der Verfärbungsbildung spielen.

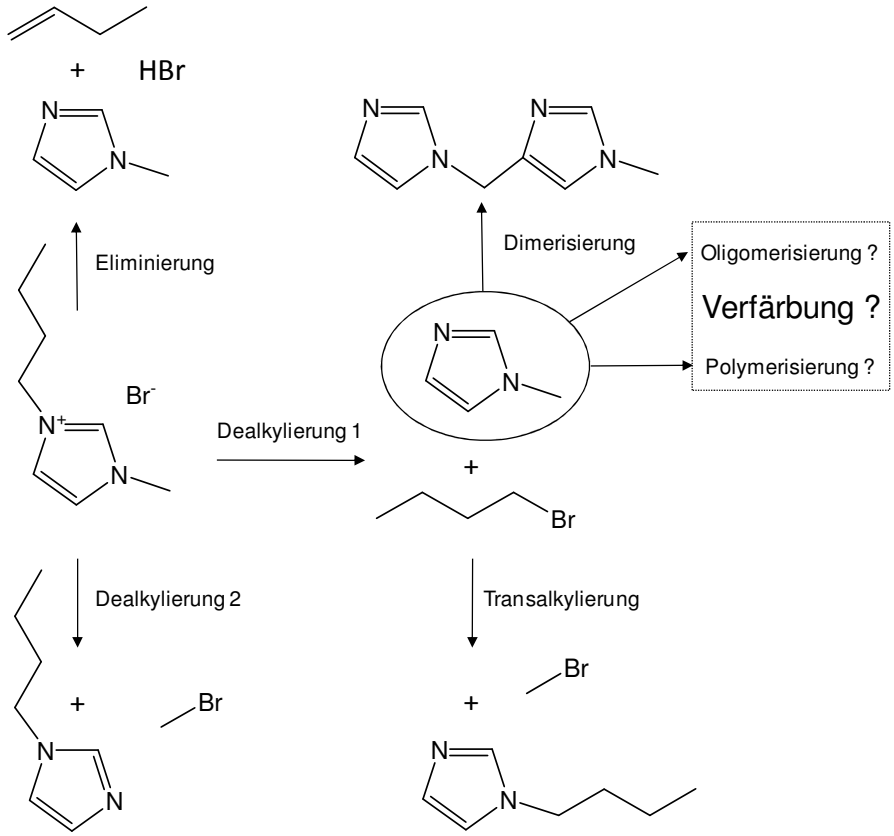


Abb. 11: Mögliche Zersetzungspfade von [BMIM]Br bei hoher Temperatur. Spuren von hochmolekularen Strukturen, die aus Zersetzungsprodukten bzw. Ausgangsstoffen bei der [BMIM]Br-Synthese enstehen könnten, werden für Farbeffekte in der IL verantwortlich gemacht. Es gibt Hinweise darauf, dass die Amine an der Farbbildung in IL beteiligt sind (Wooster 2006, Renken 2007).

2.4.4 Reaktionstechnik zur Herstellung von IL

Mit wachsendem Interesse an den ionischen Flüssigkeiten, die für vielerlei großtechnologische Prozesse zusehends attraktiver werden (siehe 2.4), steigt auch deren Nachfrage und das Erfordernis nach kostengünstigen/effektiven Produktionsalternativen. Einen großen Fortschritt haben Mikrowellen- und Ultraschall aktivierte Verfahren erwirkt, in dem die Reaktionszeiten von Stunden teilweise auf Minuten verkürzt werden. Diese Verfahren sind allerdings nur für kleine Laborreaktoren etabliert, ein erfolgreiches Upscaling wird bis jetzt nicht gezeigt. Mehrere Beiträge erscheinen zur Kinetik und zur kontinuierlichen Herstellung von ionischen Flüssigkeiten, teilweise unter Einsatz von mikrostrukturierten Reaktorkomponenten (Gonzalez 2009 Große Böwing 2006, Große Böwing 2007, Minnich

2007, Renken 2007, Waterkamp 2007, Waterkamp 2009). Im Folgenden soll ein Überblick über die Techniken gegeben werden, die für die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten vorgeschlagen werden.

2.4.4.1 Batchverfahren

Die einfachste und zugleich gebräuchlichste Methode in der Synthesechemie ist das Satzverfahren, bei welchem die Edukte in einem heizbaren Behälter vorgelegt werden und unter Rühren bei einer ausgewählten Temperatur oder einem Temperaturprogramm meist unter Rückfluss umgesetzt werden. Ein Großteil der Literaturstellen zum Thema der IL-Synthese beinhaltet derartige Vorschriften. Limitierungen bestehen in teilweise langen Reaktionszeiten und geringer Raum-Zeit-Ausbeute, wenn keine zusätzlichen Aktivierungsmethoden verwendet werden. Diese führen allerdings im Gegenzug zu erhöhter Apparatekomplexität. Ergänzend sei erwähnt, dass bei Stoffumwandlungen unter Beteiligung mehrerer Phasen – wie es bei der Synthese von ionischen Flüssigkeiten häufg der Fall ist - in großvolumigen Rührkesseln erhebliche Mischprobleme auftreten können. Limitierung von Stofftransportprozessen, Verlangsamung von Reaktionen, schlechte Selektivitäten aber auch unzureichende Wärmeabfuhr können die Folge sein.

Mikrowellengestützte Herstellung von ionischen Flüssigkeiten: Satzweise synthetisieren Varma (Varma 2001) und Detleefs (Detleefs 2003) Dialkylimidazolium Halogenide und andere IL-Vorstufen mit Energieeintrag durch Mikrowellen; die Reaktionszeiten können für kleine Produktchargen von Stunden in den Minutenbereich reduziert werden. Ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von [BMIM]Cl mit Mikrowellenunterstützung stellt Erdmenger vor, bei welchem unter den angegebenen Parametern jedoch lediglich 70 % Umsatz (Erdmenger 2008) erzielt wird.

Die Mikrowellen aktivierte Herstellung von IL-Precursoren hat einen wesentlichen Schwachpunkt: Durch den intensiven Energieeintrag und der somit schnellen Aufheizung des Reaktionsgemisches wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht, gleichzeitig aber kann die entstehende Reaktionswärme nur unzulänglich und vor allem nicht kontrolliert abgeführt werden. Als Resultat besteht die Gefahr der Ausbildung von Hot Spots, die zur Teilzersetzung des Produktes und zu verstärkter Nebenproduktbildung, auch in Form von Verfärbungen führt (Namboodiri 2002, Ondruschka 2006).

Ultraschallaktivierte Verfahren: Die lösemittelfreie Herstellung von Dialkylimidazoliumhalogeniden kann ebenfalls durch Ultraschall beschleunigt werden (Namboodiri 2002), wobei hier der wesentliche Effekt der Reaktionsbeschleunigung im hohen Durchmischungsgrad durch Kavitation und durch lokale, sehr kurzzeitige Erhitzung zu sehen ist (Flint 1991). Die Raum-Zeit-Ausbeuten lassen sich mit Ultraschall bedeutend steigern, die Applikation beschränkt sich jedoch auf kleine diskontinuierliche Ansätze. Estager et al. (Estager 2007) stellen eine einstufige, lösemittelfreie und ultraschallaktivierte Methode zur Synthese von Hexafluorophosphaten vor, die innerhalb von 3 Stunden zum Produkt führt. Duran-Valle reduziert mit Ultraschall und basischen Katalysatoren die Reaktionszeit zur Bildung von [BMIM]Br merklich (Duran-Valle 2003).

Synergie von Mikrowellen und Ultraschall: Eine synergische Herangehensweise, die Mikrowellen- und Ultraschallanwendung kombiniert, wird von Estager und Cravotto verfolgt. Sie entwickeln eine Batch-Prozedur, in der die Alkylierung von Aminen und die Anionenmetathese simultan ablaufen (Cravotto 2007). Ein breites Spektrum von hydrophoben ionischen Flüssigkeiten ist mit dieser Methode innerhalb etwa 30 min zugänglich. Als Weiterentwicklung wird von Cravotto an einem kontinuierlichen Verfahren mit sequentiellen Ultraschall- und Mikrowellenstrecken gearbeitet.

2.4.4.2 Kontinuierliche Verfahren

Konventionelle Rohrreaktoren: Kontinuierliche Rohrreaktoren verwenden Große Böwing et al. (Große Böwing 2006, Große Böwing 2007) für die Herstellung von [BMIM]Cl und [EMIM]$EtSO_4$. Für das zweiphasige System bei der [BMIM]Cl-Synthese wird ein einfaches Strömungsrohr (6 m Länge, 3 mm Innendurchmesser) vorgeschlagen, in dem das Reaktionsgemisch 70 h bei 75°C verweilt. Die Reaktion ist bei dieser Temperatur derart langsam, dass unter den geschilderten Bedingungen keine Stofftransportlimitierung auftritt. Die Temperatur wird wegen des niedrig liegenden Siedepunktes von 1-Chlorbutan und wegen zu vermeidender Verfärbungsbildung auf 75°C begrenzt.

Ähnlich ist der Aufbau für die einphasige [EMIM]$EtSO_4$-Synthese (7,6 m Länge, 4 mm Innendurchmesser). Problematisch ist hier die starke Wärmetönung der Reaktion, durch die die Wandtemperatur auf 28 °C begrenzt werden muss, um ein thermisches Durchgehen des Reaktors zu unterbinden. Als Lösung für dieses Problem bieten die Autoren einen adiabaten Schlaufenreaktor mit Rückführung an (Große-Böwing 2007), mit dem eine Verkürzung der

Verweilzeit auf 13 min möglich ist. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, dass keine Kühlenergie aufgebracht werden muss.

Mikrostrukturierte Reaktoren: Minnich et al. machen sich mikrostrukturierte Komponenten für die Herstellung von [EMIM]$EtSO_4$ zu Nutze (Minnich 2007). Sie erreichen mit einem Versuchsaufbau, der im Wesentlichen aus einem Interdigital Mikromischer (IMM) und einer sich anschließenden Reaktionsstrecke in Form eines Teflonschlauchs (1/16“ Innendurchmesser) besteht, einen Produkmassenstrom von ca. 1 g h^{-1}. Bei dargestellten Versuchsergebnissen wird lediglich bei Umgebungsbedingungen operiert, weshalb die erforderliche Verweilzeit, um vollständigen Umsatz zu erreichen, bei über zwei Stunden liegt. Im Gegensatz zum Batch-Verfahren kann mit dem mikrostrukturierten Reaktor (MSR) ein deutlich geringer verfärbtes Produkt synthetisiert werden.

Eine mehrstufige Variante zur Herstellung von [EMIM]$EtSO_4$ entwerfen Renken et al.. (Renken 2007). Die Edukte 1-Methylimidazol und Diethylsulfat werden in einem Raupenmischer zusammengeführt, an den sich ein mikrostrukturierter Reaktor (MSR) mit etwa 10 mL-Volumen anschließt. Darauf folgen zwei weitere Reaktionsstrecken mit einem Innendurchmesser D_i = 1,75 und einem Volumen von V = 6,7 mL bzw. D_i = 4,37 mm und V = 13,8 mL. Abschließend wird das Reaktionsprodukt mit Hilfe eines kontinuierlichen Wärmetauschers abgekühlt. Bei einer Synthesetemperatur bis 95°C im letzten Reaktorsegment kann, nach Modellrechnungen, die Verweilzeit auf 4,6 min (Umsatz > 99 %) reduziert werden. Bei einem Eduktvolumenstrom von 7 mL min^{-1} ist der Produktmassenstrom 0,5 kg h^{-1} und die Raum-Zeit-Ausbeute 4,4 kg m^{-3} s^{-1}. Zur erreichten Produktqualität enthält die Studie keine Angaben.

Spinning Tube Reaktor: Hohe Produktströme bezogen auf das Reaktorvolumen sind mit der Verwendung eines Spinning Tube Reaktors bei der lösemittelfreien Herstellung von Dialkylimidazolen erreichbar (Gonzalez 2009). Im Spinning Tube Reaktor wird das Reaktionsgemisch in einen Ringspalt (0,25 – 0,44 mm) zwischen zwei Zylinder (Rotor und Stator) geführt. Ein großes Plus dieser Technik ist, dass die Durchmischung unabhängig vom Durchfluss über die Drehzahl des Rotors eingestellt werden kann und dass die Synthese innerhalb weniger Stunden auf einen optimalen Betriebspunkt geregelt werden kann, ohne die Versuchsapparatur zu verändern oder den Versuch zu stoppen. Die Reaktionszeit liegt für [BMIM]Br bei 135 °C bei 14 min. Ein Schwachpunkt dieser Technik ist, dass der Reaktor je

nach Bauart partiell die Eigenschaft eines kontinuierlichen Rührkessels besitzt, wodurch die Reaktionsrate durch Rückvermischung bedeutend gesenkt wird.

Kontinuierlicher Rührkessel: Ein Patent (Ondruschka 2006) beschreibt die Herstellung einer Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe eines kontinuierlichen Rührkessels. Hierbei handelt es sich um eine Zweiphasensynthese, in der die Edukte in einem Lösemittel vorliegen, aus dem das Produkt ausfällt. Es sammelt sich als schwere Phase am Reaktorboden und kann kontinuierlich abgezogen werden, die Edukte werden entsprechend des Verbrauchs zudosiert. Ein Nachteil dieser Methode kann darin gesehen werden, dass ein Verteilungsgleichgewicht der Edukte (bespielsweise ein Amin) zwischen der Reaktionsphase und Produktphase existiert. Das Edukt in der Produktphase muss in einem zusätzlichen Prozessschritt (z.B. Extraktion mit Toluol, Ethylacetat, Diethylether…) entfernt werden. Vorteilhaft sind die konstant hohen Reaktionsraten, auch bei langsameren Alkylierungsreaktionen mit Chloralkanen.

2.4.5 Herstellung von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid

1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid entsteht aus der Umsetzung des Amins 1-Methylimidazol (MeIm) mit dem Halogenalkan 1-Brombutan (BrBu). Die chemische Umwandlung ist, wie die bekannte Menshutkin-Reaktion (Sola 1991), vom Typ einer bimolekularen nukleophilen Substitution und folgt dem sogenannten S_N2-Mechanismus. Hierbei greift der nukleophile Stickstoff des Amins 1-Methyimidazol an das partiell positiv geladene, bromierte Kohlenstoffatom des Halogenalkans 1-Brombutan an (Abb. 12). Es bildet sich ein pentakoordinierter Übergangszustand, in dem der Stickstoff und das Brom kurzzeitig simultan an das elektrophile C-Atom gebunden sind. Mit dem Begriff der Inversion wird die anschließende Lösung der C-Br-Bindung bezeichnet, wobei der nukleophile Stickstoff den Platz des Halogens einnimmt (RÖMPP 2009). Es entsteht eine quartäre Ammoniumverbindung (1-Butyl-3-methylimidazolium), die positiv geladen ist, und ein entsprechendes Brom-Anion.

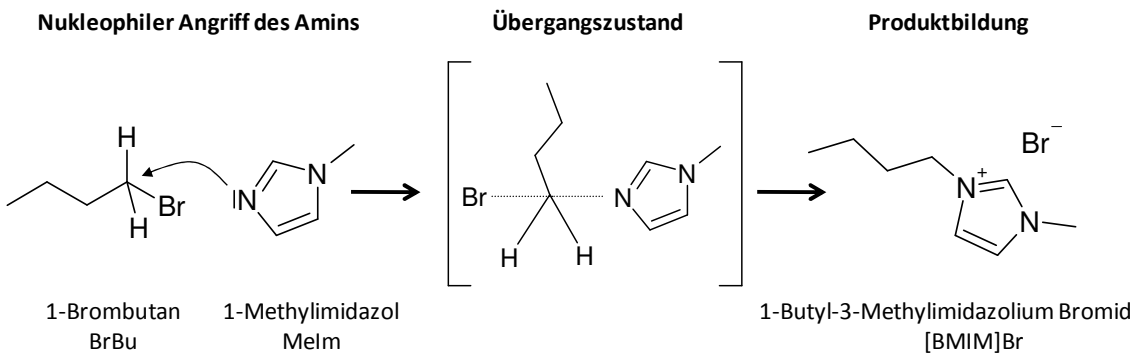


Abb. 12: Reaktionsmechanismus der Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid

Im konventionellen Laborverfahren werden satzweise kleine Mengen (< 1 L) mit oder ohne Lösemittel bei einer Reaktionszeit von 2-62 h und Temperaturen von 0 – 110 °C (hohe Temperaturen nur mit LM) unter Rückfluss gekocht (Tab. 3). Mit Ultraschall– oder Mikrowelleneinsatz verringert sich die Reaktionszeit auf wenige Minuten (Deetlefs 2003, Varma 2001), allerdings sind die hergestellten Mengen gering und fallen diskontinuierlich an. Eine lösemittelfreie kontinuierliche Methode stellt Gonzalez vor. Die Reaktionszeit für die Herstellung von [BMIM]Br im Spinning Tube Reaktor beträgt 14 min bei 135 °C.

Die Aufreinigung des Produktes, beispielsweise zur Entfernung von nicht reagiertem 1-Methylimidazol, beeinhaltet meist einen oder mehrere Extraktionsschritte (mit Toluol, Essigester, Diethylether). Acetonitril ist ein geeignetes Lösemittel um [BMIM]Br umzukristallisieren (Wilkes 1982). Im Aufreinigungsprozess verwendete Lösemittel und Reste an 1-Brombutan werden im Vakuum bei Temperaturen bis 80 °C entfernt. Farbgebende Nebenprodukte können neben dem Umkristallieren effektiv mit Aktivkohle entfernt werden (Burrell 2007, Domanska 2006, Earle 2007).

Tab. 3: Verfahren zu Herstellung von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid

Reaktor-Typ	T/ °C	Zeit	Löse-mittel	n_{BrBu}/ n_{MeIm}	Produktaufarbeitung	Referenz
Batch	110	24 h	Toluol	1,15	Mit Toluol waschen, In Ethylacetat auskristallisieren	Gaillon 2004
Batch Reflux	100	12 h	Trichlor-ethan	1	Mit Trichlorethan waschen, bei 70 °C im Vakuum trocknen	Wang 2005
Batch Reflux	100	7 h	THF mit NaH	2	Mit THF und Ethylacetat waschen, im Vakuum trocknen	Dzyuba 2001
Batch Reflux	40	24 h	-	1	Mit Diethylether waschen, in Wasser lösen, 24 h bei 70 °C mit Aktivkohle rühren, Filtern, Lyophilisieren und im Vakuum bei 65 °C trocknen	Burrell 2007
Batch MW	80	6 min	-	1,1	In Acetonitril lösen, mit Ethylacetat waschen, im Vakuum bei 80 °C 16 h trocken	Deetlefs 2003
Batch US	40	2 h	-	1,1	Mit Ethylacteat/Diethylether waschen und im Vakuum trocknen	Namboodiri 2002
Batch MW	-	Einige min	-	1,1	Mit Ether waschen und bei 80 °C trocken	Varma 2001
Batch	100	2 h	Trichlor-ethan	3	Mit Trichlorethan waschen und bei 70 °C 1h im Vakuum (1mbar) trocknen	Bonhote 1996
Batch	0	62 h	Toluol	1,5	Mit Toluol und Ethylacetat waschen und bei 70 °C 5h im Vakuum trocknen	Nockemann 2005
Konti STR	135	14 min	-	1,05	Keine Angabe	Gonzalez 2009
Batch	20-60	1-2 h	-	3	Keine Angabe	Durán-Valle 2003

3 Materialien und Methoden

3.1 Chemikalien

In dieser Arbeit eingesetzte Chemikalien sind in Tab. 4 angegeben. Eine ausführliche Beschreibung der Stoffdaten zu den Hauptkomponenten 1-Methylimidazol, 1- Brombutan und [BMIM]Br findet sich in Anhang A.

Tab. 4: Verwendete Chemikalien

Chemiekalien	Spezifikation, Hersteller	Verwendung
1-Brombutan	> 99 %, Acros Organics	Synthese von IL
1-Methylimidazol	> 99 %, Acros Organics	Synthese von IL
Acetonitril	> 99 %, gradient grade, Acros	Reinigen der Versuchsanlagen
		Verdünnung von Produktproben
		Umkristallisation von Produkten
Ethanol	pa, Sigma	Reinigen der Versuchsanlagen
Bromwasserstoffsäure	47 Gew% pa, Merck	Stoppen der Alkylierungsreaktion
Chlorwasserstoffsäure	37 Gew% pa, Sigma	Stoppen der Alkylierungsreaktion
[BMIM]Br	> 99 %, For synthesis, Merck	Verfärbungsexperimente
[EMIM]Cl	> 99 %, For synthesis, Merck	Kalibrierung der HPLC
[BMIM]Cl	> 99 %, For synthesis, Merck	Kalibrierung der HPLC
Phosphorpentoxid (P2O5)	> 99 %, Merck	Trockungsmittel
Diethylether	> 99 %, Fluka	Lösemittel
Molsieb	Fluka, Typ 4A	Trocknen von Lösemitteln, Edukten
Kaliumhydroxid (KOH)	Fluka	Additiv bei der Destillation von 1-Methyimidazol

3.2 Versuchsanlagen

3.2.1 Mikroreaktorsystem zur Mitteltemperatursynthese

Für die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten (insbesondere der Dialkylimidazolium Halogenide ($[R_1R_2IM^+]X^-$)) im Mitteltemperaturbereich wird am UFT ein modulares Mikroreaktorsystem[2] entwickelt. Dieses ist für Drücke bis 6 bar und Temperaturen bis 100 °C ausgelegt und wird am Beispiel der Synthese von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid ([BMIM]Br) aus 1-Methylimidazol (MeIm) und 1-Brombutan (BrBu) getestet.

Versuchsaufbau (Abb. 13): Mit Hilfe von HPLC-Pumpen des Typs Metrohm 709 IC Pump (3) werden die Edukte aus den Vorlagebehältern (500 mL Standzylinder) (1) durch Partikelfilter (2) (Swagelok® SS-4F-7, Material Edelstahl SS 316 / 1.4401, Porengröße 7µm) in einen mikrostrukturierten Vortexmischer (Material: AISI SS 316L) mit einer Kanalbreite von 450 µm (4) gefördert. Nach der Vermischung der Edukte durchläuft das reaktive, zunächst einphasige Reaktionsmedium vier temperierte Reaktormodule (5), die mit 6 m langen aufgewendelten Edelstahl-Rohrleitungen (Material: AISI SS 316 / DIN 1.4401) als Reaktionsstrecken unterschiedlichen Innendurchmessers (D_i = 2, 3, 4 & 6 mm) ausgestattet sind. Die Reaktionsstrecken liegen in einem Ringspalt mit einem Innendurchmesser $D_{RS,i}$ = 0,108 m und einem Außendurchmesser $D_{RS,a}$ = 0,132 m, in dem sie durch das Wärmeträgermedium (VE-Wasser) mit einer Flußrate von 25 L min^{-1} umspült werden. Nach der ersten Reaktionsstrecke ist ein neunstufiger Split- und Recombine-Mischer (11), (Material: AISI SS 316L / DIN 1.4404) mit einem Kanaldurchmesser von 2 mm installiert. Zur Untersuchung des Mischeffektes wird optional hinter der dritten Reaktionsstrecke ebenfalls ein Raupenmischer gleicher Bauart eingesetzt.

---

[2] Das Mikroreaktorsytem wurde im Rahmen des vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) geförderten Verbundprojektes NEMESIS („Neuartige Mikroreaktorsysteme für die innovative Synthese von ionischen Flüssigkeiten“, Förderkennzeichen: 16SV1970) entwickelt. Im NEMESIS Projekt war das UFT (Institut für Umweltforschung und nachhaltige Technologie) unter anderem an der Entwicklung des Mikroreaktorsystems beteiligt.

In das erste Reaktionssegment ist eine Glasfasertemperaturmessung integriert (10), die es erlaubt, das axiale Temperaturprofil auf den ersten 30 cm aufzunehmen. Nach jedem Reaktionsmodul ist über Nadelventile (6) eine Probenahme möglich, desweiteren befinden sich zwischen den Modulen Thermoelemente vom Typ K zur Temperaturerfassung (8) und Sensoren zur Messung des Drucks (9) (Keller, Serie 21 R/SR/MR). Die Reaktionsstrecken werden über einen mit Wasser betriebenen Thermostaten (7) (Lauda RP 945 C) beheizt.

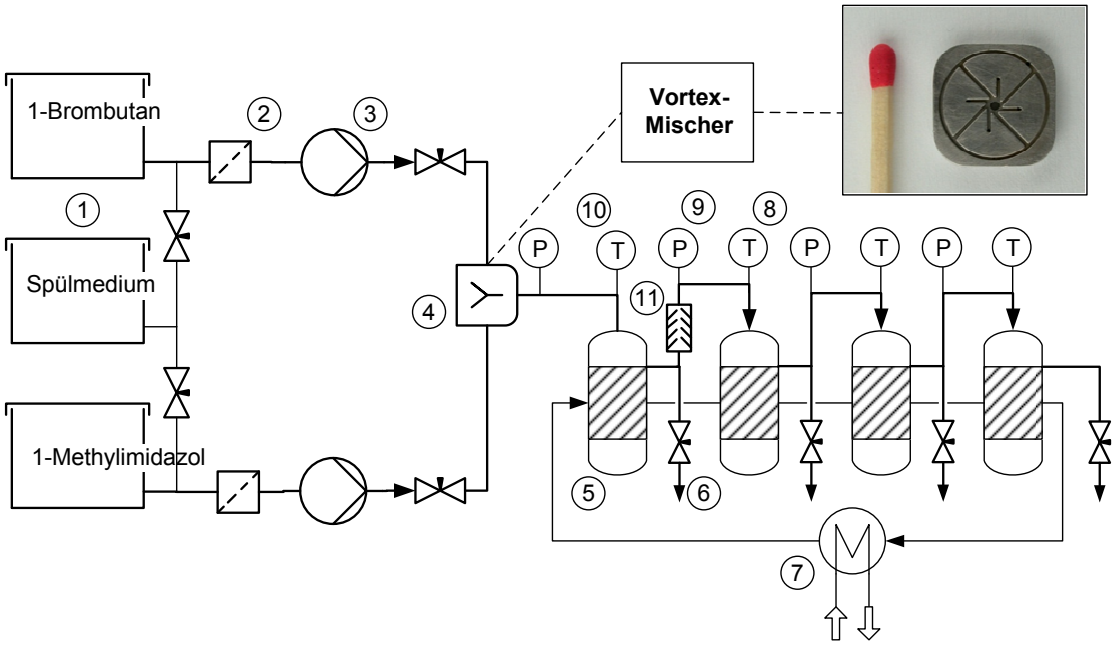


Abb. 13: Fließbild des Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystems zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten im Mitteltemperaturbereich (60 – 100 °C).

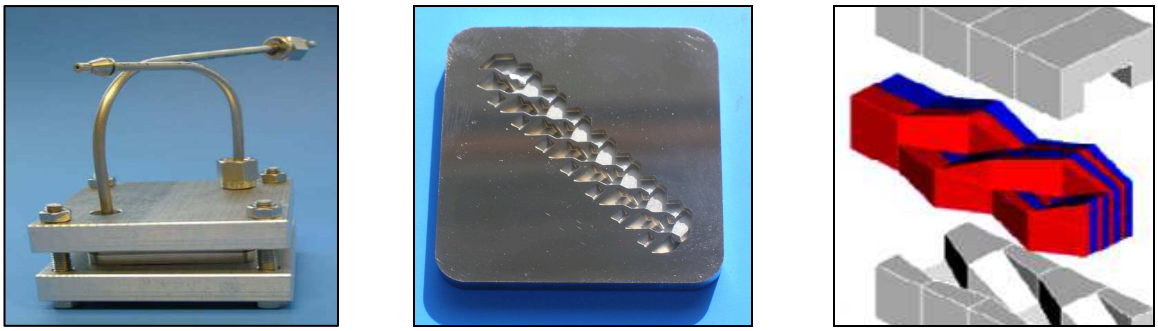


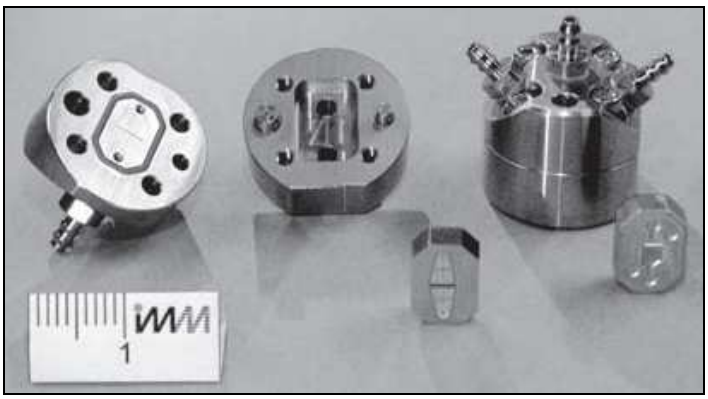
Abb. 14: Raupenmischer in Halterung (links), Mischstruktur (mitte) und Mischprinzip des Raupenmischers (rechts). Bilder und Graphik mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt vom Fraunhofer IFAM, Bremen.

Versuchsdurchführung: In der Aufheiz- und Anfahrphase wird das Mikroreaktorsystems über beide HPLC-Pumpen mit Acetonitril betrieben. Das Einstellen der Eduktvolumenströme gemäß der Versuchsplanung erfolgt mit Erreichen der Solltemperatur. Zur Bestimmung der Ausbeute/Umsatz werden den Zapfstellen hinter der Reaktormodulen 2 mL Produktgemisch entnommen und in 40 mL eisgekühltem (- 18 °C) Acetonitril aufgefangen. Dies geschieht nach einer Einlaufzeit, die der dreifachen mittleren hydrodynamischen Verweilzeit entspricht. Hierbei beginnt die Probenahme am letzten Reaktormodul (Zapfstelle 4) und endet an der Zapfstelle 1. Die in Acetontril aufgefangenen Produktproben sind in einen für die HPLC-Analyse geeigneten Konzentrationsbereich (50 – 300 mg L^{-1}) zu verdünnen.

3.2.2 Kapillarmikroreaktor zur Hochtemperatursynthese

Die Entwicklung des Kapillarmikroreaktors hat zum Ziel, die Herstellung der IL-Vorstufe auch unter harschen Reaktionsbedingungen zu ermöglichen. Mit dem neuen System sind theoretisch Prozesstemperaturen von bis zu 200 °C und Drücke bis 50 bar realisierbar.

Versuchsaufbau (Abb. 16): Über zwei HPLC-Pumpen (3) des Typs Merck Hitachi L-6000A, ausgestattet mit Drucksensoren, werden die Edukte/das Spülmedium aus Vorlagebehältern, 1L-Laborflaschen (1), gefördert. Die Gewichtsbestimmung der Vorlagebehälter über Waagen (Sartorius TE3102S, Ablesbarkeit 0,01 g, Sartorius AG, 2007) ermöglicht die Massenstromkontrolle. Den HPLC-Pumpen sind Partikelfilter (2) (Swagelok® SS-4F-7, Material Edelstahl SS 316 / 1.4401, Porengröße 7 µm) vorgeschaltet, um Verstopfungen zu verhindern und Verschleiß an den Pumpen zu verringern. Ein Mikromischer (5) und die Reaktionsstrecke (6) bilden das Kernstück der Anlage. Alternativ zum Mikromischer kommt eine 1/16“ T-Verschraubung der Firma Swagelok® zum Einsatz. Der Mikromischer (Firma Microinnova Engineering GmbH/Institut für Mikrosystemtechik Mainz) vom Typ SSIMM (Standard Slit Interdigital Micro Mixer) funktioniert nach dem Prinzip der Stromaufteilung (Kanalabmessungen 45 x 200 µm) zur Bildung einer mikrolaminaren Strömung (Abb. 15). Mischerhalterung und das Inlay mit der Mischstruktur sind aus den Stählen 1.4571 bzw. 1.4435 gefertigt. Als Reaktionsstrecke fungieren Edelstahlkapillaren (V4A, 1.4401) mit einem Außendurchmesser D_a = 1/16“ und einem Innendurchmesser D_i = 1 mm, deren Länge je nach Versuch variiert.



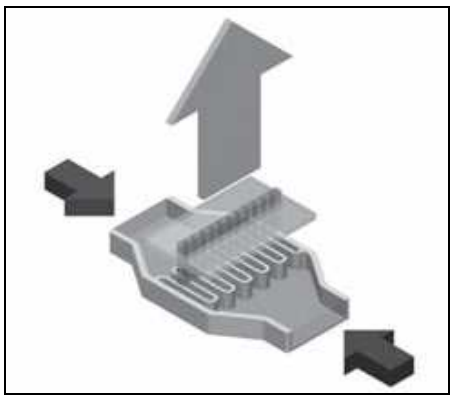


Abb. 15: Multilamellen-Mikromischer vom Typ SSIMM (links) und Mischprinzip (links), siehe Produktkatalog Microinnova Engineering GmbH, 2007.

Sowohl der Mischer als auch die Reaktionsstrecke befinden sich in einem temperierten zylindrischen Reaktorbehälter (4), der aus einem Außenzylinder (Quartzglas) und einem Innenzylinder (V2A-Stahl, 1.4301) besteht. Der Zulauf der Edukte erfolgt durch die Bodenplatte in den Innenzylinder, an dessen oberen Ende die Mischung erfolgt. Im Ringspalt zwischen Innen- und Außenzylinder ($D_{RS,a}$ = 0,154 m, $D_{RS,1}$ = 0,122 m) wird die sich an den Mischer anschließende Reaktionsstrecke (6) spiralförmig wieder zur Bodenplatte und zum Produktausgang hinab geführt. Ein Nadelventil sperrt die Produktleitung unmittelbar unter der Bodenplatte ab bzw. ermöglicht es, den Produktfluss zu drosseln und somit den Systemdruck zu erhöhen. Vor dem Drosselventil ist ein Wärmetauscher (7) installiert, der das Produkt unter den Siedepunkt von Brombutan abkühlt. Der Reaktor wird durch Umwälzung einer Wärmeträgerflüssigkeit auf Polyalkylenglykol-Basis (Fragol GmbH, UCOTHERM® S-15-A) mit Hilfe eines Kältethermostaten von Lauda (Lauda ProLine RP 845C) auf konstanter Temperatur (je nach Versuchsreihe: 75 °C bis 155 °C) gehalten.

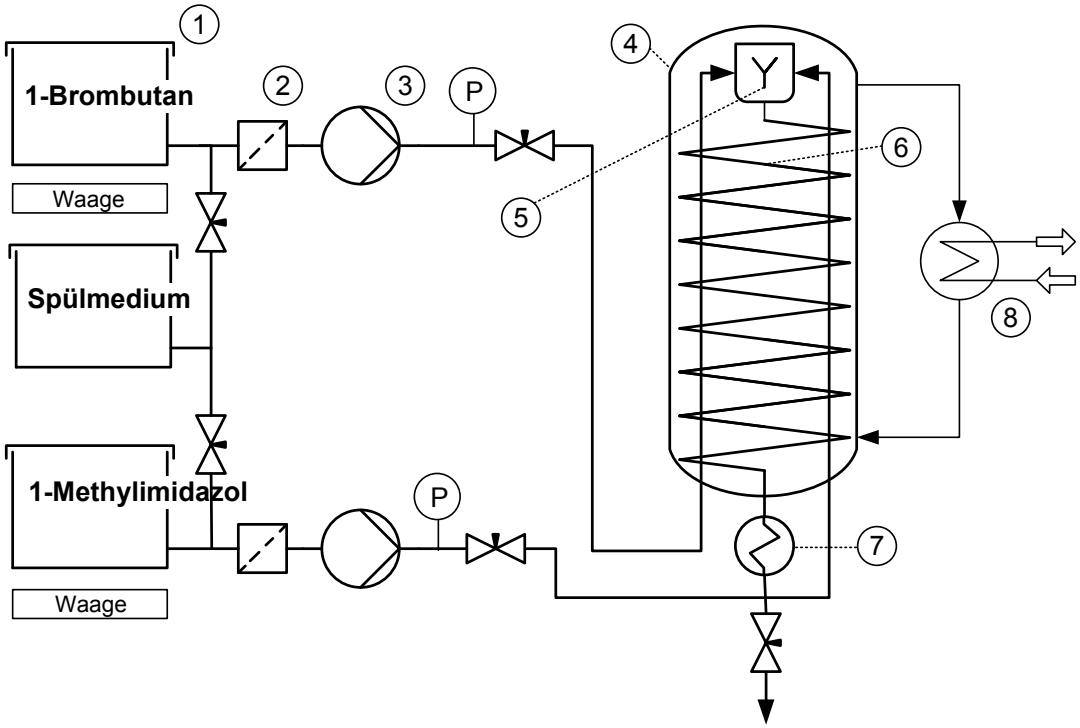


Abb. 16: Fließbild des Kapillarmikroreaktors zur Hochtemperaturherstellung der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br.

Versuchsdurchführung: Die Versuchsanlage wird im Spülmodus (Förderung von Ethanol über beide Pumpen) angefahren. Mit Erreichen der gewünschten Versuchstemperatur wird, entsprechend der Volumenstromvorgaben des Versuchsplans, auf die Edukte umgeschaltet. Die Probenahme erfolgt nach Einhalten der dreifachen mittleren hydrodynamischen Verweilzeit, indem 2 mL Produktprobe in 9 mL 5 Gew%iger Bromwasserstoffsäure aufgefangen werden. Hierbei entsteht aus nicht reagiertem 1-Methylimidazol das Methylimidazolium-Kation, das mit Brombutan nicht weiterreagiert; diese „gequenchten“ Proben werden für jede Einstellung dreifach gezogen und dienen nach Verdünnung (mit VE-Wasser) in einen geeigneten Konzentrationsbereich (50 – 300 mg L^{-1}) der Umsatzbestimmung per HPLC. Zusätzlich werden 15 mL reines Reaktionsprodukt zur optischen Qualitätsbewertung aufgefangen.

3.2.3 Zweistufiger Kapillarreaktor – Farblose IL

Unter Beibehaltung der Druck- und Temperaturstabilität bietet die erweiterte Variante des Kapillarmikroreaktors die konstruktiven Voraussetzungen, um die Synthese von [BMIM]Br in zwei Stufen zu gestalten. Die zweite Stufe beinhaltet die Zudosierung des niedriger siedenden Eduktes 1-Brombutan.

Versuchsaufbau (Abb. 17): Zur Förderung der Edukte/des Spülmediums werden drei HPLC-Pumpen (2) (Typ: Merck Hitachi L-6000) verwendet. Auf der Saugseite sind die Schlauchenden (Teflon-Schläuche mit D_i = 2 mm, D_a = 3 mm) mit einer Sintermetallfritte (Up Church A-302, Edelstahl 1.4401) ausgestattet, um Partikel aus dem Eduktreservoir (1) zurückzuhalten, die Pumpen und Mikromischer verstopfen könnten. Auf der Druckseite der HPLC-Pumpen werden die Edukte über 1/16“-Edelstahl-Kapillaren (1.4401, D_i = 1 mm, D_a = 1,6 mm) weitergeführt. Sie werden in einem 1/16“ T-Stück (3) (Swagelok®, Edelstahl 1.4401) gemischt und strömen in die erste Reaktionsstrecke (5) in Form einer Edelstahlkapillare (Edelstahl 1.4401) mit den Abmaßen L = 1,1 m, D_i = 1 mm, D_a = 1,6 mm. Das Produkt der ersten Reaktionsstrecke wird mit einem zusätzlichen, in Wärmetauscher 1 (6) auf 70°C vorgeheizten Volumenstrom an 1-Brombutan, im Interdigitalmikromischer (7) (SIMM siehe Abb. 15) intensiv gemischt. An den Ausgang des Mikromischers schließt sich die zweite Reaktionsstrecke (8) an (L = 6 m, D_i = 1 mm, D_a = 1,6 mm). Die Reaktionsstrecken sind in ein Rohrmodul (4) mit einer Länge von L = 1 m und einem Innendurchmesser von D_i = 50 mm eingelassen. Am Ausgang der zweiten Reaktionsstrecke durchläuft das Reaktionsprodukt einen zweiten Wärmetauscher (10), in dem es auf 70 °C abgekühlt wird. Der Druck des Gesamtsystems lässt sich über ein Nadelventil am Wärmetauscherausgang regeln (9).

Das Rohrmodul ist an den ersten Thermostaten (11) (Lauda Typ RP 845C) angeschlossen, der mit einem Wärmeträgeröl auf Polyalkylenglykolbasis (Fragol GmbH, UCOTHERM® S-15-A) betrieben wird und über den die Temperierung der Reaktionstrecken erfolgt. Die Wärmetauscher (6) und (10) werden über den zweiten Thermostaten (12) (Lauda Typ RP 845C) versorgt, dessen Wärmeträgermedium voll entsalztes Wasser ist.

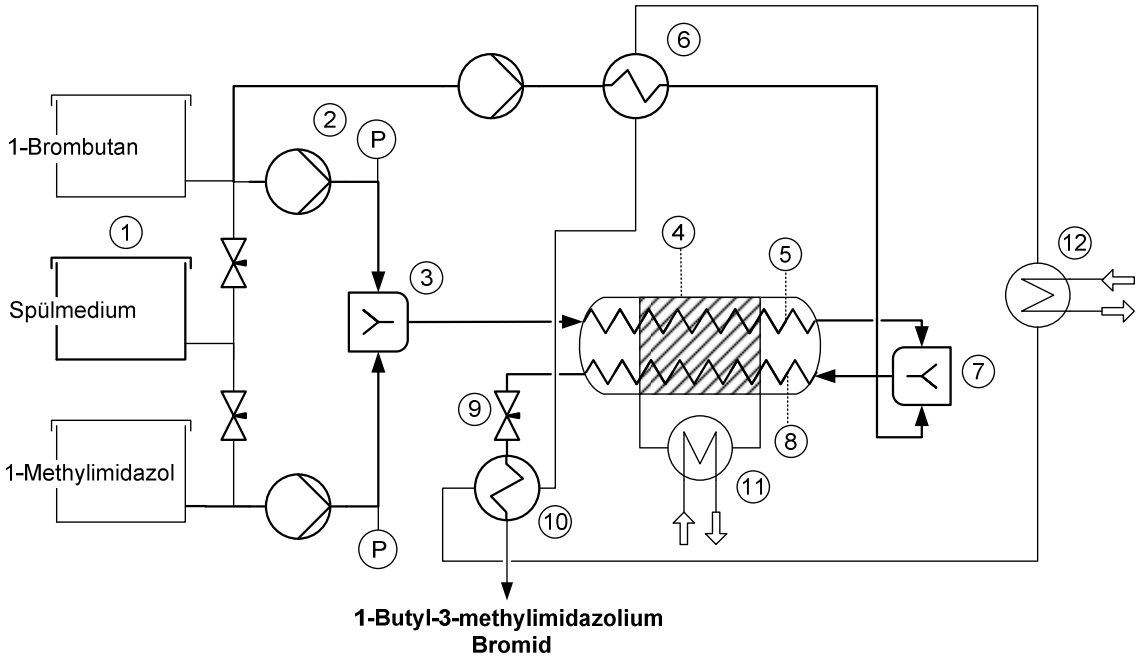


Abb. 17: Fließbild des zweistufigen Kapillarmikroreaktors zur Hochtemperaturherstellung von farblosem [BMIM]Br.

Versuchsdurchführung: Im Reinigungsmodus wird die Anlage über alle Pumpen (2) mit Acetonitril (AcN) durchspült. Mit Hilfe des ersten Thermostaten (11) wird die Temperatur im Rohrmodul (4), in dem sich die Reaktionsstrecken befinden, auf den Sollwert eingestellt. Um Gasbildung zu unterbinden, ist der Druck in den Reaktionsstrecken über das Nadelventil (9) mindestens auf den Siededruck der beteiligten Flüssigkeiten einzustellen. Der zweite Thermostat (12), über den das Vorheizen des zusätzlichen BrBu-Stroms und das Abkühlen des Reaktionsproduktes im Wärmetauscher am Reaktorausgang geschieht, wird auf 70 °C eingestellt. Bei Erreichen der Solltemperatur erfolgt die Umstellung vom Spülmodus auf die Förderung der Edukte MeIm und BrBu gemäß der Vorgaben der Versuchsplanung.

Für die Bestimmung des Umsatzes werden nach Einhalten der 3-fachen mittleren hydrodynamischen Verweilzeit aufeinander folgend drei Proben gezogen; jeweils 2 mL Reaktionsprodukt werden in 5 mL 0,36 Gew% Salzsäure aufgefangen. Die Säure reagiert mit überschüssigem MeIm zu 1-Methylimidazolium Chlorid. Es liegt eine wässrige Phase vor, in der 1-Methylimidazolium Chlorid und 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid gelöst sind und eine organische Phase, die aus 1-Brombutan besteht. Nach intensivem Schütteln der Proben und Phasenseparation wird die wässrige Phase mit VE-Wasser 1/1500 verdünnt, um einen geeigneten Konzentrationsbereich für die HPLC-Analyse zu gewährleisten. Die Ausbeute

berechnet sich aus dem Quotienten der 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Konzentration und der Gesamtkonzentration aller Imidazoliumkationen.

3.3 Quantitative Bestimmung der Alkylimidazolium-Kationen (HPLC)

Für die Bestimmung der Konzentrationen der Kationen 1-Methylimidazolium [MIM] und 1-Butyl-3-Methylimidazolium [BMIM] wird ein HPLC-System von VWR Hitachi bestehend aus einer Pumpe des Typs L-2130 HTA-pump, einem Entgaser (Typ L-2130), einem Austosampler (Typ L-2200), einem Säulenofen (Typ L-2300) und einem Diodenarray Detektor (Typ L-2450) verwendet. Bedienung und Auswertung erfolgt über die Software EZChrom Elite. Zur Quantifizierung wird entsprechend des Absorptionsmaximums der Imidazoliumspezies die Wellenlänge 212 nm gewählt (Stolte 2007).

Es kommen zwei Trennsäulensysteme zum Einsatz. Zum einen wird mit einer Kationenaustauschersäule (250/3 NUCLEOSIL 100-5 SA) inklusive einer Vorsäule von Macherey-Nagel (Düren, Deutschland) gearbeitet. Die mobile Phase setzt sich in diesem Fall aus 55 % Acetonitril (HPLC grade) und 45 % wässrigem Puffer mit 20 mM HK_2PO4 und 3.9 mM H_3PO_4 zusammen. Die Flussrate beträgt 0.5 mL min-1, das Injektionsvolumen 10 µL. Alternativ wird eine HILIC (hydrophilic interaction liquid chromatography)-Säule (Atlantis HILIC Silica 5 mm, 4.6 * 150 mm) in Kombination mit einer Vorsäule von Waters (Eschborn, Germany) verwendet. In diesem Fall besteht die mobile Phase aus 80 % Acetonitril mit 20 % wässrigem 5 mM HK_2PO4/H_3PO_4 Puffer. Die Flussrate beträgt 1 mL min, das Injektionsvolumen 10 µL (Stolte 2008).

Im Bereich von 50 – 300 mM, dem Konzentrationsfenster für die Kalibrierung und Quantifizierung, ist die Abhängigkeit der Absorption bei 212 nm von der Konzentration der Alkylimidazolium-Kationen linear.

3.4 Bestimmung des Umsatzes und der Ausbeute

Aus den Konzentrationen der [BMIM] und [MIM]-Kationen lässt sich die Ausbeute Y (Gl. 38) berechnen. [BMIM]-Kationen sind das Produkt der Alkylierung, [MIM]-Kationen entstehen bei der Protonierung von nicht alkyliertem MeIm (pK_S = 7,4) im sauren Milieu. Wenn die Chromatogramme außerhalb der Totzeit neben [BMIM] und [MIM] keine zusätzlichen Peaks aufweisen, bedeutet dies, dass 1-Methylimidazol ausschließlich (bis auf

chromatografisch nicht detektierbare Spuren von farbgebenden Nebenprodukten) in das Hauptproduktkation umgewandelt wird oder protoniert vorliegt. Die Ausgangskonzentration $c_{MeIm,0}$ ist somit äquivalent zur Summe von $c_{[BMIM]}$ und $c_{[MIM]}$. In diesem Fall ist davon auszugehen dass Umsatz X (Gl. 39) und Ausbeute Y identisch sind.

$$Y = \frac{c_{[BMIM]Br} - c_{[BMIM]Br,0}}{c_{MeIm,0}} = \frac{c_{[BMIM]}}{c_{[BMIM]} + c_{[MIM]}} \qquad \textbf{Gl. 38}$$

$$X = \frac{c_{MeIM,0} - c_{MeIm}}{c_{MeIM,0}} = \frac{c_{[BMIM]}}{c_{[BMIM]} + c_{[MIM]}} \qquad \textbf{Gl. 39}$$

3.5 Brombutangehalt und thermische Stabiltät von [BMIM]Br

Der 1-Brombutan-Gehalt in den Produktproben ([BMIM]Br) wird mit einem GC/FID-System (GC = Gaschromatograph, FID = Flammenionisationsdetektor) vom Typ HP 6890 bestimmt. Dieses ist mit einer chromatografischen Säule vom Typ CS-SE-54 (50m*320µm*3µm) ausgestattet. Die Inlettemperatur des Injektors liegt bei der Bestimmung der 1-Brombutan-Konzentration bei 180 °C, für die Untersuchungen der thermischen Stabilität der ionischen Flüssigkeit wird sie schrittweise von 180 über 200 und 220 auf 240 °C erhöht. Der Injektor operiert im Splitmodus, mit einem Splitverhältnis von 1:20. Das per Hand applizierte Injektionsvolumen beträgt 2µL. Als Trägergas wird Helium (5.0) verwendet, der Säulenvordruck ist auf 1,4 bar eingestellt. Es wird eine Temperaturrampe von 50 auf 220 °C gefahren (8 K min^{-1}) bis zu einer Gesamtanalysezeit von 45 min wird die Säule auf T = 220 °C gehalten. Die Kalibrierung wird bei drei 1-Brombutankonzentrationen von 201, 951, 1260 mg L^{-1} in Acetonitril (Gradient Grade von Fluka) vorgenommen. 1-Brombutan hat mit dem vorgestellten System eine Retentionszeit von 13,8 min. Vermessene Produktproben liegen in Acetonitril mit einer Konzentration von 0,01 g mL^{-1} vor.

3.6 Vorreinigung der Edukte 1-Brombutan und 1-Methylimidazol

1-Brombutan (BrBu, Acros Organics, > 99 %) wird über Phosphorpentoxid (P_2O_5) im Wassserstrahlvakuum destilliert und anschließend unter Argonathmosphäre und über Molsieb (Fluka, Typ 4A) dunkel gelagert. 1-Methylimidazol (MeIm, Acros Organics, > 99 %) wird über KOH im Wasserstrahlvakuum destilliert und anschließend unter Argonathmosphäre und über Molsieb (Fluka, Typ 4A) dunkel gelagert.

3.7 Vorbereitung der Produktproben zur UV-Vis Spektrometrie

Die UV-Vis-spektrometrische Bestimmung des Verfärbungsgrades der Produktproben setzt voraus, dass die Produkte nahezu frei von überschüssigen Edukten sind. Um das leicht flüchtige Edukt 1-Brombutan aus dem Produkt zu entfernen kommt ein Rotationsverdampfer zum Einsatz. Vor dem Verdampfungsprozess ist durch eine HPLC-Analyse zu gewährleisten, dass das aufzureinigende Produkt weniger als 1 Gew% Methylimidazol enthält. 2 g Produkt werden in einen 50 mL-Einhalskolben überführt und bei 50°C, einem Unterdruck von 10 mbar und einer Rotationsfrequenz von 50 s^{-1} behandelt. Nach 120 Minuten sinkt der 1-Brombutangehalt von 7 Gew% auf 0,01 Gew%. 1-Methylimidazol ist nicht mehr nachzuweisen.

3.8 Bestimmung des Verfärbungsgrades per UV-Vis Spektrometrie

Produktverfärbungen werden fotografisch und durch Absorptionsmessungen am UV-Vis-Spektrometer (Dr Lange Spektralphotometer CADAS 200) erfasst. Absorptionsmessungen erfolgen an einem Gemisch von 2mmol (0,438 g) [BMIM]Br und 0,66 mL VE-Wasser in einer Quartzglasküvette (Hellma, Suprasil) mit einer Schichtdicke von 10 mm. Unter identischen Lichtbedingungen fotografiert lassen sich Farbunterschiede der Produktproben mit dem Auge beurteilen.

3.9 Aufreinigung verfärbter Produktproben

Aufgeschmolzene, verfärbte ionische Flüssigkeit wird mit Acetonitril im Massenverhältnis $m_{[BMIM]Br}/m_{AcN}$ = 3:1 versetzt. Bei -18 °C kristallisiert das Produkt aus der homogenen Lösung in Acetonitril aus; der gelb gefärbte Überstand wird verworfen, das Kristallisat wird mit Diethylether gewaschen und im Rotationsverdampfer bei 50 °C und 15

mbar getrocknet. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Prozedur resultiert ein schneeweißes Kristallisat, das als Standard für den Farbvergleich mit kommerziell hergestellten und nach eigenen Methoden hergestellten Produkten dient.

3.10 Kombinatorische Versuche zur Verfärbungsbildung

Kleine Mengen der Reaktanden (1-Methylimidazol, > 99 %; Acros Organics, 1-Brombutan, > 99 %, Acros Organics) und des Produktes ([BMIM]Br, > 99 % Merck) werden entsprechend der in Tab. 5 angegebenen Massenverhältnissen in 2 mL-Rollrandflaschen eingewogen und mit Aluminiumkappen mit Butylkautschuk-Septen (auf der produktberührten Seite mit Teflon beschichtet) verschlossen. Diese werden bei 155 °C im Umlufttrockenschrank gelagert und nach jeweils 10, 40 und 100 min dem Trockenschrank entnommen, um den Verfärbungsgrad fotografisch festzuhalten. Die Ergebnisse sind Kap. 4.7 zu entnehmen.

Tab. 5: Einwaagen für den Kombinatorikversuch zur Verfärbungsbildung.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m_{[BMIM]Br}$ / mg	250	210	220	320	190	190	220	-	-
m_{MeIm} / mg	2,1	10,3	2,1	10,3	-	-	-	206	-
m_{BrBu} / mg	3,4	17,2	-	-	3,4	17,2	-	-	254

4 Ergebnisse

4.1 Mitteltemperatursynthese – Modulares Mikroreaktorsystem

Eine zentrale Zielsetzung dieses Teilprojektes der Arbeit ist es, ein Mikroreaktorsystem für die kontinuierliche, lösemittelfreie Herstellung von Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten zu entwickeln. Anhand orientierender Reaktionsgeschwindigkeitsdaten aus der lösemittelgestützen IL-Produktion wird ein Reaktor-Prototyp entworfen.

Im Hinblick auf zu erwartende Druckverluste werden Reaktionsstrecken zwischen 2 und 7 mm vorgesehen. Edukt- und Zwischenmischung erfolgt in mikrostrukturierten Bauelementen.

Zu untersuchen ist die Eignung des Reaktorsystems für die IL-Herstellung und der Einfluss von Parametern wie Temperatur, Verweilzeit und Durchmischung auf die Reaktionsrate (und die Produktqualität – nur T-Einfluss). Am Beispiel der Darstellung von [BMIM]Br wird die Leistungsfähigkeit des Mikroreaktors im Vergleich zu herkömmlicher diskontinuierlicher Reaktortechnik bewertet. Die experimentellen Ergebnisse sind die Datenbasis für die Anpassung einer temperaturabhängigen Reaktionskinetik in Kap. 4.3.

4.1.1 Wahl der Versuchsparameter

Unter Verwendung eines Lösemittels (Acetonitril) werden Voruntersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit durchgeführt. In Ansätzen von 5 mL mit jeweils 0,01 mol BrBu und MeIm sind bei 50 °C nach etwa 180 min 70 % der Edukte umgesetzt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit beträgt 0.00019 mol L^{-1} s^{-1}. Mit Hilfe der Abschätzung aus Gl. 29 ist bei bekannten Stoffdaten und bei Vorgabe des Reaktionstreckendurchmessers die zu erwartende radiale Temperaturdifferenz in der Reaktionsstrecke absehbar. Da der Anlagenprototyp einige druck- und temperaturlabile Komponenten enthält soll die Versuchstemperatur unter der Auslegungstemperatur von 100 °C liegen. Als Temperaturstufen werden 65, 75 und 85 °C gewählt, ein Niveau, das weit über dem liegt, welches bei Labor-Kolbensynthesen für größere Produktmengen (einige Liter) üblich ist. Die erste der vier Reaktionsstrecken soll einen Innendurchmesser von 2 mm besitzen. Für die Abschätzung der radialen Temperaturdifferenz wird angenommen, dass eine Temperaturerhöhung um 10 °C etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit

bewirkt. Liegt die Aktivierungsenergie E_a zwischen 50 und 100 kJ mol^{-1} ist diese Annahme näherungsweise gültig. Bei 90 °C entspräche dies dem sechszehnfachen der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei 50 °C, also 0,00304 mol L^{-1} s^{-1}. Unter Annahme dieses Wertes ist mit einer maximalen radialen T-Differenz von etwa 1 °C zu rechnen (Details zur Berechnung: siehe Anhang B), womit eine näherungsweise isotherme und sichere Fahrweise gewährleistet ist. Die erforderliche Gesamterweilzeit, um auf akzeptable Umsatzgrade zu kommen, wird anhand der Voruntersuchungen auf einen Bereich von 30 – 60 min geschätzt. Bei einem Gesamtreaktorvolumen von 306 mL wird eine Flussrate von 5 und 8 ml min^{-1} gewählt, um entsprechende Verweilzeiten zu realisieren.

4.1.2 Phasenverhältnisse während der Synthese

Während der Versuchsdurchführungen kann über Schaugläser beobachtet werden, dass bereits bei Umsätzen von unter 10 %, zurückzuführen auf voranschreitende Produktbildung, eine zweite Flüssigphase entsteht (siehe auch Kapitel 4.2). Die Produktphase liegt zunächst fein dispers vor, sie wächst im Verlauf der Reaktion volumenmäßig beständig; es bilden sich größere Tropfen und schließlich Pfropfen, die mit steigendem Umsatz länger werden. Das Reaktionsgemisch bleibt über den gesamten Reaktionsverlauf zweiphasig, da das Alkylierungsmittel 1-Brombutan im Überschuss vorliegt und seine Löslichkeit in [BMIM]Br überschritten wird. 1-Brombutan wird üblicherweise im leichten Überschuss zugegeben, da es sich leichter aus dem Produkt entfernen lässt als das Amin 1-Methylimidazol. Das pfropfenartige Strömungsbild legt nahe, dass das Verweilzeitverhalten des Reaktors näherungsweise dem eines idealen Strömungsrohrs entsprechen müsste.

4.1.3 Temperatur- und Verweilzeiteinfluss

Um den Einfluss der Synthesetemperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit und die Produktqualität von [BMIM]Br zu untersuchen, werden drei Versuche (V1-V3) auf den gewählten Temperaturniveaus 65, 75 und 85 °C gefahren. Das Verhältnis der Eduktströme $\dot{n}_{BrBu} / \dot{n}_{Me\,Im}$ beläuft sich auf 1,2/1. Bei einem Gesamtvolumenstrom von 8 mL min^{-1} entspricht dies den Teilvolumenströmen $\dot{V}_{Me\,Im}$ = 3,05 mL min^{-1} und $\dot{V}_{BrBu}$ = 4,95 ml min^{-1}. Vor dem ersten Reaktionsmodul (M1) befindet sich der Vortexmikromischer zur Eduktzusammenführung, vor dem zweiten Reaktionsmodul (M2) schließt sich ein

Raupenmischer an. Vor den Reaktionsmodulen 3 und 4 erfolgt keine zusätzliche Mischung. Eine Übersicht der Versuchsparameter zeigt Tab. 6.

Tab. 6: Versuchsparameter zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die kontinuierliche [BMIM]Br-Herstellung im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem

Versuch	V_{ges} / mL min-1	D_i / mm M1/M2/M3/M4	L / m M1/M2/M3/M4	T / °C	Mischer vor M1/M2/M3/M4
V1	8	2/3/4/6	6/6/6/6	65	Vo/RP/-/-
V2	8	2/3/4/6	6/6/6/6	75	Vo/RP/-/-
V3	8	2/3/4/6	6/6/6/6	85	Vo/RP/-/-

Die den Zapfstellen nach den Reaktormodulen entnommenen Reaktionsgemische (etwa 2 mL) weisen die in Abb. 18 gezeigten Umsätze auf. Sie steigen erwartungsgemäß mit der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur. In Abb. 28 ist das Temperaturprofil auf den ersten 20 cm der ersten Reaktionsstrecke dargestellt. Der Verlauf lässt die Annahme zu, dass der Wärmetransport über die Reaktorwandung ausreichend ist, um eine Temperaturspitze im kritischen Anfangsbereich der Reaktionstrecke zu vermeiden.

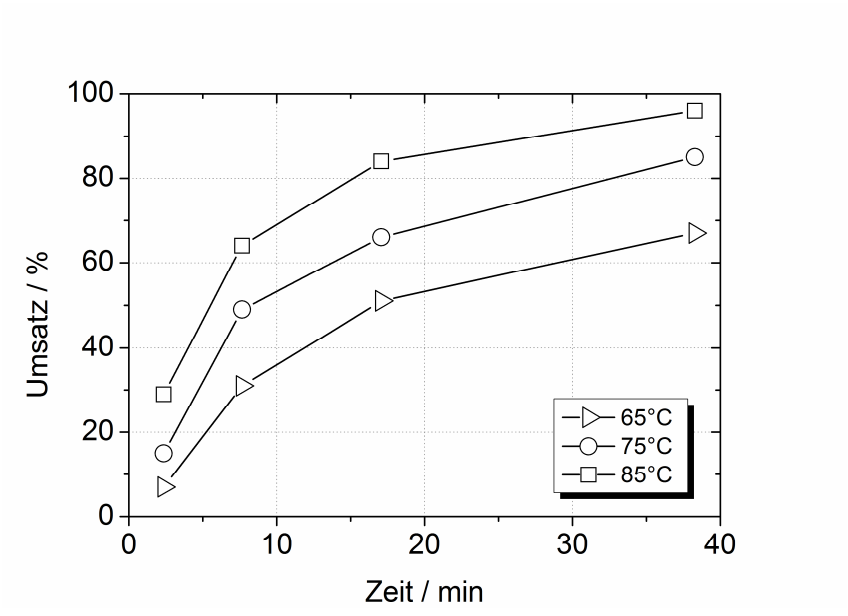


Abb. 18: Temperaturabhängige Umsatz-Zeit-Verläufe bei der Synthese von [BMIM]Br im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem. Parameter gemäß Tab. 6.

An den Produktproben in Abb. 19, entnommen an der letzten Zapfstelle des Reaktorsystems, ist eindeutig zu erkennen, dass die Farbgebung des Produktes mit

anwachsendem Umsatz und steigender Synthesetemperatur zunimmt. Das Ergebnis deckt sich mit dem wissenschaftlichen Kenntnisstand dass Produktverfärbungen verstärkt bei Temperaturen ab 70 °C entstehen (Farmer 2002, Nockemann 2005). Der bei 85 °C resultierende Verfärbungsgrad wird gemäss des Erfahrungsschatzes (Angabe Iolitec GmbH) bereits als zu hoch eingestuft. Das Temperaturniveau anschließender Versuche ist deshalb 75 °C.

T / °C	65	75	85
τ / min	38	38	38
X / %	65	85	96

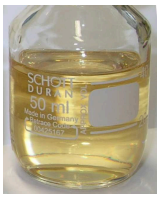


Abb. 19: Produktproben aus der Synthese von [BMIM]Br im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem, erhalten bei den Reaktionstemperaturen 65 °C, 75 °C, und 85 °C.

4.1.4 Effekt der Vermischung

Auf die Reaktionsgeschwindigkeit positiv einwirkende Mischeffekte können einerseits durch die eingesetzten Mikromischer erreicht werden, andererseits trägt die reibungsbehaftete Rohrströmung (siehe Kap 2.2.1.3) zur Durchmischung bei. In dieser Versuchsreihe (Parameter siehe Tab. 7) wird unter anderem die Position der Raupenmischer, sowie die Flussrate variiert (V2 – V6). Welchen Effekt die Veränderung der Rohrdurchmesser hat, soll in den Versuchen V6 bis V8 beleuchtet werden. In V7 betragen die Innendurchmesser der Reaktionsstrecken in den ersten drei Modulen 3 (M1), 5 (M2) und 7 mm (M3), im Gegensatz zur Standardkonfiguration mit 2 (M1), 3 (M2) und 4 mm (M3) in V6. In V8 wird die Reihenfolge der ersten drei Reaktionsstrecken aus V7 invertiert. Das Verhältnis der Eduktströme $\dot{n}_{BrBu} / \dot{n}_{Me\,Im}$ beträgt in allen Versuchen 1,2/1.

Tab. 7: Versuchsparameter zum Effekt der Mischintensität auf die kontinuierliche [BMIM]Br-Herstellung im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem

Versuch	V_{ges} / mL min-1	D_i / mm M1/M2/M3/M4	L / mm M1/M2/M3/M4	T / °C	Mischer vor M1/M2/M3/M4
V2	8	2/3/4/6	6/6/6/6	75	Vo/RP/-/-
V4	5	2/3/4/6	6/6/6/6	75	Vo/-/-/-
V5	5	2/3/4/6	6/6/6/6	75	Vo/RP/-/-
V6	5	2/3/4/6	6/6/6/6	75	Vo/RP/-/RP
V7	5	3/5/7/6	2,67/2,16/1,96/6	75	Vo/RP/-/RP
V8	5	7/5/3/6	1,96/2,16/2,67/6	75	Vo/RP/-/RP

In Abb. 20 sind die Ergebnisse der Variation der Mischintensität dargestellt. Im Vergleich der Versuche V4 und V5 lässt sich klar festhalten, dass sich ein zusätzlicher Raupenmischer nach dem ersten Reaktionsmodul nicht positiv auf den Umsatz auswirkt – die Messwerte aus den Versuchen mit und ohne zusätzlichen Raupenmischer liegen übereinander. Abweichungen der Verläufe von V5 und V6, deren Parametereinstellung sich lediglich in einem zusätzlich Raupenmischer nach dem dritten Reaktormodul unterscheiden, sind nur mit Ungenauigkeiten bei der Probenahme zu begründen, da die ersten drei Messpunkte aus identischen Versuchseinstellungen resultieren und zu gleichen Ergebnissen führen sollten. Auch bei Erhöhung der Flussrate (vergleiche V5 und V2), die sich intensivierend auf den Stofftransport auswirkt, ist mit der verwendeten Reaktorkonfiguration bei 75 °C Synthesetemperatur keine Reaktionsbeschleunigung zu erreichen. Es ist daher davon auszugehen, dass bis zu T = 75 °C ein Volumenstrom von 5 mL min^{-1} mit der gewählten Standard-Geometrie (D_i = 2/3/4/6 mm) ausreicht, um ein kinetisch kontolliertes Reaktionsrgegime zu gewährleisten.

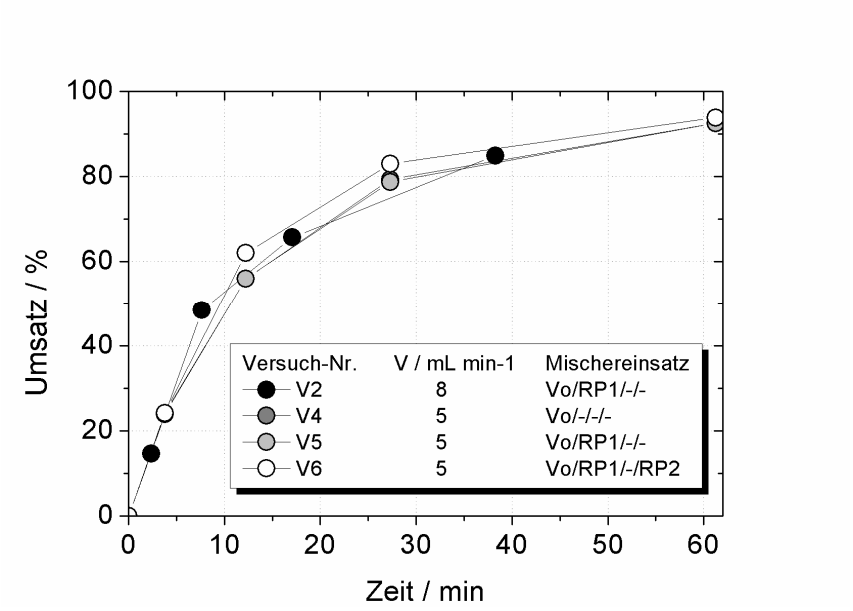


Abb. 20: Umsatz-Zeit-Verläufe bei 75 °C in Abhängigkeit der Mischwirkung bei der Synthese von [BMIM]Br im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem. Mikromischer-Einsatz und Gesamtvolumenstrom werden variiert. Parameter gemäß Tab. 7.

Ein anderes Bild zeichnet sich bei Betrachtung der Ergebnisse bei Durchmesservariation in Abb. 21. Deutlich ist der Trend zu geringeren Umsätzen in V7 festzustellen, wenn statt der Durchmesser 2, 3, 4 mm die Variante 3, 5, 7 mm gewählt wird. Mit geringerer Durchmischung als Folge verminderter Strömungsgeschwindigkeit und reduzierter Phasengrenzfläche verschiebt sich das Reaktionsregime offenbar in den Stofftransport konrollierten Bereich. Gegen den Trend bewegt sich allerdings der Messpunkt nach dem ersten Modul, der unerwarteterweise einen höheren Umsatz aufweist. Einerseits kann die Ursache schlicht eine inhomogene Probenahme sein, andererseits ist es möglich, dass eine Temperaturspitze in der ersten Reaktionsstrecke vorliegt, die sich als Folge der kleineren spezifischen Oberfläche entwickelt, und zu einer höheren Reaktionsrate führt. Die Abschätzung der maximalen radialen Temperaturdifferenz ($\Delta T_{rad} \cong 1$ °C, Berechnung gemäß Anhang B) legt nahe, dass die Auswirkung einer radialen Temperaturerhöhung nicht die Ursache für die Umsatzsteigerung sein kann. Bei Inversion der Reaktionsstrecken 1-3 von V7 fällt die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit sehr prägnant aus (siehe V8). Neben den zuvor genannten Gründen mangelnder Mischeffekte kann zudem vermutet werden, dass sich die Aufheizung des Gemisches aufgrund geringer volumenspezifischer Wärmeaustauschfläche der 7 mm Reaktionsstrecke zu langsam vollzieht, um die Reaktion „auf Temperatur“ zu bringen.

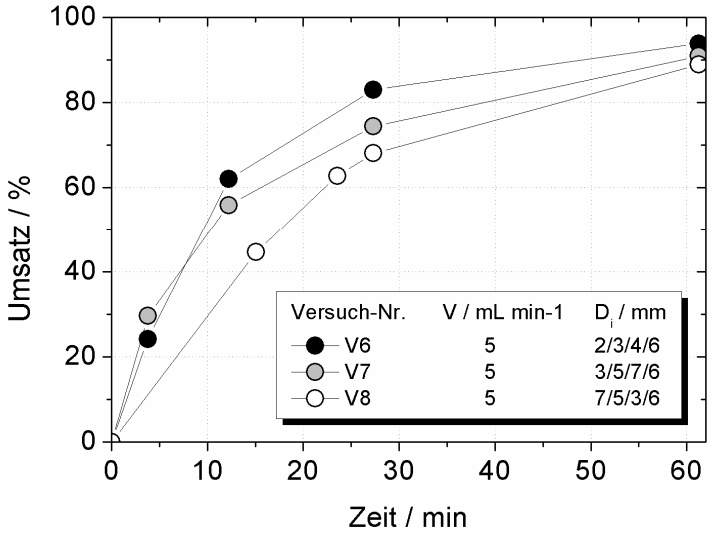


Abb. 21: Umsatz-Zeit-Verläufe bei 75 °C in Abhängigkeit der Mischwirkung bei der Synthese von [BMIM]Br im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem durch Variation der Reaktionstreckendurchmesser. Parameter gemäß Tab. 7.

4.1.5 Zusammenfassung

Der für Mitteltemperaturanwendungen entwickelte Mikroreaktorsystem-Prototyp erlaubt die kontrollierte kontinuierliche Herstellung von [BMIM]Br (mindestens) bis zu einer Temperatur von 85 °C mit einer Produktionsrate von etwa 0,5 kg h^{-1}. Da in großvolumigen Laborsynthesen erfahrungsgemäß Temperaturen von 40 °C aus Sicherheitsgründen nicht überschritten werden sollten und zusätzlich meist ein Edukt langsam unter Zutropfen zugeführt wird, ist dies als Fortschritt zu bewerten. Unter Annahme der Faustregel, dass 10 K Temperaturerhöhung etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, ist von einer Verzehnfachung der Raum-Zeit-Ausbeute auszugehen, Rüst- und Reinigungszeiten für diskontinuierliche Reaktoren nicht mit eingerechnet. Der Verfärbungsgrad des Produktes als Äußerung der Produktqualität ist bis 75 °C niedrig, bei 85 °C sehr deutlich.

Es lässt sich konstatieren, dass die gewählten Rohrdurchmesser des Reaktorsystems in Kombination mit Flussraten von mindestens 5 mL min-1 bei 75 °C ausreichend klein sind, um ein kinetisch limitiertes Reaktionsregime zu ermöglichen. Ebenfalls sind, wie der Temperaturverlauf in Abb. 28 zeigt, keine Hot-Spots, also starke lokale Temperaturerhöhungen, als Ursache einer unzureichenden Wärmeabfuhr zu erwarten.

Eine Unzulänglichkeit des Mitteltemperatur-Systems ist sicherlich das limitierte Temperaturfenster, welches ein weiteres Anheben der Produktionsrate begrenzt. Ebenso ist von Nachteil, dass mikrostrukturierte Komponenten nur punktuell eingesetzt werden. Im gewählten Temperaturbereich zeigen die Raupenmischer außerdem keinen Mischeffekt, der in eine Reaktionsbeschleunigung mündet. Interessant wäre eine Verkleinerung des Reaktionsstreckendurchmessers bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung, um die Prinzipien der Mikroverfahrenstechnik stärker zum Tragen zu bringen und das Zusammenspiel von Stofftransport, Reaktionsgeschwindigkeit und Produktqualität detaillierter zu erörtern.

4.2 Modellvorstellungen

Die phänomenologischen Erläuterungen zur Phasenentwicklung während der Reaktion von 1-Methylimidazol (MeIm, Amin) und 1-Brombutan (BrBu, Alkylierungsmittel), wie sie in 4.1.2 erklärt werden, bedarf es zum besseren Verständnis mit einer Modellvorstellung zu ergänzen. Die Edukte der Synthese sind vollständig ineinander mischbar. Im Umsatzbereich von etwa 5 – 10 % fällt das Produkt, im Folgenden als IL-Phase bezeichnet, als zweite Flüssigphase aus, da sie in der an Alkylierungsmittel reichen Phase, infolgedessen AM-Phase genannt, kaum löslich ist. Mit weiterem Reaktionsfortschritt wächst der Anteil der IL-Phase, während die AM-Phase zusehends kleiner wird (Abb. 22).

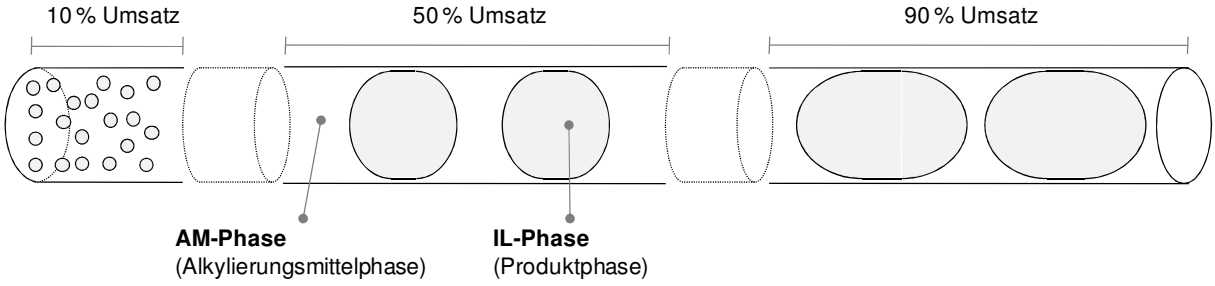


Abb. 22: Schematische Darstellung der Phasenverhältnisse über die Rohrlänge mit steigendem Umsatz

Wie Grosse Böwing (Grosse Böwing 2006) bereits an einem ähnlichen Reaktionssystem feststellt, verteilt sich das Edukt MeIm gemäß eines Verteilungskoeffizienten K_{MeIm} zwischen der IL-Phase und der AM-Phase (Abb. 23). Dies hat eine Trennung der Reaktanden zur Folge. Ein Teil des MeIm steht in der als Reaktionsphase zu betrachtenden niedrigviskosen AM-Phase (Grosse Böwing 2006) als Reaktionspartner zur Verfügung. Der verbleibene Anteil an

MeIm liegt „passiv“ in der IL-Phase gelöst vor. Die Reaktionsrate hängt somit von der Konzentration von MeIm und BrBu in der AM-Phase und dem Volumenanteil der AM-Phase ab.

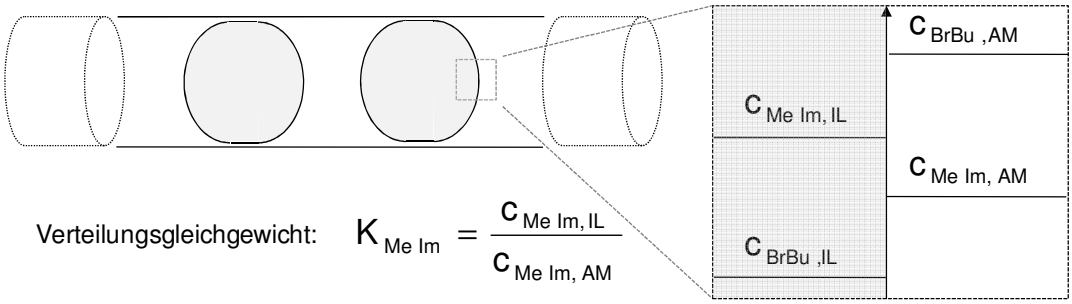


Abb. 23: Verteilungsgleichgewicht zwischen von MeIm zwischen der IL- und der AM-Phase

Da BrBu eine Restlöslichkeit in der IL-Phase besitzt, ist damit zu rechnen, dass die IL-Phase nicht vollständig „passiv“ ist und ebenfalls als Reaktionsvolumen zur Verfügung steht. Vereinfachend soll dieser Beitrag jedoch vernachlässigt werden. Unter nachstehenden Annahmen wird ein Rohrreaktormodell entwickelt, dass die Konzentrations- und Umsatzverläufe über das Reaktorvolumen bzw. die Verweilzeit veranschaulicht.

- An jeder Stelle des Rohrreaktors gilt das Verteilungsgleichgewicht gemäß K_{MeIm}
- K_{MeIm} bleibt über den Reaktionsfortschritt konstant
- BrBu ist nicht in der IL-Phase löslich
- Sobald Produkt entsteht fällt es als IL-Phase aus
- Die Reaktion findet nur in der AM-Phase statt
- Eine Propfenströmung stellt sich ein
- Der Prozess ist isotherm

Für die allgemeine Stoffbilanz gilt dann

$$\frac{d\dot{n}_{[BMIM]Br}}{dV} = r \qquad \textbf{Gl. 40}$$

$$\frac{d\dot{n}_{Me\,Im,BrBu}}{dV} = -r \qquad \textbf{Gl. 41}$$

wobei $d\dot{n}$ (mol s^{-1}) die Stoffmengenflussänderung in einem Volumenelement dV (L) widerspiegelt. r (mol L^{-1} s^{-1}) ist die Volumen bezogene Reaktionsrate. Sie ergibt sich aus der Reaktionsrate in der AM-Phase r_{AM} (mol L^{-1} s^{-1}) korrigiert durch das Verhältnis des Volumenstroms der AM-Phase $\dot{V}_{AM}$ (L s^{-1}) und des Gesamtvolumenstroms $\dot{V}_{ges}$ (L s^{-1})

$$r = r_{AM} \cdot \frac{\dot{V}_{AM}}{\dot{V}_{Ges}} . \qquad \textbf{Gl. 42}$$

Wie in Kap. 2.4.1.1 geschildert, gehorcht die Alkylierung von Aminen mit Halogenalkanen einem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz zweiter Ordnung. Die auf die AM-Phase bezogene Reaktionsrate r_{AM} ist somit:

$$r_{AM} = k_R \cdot c_{Me\,Im,AM} \cdot c_{BrBu,AM} \qquad \textbf{Gl. 43}$$

MeIm verteilt sich zwischen der IL-Phase und der AM-Phase; die Konzentration von MeIm in der AM-Phase wird über den Verteilungskoeffizienten bestimmt, der folgendermaßen definiert ist:

$$K_{Me\,Im} = \frac{c_{Me\,Im,IL}}{c_{Me\,Im,AM}} = \frac{\frac{\dot{n}_{Me\,Im,IL}}{\dot{V}_{IL}}}{\frac{\dot{n}_{Me\,Im,AM}}{\dot{V}_{AM}}} \qquad \textbf{Gl. 44}$$

mit

$$\dot{n}_{Me\,Im,AM} = \dot{n}_{Me\,Im,ges} - \dot{n}_{Me\,Im,IL} \qquad \textbf{Gl. 45}$$

und

$$\dot{V}_{IL} = \frac{\dot{n}_{Me\,Im,IL} \cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \frac{\dot{n}_{[BMIM]Br,IL} \cdot M_{[BMIM]Br}}{\rho_{[BMIM]Br}} \qquad \textbf{Gl. 46}$$

$$\dot{V}_{AM} = \frac{\dot{n}_{Me\,Im,AM} \cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \frac{\dot{n}_{BrBu,ges} \cdot M_{BrBu}}{\rho_{BrBu}} \qquad \textbf{Gl. 47}$$

ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten

$$K_{Me\,Im} = \frac{c_{Me\,Im,IL}}{c_{Me\,Im,AM}} = \frac{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,IL}}{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,IL}\cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \dfrac{\dot{n}_{[BMIM]Br,IL}\cdot M_{[BMIM]Br}}{\rho_{[BMIM]Br}}}}{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,ges} - \dot{n}_{Me\,Im,IL}}{\dfrac{(\dot{n}_{Me\,Im,ges} - \dot{n}_{Me\,Im,IL})\cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \dfrac{\dot{n}_{BrBu,ges}\cdot M_{BrBu}}{\rho_{BrBu}}}} \quad . \qquad \textbf{Gl. 48}$$

Gl. 48 lässt sich nach der Unbekannten $\dot{n}_{Me\,Im,IL}$ auflösen, wodurch ebenfalls $\dot{n}_{Me\,Im,AM}$ und $c_{Me\,Im,AM}$ zugänglich sind. Zur Lösung von Gl. 48 wird das Softwarepaket Mathematica verwendet (Lösung siehe Anhang D). Unter Vorgabe des Verteilungskoeffizienten K_{MeIm} sind die Stoffmengenänderung, der Umsatzverlauf und die Volumenverhältnisse über das Rohrvolumen bzw. die Rohrlänge bestimmbar. Die Differentialgeichungen (Gl. 40, Gl. 41) werden mit Hilfe eines Matlab-Skriptes gelöst (siehe Anhang E1). Stoffdaten liegen vor (Anhang A), die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird beispielhaft vorgegeben.

Einen Eindruck über die Konzentrationsverläufe in der AM-Phase (Abb. 24), die Volumenverhältnisse und den Umsatz (Abb. 25) über die relative Rohrlänge vermitteln die Simulationsergebnisse. Bespielhaft sind die Profile für $K_{MeIm} = 0.5$ und $K_{MeIm} = 2$ dargestellt. Bei K = 2 kommt es zu einer zügigen Verarmung der (AM-Phase) an MeIm. Der „Reaktionsphase“ wird folglich mit steigendem Umsatz und Volumen der IL-Phase ein Reaktionspartner entzogen. Mit $K_{MeIm} = 0.5$ ist dieser Effekt konsequenterweise weniger stark ausgeprägt. Demnach begünstigen niedrige Werte von K den Umsatzverlauf (Abb. 25).

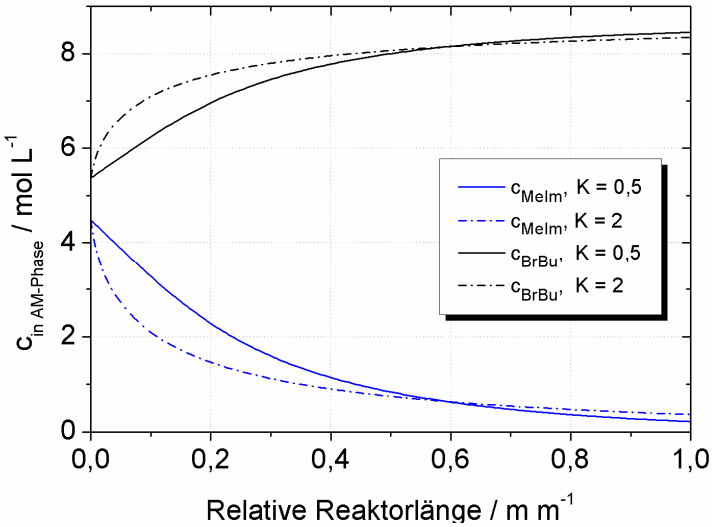


Abb. 24: Simulierter Konzentrationsverlauf von MeIm und BrBu in der AM-Phase bei unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten.

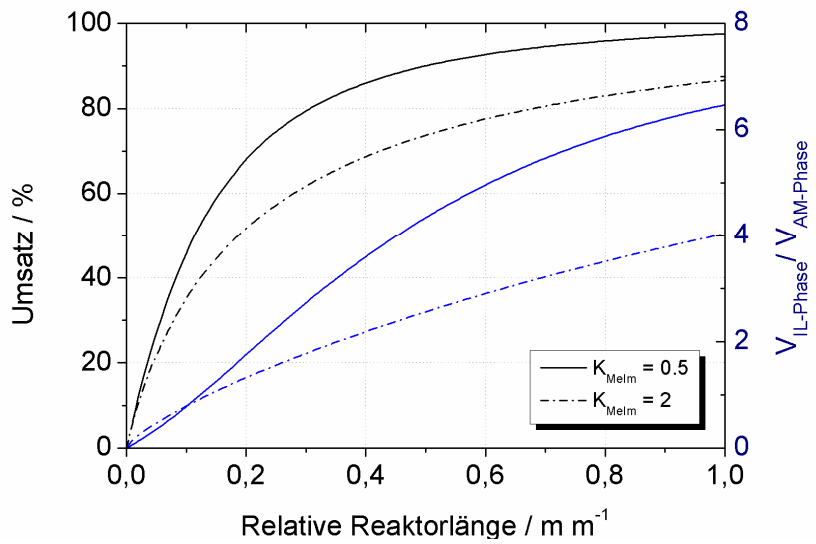


Abb. 25: Simuliertes Profil des Umsatzes und des Volumenverhältnisses von IL-Phase und AM-Phase bei unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten.

Es ist davon auszugehen, dass der Verteilungskoeffizient über den Reaktionsverlauf nicht konstant bleibt (Grosse Böwing 2006). Seine separate experimentelle Ermittlung ist nicht möglich, da sich die Konzentrations- und Volumenverhältnisse während der relativ schnellen Reaktion beständig verändern. Deshalb wird die Verteilung der Reaktanden bei der anschließenden Kinetik-Anpassung und der Reaktormodellierung vereinfachend nicht gesondert betrachtet. Das Phänomen der Stoffverteilung wird „versteckt“ als Summenparameter mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erfasst. Faktisch ist dies gleichbedeutend mir den Annahme: Es existiert lediglich eine Phase, in der die Reaktionspartner MeIm und BrBu gelöst vorliegen.

4.3 Reaktionskinetik

Die Ergebnisse aus den „Mitteltemperatur-Versuchen“ V1-V3 zur Temperaturvariation (Abb. 18) bilden die Datenbasis für die Bestimmung makrokinetischer Parameter. Hierfür wird angenommen, dass die entstehende Reaktionswärme ΔH_R = - 96000 J mol^{-1} (Waterkamp 2007) mit der gewählten Reaktionsstreckengeometrie nicht zu Spitzen im axialen und radialen Temperaturprofil führt, wovon anhand der Abschätzung in Kap. 4.1.1 ausgegangen werden kann. Bestätigend lässt sich hier die axiale Temperaturmessung heranziehen (Abb. 28). Die Aufheizzeit in der ersten Reaktionsstrecke wird bei der Datenanpassung insofern berücksichtigt, dass die Zeit zum Erreichen der Solltemperatur von der Verweilzeit abgezogen wird.

Untermauert durch die Ergebnisse der Versuche V2 und V4 – V6 in Kap. 4.1.3 wird weiterhin angenommen, dass im gewählten Temperaturbereich, die Strömung induzierte Durchmischung ausreicht, um eine Limitierung der Reaktion durch Stofftransporthemmnisse auszuschließen. Für die Berechnung der Konzentrationen werden näherungsweise die Stoffdichten bei 20 °C herangezogen, eine Volumenausdehnung der Flüssigkeiten wird vernachlässigt. Modellhaft soll gelten, dass nur eine Flüssigphase vorliegt, in der beide Edukte ideal durchmischt vorliegen.

Wie in Kap. 2.4.1.1 beschrieben, gehorcht die Alkylierung eines tertiären Amins durch ein Halogenalkan einem Geschwindigkeitsansatz 2. Ordnung. Auf das betrachtete Stoffsystem bezogen lautet der Geschwindigkeitsansatz

$$r(T) = k_R(T) \cdot c_{MeIm} \cdot c_{BrBu} \quad \textbf{Gl. 49}$$

In Gl. 49 ist r(T) (mol L^{-1} s^{-1}) die Geschwindigkeit der Produktbildung bei der Temperatur T (K) und den momentanen Eduktkonzentrationen c_{MeIm} (mol L^{-1}), c_{BrBu} (mol L^{-1}) respektive. $k_R(T)$ (L mol^{-1} s^{-1}) stellt die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dar, die mit Hilfe der reaktionskinetischen Konstanten A_R (L mol^{-1} s^{-1}) und E_a (J mol^{-1}) beschrieben wird (Levenspiel 1999, Baerns 1992):

$$k_R(T) = A_R \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \quad \textbf{Gl. 50}$$

R (J mol^{-1} K^{-1}) ist die allgemeine Gaskonstante. Linearisiert hat Gl. 50 die Form

$$\ln(k_R(T)) = \ln(A_R) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \textbf{Gl. 51}$$

Nach Levenspiel (Levenspiel 1999) kann die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_R(T)$ bei einer bimolekularen Reaktion, die einer Reaktionsgeschwindigkeit zweiter Ordnung folgt, durch Auftragung des Parameters y (Gl. 52) gegen die Reaktionszeit t_R (s) bestimmt werden (siehe auch Abb. 26)

$$y = \ln \frac{c_{BrBu} \cdot c_{MeI\,Im,0}}{c_{BrBu,0} \cdot c_{Me\,Im}} \quad \textbf{Gl. 52}$$

$c_{BrBu,0}$ (mol L^{-1}) und $c_{MeIm,0}$ (mol L^{-1}) sind die Anfangskonzentrationen. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden für 65, 75 und 85 °C s(T) in Abb. 26 sind mit Gl. 53

$$s(T) = (c_{BrBu,0} - c_{Me\,Im,0}) \cdot k_R(T) \quad \textbf{Gl. 53}$$

somit die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_R(T)$ für die lösemittelfreie Herstellung von [BMIM]Br zugänglich.

Bei Kenntnis der k_R (65,75 und 85 °C) und deren logarithmische Auftragung gegen 1/T (basierend auf Gl. 51) lässt sich aus der Steigung der Regressionsgeraden in Abb. 27 die Aktivierungsenergie E_a = 82830 J mol^{-1} und aus dem Achsenabschnitt der Frequenzfaktor A_R = $7{,}82 \cdot 10^8$ L mol^{-1} s^{-1} berechnen.

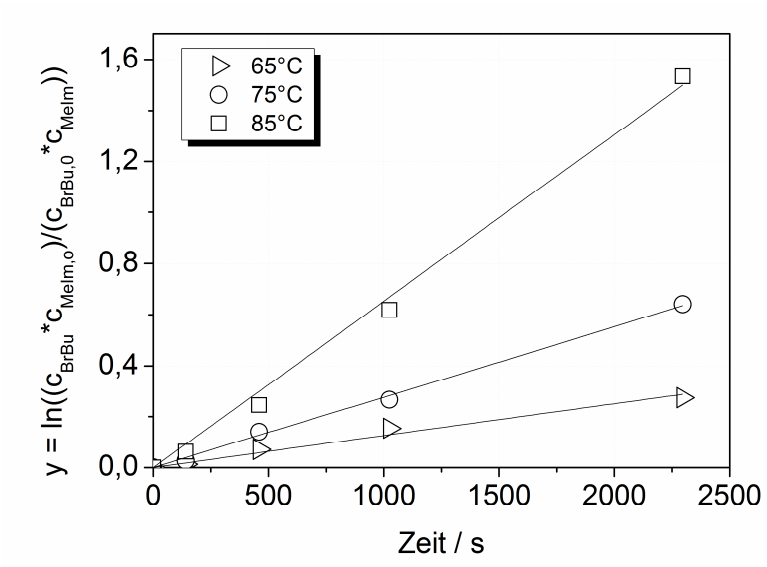


Abb. 26: Auftragung nach Levenspiel (Levenspiel 1999, bimolekulare Reaktionen zweiter Ordnung) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ($k_R(T)$) gehen aus der Steigung der Geraden s(T) (siehe Gl. 53) hervor.

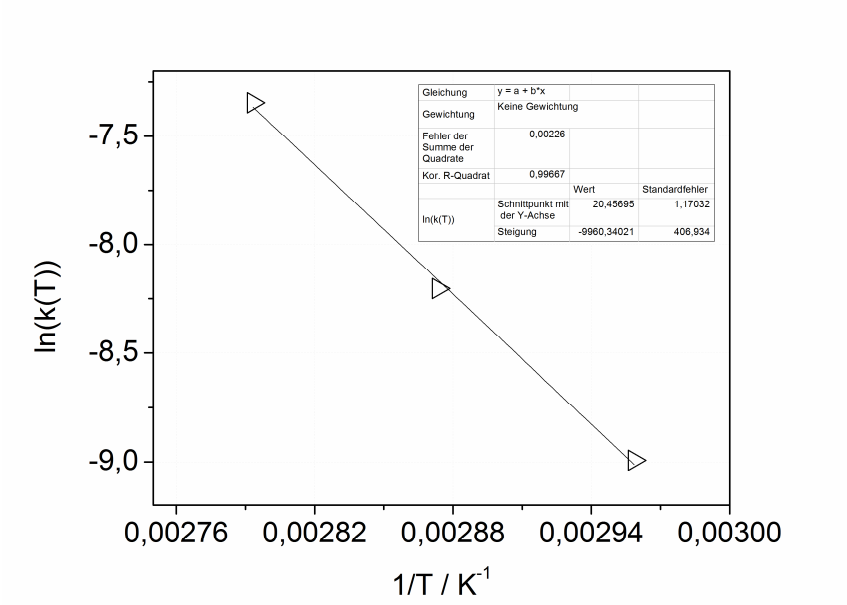


Abb. 27: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Parameter E_a und A_R für die Reaktionskinetik der lösemittelfreien Herstellung von [BMIM]Br.

4.4 Reaktormodellierung und -simulation

Zum Zwecke eines Leistungsvergleichs kontinuierlicher Mikro/Mini-Reaktionstechnik in Kontrast zu diskontinuierlichen Produktionsstrategien werden Reaktormodelle entwickelt, die auch für nicht experimentell untersuchte Betriebspunkte eine Gegenüberstellung zulassen.

4.4.1 Idealer Strömungsrohrreaktor

Mit der quantitativen Kenntnis der Wärmetönung und des Geschwindigkeitsgesetztes zur Bildung von [BMIM]Br lässt sich ein Reaktormodell (stationärer idealer Strömungsrohreaktor) entwickeln, das die axialen Temperatur- und Umsatzverläufe abbildet. Bei gegebener Reaktorgeometrie und Eingangsgrößen wie den Stoffströmen und der Temperatur ist es möglich, die Produktionsleistung in Form der Kenngröße Raum-Zeit-Ausbeute (kg Tag^{-1} L^{-1}) abzuschätzen. Ferner ist für die stark exotherme Reaktion der sensible Temperaturbereich, in dem ein thermisches Durchgehen des Reaktors droht, ermittelbar. Für die Modellierung gelten nachstehende Vereinfachungen/Annahmen:

- Aufgrund des beobachteten Strömungsverhaltens wird von einer Pfropfenströmung ausgegangen.
- es treten keine Stofftransportlimitierungen und keine radiale Geschwindigkeits- Konzentrations- und Temperaturgradienten auf.

- Verteilungsgleichgewichte werden nicht betrachtet, es wird formal von einer einphasigen Strömung ausgegangen.
- Der Rohrreaktor hat den stationären Zustand erreicht.

Die Änderung des Stoffstroms $\dot{n}_i$ (mol s^{-1}) über ein differentielles zylindrisches Volumenelement dV ist gleich der Reaktionsgeschwindigkeit (Gl. 54, Gl. 55) in dem Volumenelement.

$$\frac{d\dot{n}_{[BMIM]Br}}{dV} = r(T) \qquad \textbf{Gl. 54}$$

$$\frac{d\dot{n}_{MeIm,BrBu}}{dV} = -r(T) \qquad \textbf{Gl. 55}$$

Sie hat für [BMIM]Br ein positives, für MeIm und BrBu ein negatives Vorzeichen. Die differentielle Änderung des Umsatzes kann mit dem Quotienten aus der differentiellen Stoffstromänderung von MeIm $d\dot{n}_{MeIm}$ (mol s^{-1}) und der Anfangsstoffmengenstrom von MeIm $\dot{n}_{MeIm,0}$ (mol s^{-1}) beschrieben werden

$$dX = -\frac{d\dot{n}_{MeIm}}{\dot{n}_{MeIm,0}} \qquad \textbf{Gl. 56}$$

mit Einsetzen von Gl. 56 in Gl. 55 ist die Änderung des Umsatzes von 1-Methylimidazol, das als Minderkomponente eingesetzt wird

$$\frac{dX}{dV} = \frac{r(T)}{\dot{n}_{MeIm,0}} \qquad \textbf{Gl. 57}$$

In Gl. 58 ist die Temperaturänderung dT über ein differentielles Volumenelement dV beschrieben (Kockmann 2008, S. 234):

$$\frac{dT}{dV} = \frac{a \cdot k \cdot (T_{Wand} - T_{Reaktor}) + r(T) \cdot (-\Delta H_R)}{\sum_i (\dot{n}_i \cdot c_{pi})} \qquad \textbf{Gl. 58}$$

Hierbei ist

$$a \cdot k \cdot (T_{Wand} - T_{Reaktor}) \qquad \textbf{Gl. 59}$$

der volumenspezifische Wärmestrom durch die Reaktorwand mit der volumenspezifischen Oberfläche a (m^{-1}), dem Wärmedurchgangskoeffizient k (W m^{-2} K^{-1}), der

Außenwandtemperatur vorgegeben durch das Wärmeträgermediums T_{Wand} (K) und der Reaktortemperatur $T_{Reaktor}$ (K), und

$$r(T)\cdot(-\Delta H_R) \qquad \textbf{Gl. 60}$$

ist der volumenspezifische Wärmestrombeitrag durch die Reaktionsenthalpie ΔH_R (J mol^{-1}). In Gl. 58 beschreibt der Nenner auf der rechten Seite die Summe der Stoffströme 1-Brombutan, 1-Methylimidazol und [BMIM]Br ($\dot{n}_i$) multipliziert mit deren Wärmekapazitäten c_{pi} (J mol^{-1} K^{-1}). Bei Eliminierung des Wärmeaustausches mit dem umgebenden Wärmeträgermedium über die Rohrwandung aus Gl. 58 entspricht die integrale Temperaturdifferenz ΔT bei vollständigem Abreagieren der adiabaten Temperaturerhöhung.

Der Wärmedurchgangskoeffizient k (W m^{-2} K^{-1}) lässt sich, wie in 2.2.3 beschrieben, über die Widerstände für die Wärmeübertragung von dem Reaktionsmedium an das Wärmeträgermedium berechnen (Gl. 26). Näheres hierzu ist in Anhang C zu finden.

4.4.2 Ideal durchmischter diskontinuierlicher Rührkessel

Neben dem Strömungsrohrreaktor ist der gerührte Satzreaktor ebenfalls ein Standardkonzept in der chemischen Reaktionstechnik. Größere Mengen ionischer Flüssigkeiten können nur mit Reaktoren entsprechender Größe bewerkstelligt werden. Mit steigendem Volumen sinkt allerdings das Verhältnis von Wärmeaustauschfläche zu Reaktorvolumen, so dass bei stark exothermen oder endothermen Prozessen eine geringe spezifische Wärmeabfuhr beziehungsweise -zufuhr die Leistungfähigkeit von Satzreaktoren begrenzen kann. Mit dem nachstehenden Reaktormodell soll der zeitliche Umsatz- und Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Anfangswerte und der Reaktorgröße abgeschätzt werden können. Hierbei kommt der Identifizierung des kritischen Temperaturbereiches eine tragende Bedeutung zu.

Die nachfolgenden Differentialgleichungen beruhen auf dem Modellansatz des ideal durchmischten diskontinuierlichen Rührkessels (Baerns 1992, Levenspiel 1999) mit den Annahmen:

- es treten keine Stofftransportlimitierungen und
- keine räumlichen Konzentrations- und Temperaturgradienten auf.
- Verteilungsgleichgewichte werden nicht betrachtet.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf MeIm, BrBu und [BMIM]Br gilt

$$\frac{1}{V_{Reaktor}} \cdot \frac{dn_{MeIm,BrBu}}{dt} = -r(T) \qquad \textbf{Gl. 61}$$

$$\frac{1}{V_{Reaktor}} \cdot \frac{dn_{[BMIM]Br}}{dt} = r(T) \qquad \textbf{Gl. 62}$$

,

wobei $V_{Reaktor}$ (L) das Reaktorvolumen, dn (mol) die differentiellen Stoffmengenänderungen im Zeitdiskret dt (s) und r(T) (mol L^{-1} s^{-1}) die Reaktionsgeschwindigkeit sind. Mit der Substitution von dn_{MeIm} durch - $dX \cdot n_{MeIm,0}$ (differentielle Änderung des Umsatzes multipliziert mit der Anfangsstoffmenge) ergibt sich der zeitliche Umsatzverlauf für die Minderkomponenten MeIm

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r(T) \cdot V_{Reaktor}}{n_{MeIm,0}} \qquad \textbf{Gl. 63}$$

.

Die zeitliche Abhängigkeit der Temperatur ist

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k \cdot A \cdot (T_{Wand} - T_{Reaktor}) + V_{Reaktor} \cdot r(T) \cdot (-\Delta H_R)}{\sum_i (n_i \cdot c_{pi})} \qquad \textbf{Gl. 64}$$

.

In Gl. 64 ist A (m^2) die Wärmeaustauschfläche des Reaktors, T_{Wand} (K) ist die Außenwandtemperatur gegeben durch das Wärmeträgermedium, $T_{Reaktor}$ (K) die Temperatur des Reaktorinhaltes, $V_{Reaktor}$ (L) das Volumen des Reaktors und k (W m^{-2} K^{-1}) der Wärmedurchgangskoeffizient.

4.4.3 Modellvalidierung - Rohrreaktor

Das System der gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen Gl. 57 und Gl. 58 wird mit dem Software-Paket MatLab gelöst (Verwendeter solver: ode23[3]). Der Code des Modells ist Anhang E2 zu entnehmen.

Anfangswerte, wie das molare Verhältnis der Edukte, die Eingangstemperatur und die Volumenströme, sowie die Geometrie der Reaktionsstrecken und die Temperatur des

[3] Der Solver wird ebenfalls für die Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen des Modells für den diskontinuierlichen Rührkessel verwendet.

Wärmeträgermediums, in diesem Fall Wasser, werden entsprechend der Versuchseinstellungen (V1 – V3) in Kap. 4.1.3 gewählt.

Mit der Annahme einer voll ausgebildeten laminaren Strömung in der Reaktionsstrecke (Nu_i = 3,66, Re ≅ 260, Stoffwerte bei 85 °C) ist nach Berechnung gemäß Anhang C k = 193 W m^{-2} K^{-1}. Unter Verwendung dieses k-Wertes lassen sich das gemessene und simulierte Temperaturprofil nicht zur Deckung bringen. Auch mit Beachtung von Einlaufeffekten bei Laminarströmungen, wodurch sich schätzungsweise eine Nusselt-Zahl von Nu = 5,5 (k = 286 W m^{-2} K^{-1}) im Anfangsbereich (auf den ersten Zentimetern) ergibt, ist das berechnete Temperaturprofil zu flach. Offenbar bestehen zusätzliche Effekte (z.B. Turbulenzeffekte an der Glasfaser), die den inneren Wärmeübergang erheblich verstärken. Gleiches würde ebenfalls die erheblichen Fluktuationen (große Fehlerbalken) der gemessenen Temperatur, insbesondere im Anfangsbereich an den Messstellen 5 und 10 cm erklären. Um eine gute Übereinstimmung berechneter und experimentell bestimmter Werte zu erreichen, wird der k-Wert auf k_{korr} = 600 W m^{-2} K^{-1} angehoben. Für den inneren Wärmeübergangskoeffizienten folgt somit α_i = 691 W m^{-2} K^{-1} (nach der Berechnungsvorschrift in Anhang C). Zur Ergänzung sei hier bemerkt, dass der Wärmetransport bei Zweiphasenströmungen in Mikrokanälen beträchtlich intensiviert werden kann. Im Slug-Flow sind bis zu Faktor 3 höhere Nusselt-Zahlen für den inneren Wärmeübergang nachgewiesen (Leung 2010).

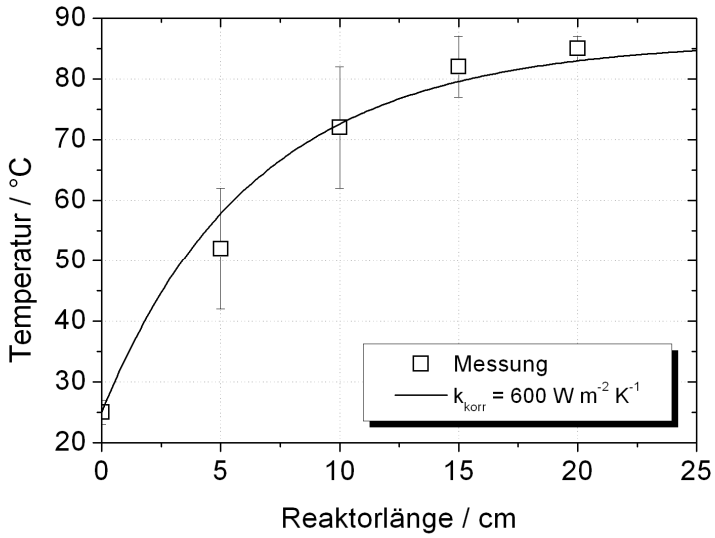


Abb. 28: Gemessenes und simuliertes axiales Temperaturprofil in der ersten Reaktionsstrecke mit d_i = 2 mm (Eingangstemperatur T_{ein} = 25 °C, Wandtemperatur T_{Wand} = 85 °C. Gesamtvolumenstrom $\dot{V}_{Ges}$ = 8 mL min^{-1}, n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2).

Abb. 29 zeigt die simulierten Umsatz-Verweilzeit-Verläufe mit k = 600 W m^{-2} K^{-1} im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten. Insbesondere bei den Temperaturen 75 und 85 °C kann von einer guten Übereinstimmung des simulierten Profils mit den Messwerten gesprochen werden.

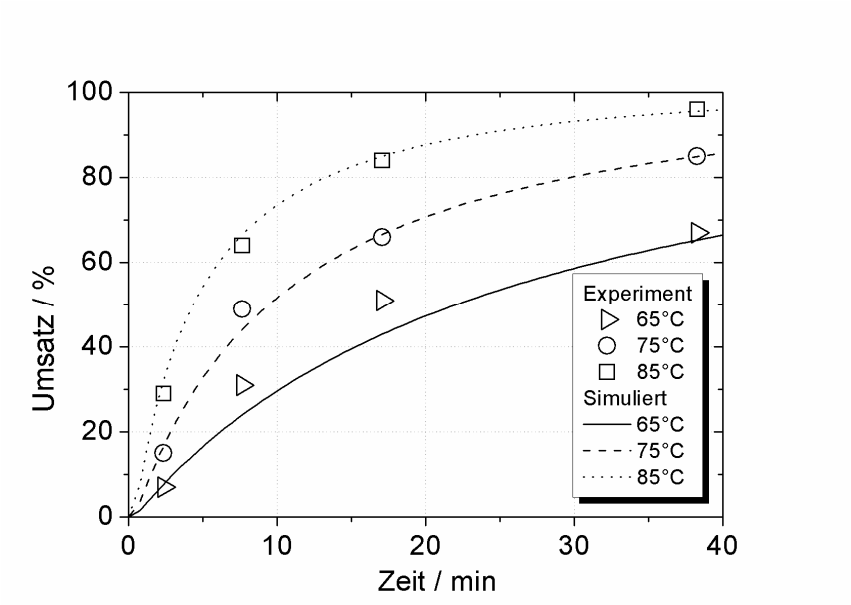


Abb. 29: Simulierter Verlauf des Umsatzes über die Reaktionszeit im Vergleich zu den experimentell bestimmten Umsatzwerten bei der Synthese von [BMIM]Br. (Eingangstemperatur T_{ein} = 25 °C, Wandtemperatur T_{Wand} = 85 °C, Gesamtvolumenstrom $\dot{V}_{Ges}$ = 8 mL min^{-1}, n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2).

Mit dem Reaktormodell steht ein Werkzeug zur Verfügung, um das Betriebsverhalten von Rohrreaktoren für die [BMIM]Br-Synthese in nicht gemessenen Parameterbereichen abzuschätzen. Unter vorgegebenen Geometriedaten und Stoffwerten, sowie unter Vorgabe der Zusammensetzung und der Eingangsvolumenströme der Reaktanden, kann das benötigte Reaktionsstreckenvolumen und der sensible Temperaturbereich identifiziert werden, in dem die Reaktion droht den thermischen Stabilitätsbereich zu verlassen.

4.4.4 Prozessintensivierung – Mikroreaktor versus Batchreaktor

Anhand der zur Verfügung stehenden Modelle reaktionstechnischer Grundkonzepte soll in diesem Kapitel die Leistungsfähigkeit kontinuierlicher Kapillarreaktoren unterschiedlicher Reaktionsstreckendurchmesser mit der diskontinuierlicher Rührkessel variabler Volumina verglichen werden. Als Maß der Reaktorleistung werden die Kenngrößen Produktionsrate (kg Tag^{-1}) und Raum-Zeit-Ausbeute (kg L^{-1} Tag^{-1}) herangezogen.

Das notwendige Kriterium für die Prozessgestaltung ist die Einhaltung der thermischen Stabiliät des Reaktiongemisches, die von der eingestellten Wandtemperatur abhängt. Die maximale Wandtemperatur ist somit durch das zeitliche (für Batchreaktoren) beziehungsweise örtliche (für Mikroreaktoren) Temperaturprofil im Reaktor limitiert. Für einige Imidazoliumhalogenide, besonders Chloride, sind Zersetzungserscheinungen schon ab 150 – 160 °C zu erwarten (Kamavaram 2008, siehe auch Kap. 2.4.3). Eigene Messungen lassen darauf schließen, dass die Molekülstruktur von [BMIM]Br ab 200 °C angegriffen wird (siehe Kap. 4.6). Um weit unter diesem Wert zu bleiben, soll deshalb als maximal zulässige Temperaturspitze T_{max} = 160 °C gelten.

Die Leistung eines kontinuierlichen Mikroreaktors hängt maßgeblich von dem maximal einstellbaren Volumenstrom ab, der durch den Druckverlust Δp begrenzt wird. Der „Flaschenhals“ ist diesbezüglich oftmals die Pumpenleistung, die besonders bei niedrigviskosen Medien, wie sie die Edukte darstellen, im Druckaufbau begrenzt sind. Für diese Fallstudie wird ein maximales Δp von 40 bar zugelassen, ein für Kolbenpumpen (wie HPLC-Pumpen) realistischer Wert. Andere Pumpentypen, wie zum Beispiel die für Mikrosysteme häufig verwendeten Mikrozahnringpumpen, sind in ihrem Druckaufbau bei wasserähnlichen Viskositäten üblicherweise auf 20 bar begrenzt (URL HNP 2009). Zur Berechnung von Δp wird das Gesetz von Hagen-Poiseuille aus Gl. 1 umgeschrieben verwendet (Baehr 2004)

$$\Delta p = \frac{32 \cdot \eta_{Gemisch} \cdot \overline{w} \cdot L}{d_i^{\,2}} \quad . \qquad \textbf{Gl. 65}$$

mit der dynamischen Viskosität des Gemisches $\eta_{Gemisch}$ (Pa s), der mittleren Strömungsgeschwindigkeit $\overline{w}$ (m s^{-1}), der Rohrlänge L (m) und dem Innendurchmesser des Rohres d_i (m). Dabei wird für überschlägige Rechnung die Zweiphasigkeit vernachlässigt. Die

Viskosität wird als Mischgröße berechnet wobei die Viskositätswerte der beteiligten Komponenten durch ihre Massenanteile gewichtet eingehen.

Die Reaktionsstrecke des Kapillarreaktors hat die Form einer aufgewendelten, außenbeheizten Edelstahlkapillare. Der Satzreaktor soll zylindrischer Bauart sein mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser H/D = 2; er wird über die Außenfläche beheizt/gekühlt. Für die Berechnung der Umsätze und der maximalen Wandtemperatur werden die vorgestellten Reaktormodelle verwendet. Das molare Eduktverhältnis von 1-Brombutan zu 1-Methylimidazol beträgt 1,2.

Für die Berechnung der k-Werte gelten vereinfachend die Stoffdaten bei T = 85 °C. Es sollen am Beispiel des Kapillearreaktors zwei Fälle der Wärmeübertragung betrachtet werden:

- Die Nusselt-Zahl nimmt den Wert $Nu_{i,1} = 3.66$ an.
- Unter Berücksichtigung des in 4.4.3 beobachteten intensivierten Wärmetransports und um möglicherweise die Verbesserungen des Wärmetransport durch Enstehung einer zweiten Phase zu berücksichtigen soll $Nu_{i,2} = 2{,}5 \cdot Nu_{i,1}$ gelten.

Der Volumenstrom des Wärmeträgermediums UCOTHERM® S-15-A ist $\dot{V}_{WT} = 25$ L min^{-1}. Für den äußeren Wärmeübergang ergibt sich $\alpha_a = 1118$ W m^{-2} K^{-1} (siehe auch Berechnungsvorschrift in Anhang C). Für Batch-Reaktoren liegt der k-Wert bei Temperierung über die Mantelfläche zwischen 150-350 W m^{-2} K^{-1} (VDI-Wärmeatlas 1991). Es wird k_{Batch} = 350 W m^{-2} K^{-1} verwendet.

Abb. 30 und Abb. 31 sind die simulierten zeitlichen Temperatur- und Umsatzverläufe für einen Kapillarreaktor (D_i = 1 mm) und einen Batchreaktor (10 L) nahe der kritischen Wandtemperatur zu entnehmen. Die Feedtemperatur der Edukte beträgt hier 25 °C. In den Simulationen wird den sich des momentanen Zustands im Längen- bzw. Zeitdiskret gemäß ändernden Stoffdaten Dichte und Cp-Wert Rechnung getragen. Bei sukzessiver Steigerung der durch das Wärmeträgermedium vorgegebenen Wandtemperatur wächst der Temperaturpeak im Anfangsbereich der Reaktionsstrecke beziehungsweise im Anfangsstadium der Reaktion. Für den simulierten Kapillarreaktor - mit $Nu_{i,1} = 3{,}66$ - liegt aufgrund des hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen die maximal erlaubte Wandtemperatur bei $T_{Wand,max}$ = 126 °C (Abb. 30). Schon nach wenigen Sekunden ist ein Umsatz von über 70 % erreichbar. Zum Vergleich beträgt die Verweilzeit zum Erreichen eines 50%igen Umsatzes im 10 L-Batch 50 Minuten (Abb. 31). Wird $Nu_{i,2} = 2{,}5 \cdot Nu_{i,1}$

vorausgesetzt, resultiert eine Kurvenschar ähnlichen Charakters mit dem Unterschied, dass sich die maximale Wandtemperatur auf 135°C erhöht.

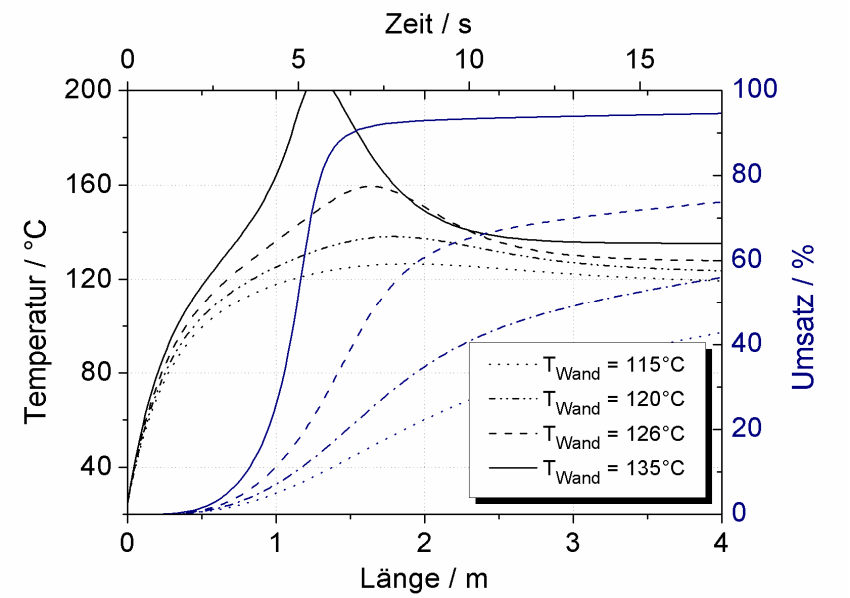


Abb. 30: Simuliertes zeitliches/örtliches Temperatur- und Umsatzprofil im 1mm-Kapillarreaktor nahe der kritischen Wandtemperatur ($\dot{V}_{Ges}$ = 10 mL min^{-1}, Nu = 3.66, n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2).

Im Falle des 10 L-Batches kann die frei werdende Reaktionswärme bereits bei einer Erhöhung der Wandtemperatur von 45 auf 46 °C nicht mehr in ausreichendem Maße über die Behälterwand abtransportiert werden (Abb. 31). Es kommt zur Eigenbeschleunigung der Reaktion mit der Konsequenz, dass der Reaktor thermisch durchgeht. Im Realfall führt dies zu einer Teilzersetzung des Produktes, verstärkter Nebenproduktbildung (auch Produktverfärbung) und einem erheblichen Druckanstieg (beispielsweise p = 9 bar, Dampfdruck von BrBu bei 200 °C). Die maximale Wandtemperatur für den 10 L-Satzreaktor ist somit $T_{Wand,max}$ = 45 °C.

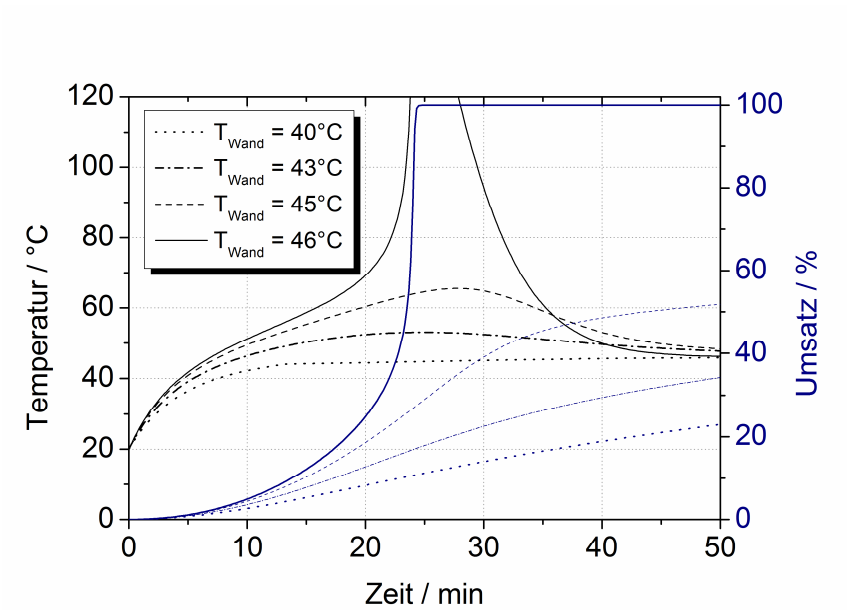


Abb. 31: Simuiertes zeitliches Temperatur- und Umsatzprofil im simulierten 10 L Batchreaktor nahe der kritischen Wandtemperatur (k = 350 W m^{-2} K^{-1}, n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2).

Die Leistungsfähigkeit der Batchreaktoren variierenden Holdups und kontinuierlicher Mini/Mikroreaktoren mit unterschiedlichen Durchmessern illustrieren Tab. 8 und Tab. 9. Alle angegebenen Werte beziehen sich auf einen Zielumsatz von 99 % bezüglich der Minderkomponenten 1-Methylimidazol. Die maximal einstellbare Wandtemperatur steigt mit sinkendem Reaktorvolumen, geringerem Kapillardurchmesser und höherer Nusselt-Zahl. Eine Verringerung des Durchmessers führt somit zu einer stark verkürzten Reaktionszeit, geht allerdings ebenfalls mit einem hohen Druckverlust durch die innere Reibung des Fluids einher. Jedoch sei an dieser Stelle bemerkt, dass für die Berechnung des Druckverlustes eine theoretische Gemischviskosität des Produktes verwendet wird, welche sich additiv aus den Massenanteilen multipliziert mit den Reinstoffviskositäten ergibt. Die mit diesem stark vereinfachten Ansatz bestimmte Viskosität weicht voraussichtlich bedeutend von dem realen Werten ab. Da ausserdem das Vorliegen einer Einphasenströmung angenommen wird, ist eine erhebliche Diskrepanz zwischen den berechneten und tatsächlichen Druckverlusten zu erwarten.

Wie Tab. 8 zu entnehmen, reduziert sich mit Halbierung des Durchmessers die Reaktionszeit auf ein Drittel bzw. steigt die Raum-Zeit-Ausbeute etwa um das Dreifache, Allerdings sinkt im Gegenzug der maximal, durch den Druckverlust begrenzte, realisierbare Produktmassenstrom zirka um denselben Faktor. Wird ein doppelter Druckverlust zugelassen steigt der Produktmassenstrom um 50 %. Am Beispiel des 1 mm Kapillarreaktors (simuliert

mit $Nu_{i,2}$) sind mit maximal zulässigem Δp von 40 bar bei einer Reaktionszeit von 2,4 min 19.1 kg Produkt pro Tag herstellbar. Die Kapillare wäre 39 m lang.

Im Vergleich zu den Kapillarreaktoren führen die stark begrenzten Wandtemperaturen (28 °C für V_{Batch} = 1000 L, 45 °C bei V_{Batch} = 10 L) in den diskontinuierlichen Reaktoren zu sehr langen Reaktionszeiten und sehr niedrigen RZAn, die um 3-5 Größenordungen kleiner ausfallen. Die Reaktionszeiten liegen im Bereich von 36 (V_{Batch}= 10 L) bis 222 Stunden (V_{Batch} = 1000 L). Bei der Produktionsleistung liegen Batch- und Kapillarreaktoren in derselben Größenordung, wobei der Zyklus von Befüllen, Entleeren und Reinigung diese in der diskontinuierlichen Fahrweise zusätzlich schmälern. Durch Parallelisierung identischer Reaktoreinheiten kann die Produktivität des Kapillerreaktors leicht vervielfacht werden.

Die Simulationsergebnisse der Reaktortypen Mini/Mikrokapillarreaktor und diskontinuierlicher Rührkessel legen nahe, dass die Ausnutzung neuer Prozessfenster, wie hohe Temperaturen und hohe Prozessdrücke, die Herstellung der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br erheblich intensivieren kann. Für ähnliche Produktionsleistungen genügen unter Verwendung der betrachteten kontinuierlichen Kapillarreaktoren Reaktorvolumina, die im Vergleich zur diskontinuierlichen Fahrweise um Faktor 1000 – 10.000 geringer sind.

Bereits mit der kontinuierlichen Mitteltemperaturfahrweise bei 85 °C wird bei höherer Produktionsleistung (12 kg Tag^{-1}) die 35fache Raum-Zeit-Ausbeute des 10 L Batchreaktors erreicht. Ob das theoretisch berechnete Potential der Prozessintensivierung im Hochtemperaturbereich mit dem Tatsächlichen korreliert, muss nachfolgend im Experiment bewiesen werden.

Die vorliegende Fallstudie ist als eine orientierende Abschätzung einzuordnen, die allein auf das Potential der Produktivität durch maximale Temperaturerhöhung abzielt. In der Simulation sind, wie einleitend im Rahmen der Modellbeschreibung erwähnt, Mikromischeffekte nicht berücksichtigt. Es wird vielmehr davon ausgegangen, dass der Prozess nicht durch Mischdefizite in Mitleidenschaft gezogen wird. Jedoch werden Mikromischeffekte real sicherlich einen Einfluss auf die Produktqualität und auf die Reaktionsrate besitzen. Auch ist nicht erfasst in welchem Ausmaß eine derart starke Temperaturerhöhung die Produktgüte beeinflusst.

Unter Annahme der Hypothese, dass sich Mikromischeffekte und eine kurze Reaktionsdauer positiv auf die Produktqualität auswirken ist demnach der

Reaktionsstreckendurchmesser möglichst zu minimieren. Ein Kompromiss ist an dieser Stelle mit der Produktionsleistung zu finden. Ein Innendurchmesser von 1 mm könnte hier einen sinnvollen Mittelweg darstellen.

Tab. 8: Kenndaten von simulierten Mikro/Minireaktoren verschiedener Durchmesser in Abhängigkeit der maximalen Wandtemperatur zur Abschätzung des Prozessintensivierungspotentials (Umsatz = 99 %). Letzte Zeile zum Vergleich: Real erreichte Werte aus der Mitteltemperatursythese bei 85 °C.

Di / mm	**$T_{Wand, max}$ / °C**	**$\dot{V}_{Ges}$ / mL min^{-1}**	**t_R / min**	**RZA / kg L^{-1} Tag^{-1}**	**m_{Pr} / kg Tag^{-1}**	**L / m**	**Δp / bar**
Simulation mit $Nu_{i,1}$ = 3,66							
2	105	20/29	14	111	30/43,5	86/126	20/40
1	126	6,5/9,2	4,0	379	9,8/13,8	33/46	20/40
0,5	144	1,5/2,1	1,46	1022	2,3/3,2	11/16	20/40
Simulation mit $Nu_{i,2}$ = 2,5 · 3,66							
2	117	35/50	6,9	223	52,5/75	75/107	20/40
1	135	9,0/12,7	2,4	631	13,5/19,1	27/39	20/40
0,5	149	1,8/2,5	1,1	1350	2,7/3,8	10/15	20/40
Experimentelles Ergebnis der Mitteltemperatursynthese (96 % Umsatz)							
2/3/4/6	85	8	38	38	12	6/6/6/6	< 2

Tab. 9: Kenndaten der simulierten Batchreaktoren verschiedener Volumina in Abhängigkeit der maximalen Wandtemperatur.

V/ L	**$T_{Wand, max}$ /°C**	**t_R/ h**	**RZA / kg L^{-1} Tag^{-1}**	**m_{Pr} / kg Tag^{-1}**
10	45	36	0,48	4,35
100	36	94	0,18	16,02
1000	28	222	0,07	65,62

4.5 Hochtemperatursynthese – Kapillarmikroreaktor

In diesem Teil der Arbeit soll das in Kap. 4.4.4 prognostizierte Potential der Prozessintensivierung experimentell untermauert werden. Da das Reaktorsystem für die Mitteltemperatursynthese durch Integration einiger drucklabiler Komponenten nicht für extreme Druck- und Temperaturbedingungen geeignet ist, wird ein Kapillarreaktor entwickelt, mit dessen Aufbau Synthesen im Temperaturbereich bis mindestens 155 °C und bis zu einer Druckdifferenz von 50 bar möglich sind. Eine zusätzliche Weiterentwicklung ist die Vorheizung der Edukte, wodurch ihre Mischung bei Reaktionstemperatur geschieht und eine Aufheizphase in der Reaktionsstrecke wegfällt. Es wird ein Kapillar-Innendurchmesser von 1mm gewählt, um im oberen Grenzbereich der Mikroverfahrenstechnik von Mikroeffekten zu profitieren und simultan ein Potential für hohe Durchsätze zu gewähren.

Im Fokus der Experimente liegt es, nun auf höherem Temperaturniveau (zwischen 75 °C und 155 °C) den Einfluss von Reaktionstemperatur, Verweilzeit, Reaktionsstreckendurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit und nun gezielter auch auf die Produktqualität in Äußerung von Verfärbung zu untersuchen. Ferner wird die Auswirkung der Eduktmischung beleuchtet, für die ein Hochleistungsmikromischer und ein 1/16“ T-Stück zur Verfügung stehen. Anhand des Vergleichs der simulierten und experimentell bestimmten Umsatz-Zeit-Verläufe wird die Gültigkeit des entwickelten Reaktormodells auch für hohe Reaktionstemperaturen bewertet.

4.5.1 Versuchsplanung

Im Kompromiss zwischen begrenztem Druckverlust und Durchmesserverkleinerung wird für die Kernversuche ein Reaktionsstreckeninnendurchmesser von D_i = 1 mm gewählt. Die verwendete Reaktionsstrecke in der Basisversuchsreihe (Tab. 10) ist L = 13,15 m lang. Auf 7 Temperaturniveaus (75, 85, 95, 105, 115, 125 und 135 °C) ergeben sich unter Variation des Volumenstroms (1 – 15 mL) entsprechende Verweilzeiten. Tabellarisch angegebene Verweilzeiten und Strömungsgeschwindigkeiten beziehen sich auf die Referenztemperatur T = 20 °C. Tatsächlich ändern sich diese je nach Experiment aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Dichte und der momentanen Zusammensetzung (Stoffdaten in

Anhang A) geringfügig. In den grafischen Darstellungen der Versuchsergebnisse sind die von der Temperatur und der Zusammensetzung beeinflussten Verweilzeiten τ (min) angegeben.

Tab. 10: Parameter der „Basisversuchsreihe"; Reaktionsstrecke: Edelstahl-Kapillare (Werkstoffnummer 1.4401) mit L = 13,15 und D_i = 1mm. Die angegebenen Volumenströme werden jeweils für die Temperaturen 75, 85, 95, 105, 115, 125 und 135 °C vorgenommen. Das Molverhältnis Edukte n_{BrBu}/n_{MeIm} beträgt 1,2.

$\dot{V}_{Ges}$ / mL min^{-1}	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	15,0
τ / min	10,3	5,2	2,6	1,7	1,3	1,0	0,7
v / cm s^{-1}	2,1	4,2	8,5	12,7	17,0	21,2	31,8

Die Variation der Reaktionsstreckenlänge wird in einer weiteren Versuchsreihe vorgenommen (Tab. 11, „Kürzung der Reaktionsstrecke"). Bei jeder der drei gewählten Längen werden zwei Volumenstromeinstellungen (1 und 2 mL L^{-1}) auf zwei Temperaturniveaus (105 und 125 °C) realisiert, um den Einfluss des Stofftransportes auf die Reaktionsrate zu erörtern.

Tab. 11: Versuchsreihe „Kürzung der Reaktionsstrecke" bei 105 und 125 °C zur Untersuchung des Stofftransporteinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit, n_{BrBu}/n_{MeIm} beträgt 1,2, Versuchsergebnisse siehe Abb. 39.

$\dot{V}_{Ges}$ / mL min^{-1}	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0	2.0
L / m	13,15	13,15	6,35	6,35	2,9	2,9
τ / min	10,3	5,2	5,0	2,5	2,3	1,1
v / cm s^{-1}	2,1	4,2	2,1	4,2	2,1	4,2

In Tab. 12 sind die Versuchsparameter der Experimente zur Auswirkung der Durchmesservariation dargestellt (Versuchsreihe: „Durchmesser"). Unter Vorgabe von D_i = 1 und 4,56 mm sind die Längen in der Weise angepasst, dass sich Volumengleichheit ergibt. Die Versuche laufen bei zwei Temperatur- (85 °C und 105 °C) und Volumenstromvorgaben (1 und 15 mL min^{-1}).

Tab. 12: Versuchsparameter für die Untersuchung der Vergrößerung des Durchmessers (Versuchsreihe: „Durchmesser“) im kritischen Temperaturbereich (T = 105 °C).

$\dot{V}_{Ges}$ / mL min^{-1}	1.0	15.0	1.0	15.0
Di / mm	1	1	4,56	4,56
L / m	13,15	13,15	0,646	0,646
τ / min	10,3	0.7	10,3	0.7
v / cm s^{-1}	2,1	31,8	0,1	1,53

Bei der Versuchsreihe „Überlagerung“ (Tab. 13) wird die Strömungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C verdoppelt. Konstant bleibt die Geometrie der Reaktionsstrecke (L = 13,15 m, D_i = 1 mm).

Tab. 13: Versuchsreihe „Überlagerung“ mit Erhöhung der Flussrate um Fakor 2 bei Erhöhung der Versuchstemperatur um 10 °C. Reaktionsstrecke: Di = 1mm, L = 13,15 m.

$\dot{V}_{Ges}$ / mL min^{-1}	2,0	4,0	8,0	15,0
T / °C	125	135	145	155
τ / min	5,2	2,6	1,3	0,7
v / cm s^{-1}	4,2	8,5	17,0	31,8

4.5.2 Temperatur- und Verweilzeiteffekt

Abb. 32 zeigt die Umsätze von 1-Methylimidazol im Reaktionsgemisch nach Durchlauf der Reaktionsstrecke bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Variation der Wandtemperaturen gemäß Tab. 10. Die Fehlerbalken, die sich aus der Differenz der Mittelwerte zu den maximalen und minimalen Messwerten ergeben, fallen sehr klein aus und sind meist nicht größer als 2 % bezogen auf den Mittelwert. Deutlich ist, wie gemäß der Gesetzmäßigkeit von Arrhenius zu erwarten, der starke Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur des Wärmeträgermediums. Mit Blick auf das Ergebnis, erreicht bei der Wandtemperatur von 135 °C, kann von einer Bestätigung des prognostizierten Potentials der Prozessintensivierung ausgegangen werden. Bereits nach etwa 2 min ist ein Produkt mit 99 % Umsatz erhältlich, die Vohersage der Simulation liegt bei 2,4 min.

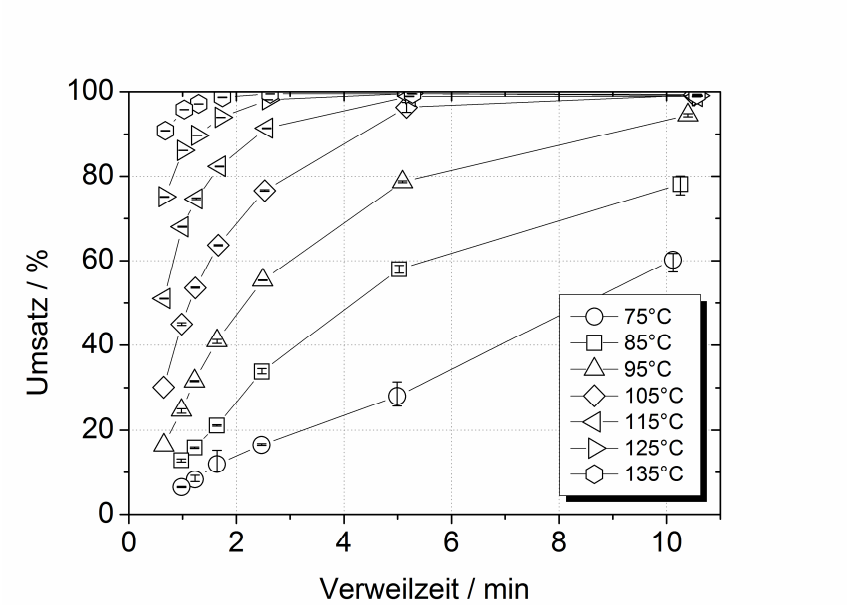


Abb. 32: Umsatzentwicklung mit der Verweilzeit in Abhängigkeit der Temperatur, gemäß der in Tab. 10 angegebenen Parameter; Apparatur siehe Abb. 16.

Die resultierenden Produkte nach einer Verweilzeit von 10,3 min sind in Abb. 33 (der letzte Datenpunkt jeder Kurve in Abb. 32) zu sehen. Ein nahezu vollständiger Umsatz (≥ 99 %) ist erst bei einer Synthesetemperatur von 105 °C zu verzeichnen. Als Äußerung verstärkter Nebenproduktbildung nimmt die Farbgebung des Produktes eindeutig mit steigender Synthesetemperatur (bei identischer Verweilzeit und Strömungsgeschwindigkeit) zu.

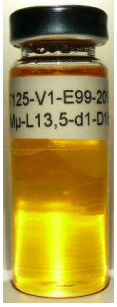
T / °C	**85**		**95**		**105**		**115**		**125**	
τ / min	10,3		10,3		10,3		10,3		10,3	
v / cm s^{-1}	2,1		2,1		2,1		2,1		2,1	
X / %	78,1		94,5		99,2		98,9		99,6	

Abb. 33: Auswirkung der Synthesetemperatur (85 °C – 125 °C, Proben 1-5 von links nach rechts) bei gleicher Verweilzeit und Strömungsgeschwindigkeit auf die Produktverfärbung. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1}, Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: L = 13,15 m, D_i = 1 mm, D_a = 1/16").

Die Abhängigkeit der Verfärbungsbildung von der Verweilzeit wird durch Betrachtung der Produktproben in Abb. 34 ersichtlich. Unter identischen Strömungsbedingungen, jedoch halbierter Verweilzeit durch Kürzung der Reaktionsstrecke (von 13,15 auf 6,35 m), resultiert bei 125 °C ein fast farbloses Produkt, dessen Umsatz allerdings erst bei 95 % liegt. Innerhalb der nächsten 4-5 % Umsatz entsteht ein Großteil der farbgebenden Nebenprodukte (siehe 2. Probe von rechts). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Bildung verfärbter Nebenprodukte vorrangig im Verweilzeitbereich hoher Umsätze vermutlich in der Produktphase erfolgt. Korrespondierend zu dem mit dem Auge wahrnehmbare Eindruck verhält sich die Lichtabsorption der Produktproben im Wellenlängenbereich von λ = 350 – 500 nm (Abb. 35).

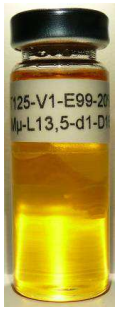
T / °C	125		125	
τ / min	**5,0**		**10,3**	
v / cm s^{-1}	2,1		2,1	
X / %	95,3		99,6	

Abb. 34: Einfluss der Verweilzeit auf den Verfärbungsgrad bei gleicher Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1}, Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: L = 6,35 m (links)/13,15 m (rechts), D_i = 1 mm, D_a = 1/16").

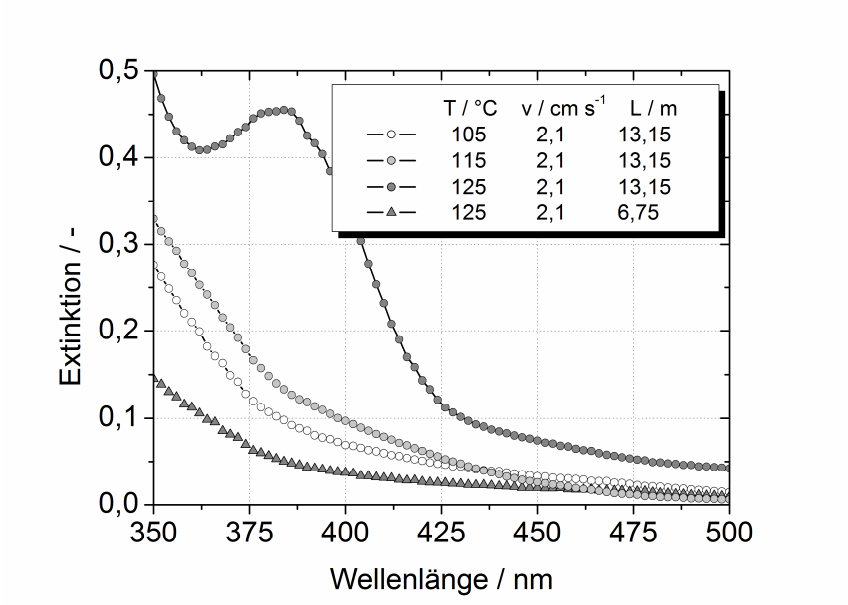


Abb. 35: Lichtextinktion der Produktproben aus Abb. 33 (105 – 125 °C, gelöst in 66Gew% VE-Wasser). Mit steigender Synthesetemperatur (bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit und Verweilzeit) erhöht sich die Lichtabsorption entsprechend des Farbeindruckes in Abb. 33. Bei verkürzter Verweilzeit durch Kürzung der Reaktionstrecke (L = 6,75 m, Umsatz X = 95,3 %) fällt die Extinktion bedeutend niedriger aus (Linke Probe aus Abb. 34).

4.5.3 Umsatzabhängigkeit des Verfärbungsgrades

Wie bereits in 4.5.2 vermutet und bestätigt durch die Gegenüberstellung der Produktproben in Abb. 36, entsteht das Gros der Verfärbung bei hohen Umsätzen. Die Versuchsparameter unterscheiden sich in der Strömungsgeschwindigkeit und der Rohrlänge, wobei das rechts abgebildete Produkt im Kontrast zum Linken mit doppeltem Volumenstrom die zweifache Distanz durchläuft. Bei somit vergleichbarer Verweilzeit bewirkt die höhere Strömungsgeschwindigkeit, dass ein hoher Umsatzgrad (rechts gezeigte Probe) schneller erreicht wird. Trotz besseren Stofftransports ist die rechte Produktprobe stärker verfärbt. Somit ist bewiesen, dass die Bildung von Chromophoren vornehmlich bei hohen Umsätzen zu erwarten ist.

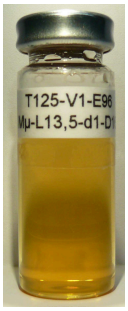
T / °C	125	125	
τ / min	5,0	5,2	
v / cm s^{-1}	2,1	4,2	
X / %	**95,3**	**99,1**	

Abb. 36: Abhängigkeit der Verfärbungsbildung vom Umsatzgrad. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1} (links), 2 mL min^{-1} (rechts), Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: L = 6,35m (links), 13,15 m (rechts), D_i = 1 mm, D_a = 1/16“).

4.5.4 Eduktvermischung

Um die Sensitivität des Umsatzverlaufes in Abhängigkeit der Eduktvermischung zu untersuchen, wird vergleichend zum Mikromischer SIMM (Slit Interdigital Micro Mixer) eine handelsübliche 1/16“ T-Verschraubung (Swagelok™ Typ: SS-100-3, Material: 1.4401) eingesetzt. Die Versuchsparameter für diese Versuche entsprechen den in Tab. 10 angegebenen, die Reaktionstemperaturen betragen 85 °C und 125 °C. Aus Abb. 38 geht klar hervor, dass die Vermischung der ineinander löslichen Edukte bei den verwendeten Durchmessern und Volumenströmen keine kritische Größe darstellt. Unabhängig vom Mischertyp resultieren im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu deckungsgleiche Ergebnisse. Auch die Produktverfärbung bleibt von dem Faktor Eduktvermischung unberührt (Abb. 37).

T / °C	125	125	
τ / min	10,3	10,3	
v / cm s^{-1}	**2,1**	**2,1**	
Mischer	μ	T	



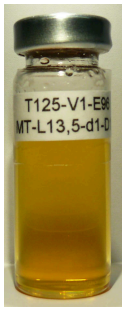


Abb. 37: Einfluss der Eduktvermischung auf die Produktverfärbung. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1}, Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: 13,15 m, D_i = 1 mm, D_a = 1/16“).

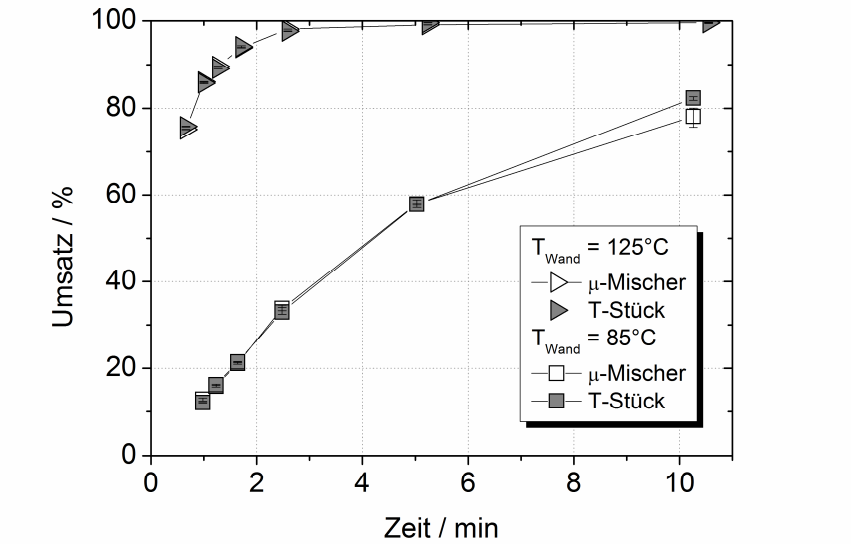


Abb. 38: Auswirkung der Eduktvermischung auf Umsatz-Zeit-Verlauf, Ergebnisse unter Verwendung des Slit Interdigital Mikromischers (SIMM) im Vergleich zu einem handelsüblichen 1/16"-T-Stück. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1}, Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: 13,15 m, D_i = 1 mm, D_a = 1/16").

4.5.5 Strömungsgeschwindigkeit

Wie sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des zweiphasigen Gemisches auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhter Temperatur (105 und 125 °C) auswirkt, wird anhand der Resultate (Abb. 39) des in Tab. 11 dargestellten Parameterprogramms offenbar. Die Variation der Verweilzeit bei den vorgegebenen Volumenströmen (1 mL min^{-1} und 2 mL min^{-1}) geschieht hier über die Längenkürzung der Reaktionsstrecke. Ergänzend enthält Abb. 39 die Umsatzdaten der Volumenstromeinstellungen 6 – 15 mL min^{-1} aus der Basisversuchsreihe (Konstante Kapillarlänge L = 13,15 m).

Die Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit bei 105 °C sowie 125 °C von 2,1 cm s^{-1} auf 4,2 cm s^{-1} führt, wie in Abb. 39 zu erkennen, zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion. Ein Anheben des Volumenstroms auf 6 – 15 mL min^{-1} (Parametereinstellungen aus Tab. 10) begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich. Diese Ergebnisse zeigen klar, dass Stofftransportprozesse die effektive Reaktionsrate in höher liegenden Temperaturfenstern aufgrund unzureichender Durchmischung schnell limitieren können.

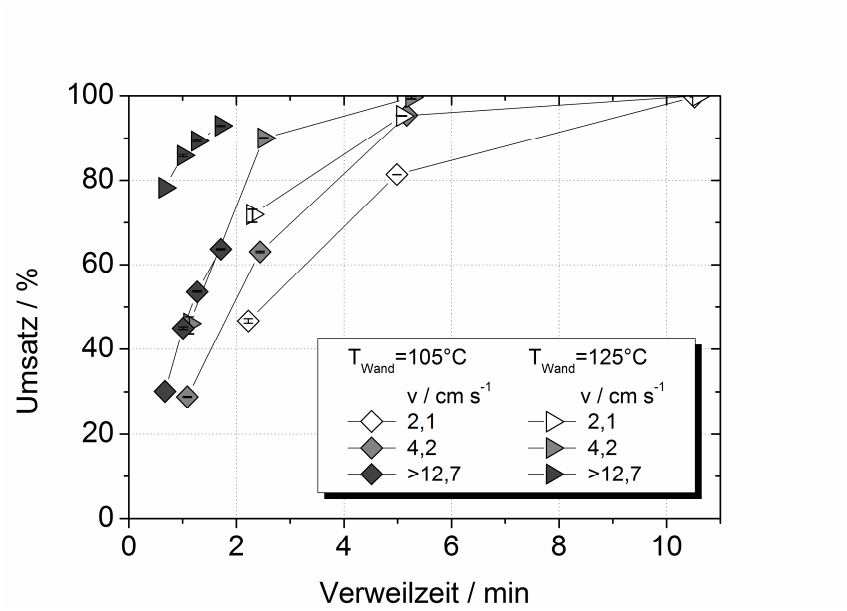


Abb. 39: Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf die effektive Bildungsrate von [BMIM]Br bei 105 und 125 °C. (Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, D_i = 1 mm, D_a = 1/16“).

Bezüglich des Zusammenspiels der Strömungsverhältnisse und des zeitlichen Umsatzverlaufes im Mitteltemperaturbereich (75 – 85 °C) ist erweiternd Abb. 40 zu betrachten. Hier sind die Ergebnisse der Versuche V2 und V3 aus dem Mitteltemperatur-Programm (Versuchsparameter: Tab. 14) und die Resultate der Basisversuchsreihe (Tab. 10) aus den Synthesen im Kapillarmikroreaktor zusammen mit dem simulierten Umsatzverlauf illustriert.

Tab. 14: Versuchsparameter der [BMIM]Br-Synthesen bei 75 und 85 °C mit dem Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem (V2, V3) zur Beurteilung des Reaktionsregimes. Versuchsergebnisse siehe Abb. 40.

V_{Ges} / mL min^{-1}	8	8	8	8
Di / mm	2	3	4	6
τ / min	2,36	7,65	17,07	38,27
v / cm s^{-1}	4,2	1,9	1,1	0,5

Die Ergebnisse aus Abb. 40 bestätigen, wie bereits in Kap. 4.1.4 erörtert, dass die gewählten hydrodynamischen Bedingungen im Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem ausreichen, um bei 75 und 85 °C eine Stofftransportlimitierung der Reaktion weitestgehend auszuschließen. Selbst bei zum Teil wesentlich höheren Strömungsgeschwindigkeiten im

Kapillarmikroreaktor ist im Vergleich zu den Messdaten aus den Synthesen mit dem Mitteltemperatur-Reaktorsystem zumindest bis zum Umsatzbereich 60 – 70% keine signifikante Reaktionsbeschleunigung festzustellen.

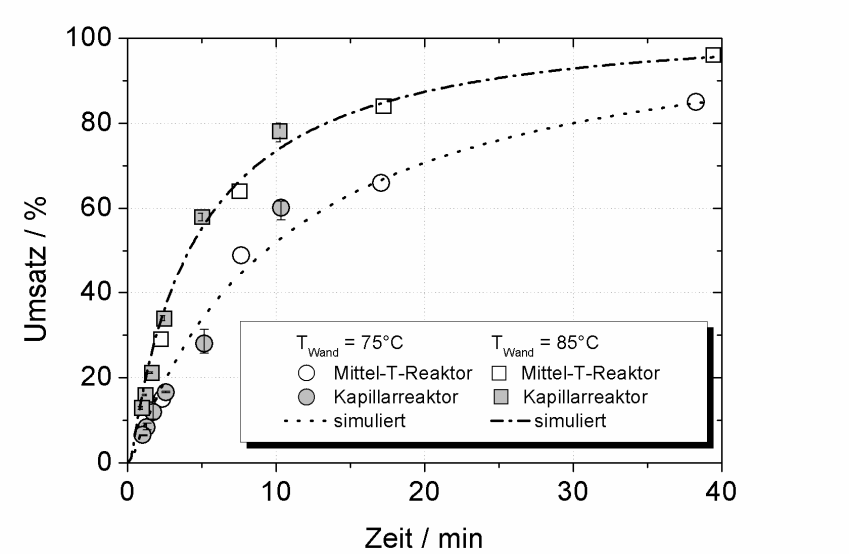


Abb. 40: Vergleich der Umsatz-Zeit-Verläufe aus den Experimenten mit dem Mitteltemperatur-Reaktor (Tab. 14) und dem Kapillarmikroreaktor (Basisversuchsreihe, Tab. 10) bei 75 und 85 °C.

Dass eine bessere Durchmischung, hervorgerufen durch das Anheben der Strömungsgeschwindigkeit den Grad der Produktverfärbung wesentlich verringert, legt Abb. 41 nahe. Die links abgebildete Produktprobe entsteht bei 125 °C und einem Volumenstrom von 1 mL min^{-1}. Mit Verdoppelung des Volumenstroms (2 mL min^{-1}) und somit der Strömungsgeschwindigkeit resultiert das in Abb. 41 rechts dargestellte Produkt. Eine Überlagerung mit dem Verweilzeiteffekt kann vermutet werden.

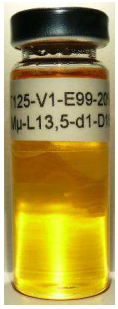
T / °C	125		125	
τ / min	10,3		5,2	
v / cm s^{-1}	**2,1**		**4,2**	
X / %	99,6		99,1	

Abb. 41: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Produktverfärbung. ($\dot{V}_{Ges}$ = 1 mL min^{-1} (links), 2 mL min^{-1} (rechts), Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: 13,15 m, D_i = 1 mm, D_a = 1/16“).

4.5.6 Durchmesser

Gemäß der in Tab. 12 beschriebenen Parameter wird der Reaktionsstreckendurchmesser stark vergrößert D_i = 4,57, um ein thermisches Durchgehen der Reaktion zu provozieren. Im Gegensatz zu dem ähnlichen Experiment in der Mitteltemperatur-Versuchsreihe (V8, Durchmesser D_i = 7 mm) geschieht die Eduktmischung auf Reaktionstemperatur wodurch unmittelbar mit einer hohen Reaktionsrate und entsprechender Wärmetönung zu rechnen ist.

Entsprechend einer Simulation sollte die Reaktion bei 105 °C und der vorliegenden spezifischen Oberfläche unkontrolliert und selbstbeschleunigt ablaufen, da dem System entstehende Reaktionwärme nicht in ausreichendem Maße entzogen werden kann. Als Konsequenz wäre mit sehr hohem, wenn nicht mit vollständigem Umsatz zu rechnen.

Ein konträres Scenario belegen jedoch die Ergebnisse in Tab. 15. Obwohl die Reaktion bei dem gewählten Reaktionsstreckendurchmesser im kritischen Temperaturbereich liegen sollte, steigt der Umsatzgrad nicht unkontrolliert an. Vermutlich kommt es zu einer schnellen Entmischung der beiden entstehenden Flüssigkeitsphasen, mit der Folge, dass die effektive Reaktionsrate im Gegensatz zum 1 mm-Kapillarreaktor massiv einbricht. Die Entmischung/Zweiphasenbildung führt offenbar zur Entschärfung der erwarteten Wärmetönung.

Tab. 15: Abhängigkeit des 1-Methylimidazol-Umsatzes von der Wahl des Reaktionsstreckendurchmessers bei 105 °C bei zwei Volumenströmen. Die Reaktionsstrecken mit L = 13,15 m (D_i = 1 mm) und L = 0,63 m (D_i = 4,57 mm) sind volumengleich.

	Umsatz / % (D_i = 4,57 mm)	**Umsatz / % (D_i = 1 mm)**
$\dot{V}$ = 1 mL min-1	31,9	99,2
$\dot{V}$ = 15 mL min-1	6,3	30,1

4.5.7 Effektkompensation – Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit

Anhand der Ergebnisse aus den vorangegangenen Abschnitten lässt sich folgern, dass die lösemittelfreie, zweiphasige Synthese von [BMIM]Br im Hochtemperaturbereich sehr sensitiv bezüglich des Mischgrades während des Umwandlungsprozesses ist, der maßgeblich von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Vor allem bei hohen Reaktionstemperaturen

wird der Mischgrad zusehend zum limitierenden Faktor für die Reaktionsrate. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass nicht nur die Geschwindigkeit der Umsetzung, sondern auch die Produktqualität in Äußerung des Chromophorengehaltes gesteuert werden kann. Die wesentlichen Schlußfolgerungen diesbezüglich sind:

- Die Produktverfärbung nimmt mit steigender Synthesetemperatur (bei identischer Verweilzeit und Strömungsgeschwindigkeit) zu.
- Produktverfärbungen enstehen vorrangig bei hohen Umsatzgraden.
- Produktverfärbungen bilden sich bei unnötig langen Verweilzeiten.
- Bei **Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit** nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, also die für vollständigen Umsatz notwendige Verweilzeit ab, und die **Verfärbung des Produktes ist weniger stark ausgeprägt**.

Mit den oben genannten Erkenntnissen müsste die Nebenproduktbildung in Gestalt von Chromophoren durch eine Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit (Stofftransportintensivierung) bei simultaner Temperaturerhöhung (reaktionskinetische Beschleunigung) begrenzt werden können, da die notwendige Verweilzeit im idealerweise kinetisch kontrollierten Hochtemperaturbereich sinkt. Eine weitere Versuchsreihe soll diese Hypothese bestärken. Hierzu wird, bei Nutzung einer 13,15 m langen Kapillare mit D_i = 1 mm, die Strömungsgeschwindigkeit mit Anheben der Reaktionstemperatur um 10 °C verdoppelt (siehe Tab. 13).

Die Ergebnisse aus Abb. 42 relativieren Vermutungen von Farmer (Farmer 2002) und Earle (Earle 2007), dass Verfärbungen zwangläufig bei hohen Synthesetemperaturen verstärkt entstehen (bereits bei T > 75 °C). Mit Verstärkung des Stofftransports ist selbst bei Anheben der Synthesetemperatur von 125 °C auf 145 °C mit dem Auge keine prägnante Intensivierung der Farbgebung wahrzunehmen; die erforderliche Verweilzeit zum Erreichen 99%igen Umsatzes sinkt bei 145 °C auf 1,3 min. Ab 155 °C lässt sich die Reihe nicht fortführen. Auch mit Verdoppelung der Flussrate bezogen auf den Versuch bei T = 145 °C sind deutliche Einbußen der Produktqualität zu sehen. Eine Erklärung hierfür könnte ein ausgeprägter Temperaturpeak im vorderen Reaktorbereich sein, der eine verstäkte Nebenproduktbildung initiiert. Auch kann es sein, dass die Bildung von farbgebenden Nebenprodukten bei 155 °C per se derart schnell wird, so dass auch bei Aufhebung der Stofftransportlimitierung der Hauptreaktion verstärkte Verfärbungsbildung nicht vermieden werden kann. Zum Vergleich

der Farbeindrücke ist die IL abgebildet, welche bei 125 °C und niedriger Strömungsgeschwindigkeit hergestellt wird (erste Probe von links in Abb. 42).

HPLC-analytisch lassen sich auch bei 155 °C keine zusätzlichen Nebenpeaks erkennen, die auf Nebenprodukte hindeuten. Allerdings muss zum einen bemerkt werden, dass Zersetzung zur Bildung von Verbindungen führen kann, wie z.B. Alkene, die mit der verwendeten Methode nicht bestimmbar sind; zum anderen liegen Chromophoren in so geringen Konzentrationen vor, dass sie bis dato analytisch nicht als chemische Einheit nachgewiesen sind (Earle 2007).

Mit Blick auf die spektroskopischen Qualitäten der IL-Produkte, zu sehen in Abb. 43, ist trotz Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit eine schwache Tendenz zu höheren Lichtabsorptionen wahrzunehmen. Möglich ist, dass das Potential der Stofftransportlimitierung nicht voll ausgeschöpft ist. Bei 155 °C zeichnet sich ein signifikanter Absorptionszuwachs im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 500 nm ab. Die bei niedriger Strömungsgeschwindigkeit und 125 °C hergestellte Probe weist stark erhöhte Absorptionswerte zwischen 350 und 425 nm auf.

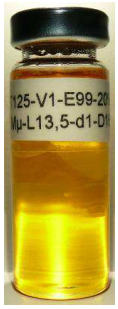
T / °C	**125**		**125**		**135**		**145**		**155**	
τ / min	**10,3**		**5,2**		**2,6**		**1,3**		**0,7**	
v / cm s^{-1}	**2,1**		**4,2**		**8,5**		**17**		**34**	
X / %	99,6		99,1		99,5		99,3		99,7	

Abb. 42: Produktproben bei Steigerung der Reaktionstemperatur und simultaner Verkürzung der Verweilzeit durch Anheben der Strömungsgeschwindigkeit (Versuchsparameter gemäß Tab. 13). Im Temperaturbereich von 125 °C – 145 °C lässt sich die Bildung von Chromophoren durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit begrenzen (Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2, Reaktionsstrecke: 13,15 m, D_i = 1 mm, D_a = 1/16“).

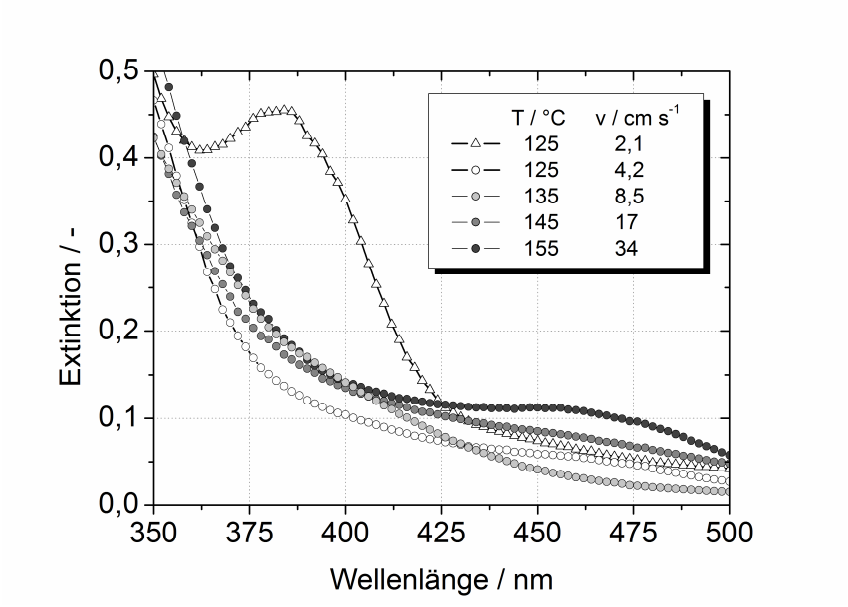


Abb. 43: Extinktion der Produktproben aus Abb. 42. Deutlich ist erkennbar, dass die Proben mit dem intensivsten Farbeindruck die Licheinstrahlung im Bereich 375-425 nm (T = 125 °C, v = 2,1 cm s^{-1}) bzw im Bereich 425 -500 nm (T = 155 °C, v = 34 cm s^{-1}) verstärkt absorbieren.

4.5.8 Real erreichte Prozessintensivierung

Unter vorgegebener Geometrie (D_i = 1 mm, L = 13,15 m) ist die kontinuierliche Hochtemperatursysnthese der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br im Kapillarreaktor bis 145 °C möglich, ohne die Produktqualität in Form des Verfärbungsgrades wesentlich zu mindern. Das volle Potential der Temperaturerhöhung ist über einen besseren Vermischungsgrad durch erhöhte Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb der Kapillaren ausschöpfbar.

Real übertrifft die Leistungsfähigkeit des vorgestellten Kapillarmikroreaktors das in Kap. 4.4.4 durch Simulation prognostizierte Potential der Prozessintensivierung. Mit einer Reaktionszeit von 1,3 min bei 145 °C fällt die erreichte Raum-Zeit-Ausbeute (für eine Reaktionsstrecke mit 1 mm Durchmesser) mit 1240 kg L^{-1} Tag^{-1} bedeutend höher aus als der vorhergesagte Wert von 631 kg L^{-1} Tag^{-1}. Unter Verwendung eines Reaktorstrangs sind gemäß der vorgestellten Anlagen- und Versuchsparameter innerhalb von 24 Stunden etwa 12 kg Produkt produzierbar.

Im simulierten 10 L-Batchreaktor (4.4.4), dessen Wandtemperatur auf 45 °C begrenzt werden muss, um ein thermischen Durchgehen zu vermeiden, liegt die RZA mit 0,48 kg L^{-1} Tag^{-1} um mehr als drei Größenordnungen niedriger.

4.5.9 Simulationsergebnisse und Messergebnisse der Hochtemperatursynthese im Vergleich

Das in Kap. 4.4.1 beschriebene Reaktormodell (idealer Strömungsrohrreaktor) gibt den Umsatzverlauf im Mitteltemperaturbereich, besonders bei 75 – 85 °C, gut wieder. Nun ist es auch qualitativ auf seine Validität für den Hochtemperaturbereich (85 °C – 135 °C) zu prüfen. Es gelten die Parameter der Basisversuchsreihe. Wie in Kap. 4.4.3 anhand des Temperaturprofils festgestellt, wird die Intensität des inneren Wärmeaustausches mit Annahme von Nu = 3,66 unterschätzt. Es kommt offenbar durch Effekte wie frühe Zweiphasenbildung oder Einlaufturbulenzen zur Beschleunigung des Wärmetransports. Der Zweiphasenbildung kann durch ein Vielfaches der Nusselt-Zahl Rechnung getragen werden. Leung el al. (Leung 2010) stellen fest, dass die Nusselt-Zahl bei Zweiphasenströmungen in Mikrokanälen bis um Faktor 3 höher liegen kann.

Werden die Simulationsergebnisse für $Nu_1 = 3{,}66$ und $Nu_2 = x \cdot Nu_1$ unter Einsetzen der höchsten Temperaturen (135 °C) gegenübergestellt (Abb. 45), bestätigt sich die Annahme des verstärkten Wärmetransports. Dem Messergebnis entsprechen die berechnten Werte hervorragend, wenn statt der Nusselt-Zahl bei ausgebildeter Laminarströmung ($Nu_1 = 3{,}66$) das 2,5fache (x = 2,5) angenommen wird. Mit Nu = 3,66 würde sich ein ausgeprägter Temperaturpeak im vorderen Bereich der Reaktorlänge ausbilden, weshalb die Umsätze stark überschätzt werden.

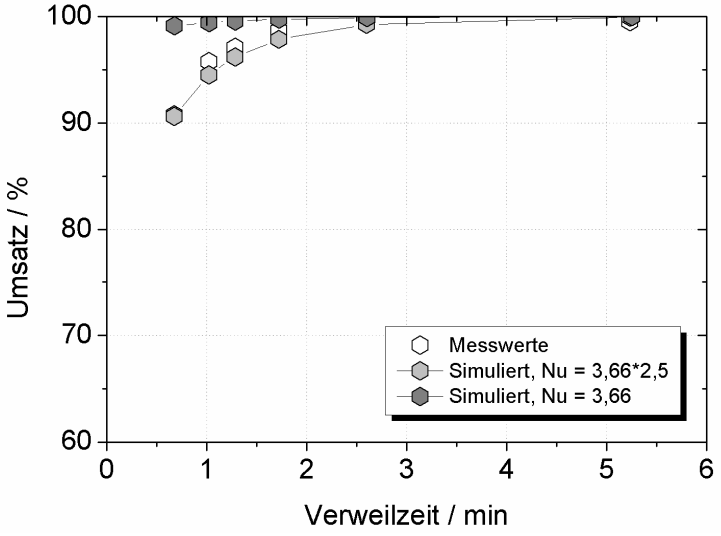


Abb. 44: Berechnete Umsatzwerte, simuliert mit Nu_1 = 3,66 bzw. Nu_2 = 2,5*3,66, und gemessene Umsatzwerte bei 135 °C.

Abb. 45 stellt für drei Temperaturen 85, 105 & 125 °C die simulierten (bei erhöhter Nusselt-Zahl Nu_i = 2,5·3,66) und die experimentell bestimmten Umsätze gegenüber. Der Grafik ist zu entnehmen, dass das Reaktormodell die Reaktionsgeschwindigkeit im niedrigen Verweilzeit- und Umsatzbereich (hohe Strömungsgeschwindigkeiten) überschätzt. Umgekehrt verhält es sich bei höheren Verweilzeiten und hohen Umsätzen. In diesem Fall werden die Umsätze durch die Simulation unterschätzt.

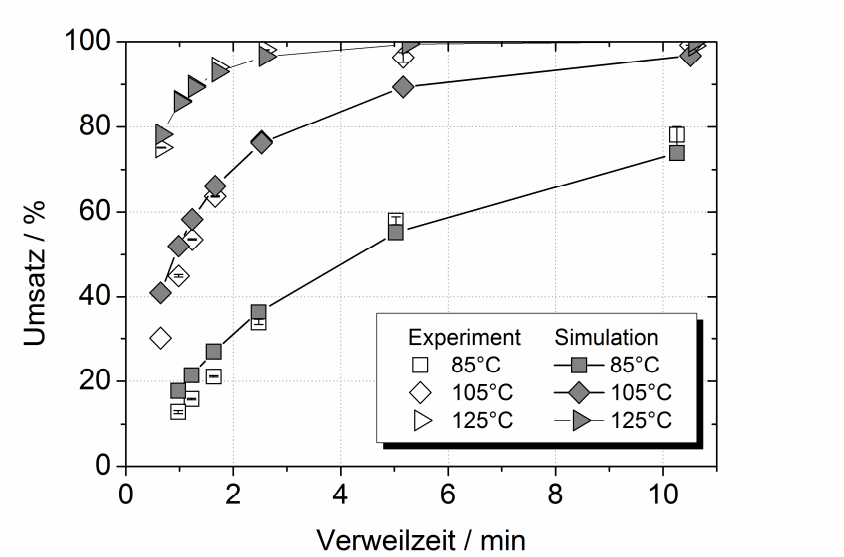


Abb. 45: Gegenüberstellung der experimentell bestimmten und der simulierten Umsatzwerte für die Wandtemperaturen 85, 105 und 125 °C (gemäß der Parameter aus Tab. 10).

Die Abweichung zwischen gemessenem und simuliertem Umsatzverlauf könnte im niedrigen Umsatzbereich durch die Strömungsverhältnisse erklärt werden. Im Anfangsstadium der Reaktion ist das Gemisch einphasig, es transformiert sich im Zuge fortschreitenden Umsatzes schnell zu einer Zweiphasenströmung. Es ist ein Wandel von Emulsionsströmung, über Tropfenfluss- bis hin zu einem Slug-Flow (Abb. 22) zu erwarten. In diesem Übergangsbereich ist zu vermuten, dass sich, entgegen der Modellannahme, eine Verweilzeitverteilung einstellt, deren Ausprägung der einer segregierten Laminarströmung ähneln könnte. Das Übergangsgebiet könnte beispielsweise im Umsatzbereich 0 – 30 % liegen.

Selbst beim höchsten eingestellten Volumenstrom (15 mL min^{-1}) ist die Strömung eindeutig laminar (Re = 913 bei T = 75 °C, Ausgangszusammensetzung), wodurch ein parabolisches Strömungsprofil über den Rohrradius anfangs wahrscheinlich ist. Bei zugleich niedrigen Fourierzahlen (Fo << 1, siehe auch Kap. 2.2.1.2) ist näherungsweise mit einer für Laminarströmungen in geraden Rohren typischen Verweilzeitsummenkurve zu rechnen (Abb.

3). Bei 75 °C und $\dot{V}$ = 15 mL min^{-1} ist die Fourier-Zahl Fo = 0,03 (bezogen auf die Ausgangszusammensetzung). In realen Reaktoren mit laminaren Strömungsbedingungen nimmt die Leistungsfähigkeit im Gegensatz zum Idealfall einer Pfropfenströmung ab (Levenspiel 1999). Für Reaktionen 2. Ordnung kann der Umsatz-Zeit-Verlauf im laminar durchströmten Rohrreakor (Konvektionsmodell) im isothermen Fall mit

$$X_{MeIm} = k \cdot c_{MeIm} \cdot \tau \cdot \left[1 - \frac{k \cdot c_{MeIm} \cdot \tau}{2} \cdot \ln\left(1 + \frac{2}{k \cdot c_{MeIm} \cdot \tau} \right) \right] \qquad \textbf{Gl. 66}$$

beschrieben werden (Aboghander 2006, Denbigh 1951). In Gl. 66 ist X_{MeIm} (1) der Umsatz bezogen auf MeIm, k (L mol^{-1} s^{-1}) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, c_{MeIm} (mol L^{-1}) die Anfangskonzentration von MeIm und τ (s) die Verweilzeit.

Da Gl. 66 für einen äquimolaren Ansatz gilt, wird aus Gründen der Vergleichbarkeit ebenfalls der äquimolare Fall für die Simulation mit dem Modell basierend auf dem idealen Strömungsrohr herangezogen. Die Diskrepanz der simulierten Ergebnisse zwischen einem laminar und kolbenförmig durchströmten Rohr für den äquimolaren Fall bei 75 °C ist in Tab. 16 dargestellt. Unter Beachtung dieses Fehlers nähert sich der simulierte Umsatz-Zeit-Verlauf dem gemessenen Verlauf an (Abb. 46).

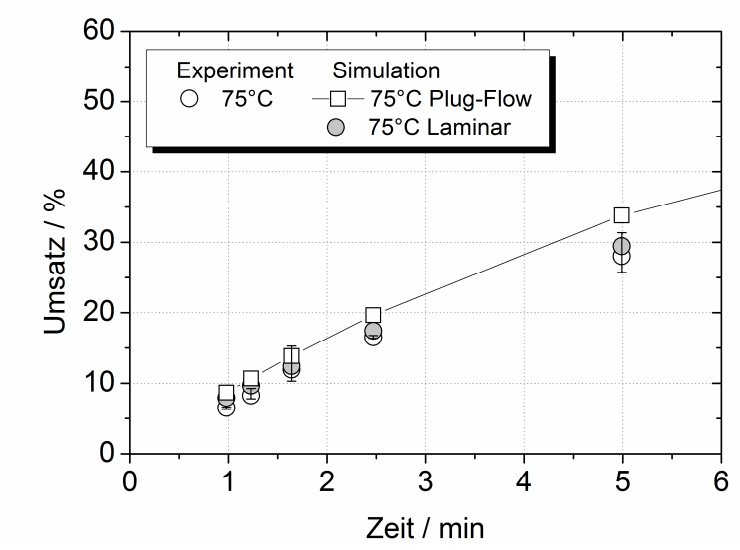


Abb. 46: Der simulierte Umsatz-Zeit-Verlauf unter Annahme eines laminaren Strömungsprofil und einer Kolbenströmung im Vergleich zu den experimentell bestimmten Messdaten bei der Wandtemperatur von 75 °C (Parameter aus Tab. 11).

Tab. 16: Überschätzung des Umsatzes durch die Annahme eines kolbenförmigen Strömungsprofiles (Eduktverhätnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1, T = 75 °C).

τ / min	**1,0**	**1,2**	**1,6**	**2,5**	**5**
Fehler / %	9	10	11	12	14

Im fortgeschrittenen Umsatzbereich scheint die Reaktion schneller abzulaufen als durch die Simulation vorhergesagt. Indiziert durch die Messwerte bei 85 und 105 °C kann von der Tendenz zu einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gesprochen werden.

Unter der Annahme, dass auch die IL-Phase als Reaktionsvolumen zur Verfügung steht, kann vermutet werden, dass die Reaktion nicht in beiden Phasen demselben Geschwindigkeitsgesetz gehorcht. Beispielsweise ist es möglich, dass in der stark ionischen Umgebung in der Produktphase eine andere Reaktionsordnung herrscht als in der AM-Phase. Ebenfalls könnte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in der Produktphase abhängig vom Umsatz sein. Dass die IL-Phase nicht komplett inert sein kann, belegen die Beobachtungen während der Aufarbeitung der IL. Wenn das Produkt (nur die IL-Phase) mit Resten von BrBu und MeIm im Rotationsverdampfer nachbehandelt wird, reagiert MeIm mit gelöstem BrBu nach. Zum besseren Verständnis des Stoffsystems müssten die Reaktionsgeschwindigkeiten in beiden Phasen getrennt vermessen werden. Eine weitere Unbekannte ist der Verteilungskoeffizient von MeIm zwischen den Phasen, welcher sich wahrscheinlich mit Reaktionsfortschritt verändert.

Umsatz-Zeit-Verläufe können mit dem simplifizierten Modellansatz eines idealen Strömungsrohrreaktors auch im Hochtemperaturbereich mit den gegebenen Parametern zufriedenstellend abgeschätzt werden. Dennoch ist die Annahme - mit den erfassten Messdaten - anzuzweifeln, dass sich der Umsatzverlauf mit einer Funktion zweiter Ordnung für das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz beschreiben lässt.

Das Modell trägt den komplexen Phasenverhältnissen, Stofftransportlimitierungen und den mikrokinetischen Verhältnissen in den beteiligten Phasen keine Rechnung. Es kann aber als geeignetes Instrument angesehen werden, die Dimension der Leistungsfähigkeit eines Kapillarreaktors - unter der Annahme, dass Stofftransport nicht limitierend wirkt - im Temperaturbreich von 85 – 145 vorherzusagen.

4.5.10 Zusammenfassung

Im Hochtemperaturbereich kann der Kapillarmikroreaktor den Vorteil in Gestalt eines hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen ausspielen. Problemlos ist die Produktion der ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br bis 145 °C durchführbar, ohne dass es Hinweise auf ein thermisches Durchgehen der Reaktion gäbe. Durch Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit lässt sich der Stofftransport derart intensivieren, so dass sich die Reaktion in den kinetisch limitierten Bereich verschiebt und bei hohen Reaktionstemperaturen die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Mit der Stofftransportintensivierung geht eine Reduktion der Produktverfärbung einher. Somit kann die Bildung von Chromophoren sogar im Hochtemperaturbereich, in dem Produktverfärbungen begünstigt entstehen, begrenzt werden. Die Versuchsergebnisse geben zudem Hinweise auf Ursache und Einflussparameter der Chromophorenbildung. Neben der Temperatur und dem Vermischungsgrad scheint die Verweilzeit eine tragende Rolle zu spielen. Hauptsächlich entstehen Verfärbungen bei hohen Umsätzen (bspw: 95 % +). Dieses lässt vermuten, dass sie vor allem in der Produktphase entstehen.

Das vereinfachte Reaktormodell basierend auf den Annahmen, dass die Strömung pfropfenartig ist und dass die Reaktion effektiv einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt, eignet sich in erster Näherung für die Beschreibung des Umsatz-Zeit-Verlaufes. Die Abweichung zwischen simulierten und gemessenen Umsatzwerten kann im Bereich sehr niedriger Umsatze mit einem laminaren Strömungsprofil begründet werden. Grundsätzlich lassen sich Diskrepanzen zwischen berechneten und gemessenen Umsatzwerten mit den komplexen Phasenverhältnissen erklären. Die IL-Phase sollte ebenfalls als Reaktionsvolumen in Betracht gezogen werden. Ebenfalls ist wahrscheinlich, dass sich die Mikrokinetiken der Reaktion in beiden Flüssigphasen aufgrund ihrer stark unterschiedlichen chemischen Umgebung unterscheiden. Desweiteren ist davon auszugehen, dass sich der Verteilungskoeffizient von MeIm im Reaktionsverlauf ändert.

Mit dem vorgestellten Kapillarmikroreaktorsystem ist eine mehr als 1000fache Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute (von 0,48 auf 1240 kg L^{-1} Tag^{-1}) im Vergleich zum konventionell eingesetzten 10 L-Batchreaktor (simuliert) erreichbar. In der demonstrierten Betriebsweise und Konfiguration (und bei 145 °C) lassen sich 12 kg Produkt innerhalb von 24 h herstellen.

4.6 Thermische Stabilität von [BMIM]Br

Anhand eines eigenen Experimentes soll der Bereich der thermischen Stabilität von [BMIM]Br eingeschätzt werden. Hierzu wird reines [BMIM]Br in Acetonitril gelöst und in den GC-Injektor bei verschiedenen Injektortemperaturen (siehe hierzu auch Kap. 3.5) eingespritzt. Zu erwarten ist die Detektion von Zerfallsprodukten bei Erreichen der kritischen Temperatur. Gemäß der Chromatogramme in Abb. 47 ist ab 200 °C mit einem partiellen Zerfall der IL zu rechnen (siehe Peak bei 30 – 31 min). Dies deckt sich mit Literaturangaben (Ngo 2000, Fredlake 2004). Der bei 200 °C erstmals detektierte Nebenpeak fällt bei 220 °C intensiver aus.

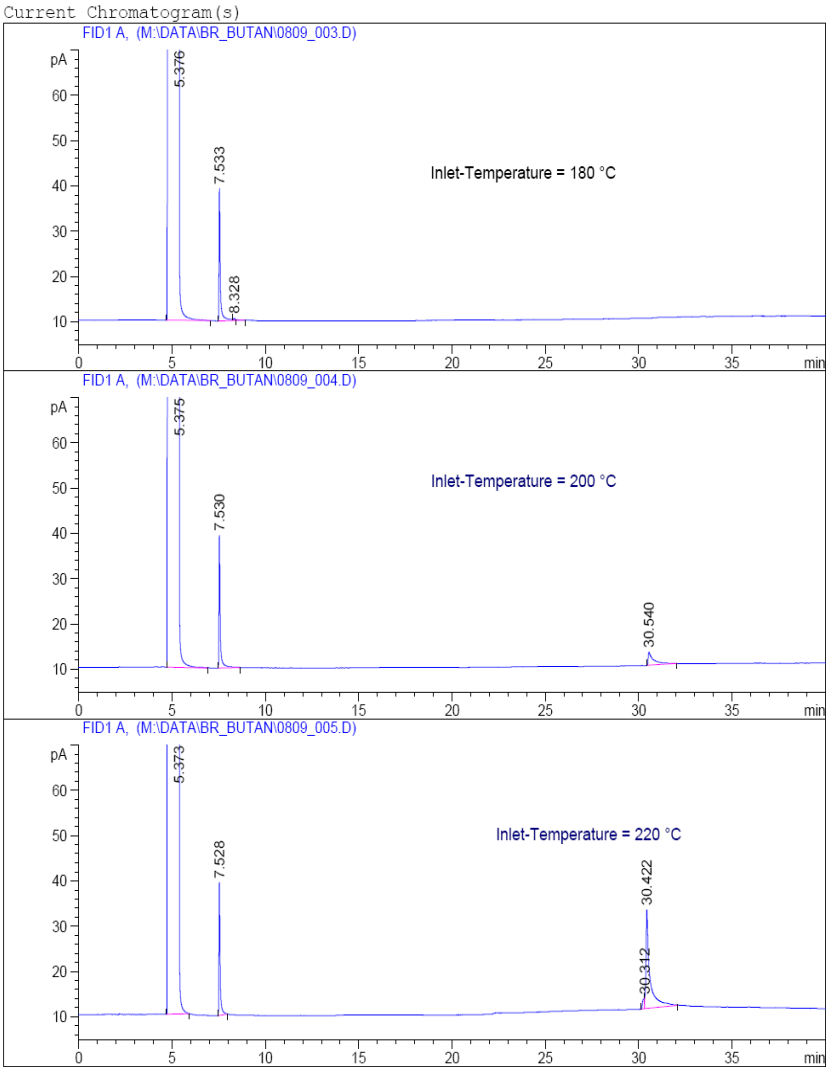


Abb. 47: Chromatogramme (Response in Pico Ampere gegen Retentionszeit) der GC-Injektion von [BMIM]Br gelöst in Acetonitril bei verschiedenen Injektortemperaturen; Zerfallsprodukte sind ab 200 °C zu detektieren.

4.7 Bildung von farbgebenden Nebenprodukten

Die Entstehung von farbgebenden Nebenprodukten stellt eine wesentliche Unzulänglichkeit der bisherigen lösemittelfreien Produktionsverfahren für Imidazoliumchloride und –bromide dar. Wie durch eigene Versuche und Literaturangaben (Farmer 2002, Nockemann 2005) bestätigt, entstehen Verfärbungen bevorzugt bei hohen Synthesetemperaturen. In diesem Zusammenhang kann vermutet werden, dass Instabilitäten am Imidazolium-Kation die Bildung von Verfärbungen begleitet (siehe auch 2.4.3). Auch zeigen die in Kap. 4.5 vorgestellten Versuche, dass die Zusammensetzung (Umsatzgrad) offenbar von Bedeutung ist. Dies wirft die Frage auf, inwieweit die drei eingesetzten Spezies an der Verfärbungsbildung beteiligt sind. Kombinatorische Versuche, in denen die Edukte 1-Brombutan und 1-Methylimidazol, sowie das Produkt [BMIM]Br in verschiedenen Zusammensetzungen und Konzentrationen vorliegen, sollen bei der Beantwortung dieser Frage helfen.

Wie in Kap. 3.10 beschrieben werden Ansätze verschiedener Zusammensetzungen einer Temperatur von 155 °C im Umluftofen ausgesetzt. Zu festgelegten Zeiten werden die Proben dem Ofen entnommen und es wird der Verfärbungsgrad bestimmt. Das Resultat der Versuchsanordnung ist in Abb. 48 zu sehen. Nach 10 Minuten im Umlufttrockenschrank sind alle Ansätze aufgeschmolzen, eine Verfärbungsneigung einzelner Mischungen ist noch nicht zu erkennen. Erste Farbtönungen sind nach 40 min wahrzunehmen (Nr. 1, 2, 3, 4, 7, 8), dem Gläschen mit der Nummer 9, ist das Alkylierungsmittel durch den Deckel entwichen. Die Farbintensität hat sich bei den Ansätzen, die bereits nach 40 min eine Farbgebung aufwiesen, zum Versuchsende bedeutend verstärkt. Die Ergebnisse zeigen, dass Verfärbung auftritt, wenn

- 1-Methylimidazol isoliert vorliegt (8)
- [BMIM]Br isoliert vorliegt (7)
- [BMIM]Br mit 1-Methylimidazol gemischt ist (3;4)
- [BMIM]Br mit 1-Methylimidazol und 1-Brombutan gemischt ist (1;2)

Die Bildung von Chromophoren scheint auszubleiben, wenn:

- [BMIM]Br mit 1-Brombutan vorliegt (5;6)

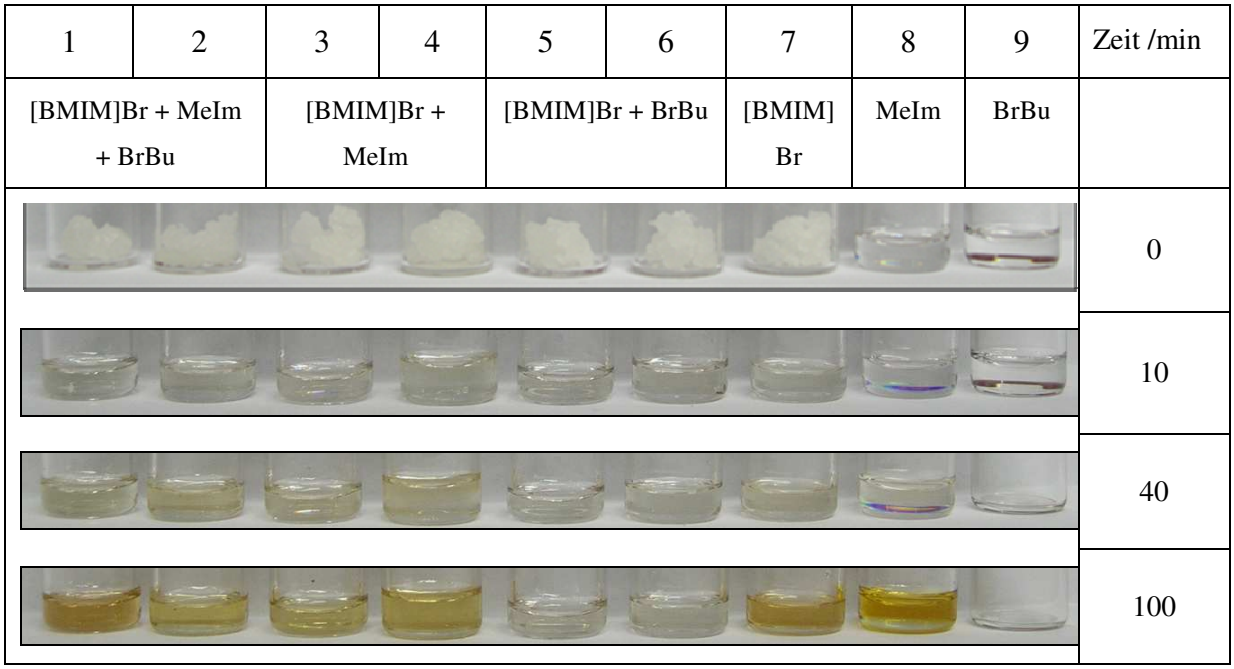


Abb. 48: Kombinatorische Versuche zur Aufklärung der Ursache der Verfärbungsbildung

Aus den Versuchsergebnissen kann klar geschlossen werden, dass das Amin 1-Methylimidazol an der Entstehung von Verfärbungen beteiligt sein muss. Aber auch in Abwesenheit des Amins, zu sehen anhand der reinen Produktprobe (7), tritt Verfärbung auf. Diese kann allerdings unterbunden werden, wenn dem reinen Produkt 1-Brombutan zugesetzt wird. Wenn vorausgesetzt wird, dass freies Amin vorhanden sein muss, damit Chromophoren entstehen, ist dieses Phänomen folgendermaßen zu veranschaulichen: Mit steigenden Temperaturen neigt das Produkt [BMIM]Br, wie experimentell bestätigt (Chan 1977), zunehmend zur Zersetzung beziehungsweise zur Rückreaktion, das heißt zur Dealkylierung des Imidazol-Ringes (siehe auch Abb. 11). Gemäß dem van´t Hoffschen Gesetz (Baerns 1992, Czeslik 2007, Reid 1977) in Gl. 67

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^0}{R \cdot T^2} \qquad \textbf{Gl. 67}$$

verschiebt sich das chemische Gleichgewicht bei exothermen Reaktionen mit steigenden Temperaturen auf die Seite der Edukte. In diesem Fall wird die Gleichgewichtskonstante K (-)

$$K = \frac{c_{[BMIM]Br}}{c_{MeIm} \cdot c_{BrBu}} \cdot \frac{c_0^2}{c_0} \qquad \textbf{Gl. 68}$$

kleiner.

Nachvollziehen lässt sich die Gesetzmäßigkeit mit Blick auf die integrierte Form der van´t Hoffschen Gleichung

$$\ln K_{T2} - \ln K_{T1} = \frac{\Delta H_R^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \qquad \textbf{Gl. 69}$$

In Gl. 67, Gl. 68 und Gl. 68 sind K bzw. K_{T1} und K_{T2} (-) die Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen T bzw. T_1 und T_2 (K) mit $T_2 > T_1$. ΔH_R^0 (J mol^{-1}) ist die molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (p = 1 bar, T = 25 °C) und R die allgemeine Gaskonstante. C_0 steht für die Standardkonzentration 1 mol L^{-1}, mit der die Produkt- und Edukkonzentrationen dividiert werden, um K dimensionslos zu gestalten.

Mit der Gleichgewichtsverschiebung wächst die Konzentration der freien Amine. Sie stehen Nebenreaktionen (siehe auch Kap. 2.4.3 und Abb. 11), beispielsweise der Formierung von Chromophoren, zur Verfügung. Denkbar ist, dass die dealkylierten oder transalkylierten Spezies (Imdidazole) mit sich selbst oder mit dem Imidazoliumkörper (Produktkation) zu chromophoren Oligomeren/Polymeren reagieren (Abb. 49). Dies würde sich mit der Annahme von Tang et al. (Tang 2008) decken, die davon ausgehen, dass es sich bei den Chromophoren um hydrophobe Verunreinigungen handelt. Liebner weist bei der thermischen Belastung von Imidazoliumchloriden die Enstehung von Imidazoldimere nach (Liebner 2011). Wahrscheinlich ist, dass das Produktkation in den Mechanismus der Verfärbungsbildung involviert ist, da sie, wie in Kap. 4.5.3 festgestellt, stark von dem Umsatz, also von der Konzentration des Produktes abhängt.

Eine Erhöhung der Brombutankonzentration wirkt der Bildung von Verfärbungen der stark erhitzten IL entgegen. Offenbar wird das Reaktions-Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen so weit auf die Seite der alkylierten Form verschoben, dass die Imidazol-Konzentration niedrig bleibt und die Formierung von Verfärbungen größtenteils vermieden wird. Ein komplementärer Ansatz zur Herstellung von weitgehend farblosen IL könnte somit im Anheben des BrBu-Gehaltes liegen.

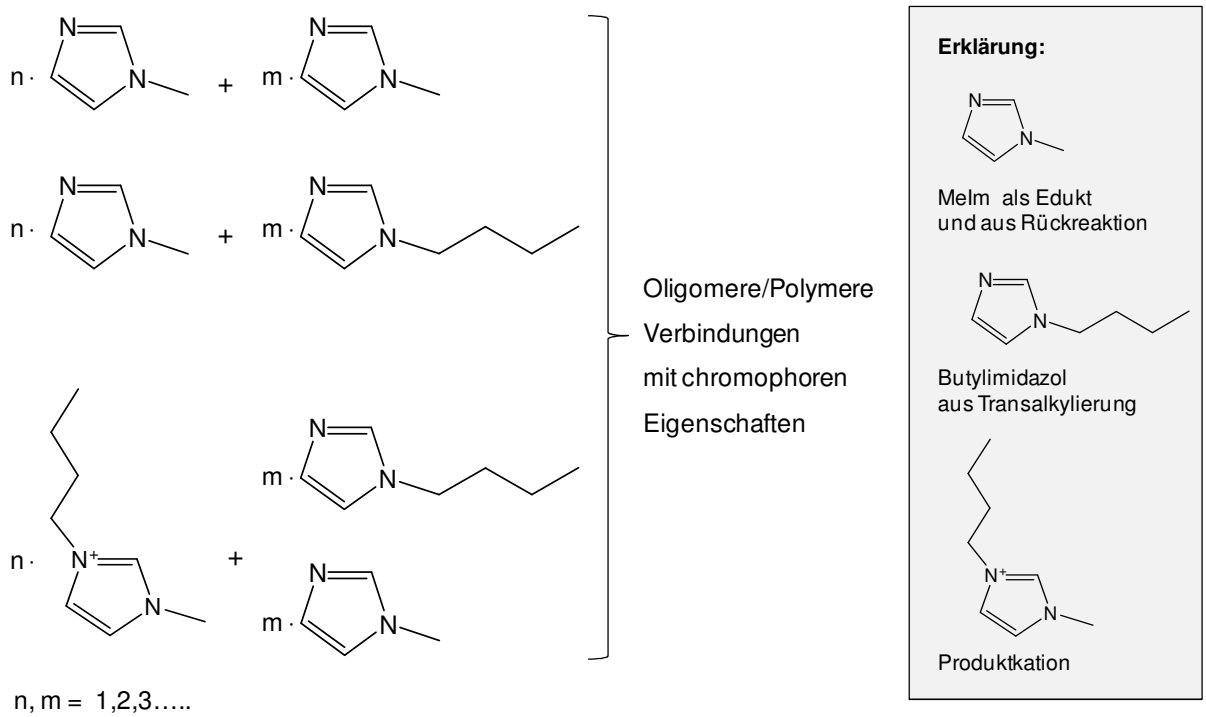


Abb. 49: Vermutete/mögliche Pfade zur Bildung von farbgebenden Nebenprodukten bei der thermischen Beanspruchung der IL [BMIM]Br.

4.8 Zweistufiger Kapillarmikroreaktor zur Hochtemperatursynthese

Mit dem experimentellen Beweis, dass ein Überschuss an Alkylierungsmittel die wahrscheinlich durch freie Amine wie 1-Methylimidazol induzierte Entstehung von Chromophoren reduziert, reift ein neues, zweistufiges Reaktorkonzept. Es sieht nach der ersten Reaktorstufe, nach der der Umsatz maximal 80 % betragen soll, eine Zudosierung von frischem 1-Brombutan über einen Mikromischer vor. Der Überschuss an 1-Brombutan in der ersten und zweiten Stufe wird bezüglich seines Einflusses auf die spektroskopische Qualität des Produktes beurteilt. Auch wird der Einfluss der Eduktvorreinigung durch Destillation betrachtet. Das beste mit der zweistufigen Methode erzielte Ergebnis wird mit einer durch Mehrfachkristallisation aufgereinigte Produktprobe und einem kommerziell erhältlichen Muster verglichen.

Das neue Reaktordesign umschließt zwei Reaktionsstrecken, die eine Länge von L_1 = 1,1 m und L_2 = 6 m und einen Innendurchmesser von D_i = 1 mm besitzen (Details siehe Kap. 3.2.3). Da die Eduktmischung, wie in Kap. 4.5.4 festgestellt, für die ineinander mischbaren Edukte unkritisch ist, wird an dieser Stelle ein 1/16“-Stück eingesetzt. Für alle Versuche werden die Edukte zuvor destilliert und bis zur Anwendung dunkel über Molsieb und unter Schutzgas (Argon) gelagert, wie in Kap. 3.6 beschrieben. Die Messwerte sind das Resultat von Dreifachprobenahmen und als Mittelwert mit Standardabweichung angegeben.

4.8.1 Versuchsplanung und Fragestellungen

Die Festlegung der erforderlichen Verweilzeit für den ersten Versuch orientiert sich an dem Ergebnis einer zweistufigen Simulation. Nach stöchiometrischer Zugabe in Stufe 1 (n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1) werden in der zweiten Stufe darüber hinaus 5 Moläquivalente 1-Brombutan über den Mikromischer zudosiert (das heißt das summierte Verhältnis in Stufe 2 ist n_{BrBu}/n_{MeIm} = 6). Die Reaktionstemperatur beträgt 125 °C, die aufsummierte Gesamtverweilzeit beider Reaktionsstrecken ist 125 s.

Bei dem in Tab. 17 angegebenen Parametersatz gibt die Simulation einen Umsatzwert von 99,7 % aus. Im Experiment wird mit diesen Einstellungen lediglich ein Umsatz von 97,6 ± 0,05 % erreicht. Als Konsequenz ist die Verweilzeit zur Annäherung an den Zielumsatz von

99 % anzuheben. Für alle weiteren Versuche bei 125 °C gilt eine minimale Verweilzeit von 150 s (Ausnahmen: V13 und V14).

Tab. 17: Parameter des ersten Versuches zur Feststellung einer geeigneten Verweilzeit und Gegenüberstellung des experimentellen und simulierten Umsatzes von 1-Methylimidazol.

V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{sim} / %	X_{exp} / %
1/3,85	1/6	52/73/125	99,7	97,6 ± 0,05%

Anschließende Versuche zielen auf die Beantwortung folgender Leitfragen ab:

1) Wie äußert sich die Vorreinigung der Edukte durch Destillation auf die Produktverfärbung?
2) Kann durch die Zudosierung von 1-Brombutan in der zweiten Reaktionsstrecke mittels eines Intensivmischers Bildung von Verfärbungen reduziert werden?
3) Wie ist der Einfluss des Verhältnisses n_{BrBu}/n_{MeIm} in der ersten Stufe?
4) Wie wirkt sich die Wahl des Verhältnisses n_{BrBu}/n_{MeIm} auf den Verfärbungsgrad aus, wenn es bereits in Stufe 1 eingestellt wird, also ohne Zudosierung in Stufe 2?

Ergänzend zur Beurteilung der Produktverfärbung per Auge liefern die UV-Vis-Spektren im Wellenlängenbereich von 350 – 500 nm einen messbaren Qualitätsgrad.

4.8.2 Vordestillation der Edukte

Aufschluss über den Effekt der Vordestillation der Edukte geben die Versuchsergebnisse aus Tab. 18. Hier werden Produktergebnisse verglichen, die einerseits aus der einstufigen Anlagenvariante (Kap. 4.5) ohne Vordestillation resultieren (Zeile 1 in Tab. 18), andererseits unter Verwendung der zweistufigen Anlagenvariante (ohne Zudosierung) mit vordestillierten Edukten hervorgehen. Das Eduktverhältnis und die Reaktionstemperatur betragen jeweils T = 125 °C und n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1,2. Prägnant erscheint der Farbunterschied der Produktproben, welcher sich ebenfalls durch die Lichtabsorption der Produktproben im Wellenlängenbereich λ = 350 – 500 nm ausdrückt (Abb. 50). Obwohl die Strömungsgeschwindigkeit in der zweistufigen Reaktorvariante niedriger ist, bewirkt die Vordestillation, dass deutlich weniger Verfärbungen entstehen.

Tab. 18: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses der Destillation der Edukte.

Versuch / T	**V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2**	**n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2**	**τ / s Stufe 1/2/ges**	**L / m**	**X_{exp} / %**	**Foto der Produktprobe**
Einstufig, Edukte nicht destilliert/ 125°C	2/-	1,2/-	312/-/-	13,15	99,1	
Zweistufig, Edukte vor-destilliert/ 125°C	1,34/1,34	1,2/1,2	39/209/248	7	99,8±0,2	

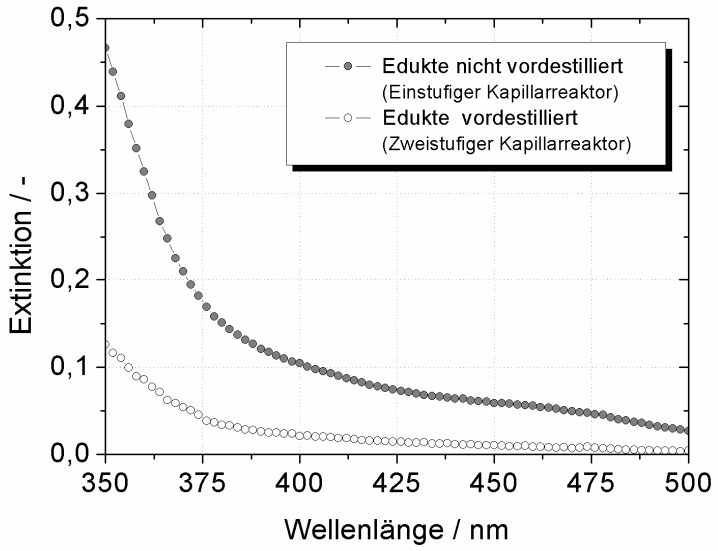


Abb. 50: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser), die einerseits im einstufigen Kapillarmikroreaktor mit nicht destillierten und andererseits im zweistufigen Kapillarmikroreaktor (ohne BrBu Zudosierung) und vordestillierten Edukten hergestellt werden. Das Eduktverhältnis n_{BrBu}/n_{MeIm} beträgt in beiden Fällen 1,2.

Eindrucksvoll verdeutlichen die in Abb. 51 dargestellten Absorptionspektren, wie selbst relativ kurze Lagerzeiten (nach Destillation) des Eduktes MeIm die Qualität des Produktes in Mitleidenschaft ziehen können. Obwohl das Amin MeIm nach der Destillation unter trockenen Bedingungen über Schutzgas und dunkel aufbewahrt wird, ist zu konstatieren, dass sich die Zeitspanne zwischen der Destillation und der Verwendung des Amins stark auf die Chromophorenbildung während der Synthese auswirkt. Die mit den in Tab. 19 angegebenen Parametern hergestellten Produkte unterscheiden sich lediglich durch 9 Tage Lagerzeit (nach Destillation) des eingesetzten MeIm. Mit MeIm, das nach der Destillation 10 Tage gelagert wird (V7), resultiert ein Produkt mit relativ starker Lichtabsorption. Zwar ist mit dem Auge kein ausgeprägter Intensitätsunterschied zwischen den Proben festzustellen (Tab. 19), die Absorptionswerte liefern jedoch ein eindeutiges Bild. In dem betrachteten Wellenlängenfenster liegt die Extinktion im Kontrast zum Produkt, welches mit einem Tag gelagertem MeIm hergestellt wird, um ca. Faktor 2-3 höher.

Tab. 19: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses des Methylimidazolalters.

Versuch / T	V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{exp} / %	Foto der Produktprobe
MeIm 10 Tage (V2)/ 125°C	2,22/2,22	1,2/1,2	23/127/150	97,7±0,05	
MeIm 1 Tag (V7)/ 125°C	2,23/2,23	1,2/1,2	23/126/149	98,5±1	

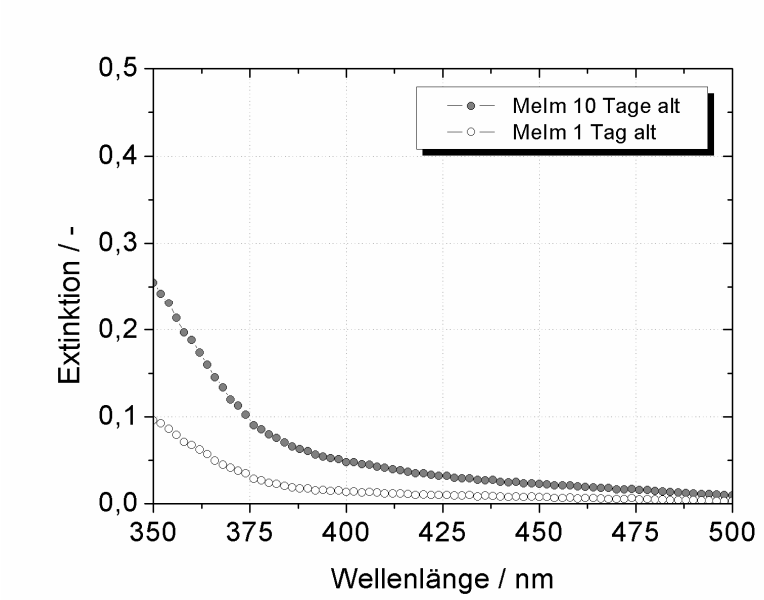


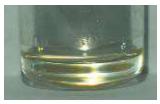
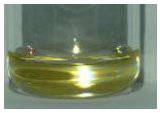
Abb. 51: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser), hergestellt mit unterschiedlich „altem“ 1-Methylimidazol im zweistufigen Kapillarmikroreaktor (Parameter: siehe Tab. 19).

4.8.3 Zudosierung von 1-Brombutan vor der zweiten Stufe

Aus der vergleichenden Betrachtung der Experimente aus Tab. 20 geht hervor, dass der mit dem Auge wahrnehmbare Farbeffekt des Produktes bei Zudosierung von 5 zusätzlichen Moläquivalenten BrBu vor der zweiten Reaktionsstrecke stark verringert ausfällt. In der spektroskopischen Untersuchung beider Proben (Abb. 52) schlägt sich dieser Effekt allerdings nicht in der Intensität nieder, wie es der visuelle Vergleich nahelegt. Es muss im Zuge des Vergleichs bemerkt werden, dass durch die Zudosierung des Überschusses von BrBu in der zweiten Stufe (V5) zugleich der Volumenstrom und die Strömungsgeschwindigkeit in Stufe 2

angehoben wird. Umgekehrt ist im Versuch V7 die Strömungsgeschwindigkeit in Stufe 1 höher. Es muss davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in Stufe 2 ebenfalls zur verringerten Bildung von Chromophoren beiträgt.

Tab. 20: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses der Zudosierung von BrBu vor der zweiten Reaktorstufe, MeIm 1 Tag alt.

Versuch / T	V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{exp} / %	Foto der Produktprobe
Mit Zudosierung (V5) / 125°C	0,83/3,23	1/6	62/88/150	98,6±0,3	
Ohne Zudosierung (V7) / 125°C	2,23/2,23	1,2/1,2	23/126/149	98,5±1	

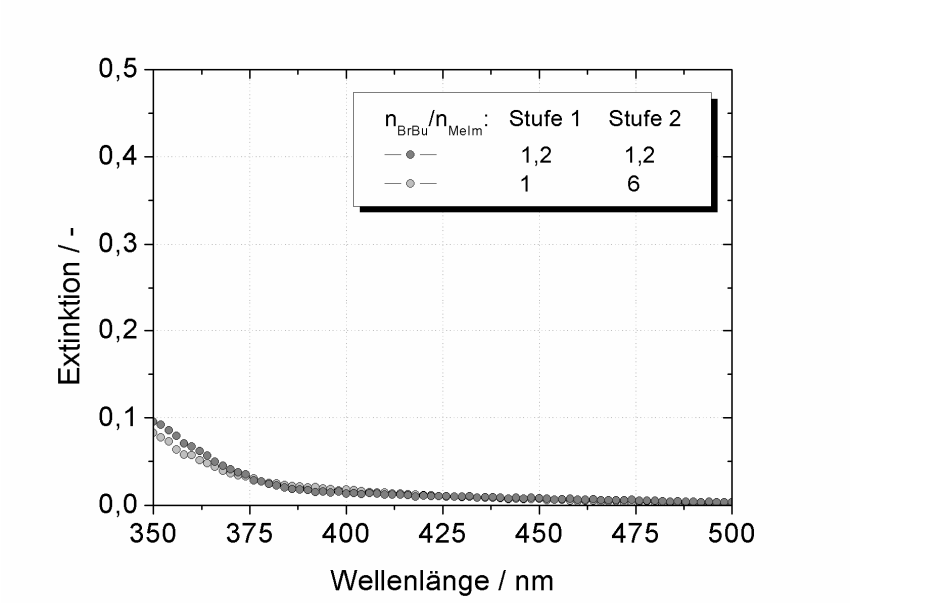
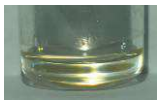
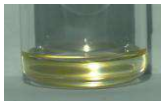


Abb. 52: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser) hergestellt mit einem unterschiedlichen Verhältnissen n_{BrBu}/n_{MeIm} in der zweiten Reaktorstufe (Parameter: siehe Tab. 20).

4.8.4 Variation des Eingangsverhältnisses

Wird im Gegensatz zu V5 das Eingangsverhältnis der Edukte n_{BrBu}/n_{MeIm} in V14 von 1 auf 2 erhöht – der 1-Brombutan-Überschuss in der zweiten Stufe ist mit $n_{BrBu}/n_{MeIm} = 6$ identisch – ist visuell eine leichte Zunahme des Verfärbungsgrades festzustellen (Tab. 21). Jedoch zeigt die spektroskopische Analyse, dass die Absorption im betrachteten Wellenlängenbereich leicht abnimmt (Abb. 53). Die Wahl eines höheren Eingangsverhältnisses in Stufe 1 kann in Bezug auf den Verfärbungsgrad somit als eher schwach, aber tendenziell positiv beurteilt werden.

Tab. 21: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses des Anfangsverhältnisses (Stufe 1) von n_{BrBu}/n_{MeIm} auf die Produktqualität, MeIm 1 Tag alt.

Versuch / T	V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{exp} / %	Foto der Produktprobe
V5 / 125°C	0,83/3,23	1/6	62/88/150	98,6±0,3	
V14 / 125°C	1,28/3,14	2/6	41/90/131	98,5±1,3	

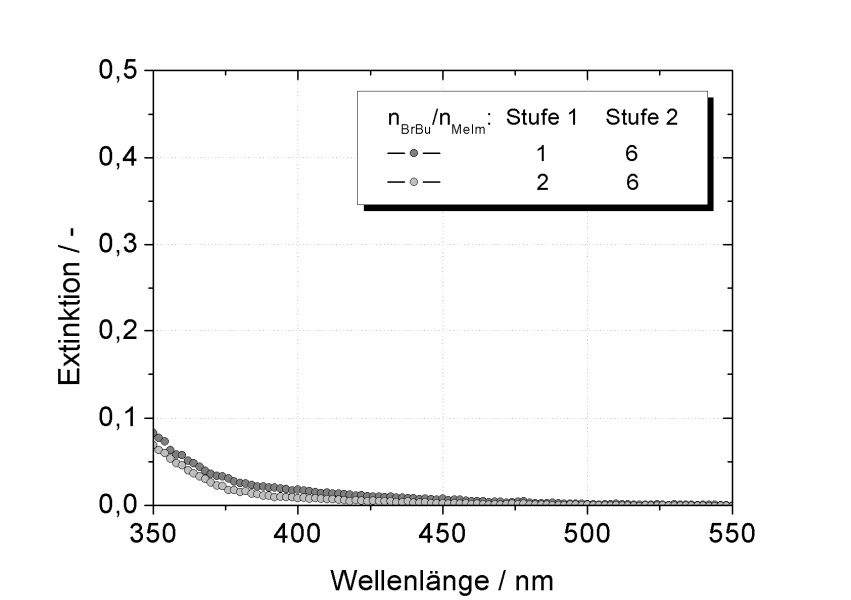
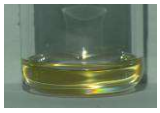
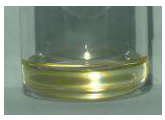


Abb. 53: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser) hergestellt mit einem unterschiedlichen Eingangsverhältnis n_{BrBu}/n_{MeIm} in der ersten Reaktorstufe (Parameter: siehe Tab. 21).

4.8.5 Zudosierung von 1-Brombutan in der zweiten Stufe bei erhöhtem Eingangsverhältnis

Die Gegenüberstellung der Versuche V8, V13 und V14, die ein konstantes Eduktverhältnis n_{BrBu}/n_{MeIm} = 2 in Stufe 1 aufweisen, sich aber in der Höhe der 1-Brombutan-Zumischung unterscheiden (Tab. 22), verleiht der Hypothese Nachdruck, dass eine steigende Menge an 1-Brombutan bei dem Schritt der Intensivmischung vor Reaktionsstrecke 2 zu verbesserter Produktqualität führt. Eine Erhöhung des Verhältnisses n_{BrBu}/n_{MeIm} von 3 über 6 auf 8 Moläquivalente in der zweiten Stufe bewirkt eine deutlich verringerte Produktverfärbung. Diese Beobachtung deckt sich mit den Extinktionswerten dieser Produktproben in Abb. 54. Es sei an dieser Stelle ergänzt, dass auch die Strömungsgeschwindigkeiten mit ansteigendem BrBu-Anteil in der zweiten Stufe höher sind, was vorraussichtlich ebenfalls zur Verminderung der Verfärbung beiträgt.

Tab. 22: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses der Zudosierung von BrBu vor der zweiten Reaktorstufe auf die Produktqualität. Das Eingangsverhältnis n_{BrBu}/n_{MeIm} beträgt 2, MeIm 1 Tag alt.

Versuch / T	V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{exp} / %	Foto der Produktprobe
V8 / 125°C	1,73/2,37	2/3	30/119/149	98,3±0,03	
V14 / 125°C	1,28/3,14	2/6	41/90/131	98,5±1,3	
V13 / 125°C	1,1/3,5	2/8	47/81/128	98,6±0,05	

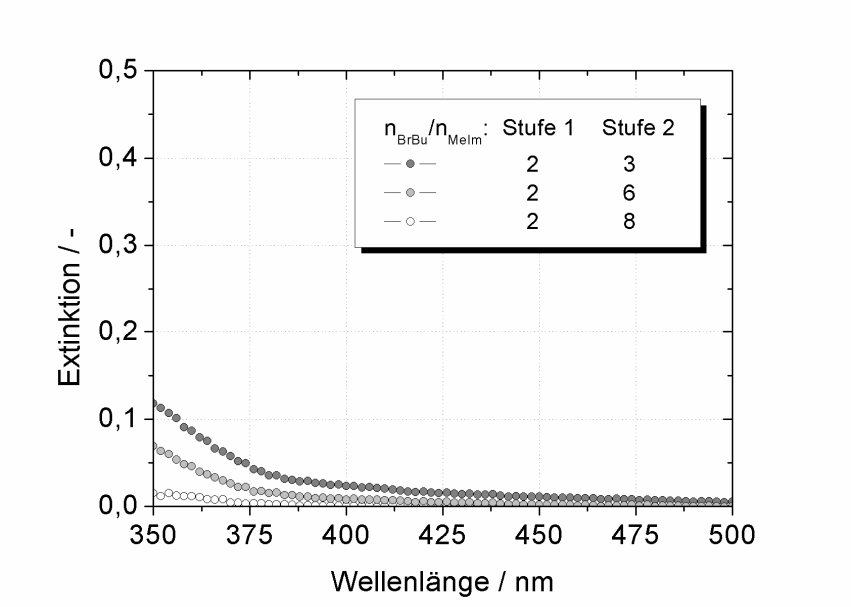


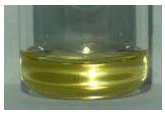
Abb. 54: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser), hergestellt mit unterschiedlichen BrBu-Zumischungen bei erhöhtem Eingangsverhältnis von BrBu und MeIm (Parameter: Siehe Tab. 22).

4.8.6 Konstantes Eduktverhältnis in beiden Reaktorstufen

Nach dem Hinweis, dass sich die Zudosierung von BrBu durch Intensivmischung im höheren Umsatzbereich als vorteilhaft herausstellt, soll geprüft werden, wie sich der Verfärbungsgrad bei Verwendung eines konstanten Verhältnisses von BrBu und MeIm darstellt. Hierfür stehen die Versuche V2 - V4, in denen das Verhältnis der Edukte bereits am Reaktoreinlass auf die Werte 1.2, 3 und 5 festgelegt wird (siehe Tab. 23).

Die Resultate lassen erkennen, dass die Produktverfärbung weder optisch (Tab. 23) noch spektroskopisch (Abb. 55) betrachtet mit einer Steigerung des Anfangsverhältnisses Verbesserungen aufweist. Es scheint also von großer Relevanz zu sein, an welcher Stelle und in welcher Intensität zugemischt wird. Mangelnde Durchmischung kann hier als Ursache dafür vermutet werden, dass ein höheres Eduktverhältnis n_{BrBu}/n_{MeIm} nicht zur Verminderung des Verfärbungsgrades führt. Zum einen kann dies an der Strömungsgeschwindigkeit liegen, die nicht hoch genug ist um Stofftransportlimitierung aufzuheben, und zum anderen daran, dass die Flüssigkeits-Slugs nacheinander durch den Mikromischer laufen, was eine axiale Durchmischung kaum zulässt.

Tab. 23: Parametersatz und Versuchsergebnis des Experiments zur Feststellung des Einflusses des Verhältnisses von BrBu und MeIm auf die Produktqualität ohne Zudosierung, MeIm 10 Tage alt.

Versuch / T	V_{ges} / mL min^{-1} Stufe 1/2	n_{BrBu}/n_{MeIm} Stufe 1/2	τ / s Stufe 1/2/ges	X_{exp} / %	Foto der Produktprobe
V2 / 125°C	2,22/2,22	1,2/1,2	23/127/150	97,7±0,05	
V4 / 125°C	2,22/2,22	3/3	23/127/150	98,3±0,06	
V3 / 125°C	2,22/2,22	5/5	23/127/150	98,1±0,1	

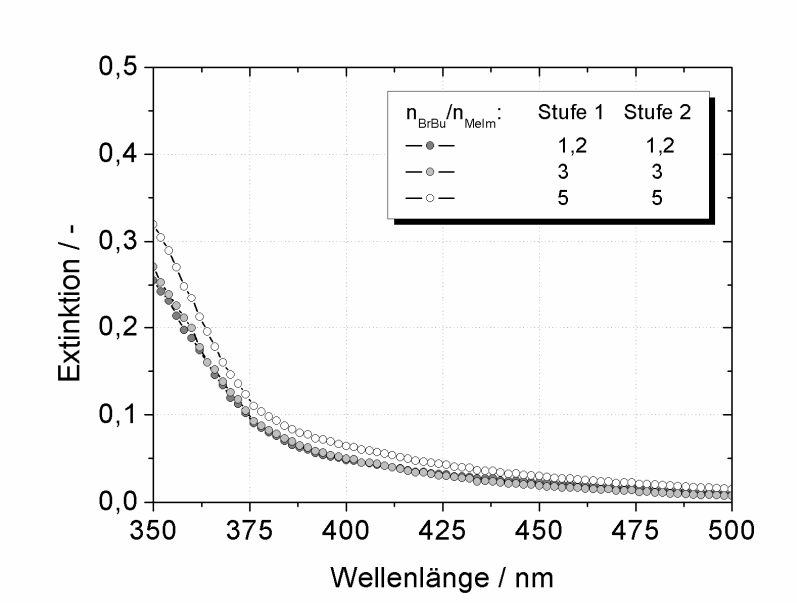


Abb. 55: Lichtextinktion von Produktproben (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser), hergestellt mit unterschiedlichen Eingangsverhältnissen von BrBu und MeIm ohne BrBu-Zudosierung vor der zweiten Reaktorstufe (Parameter: Siehe Tab. 23).

4.8.7 Produktqualitäten im Vergleich

Das beste Produktergebnis im Rahmen des vorgestellten Versuchsprogramms liefert ein Eduktverhältnis von n_{BrBu}/n_{MeIm} = 2 in der ersten Stufe und n_{BrBu}/n_{MeIm} = 8 in der zweiten Stufe (V13 in Tab. 22). Wie Abb. 56 zeigt, liegt die erreichte spektroskopische Qualität auf höherem Niveau als ein kommerziell erhältliches, weitgehend farbloses Muster ([BMIM]Br for synthesis, Merck KGaA). Eine Produktcharge, die aus der Synthese im Mitteltemperatur-

Reaktorsystem stammt (bei T = 75 °C, Edukte nicht vordestilliert), muss dreimal in Acetonitril umkristallisiert werden um annähernd an die im Zweistufenbetrieb erreichte Güte heranzureichen.

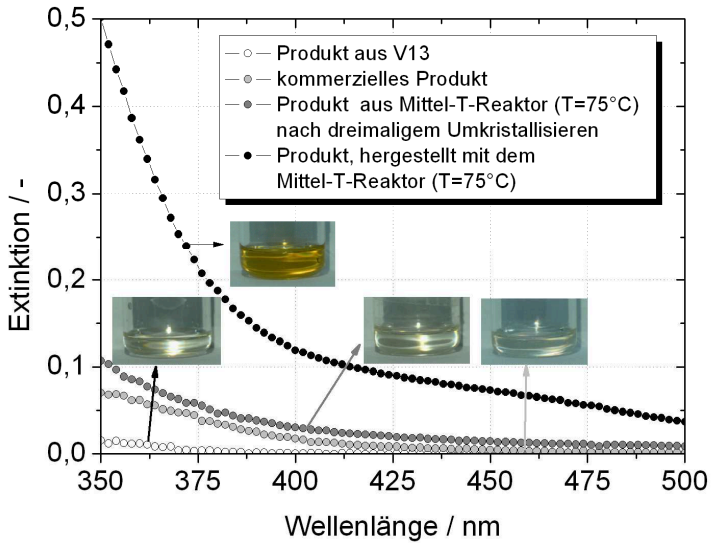


Abb. 56: Lichtextinktion der Produktprobe (gelöst in 66 Gew% VE-Wasser) mit dem besten erzielten Ergebnis (V13 in Tab. 22) im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Produkt. Ein Probe aus dem Mitteltemperatur-Reaktor, hergestellt mit nicht vordestillierten Edukten, muss dreimal aufwendig in Acetonitril umkristallisiert werden, um eine ähnliche gute Qualität zu erreichen.

4.8.8 Zusammenfassung

Das Destillieren der Edukte besitzt einen ausgeprägten Effekt auf die Produktqualität. Auch wenn die Edukte, hier insbesondere MeIm, nur wenige Tage dunkel und unter Schutzgas trocken (Molsieb) gelagert werden, tritt eine merkliche Verschlechterung der aus ihnen hergestellten Produkten hinsichtlich der spektroskopischen Qualität in Erscheinung. Mit dem Auge ist den Edukten auch bei Lagerung über mehrere Tage keine Farbgebung anzusehen. Offenbar entstehen selbst bei niedrigen Temperaturen Strukturen, die als Vorstufen eine Bildung von Verfärbungen begünstigen.

Ebenfalls vorteilhaft bezüglich der spektroskopischen Produktqualität erscheint das Zudosieren zusätzlichen Alkylierungsmittels durch Intensivmischung bei höheren Umsätzen, wie in Kap. 4.8.3 und Kap 4.8.5 beschrieben. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kap. 4.7, welche die Vermeidung der Produktverfärbung bei hohen Temperaturen durch einen BrBu-Überschuss beweisen. Allerdings ist davon auszugehen, dass sich der positive Effekt

der Zumischung zusätzlichen Brombutans mit dem positiven Effekt der Stofftransportintensivierung überlagert, da durch die Zudosierung auch die Strömungsgeschwindigkeit in der zweiten Reaktorstufe steigt.

Dass die Strömungsgeschwindigkeit den positiven Effekt eines Brombutanüberschusses limitiert, zeigen die Versuche in Kap. 4.8.6 deutlich. Mit ansteigendem Verhältnis von BrBu zu MeIm und gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit ist kein Vorteil bezüglich der Verfärbungsbildung festzustellen. Es ist somit eine notwendige Bedingung die Stofftransportlimitierung möglichst vollständig aufzuheben, um von einem Überschuss an BrBu maximal zu profitieren.

Mit dem zweistufigen Mikroreaktorkonzept können nahezu farblose, dem kommerziellen Standard spektroskopisch überlegene ionische Flüssigkeit [BMIM]Br bei hohen Temperaturen und sehr kurzen Verweilzeiten hergestellt werden. Vorraussetzungen für ein bestmögliches Ergebnis sind:

- Frisch destillierte Edukte
- Aufhebung der Stofftransportlimitierung
- Überschuss des Alkylierungsmittels 1-Brombutan

Wie gewährleistet werden kann, Stofftransportlimitierug zu umgehen, beleuchtet Kapitel 4.9. Hier wird das Zusammenspiel des Stofftransports und der Reaktion im betrachteten Reaktionssystem behandelt.

4.8.9 Ausblick

Um die Größenordung der Effekte der Parameter Strömungsgeschwindigkeit, Überschuss an Alkylierungsmittel und Zudosierung eindeutig und getrennt voneinander zu bestimmen, sollten ergänzende Versuche durchgeführt werden (Referenztemperatur T = 125 °C, Reaktionsstreckeninnendurchmesser Di = 1 mm) die nachstehendem Schema folgen könnten.

1) Eindeutige Bestimmung der Grenzgeschwindigkeit bei der der Stofftransport nicht mehr limitierend wirkt. Beispiel:

   - $n_{BrBu}/n_{MeIm} = 2$ in beiden Stufen
   - frisch destillierte Edukte
   - keine Zudosierung
   - Variation der Geschwindigkeit: z.B. 2, 4, 8, 12 cm s^{-1} ….
   - Anpassung der Reaktionsstreckenlänge um Verweilzeitgleichheit zu gewährleisten.
   - Verweilzeit sollte genügen um 99 % Umsatz zu erreichen.

Resultat:

   - Strömungsgeschwindigkeit, bei der Stofftransportlimitierung aufgehoben ist, erkennbar daran, dass durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit keine Umsatzsteigerung mehr möglich ist.
   - Bereinigter Effekt der Strömungsgeschwindigkeit auf die Verfärbung und den Umsatz

2) Bestimmung des Einflusses des Verhältnisses n_{BrBu}/n_{MeIm} bei der Grenzgeschwindigkeit. Beispiel:

   - Verweilzeit und Strömungsgeschwindigkeit wie aus Punkt 1) bestimmt
   - frisch destillierte Edukte
   - Keine Zudosierung
   - Variation von n_{BrBu}/n_{MeIm} : z. B. 2, 4, 6, 8
   - einmal mit und einmal ohne zwischengeschalteten Mikromischer

Resultat:

- Bereinigter Effekt des Überschusses an Alkylierungsmittel auf Verfärbung und Umsatz
- Effekt der Zwischenmischung im Intensivmikromischer auf Verfärbung und Umsatz

3) Zudosierung eines Überschusses an Alkylierungsmittel durch den Intensivmikromischer im hohen Umsatzbereich (80 %), Beispiel:

   In erster Stufe:

   - Verhältnis $n_{BrBu}/n_{MeIm} = 1$
   - frisch destillierte Edukte
   - Länge der ersten Stufe L1 = 1 m
   - Durchfluss in erster Stufe so angepasst, dass 80 % Umsatz erreicht werden

   In zweiter Stufe:

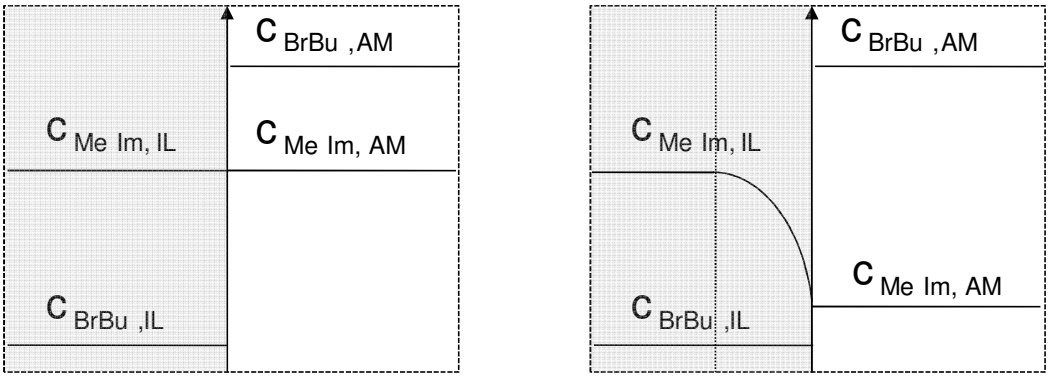
   - Zudosierung von Alkylierungsmittel um das günstigste Verhältniss n_{BrBu}/n_{MeIm} aus 2) zu erreichen
   - frisch destilliertes Alkylierungsmittel
   - Strömungsgeschwindigkeit wie in 1) bestimmt
   - Reaktionsstreckenlänge ausreichend um 99 % Umsatz zu erhalten.

Resultat:

- Bereinigter Effekt der Zudosierung von Alkylierungsmittel durch Intensivmischung im Umsatzbereich auf die Verfärbung.

4.9 Stofftransport und Chemische Kinetik - Aufhebung der Stofftransportlimitierung

Wie bereits in Kap. 4.2 erläutert, würde sich MeIm im Falle des Gleichgewichts gemäß eines Verteilungskoeffizienten K_{MeIm} zwischen der IL-Phase und der AM-Phase verteilen. Ein Gleichgewichtszustand bedeutet, dass in der Grenzschicht der Flüssigphasen keine beziehungsweise verschwindend geringe Konzentrationsgradienten bestehen. Im momentanen Verteilungsgleichgewicht wird somit die maximale effektive Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Herrscht kein Verteilungsgleichgewicht, ist also die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit höher als die momentane Geschwindigkeit des Stofftransports, bilden sich Konzentrationgradienten in der Grenzschicht aus (siehe Abb. 57).



Keine Stofftransportlimitierung: Verteilungsgleichgewicht von MeIm zwischen IL- und AM-Phase erreicht

Stofftransportlimitierung: Konzentrationgradient von MeIm in der IL Phase

Abb. 57: Konzentrationsverlauf von 1-Metylimidazol in der IL- und AM-Phase ohne und mit Stofftransportlimitierung. Beispiel für den Fall K_{MeIm} = 1.

Im stofftransportlimitierten Reaktionsregime wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Übergang des Reaktanden 1-Methylimidazol über die Phasengrenzfläche in die AM-Phase limitiert. Große Böwing beschreibt diesen Effekt für ein ähnliches Reaktionssystem (Bowing 2005, Große Böwing 2006). Angenommen wird, dass der Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Stofftransport vom inneren der höher viskosen IL Phase an die Phasengrenzfläche ist. Der Effekt des Stofftransports in der niedrigviskosen AM-Phase wird vernachlässigt.

Durch Bildung der Produktphase durchlaufen die Kapillare des Reaktors sich abwechselnde Pfropfen (Engl: Slugs) aus IL-Phase und AM-Phase, in denen sich durch

erzwungene Konvektion eine zirkulierende Strömung ausbildet (Kashid 2005-2007, Dessamoz 2008, Dummann 2003). Je intensiver die von der Wandreibung induzierte und von der Strömungsgeschwindigkeit abhängige Zirkulationsströmung ist, desto mehr 1-Methylimidazol geht pro Zeiteinheit in die 1-Brombutanphase über.

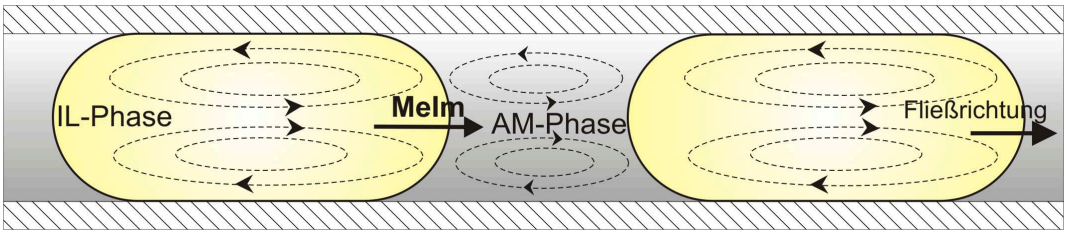


Abb. 58: Schematische Darstellung der Stromlinien im Slug Flow-Regime. Durch die Wandreibung bildet sich in den Produkttropfen zirkulierende Strömung aus, die zu intensiviertem Stofftransport zwischen der Produktphase (IL-Phase) und der Alkylierungsmittelphase (AM-Phase) führt.

Wie bereits in 2.2.2.2 beschrieben, eignet sich bei Fluid-Fluid-Reaktionen die Hatta-Zahl für deren Einordnung in ein kinetisch oder Stofftransport limitiertes Regime (Gl. 23). Sie steht für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Stofftransports.

Gemäß der Modellvorstellung (Abb. 57) und Erfahrungen an ähnlichen Stoffsystemen (Bowing 2005, Große Böwing 2006) limitiert der Stofftransport des Amins 1-Methylimidazol vom Kernbereich der höher viskosen Produktphase an die Phasengrenzfläche zur Alkylierungsmittelphase die Reaktionsgeschwindigkeit. Als weitere Annahme gilt, dass die Reaktion in der niedrig viskosen Alkylierungsmittelphase stattfindet. Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt somit der mathematische Ansatz

$$r = k_R(T) \cdot c_{MeIm,AM} \cdot c_{BrBu,AM}. \qquad \textbf{Gl. 70}$$

Die BrBu-Konzentration in der AM-Phase soll näherungsweise als konstant gelten und kann folglich in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante integriert werden

$$k_R^{'}(T) = k(T) \cdot c_{BrBu,AM}. \qquad \textbf{Gl. 71}$$

Es wird die Reinstoffkonzentration von 1-Brombutan angenommen, da MeIm bei hohen Umsätzen nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegt. Im Bereich hoher Umsätze ist deshalb ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung formulierbar (Gl. 72):

$$r = k_R^{'}(T) \cdot c_{MeIm,AM} \qquad \textbf{Gl. 72}$$

Weil der Verteilungskoeffizient nicht bekannt und durch Messung nicht zugänglich ist, und da er sich voraussichtlich mit dem Umsatz verändert, soll vereinfachend $K_{MeIm} = 1$ gelten. Das heißt die Konzentration in der IL-Phase und AM-Phase sind im Verteilungsgleichgewicht identisch. Angewendet auf den erläuterten Fall und unter der Annahme einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ergibt sich die Hatta-Zahl (Baerns 1992) zu

$$Ha = \frac{\sqrt{k'_R \cdot D_{Me\,Im,IL}}}{k_{Me\,Im,IL}} \quad . \qquad \textbf{Gl. 73}$$

In Gl. 73 ist $D_{MeIm,IL}$ ($m^2\ s^{-1}$) der Diffusionskoeffizient von 1-Methylimidazol in der IL-Phase und $k_{MeIm,IL}$ ($m\ s^{-1}$) der Stoffübergangskoeffizient des Amins 1-Methylimidazol von der IL-Phase in die Alylierungsmittelphase. Der Stoffübergangskoeffizient kann für disperse innerlich zirkulierende Tropfen (gültig für Tropfen mit etwa D = 0,6 – 5 mm) (Handlos und Baron 1957, Zaldivar 1996, Dummann 2003) unter der Annahme, dass bezogen auf die kontinuierlichen Phase (AM-Phase) keine Stofftransporthemmung besteht, folgendermaßen bestimmt werden:

$$k_{Me\,Im,IL} = 0{,}00375 \cdot v_T \cdot \left(\frac{\eta_c}{\eta_c + \eta_d} \right) \qquad \textbf{Gl. 74}$$

In Gl. 74 ist v_T ($m\ s^{-1}$) die tangentiale Geschwindigkeit an der Tropfengrenzfläche. Es wird angenommen, dass sie der Strömungsgeschwindigkeit der Slugs durch die Kapillare entspricht. η_c ist die dynamische Viskosität von 1-Brombutan (Pa s) und η_d die dynamische Viskosität von [BMIM]Br (Pa s). Der binäre Diffusionskoeffizient wird gemäß einer Vorschrift von Stokes und Einstein berechnet:

$$D_{Me\,Im,IL} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_{IL} \cdot r_{Mol,Me\,Im}} \qquad \textbf{Gl. 75}$$

In Gl. 75 ist k_B die Boltzmann-Konstante ($J\ K^{-1}$), η_{IL} die dynamische Viskosität (Pa s) der reinen ionischen Flüssigkeit [BMIM]Br (siehe Anhang A), $r_{Mol,MeIm}$ (m) ist der Molekülradius, der bei Annahme einer Kugelgeometrie aus dem Molekülvolumen bestimmt wird. Das Molekülvolumen für 1-Methylimidazol ist 81,815 $Å^3$ = 81,815·10-30 m^{-3}, für 1-Brombutan beträgt es 97,487 $Å^3$ = 97,487·10-30 m^{-3} (URL Mol 2009).

Anhand des Wertes, den die Ha-Zahl annimmt, lässt sich beurteilen, ob der Stofftransport einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt. Bei einer Ha-Zahl ≤

0,3 besitzt der Stofftransport keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, dass heißt sie lässt sich durch Intensivierung der Vermischung nicht weiter anheben (Baerns 1992). Bei einer Ha-Zahl = 1 ist eine 30%ige Verringerung der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten (Baerns 1992).

In Abb. 59 (bei 105 °C) und Abb. 60 (125 °C) sind die Ergebnisse der Stofftransport-Auswirkung (Variation des Volumenstroms) aus Kap. 4.5.5 auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit nun mit Zuordnung der berechneten Ha-Zahlen zu sehen. Deutlich ist hier, dass die Hatta-Zahlen auf beiden Temperaturniveaus im Bereich niedriger Strömungsgeschwindigkeiten mit Werten über 0,3 (Ha = 0,5 und 1,1 bei 105 °C, Ha = 1,8 und 0,9 bei 125 °C) eine Stofftransportlimitierung anzeigen. Im Bereich einer Strömungsgeschwindigkeit von > 12,7 cm s^{-1} indiziert die Ha-Zahl mit Werten kleiner gleich 0,29 ein kinetisch kontrolliertes Regime.

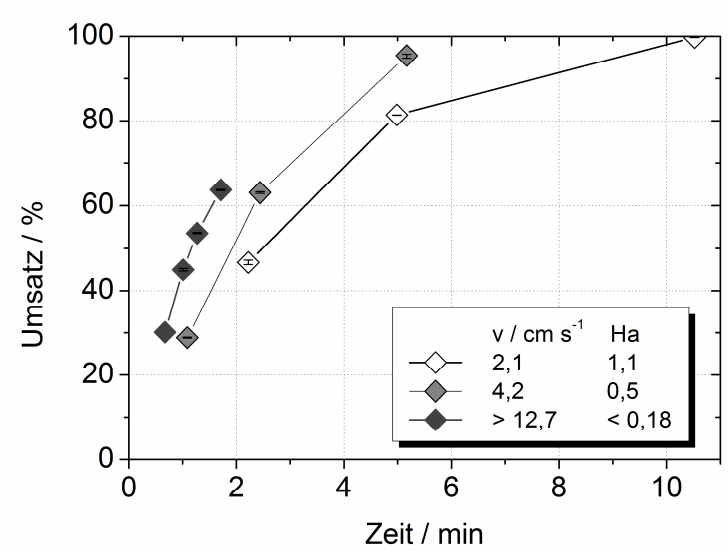


Abb. 59: Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf das Reaktionsregime bei der Herstellung von [BMIM]Br im Kapillarreaktor (D_i = 1mm) bei 105 °C. Die Ha-Zahl indiziert den Bereich der Stofftransportlimitierung (1,1 und 0,5 bei 2,1 und 4,2 cm s^{-1}). Mit v > 12,7 cm s-1 (Ha < 0,18) ist das Kriterium für ein kinetisch kontrolliertes Regime (Ha < 0,3) gegeben.

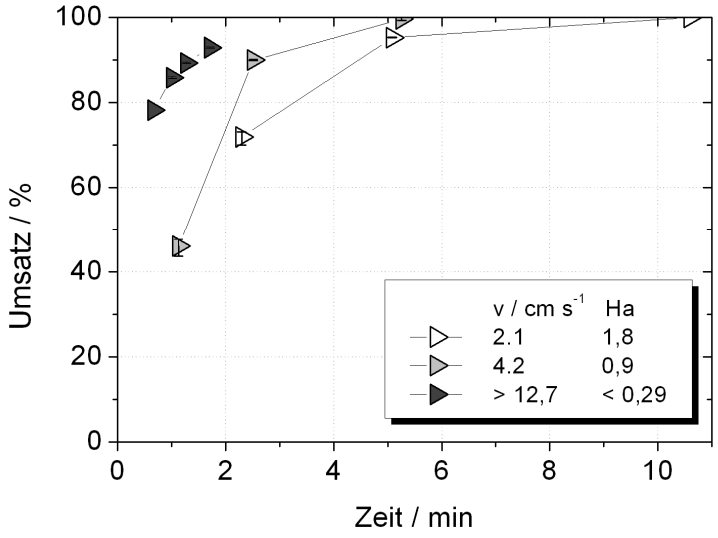


Abb. 60: Auswirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf das Reaktionsregime im Kapillarreaktor (D_i = 1mm) bei 125°C. Die Ha-Zahl indiziert den Bereich der Stofftransportlimitierung (1,8 und 0,9 bei 2,1 und 4,2 cm s^{-1}). Mit v > 12,7 cm s-1 (Ha < 0,29) ist das Kriterium für ein kinetisch kontrolliertes Regime (Ha < 0,3) gegeben.

Mit dem Hatta-Zahl-Kriterium (Ha ≤ 0,3) lässt sich die einzustellende Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur berechnen, bei der Stofftransportvorgänge weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Produktqualität beeinträchtigen sollten. Für die in Abb. 42 dargestellten Produktproben entspricht dies folgenden Werten v = 12 cm s^{-1}@125 °C, v = 16 cm s^{-1}@135°C, v = 22 cm s^{-1}@145.

5 Zusammenfassung

Ist das Dilemma unter Zuhilfenahme der Mikroreaktionstechnik lösbar, und können Imidazoliumhalogenide auch bei hoher Temperatur und hohen Raum-Zeit-Ausbeuten mit entsprechender Reaktionsführung in hoher Qualität, das heißt ohne verfärbende Nebenprodukte hergestellt werden? Die eingangs gestellte Frage lässt sich anhand der Ergebnisse dieser Arbeit mit einem 'Ja' beantworten.

Zur Klärung der Fragestellung werden drei Anlagenkonzepte entworfen. Zunächst wird gezeigt, dass mit dem Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem Dialkylimidazolium Halogenide wie [BMIM]Br im Temperaturbereich (65 – 85 °C) mit einer Produktionsrate von 0,5 kg h^{-1} kontinuierlich und sicher herstellbar sind. Im Vergleich zur großvolumigen und diskontinuierlichen Laborynthese ermöglicht das Mitteltemperatur-System etwa eine 10fache Raum-Zeit-Ausbeute. Verfärbungen enstehen verstärkt mit ansteigender Synthesetemperatur.

Anhand des Datensatzes aus den Synthesen mit dem Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem wird eine Reaktionskinetik (Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung) angepasst. Implementiert in die Modelle eines idealen Strömungsrohrreaktors und eines ideal durchmischten diskontinuierlichen Rührkessels lassen sich kritische Temperaturen und Raum-Zeit-Ausbeuten in Abhängigkeit der Reaktorgeometrie theoretisch berechnen. Über die Modellrechnungen ist der Prozessintensivierungsgrad abschätzbar, wenn anstelle des gerührten Batch-Reaktors in Niedrigtemperaturfahrweise ein Kapillarreaktor in Hochtemperaturfahrweise zum Einsatz kommt. Ein kontinuierlicher Kapillarreaktor (T = 126 °C, Innendurchmesser = 1 mm) verspricht verglichen mit einem 10 L Batch-Reaktors (T = 45 °C) etwa die 1000fache Raum-Zeit-Ausbeute.

Versuchsreihen am für Hochtemperatursynthesen (T = 85 – 155 °C) ausgelegten Kapillarreaktorsystem untermauern das theoretisch berechnete Potential der Prozessintensivierung experimentell. Über Intensivierung des Stofftransportes im Zweiphasensystem durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten verringert sich die notwendige Reaktionszeit ebenso wie die Ausprägung der Produktverfärbung. Das heisst durch Anpassung der Strömungsgeschwindigkeit - der Stoffaustauschgeschwindigkeit respektive - kann selbst mit Erhöhung der Reaktionstemperatur Nebenproduktbildung in Form von Verfärbung begrenzt werden. Verfärbungen enstehen vorranging bei hohen Temperaturen und hohen Umsätzen im stofftransportlimitieren Reaktionsregime.

Kombinatorische Versuche im Hochtemperaturbereich belegen, dass das Amin 1-Methylimidazol eine Schlüsselrolle bei dem Mechanismus der Verfärbungsbildung einnimmt. Auch reines Produkt, welches hohen Temperaturen (T = 155 °C) ausgesetzt ist, verfärbt sich. Durch Zusatz von 1-Brombutan wird Verfärbungsbildung vermieden. Es kann vermutet werden, dass es bei hohen Temperaturen verstärkt zur Rückreaktion und Zersetzungen kommt, die zur Bildung von Aminen führt, welche wiederum zu chromophoren Spezies´ weiterreagieren. Ein Überschuss von 1-Brombutan, so die Schlussfolgerung aus den Versuchen, verschiebt das chemische Gleichgewicht auf die Produktseite und leistet somit einen Beitrag zur Verringerung von chromophoren Verunreinigungen.

Als Konsequenz der Resultate aus den kombinatorischen Versuchen wird ein Kapillarmikroreaktorsystem entworfen, welches es ermöglicht, einen Überschuss an 1-Brombutan im fortgeschrittenen Umsatzbereich zuzudosieren, um die Bildung von Chromophoren zu unterbinden/zu reduzieren. Ebenfalls werden die Edukte vor der Synthese destilliert. Das zweistufige Kapillarmikroreaktorsystem ermöglicht die Herstellung eines nahezu farblosen Produktes bei 125 °C. Voraussetzungen für ein farbloses Produkt sind vordestillierte Edukte und ausreichende Beschleuning des Stofftransports (Transport von 1-Methylimidazol von der IL-Phase in die AM-Phase). Um die Wirkung eines Überschusses an 1-Brombutan zum Tragen zu bringen ist es eine notwendige Bedingung Stofftransportlimitierung aufzuheben. Ist die Strömungsgeschwindigkeit zu niedrig kann nicht von dem Überschuss des Alkylierungsmittel 1-Brombutan profitiert werden. In Kapitel 4.8.9 wird ein ergänzendes Versuchsprogramm vorgeschlagen, mit dessen Umsetzung die Effekte Strömungsgeschwindigkeit und Alkylierungsmittelüberschuss auf die Verfärbung unabhängig voneinander bestimmbar sind.

Zur Identifizierung des Bereichs, in dem mit einer Aufhebung der Stofftransportlimitierung im Slug-flow (Pfropfenströmung) zu rechnen ist, wird die Ha-Zahl herangezogen. Sie stellt die Reaktionsgeschwindigkeit in der AM-Phase der Stofftransportgeschwindigkeit 1-Methylimidazols von der IL-Phase (dem Ort der Verfärbungsbildung) in die Alkylierungsmittel-Phase ins Verhältnis. Mit dem Kriterium Ha $\leq$ 0,3 ist davon auszugehen, dass sie Strömungsgeschwindigkeit ausreicht, um ein kinetisch kontrolliertes Reaktionsregime zu gewährleisten. Zukünftige Versuche sollten sich an dem Ha-Zahl-Kriterium orientieren.

Abschließend kann festgehalten werden, dass farblose ionische Flüssigkeiten ([BMIM]Br) hoher spektroskopischer Qualiät unter Anwendung von Mikroreaktortechnik auch bei hohen Temperaturen und hohen Raum-Zeit-Ausbeuten hergestellt werden können. Zeitaufwendige diskontinuierliche Niedrigtemperatursynthesen könnten in Zukunft durch kontinuierliche Hochtemperatursynthesen mit hohem Prozessintensivierungsgrad ersetzt werden. Im Vergleich zu den in Tab. 3 angegebenen Verfahren zur Herstellung von [BMIM]Br, die zum Großteil lange Reaktionszeiten voraussetzen und Aufarbeitungsschritte beinhalten oder hohe Produktqualitäten nicht zum Ziel haben, ist das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept als Fortschritt zu bewerten.

6 Bibliographie

Abbott, A.P. and K.J. McKenzie, 2006. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(37), 4265-4279.

Aboghander, N.S. and A.A. Shaikh, 2006. A chemical reaction engineering laboratory experiment: Isothermal laminar-flow reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 39(6), 678-681.

Ahmed, B., D. Barrow and T. Wirth, 2006. Enhancement of reaction rates by segmented fluid flow in capillary scale reactors, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348(9), 1043-1048.

Ajmera, S.K., M.W. Losey, K.F. Jensen and M.A. Schmidt, 2001. Microfabricated packed-bed reactor for phosgene synthesis, *Aiche Journal*, 47(7), 1639-1647.

Alvaro, M., B. Ferrer, H. Garcia and M. Narayana, 2002. Screening of an ionic liquid as medium for photochemical reactions, *Chemical Physics Letters*, 362(5-6), 435-440.

Allen, C.R., P.L. Richard, A.J. Ward, L.G.A. van de Water, A.F. Masters and T. Maschmeyer, 2006. Facile synthesis of ionic liquids possessing chiral carboxylates, *Tetrahedron Letters*, 47(41), 7367-7370.

Andanson, J.M., F. Jutz and A. Baiker, Purification of ionic liquids by supercritical CO2 monitored by infrared spectroscopy, *Journal of Supercritical Fluids*, 55(1), 395-400.

Anderson, J.L., D.W. Armstrong and G.T. Wei, 2006. Ionic liquids in analytical chemistry, *Analytical Chemistry*, 78(9), 2892-2902.

Anthony, J.L., J.L. Anderson, E.J. Maginn and J.F. Brennecke, 2005. Anion effects on gas solubility in ionic liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 109(13), 6366-6374.

Baehr, H.D. and K. Stephan, 2004. *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

Baerns M., H. Hoffmann A. Renken, 1992. *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

Baker, S.N., E.B. Brauns, T.M. McCleskey, A.K. Burrell and G.A. Baker, 2006. Fluorescence quenching immunoassay performed in an ionic liquid, *Chemical Communications*(27), 2851-2853.

Bayer, T. and K. Himmler, 2005. Mixing and organic chemistry, *Chemical Engineering & Technology*, 28(3), 285-289.

Bonhote, P., A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorganic Chemistry*, 35(5), 1168-1178.

Boon, J.A., J.A. Levisky, J.L. Pflug and J.S. Wilkes, 1986. Friedel crafts reactions in ambient-temperature molten-salts, *Journal of Organic Chemistry*, 51(4), 480-483.

Bowing, A.G., A. Jess and P. Wasserscheid, 2005. Kinetics and reaction technology of the synthesis of ionic fluids, In: *Chemie Ingenieur Technik*, pp. 1430-1439.

Burrell, A.K., R.E. Del Sesto, S.N. Baker, T.M. McCleskey and G.A. Baker, 2007. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids, *Green Chemistry*, 9(5), 449-454.

Burns, J.R. and C. Ramshaw, 2001. The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab on a Chip*, 1(1), 10-15.

Michael Binnewies, *Chemische Gleichgewichte, Grundlagen – Berechnungen – Tabellen*, VCH Verlagsgesellschaft 1996.

Castelain, C., D. Berger, P. Legentilhomme, A. Mokrani and H. Peerhossaini, 2000. Experimental and numerical characterisation of mixing in a steady spatially chaotic flow by means of residence time distribution measurements, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 43(19), 3687-3700.

Clicq, D., N. Vervoort, W. Ranson, C. De Tandt, H. Ottevaere, G.V. Baron and G. Desmet, 2004. Axial dispersion measurements of Bodenstein > 100,000 flows through nano-channels etched on flat surfaces, *Chemical Engineering Science*, 59(13), 2783-2790.

Commenge, J.M., L. Falk, J.P. Corriou and M. Matlosz, 2005. Analysis of microstructured reactor characteristics for process miniaturization and intensification, *Chemical Engineering & Technology*, 28(4), 446-458.

Czeslik, Claus; Seemann, Heiko; Winter Roland: *Basiswissen Physikalische Chemie*, 2. Auflage, Teubner-Verlag, 2007

Chambers, R.D. and R.C.H. Spink, 1999. Microreactors for elemental fluorine, *Chemical Communications*(10), 883-884.

Chan Benedikt K.M., C.N.-H., Grimmet M. Ross 1977. The synthesis and thermolysis of imidazole quaterary salts, *Australian Journal of Chemistry*, 30, 2005-2013.

Chiappe, C. and D. Pieraccini, 2005. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4), 275-297.

Cravotto, G., L. Boffa, J.M. L'Eveque, J. Estager, M. Draye and W. Bonrath, 2007. A speedy one-pot synthesis of second-generation ionic liquids under ultrasound and/or microwave irradiation, *Australian Journal of Chemistry*, 60(12), 946-950.

Delsman, E.R., M.H.J.M.d. Croon, G.D. Elzinga, P.D. Cobden, G.J. Kramer and J.C. Schouten, 2005. The influence of differences between microchannels on micro reactor performance, *Chemical Engineering & Technology*, 28(3), 367-375.

Ding, Y.-S., M. Zha, J. Zhang and S.-S. Wang, 2007. Synthesis, characterization and properties of geminal imidazolium ionic liquids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 298(3), 201-205.

Del Sesto, R.E., G.A. Baker, S.N. Baker, B.L. Scott, T.S. Keizer, A.K. Burrell and T.M. McCleskey, 2006. Formation of an unusual charge-transfer network from an ionic liquid, *Chemical Communications*(3), 272-274.

De Mas, N., A. Gunther, M.A. Schmidt and K.F. Jensen, 2003. Microfabricated multiphase reactors for the selective direct fluorination of aromatics, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(4), 698-710.

Denbigh, K.G., 1951. The kintecis of continuous reaction processes – application to polymerization, *Journal of Applied Chemistry*, 1(5), 227-236.

Dessimoz, A.-L., L. Cavin, A. Renken and L. Kiwi-Minsker, 2008. Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors, *Chemical Engineering Science*, 63(16), 4035-4044.

Deetlefs, M. and K.R. Seddon, 2003. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation, *Green Chemistry*, 5(2), 181-186.

Domanska, U., 2006. Thermophysical properties and thermodynamic phase behavior of ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 448(1), 19-30.

Ducry, L. and D.M. Roberge, 2005. Controlled autocatalytic nitration of phenol in a microreactor, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(48), 7972-7975.

Dummann, G., U. Quittmann, L. Gröschel, D.W. Agar, O. Wörz and K. Morgenschweis, 2003. The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions, *Catalysis Today*, 79-80, 433-439.

Duran-Valle, C.J., S. Ferrera-Escudero, V. Calvino-Casilda, J. Diaz-Teran and R.M. Martin-Aranda, 2003. The effect of ultrasound on the catalytic activity of alkaline carbons: preparation of N-alkyl imidazoles, In: *1st International Meeting on Applied Physics (APHYS-2003)*, Elsevier Science Bv, Badajoz, SPAIN, pp. 97-100.

Dzyuba, S.V. and R.A. Bartsch, 2001. New room-temperature ionic liquids with C-2-symmetrical imidazolium cations, *Chemical Communications*(16), 1466-1467.

S. Z. El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *ChemPhysChem* 2006, *7*, 1535.

Earle, M.J., U. Hakala, B.J. McAuley, M. Nieuwenhuyzen, A. Ramani and K.R. Seddon, 2004. Metal bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide complexes: highly efficient Friedel-Crafts acylation catalysts, *Chemical Communications*(12), 1368-1369.

Earle, M.J., C.M. Gordon, N.V. Plechkova, K.R. Seddon and T. Welton, 2007. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy (vol 79, pg 758, 2007), *Analytical Chemistry*, 79(11), 4247-4247.

Ehrfeld, W., V. and H.L. Hessel, 2000. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

El Abedin, S.Z., E.M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter and F. Endres, 2006. Electrodeposition of nano- and microcrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids, *Chemphyschem*, 7(7), 1535-1543.

Emig, G. and E. Klemm, 2005. *Technische Chemie*, Springer Verlag, Heidelberg.

Erdmenger, T., R.M. Paulus, R. Hoogenboom and U.S. Schubert, 2008. Scaling-up the synthesis of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride under microwave irradiation, *Australian Journal of Chemistry*, 61(3), 197-203.

Estager, J., J.M. Leveque, G. Cravotto, L. Boffa, W. Bonrath and M. Draye, 2007. One-pot and solventless synthesis of ionic liquids under ultrasonic irradiation, *Synlett*(13), 2065-2068.

Fabian, J., H. Hartmann, 1980. *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York.

Fang, D., H. Cheng, K. Gong, Q.R. Shi, X.L. Zhou and Z.L. Liu, 2008. A green and novel procedure for the preparation of ionic liquid, *Journal of Fluorine Chemistry*, 129(2), 108-111.

Farmer, V. and T. Welton, 2002. The oxidation of alcohols in substituted imidazolium ionic liquids using ruthenium catalysts, *Green Chemistry*, 4(2), 97-102.

Flint, E.B. and K.S. Suslick, 1991. The temperature of cavitation, *Science*, 253(5026), 1397-1399.

Fox, D.M., W.H. Awad, J.W. Gilman, P.H. Maupin, H.C. De Long and P.C. Trulove, 2003. Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts, *Green Chemistry*, 5(6), 724-727.

Fuller, J., R.T. Carlin and R.A. Osteryoung, 1997. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties, *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3881-3886.

Fuller, J., R.T. Carlin, H.C. Delong and D. Haworth, 1994. Structure of 1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – model for room-temperature molten-salts, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*(3), 299-300.

Fredlake, C.P., J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S. Aki and J.F. Brennecke, 2004. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4), 954-964.

Froba, A.P., M.H. Rausch, K. Krzeminski, D. Assenbaum, P. Wasserscheid and A. Leipertz, Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction, *International Journal of Thermophysics*, 31(11-12), 2059-2077.

Gainza, A.H., 2004. Reaction of halogenated hydrocarbon solvents with tertiary amines: Spectrophotometric and conductimetric study, *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(9), 500-509.

Gonzalez, M.A. and J.T. Ciszewski, 2009. High conversion, solvent free, continuous synthesis of imidazolium ionic liquids in spinning tube-in-tube Reactors, *Organic Process Research & Development*, 13(1), 64-66.

Gordon, C.M., J.D. Holbrey, A.R. Kennedy and K.R. Seddon, 1998. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts, *Journal of Materials Chemistry*, 8(12), 2627-2636.

Gross, G.A., C. Hamann, M. Gunther and J.M. Kohler, 2006. Formation of polymer and nanoparticle doped polymer minirods by use of the microsegmented flow principle, In: *Spring National Meeting of the American Institute of Chemical Engineers/40th Annual Loss Prevention Symposium*, Wiley-V C H Verlag Gmbh, Orlando, FL, pp. 341-346.

Grosse Böwing, A., 2006. *Zur Kinetik und Reaktionstechnik der Synthese Ionischer Flüssigkeiten*, Universität Bayreuth, Bayreuth.

Große Böwing, A. and A. Jess, 2007. Kinetics and reactor design aspects of the synthesis of ionic liquids--Experimental and theoretical studies for ethylmethylimidazole ethylsulfate, In: *Chemical Engineering Science*, pp. 1760-1769.

Gu, Z.Y. and J.F. Brennecke, 2002. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(2), 339-345.

Handlos, A.E. and T. Baron, 1957. Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction, *Aiche Journal*, 3(1), 127-136.

Harries, N., J.R. Burns, D.A. Barrow and C. Ramshaw, 2003. A numerical model for segmented flow in a microreactor, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(17), 3313-3322.

Haswell, S.J., R.J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts and P. Styring, 2001. The application of micro reactors to synthetic chemistry, *Chemical Communications*(5), 391-398.

Hessel, V., W. Ehrfeld, K. Golbig, C. Hofmann, S. Jungwirth, H. Lowe, T. Richter, M. Storz, A. Wolf, O. Worz and J. Breysse, 1999. High temperature HCN generation in an integrated microreaction system, In: *3rd International Conference on Microreaction Technology*. W. Ehrfeld, ed., Springer-Verlag Berlin, New Orleans, La, pp. 151-164.

Hessel, V. and A. Bazzanella, 2004. Microchemical engineering – A key technology for the future, *Chemie Ingenieur Technik*, 76(5), 495-495.

Hessel, V., S. Hardt and H. Löwe, 2004. *Chemical Micro Process Engineering – Fundamentals, Modeling and reactions*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim.

Holbrey, J.D., W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon and R.D. Rogers, 2002. Efficient, halogenide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions, *Green Chemistry*, 4(5), 407-413.

Huddleston, J.G., H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser and R.D. Rogers, 1998. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction, *Chemical Communications*(16), 1765-1766.

Huddleston, J.G., A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker and R.D. Rogers, 2001. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 3(4), 156-164.

Hurley, F.H. and T.P. Wier, 1951. THE ELECTRODEPOSITION OF ALUMINUM FROM NONAQUEOUS SOLUTIONS AT ROOM TEMPERATURE, *Journal of the Electrochemical Society*, 98(5), 207-212.

Irandoust, S. and B. Andersson, 1988. Mass transfer and liquid-phase reactions in a segmented two-phase flow monolithic catalyst reactor, *Chemical Engineering Science*, 43(8), 1983-1988.

Iwasaki, T., N. Kawano and J. Yoshida, 2006. Radical polymerization using microflow system: Numbering-up of microreactors and continuous operation, *Organic Process Research & Development*, 10(6), 1126-1131.

IOLITEC 2005: Messungen in den Laboratorien der IOLITEC GmbH, Denzlingen

Jastorff, B., K. Molter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stormann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert and J. Thoming, 2004. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products, In: *Green Solvents for Synthesis Meeting*, Royal Soc Chemistry, Bruchsal, GERMANY, pp. 362-372.

Jahnisch, K., V. Hessel, H. Lowe and M. Baerns, 2004. Chemistry in microstructured reactors, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(4), 406-446.

Jensen, K.F., 2001. Microreaction engineering – is small better?, In: *16th International Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Pergamon-Elsevier Science Ltd, Krakow, Poland, pp. 293-303.

Jongen, N., M. Donnet, P. Bowen, J. Lemaitre, H. Hofmann, R. Schenk, C. Hofmann, M. Aoun-Habbache, S. Guillemet-Fritsch, J. Sarrias, A. Rousset, M. Viviani, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Nanni, A. Testino and J.R. Herguijuela, 2002. Development of a continuous segmented flow tubular reactor and the "scale-out" concept – In search of perfect powders, In: *15th International Symposium on Industrial Crystallization*, Wiley-V C H Verlag Gmbh, Sorrento, Italy, pp. 303-305.

Jork, C., M. Seiler, Y.A. Beste and W. Arlt, 2004. Influence of ionic liquids on the phase behavior of aqueous azeotropic systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4), 852-857.

Jork, C., C. Kristen, D. Pieraccini, A. Stark, C. Chiappe, Y.A. Beste and W. Arlt, 2005. Tailor-made ionic liquids, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(6), 537-558.

Kandlikar, S.G., S. Garimella, D. Li, S. Colin and M.R. King, 2006. *Heat Transfer and Fluid Flow in Minichannels and Microchannels*, Elsevier Ltd., Amsterdam.

Kawaguchi, T., H. Miyata, K. Ataka, K. Mae and J. Yoshida, 2005. Room-temperature swern oxidations by using a microscale flow system, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(16), 2413-2416.

Kashid, M.N., I. Gerlach, S. Goetz, J. Franzke, J.F. Acker, F. Platte, D.W. Agar and S. Turek, 2005. Internal circulation within the liquid slugs of a liquid-liquid slug-flow capillary microreactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5003-5010.

Kashid, M.N. and D.W. Agar, 2007. Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow capillary microreactor: Flow regimes, slug size and pressure drop, *Chemical Engineering Journal*, 131(1-3), 1-13.

Kashid, M.N., D.W. Agar and S. Turek, 2007. CFD Modeling of mass transfer with and without chemical reaction in the liquid-liquid slug flow microreactor, *Chemical Engineering Science*, 62(18-20), 5102-5109.

Kashid, M.N., F. Platte, D.W. Agar and S. Turek, 2007. Computational Modeling of slug flow in a capillary microreactor, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 203(2), 487-497.

Kashid, M.N. and L. Kiwi-Minsker, 2009. Microstructured reactors for multiphase reactions: state of the art, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(14), 6465-6485.

Kawaguchi, T., H. Miyata, K. Ataka, K. Mae and J. Yoshida, 2005. Room-temperature swern oxidations by using a microscale flow system, *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(16), 2413-2416.

Kim, K.-S., B.-K. Shin, H. Lee and F. Ziegler, 2004. Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol, *Fluid Phase Equilibria*, 218(2), 215-220.

Kim, K.S., B.K. Shin and H. Lee, 2004. Physical and electrochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(5), 1010-1014.

Knösche, C.M., 2005. Wärmeabfuhr und Rückvermischung in mikrostrukturierten Apparaten, *Chemie Ingenieur Technik*, 77(11), 1715-1722.

Kockmann 2005: Kockmann N, Engler M, Woias P, Fouling processes in micro structured devices. *In ECI Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Challenges and Opportunities.*

Kockmann, N., 2008. *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

Krishnadasan, S., J. Tovilla, R. Vilar, A.J. deMello and J.C. deMello, 2004. On-line analysis of CdSe nanoparticle formation in a continuous flow chip-based microreactor, *Journal of Materials Chemistry*, 14(17), 2655-2660.

Lancaster, N.L., P.A. Salter, T. Welton and G.B. Young, 2002. Nucleophilicity in ionic liquids. 2. Cation effects on halide nucleophilicity in a series of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, *Journal of Organic Chemistry*, 67(25), 8855-8861.

Leung, S.S.Y., Y. Liu, D.F. Fletcher and B. Haynes, Heat transfer in well-characterised Taylor flow, *Chemical Engineering Science*, 65(24), 6379-6388.

Levenspiel, O., 1999. *Chemical reaction engineering*, Wiley.

Liebner, F., I. Patel, G. Ebner, E. Becker, M. Horix, A. Potthast and T. Rosenau, Thermal aging of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and its effect on dissolved cellulose, *Holzforschung*, 64(2), 161-166.

Löwe, H. and W. Ehrfeld, 1999. State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications, *Electrochimica Acta*, 44(21-22), 3679-3689.

MacFarlane, D.R., P. Meakin, J. Sun, N. Amini and M. Forsyth, 1999. Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases, *Journal of Physical Chemistry B*, 103(20), 4164-4170.

Markowz, G., S. Schirrmeister, J. Albrecht, F. Becker, R. Schutte, K.J. Caspary and E. Klemm, 2004. Microscale reactors for heterogeneously gas phase reactions on an industrial scale, *Chemie Ingenieur Technik*, 76(5), 620-625.

McCarthy, E.D., W.A.E. Dunk and K.V.K. Boodhoo, 2007. Application of an intensified narrow channel reactor to the aqueous phase precipitation of barium sulphate, *Journal of Colloid and Interface Science*, 305(1), 72-87.

Meindersma, G.W., A.J.G. Podt and A.B. de Haan, 2005. Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, *Fuel Processing Technology*, 87(1), 59-70.

Minnich, C.B., L. Kupper, M.A. Liauw and L. Greiner, 2007. Combining reaction calorimetry and ATR-IR spectroscopy for the operando monitoring of ionic liquids synthesis, *Catalysis Today*, 126(1-2), 191-195.

Missen, R.W., C.A. Mims and B.A. Saville, 1999. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, Wiley.

Mo, O., M. Yanez, M.V. Roux, P. Jimenez, J.Z. Davalos, M. da Silva, M. da Silva, M.A.R. Matos, L. Amaral, A. Sanchez-Migallon, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero and J.F. Liebman, 1999. Enthalpies of formation of N-substituted pyrazoles and imidazoles, *Journal of Physical Chemistry A*, 103(46), 9336-9344.

Namboodiri, V.V. and R.S. Varma, 2002. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids, *Organic Letters*, 4(18), 3161-3163.

Ngo, H.L., K. LeCompte, L. Hargens and A.B. McEwen, 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.

Nockemann, P., K. Binnemans and K. Driesen, 2005. Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications, *Chemical Physics Letters*, 415(1-3), 131-136.

Onal, Y., M. Lucas and P. Claus, 2004. Application of a capillary microreactor for selective hydrogenation of alpha,beta-unsaturated aldehydes in aqueous multiphase catalysis, In: *Annual Meeting of the GVC/DECHEMA*, Wiley-V C H Verlag Gmbh, Karlsruhe, GERMANY, pp. 972-978.

Ondruschka, B., 2006. Verfahren zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten, *Deutsches Patent- und Markenamt*, Patent-Nr.: DE 10 2004 040 016 A1

Palazoglu, T.K. and K.P. Sandeep, 2002. Computational fluid dynamics modeling of fluid flow in helical tubes, *Journal of Food Process Engineering*, 25(2), 143-U145.

Patent Clariant 2005: EP 1162240B1, Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrol-Pigmenten, U. Nickel, L. Unverdorben, J. Weber, E. Dietz, J. Patzlaff, 2005.

Patent Degussa: G. Markowz et al.: Mikroreaktor in Plattenbauweise mit einem Katalysator, Patent WO 2004/091771, 28. Oktober 2004

Paul, A., P.K. Mandal and A. Samanta, 2005. How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF6], *Chemical Physics Letters*, 402(4-6), 375-379.

Pfeifer, P., L. Bohn, O. Görke, K. Haas-Santo, U. Schygulla and K. Schubert, 2005. Microstructured mixers for gas-phase processes - manufacture, characterization and applications, *Chemical Engineering & Technology*, 28(4), 439-445.

Pinheiro, L.M.V., A.R.T. Calado and J.C.R. Reis, 2004. The quaternisation reaction of phosphines and amines in aliphatic alcohols. A similarity analysis using the isokinetic, isosolvent and isoselective relationships, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2(9), 1330-1338.

Rebrov, E.V., S.A. Duinkerke, M.H.J.M. de Croon and J.C. Schouten, 2003. Optimization of heat transfer characteristics, flow distribution, and reaction processing for a microstructured reactor/heat-exchanger for optimal performance in platinum catalyzed ammonia oxidation, *Chemical Engineering Journal*, 93(3), 201-216.

Reichardt, C. and T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons.

Ren, S., Y. Hou, W. Wu and W. Liu, Purification of ionic liquids: sweeping solvents by nitrogen, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 5074-5077.

Renken, A., V. Hessel, P. Lob, R. Miszczuk, M. Uerdingen and L. Kiwi-Minsker, 2007. Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification, *Chemical Engineering and Processing*, 46(9), 840-845.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K. (1977): The properties of gases and liquids, McGraw Hill, New York, Toronto, London

Roberge, D.M., 2004. An integrated approach combining reaction engineering and design of experiments for optimizing reactions, *Organic Process Research & Development*, 8(6), 1049-1053.

Roberge, D.M., L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton and B. Zimmermann, 2005. Microreactor technology: A revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries?, *Chemical Engineering & Technology*, 28(3), 318-323.

Roberge, D.M., B. Zimmermann, F. Rainone, M. Gottsponer, M. Eyholzer and N. Kockmann, 2008. Microreactor technology and continuous processes in the fine chemical and pharmaceutical industry: Is the revolution underway?, *Organic Process Research & Development*, 12(5), 905-910.

Robinson, J. and R.A. Osteryoung, 1979. Electrochemical and spectroscopic study of some aromatic-hydrocarbons in the room-temperature molten-salt system aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride, *Journal of the American Chemical Society*, 101(2), 323-327.

RÖMPP 2009: Thieme RÖMPP online Chemielexikon, http://www.roempp.com/prod/

Schubert, T.J.S., 2005. Ionic fluids - a cross section technology?, *Nachrichten Aus Der Chemie*, 53(12), 1222-1226.

Sheldon, R., 2001. Catalytic reactions in ionic liquids, *Chemical Communications* (23), 2399-2407.

Sola, M., A. Lledos, M. Duran, J. Bertran and J.L.M. Abboud, 1991. Analysis of solvent effects on the menshutkin reaction, *Journal of the American Chemical Society*, 113(8), 2873-2879.

Stark, A., P. Behrend, O. Braun, A. Muller, J. Ranke, B. Ondruschka and B. Jastorff, 2008. Purity specification methods for ionic liquids, *Green Chemistry*, 10(11), 1152-1161.

Stolte, S., J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff and J. Ranke, 2006. Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids, *Green Chemistry*, 8(7), 621-629.

Suga, S., A. Nagaki and J. Yoshida, 2003. Highly selective Friedel-Crafts monoalkylation using micromixing, *Chemical Communications*(3), 354-355.

Sun, G.-h., K.-x. Li and C.-g. Sun, 2006. Application of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate to the electrolyte of electrochemical double layer capacitors, *Journal of Power Sources*, 162(2), 1444-1450.

Tang, F., K. Wu, L. Ding, J. Yuan, Q. Liu, L. Nie and S. Yao, 2008. Purification of undiluted ionic liquids from trace-colored impurities for spectroscopy by octadecylsilyl solid-phase extraction, *Separation and Purification Technology*, 60(3), 245-250.

Tempel, D.J., P.B. Henderson, J.R. Brzozowski and R.M. Pearlstein, 2006. Ionic liquids for storage and delivery of hazardous gases, In: *231st National Meeting of the American-Chemical-Society*, Amer Chemical Soc, Atlanta, GA, pp. 201-IEC.

Tice, J.D., H. Song, A.D. Lyon and R.F. Ismagilov, 2003. Formation of droplets and mixing in multiphase microfluidics at low values of the Reynolds and the capillary numbers, *Langmuir*, 19(22), 9127-9133.

Togashi, S., T. Miyamoto, Y. Asano and Y. Endo, 2009. Yield improvement of chemical reactions by using a microreactor and development of a pilot plant using the numbering-up of microreactors, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42(7), 512-519.

Ullmann 2009: Ullmann´s encyclopedia of industrial chemistry online, Release 2010, 7 th Edition

URL BMBF 2009: http://www.bmbf.de/foerderungen/2247.php (zugegriffen am 10.11.2009)

URL DBU 2009: http://www.dbu.de/1561.html (zugegriffen am 09.11.2009)

URL Impulse 2009: http://www.impulse-project.net/ (zugegriffen am 10.11.2009)

URL Linde 2008:
http://www.flowserve.com/files/Files/Literature/ProductLiterature/Pumps/ps-90-10-ea4.pdf
(zugegriffen am 05.09.2010)

URL Mikropraktikum 2009: http://www.mikropraktikum.de/ (zugegriffen am 09.11.2009)

URL Mol 2009: http://www.molinspiration.com/cgi-bin/properties (zugegriffen am 09.02.2009)

URL fzk 2009: www.fzk.de/imvt (zugegriffen am 16.11.2009)

URL HNP 2009: http://www.hnp-mikrosysteme.de/baureihe-hl.htm (zugegriffen am 05.03.2009)

Van Valkenburg, M.E., R.L. Vaughn, M. Williams and J.S. Wilkes, 2005. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochimica Acta*, 425(1-2), 181-188.

Varma, R.S. and V.V. Namboodiri, 2001. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven, *Pure and Applied Chemistry*, 73(8), 1309-1313.

VDI-Wärmeatlas, 6. Auflage 1991

Vollhardt, K.P.C. and N.E. Schore, 1995. *Organische Chemie*, VCH.

Walden P., 1914. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salt, *Bulletin de l´Academie Imperiale des Science de St.-Petersburg*, 405-22.

Wasserscheid, P. and W. Keim, 2000. Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis, *Angewandte Chemie-International Edition*, 39(21), 3773-3789.

Wasserscheid, P. and T. Welton, eds., 2008. *Ionic Liquids in Synthesis, Vol 1*, Wiley, Weinheim.

Wasserscheid, P. and T. Welton, eds., 2008. *Ionic Liquids in Synthesis, Vol 2*, Wiley, Weinheim.

Waterkamp, D.A., M. Heiland, M. Schluter, J.C. Sauvageau, T. Beyersdorff and J. Thoming, 2007. Synthesis of ionic liquids in micro-reactors - a process intensification study, *Green Chemistry*, 9(10), 1084-1090.

Watts, P. and C. Wiles, 2007. Recent advances in synthetic micro reaction technology, *Chemical Communications* (5), 443-467.

Welton, T., 1999. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chemical Reviews*, 99(8), 2071-2083.

Welton, T., 2004. Ionic liquids in catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 248(21-24), 2459-2477.

Williamson, T.C. and P.T. Anastas, 1998. The presidential green chemistry challenge, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 215, 026-ENVR.

Wilkes, J.S., J.A. Levisky, R.A. Wilson and C.L. Hussey, 1982. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts - a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis, *Inorganic Chemistry*, 21(3), 1263-1264.

Wilkes, J.S., 2004. Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 214(1), 11-17.

Wooster, T.J., K.M. Johanson, K.J. Fraser, D.R. MacFarlane and J.L. Scott, 2006. Thermal degradation of cyano containing ionic liquids, *Green Chemistry*, 8(8), 691-696.

Xu, D.Q., B.Y. Liu, S.P. Luo, Z.Y. Xu and Y.C. Shen, 2003. A novel and eco-friendly method for the preparation of ionic liquids, *Synthesis-Stuttgart*(17), 2626-2628.

Yaws C. L., *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill HANDBOOKS, 1999.

Zaldívar, J.M., E. Molga, M.A. Alós, H. Hernández and K.R. Westerterp, 1996. Aromatic nitrations by mixed acid. Fast liquid-liquid reaction regime, *Chemical Engineering and Processing*, 35(2), 91-105.

Zhang, X.N., S. Stefanick and F.J. Villani, 2004. Application of microreactor technology in process development, *Organic Process Research & Development*, 8(3), 455-460.

Anhang A – Stoffwerte

0) Reaktionsenthalpie

Bildung von [BMIM]Br aus MeIm und BrBu,

ΔH_r = - 96000 J mol^{-1} (Mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt von der Merck KGaA)

I) Stoffwerte für 1-Brombutan, CAS: 109-65-9

a) Molare Masse

M_{BrBu} = 137,03 g/mol

b) Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ_{BrBu} (kg L^{-1})

(aus Yaws 1999)

$$\rho_{BrBu} = A \cdot B_{BrBu}^{-\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^n}$$

mit

A = 0,42953 B = 0,2627

n = 0,28909 T_c = 577

T = Kelvinwert der Temperatur

c) Temperaturabhängigkeit des Wärmekapazität $c_{p,BrBu}$ (J mol^{-1} K^{-1})

(aus Yaws 1999)

$$C_{p,BrBu} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3$$

mit

A = 86,013 B = 0,46563

C = -0,0013952 D = $1{,}9565 \cdot 10^{-6}$

T = Kelvinwert der Temperatur

d) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit λ_{BrBu} (W m^{-1} K^{-1})

(aus Yaws 1999)

$$\mathrm{Log}(\lambda_{BrBu}) = A + B \cdot \left(1 - \frac{T}{C}\right)^{\frac{2}{7}}$$

mit

A = -1,7651 C = 577

B = 0,9645 T = Kelvinwert der Temperatur

e) Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η_{BrBu} (mPa·s)

(aus Yaws 1999)

$$\mathrm{Log}(\eta_{BrBu}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2$$

A = - 8,1638 B = 1134,2

C = 0,019376 D = - 0,000018526

T = Kelvinwert der Temperatur

II) Stoffwerte von 1-Methylimidazol, CAS: 616-47-7

a) Molare Masse (g/mol)

M_{MeIm} = 82,11 g/mol

b) Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ_{MeIm} (g mL^{-1})

Lineare Regression der Messwerte aus Gu 2002, Temperatur wird als °C-Wert eingesetzt.

T / °C	Dichte / g mL-1
25,05	1,0316
30,05	1,0274
40,05	1,0193
50,05	1,0101

60,05	1.0019
70,05	0.9931

$$\rho_{MeIm} = -0{,}000856438 \cdot T + 1{,}0532$$

c) Temperaturabhängigkeit des Wärmekapazität $c_{p,BrBu}$ (J mol^{-1} K^{-1})

Regression der Messwerte aus Mo 1999, Temperatur wird als K-Wert eingesetzt.

T / K	Cp / J mol-1 K-1
278,1	176,36
283,1	178,44
288,2	180,4
293,3	182,22
298,15	183,9
303,4	185,46
308,4	186,88
313,4	188,17
318,4	189,34
323,4	190,37
328,4	191,27
368,1	196,81
370,1	197,15

$$C_{p,MeIm} = 0{,}0000119 \cdot T^3 + 0{,}013379 \cdot T^2 + 5{,}1176974 \cdot T - 468{,}4604630$$

d) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit λ_{MeIm} (W m^{-1} K^{-1})

Wärmeleitfähigkeit nach Sato (Ullmann 2009):

$$\lambda = 1{,}11 \cdot (M)^{-0{,}5} \cdot \frac{3 + 20 \cdot (1 - T_r)^{\frac{2}{3}}}{3 + 20 \cdot (1 - T_{NBP,r})^{\frac{2}{3}}}$$

M (g mol^{-1}) ist die Molmasse, T_r (1) die reduzierte Temperatur für die gilt:

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

T ist die Temperatur in K, T_c ist die kritische Temperatur in K. Die reduzierte Temperatur $T_{NBP,r}$ (1) bezogen auf den Normalsiedepunkt T_{NBP} = 471 K (bei p = 1 bar) ist

$$T_{NBP,r} = \frac{T_{NBP}}{T_c}$$

T_c (K) stellt die kritische Temperatur dar und berechnet sich gemäß einer Inkrementenmethode nach Joback (Ullmann 2009) – angewendet auf MeIm ergibt sich mit

	I_{Tc}	Anzahl s_i	Total
-CH3 (ring)	0,0141	1	0,0141
= CH - (ring)	0,0082	3	0,0246
–N= (ring)	0,0085	1	0,0085
>N– (nonring)	0,0169	1	0,0169

$$T_{c,MeIm} = T_{NBP}\left(0{,}584 + 0{,}965 \cdot \sum s_i \cdot I_{Tc} - \left(\sum s_i \cdot I_{Tc}\right)^2\right)^{-1} = 734\text{K}$$

e) Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität η_{MeIm} (mPa·s)

Nach van Velzen lässt sich die Viskosität von Flüssigkeiten organischer Verbindungen durch eine Inkrementenmethode berechnen (Ullmann 2009).

$$\mu_{MeIm} = 10^{\left[B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]}$$

B ist ein für die Struktur des Moleküls charakteristischer Parameter

$$B = B_a + \sum I_B$$

B_a und T_0 können wie folgt berechnet werden:

$$B_a = 24{,}79 + 66{,}885 \cdot N^+ - 1{,}3173 \cdot \left(N^+\right)^2 - 0{,}00377 \cdot \left(N^+\right)^3$$

$$T_0 = 28{,}86 + 37{,}439 \cdot N^+ - 1{,}3547 \cdot \left(N^+\right)^2 + 0{,}02076 \cdot \left(N^+\right)^3$$

mit

$$N^+ = N + \sum n_i \cdot I_N$$

N ist die Anzahl der C-Atome in dem Molekül (N_{MeIm} = 4), n_i ist die Anzahl der Inkremente, I_N ist die Wertigkeit des Inkrements. Für Methylimidazol wird angenommen, dass außer der 4 Kohlenstoffatome zwei Stickstoffatome (Ringstickstoff) enthalten sind, die tertiären Aminen äquivalent sind. Das heißt zwei zusätzliche Inkremente I_N = 3,27 (gemäß Tabelle 17 in Ullmann 2009). I_B ist für tertiäre Amine ist nach Joback 25.39 + 8.744 N^+.

III) Stoffwerte von 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromid, CAS: 85100-77-2

a) Molare Masse

$M_{[BMIM]Br}$ = 219,122 g mol^{-1}

b) Temperaturabhängigkeit der Dichte $\rho_{[BMIM]Br}$ (kg L^{-1})

Lineare Regression der Werte aus Kim 2004-2, Temperatur wird als °C-Wert eingesetzt.

T (°C)	Dichte (kg L^{-1})
25	1,3
30	1,3
35	1,29
40	1,29
45	1,29
50	1,28

$$\rho_{[BMIM]Br} = -0{,}00074286 \cdot T + 1{,}31952381$$

c) Temperaturabhängigkeit des Wärmekapazität $c_{p,[BMIM]Br}$ (J g^{-1} K^{-1})

Lineare Regression der Werte aus Kim 2004-1, Temperatur wird als K-Wert eingesetzt.

[BMIm][Br]

T (K)	Heat capacities ($J\,g^{-1}\,K^{-1}$)
298.2	1.35
301.2	1.39
303.2	1.41
305.2	1.44
308.2	1.47
310.2	1.49
313.2	1.52
315.2	1.54
318.2	1.58
320.2	1.60
323.2	1.64

$$\rho_{[BMIM]Br} = -0{,}01125646 \cdot T + 2{,}00221050$$

d) Thermische Leitfähigkeit $\lambda_{[BMIM]Br}$ (W m^{-1} K^{-1})

Die thermische Leitfähigkeit von [BMIM]Br ist nicht bekannt. Zur Abschätzung der Leitfähigkeit von [BMIM]Br wir der Leitfähigkeitswert von [BMIM]BF_4, $\lambda_{[BMIM]BF4}$ = 0,186 W m^{-1} K^{-1} @ 25 °C herangezogen (Valkenburg 2005). Fröba (Fröba 2010) stellt fest, dass mit geringerer Komplexität des Anions die Leitfähigkeit der IL steigt. Die Leitfähigkeit von [BMIM]Br wird deshalb mit $\lambda_{[BMIM]Br}$ = 0,2 W m^{-1} K^{-1} angenommen. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit von IL leicht ab. Dieser Effekt wird jedoch vernachlässigt.

e) Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität $\eta_{[BMIM]Br}$ (mPa·s)

Regression nachstehender Messwerte (zur Verfügung gestellt von der IOLITEC GmbH). Temperatur wird als Kelvin-Wert eingesetzt.

Temperatur (°C)	Viskosität (mPa s)
90	51,6
100	36,3
110	26,2
119	19,6
128	15,9

$$\eta_{[BMIM]Br} = -0{,}0001596558 \cdot T^3 + 0{,}0712471643 \cdot T^2 - 10{,}7233485540 \cdot T + 555{,}9555004733$$

IV) Stoffwerte von Wasser (bei T = 85 °C)

Für die Berechnung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten werden die **Stoffwerte von Wasser bei 85 °C (Mitteltemperatur-Mikroreaktorsystem)** eingesetzt. Diese sind im folgenden angegeben.

a) Molmasse

$M_{H2O} = 18\ g\ mol^{-1}$

b) Dichte (kg m^{-3})

Gemäß VDI-Wärmeatlas 1991

$\rho_{H2O} = 967\ kg\ m^{-3}$

c) Wärmekapazität (kJ kg^{-1} K^{-1})

Gemäß VDI-Wärmeatlas 1991

$C_{p,H2O} = 4200\ kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$

d) Leitfähigkeit (W m^{-1} K^{-1})

Gemäß VDI-Wärmeatlas

$\lambda_{H2O} = 0{,}67\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$

e) Viskosität (mPa s)

Gemäß VDI-Wärmeatlas

$\eta_{H2O} = 0{,}33\ mPa\ s$

f) Prandtl-Zahl (1)

Gemäß VDI-Wärmeatlas

Pr = 2,09

V) Stoffwerte von UCOTHERM® S-15-A

Für die Berechnung des äußeren Wärmeübergangskoeffizienten werden die **Stoffwerte von UCOTHERM® S-15-A bei 85 °C (Kapillarmikroreaktoren - Hochtemperaturbereich)** eingesetzt. Diese sind im folgenden angegeben.

a) Molmasse

Molmasse kann nicht angegeben werden (Stoffgemisch aus verschiedenen Polyalkylenglykol-Derivaten)

b) Dichte (kg m^{-3})

Gemäß Datenblatt für UCOTHERM® S-15-A, Firma Fragol Schmierstoff GmbH

$\rho_{UCOTHERM} = 961$ kg m^{-3}

c) Wärmekapazität (kJ kg^{-1} K^{-1})

Gemäß Datenblatt für UCOTHERM® S-15-A, Firma Fragol Schmierstoff GmbH

$C_{p,UCOTHERM} = 2080$ kJ kg^{-1} K^{-1}

d) Leitfähigkeit (W m^{-1} K^{-1})

Gemäß Datenblatt für UCOTHERM® S-15-A, Firma Fragol Schmierstoff GmbH

$\lambda_{UCOTHERM} = 0{,}159$ W m^{-1} K^{-1}

e) Viskosität (mPa s)

Gemäß Datenblatt für UCOTHERM® S-15-A, Firma Fragol Schmierstoff GmbH

$\eta_{UCOTHERM} = 5{,}7$ mPa s

f) Prandtl-Zahl (1)

Gemäß VDI-Wärmeatlas

Pr = 74,3

Anhang B - Abschätzung der maximalen radialen Temperaturerhöhung

Die maximale radiale Temperaturerhöhung in kreisförmigen Kanälen kann mit

$$\Delta T = \Delta T_{ad} \cdot 0{,}5 \cdot \frac{t_W}{t_R}$$

abgeschätzt werden (Emig 2005). Mit den nachstehend berechneten Parametern ΔT_{ad} (K), t_W (s) und t_R (s) ist $\Delta T \cong 1$ °C.

Adiabate Temperaturerhöhung ΔT_{ad} (K)

Für die Berechnung der adiabaten Temperaturerhöhung werden nachstehende Parameter-Werte zur Berechnung verwendet:

Parameter	Wert	Einheit
n_{BrBu}/n_{MeIm}	1,2	mol mol^{-1}
$n_{MeIm,0}$	1	mol
ΔH_r	- 96000*	J mol^{-1}
m_{ges}	0,247	kg
$\bar{c}_p$	1935**	J kg^{-1} K^{-1}

*Reaktionsenthalpie (Mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt von der Merck KGaA.)

**Mittlere Wärmekapazität des Gemisches bei vollständigem Umsatz und 85 °C

Mit Einsetzen der Werte in $\Delta T_{ad} = \frac{n_{MeIm,0} \cdot \Delta H_R}{m_{ges} \cdot \bar{c}_p}$ ergibt sich $\mathbf{\Delta T_{ad} = 201\ K}$

Charakteristische Reaktionszeit t_R (s)

Der Quotient aus der Anfangskonzentration und der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist die Zeitkonstante für die chemische Reaktion

$$t_R = \frac{c_{ein}}{r_{ein}} = \frac{1}{k_R \cdot (c_{ein})^{n-1}}.$$

Die Anfanskonzentration von MeIm im Gemisch ist c_{ein} = 4,51 mol L^{-1} (bei 85°C). Die Anfangsreaktions-geschwindigkeit r_{ein} bei der lösemittelgestützten Synthese von [BMIM]Br (Lösemittel: Acetonitril) ist 0,00019 mol L^{-1} s^{-1} bei 50 °C (Iolitec 2005). Unter Annahme der

Faustregel, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C verdoppelt, welches bei Aktivierungsenergien um 50000 – 100000 J mol etwa der Fall ist, wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_{ein} wie folgt auf höhere Temperaturniveaus extrapoliert:

T / °C	**r_{ein} / mol L^{-1} s^{-1}**
50	0,00019
60	0,00038
70	0,00076
80	0,00152
90	0,00304

Mit r_{ein} = 0,00304 mol L^{-1} s^{-1} (90 °C) und c_{ein} = 4,51 mol L-1 resultiert **t_R = 1484 s.**

Charakteristische Zeit für die radiale Wärmeleitung

In die Berechnung der Zeitkonstante der radialen Wärmeleitung gehen der Rohrdurchmesser und die Temperaturleitfähigkeit des Gemisches ein.

$$t_W = \frac{R^2}{a}$$

Es wird mit der Temperaturleitfähigkeit des Ausgangsgemisches bei 85 °C gerechnet: a = 5,87 $\cdot 10^{-8}$ m^2 s^{-1}, der Radius beträgt R = 0,001 m. Die Zeitkonstante für die Wärmeleitung ergibt somit zu **t_W = 16 s**.

Anhang C - Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten

Der Kehrwert des Wärmedurchgangs (Wärmedurchgangswiderstand) ist die Aufsummierung der Wärmeübergangswiderstände (VDI-Wärmeatlas 1991)

$$\frac{1}{k \cdot A_i} = \frac{1}{\alpha_a A_a} + \frac{s}{\lambda \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i}$$

k ist der Wärmedurchgangskoeffizient (W m^{-2} K^{-1}), A_a, A_m, A_i die äußere, mittlere und innere Wärmeaustauschfläche (m^2), α_a und α_i die Wärmeübergangskoeffizienten (W m^{-2} K^{-1}), λ die Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials (W m^{-1} K^{-1}) und s die Wanddicke des Rohrs (m). Bei Multiplikation mit $\pi \cdot L$ (L ist die Rohrlänge in m) resultiert

$$\frac{1}{k \cdot d_i} = \frac{1}{\alpha_a d_a} + \frac{s}{\lambda \cdot d_m} + \frac{1}{\alpha_i \cdot d_i}.$$

Für den mittleren Durchmesser d_m gilt

$$d_m = \frac{d_a - d_i}{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}.$$

Die Summe der Wärmeübergangswiderstände kann ebenfalls wie folgt formuliert werden

$$R_{ges} = R_a + R_{wand} + R_{innen}$$

mit

$$R_{ges} = \frac{1}{k \cdot d_i}$$

$$R_a = \frac{1}{\alpha_a \cdot d_a}$$

$$R_{Wand} = \frac{s}{\lambda \cdot d_m}$$

$$R_i = \frac{1}{\alpha_i \cdot d_i}.$$

Nach Umstellung ist k gegeben durch

$$k = \frac{1}{\left(\frac{1}{\alpha_a d_a} + \frac{s}{\lambda \cdot d_m} + \frac{1}{\alpha_i \cdot d_i}\right) \cdot d_i}$$

oder

$$k = \frac{1}{(R_a + R_{Wand} + R_i) \cdot d_i}.$$

Bei vorgegebenem k ist α_i folgendermaßen bestimmbar:

$$\alpha_i = \frac{1}{\left(\frac{1}{k \cdot d_i} - \frac{s}{\lambda \cdot d_m} - \frac{1}{\alpha_a \cdot d_a}\right) \cdot d_i}$$

oder

$$\alpha_i = \frac{1}{(R_{Ges} - R_{Wand} - R_a) \cdot d_i}$$

Innerer Wärmeübergangskoeffizient α_i

- **Voll ausgebildete laminare Strömung**

α_i ist die Nusselt-Zahl

$$\alpha_i = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_h}$$

die für eine voll ausgebildete laminare Strömung und konstanter Wandtemperatur den Wert 3,66 annimmt (Kandlikar 2006, Seite 92 Kockmann 2008, Seite 135).

Der hydraulische Durchmesser d_h ist für Rohre gleich dem Rohrdurchmesser:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U}$$

- **Nusselt-Zahl Nu_i im Einlaufbereich**

Die Nusselt-Zahl mit Beachtung von Einlaufeffekten ist nach einer Vorschrift aus dem VDI-Wärmeatlas bestimmbar. Die Nusselt-Zahl hängt dann von der Einlauflänge x ab. Für große Werte von x nähert sich die Nusselt Zahl asymptotisch dem Wert Nu_i = 3,66 an.

$$Nu_{einlauf} = \left(Nu_{lam1}{}^3 + 0{,}7^3 + (Nu_{lam2} - 0{,}7)^3 + Nu_{lam3}{}^3\right)^3$$

mit

$$Nu_{lam1} = 3{,}66$$

$$Nu_{lam2} = 1{,}077 \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{x} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$Nu_{lam3} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2}{(1 + 22 \cdot Pr)} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(Re \cdot Pr \cdot \frac{d}{x} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Re und Pr sind sind die Reynolds-Zahl und die Prandtl-Zahl

$$Re = \frac{w \cdot d_i}{\nu} \quad \text{und} \quad Pr = \frac{\nu \cdot \rho \cdot c_p}{\lambda} ,$$

mit der Strömungsgeschwindigkeit w (m s^{-1}), dem Innendurchmesser des Kanals d_i, der kinematischen Viskosität ν (m^2 s^{-1}), der Fluiddichte ρ (kg m^{-3}), der Wärmekapazität des Fluids c_p (J kg^{-1} K^{-1}) und der Wärmeleitfähigkeit des Fluides λ (W m^{-1} K^{-1}).

Im Fall der Strömung durch Rohrwendeln kann die Nusselt-Zahl als Resultat eines besseren Wärmeaustausches durch die stetige Richtungsänderung der Strömung höhere Werte annehmen (VDI Wärmeatlas). Für sehr kleine Verhältnisse von Reaktionsstreckendurchmesser d zu Wendeldurchmesser D ist dieser Effekt jedoch verschwindend gering.

Äußerer Wärmeübergangskoeffizient α_a

Über eine Berechnungsvorschrift für die Nusselt-Zahl bei querangeströmten Rohrleitungen ist der außenseitige Wärmeübergangskoeffizient bestimmbar

$$Nu_{quer} = 0{,}3 + \left(Nu_{quer,lam}{}^{2} + Nu_{quer,turb}{}^{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

mit

$$Nu_{quer,lam} = 0{,}664 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Pr^{\frac{1}{3}}$$

$$Nu_{quer,turb} = \frac{0{,}037 \cdot Re^{0{,}8} \cdot Pr}{\left(1 + 2{,}443 \cdot Re^{-0{,}1} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right)}$$

$Nu_{quer,lam}$ und $Nu_{quer,turb}$ stehen für den laminaren und turbulenten Anteil am Wärmeübergang.

Berechnungen des angepassten Wärmeübergangskoeffizienten (Kap. 4.4.3)

Die Widerstandbeiträge bei Verwendung der Stoffdaten bei 85 °C ergeben sich wie folgt: Für die Berechnung von R_a gilt: Äußeres Wärmeträgermedium ist Wasser. Der Volumenstrom des Wassers beträgt 25 L min^{-1}. Es umströmt die Reaktionsstrecke (d_a = 3 mm, d_i = 2 mm) in einem Ringspalt D_i = 0.108 m und D_a = 0.132. R_a ist

R_a = 0.0970 m K W^{-1}.

Für R_{Wand} gilt: Die Wanddicke beträgt 0.5 mm, die Wärmeleitfähigkeit ist 16 W m^{-1} K^{-1} (Edelstahl: 1.4301), also

R_{Wand} = 0.0127 m K W^{-1}.

Der angepasste k-Wert, um das Temperaturprofil zu anzunähern ist 600 W m^{-2} K^{-1}, es ist somit

R_{Ges} = 0.8333 m K W^{-1}.

Der angepasste innere Wärmeübergangskoeffizient ist folglich

α_i = 691 W m^{-2} K^{-1}.

Bei Nu = 3,66 berechnet sich ein α_i = 201 W m^{-2} K^{-1} und ein k-Wert von 193 W m^{-2} K^{-1}.

Anhang D – Verteilungskoeffizient

Verteilungskoeffizient

$$K_{Me\,Im} = \frac{c_{Me\,Im,IL}}{c_{Me\,Im,AM}} = \frac{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,IL}}{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,IL}\cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \dfrac{\dot{n}_{[BMIM]Br,IL}\cdot M_{[BMIM]Br}}{\rho_{[BMIM]Br}}}}{\dfrac{\dot{n}_{Me\,Im,ges} - \dot{n}_{Me\,Im,IL}}{\dfrac{(\dot{n}_{Me\,Im,ges} - \dot{n}_{Me\,Im,IL})\cdot M_{Me\,Im}}{\rho_{Me\,Im}} + \dfrac{\dot{n}_{BrBu,ges}\cdot M_{BrBu}}{\rho_{BrBu}}}}$$

Aus Überschichtsgründen werden die Variablen ersetzt.

$\dot{n}_{Me\,Im,IL}$	$= a$	M_{MeIm}	$= f$	ρ_{BrBu}	$= j$
$\dot{n}_{Me\,Im,ges}$	$= b$	M_{BrBu}	$= g$	$\rho_{[BMIM]Br}$	$= k$
$\dot{n}_{BrBu,ges}$	$= c$	$M_{[BMIM]Br}$	$= h$	K_{MeIm}	$= L$
$\dot{n}_{[BMIM]Br,IL}$	$= d$	ρ_{MeIm}	$= i$		

Es resultiert dann:

$$L = \frac{\dfrac{a}{\left(\dfrac{a\cdot f}{i} + \dfrac{d\cdot h}{k}\right)}}{\dfrac{b-a}{\left(\dfrac{(b-a)\cdot f}{i} + \dfrac{c\cdot g}{j}\right)}}$$

Die Lösung, mit Hilfe der Software Mathematica berechnet, ist:

$$a = \frac{1}{(2\cdot(-f\cdot j\cdot k + f\cdot j\cdot k\cdot L))}\cdot \left(\begin{array}{l} -c\cdot g\cdot i\cdot k - b\cdot f\cdot j\cdot k - d\cdot h\cdot i\cdot j\cdot L + b\cdot f\cdot j\cdot k\cdot L + \\ \left(\begin{array}{l} 4\cdot b\cdot d\cdot h\cdot i\cdot j\cdot L\cdot(-f\cdot j\cdot k + f\cdot j\cdot k\cdot L) + \\ (c\cdot g\cdot i\cdot k + b\cdot f\cdot j\cdot k + d\cdot h\cdot i\cdot j\cdot L - b\cdot f\cdot j\cdot k\cdot L)^2 \end{array}\right)^{0.5} \end{array}\right)$$

```
function dndV = Zweiphasen(V,n, M, a, Ta, H, A, Ea, R, K_MeIm); % Definition der Differentialgleichungen
als Funktion von V
                                                                % V = diskretisiertes Volumen des
Rohrreaktors
                                                                % n ist der von V abhängige
Lösungsvektor

dndV = zeros(5,1);                          % Die Differentialgleichungen in Form eines fünfzeiligen
Vektors
                                            % vier Stoffströme und die Temperatur in Abhängigkeit des
                                            % Reaktorvolumens (Reaktorlänge)

T = n(5);                                   % Temperatur K
Tc = T-273;                                 % Temperatur °C

% DICHTE
% 1-Brombutan
A_D_BrBu = 0.42953;
B_D_BrBu = 0.26278;
n_D_BrBu = 0.28909;
Tc_D_BrBu = 577;
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);       % kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                        % kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T +1.287132384;                            % kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                        % kg m-3
% [BMIM]Br aus Kim 2004
rho_BMIMBr = -0.00074286.*Tc + 1.319;                               % kg L-1
rho_BMIMBr_m3 = rho_BMIMBr*1000;                                    % kg m-3
% Dummy Dichte für potentielles LM
rho_LM = 1000 - 0.01*T;                                             % kg m-3

rho = [rho_BrBu rho_MeIm rho_BMIMBr rho_LM];

% Substitution
b = n(2);
c = n(1);
d = n(3);
```

```
%e = w_BrBu;
f = M(2);
g = M(1);
h = M(3);
i = rho(2);
j = rho(1);
k = rho(3);
L = K_MeIm;

n_MeIm_IL = 1./(2*(-f*j*k + f*j*k*L)).*(-c.*g*i*k - b.*f*j*k - d.*h*i*j*L + b.*f*j*k*L +
(4*b.*d.*h*i*j*L.*(-f*j*k + f*j*k*L) + (c.*g*i*k + b.*f*j*k + d.*h*i*j*L - b.*f*j*k*L).^2).^0.5);

n_MeIm_AM = n(2) - n_MeIm_IL;

% Berechnung der Gesamtmolenströme und Volumenströme
nges = n(1) + n(2) + n(3) + n(4);                                          % Axial abhängiger
Gesamtmolenstrom im Rohrreaktor mol s-1
Vges=n(1)*M(1)/rho(1) + n(2)*M(2)/rho(2) + n(3)*M(3)/rho(3) + n(4)*M(4)/rho(4); % Gesamtvolumenstrom L
s-1

V_IL = n_MeIm_IL*M(2)/rho(2) + n(3)*M(3)/rho(3);                     % Volumenstrom IL-Phase L s-1
V_AM = n_MeIm_AM*M(2)/rho(2) + n(1)*M(1)/rho(1);                     % Volumenstrom AM-Phase L s-1

c_MeIm_AM(1) = n_MeIm_AM(1)/V_AM(1);                                 % MeIm Konzentration AM-Phase mol
L-1
c_BrBu_AM(1) = n(1)/V_AM(1);                                         % BrBu Konzentration AM-Phase mol
L-1

% Längenverteilte Variablen
for i = 1:4
c(i)=n(i)/Vges;                                                     % Konzentrationen in axialer
Richtung mol K-1

end

% Reaktionsgeschwindigkeit
k0 =A*exp(-Ea/(R*T));                                               % Temperaturabhängige
```

```
k0 =A*exp(-Ea/(R*T));                                                    % Temperaturabhängige
Geschwindigkeitskonstante L mol-1 s-1
r = k0*c(1)^1*c(2)^1;                                                    % Reaktionsgeschwindigkeit mol L-1
s-1
r_AM = k0*c_MeIm_AM*c_BrBu_AM;                                           % Reaktionsgeschwindigkeit in der
AM-Phase mol L-1 s-1

%%% DIFFERENTIALGLEICHUNGEN
% Stoffbilanzen
dndV(1) = -r_AM*V_AM/(V_IL+V_AM);
dndV(2) = -r_AM*V_AM/(V_IL+V_AM);
dndV(3) = r_AM*V_AM/(V_IL+V_AM);
dndV(4) = 0;

% Energiebilanz (Wärmeaustönung wird nicht betrachtet, deshalb dndV(5) = dT/dV = 0
dndV(5) = 0;
```

```
%%%   SOLVERPROGRAMM
clear all

% STOFFDATEN DER EDUKTE BEI EINGANGSBEDINGUNGEN %
M = [0.137 0.08211 (0.137+0.08211) 0.04104]; % Molmassen M(1)= BrBu, M(2)= MeIm, M(3)=BMIM Br, M(4)=
Lösemittel  [kg/mol]
K_MeIm = 2;                                  % Verteilungskoeffizient von Methylimidazol zwischen der
IL-Phase und der AM-Phase

% 1-Brombutan bei 20°C
T_Edukte = 20;                               % Temperatur der Edukte in der Pumpe / °C
T_EdukteK = 20 + 273;                        % Temperatur der Edukte in der Pumpe / K
A_D_BrBu = 0.42953;                          % Koeffizienten für die Dichtebestimmung
B_D_BrBu = 0.26278;
n_D_BrBu = 0.28909;
Tc_D_BrBu = 577;
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T_EdukteK./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);     % Dichte BrBu / kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                              % Dichte BrBu / kg m-3

% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T_EdukteK +1.287132384;                          % Dichte MeIm / kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                              % Dcihte MeIm / kg m-3
rho_20 = [rho_BrBu rho_MeIm 0 0];

% Reaktionstechnische Daten und Kinetik
H = -96000;                                 % Reaktionsenthalpie / J mol-1
R = 8.31441;                                % ideale Gaskonstante / J mol-1 K-1
Ea = 82830;                                 % Aktivierungsenergie / J K-1
A = 7.82*10^8;                              % Stossfaktor / L mol-1 s-1

% Geometrische Daten des Rohrreaktors
dri=0.01;                                   % Innendurchmesser Rohrreaktor / dm
dra = 0.016;                                % Aussendurchmesser Rohrreaktor / dm
Ari=pi*(dri/2)^2;                           % Strömungsquerschnitt Rohrreaktor / dm2
l_r = 400;                                  % Länge des Rohrreaktors / dm

% für Wärmeübergang
a = 4/dri;                                  % Volumenspezifische Oberfläche des Rohrreaktors [1/dm]
```

```
kd = 9.52;                                  % Wärmedurchgangskoeffizient [J/(s*dm2*K)] entsprechen
W/(dm2*K)
%kd = 10000000;
Ta_C= 85;                                   % Außentemperatur [°C]
Ta=273+Ta_C;                                % Rohrreaktoraussentemperatur [K]

% EINGANGSGRÖßEN %
Vges_ein = 1;                               % Gesamtvolumenstrom / mL min-1
x_edukte = 1.2;                             % Molverhältnis von BrBu zu MeIm
Vein_BrBu = Vges_ein/(1+1/x_edukte*M(2)/M(1)*rho_20(1)/rho_20(2)); % Eingangsvolstrom BrBu g mL-1
Vein_MeIm = Vges_ein - Vein_BrBu;           % Eingangsvolstrom BrBu g mL-1

V_ein = [Vein_BrBu Vein_MeIm 0 0];          % Eingangsvolumenstrom BrBu, MeIm, BMIM Br, LM [ml/min]
m_ein = V_ein.*rho_20./1000;                % Eingangsmassenströme [kg/min]
n_ein = m_ein./M/60;                        % Eingangsmolenströme  [mol/s]

T_ein_c = 85;                               % Eingangstemperatur [°C]
T_ein = T_ein_c + 273;                      % Eingangstemperatur [K]

% DISKRETISIERUNG %
e=Ari*l_r;                                  % Volumen des Rohrreaktors [dm3]
dis = 200;                                  % Anzahl der Diskrete [1]
s=e/dis;                                    % Schrittweite Iteration [dm3]

%%% DIFFERENTIALGLEICHUNGSSOLVER % mit Intervallen und Eingangsgrößen, Solver ode23
[V,n]= ode23s(@Modell_Rohrreaktor_BMIM_Br_2Ph,[0:s:e],[n_ein T_ein],[], M, a, Ta, H, A, Ea, R, K_MeIm);

T = n(:,5);                                                         % axialer Temp.Verlauf / K
Tc = T-273;                                                         % axialer Temp.Verlauf / °C
T_refC = 125;                                                       % Referenztemperatur / K
T_refK = T_refC + 273;                                              % Referenztemperatur / °C

%-----------------------------------------------------------------------
% % DICHTE
%-----------------------------------------------------------------------
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);       % kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                        % kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
```

```
                                % Volumenspezifische Oberfläche des Rohrreaktors [1/dm]
                                     % kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T +1.287132384;                          % kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                      % kg m-3
% [BMIM]Br aus Kim 2004
rho_BMIMBr = -0.00074286.*Tc + 1.319;                             % kg L-1
rho_BMIMBr_m3 = rho_BMIMBr*1000;                                  % kg m-3
% Dummy Dichte für potentielles LM
rho_LM = 1000 - 0.01*T;                                           % kg m-3

rho = [rho_BrBu rho_MeIm rho_BMIMBr rho_LM];                      % Dichte-Vektor

% Berechnung des Gesamtvolumenstroms / L s-1
Vges=n(:,1)*M(1)./rho(:,1) + n(:,2)*M(2)./rho(:,2) + n(:,3)*M(3)./rho(:,3) + n(:,4)*M(4)./rho(:,4);

% integrale Massenbilanz
m_ges=n(:,1)*M(1)+n(:,2)*M(2)+n(:,3)*M(3)+n(:,4)*M(4);

%Massenströme
for i=1:4
m(:,i) = n(:,i).*M(i);                                            % Massenströme kg s-1
c(:,i) = n(:,i)./Vges;                                            % Konzentrationen mol L-1
V_teil(:,i)= m(:,i)./rho(:,i);                                    % Teilvolumneströme / L s-1
weight(:,i) = m(:,i)./m_ges;
end

% Generierung der Zeitachse
t=s./Vges;                                                        % Definition der Zeitabschnitte:
Volumen/Volumenstrom [s]

for i=2:(dis+1);                                                  % Aufsummierung der Zeitabschnitte
und Generierung
    t(i)=(t(i-1)+t(i));                                           % der Zeitachse [s]
    Zeit(i,1)= t(i)/60;                                           % Zeitvariable [min]
end

% Längenvariable
```

```
zdm=V/(Ari);                                                    % Längenvariable des Rohrreaktors
[dm]
zm =zdm/10;                                                     % Längenvariable des Rohrreaktors
[m]
zcm = zm*100;                                                   % Längenvariable des Rohrreaktors
[cm]

% Berechnung der Stoffverteilung
b = n(:,2);
c = n(:,1);
d = n(:,3);
%e = w_BrBu;
f = M(2);
g = M(1);
h = M(3);
i = rho(:,2);
j = rho(:,1);
k = rho(:,3);
L = K_MeIm;                                                     % Verteiungskoeffizient
CMeIm,IL/CMeIm,AM

n_MeIm_IL(:,1) = 1./(2*(-f.*j.*k + f.*j.*k.*L)).*(-c.*g.*i.*k - b.*f.*j.*k - d.*h.*i.*j.*L +
b.*f.*j.*k.*L + (4*b.*d.*h.*i.*j.*L.*(-f.*j.*k + f.*j.*k.*L) + (c.*g.*i.*k + b.*f.*j.*k + d.*h.*i.*j.*L
- b.*f.*j.*k.*L).^2).^0.5);

n_MeIm_AM(:,1) = n(:,2) - n_MeIm_IL(:,1);

V_IL(:,1) = n_MeIm_IL*M(2)./rho(:,2) + n(:,3)*M(3)./rho(:,3);       % Volumenstrom der IL-Phase L s-1
V_AM(:,1) = n_MeIm_AM*M(2)./rho(:,2) + n(:,1)*M(1)./rho(:,1);       % Volumenstrom der AM-Phase L s-1

V_AM_IL(:,1) = V_IL(:,1) + V_AM(:,1);                           % Gesamtvolumenstrom

c_MeIm_AM = n_MeIm_AM(:,1)./V_AM(:,1);                          % Konzentration von MeIm in der AM-
Phase mol L-1
c_BrBu_AM = n(:,1)./V_AM(:,1);                                  % Konzentration von BrBu in der AM-
Phase mol L-1
c_MeIm_IL = n_MeIm_IL(:,1)./V_IL;                               % Konzentration von MeIm in der IL-
Phase mol L-1
```

```
c_ratio = c_MeIm_IL./c_MeIm_AM;                                    % Kontrolle des
Verteilungskoeffizienten

% Gesamtstoffstrom und Umsatz
nges = n(:,1)+n(:,2)+n(:,3)+n(:,4);                                % Gesamtmolenstrom [mol/s]
X = (n(1,2) - n(:,2))/n(1,2);                                      % Umsatz bezogen auf MeIm
X_proz = X*100;                                                    % Umsatz in %

%% GRAPHEN
% Graph: Zeitlicher Umsatzverlauf
figure(1);
plot(Zeit,X);
title('Zeitlicher Verlauf des Umsatzes ');
xlabel('Zeit [min]');
ylabel('Umsatz [1]');

% Graph: Axialer Umsatzverlauf
figure(2);
plot(zm,X);
title('Axialer Verlauf des Umsatzes');
xlabel('Reaktorlänge [m]');
ylabel('Umsatz [1]');

% Graph: Axialer Volumenstromverlauf
figure(4);
plot(zm,V_IL,zm,V_AM);
title('Axialer Volumenstromverlauf');
xlabel('Reaktorlänge [m]');
ylabel('Volumenstrom [L s-1]');

% Graph: Axialer Konzentrationsverlauf in der AM Phase
figure(5);
plot(zm,c_MeIm_AM,zm,c_BrBu_AM);
title('Axialer Volumenstromverlauf');
xlabel('Reaktorlänge [m]');
ylabel('Volumenstrom [L s-1]');
```

```
function dndV = Mikroreaktor(V,n, M, a, Ta, H, A, Ea, R, lambda, Nu_slug, dri, dra, pi, l_r, R_WL,
R_aussen);
                                        % Definition der Differentialgleichungen als Funktion von V
                                        % V = diskretisiertes Volumen des Rohrreaktors
                                        % n ist der von V abhängige Lösungsvektor

dndV = zeros(5,1);                      % Die Differentialgleichungen in Form eines fünfzeiligen
Vektors
                                        % vier Stoffströme und die Temperatur in Abhängigkeit des
                                        % Reaktorvolumens (Reaktorlänge)

T = n(5);                               % Temperatur / K
Tc = T-273;                             % Temperatur / °C
T_refC = 85;                            % Temperatur / °C
T_refK = T_refC + 273;                  % Temperatur / K

%c_BrBu_PP = 0.07;                      % Löslichkeit von 1-Brombutan in der Produktphase / Gew-Anteil

% %-----------------------------------------------------------------------
% % % CP-WERTE
% %-----------------------------------------------------------------------
% 1-Brombutan (aus Carl L. Yaws, Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill
% Handbooks, 1999.
A_BrBu = 86.013;
B_BrBu = 0.46563;
C_BrBu = -0.0013952;
D_BrBu = 1.9565*10^(-6);
Cp_BrBu = A_BrBu + B_BrBu.*T + C_BrBu.*T.^2 + D_BrBu.*T.^3;             % J mol-1 K-1
Cpm_BrBu = Cp_BrBu/M(1);                                                 % J kg-1 K-1
% 1-Methylimidazol aus Mo 1999
Cp_MeIm = 0.0000119.*T.^3 - 0.0133797.*T.^2 + 5.1176974.*T - 468.460;   % J mol-1 K-1
Cpm_MeIm = Cp_MeIm/M(2);                                                 % J kg-1 K-1
% [BMIM]Br
Cpm_BMIMBr = (0.01125646.*T - 2.002)*1000;                               % J kg-1 K-1
Cp_BMIMBr = Cpm_BMIMBr*M(3);                                             % J mol-1 K-1
% Dummy Cp-Wert für potentielles LM
Cp_LM = 100 + 0.001*T;                                                   % J mol-1 K-1
```

```
% J mol-1 K-1

Cp = [Cp_BrBu Cp_MeIm Cp_BMIMBr Cp_LM];

%-----------------------------------------------------------------------
% % DICHTE
%-----------------------------------------------------------------------
% 1-Brombutan
A_D_BrBu = 0.42953;
B_D_BrBu = 0.26278;
n_D_BrBu = 0.28909;
Tc_D_BrBu = 577;
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);     % kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                       % kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T +1.287132384;                           % kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                       % kg m-3
% [BMIM]Br aus Kim 2004
rho_BMIMBr = -0.00074286.*Tc + 1.319;                              % kg L-1
rho_BMIMBr_m3 = rho_BMIMBr*1000;                                   % kg m-3
% LM
rho_LM = 0.1*T;

rho = [rho_BrBu rho_MeIm rho_BMIMBr rho_LM];

% Berechnung der Gesamtmolenströme und Volumenströme
nges = n(1) + n(2) + n(3) + n(4);                                  % Gesamtstoffstrom / mol s-1
mges = n(1)*M(1) + n(2)*M(2) + n(3)*M(3) + n(4)*M(4);              % Gesamtmassenstrom / kg s-1
Vges=n(1)*M(1)/rho(1) + n(2)*M(2)/rho(2) + n(3)*M(3)/rho(3) + n(4)*M(4)/rho(4); % Gesamtvolumenstrom / L
s-1

%V_PP = n(3)*M(3)/rho(3) + n(3)*M(3)*c_BrBu_PP/rho(1);
lambda_mittel = ((n(1)*M(1)*lambda(1)+ n(2)*M(2)*lambda(2)+ n(3)*M(3)*lambda(3))/mges)/10; % therm
Leitf. W dm-1 K-1

% Berechnung des k-Wertes im Slug Flow
alpha_innen = Nu_slug*lambda_mittel/dri;                           % Innerer Wärmeübergangskoeffizient /
W dm-2 K-1
```

```
R_innen = 1/(alpha_innen*dri);                                  % Innerer Wärmeübergangswiderstand /
dm K W-1

kd1 = 1/((R_innen + R_aussen + R_WL)*dri);                      % Wärmedurchgangskoeffizient / W dm-2
K-1

% Längenverteilte Variablen
for i = 1:4
c(i)=n(i)/Vges;                                                 % Konzentrationen in axialer Richtung
/ mol s-1
end

k0 =A*exp(-Ea/(R*T));                                           % Reaktionsgeschwindigkeitskonstante /
L mol-1 s-1
r = k0*c(1)^1*c(2)^1;                                           % Reaktionsgeschwindigkeit / mol L-1
s-1

%%% DIFFERENTIALGLEICHUNGEN

% Stoffbilanzen
dndV(1) = -r;
dndV(2) = -r;
dndV(3) = r;
dndV(4) = 0;

% Energiebilanz
dndV(5) = ((a*kd1*(Ta-T)) - (H*r))/((n(1)*Cp(1)+n(2)*Cp(2)+n(3)*Cp(3)+n(4)*Cp(4)));
```

```
%%%   SOLVERPROGRAMM
clear all

% Stoffdaten Edukte und Produkte
M = [0.137 0.08211 (0.137+0.08211) 0.04104]; % Molmassen Edukt1 (BuBr), Edukt2(MeIm), Produkt(BMIM Br)
und Lösemittel  [kg/mol]

% 1-Brombutan bei 20°C
T_Edukte = 20;                                                          % Temperatur der Edukte in der
Pumpe / °C
T_EdukteK = 20 + 273;
A_D_BrBu = 0.42953;
B_D_BrBu = 0.26278;
n_D_BrBu = 0.28909;
Tc_D_BrBu = 577;
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T_EdukteK./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);     % Dichte BrBu / kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                            % Dichte BrBu / kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T_EdukteK +1.287132384;                        % Dichte MeIm / kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                            % Dichte MeIm / kg m-3

rho_20 = [rho_BrBu rho_MeIm 0 0];

% Reaktionstechnische Daten und Kinetik
H = -96000;                                 % Reaktionsenthalpie / J mol-1
R = 8.31441;                                % ideale Gaskonstante / J mol-1 K-1
Ea = 82830;                                 % Aktivierungsenergie / J K-1
A = 7.82*10^8;                              % Stossfaktor / L mol-1 s-1

% Geometrische Daten des Rohrreaktors
dri=0.01;                                   % Innendurchmesser Rohrreaktor / dm
dra = 0.016;                                % Aussendurchmesser Rohrreaktor / dm
Ari=pi*(dri/2)^2;                           % Strömungsquerschnitt Rohrreaktor / dm2
l_r = 131.5;                                % Länge des Rohrreaktors / dm

%-----------------------------------------------------------------------
% % Input Daten für die k-Wert Berechnung
%-----------------------------------------------------------------------
```

```
-------------------------------------------------------
% Leitfähigkeit bei 85 °C in W m-1 K-1
lambda_BrBu = 0.0925;
lambda_MeIm = 0.1479;
lambda_BMIMBr = 0.2;
lambda = [lambda_BrBu lambda_MeIm lambda_BMIMBr];

alpha_aussen = 11.18; %47.11 (wasser),11.18 (UCO) % äusserer Wärmeübergangskoeeffizient W dm-2 K-1 aus
Berechnung in Matlab-Skript: kWert)
R_aussen = 1/((alpha_aussen)*dra);                % Wärmeübergangswiderstand für äußeren Wärmetransport
(aus Matlab-Skript kWert) / dm K W-1
R_WL = 0.0127*10;                                 % Wärmeübergangswiderstand durch Wärmeleitung (aus
Matlab-Skript kWert) / dm K W-1

Nu_slug = 2.5*3.66;                                % Nusselt-Zahl bei ausgebildeter laminarer Strömung
im Slug flow

% für Wärmeübergang
a = 4/dri;                                        % Volumenspezifische Oberfläche des Rohrreaktors / dm-
1
Ta_C= 75;                                         % Rohraußentemperatur / °C
Ta=273+Ta_C;                                      % Rohraussentemperatur / K

% Eingangsgrößen
Vges_ein = 10;                                    % Gesamtvolumenstrom / mL min-1
x_edukte = 1.0;                                   % Molverhältnis von BrBu zu MeIm
Vein_BrBu = Vges_ein/(1+1/x_edukte*M(2)/M(1)*rho_20(1)/rho_20(2)); % Eingangsvolstrom BrBu / g mL-1
Vein_MeIm = Vges_ein - Vein_BrBu;

V_ein = [Vein_BrBu Vein_MeIm 0 0];                % Eingangsvolumenstrom BrBu, MeIm, BMIM Br, LM / ml
min-1
m_ein = V_ein.*rho_20./1000;                      % Eingangsmassenströme / kg min-1
n_ein = m_ein./M/60;                              % Eingangsmolenströme / mol s-1

T_ein_c = 75;                                     % Eingangstemperatur / °C
T_ein = T_ein_c + 273;                            % Eingangstemperatur / K

% Diskretisierung
```

```
e=Ari*l_r;                                          % Volumen des Rohrreaktors / dm3
dis = 200;                                          % Anzahl der Diskrete / 1
s=e/dis;                                            % Schrittweite Iteration / dm3

%%% DIFFERENTIALGLEICHUNGSSOLVER % mit Intervallen und Eingangsgrößen, Solver ode23
[V,n]= ode23s(@Modell_Rohrreaktor_BMIM_Br,[0:s:e],[n_ein T_ein],[], M, a, Ta, H, A, Ea, R, lambda,
Nu_slug, dri, dra, pi, l_r, R_WL, R_aussen);

T = n(:,5);                                         % axialer Temp.Verlauf / K
Tc = T-273;                                         % axialer Temp.Verlauf / °C
T_refC = 85;                                        % Referenztemperatur / K
T_refK = T_refC + 273;                              % Referenztemperatur / °C

% %-----------------------------------------------------------------------
% % % CP-WERTE
% %-----------------------------------------------------------------------
% 1-Brombutan (aus Carl L. Yaws, Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill
% Handbooks, 1999)
A_BrBu = 86.013;
B_BrBu = 0.46563;
C_BrBu = -0.0013952;
D_BrBu = 1.9565*10^(-6);
Cp_BrBu = A_BrBu + B_BrBu.*T + C_BrBu.*T.^2 + D_BrBu.*T.^3;             % J mol-1 K-1
Cpm_BrBu = Cp_BrBu/M(1);                                                 % J kg-1 K-1
% 1-Methylimidazol aus Mo 1999
Cp_MeIm = 0.0000119.*T.^3 - 0.0133797.*T.^2 + 5.1176974.*T - 468.460;   % J mol-1 K-1
Cpm_MeIm = Cp_MeIm/M(2);                                                 % J kg-1 K-1
% [BMIM]Br aus Kim 2004
Cpm_BMIMBr = (0.01125646.*T - 2.002)*1000;                               % J kg-1 K-1
Cp_BMIMBr = Cpm_BMIMBr*M(3);                                             % J mol-1 K-1
% Dummy Cp-Wert für potentielles LM
Cp_LM = 100 + 0.001*T;                                                   % J mol-1 K-1

Cp = [Cp_BrBu Cp_MeIm Cp_BMIMBr Cp_LM];

%-----------------------------------------------------------------------
% % DICHTE
%-----------------------------------------------------------------------
```

```
% BrBu aus Yaws 1999
rho_BrBu = A_D_BrBu*B_D_BrBu.^-((1.-T./Tc_D_BrBu).^n_D_BrBu);           % kg L-1
rho_BrBu_m3 = rho_BrBu*1000;                                            % kg m-3
% 1-Methylimidazol aus Gu 2002
rho_MeIm = -0.000856438.*T +1.287132384;                                % kg L-1
rho_MeIm_m3 = rho_MeIm*1000;                                            % kg m-3
% [BMIM]Br aus Kim 2004
rho_BMIMBr = -0.00074286.*Tc + 1.319;                                   % kg L-1
rho_BMIMBr_m3 = rho_BMIMBr*1000;                                        % kg m-3
% Dummy Dichte für potentielles LM
rho_LM = 1000 - 0.01*T;                                                 % kg m-3

rho = [rho_BrBu rho_MeIm rho_BMIMBr rho_LM];

%-------------------------------------------------------------------------
% DYNAMISCHE/KINEMATIsCHE VISKOSITÄT         kinematische Viskosität
%-------------------------------------------------------------------------
% 1-Brombutan aus Yaws 1999
A_dyn_BrBu = -8.1638;
B_dyn_BrBu = 1134.2;
C_dyn_BrBu = 0.019376;
D_dyn_BrBu = -0.000018526;
log_dyn_BrBu = A_dyn_BrBu + B_dyn_BrBu./T + C_dyn_BrBu.*T + D_dyn_BrBu.*T.^2;
Dyn_BrBu = 10.^(log_dyn_BrBu);                                                % mPa s;
% 1-Methylimidazol nach van Velzen aus Ullmann 2008/2009?
B_dyn_MeIm = 814.106;
T0_dyn_MeIm = 297.279;
Dyn_MeIm = 10.^(B_dyn_MeIm.*(1./T-1/T0_dyn_MeIm));                           % mPa s
% [BMIM]Br aus Messungen bei IOLITEC
Dyn_BMIMBr = -0.00015966.*T.^3 + 0.20200526.*T.^2 - 85.321262.*T + 12041.8;     % mPa s

% Berechnung des Gesamtvolumenstroms / L s-1
Vges=n(:,1)*M(1)./rho(:,1) + n(:,2)*M(2)./rho(:,2) + n(:,3)*M(3)./rho(:,3) + n(:,4)*M(4)./rho(4);

% integrale Massenbilanz / kg s-1
m_ges=n(:,1)*M(1)+n(:,2)*M(2)+n(:,3)*M(3)+n(:,4)*M(4);
```

```
%Massenströme
for i=1:4
m(:,i) = n(:,i).*M(i);                                  % Massenströme / kg s-1
c(:,i) = n(:,i)./Vges;                                  % Konzentrationen / mol L-1
V_teil(:,i)= m(:,i)./rho(:,i);                          % Teilvolumenströme / L s-1
weight(:,i) = m(:,i)./m_ges;                            % Gewichtsanteile / 1
end

%-----------------------------------------------------------------------
%Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten
%-----------------------------------------------------------------------
% mittlere thermische Leitfähigkeit / W dm-1 K-1
lambda_mittel = ((n(:,1).*M(1)*lambda(1)+ n(:,2).*M(2)*lambda(2)+ n(:,3).*M(3)*lambda(3))./m_ges)./10;
% innerer Wärmeübergangskoeffizient / W dm-2 K-1
alpha_innen = Nu_slug*lambda_mittel./dri;
% Innerer Wärmeübergangswiderstand / dm K W-1
R_innen = 1./(alpha_innen*dri);
% Wärmedurchgangskoeffizient J s-1 dm-2 K-1 entspricht W dm-2 K-1
kd1 = 1./((R_innen + R_aussen + R_WL)*dri);
%-----------------------------------------------------------------------

% Strömungsgeschwindigkeit / dm s-1
v=Vges/Ari;
% mittlere Dichte des Reaktionsgemisches / kg L-1
rho_m = weight(:,1).*rho(:,1)+weight(:,2).*rho(:,2)+weight(:,3).*rho(:,3)+weight(:,4).*rho(:,4);

% Generierung der Zeitachse
t=s./Vges;                                              % Volumen/Volumenstrom / s

for i=2:(dis+1);                                        % Aufsummierung der Zeitabschnitte und
Generierung
    t(i)=(t(i-1)+t(i));                                 % der Zeitachse / s
    Zeit(i,1)= t(i)/60;                                 % Zeitvariable  / min
end

% Längenvariable
zdm=V/(Ari);                                            % Längenvariable des Rohrreaktors / dm
zm =zdm/10;                                             % Längenvariable des Rohrreaktors / m
```

```
                                                % Längenvariable des Rohrreaktors / m
zcm = zm*100;                                             % Längenvariable des Rohrreaktors / cm

% Gesamtstoffstrom und Umsatz
nges=n(:,1)+n(:,2)+n(:,3)+n(:,4);                         % Gesamtmolenstrom / mol s-1
X = (n(1,2) - n(:,2))/n(1,2);                             % Umsatz bezogen auf MeIm / 1
X_proz = X*100;                                           % Umsatz bezogen auf MeIm / %

mBMIM = n(:,3)*M(3)*60*60*24;                             % Massenstrom BMIM Br / kg day-1
mBMIMmin = n(:,3)*M(3)*60                                 % Massenstrom BMIM Br in / kg min-1

% dynamische Viskosität / mPa s
visk = -0.0001596558*Ta_C^3 + 0.0712471643*Ta_C^2 - 10.7233485540*Ta_C + 555.9555004733; % Viskositaet
BMIM Br / mPa s
visk_misch = weight(:,1).*Dyn_BrBu + weight(:,2).*Dyn_MeIm + weight(:,3).*Dyn_BMIMBr;
Re = v./10*dri/10./((1/1000)*visk./(rho_m*1000));

% Druckverlust / bar
deltaP = ((32*(visk/1000).*v./10).*zm./(dri/10)^2)/100000;                  % Druckverlust bei BIMMBr
reinstoff / bar
deltaP_misch = ((32*(visk_misch/1000).*v./10).*zm./(dri/10)^2)/100000;      % Druckverlust bei
Gemischviskosität / bar

% Raum-Zeit-Ausbeute / kg day-1 L-1
RZA = mBMIM./V;

% Umsatz bei rein laminarer Strömung
k0 =A*exp(-Ea/(R*T_ein));                                                   % Geschwindigkeitskonstante
bei T_ein [l/(mol*s)]
tlam = t(length(V));                                                        % mittlere hydrodynamische
Verweilzeit / s
Xlam = k0*c(1,2)*tlam*(1- (k0*c(1,2)*tlam/2)*log(1+(2/(k0*c(1,2)*tlam))));  % Umsatz bei laminarer
Strömung / 1
Xratio = X(length(V))/Xlam;                                                 % Umsatzverhältnis

%% GRAPHEN
% Graph: Zeitlicher Umsatzverlauf
figure(1);
```

```
plot(Zeit,X);
title('Zeitlicher Verlauf des Umsatzes ');
xlabel('Zeit [min]');
ylabel('Umsatz [1]');

% Graph: Axialer Umsatzverlauf
figure(2);
plot(zm,X);
title('Axialer Verlauf des Umsatzes');
xlabel('Reaktorlänge [m]');
ylabel('Umsatz [1]');

% Graph: Axialer Temperaturverlauf
figure(3);
plot(zm,Tc);
title('Axialer Temperaturverlauf');
xlabel('Reaktorlänge [m]');
ylabel('Temperatur [°C]');
% Graph: Axialer Stoffmengenverlauf
```