

Name der Forschungsstelle(n)

14182 BR /

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.09.2004 bis 31.05.06

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : 01.09.04 bis 31.05.06

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Mikrostrukturreaktoren als Werkzeuge für die verfahrenstechnische Untersuchung exothermer mehrphasiger Reaktionen

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigelegt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Berlin, den 25.08.06

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Zusammenfassung

Die Reaktionen von 1-Decen und 3-Acetoxy-1-octen mit Ozon wurden in einem Mikrofallfilmreaktor untersucht. Beide Olefine unterscheiden sich durch den Substituenten in α -Stellung zur olefinischen Doppelbindung, wodurch der Ablauf der Reaktion wesentlich beeinflusst wird.

Für 1-Decen gelöst in Dichlormethan erhält man als Hauptprodukt der Ozonierung das langkettige sekundäre Ozonid mit Selektivitäten zwischen 70 und 80%, wobei die Ozonidselektivität nur geringfügig vom Olefinumsatz abhängt. Führt man die Ozonierung von 1-Decen in Methanol als Lösungsmittel durch, bildet sich kein Ozonid, sondern durch Reaktion der Ylidzwischenstufe mit Methanol das langkettige Hydroperoxid. Für vergleichbare Bedingungen liegt die Hydroperoxidselektivität in der gleichen Größenordnung wie die des sekundären Ozonids bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Bildung des sekundären Ozonids vorwiegend über das langkettige Zwitterion als Zwischenstufe und dessen Reaktion mit Formaldehyd abläuft. Bei Anwesenheit der Acetoxygruppe wird dagegen der langkettige Aldehyd als Hauptprodukt erhalten. Aus den Abhängigkeiten der Produktselektivität vom Olefinumsatz wurde für das 3-Acetoxy-1-octen ein formales Reaktionsschema vorgeschlagen, das zeigt, welche Reaktionswege bei der Ozonierung dieses Olefins vorrangig beschriftet werden. Durch den Vergleich von Olefinen mit unterschiedlichen Substituenten in α -Stellung zur olefinischen Doppelbindung konnten neue Erkenntnisse zum Einfluss dieser Substituenten auf den Reaktionsmechanismus abgeleitet werden.

Für den Ozonierungsprozess wurden eine Vielzahl reaktionstechnischer Daten wie z. B. Abhängigkeiten der Produktbildung von den Konzentrationen der Olefine in der Flüssigphase, der Ozonkonzentration in der Gasphase, der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit und der Gasgeschwindigkeit bestimmt.

Vergleichende Untersuchungen im Batch- und in einem Rieselbettreaktor zeigten bei der Ozonierung zwar ähnliche Ergebnisse in den Produktselektivitäten, haben aber im Vergleich zum Mikrofallfilmreaktor den großen Nachteil, dass hier undefinierte Phasengrenzflächen vorliegen und örtliche Temperaturgradienten nicht ausgeschlossen werden können. Aufgrund des höheren Hold-up weisen diese Reaktoren ein größeres Gefahrenpotential auf.

Es wurden weiterhin erste Erkenntnisse zur Führung der Ozonierungsreaktion in einem Flüssigphasenprozess gewonnen, in dem das Ozon zunächst im Lösungsmittel gelöst und anschließend in einem Mikrostrukturreaktor mit dem Olefin zur Reaktion gebracht wurde.

Die Daten und die allgemein erworbenen Erkenntnisse zum Mechanismus der Ozonierung wurden in einem laufenden BMBF-Projekt zur Auslegung größerskaliger Mikrostrukturreaktoren für die Produktion in technischem Maßstab verwendet.

Die erzielten Ergebnisse zeigen aber auch, dass das ursprüngliche Ziel des Projektes, die Bestimmung der intrinsischen Kinetik der Ozonierung von Olefinen in mikrostrukturierten Reaktoren als Gas/Flüssigreaktion ohne Überlagerung von Stofftransportprozessen, nicht realisierbar war. Auch die verbesserten Stoff- und Wärmetransport-Eigenschaften eines Mikrostrukturreaktors reichen hierfür nicht aus. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Olefinozonierung im Mikrofallfilmreaktor stark vom Stofftransport beeinflusst bzw. von diesem bestimmt wird. Die erhaltenen reaktionstechnischen und mechanistischen Erkenntnisse über den Ablauf von Ozonierung können für die technische Umsetzung dieses Prozesses verwendet werden.

Das Ziel des Vorhabens wurde zum Teil erreicht.

1. **Forschungsthema**

Mikrostrukturreaktoren als Werkzeuge für die verfahrenstechnische Untersuchung exothermer mehrphasiger Reaktionen

2. **Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung**

Die Mikroreaktionstechnik ist ein schnell wachsendes Wissensgebiet, das eine vielfältige Anwendung findet [1]. Mikrostrukturierte Reaktoren weisen gegenüber konventionellen Reaktoren bestimmte Vorteile auf, wie z.B. verbesserte Isothermie, erheblich intensiverer Stoffaustausch, Möglichkeit der gezielten Konzentrationsführung, kleine freie Weglängen und geringe Volumina, wodurch z. B. Reaktionen im Explosionsbereich gefahrlos durchgeführt werden können. Diese Eigenschaften machen die mikrostrukturierten Reaktoren als innovatives verfahrenstechnisches Werkzeug interessant.

Für Gas/Flüssig-Reaktionen gibt es bisher nur zwei genau für diese Aufgabenstellung entwickelte Mikrostrukturreaktoren, die Mikroblasensäule und den Mikrofallfilmreaktor [2,3].

Auf der IMRET 7 2003 in Lausanne, vorgestellte Ergebnisse zum gasseitigen Stofftransport im Mikrofallfilmreaktor zeigen, dass dieser Reaktor für die Untersuchung schneller, exothermer Gas/Flüssig-Reaktionen geeignet ist [4]. Kinetische Untersuchungen wurden jedoch nicht durchgeführt.

Die wissenschaftlich-technische Zielstellung dieses Projektes besteht vor allem darin, erstmals nachzuweisen, dass ein Mikrofallfilmreaktor zur Bestimmung intrinsischer Kinetiken schneller und exothermer Gas/Flüssig-Reaktionen geeignet ist. Er soll damit als ein Werkzeug für den Reaktionstechniker zur Reaktorauslegung und Reaktoroptimierung etabliert werden.

Mit dem hier beantragten Forschungsprojekt soll die Anwendung der Mikroreaktionstechnik auf eine breitere Basis gestellt werden. Durch Nutzung sowohl von Gas/Flüssig- als auch Flüssig/Flüssig-Mikrostrukturreaktoren soll am Beispiel der Ozonierung von Olefinen sowohl ein Beitrag zur Anwendung dieser neuen Reaktionstechnik für die mechanistische Untersuchung dieses Reaktionstyps als auch zur verfahrenstechnischen Beschreibung dieser exothermen mehrphasigen Reaktion erbracht werden.

3. **Forschungsziel und Lösungsweg**

3.1 **Forschungsziel**

3.1.1 *Angestrebte Forschungsergebnisse*

Die generische Aufgabenstellung in diesem Projekt besteht darin, zu zeigen, dass der verwendete mikrostrukturierte Reaktor zur reaktionstechnischen Untersuchung einschließlich der Bestimmung kinetischer Daten von schnellen exothermen Gas/Flüssigreaktionen geeignet ist. Die aus den experimentellen Untersuchungen abgeleitete Kinetik soll benutzt werden, um die optimalen Reaktionsbedingungen für diesen Reaktortyp zu ermitteln bzw. Voraussagen für den optimalen Betrieb weiterer Reaktortypen bei schnellen exothermen Gas/Flüssigreaktionen abzuleiten. Die mit dem Mikrofallfilmreaktor erzielten Ergebnisse können andererseits dazu verwendet werden, einen kontinuierlichen Prozess zu entwickeln, der zu höheren Raum-Zeit-Ausbeuten führt als sie im Batchreaktor erhalten werden.

Dazu werden experimentelle kinetische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse zur Aufstellung und Validierung entsprechender kinetischer Modelle herangezogen werden. Mit Hilfe der ermittelten Kinetik soll das Verhalten des mikrostrukturierten Reaktors simuliert werden. Im Anschluss an die Simulation sollen Reaktionsparameter ermittelt werden, die für die optimale Auslegung sowohl von Mikrostrukturreaktoren als auch weiterer Reaktortypen dienen können. Weiterhin werden die Ergebnisse des Mikrofallfilmreaktors mit den Ergebnissen des Batchreaktors als auch mit den Ergebnissen eines Rieselbettreaktors verglichen.

Als Beispielreaktion soll in dem hier beschriebenen Projekt die Ozonierung olefinischer Doppelbindungen in Mikrostrukturreaktoren eingehend untersucht werden. Ozonierungsreak-

tionen finden breite Anwendung in der industriellen Herstellung von Feinchemikalien und werden bisher im Batchbetrieb durchgeführt. Aufgrund der Anreicherung der explosiven Zwischenprodukte Ozonid bzw. Hydroperoxid im Reaktor (bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel) sind Ozonierungen mit dem Auftreten eines hohen Gefährdungspotentials verbunden. Darüber hinaus verursachen Hot spots im Batchbetrieb unerwünschte Neben- und Zersetzungsreaktionen und vermindern damit die Effizienz des Gesamtprozesses. Daher stößt die Erarbeitung eines verbesserten Reaktorkonzeptes und die Ermittlung optimierter Verfahrensparameter auf großes Interesse.

In der Stellungnahme der Fa. ASCA wird auf eine weitere Problematik bei der Ozonierung von Olefinen im Lösungsmittel Methanol hingewiesen. Chemiker in diesem Unternehmen haben gefunden, dass Olefine zwar schneller als Methanol mit Ozon reagieren, aber nach Verbrauch der Olefine das Lösungsmittel Methanol zu Ameisensäure oxidiert wird. Diese Säure katalysiert nun die Acetalysierung des gebildeten Aldehydes mit Methanol. Um dennoch eine hohe Selektivität des gewünschten Zielprodukts (Aldehyd) zu erreichen, ist es wichtig, den Prozess so zu führen, dass die örtliche Ozonkonzentration die des Olefins nicht übersteigt. Im normalen Batchbetrieb, z.B. in einer Blasensäule, ist diese Bedingung nur schwer einzuhalten. Außerdem ist zu erwarten, dass die Ozonkonzentration in der Flüssigphase aufgrund der Gastransportlimitierung im Batchreaktor lokal sehr unterschiedlich ist. Nur nahe den Gasblasen wird eine hohe Ozonkonzentration in der Flüssigphase vorliegen, wodurch bereits vor dem Erreichen des vollständigen Umsatzes Nebenreaktionen mit dem Methanol möglich sind. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Verweilzeit, Eingangskonzentrationen usw.) und eine verbesserte Verteilung des Ozons im Reaktionsvolumen sollte die beschriebene Nebenreaktion in mikrostrukturierten Reaktoren unterdrückt werden.

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Das Ziel des Projektvorschlages ist es, am Beispiel der Ozonierung eines Olefins zum entsprechenden Aldehyd die vorteilhafte Nutzung von Mikrostrukturreaktoren für die kontinuierliche Reaktionsführung von Reaktionen, bei denen explosive Zwischenprodukte entstehen, zu demonstrieren. Zum anderen wird ihr Potenzial als Werkzeug zur Gewinnung von kinetischen Daten demonstriert, um das Verhalten unterschiedlicher Reaktortypen vorauszusagen und verallgemeinerungsfähige Vorschläge zur kontinuierlichen Reaktionsführung von schnellen exothermen Gas/Flüssig-Reaktionen unter Vermeidung der Anreicherung explosiver Zwischenprodukte zu erarbeiten.

Die Arbeiten sollen einen Beitrag für eine verbreiterte Anwendung von Mikrostrukturreaktoren für weitere Gas/Flüssig- und Flüssig/Flüssig-Reaktionen liefern. Insgesamt soll eine Methodik zur Verfügung gestellt werden, die in allgemeiner Form zur Ermittlung verfahrenstechnischer Parameter für Gas/Flüssig-Reaktionen herangezogen werden kann.

3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Die Ozonierung von Olefinen soll sowohl in einem Gas/Flüssig- als auch in einem Flüssig/Flüssig-Mikroreaktor durchgeführt werden. Als Modellreaktion wird zunächst die Ozonierung von 1-Decen zu Nonanal untersucht. Die Abb.1 zeigt das Reaktionsschema und die auftretenden Zwischen- und Nebenprodukte.

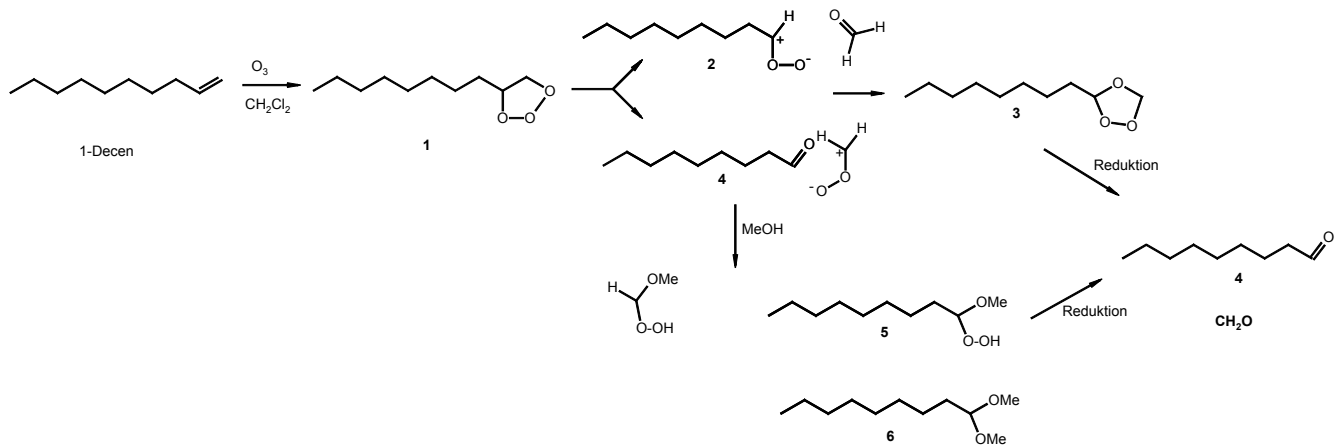


Abb.1 Formales Schema der Ozonierung von 1-Decen

Durch Addition von Ozon an die olefinische Doppelbindung bildet sich im ersten Schritt ein instabiles nicht nachweisbares primäres Ozonid **1**, das sich sofort in ein sekundäres Ozonid **3** umwandelt (vgl. Abb. 1). Beide sind explosiv. Das sekundäre Ozonid **3** kann ohne Isolierung durch Reduktionsmittel in das Nonanal **4** und Formaldehyd überführt werden. Arbeitet man in Gegenwart von Methanol, ist das Ozonid **3** nicht nachweisbar. Durch Reaktion des durch den Zerfall des Primärozonides **1** gebildeten Ylides **2** mit Methanol bildet sich in diesem Fall das ebenfalls explosive Hydroperoxid **5** und als Nebenprodukt das Acetal **6**. Das Hydroperoxid **5** lässt sich durch Reduktion ebenfalls ohne Isolierung in den entsprechenden Aldehyd **4** umwandeln.

Als eine weitere Reaktion wurde die Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** zu 2-Acetoxyheptanal **10** untersucht. Das Reaktionsschema ist in der Abb. 2 dargestellt. Ein Vergleich der Ergebnisse der Ozonierung beider Olefine erlaubt Rückschlüsse über den Einfluss des Substituenten (Acetoxy anstelle von H) in α -Stellung zur olefinischen Doppelbindung.

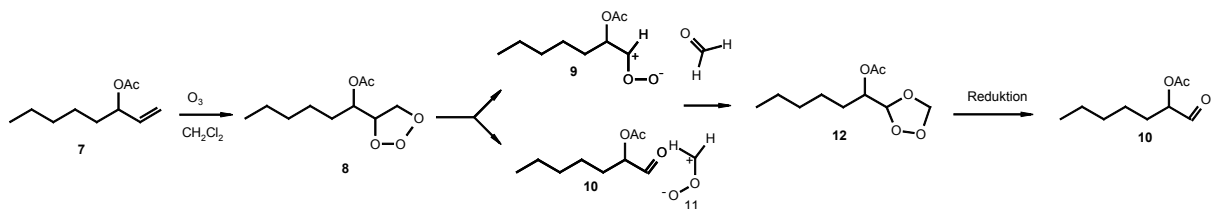


Abb. 2 Formales Schema der Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** in CH_2Cl_2

Im Projekt wurden eine Reihe von Ozonierungsexperimenten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit den beiden genannten Olefinen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden genutzt, um den Einfluss dieser Parameter auf den Olefinumsatz, die Produktbildung und den Ozonverbrauch darzustellen und Aussagen hinsichtlich des Einflusses von Stofftransporteinflüssen auf die erhaltenen Ergebnisse abzuleiten.

Allgemein wird angenommen, dass die Ozonierung von Olefinen einem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgt. Kinetische Daten zur Ozonierung von Olefinen in nichtwässriger Phase liegen in der Literatur nur vereinzelt vor [5, 6]. Da die Reaktion von Olefinen mit O_3 sehr schnell verlaufen kann, wurde für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Abreaktion der Olefine mit O_3 die Stop-Flow-Technik eingesetzt. Dabei wird ein bekanntes Volumen des Lösungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) mit Ozon gesättigt. Anschließend wird die Ozonkonzentration iodometrisch bestimmt. In einem weiteren Teil des Lösungsmittels wird das zu untersuchende Olefin mit bekannter Konzentration gelöst. Zum Zeitpunkt $t=0$ werden beide Lösungsmittelteile vereint und die gut durchmischte Lösung durch ein kurzes Rohr in eine

Messzelle gepumpt. In dieser Messzelle wird die zeitliche Änderung der Ozonkonzentration mit Hilfe eines UV-Spektrometers aufgezeichnet. Die Stöchiometrie der Reaktion wurde vorher mit Hilfe der Messung des Ozon- und Olefinverbrauchs in einer abgeschlossenen Messzelle bestimmt. Das Molverhältnis von umgesetztem Olefin zu Ozon (ca. 0.96) unterschied sich nur geringfügig vom erwarteten Wert von 1. Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lag der Konzentrationsbereich der Reaktanten zwischen $0,5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Die erhaltenen Daten konnten mit einem Zeitgesetz zweiter Ordnung beschrieben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($T = 25^\circ\text{C}$) der untersuchten Olefine (1-Hexen, 1-Penten und 2-Hexen) betrug ca. $1 \cdot 10^5$ l/(mol·s). Da bei dieser Methode das Ozon bei Reaktionsbeginn bereits in der Lösung vorlag, muss der Stofftransport von der gasförmigen in die flüssige Phase nicht berücksichtigt werden.

Kinetische Untersuchungen zur Ozonierung von Maleinsäuredimethylester (MDE) in Methanol [7] wurden in einem Batchreaktor durchgeführt. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Versuchen wurde hier die Ozonierung in einer gerührten flüssigen Phase über eine Ozon enthaltende Gasphase untersucht. Die Reaktionsbedingungen wurden so gewählt, dass eine weitere Intensivierung des physikalischen Stofftransportes (z.B. durch Erhöhung der Rührerdrehzahl) keinen Einfluss auf die Reaktion hatte. Die Ozonkonzentration in der flüssigen Phase stand im Gleichgewicht mit der Konzentration des Ozons in der gasförmigen Phase und blieb während der einzelnen Versuche konstant. Die Olefinkonzentration betrug $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Die Ozonkonzentration in der Flüssigphase variierte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0,134 und $0,574 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Da während der Versuche die Ozonkonzentration in der Lösung konstant blieb, konnten die Versuche mit einem Zeitgesetz erster Ordnung, das nur die Olefinkonzentration enthielt, ausgewertet werden. Nach Einbeziehung der Ozonkonzentration wurde die Reaktionskonstante für die Reaktion zweiter Ordnung bestimmt. Die Auswertung ergab für beide Reaktanten (Ozon und Olefin) eine Reaktionsordnung von 1. Da die Löslichkeit von Ozon in Methanol nur grob abgeschätzt wurde, wird die kinetische Konstante zweiter Ordnung nur in Verbindung mit dem Ostwaldkoeffizienten $L \cdot k_2$ angegeben. Für eine Temperatur von 264,2 K betrug dieser Wert 5,48 l/(mol·s). Die Geschwindigkeitskonstante für MDE liegt damit um mehrere Zehnerpotenzen unter der Geschwindigkeitskonstante der Ozonierung von 1-Hexen (Der Wert der Ostwaldkoeffizienten (L) für die Löslichkeit von O_3 in Methanol sollte nicht höher als 10 sein). Der Grund für die deutlich geringe Geschwindigkeitskonstante von MDE in Methanol im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante von 1-Hexen in Tetrachlorkohlenstoff sind die stark elektronenziehenden Substituenten an den die Doppelbindung tragenden Kohlenstoffatomen, wodurch die Elektronendichte der C-C-Doppelbindung stark verringert wird. Je geringer die Elektronendichte an der Doppelbindung, desto geringer ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Ozonierung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Ozonierung hängt somit stark von der Anzahl und der Art der Substituenten an der olefinischen Doppelbindung ab und kann, je nach Substitution, um mehr als sieben Zehnerpotenzen schwanken [8].

Die folgenden Untersuchungen sollten zeigen, ob Mikrostrukturen, die gegenüber herkömmlichen Reaktoren verbesserte Stofftransporteigenschaften besitzen, geeignete Werkzeuge für kinetische Untersuchungen zur Ozonierung nicht desaktivierter Olefine, bei denen das Ozon aus der Gasphase in die Flüssigphase übergeht, darstellen.

Ergebnisse

Löslichkeit von Ozon in Dichlormethan

Da keine Daten für die Löslichkeit von Ozon in Dichlormethan vorlagen, wurden diese experimentell abgeschätzt. Die zur Abschätzung der Löslichkeit von O_3 in CH_2Cl_2 eingesetzte Apparatur bestand aus einem Ozonisator, einem Ozondetektor und einem Dreihalskolben, der in ein Kühlbad eingetaucht war. Im ersten Hals des Kolbens befand sich die Ozonzu- und Abführung, im zweiten ein mechanischer Rührer zur besseren Durchmischung und im dritten Hals eine UV-Sonde, die in die CH_2Cl_2 -Lösung eintauchte. Die UV-Sonde diente dazu, zu kontrollieren, ob nach Abschaltung des O_3 -Stroms eine Zersetzung des Ozons im CH_2Cl_2 stattfindet.

Für die Versuche wurden 150 ml CH_2Cl_2 in einem Dreihalskolben vorgelegt und in einem Kühlbad auf die entsprechende Temperatur abgekühlt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der O_2/O_3 -Gasstrom von unten in das CH_2Cl_2 eingeleitet. Die Ableitung des Gasstroms zum Ozondetektor erfolgte über PTFE-Leitungen, wobei der Gasstrom vor Eintritt in den Ozondetektor durch einen Kühlfinger geleitet wurde, um mitgeführtes CH_2Cl_2 abzuscheiden. Die Konzentration des Ozons im Abgasstrom wurde in kurzen Zeitabständen kontinuierlich aufgezeichnet. Die Begasung der CH_2Cl_2 -Lösung wurde solange fortgesetzt, bis sich am Ozonmessgerät ein konstanter Endwert einstellte. Anschließend wurde die Gaszufuhr unterbrochen und die Ozonkonzentration für 60 min mittels UV-Sonde beobachtet. Während dieser Zeit blieb die Konzentration des Ozons in der Flüssigphase konstant, was zeigt, dass keine Zersetzung des Ozons im CH_2Cl_2 stattfindet. Die aus der Gasphase in die Flüssigphase übergegangene Menge an Ozon kann aus dem Ozonverlust der Gasphase durch Integration über die Zeit bestimmt werden.

Für geringe Konzentrationen eines in einer Flüssigkeit gelösten Gases und Temperaturen und Drücken weit unterhalb der kritischen Temperaturen und Drücken gilt das Henry'sche Gesetz, das besagt, dass die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases im Gleichgewicht mit seinem Partialdruck in der Gasphase steht, wobei sich die Moleküle in beiden Phasen im molekularen Zustand befinden müssen [9]. Die Henrykonstante ist temperaturabhängig und nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab. Zur Bestimmung der Henrykonstante wird die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit bei bekanntem Gaspartialdruck bestimmt.

Die Abschätzung der Henry-Konstante erfolgte folgendermaßen: Die zu einem bestimmten Zeitpunkt aus der Gasphase in das CH_2Cl_2 übergegangene Ozonmenge kann aus der Differenz des Ozonwertes am Eingang bzw. der zur entsprechenden Zeit t gemessenen Konzentration berechnet werden. Die Gesamtmenge des aus der Gasphase in die Flüssigphase übergegangenen Ozons kann durch Integration dieser Differenz über die Zeit von Beginn des Einleitens bis zum Erreichen eines konstanten Endwertes am Ozonmessgerät bestimmt werden. Der für die Berechnung der Henrykonstante verwendete O_3 -Partialdruck, der sich nach Sättigung im Dreihalskolben einstellt, ergibt sich aus dem O_3 -Partialdruck bei vollständiger Sättigung der CH_2Cl_2 -Lösung, korrigiert um den temperaturabhängigen anteilmäßigen Partialdrucks des CH_2Cl_2 in der Gasphase. Der Austrag von gasförmigem CH_2Cl_2 führt zu einer geringfügigen Abnahme des eingesetzten CH_2Cl_2 -Volumens mit der Zeit. Dessen Nichtberücksichtigung führt jedoch nur zu einem geringfügigen systematischen Fehler. Die mit dieser Methode bestimmten Henry-Konstanten sind in Tabelle 1 dargestellt. Die erhaltenen Werte zeigen, dass die Löslichkeit des Ozons in Dichlormethan um mehr als 10 mal so hoch ist als in H_2O ($\text{He}(\text{H}_2\text{O}, T = 278\text{K}) = 5100 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ [7]).

Tab. 1 Experimentelle und berechnete Daten zur Bestimmung der Henrykonstante für unterschiedliche Temperaturen

T (K)	O_3 -Eingang (g/m^3)	O_3 -Sättigung (g/m^3)	pO_3 -Verlust (mol)	C_{O_3} (mol/m^3)	pO_3 (kPa)	He ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)
262	103.8	92	$1.84\cdot 10^{-3}$	12.27	4.12	339
262	54	47.7	$1.25\cdot 10^{-3}$	8.33	3.11	253
243	100.4	92.8	$2.75\cdot 10^{-3}$	18.33	4.50	323
243	51.9	47.1	$1.46\cdot 10^{-3}$	9.73	2.24	250
253	101.9	93.5	$2.05\cdot 10^{-4}$	13.67	4.41	245
253	21.3	18.6	$5.09\cdot 10^{-4}$	3.39	0.85	230

Verweilzeitverteilung in der Gasphase

Für eine weitergehende Auswertung der bei der Ozonierung gewonnenen Daten ist es wichtig zu wissen, ob im Reaktor unter den angewandten Bedingungen Totvolumina, Kurzschlüsse oder Dispersionseffekte auftreten können. Eine Möglichkeit, dies zu untersuchen, bieten Messungen des Verweilzeitverhaltens einer in den Gasstrom injizierten inerten Spurenkomponente. Durch Messung des Signals dieser Komponente am Reaktoreingang und am Reaktorausgang und anschließender Entfaltung der beiden Signale lässt sich die Verweilzeitverteilung im Reaktor bestimmen.

Die Strömungsverteilung und das Verweilzeitverhalten der flüssigen Phase im Mikrofallfilmreaktor wurde bereits in [3] untersucht. Dort konnte gezeigt werden, dass die sich auf dem Reaktionsblech ausbildende Strömungsfront eine nahezu einheitliche Strömungsverteilung besitzt. Es wurde weiterhin gefunden, dass die mittleren Verweilzeiten der Teilströme auf dem Reaktionsblech ein Plug-flow-Verweilzeitverhalten wie ein ideales Strömungsrohr aufweisen.

Hinsichtlich des Verweilzeitverhaltens der gasförmigen Phase im Mikrofallfilmreaktor lagen zum Zeitpunkt der Bearbeitung hingegen noch keine experimentellen Befunde vor. Eine Skizze und ein Photo, die den Aufbau der Anlage, die für die Bestimmung der Verweilzeitverteilung in der Gasphase eingesetzt wurde, beschreiben, sind in Abb. 3 und Abb. 4 dargestellt.

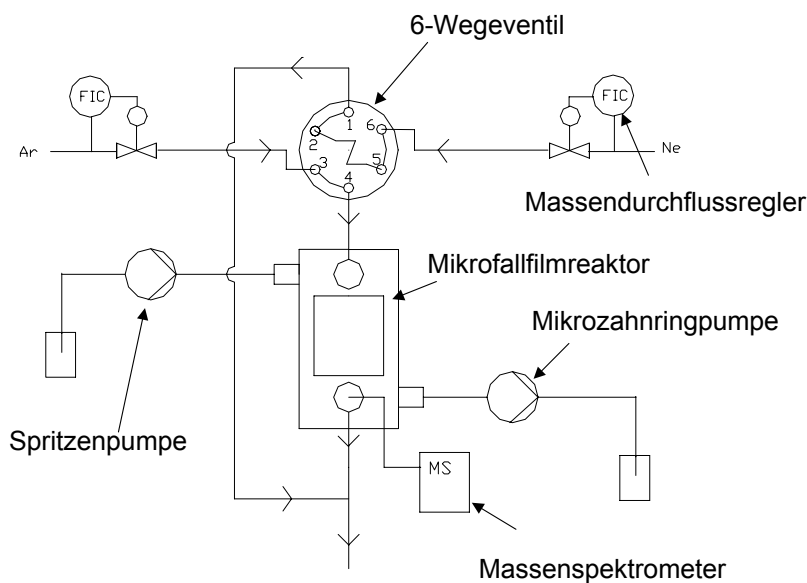


Abb. 3 Fließschema der Anlage für die Messung der Verweilzeitverteilung

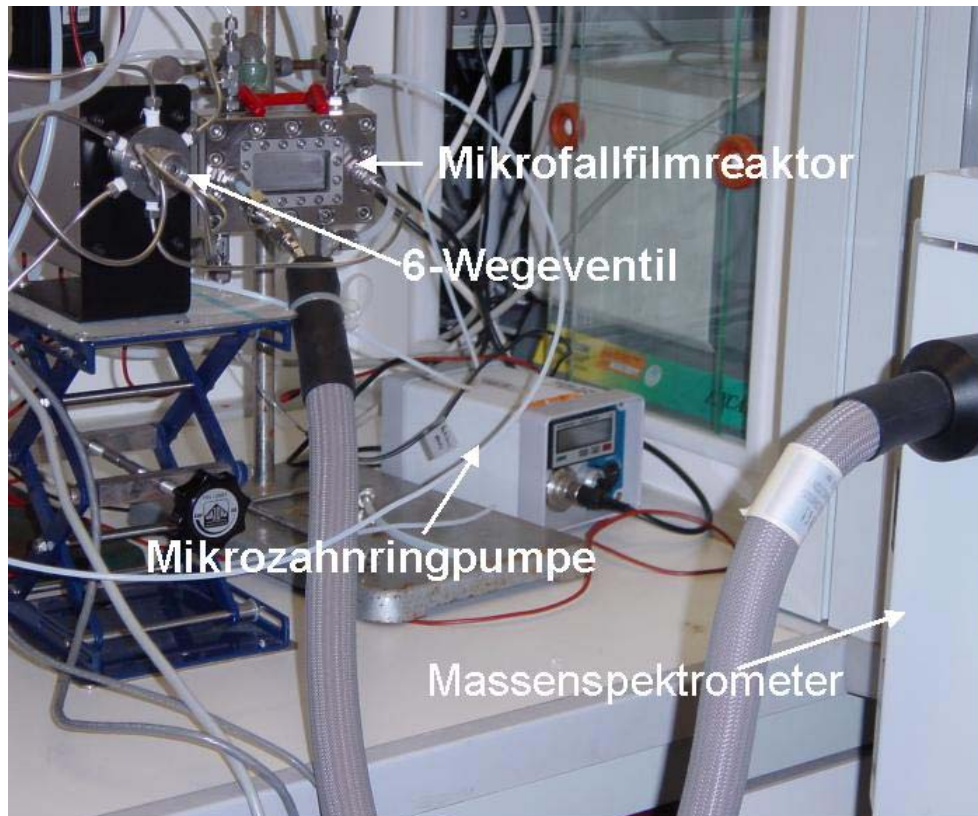


Abb. 4 Photo der Anlage für die Messung der Verweilzeitverteilung

Die Anlage besteht aus zwei Massendurchflussreglern für Ar und Ne, einem 6-Wegeventil mit 3 verschiedenen Probenschleifen, dem Mikrofallfilmreaktor, sowie 2 Pumpen zur Förderung einer flüssigen Komponente. Die Detektion des Tracers (Ne) erfolgte mit einem Massenspektrometers. Die Experimente wurden folgendermaßen durchgeführt: Mit Hilfe von 2 Massendurchflussreglern können die verwendeten Gase Ar und Ne exakt dosiert werden. Im Normalfall durchströmt Ar das 6-Wegeventil, um anschließend in den Mikrofallfilmreaktor zu gelangen, wobei die Probenschleife in dieser Zeit mit Ne gefüllt wird. Nach Umschalten des 6-Wegeventils durchströmt Ar die mit Ne gefüllte Probenschleife, wobei das sich in der Probenschleife befindliche Ne gemeinsam mit dem Ar in den Mikrofallfilmreaktor gelangt. Mit Hilfe des Massenspektrometers wurde sowohl das Ne-Signal am Reaktoreingang als auch am Reaktorausgang für jede angewendete Bedingung gemessen. Der Ar-Fluss variierte zwischen 12,7 und 981 ml/min. Um bei höheren Gasflüssen genügend Punkte des Signals aufzunehmen, wurden unterschiedliche Probenschleifen verwendet (Tab. 2). Bei Verwendung eines Massenspektrometers ist zu beachten, dass die Form des Ne-Signals durch die GC-Kapillare beeinflusst wird. Da jedoch sowohl die Form des Signals vor dem Reaktor als auch nach dem Reaktor durch die MS-Detektion in gleicher Weise beeinflusst wird, sollte sich bei der Bestimmung der Verweilzeitverteilung dieser Effekt nicht bemerkbar machen.

Tab.2 Eingesetzte Probenschleifen

Nr.	Fluss Ar (ml/min)	Vol (ml)
1	12,7	0,56
2	12,7 – 112	2
3	297 – 981	5,85

Der Eingang der MS-Kapillare befand sich während der Messung in der Mitte der zylinderförmigen Eintritts- bzw. Ausgangszone des Reaktors, d.h. nach Messung des

Eingangs- bzw. vor Messung des Ausgangssignals durchläuft das Fluid einen kurzen Weg, der außerhalb der Gas/Flüssig-Kontaktzone liegt. Mit Hilfe des MS kann die Ne-Konzentration am Reaktorausgang alle 0,3 s bestimmt werden. Die Fläche (A) unter der aufgenommenen Ne-Kurve entspricht dabei dem Quotienten aus der Konzentration der Tracerkomponente (M) geteilt durch die eingestellte Flussrate (v).

$$A = \int_0^{\infty} C dt \cong \sum_i C_i \Delta t_i = \frac{M}{v} \quad (1)$$

Aus den aufgenommenen Konzentrations-Zeit-Kurven lässt sich die mittlere Verweilzeit (\bar{t}) nach folgender Formel berechnen:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \cong \frac{\sum_i t_i C_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} = \frac{V}{v} \quad (2)$$

C_i ist dabei die im Zeitintervall t_i gemessene Ne-Konzentration, V – das Reaktorvolumen und v die eingestellte Flussrate. Mit Hilfe von Gleichung 2 kann nach Berechnung von \bar{t} das effektive Volumen des Reaktors berechnet werden, indem die mittlere Verweilzeit des Signals am Reaktoreingang von der am Reaktorausgang bestimmten mittleren Verweilzeit subtrahiert wird. Multipliziert mit der eingestellten Flussrate ergibt sich das effektive Reaktorvolumen (Tab. 3).

Tab. 3 Mittlere Verweilzeit ($\bar{t} = \bar{t}_{out} - \bar{t}_{int}$) und das daraus berechnete Reaktorvolumen für unterschiedliche Ar-Fließgeschwindigkeiten.

Eingesetzte Probenschleife	Fluss Ar (ml/min)	\bar{t} (s)	Reaktorvolumen (ml)
1	15,7	71,2	15,1
2	12,7	65,3	13,8
2	57	10,7	10,2
2	112	5,0	9,3
3	297	2,1	10,3
3	495	1,4	11,9
3	981	0,7	11,1

Die mit der Gleichung (2) berechneten Volumina liegen in der Größenordnung des mit Hilfe einer Messung der Gewichtszunahme nach Füllung des Gasraumes mit H₂O bestimmten theoretischen Volumens von ca. 11 ml. Die Untersuchungen zeigen, dass im untersuchten Flussbereich im eingesetzten Mikrofallfilmreaktor keine Totvolumina sowie Kurzschlüsse auftreten. Wird neben der gasförmigen Phase auch eine flüssige Phase in den Reaktor dosiert, wird kein messbarer Unterschied in den experimentellen Kurven im Vergleich zu den Ergebnissen bei Abwesenheit der flüssigen Phase gefunden. Dies ist nicht verwunderlich, da das Volumen der flüssigen Phase im Reaktor unter 2 % des Gesamtvolumens liegt.

In den nachfolgenden Abbildungen sind einige der für unterschiedliche Flussraten am Reaktorein- bzw. am Reaktorausgang gemessenen und auf eine Fläche von 1 normierten Ne-Kurven dargestellt.

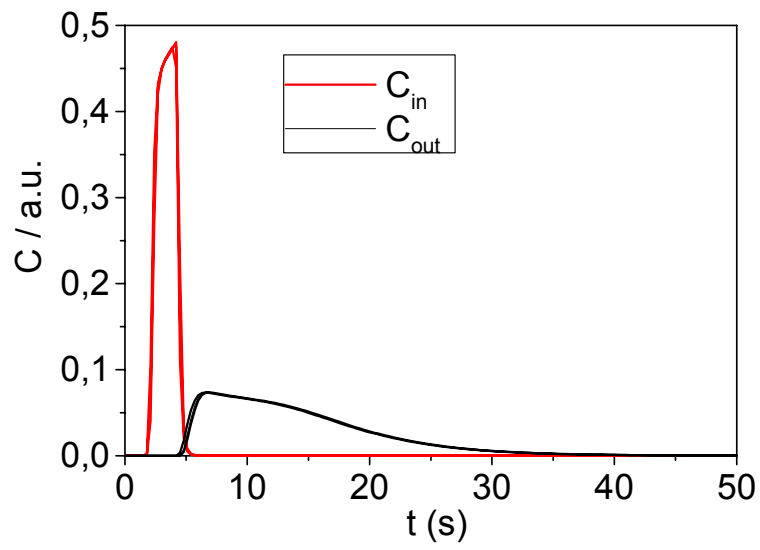


Abb. 5 Ne-Signal (auf 1 normiert) am Reaktoreingang und am Reaktorausgang bei einem Ar-Fluss von 57 ml/min (Probenschleife 2, 3 Messungen).

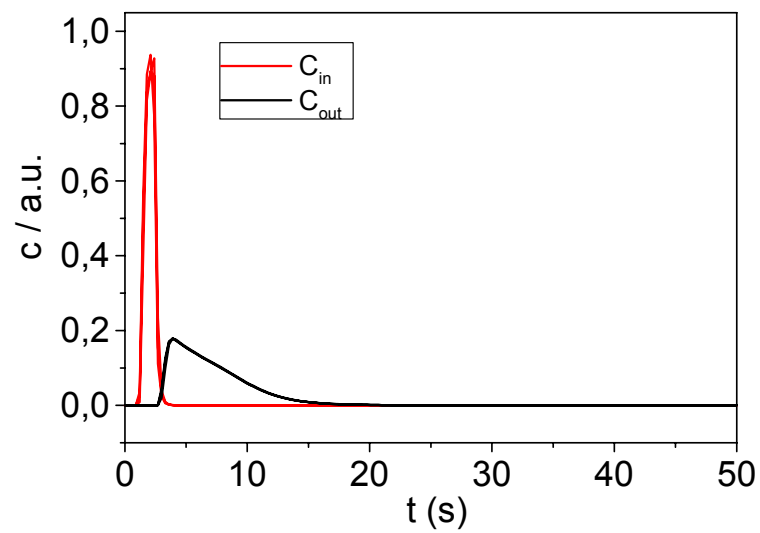


Abb. 6 Ne-Signal (auf 1 normiert) am Reaktoreingang und am Reaktorausgang bei einem Ar-Fluss von 115 ml/min (Probenschleife 2, 3 Messungen).

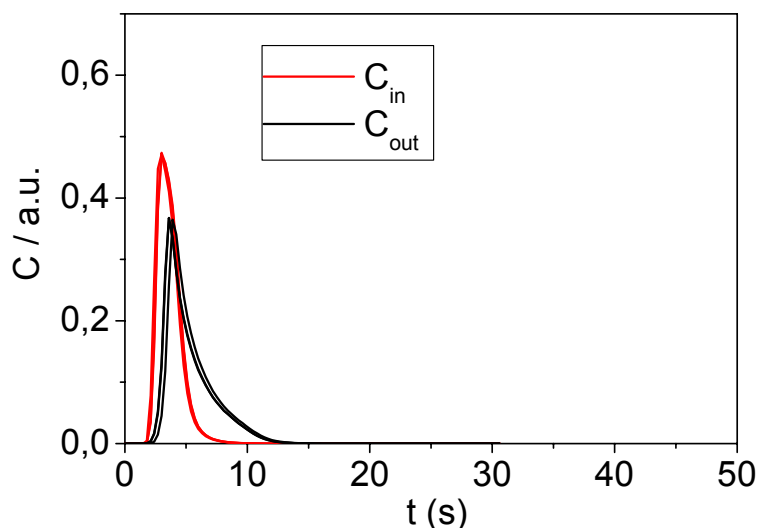


Abb. 7 Ne-Signal (auf 1 normiert) am Reaktoreingang und am Reaktorausgang bei einem Ar-Fluss von 297 ml/min (Probenschleife 3, 3 Messungen).

Eine kürzlich nach unseren Untersuchungen in diesem Projekt erschienene Arbeit [10] befasst sich ausführlich mit einer Untersuchung der Verweilzeitverteilung der gasförmigen Phase in einem identischen Mikrofallfilmreaktor. Hier wurde Ozon als Tracer benutzt und das Ozonsignal am Ein- und Ausgang des Mikrofallfilmreaktors mittels UV-Detektion aufgenommen. Die experimentellen Daten wurden mit einem Modell analysiert, bei dem die Verweilzeitverteilung des Ozons über der Gas/Flüssig-Kontaktzone im Fallfilmreaktor durch eine Serie von ideal durchmischten Rührkesseln (CSTR) beschrieben wird. Es wurde gefunden, dass die Anzahl der benötigten Rührkessel von der Reynolds-Zahl (Gas) abhängt. Die Anzahl der CSTR, die zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens notwendig sind, vermindert sich dabei von 10 für kleine Reynoldszahlen ($Re_{\text{Gas}} < 10$) auf annähernd 3 für Reynoldszahlen > 40 . Für höhere Reynoldszahlen bleibt die Anzahl der CSTR konstant. Für die Zunahme der Dispersion mit steigender Reynoldszahl wurden nach CFD-Simulation des Gasflusses im Mikrofallfilmreaktor 2 hydrodynamische Effekte verantwortlich gemacht, die Ausbildung von Rezirkulationen am Reaktoreingang und ein Eingangsjeteffekt. Die beobachtete Abweichung vom Plug-flow Verhalten erschwert eine Interpretation der erhaltenen Daten z.B. für die Untersuchung der Kinetik beträchtlich, insbesondere wenn Transporteinflüsse zu deren Interpretation herangezogen werden müssen.

Herstellung des Ausgangsolefins 3-Acetoxy-1-octen , des 2-Acetoxy-heptanals und der Ozonide

Entsprechend des Projektantrages wurde 1-Decen als Modellolefin für die Ozonierung untersucht. Zusätzlich sollte aber die Fragestellung beantwortet werden, welchen Einfluss Substituenten in α -Stellung zur olefinischen Doppelbindung haben. Es wurde deshalb 3-Acetoxy-1-octen **7** als weiteres Olefin ausgewählt, bei dem zusätzlich zu erwarten war, dass durch die UV-aktive Carbonylgruppe die Detektierung in der HPLC erleichtert wird.

Für die Herstellung dieses Olefins und des daraus entstehenden Aldehyds und des Ozonides wurden folgende Vorschriften angewendet:

3-Acetoxy-1-octen **7**

12,82 g (0,1 mol) 1-Octen-3-ol werden in 94,2 g Pyridin in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Rühren auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung wird langsam 51 g (0,5 mol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Nach Beendigung der Anhydridzugabe wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h stehengelassen, wodurch eine schwach

gelblich gefärbte Lösung entsteht. Nach Zugabe von 250 ml Methyl-tert-butylether wird die Lösung solange mit 100 ml einer 5% H_2SO_4 ausgeschüttelt, bis der pH-Wert der ausgeschüttelten Lösung dem der Waschlösung entspricht. Anschließend wird die organische Phase mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen des Methyl-tert-butylethers bleibt das acetoxilierte Olefin zurück, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird. Die Ausbeute an 3-Acetoxy-1-octen betrug 86 % (11 g).

2-Acetoxy-heptanal 10

9,52 g 3-Acetoxy-1-octen **7** werden in 137 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird in die gerührte Lösung Ozon (0,49 mmol/min) eingeleitet. Der Fortschritt der Reaktion wird mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach ca. 2 h ist im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsolefin mehr nachzuweisen. Anschließend werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 14,7 g (56 mmol) Triphenylphosphin (TPP) zur Reaktionslösung gegeben, wobei durch Reduktion des sekundären Ozonids der entsprechende Aldehyd gebildet wird. Das Fortschreiten der Reduktion wurde ebenfalls mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach vollständiger Reduktion wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Vor dem Einengen im Rotationsverdampfer wird die Lösung mit Hilfe von KJ/Eisessig auf Restspuren des explosiven Ozonids getestet. Aus dem nach dem Eindampfen verbleibenden Rückstand wird der Aldehyd mit Heptan extrahiert. Nach Abdestillieren des Heptans wird der zurückbleibende Aldehyd durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Ausbeute an Aldehyd betrug 43 % (4,1 g).

1-[1,2,4]Trioxolan-3-yl-essigsäureethylester 12

2,38 g (14 mmol) 3-Acetoxy-1-octen **7** löst man in 140 ml Dichlormethan und leitet bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 60 Min einen Sauerstoff/Ozonstrom ein (Fließgeschwindigkeit: 100 ml/min mit einer Ozonkonzentration von 2,12 mmol/l). Man konzentriert die Lösung bei Raumtemperatur auf etwa 15 ml (Vorsicht: Explosionsgefahr!), gießt auf 200 g Kieselgel und eluiert mit Dichlormethan. Die erhaltene Lösung wird in kleinen Portionen unter größten Sicherheitsvorkehrungen bei Raumtemperatur eingedampft. Man erhält eine farblose klare Flüssigkeit, die durch NMR-Spektroskopie als Ozonid **12** identifiziert wurde.

$^1\text{H-NMR}$: δ (p.p.m.) = 2,099 and 2,096 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-CO}$), 0,88 (t, 3 H, CH_3), 1,33 (6 H, m, CH_2), 1,73 and 1,82 (2 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH-O}$), 5,01 (1 H, m, $\text{CH}_2\text{-CH-O}$), 5,18 (1 H, 2 d, O-CH-O), 5,16 and 5,07 (2 H, 2 d, O- $\text{CH}_2\text{-O}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ (p.p.m.) = 13,95 (CH_3), 20,93 and 20,91 ($\text{CH}_3\text{-CO}$), 20,94; 20,91; 29,24; 29,28; 24,67; 24,50; 31,54; 31,49 (CH_2), 71,23 and 71,31 (C-O), 102,17 and 102,08 (O-CH-O), 94,23 and 94,12 (O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 170,3 and 170,1 (C=O).

Analytik

Die Bestimmung der Konzentration des Ozons am Reaktoreingang bzw. am Reaktorausgang erfolgte mit einem Ozonmessgerät der Fa. Fischer. Mit diesem Gerät können Ozonkonzentrationen bis 200 mg/m^3 mit einer Auflösung von $0,1\text{ mg/m}^3$ gemessen werden. Weiterhin wurde eine Titrationsmethode etabliert, die die Bestimmung der Ozonkonzentration in flüssigen einphasigen Systemen erlaubt, und deren Werte mit den Werten des Ozonmessgeräts übereinstimmen.

Die Analytik der Reaktionsprodukte wurde mit Hilfe der HPLC sowie einer weiteren Methode (1-Decen: GC, 3-Acetoxy-1-octen: NMR) durchgeführt. Nur die Kombination beider Methoden erlaubte eine Konzentrationsbestimmung des eingesetzten Olefins sowie seiner Ozonierungsprodukte (sekundäres Ozonid, langkettige Aldehyde, Carbonsäuren der langkettigen Aldehyde, Hydroperoxid, Acetal) in der Produktmischung.

Für das im Projektantrag vorgeschlagene 1-Decen lässt sich mit Hilfe der HPLC nur die Konzentration des sekundären Ozonids **3** bestimmen. Eine analytische Bestimmung des Olefins, des durch Ozonierung entstehenden Aldehyds **4** bzw. der entsprechenden Carbonsäure mittels HPLC ist jedoch mangels UV-aktiven Gruppierungen nicht möglich.

Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Konzentration dieser Komponenten in der Produktmischung nach Eichung mittels GC bestimmt werden kann. Dabei ist zu beachten, dass das gebildete Ozonid **3** unter den Bedingungen der GC-Analyse in den Aldehyd **4** bzw. die entsprechende Carbonsäure in einem konstanten Verhältnis zerfällt. Ist jedoch der Anteil des Ozonids am Aldehyd bzw. Carbonsäurepeak in der GC bekannt (aus der HPLC), kann dieser bei der Auswertung durch Subtraktion berücksichtigt werden. Als interner Standard wurde bei dieser Methode Dodecan verwendet.

Wird bei der Ozonierung von 1-Decen anstelle des CH_2Cl_2 Methanol als Lösungsmittel eingesetzt, verändert sich das Produktspektrum der Reaktion (vgl. Abb. 1). Anstelle des sekundären Ozonids **3** wird als Hauptprodukt das Hydroperoxid **5** erhalten. Dieses wurde mittels HPLC kalibriert. Das gebildete Acetal **6**, der Aldehyd **4** und die entsprechende Säure können wiederum mittels GC bestimmt werden. Die Analytik wird jedoch erschwert, da das Hydroperoxid nach der GC-Injektion in den Aldehyd **4**, das Acetal **6** und eine unbekannte Komponente mit einem annähernd konstanten Verhältnis zerfällt. Bei Kenntnis der Hydroperoxidkonzentration, bestimmt mittels HPLC, kann aus der GC-Kalibrierung die entsprechende GC-Fläche für die drei Zerfallsprodukte berechnet und von der gemessenen Peakfläche des Aldehyds bzw. des Acetals abgezogen werden. Die verbleibende Peakfläche wird dann für die Bestimmung der Aldehyd bzw. der Acetalkonzentration verwendet.

Beim Einsatz von 3-Acetoxy-1-octen **7** kann die Konzentration des eingesetzten Olefins bzw. des gebildeten sekundären Ozonids **12** mittels HPLC bestimmt werden. Die Bestimmung des entsprechenden Aldehyds **10** war jedoch mit dieser Methode nicht möglich, da dieser sehr instabil ist und wahrscheinlich in der HPLC-Säule zerfällt. Jedoch lässt sich das Olefin, der Aldehyd, das Ozonid und die entsprechende Säure mittels NMR nachweisen. Ist die Konzentration des Olefins bzw. des Ozonids in der Produktmischung bekannt, so lässt sich aus der Fläche des NMR-Signals unter Berücksichtigung der Anzahl der dieses Signal erzeugenden Protonen die Konzentration des Aldehyds bzw. der Carbonsäure bestimmen.

Da für die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung der Reaktionsmischung sowohl von 1-Decen als auch von 3-Acetoxy-1-octen **7** zwei verschiedene Methoden eingesetzt wurden, ist für einzelne Produkte mit einer geringeren Genauigkeit zu rechnen. Dies betrifft bei beiden Olefinen den Aldehyd bzw. die Carbonsäure.

Für die Trennung der Verbindungen mittels HPLC wurde eine Lichrospher RP18 Säule eingesetzt. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus H_2O und Acetonitril verwendet.

Tab. 4 Retentionszeiten der Signale im HPLC-Chromatogramm (Säule: Lichrosphere RP18)

Verbindung	Retentionszeit (min)	
	3-Acetoxy-1-octen	Decen
CH_2Cl_2	3,04	2,0
sekundäre Ozonid	5,7	4,3
Ausgangsolefin	8,5	nicht sichtbar
Säure		2,6
Eluent $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$	70:30	90:10
Fluss (ml/min)	1	1,2

Tab. 5 Daten der GC-Methode für die Detektion der Produkte der Ozonierung von 1-Decen

Säule	Restek-Stabilwax DA 30 m x 0,25 x 0,25 Ser.-Nr. 14 4343
Ofen	Starttemperatur: 50°C 2°C/min auf 60°C 40°C/min auf 240°C 2,5 min bei 240°C
Detektor FID Split Split flow (ml)	5:1 11,2

Der Olefinumsatz wurde für 3-Acetoxy-1-octen **7** mittels HPLC und für 1-Decen mittels GC nach folgender Formel bestimmt.

$$X_{\text{Olefin}} = 1 - \frac{C_{\text{Olefin}}^{\text{Ausgang}}}{C_{\text{Olefin}}^{\text{Eingang}}} \quad (3)$$

Bei Selektivitätsangaben bezieht sich die Selektivität immer auf die Anzahl der umgesetzten Mole an Olefin. Ist die Summe der Mole der Reaktionsprodukte kleiner als die Anzahl der umgesetzten Mole Olefin, so wird angenommen, dass Nebenprodukte entstehen, die bisher noch nicht isoliert und identifiziert werden konnten.

$$S_i = \frac{C_i^{\text{Ausgang}}}{C_{\text{Olefin}}^{\text{Eingang}} - C_{\text{Olefin}}^{\text{Ausgang}}} \quad (4)$$

Versuche zur Ozonierung in verschiedenen Mikrostrukturreaktoren

Vorversuche zur Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** wurden in verschiedenen mikrostrukturierten Reaktoren durchgeführt, um den geeignetsten Reaktortyp für die Untersuchungen zu ermitteln. Als Reaktoren kamen hierfür ein Einkanal- bzw. 5-Kanalinterdigitalmischer der Firma mikrogas chemtech GmbH, ein Zyklonmischer der gleichen Firma, eine Mikroblasensäule (MBS) und ein Mikrofallfilmreaktor (MFFR) vom IMM zum Einsatz. Die Mikrostrukturen unterscheiden sich hinsichtlich des Mischprinzips der Gas- und Flüssigphase und der Länge der Verweilzeit der beiden Phasen im Reaktor. Abbildung 8 zeigt das formale Fließschema der Ozonierungsapparatur.

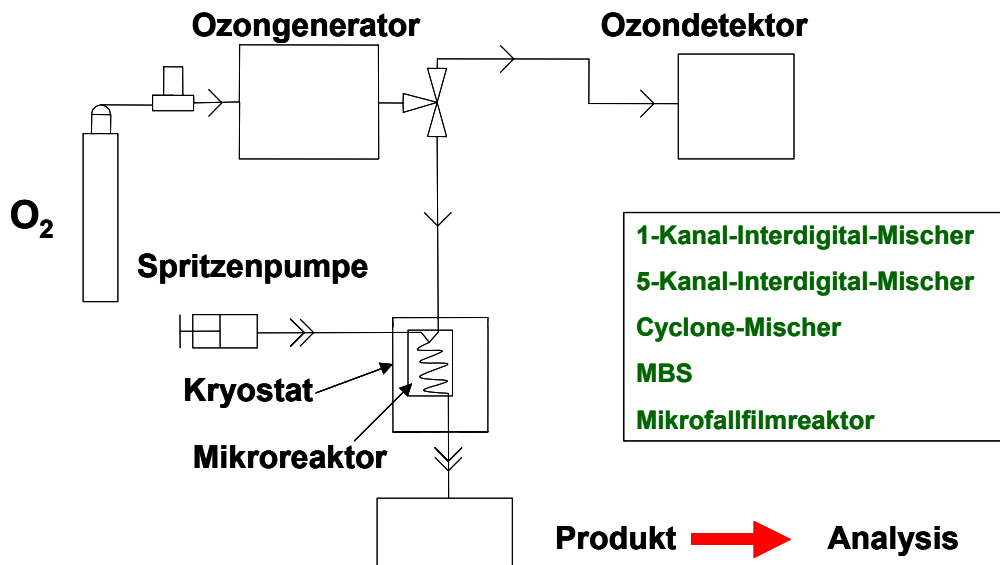


Abb. 8 Allgemeines Fließschema der Apparatur für Versuche zur Ozonierung in verschiedenen mikrostrukturierten Reaktoren.

Die Selektivität des erhaltenen sekundären Ozonids bei vollständigem Olefinumsatz in den unterschiedlichen Mikrostrukturen ist in der Abb. 9 gezeigt. Die höchsten Ozonidselektivität wurde im Mikrofallfilmreaktor gefunden, die niedrigste in den Interdigitalmischern und im Batchreaktor.

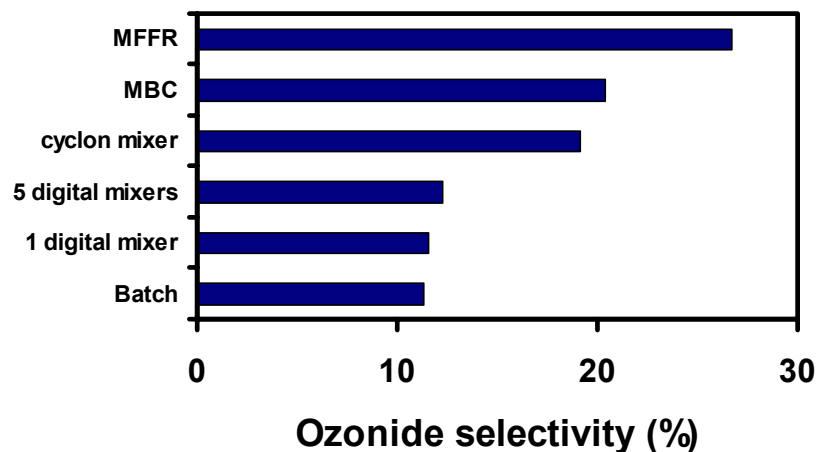


Abb. 9 Selektivität des sekundären Ozonids bei vollständigem Olefinumsatz in unterschiedlichen Mikrostrukturen ($C_{Olefin} = 0.1 \text{ mol/l}$, $T = 248 \text{ K}$, $P_{O_3} = 2-5 \text{ kPa}$).

Die Ozonierungen in verschiedenen Mikrostrukturen zeigten, dass die Versuche außer im Mikrofallfilmreaktor aufgrund des hohen Druckverlustes in den Mikrostrukturen und des maximal möglichen Vordruckes von 2 bar (konstruktionsbedingt durch den Ozonisator) nur mit einem maximalen Gasfluss von 150 ml/min durchgeführt werden konnten. Neben der größeren Variationsmöglichkeit im Gasfluss besitzt der Mikrofallfilmreaktor folgende weitere Vorteile:

- Bestimmung der Ozonkonzentration in der Gasphase am Reaktorausgang ist ohne größeren Aufwand möglich
- Definierte Kontaktierungsbedingungen Gas-Flüssig aufgrund der bekannten Kontaktfläche

➤ Definierte Schichtdicke der flüssigen Phase

Aus diesen Gründen wurde der Mikrofallfilmreaktor für die weiteren Untersuchungen zur Ozonierung eingesetzt.

Versuche zur Ozonierung im Mikrofallfilmreaktor

Für die Ozonierung der Olefine im Mikrofallfilmreaktor wurde eine Anlage aufgebaut, die in Abb. 10 schematisch dargestellt ist. Die Abb. 11 zeigt das Photo der Apparatur. Mit dieser Anlage soll der Einfluss verschiedener Reaktionsvariablen auf den Verlauf der Reaktion untersucht werden: Temperatur (-50°C bis $+5^{\circ}\text{C}$, bei technischen Ozonierungen im Batchbetrieb werden in der Regel Temperaturen von $< -30^{\circ}\text{C}$ angewendet), Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor (1 – 10 s), Verweilzeit der gasförmigen Phase im Reaktor, Ozonkonzentration im Gasgemisch (1 – 5 Vol%), Fließrichtung der gasförmigen im Vergleich zur flüssigen Phase (parallel bzw. entgegengesetzt) und Art des Lösungsmittels.

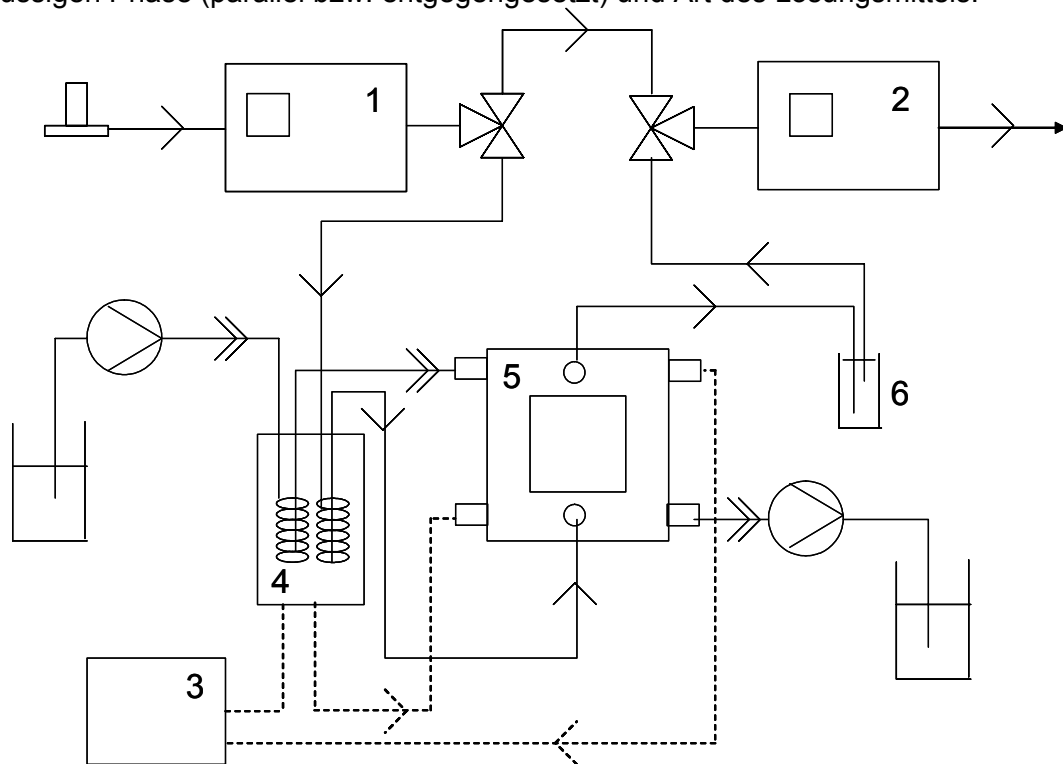


Abb. 10 Fließbild des Aufbaus der Ozonierungsapparatur (1 – Ozongenerator, 2 – Ozonmessgerät, 3 – Kryostat, 4 – Kühldewar, 5 – Mikrofallfilmreaktor, 6 – Kühlfinger).

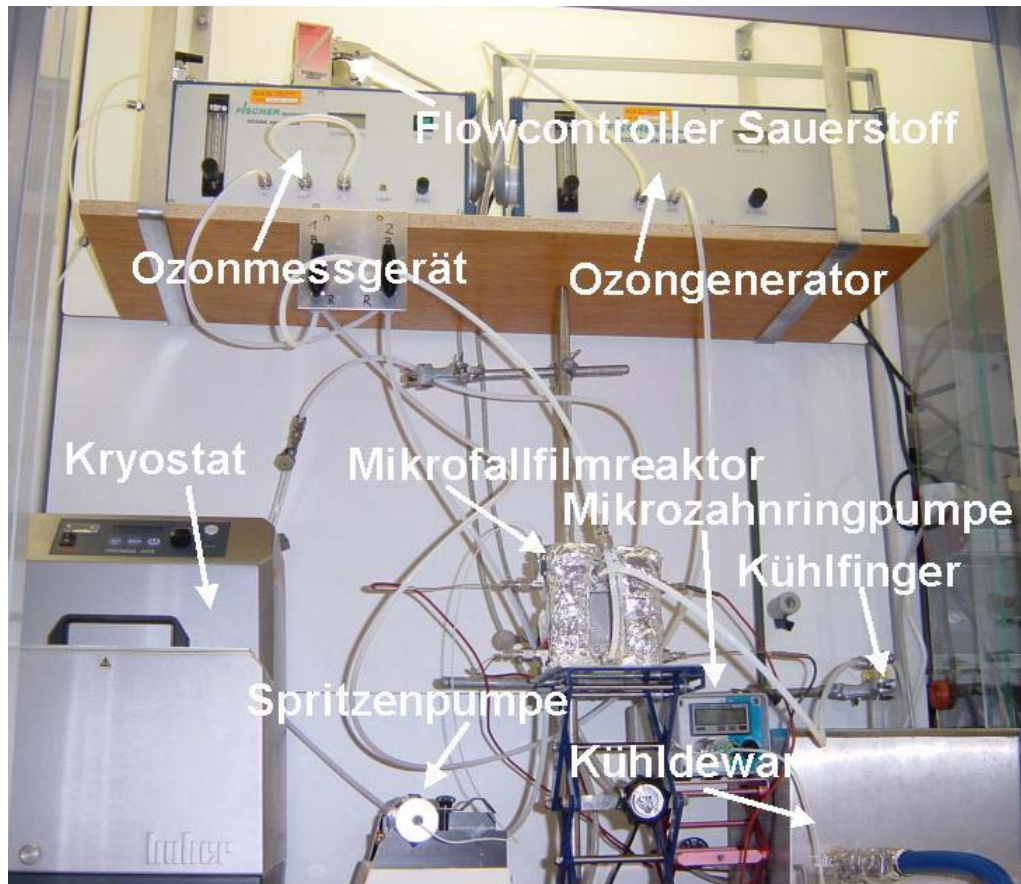


Abb.11 Photo der Ozonierungsapparatur.

Das CH_2Cl_2 bzw. das im CH_2Cl_2 gelöste Olefin, das bereits auf die ungefähre Reaktionstemperatur abgekühlt wurde (4), wird mit einer Pumpe in den Reaktor dosiert. Die Dosierung des Gasstroms erfolgt mit einem Massendurchflussregler. Dazu wird der Sauerstoffstrom durch den Ozonisator (1) geführt, wobei anteilmäßig Ozon gebildet wird. Der austretende Ozon/Sauerstoffstrom gelangt anschließend in den Mikrofallfilmreaktor (5). Die Kontaktierung der beiden Phasen erfolgt entweder im Gleich- oder im Gegenstrom. Die Ozonkonzentration am Reaktorein- und Reaktorausgang wird mit Hilfe eines Ozonmessgerätes bestimmt. Um dieses vor organischen Produkten zu schützen, durchläuft die am Reaktor austretende Gasmischung einen Kühlfinger, in dem die mitgerissenen organischen Bestandteile auskondensiert werden. Der maximal mögliche Ozonpartialdruck am Reaktoreingang ist kleiner als 5 kPa. Der Gesamtdruck betrug für alle Experimente 1 atm.

Die Ozonkonzentration am Reaktorein- und -ausgang wird mit Hilfe des Ozondetektors in der Einheit g/m^3 bestimmt. Die gemessenen Werte können bei Division mit der molaren Masse von Ozon ($M_{\text{O}_3} = 48 \text{ g/mol}$) auf die Einheit mol/m^3 umgerechnet werden. Der O_2 -Volumenstrom vor dem Ozongenerator wurde mit Hilfe eines MFC eingestellt. Die Ozonerzeugung aus O_2 im Ozonisator führt zu einer geringfügigen Abnahme des Volumenstroms, die im folgenden nicht weiter berücksichtigt wird. Eine weitere geringfügige Abnahme des Volumenstroms im Reaktor erfolgt durch die Ozon bzw. O_2 -Absorption (Löslichkeit von O_2 in CH_2Cl_2 ist ca. 10 mal kleiner als die des Ozons). Die Abnahme des Gesamtvolumenstroms infolge O_3 bzw. O_2 -Absorption liegt jedoch deutlich unter 5% und wird bei den folgenden Auswertungen nicht weiter berücksichtigt.

Der auf die Zeit bezogene experimentell bestimmte Ozonverbrauch (Absorptionsgeschwindigkeit) lässt sich mit folgender Formel berechnen.

$$q_{O_3} = (c_{O_3}^{\text{Eingang}} - c_{O_3}^{\text{Ausgang}}) \cdot \dot{V}_G \quad (5)$$

q_{O_3} - experimentell bestimmte Absorptionsgeschwindigkeit von Ozon (mol/s)

$c_{O_3}^{\text{Eingang}}$ - Ozonkonzentration am Reaktoreingang (mol/m³)

$c_{O_3}^{\text{Ausgang}}$ - Ozonkonzentration am Reaktorausgang (mol/m³)

\dot{V}_G - Gesamtvolumenstrom des Gases (m³/s)

Bevor auf die Ozonierungsergebnisse eingegangen wird, werden noch einige Resultate zur physikalischen Absorption des Ozons im CH₂Cl₂ vorgestellt.

Physikalische Absorption von Ozon in CH₂Cl₂

Hier wurde untersucht, ob die physikalische Absorption von Ozon in CH₂Cl₂ im Mikrofallfilmreaktor mit den Gleichungen für einen konventionellen Fallfilmreaktor beschrieben werden kann. Im konventionellen Fallfilmreaktor wird typischerweise bei konstanter Fließgeschwindigkeit die Höhe des Fallfilms variiert. Trägt man z.B. die für die entsprechenden Höhe gemessenen Quadrate der Absorptionsgeschwindigkeiten gegen die Höhe der Gas/Flüssig-Kontaktzone auf, erhält man eine Gerade, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Bei bekannter Gaslöslichkeit kann aus dem Anstieg der Geraden der Diffusionskoeffizient des Gases in der Lösung bestimmt werden [11]. Die Konstruktion des Mikrofallfilmreaktors erlaubt, im Gegensatz zum konventionellen Fallfilmreaktor, keine Veränderung der Länge der Strecke, in der Gas- und Flüssigphase miteinander in Kontakt treten. Variiert werden kann z.B. die Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase. Dies bedeutet jedoch, dass neben der Verweilzeit auch die Dicke des Flüssigkeitsfilms verändert wird.

Die Abb. 12 zeigt die Absorptionsgeschwindigkeit des Ozons im Mikrofallfilmreaktor für 2 unterschiedliche Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit des Dichlormethans. Der Ozoneingangspartialdruck war für alle Messungen identisch und betrug 2,27 kPa. Die Abnahme der Ozonkonzentration über den Mikrofallfilmreaktor lag bei allen Versuchen im Bereich zwischen 5 und 25%.

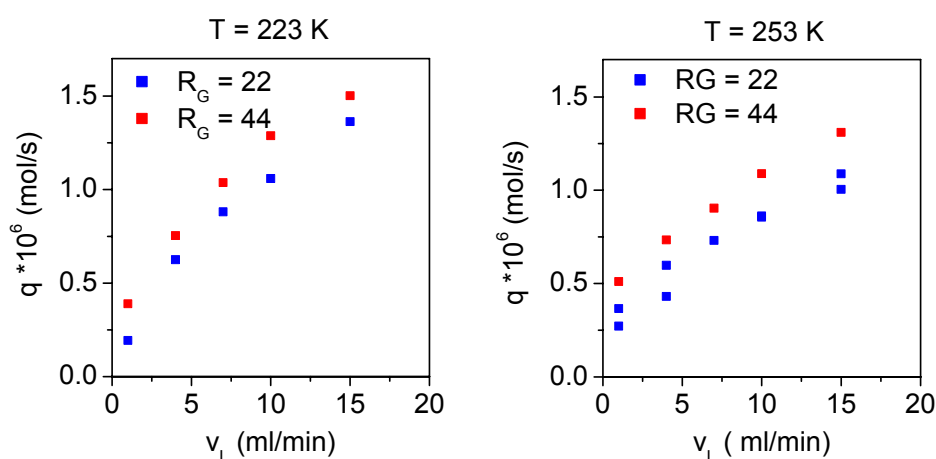


Abb. 12 O₃-Absorptionsgeschwindigkeit in CH₂Cl₂ in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase für 2 Fließgeschwindigkeiten der gasförmigen Phase ($Re_G = 22$: 270 ml/min O₂ und $Re_G = 44$: 520 ml/min O₂); $c_{O_3}^{\text{Eingang}} = 48 \text{ g/m}^3$, Gleichstrom).

Die Abb. 12 zeigt, dass die Absorptionsrate des Ozons mit Erhöhung der Flussrate der flüssigen Phase zunimmt. Die Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Flussrate der flüssigen Phase ist für 223 K stärker ausgeprägt als für 253 K.

Im konventionellen Fallfilmreaktor lässt sich die auf eine Einheitsfläche bezogene Absorptionsgeschwindigkeit des Ozons $Q(t)$ durch folgende Formel beschreiben [5]:

$$\frac{Q(t)}{t} = \frac{q_{O_3}}{\pi d h} \quad (6)$$

$Q(t)$ - Verbrauchsgeschwindigkeit bezogen auf eine Einheitsfläche (mol/cm^2)

h – Höhe des Fallfilms

d – Durchmesser des Reaktors

t – Verweilzeit der Flüssigkeit an der Phasengrenze (Höhe/Geschwindigkeit der flüssigen Phase an der Phasengrenzfläche)

Soll diese Formel auf den Mikrofallfilmreaktor angewendet werden, muss $\pi d h$ durch $n b h$ ersetzt werden.

$$\frac{Q(t)}{t} = \frac{q_{O_3}}{n \cdot b \cdot h} \quad (7)$$

n – Anzahl der Mikrokanäle

b – Breite eines Kanals (cm)

h – Länge eines Kanals (cm)

Die Zeit t , in der sich ein Volumenelement an der Phasengrenzfläche befinden kann, hängt von der Temperatur, den physikalischen Eigenschaften der flüssigen Phase (Dichte, Viskosität), dem Volumenstrom der flüssigen Phase und der Geometrie des Reaktors ab und lässt sich mit Hilfe folgender Formel bestimmen [11].

$$t = \frac{h}{u_s} = \frac{2h}{3} \left(\frac{3\mu_{liq}}{g\rho_{liq}} \right)^{1/3} \left(\frac{\pi d}{\dot{v}_{liq}} \right)^{2/3} \quad (8)$$

u_s – Geschwindigkeit der flüssigen Phase an der Grenzfläche Gas/Flüssig

g – Erdbeschleunigung

ρ_{liq} - Dichte der flüssigen Phase

μ_{liq} - Viskosität der flüssigen Phase

\dot{v}_{liq} - Volumenstrom der flüssigen Phase

Wird πd durch $n b$ ersetzt, ergibt sich die entsprechende Gleichung für den Mikrofallfilmreaktor.

$$t = \frac{h}{u_s} = \frac{2h}{3} \left(\frac{3\mu_{liq}}{g\rho_{liq}} \right)^{1/3} \left(\frac{n b}{\dot{v}_{liq}} \right)^{2/3} \quad (9)$$

Dabei wird angenommen, dass die Eindringtiefe des Ozons in dem Fallfilm in der zur Verfügung stehenden Zeit nur gering ist und deshalb mit der Oberflächengeschwindigkeit des Fallfilms (u_s) gerechnet werden kann.

Im Fall der physikalischen Absorption hängt $Q(t)$ neben der Kontaktzeit t von der Konzentration des Gases an der Phasengrenzfläche und vom Diffusionskoeffizienten des Gases im entsprechenden Lösungsmittel ab [5].

$$Q(t) = 2(c_G^* - c_{G,L}) \sqrt{\frac{D_G t}{\pi}} \quad (10)$$

D_G – Diffusionskoeffizient des Gases in der Flüssigkeit (m^2/s)

c_G^* – Gaskonzentration in der Flüssigkeit an der Phasengrenze Gas/Flüssig (mol/m^3)

$c_{G,L}$ – Gaskonzentration im Volumen der Flüssigkeit (mol/m^3)

Diese Gleichung lässt sich umformen zu

$$q = \frac{\pi dh \cdot Q(t)}{t} = 2 \cdot (c_G^* - c_{G,L}) \cdot n \cdot b \cdot h \cdot \sqrt{\frac{D_{O_3}}{\pi \cdot t}} \quad (11)$$

wobei auf der rechten Seite die gemessene Absorptionsgeschwindigkeit steht. Ersetzt man wiederum πdh durch $n \cdot b \cdot h$ und nimmt an, dass die Konzentration von Ozon im Volumen der flüssigen Phase 0 ist, wird für den Mikrofallfilmreaktor folgende Formel erhalten.

$$q = \frac{n \cdot b \cdot h \cdot Q(t)}{t} = 2 \cdot c_G^* \cdot n \cdot b \cdot h \cdot \sqrt{\frac{D_{O_3}}{\pi \cdot t}} \quad (12)$$

Die Abb. 13 zeigt eine Auftragung der absorbierten Ozonmenge in Abhängigkeit von $\frac{1}{\sqrt{t}}$.

Für die Berechnung der Zeit, in der sich ein Element der flüssigen Phase im Reaktor an der Phasengrenzfläche Gas/Flüssig aufhält, wurden in der Formel die der Reaktortemperatur entsprechenden Viskositäten, Dichten und Volumina von CH_2Cl_2 eingesetzt, die aus Nomogrammen (Viskosität [12]) und aus Formeln (Dichte [12]) berechnet wurden.

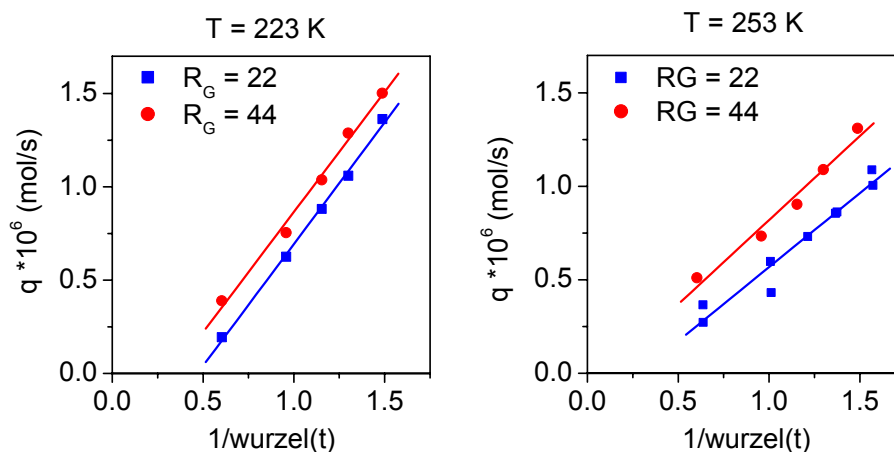


Abb.13 O_3 -Absorptionsraten in Abhängigkeit von $1/\sqrt{t}$ für 2 Temperaturen.

Diese Auftragung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen $1/\sqrt{t}$ und der experimentell bestimmten Absorptionsrate q , jedoch verläuft die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung. Der Grund für dieses Verhalten kann z.Z. noch nicht erklärt werden.

Untersuchung der Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** im Mikrofallfilmreaktor

Mit der oben beschriebenen Anlage wurden eine Reihe experimenteller Untersuchungen im Mikrofallfilmreaktor durchgeführt, um zu prüfen, ob und wenn möglich, unter welchen Bedingungen die Messung der intrinsischen Kinetik durchführbar erscheint. Dazu wurden für eine Olefinkonzentration sowohl die Verweilzeit der flüssigen Phase als auch die der gasförmigen Phase im Reaktor variiert und der Olefinumsatz sowie die Ozonabnahme für die entsprechende Bedingung bestimmt. Die Versuche wurden im Gegenstrom durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde zunächst Dichlormethan eingesetzt. Im folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse näher beschrieben.

Arbeitet man bei der Ozonierung in einem Lösungsmittel, das nicht an der Reaktion teilnimmt, so entsteht als Endprodukt der Ozonierung ein sekundäres Ozonid **12** (vgl. Abb. 14), das auf zwei unterschiedlichen Wegen gebildet werden kann. Dabei verlaufen sowohl die eigentliche Reaktion des Olefins mit Ozon, die Ringöffnung des Primäroxids **8** als auch die Reaktion der Aldehyde mit den Zwitterionen sehr schnell.

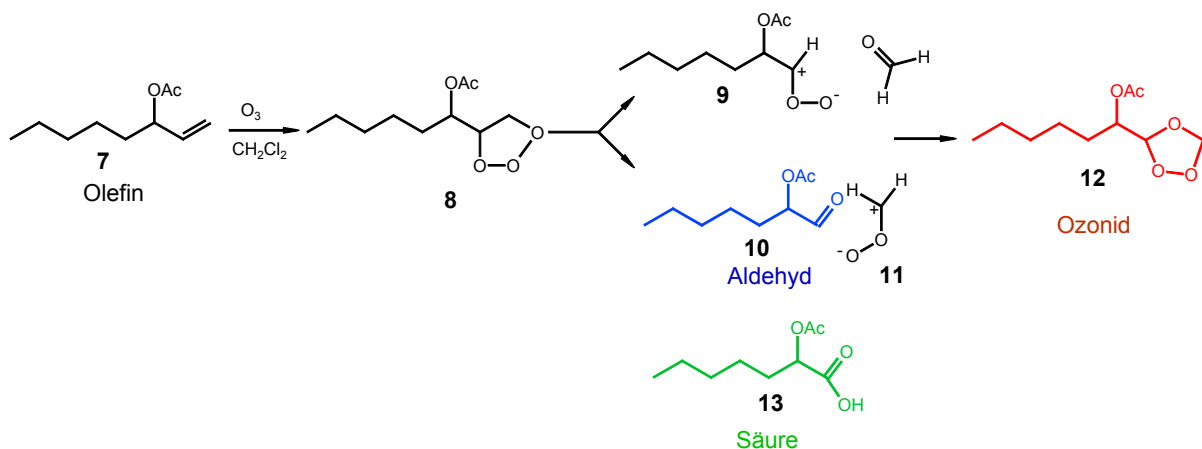


Abb.14 Formales Reaktionsschema für die Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** in CH_2Cl_2 .

Aus den Voruntersuchungen war bekannt, dass bei der Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** sowohl das sekundäre Ozonid **12** als auch der entsprechende Aldehyd (2-Acetoxy-heptanal) **10** gebildet werden. Als ein weiteres Produkt konnte die dem Aldehyd entsprechende Carbonsäure **13** identifiziert werden. Die Verteilung der einzelnen Produkte am Reaktorausgang in Abhängigkeit von der Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor ist in der Abb. 15 dargestellt. Aus dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass die Konzentration an Olefin mit steigender Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor ab- und die Konzentration an sekundärem Ozonid **12** und dem Aldehyd **10** zunimmt. Die Konzentration an Carbonsäure **13** nimmt ebenfalls mit steigender Verweilzeit zu, jedoch werden merkliche Säurekonzentrationen erst bei niedrigen Olefinkonzentrationen bzw. hohen Aldehydkonzentrationen beobachtet. Die Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor (τ) lässt sich mit Hilfe folgender Formel (13) berechnen [2].

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{\text{liq}}} = \frac{\text{Schichtdicke}(\delta) \cdot \text{Länge der Kontaktzone Gas/Flüssig}}{\text{Volumenstrom}_{\text{der flüssigen Phase}}}$$

$$\delta = \left[\frac{3 \dot{V}_{\text{liq}} \mu_{\text{liq}}}{\rho_{\text{liq}} g B} \right]^{1/3} \quad (13)$$

ρ_{liq} – Dichte der flüssigen Phase

μ_{liq} - Viskosität der flüssigen Phase

v_{liq} = Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase

B – benetzte Breite

g – Erdbeschleunigung

Bei der Berechnung der Verweilzeit der flüssigen Phase wird angenommen, dass sich die Viskosität und die Dichte der flüssigen Phase durch die physikalischen Daten von reinem CH_2Cl_2 bei der entsprechenden Reaktortemperatur beschreiben lassen. Diese Annahme erscheint vernünftig, da CH_2Cl_2 bei allen Experimenten im deutlichen Überschuss vorliegt.

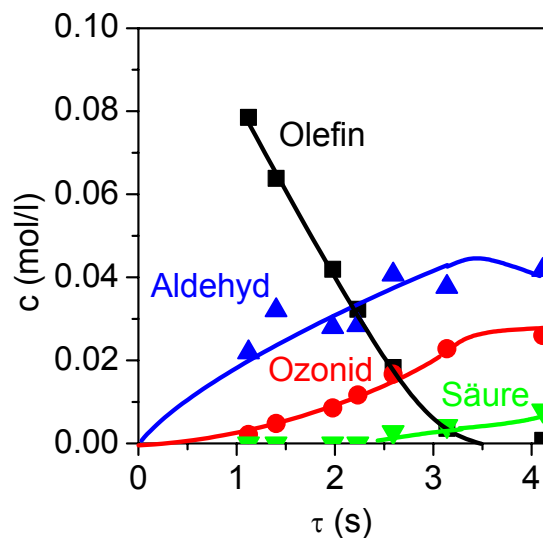


Abb.15 Produktkonzentration im Mikrofallfilmreaktor bei der Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** in Abhängigkeit von der Verweilzeit der flüssigen Phase im Mikrofallfilmreaktor ($T = 248 \text{ K}$, $p_{\text{O}_3, \text{G}} = 4,88 \text{ kPa}$, $V_{\text{GSTP}} = 100 \text{ ml/min}$, $C_{\text{Olef}} = 0,1 \text{ mol/l}$).

Eine Auftragung dieser Daten in einem Umsatz-Selektivitätsdiagramm für unterschiedliche Olefineingangskonzentrationen zeigt die Abb. 16.

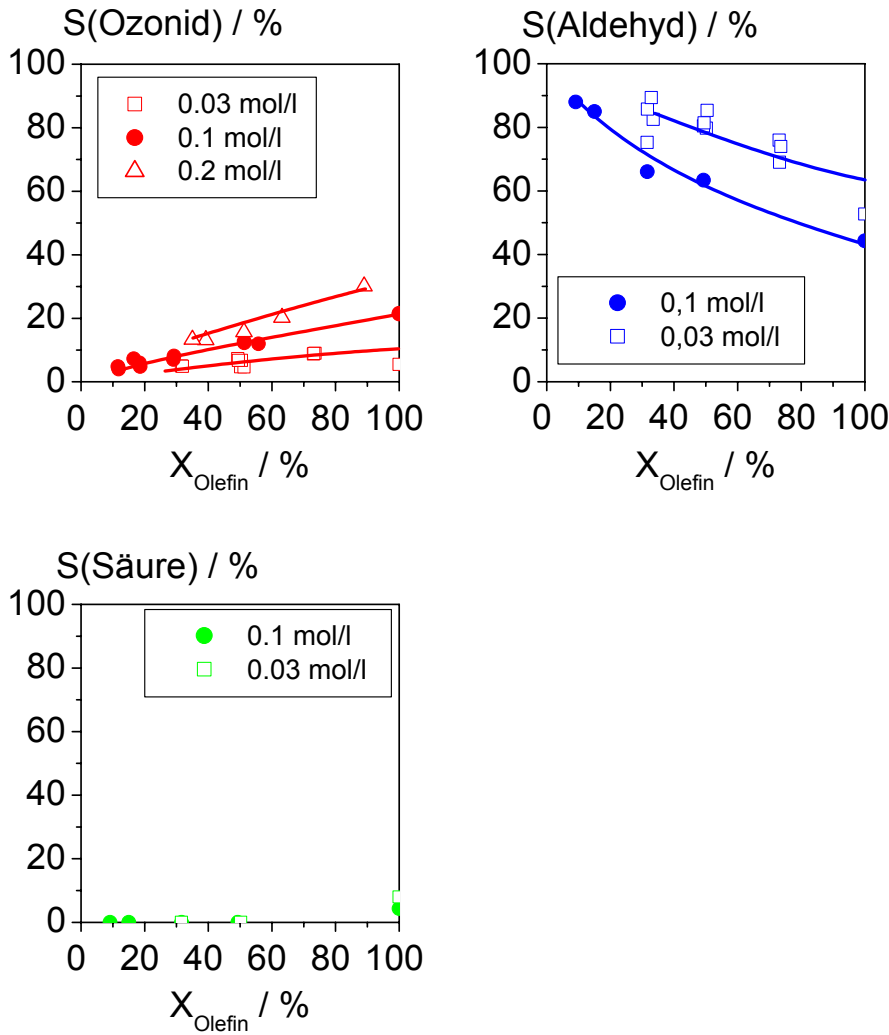


Abb. 16 Ozonid **12**, Aldehyd **10** und Säure **13**-Selektivität in Abhängigkeit vom 3-Acetoxy-1-octen **7**-Umsatz für unterschiedliche Olefinkonzentrationen ($T = 253 \text{ K}$, $\text{CO}_{3,\text{G}} = 4,88 \text{ kPa}$, $V_{\text{GSTP}} = 100 \text{ ml/min}$).

Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass für geringe Olefinumsätze sehr hohe Aldehydselektivitäten und sehr geringe Ozonidselektivitäten erhalten werden. Mit der Erhöhung des Olefinumsatzes nimmt die Aldehydselektivität ab und die Ozonidselektivität zu. Die Abnahme der Aldehydselektivität mit steigendem Olefinumsatz ist stärker ausgeprägt als die Zunahme der Ozonidselektivität. Während für einen geringen Olefinumsatz die Summe der Aldehyd- + Ozonidselektivität bei annähernd 100% liegt, wird für hohe Olefinumsätze eine deutlich niedrigere Summe erhalten. Diese Tatsache zeigt, dass mit steigendem Olefinumsatz Nebenprodukte gebildet werden, deren chemische Zusammensetzung bisher nicht bekannt ist. Während die Punkte für die Ozonidselektivität bei den jeweils durchgeführten Doppelbestimmungen sich kaum unterscheiden, treten bei den Aldehydselektivitäten größere Streuungen auf. Dies ist auf die Auswertungsmethode zurückzuführen, da für die Bestimmung der Aldehydselektivitäten zusätzlich die NMR-Spektren herangezogen werden müssen. Diese Streuung beeinflusst die abgeleiteten Aussagen jedoch nicht.

Der Einfluss des Ozoneingangspartialdrucks auf die Produktselektivitäten in Abhängigkeit vom Olefinumsatz ist in der Abb. 17 dargestellt.

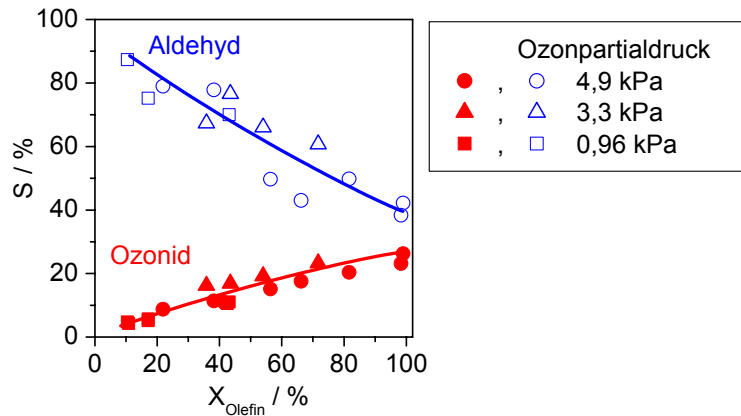


Abb. 17 Aldehyd- und Ozonidselektivität in Abhängigkeit vom 3-Acetoxy-1-octen – Umsatz für unterschiedliche Ozoneingangspartialdrücke ($C_{\text{olefin}} = 0,1 \text{ mol/l}$, $T = 253 \text{ K}$, $V_{G_{\text{STP}}} = 100 \text{ ml/min}$).

Dieser Abbildung ist zu entnehmen, dass der Ozoneingangspartialdruck keinen nachweisbaren Einfluss auf die Produktselektivität für vergleichbare Olefinumsätze besitzt. Für geringe Olefinumsätze werden bei allen eingestellten Ozoneingangspartialdrücken sehr hohe Aldehyd- und sehr geringe Ozonidselektivitäten erhalten. Die Abnahme der Aldehydselektivität mit steigendem Olefinumsatz ist wiederum höher als die Zunahme der Ozonidselektivität.

Bisher wurden die Experimente jeweils bei einer Reaktionstemperatur verglichen. Die Abb. 18 zeigt den Olefinumsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

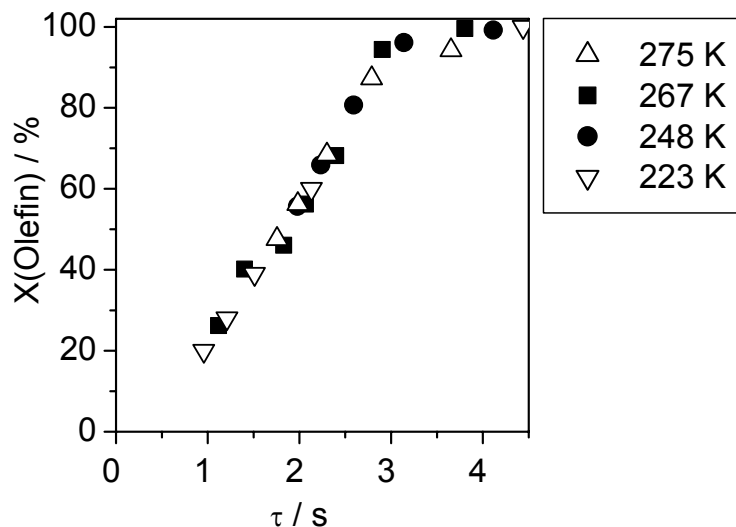


Abb. 18 Acetoxy-1-octen – Umsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Reaktionstemperaturen ($C_{\text{olefin}} = 0,1 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4,8 \text{ kPa}$, $V_{G_{\text{STP}}} = 100 \text{ ml/min}$).

Die Abbildung zeigt, dass die Olefinumsätze über einen weiten Bereich linear von der Verweilzeit der flüssigen Phase abhängen und dass unabhängig von der Reaktionstemperatur die erhaltenen Umsätze auf einer Geraden liegen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten besteht darin, dass die eigentliche Reaktion, d.h. die Reaktion des Olefins mit dem Ozon bei allen Temperaturen sehr schnell abläuft und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit vom Stofftransport des Ozons bestimmt wird. Dieser Stofftransport nimmt mit steigender Temperatur zwar geringfügig zu, andererseits erhöht sich die Löslichkeit von Ozon in CH_2Cl_2 mit sinkender Temperatur. Die beobachtete Abhängigkeit könnte eine Überlagerung beider Effekte darstellen.

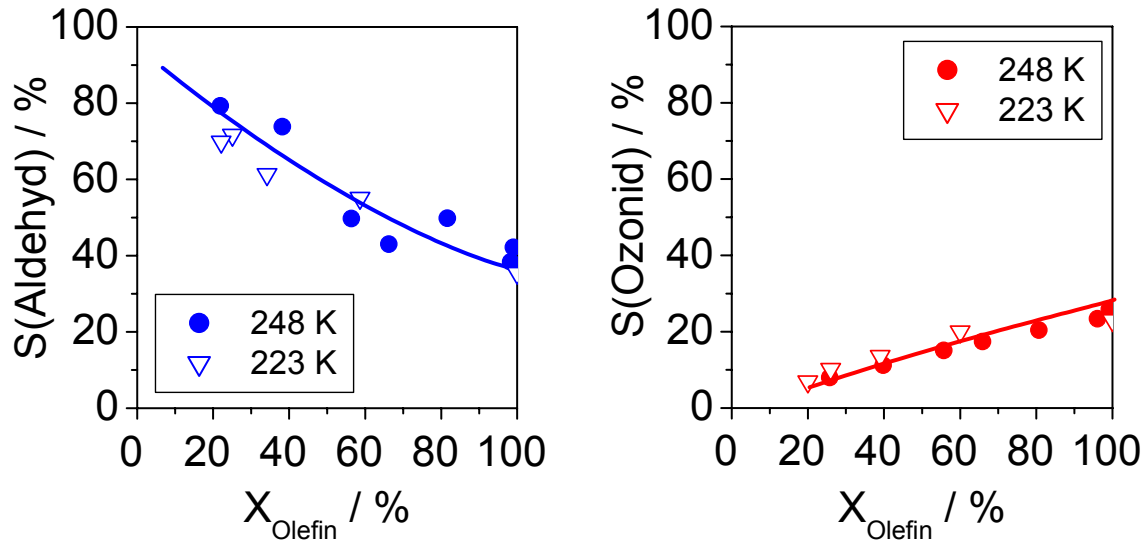


Abb. 19 Aldehyd- (links) und Ozonidselektivität in Abhängigkeit vom Olefinumsatz für 2 unterschiedliche Reaktionstemperaturen ($c_{\text{olefin}} = 0,1 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4,8 \text{ kPa}$, $V_{\text{G,STP}} = 100 \text{ ml/min}$).

Eine Verminderung der Reaktionstemperatur hat jedoch keinen Einfluss auf die Produktselektivität (vgl. Abb. 19). Wie bereits beobachtet, wurde unabhängig von der Reaktionstemperatur bei kleinen Umsätzen eine vergleichbar hohe Aldehyd- sowie eine vergleichbar geringe Ozonidselektivität gefunden.

Bisher wurden die Experimente bei gegensätzlicher Fließrichtung der gasförmigen und der flüssigen Phase durchgeführt. Ein Vergleich des Olefinumsatzes und der Produktselektivität für Gleich- und Gegenstrombetrieb beider Phasen ist in Abb. 20 gezeigt. Die Abbildung zeigt, dass bei gleicher Verweilzeit der gasförmigen und der flüssigen Phase im Mikrofallfilmreaktor der Olefinumsatz im Gleichstrombetrieb höher als im Gegenstrombetrieb ist. Auf die Produktselektivität hat die Fließrichtung der beiden Phasen keinen Einfluss. Auch für den Gleichstrombetrieb hängt die Produktselektivität vom Olefinumsatz ab, d.h. mit steigendem Olefinumsatz nimmt die Aldehydselektivität ab und die Ozonidselektivität zu.

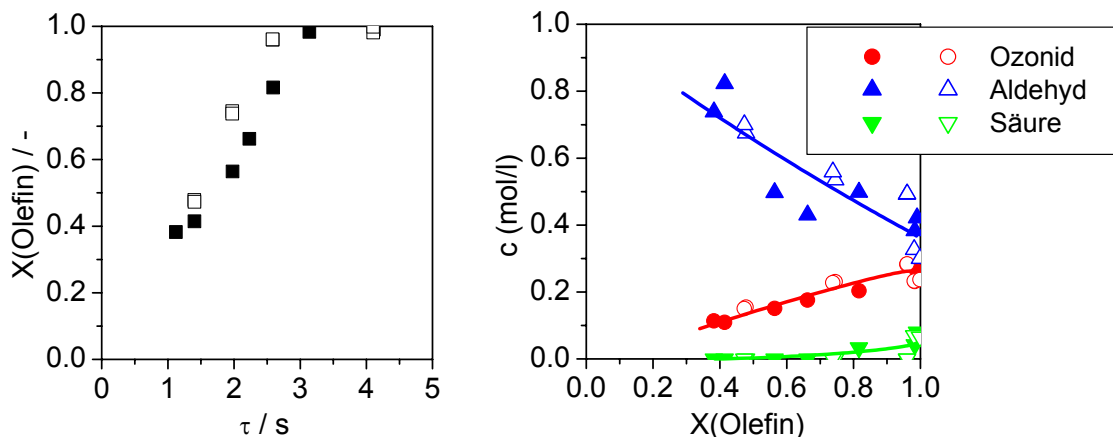


Abb. 20 Abhängigkeit des Olefinumsatzes von der Verweilzeit – links und der Produktselektivität vom Olefinumsatz – rechts im Gleichstrom (offene Symbole) und Gegenstrombetrieb (geschlossene Symbole); ($T = 248 \text{ K}$, $p_{\text{O}_3} = 4,88 \text{ kPa}$, $V_{\text{G}} = 100 \text{ ml/min}$, $C_{\text{Olef}} = 0,1 \text{ mol/l}$).

Aus den durchgeführten Untersuchungen wird für die Reaktion von 3-Acetoxy-1-octen **7** mit Ozon in CH_2Cl_2 folgendes vereinfachtes Reaktionsschema vorgeschlagen (Abb. 21).

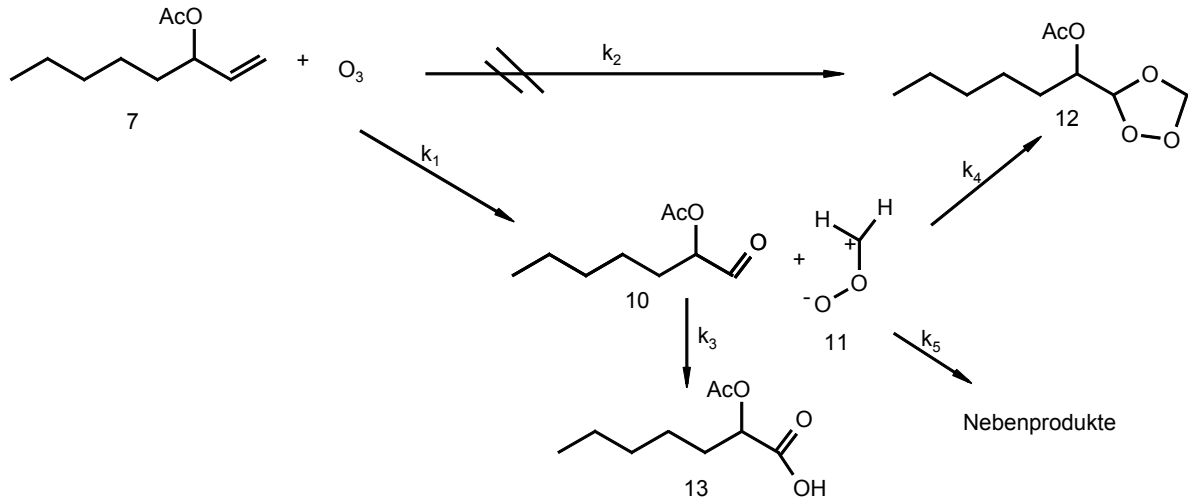


Abb. 21 Formales Reaktionsschema für die Reaktion von 3-Acetoxy-1-octen mit Ozon in CH_2Cl_2 .

Das durch Reaktion von 3-Acetoxy-1-octen **7** mit Ozon entstehende Primärozonid **8** (vgl. Abb. 14) zerfällt nahezu ausschließlich über den Weg k_1 in den langkettigen Aldehyd **10** sowie das Zwitterion **11**. Der Aldehyd **10** ist ein primäres Produkt. Seine Selektivität nimmt jedoch mit steigendem Olefinumsatz ab, was zeigt, dass der Aldehyd **10** in einer Folgeraktion abreagiert. Eine Folgereaktion des Aldehyds ist die Bildung des primären Ozonids **12** über den Weg k_4 . Die Nebenreaktionen k_3 und k_5 führen ebenfalls zu einer Abnahme der Aldehydselektivität, jedoch werden durch diese Reaktionen unerwünschte Nebenprodukte gebildet. Die Selektivität zu den Nebenprodukten nimmt mit steigendem Olefinumsatz zu. Die Carbonsäure **13** wird über den Weg k_3 durch Reaktion des Aldehyds **10** mit Ozon gebildet. Diese Reaktion ist deutlich langsamer als die Reaktion des Olefins mit Ozon.

Die effektive Geschwindigkeit der Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen **7** in CH_2Cl_2 wird auch von der Fließgeschwindigkeit der Gasphase beeinflusst. Eine Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der gasförmigen Phase von 100 auf ca. 500 ml/min bei konstantem Ozoneingangsdruck führt zu einer deutlichen Olefinumsatzsteigerung. Mit einer Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der Gasphase wird sowohl der Stofftransport des Ozons durch die gaseitige Grenzschicht verbessert, als auch der für den Stofftransport verantwortliche Konzentrationsgradient entlang der Gas/Flüssig-Kontaktzone erhöht. Eine weitere Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bei konstantem Ozoneingangsdruck ist aus apparativen Gründen leider nicht möglich. Im Gegensatz zur effektiven Abreaktionsgeschwindigkeit des Olefins verändert sich die Produktselektivität für vergleichbare Olefinumsätze mit Zunahme der Gasgeschwindigkeit nicht (Abb.22).

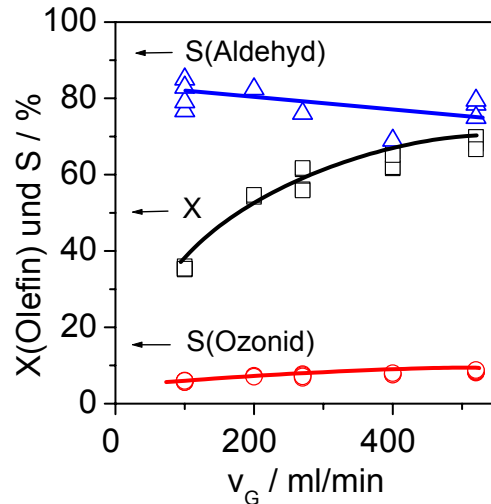


Abb. 22 Olefinumsatz (X) und Aldehyd- bzw. Ozonidselektivität (S) in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit ($Re_G = 10 - 45$, $C_{Olefin} = 0.03$ mol/l, $P_{O_3} = 2,3$ kPa, $T = 253$ K).

Eine Auftragung des aus der Gasphase im Mikrofallfilmreaktor pro Zeiteinheit abreagierten Ozons mit dem pro Zeiteinheit umgesetzten 3-Acetoxy-1-octen zeigt, (siehe Abb. 23) dass für die Umsetzung eines Olefinmoleküls ein Ozonmolekül benötigt wird. Eine Reaktion des Ozons mit dem Lösungsmittel Dichlormethan sowie mit den Folgeprodukten der Ozonierung kann daher weitgehend ausgeschlossen werden. Als einzige Nebenreaktion des Ozons wurde die bereits vorher erwähnte Reaktion des langkettigen Aldehyds zur entsprechenden Carbonsäure beobachtet, die jedoch nur bei annähernd vollständigem Olefinumsatz nachgewiesen werden konnte.

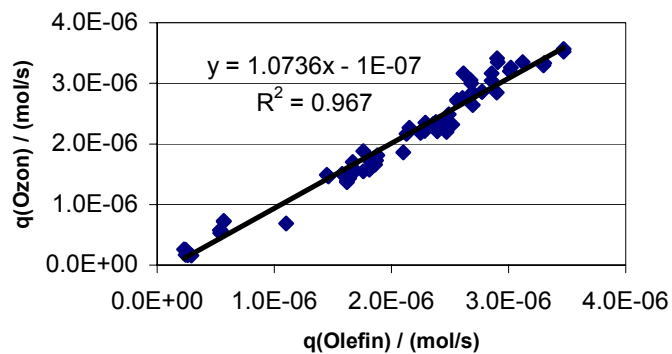


Abb. 23 Mittlere Ozonverbrauchsgeschwindigkeit gegen mittlere Abreaktionsgeschwindigkeit des Olefins für unterschiedliche experimentelle Bedingungen ($C_{Olefin} = 0.01 - 0.1$ mol/l, $T = 223 - 270$ K, $P_{O_3} = 0.9 - 4.9$ kPa, Gleich- und Gegenstrom).

Weitere Versuche zur Ozonierung in CH_2Cl_2 wurden mit 1-Decen als Ausgangsolefin durchgeführt. Hierbei wurde, im Gegensatz zum 3-Acetoxy-1-octen, bei allen Temperaturen eine hohe Ozonidselektivität (ca. 70 – 80%) beobachtet, wobei die Ozonidselektivität über den gesamten untersuchten Olefin-Umsatzbereich (10 – 100%) nahezu konstant bleibt (Abb. 24).

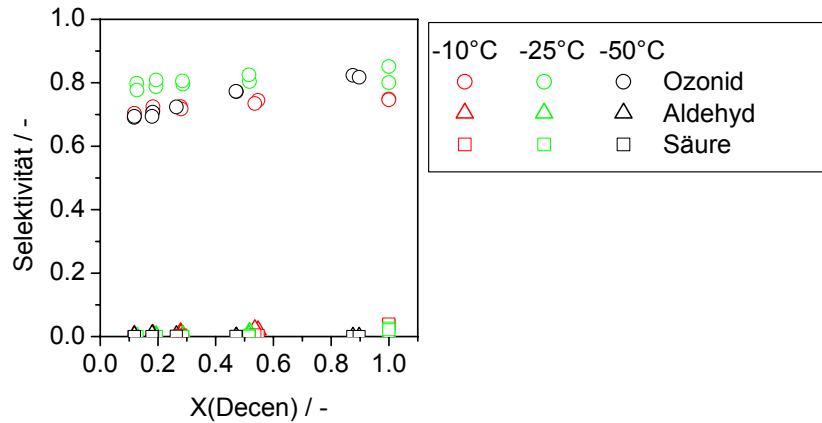


Abb. 24 Produktselektivitäten der Ozonierung von 1-Decen im Mikrofallfilmreaktor ($c_{olefin} = 0,1 \text{ mol/l}$, $p_{O_3} = 4,8 \text{ kPa}$, $V_{G_{STP}} = 100 \text{ ml/min}$).

Ein Vergleich der Abbildung 24 mit der Abbildung 17 zeigt weiterhin, dass der Ersatz einer Acetoxygruppe durch ein H-Atom an dem zur Doppelbindung benachbarten C-Atom die ablaufenden Folgereaktionen deutlich beeinflusst. Die Analytik ist auf Grund der im analytischen Teil erwähnten Schwierigkeiten nicht so genau, dass aus den Untersuchungen des 1-Decens ausgeschlossen werden kann, dass sich der langkettige Aldehyd in geringen Konzentrationen bildet. Aus diesen Untersuchungen kann nicht abgeleitet werden, ob sich das langkettige Ozonid durch Reaktion des langkettigen Zwitterions und Formaldehyd (Weg 1) oder über die Zwischenstufe langkettiger Aldehyd + Ylid des Formaldehyds (Weg 2, siehe Abb. 1) bildet. Eine Möglichkeit, weitere Informationen über den Reaktionsweg zu erhalten, besteht darin, die entstehenden Zwitterionen durch Reaktion, z.B. mit Methanol, abzufangen.

Führt man die Ozonierung von 1-Decen in Methanol durch, verändert sich das Produktspektrum aufgrund der Reaktion von Methanol mit den gebildeten Zwitterionen (siehe Abb. 1). Anstelle des sekundären Ozonids **3** bildet sich das ebenfalls explosive Hydroperoxid **5**. Die Abhängigkeit der Produktselektivitäten vom Olefinumsatz für zwei unterschiedliche Temperaturen sind in Abb. 25 dargestellt.

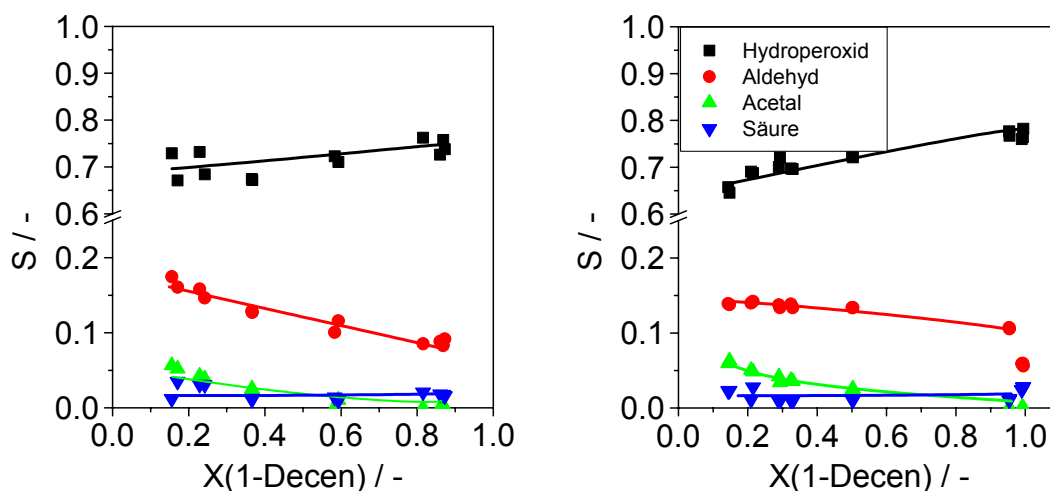


Abb. 25 Produktselektivität der Ozonierung von 1-Decen in Methanol in Abhängigkeit vom Olefinumsatz für links: -25°C und rechts: -10°C ($c_{ole} = 0.1 \text{ mol/l}$, $p_{O_3} = 4.88 \text{ kPa}$, $v_g = 100 \text{ ml/min}$).

Vergleicht man die Ergebnisse der Ozonierung von 1-Decen in Methanol mit denen in Dichlormethan, findet man, dass unter identischen Bedingungen (Temperatur, Olefinkonzentration, Ozoneingangspartialdruck und Gasgeschwindigkeit) vergleichbare Selektivitäten

für das sekundäre Ozonid (Lösungsmittel Dichlormethan) und das Hydroperoxid (Lösungsmittel Methanol) erhalten werden. Nimmt man an, dass die Hydroperoxidbildung durch Reaktion des gebildeten langkettigen Zwitterions mit Methanol erfolgt, so muss diese Reaktion schneller sein als die Reaktion des Zwitterions mit Formaldehyd. Weiterhin zeigt die hohe Selektivität des langkettigen Hydroperoxids, dass für 1-Decen die Bildung des sekundären Ozonids überwiegend über den Weg Formaldehyd + langkettiges Zwitterion **2** (vgl. Abb. 1) erfolgt, da mit Hilfe des Methanols das langkettige Zwitterion durch die Bildung des Hydroperoxid abgefangen werden kann. Das langkettige Acetal **6** wird entsprechend Abb. 1 durch Reaktion des langkettigen Aldehyds mit Methanol in Gegenwart von Säure gebildet.

Insgesamt lässt sich aus den durchgeführten Untersuchungen schlussfolgern, dass die Bestimmung der intrinsischen Kinetik der Ozonierung von nicht desaktivierten Olefinen (hohe Elektronendichte in der Doppelbindung) im Mikrofallfilmreaktor ohne Überlagerung von Stofftransporteinflüssen nicht möglich ist. Aufgrund der hohen Löslichkeit des Ozons im Dichlormethan, des geringen Ozonpartialdrucks in der Gasphase sowie der schnellen Reaktion des Ozons mit den eingesetzten Olefinen in der flüssigen Phase tritt eine Stofftransportlimitierung beim Übergang vom Ozon aus der Gas- in die Flüssigphase auf. Der Stofftransportwiderstand kann dabei in Abhängigkeit von der örtlichen Ozon- und Olefinkonzentration im Mikrofallfilmreaktor sowohl auf der Gas- als auch auf der Flüssigseite liegen. So hängt die örtliche Ozonkonzentration in der Gasphase stark von der Fließgeschwindigkeit der Gasphase durch den Mikrofallfilmreaktor ab. Um Ozongradienten entlang der Gas/Flüssig-Kontaktfläche zu vermeiden, werden jedoch, in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration, sehr hohe Gasgeschwindigkeiten benötigt, die experimentell nicht erreicht werden können.

Experimentell wurden alle zur Verfügung stehenden Parameter in weiten Grenzen variiert, um Bedingungen zu finden, bei denen der Stofftransportwiderstand vernachlässigt werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass kein solcher Bereich gefunden wurde. So nimmt zum Beispiel die gemessene Abreaktionsgeschwindigkeit des Olefins mit Verringerung der Temperatur von -10 auf -50°C nicht ab, wie es von der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante zu erwarten wäre. Außerdem nimmt für alle Olefineingangskonzentrationen, unabhängig von der Temperatur, die Olefinkonzentration am Rektorausgang linear mit Erhöhung der Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor ab, was bedeutet, dass die Abnahme unabhängig von der Olefinkonzentration ist.

Geringere Umsatzgrade ($< 10\%$), die eine differentielle Auswertung der Ergebnisse ermöglichen, lassen sich aufgrund der experimentellen Beschränkungen im Mikrofallfilmreaktor ebenfalls nicht einstellen. So führt eine weitere Verringerung der Olefinkonzentration bei konstantem Ozoneingangspartialdruck im einstellbaren Verweilzeitbereich der flüssigen Phase zu höheren Olefinumsätzen. Bei weiterer Erhöhung der Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase werden dagegen Schichtdicken erhalten, die über der Tiefe der Mikroreaktionskanäle liegen.

Ergebnisse der Ozonierung von 1-Decen im Rieselbettreaktor

Die Ozonierung von 1-Decen wurde ebenfalls in einem Rieselbettreaktor durchgeführt. Dazu wurde die in der Abb. 10 beschriebene Ozonierungsapparatur eingesetzt. An Stelle des Mikrofallfilmreaktors wurde für diese Untersuchungen der Rieselbettreaktor in die Anlage eingebaut. Ein Photo des Rieselbettreaktors zeigt die Abb. 26.



Abb. 26 Photo des für die Ozonierung von 1-Decen eingesetzten Rieselbettreaktors.

Analog wie im Mikrofallfilmreaktor wird auch im Rieselbettreaktor bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel eine hohe Ozonidselektivität beobachtet, die nahezu unabhängig vom Decenumsatz ist (Abb. 27). Vergleicht man die Selektivitäten in beiden Reaktoren bei einer identischen Temperatur (-25°C), findet man ebenfalls nur geringfügige Unterschiede (vgl. Abb. 24). Die Olefinumsätze bei vergleichbaren Fließgeschwindigkeiten beider Phasen unterscheiden sich in beiden Reaktortypen ebenfalls nur geringfügig.

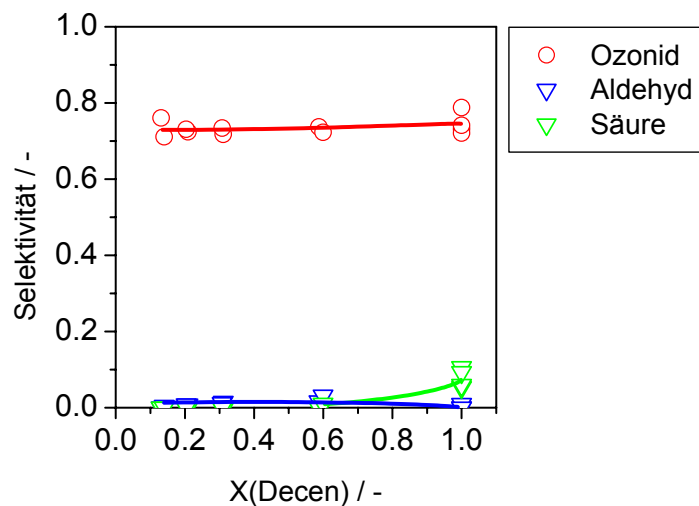


Abb. 27 Produktselektivität der Ozonierung von 1-Decen im Rieselbettreaktor in Abhängigkeit vom Decenumsatz ($c_{\text{olefin}} = 0,1 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4,8 \text{ kPa}$, $V_{\text{G,STP}} = 100 \text{ ml/min}$, $T = -25^{\circ}\text{C}$).

Da die Ozonierung sehr schnell verläuft, wird die effektive Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche abhängen. Diese ist zwar im Rieselbettreaktor ebenfalls hoch, lässt sich jedoch im Rieselbettreaktor im Vergleich zum Mikrofallfilmreaktor deutlich schwerer bestimmen. Die durchgeführten Untersuchungen lassen vermuten, dass die Reaktion des Olefins mit dem Ozon, die zur Bildung des Primärozonids führt, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enthält. Alle weiteren Reaktionen laufen schnell ab. Deshalb sollten örtliche Temperaturgradienten, die im Rieselbettreaktor auftreten können, keinen wesentlichen Einfluss auf die Produktbildung haben, da wie in der Abb. 24 gezeigt,

die Produktselektivität nahezu unabhängig von der Reaktortemperatur und vom Olefinumsatz ist.

Ergebnisse der Ozonierung im Batchreaktor

Die Ozonierung der beiden Olefine 1-Decen und 3-Acetoxy-1-okten wurde ebenfalls in einem Batchreaktor durchgeführt. Dazu wurden 100 ml einer 0,24 molaren Olefin/ CH_2Cl_2 -Lösung in einem Dreihalskolben, der in ein Kältebad eintaucht, gegeben. In diesen Kolben wurde unter Rühren Ozon eingeleitet. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden kleine Mengen der Reaktionslösung aus dem Dreihalskolben entnommen und analysiert. Die Abhängigkeit des Olefinumsatzes von der Zeit für beide im Mikrofallfilmreaktor untersuchten Olefine ist in Abb. 28 dargestellt.

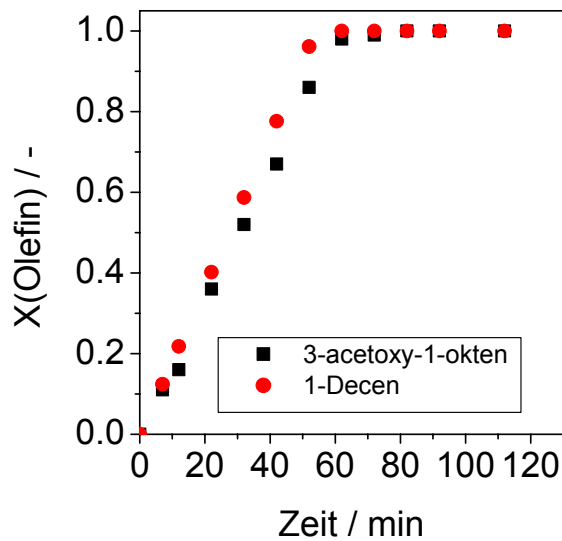


Abb. 28 Olefinumsatz in Abhängigkeit von der Zeit (Batchreaktor, $T = -50^\circ\text{C}$, $\text{C}_{\text{olef}} = 0.24 \text{ mol/l}$, Lösungsmittel Dichlormethan).

Die Abbildung zeigt, dass die Ozonierung der beiden Olefine im Batchreaktor annähernd gleich schnell verläuft. Für das 1-Decen wurde weiterhin der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den zeitlichen Verlauf der Ozonierung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 29 dargestellt.

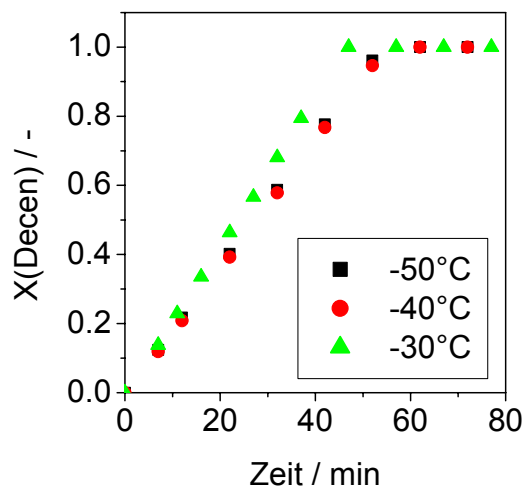


Abb. 29 Decenumsatz in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen (Batchreaktor, $\text{C}_{\text{olef}} = 0.24 \text{ mol/l}$, Lösungsmittel Dichlormethan).

Für 1-Decen wurde im Rahmen der Messgenauigkeit im Batchreaktor genau wie im Mikrofallfilmreaktor kein Einfluss der Temperatur auf den Olefinumsatzgrad beobachtet. Für alle 3 Temperaturen wurde annähernd die gleiche Zeit für einen vollständigen Olefinumsatz benötigt.

Die Abhängigkeit der Produktkonzentration von der Zeit für einen solchen Versuch ist in der Abb. 30 dargestellt.

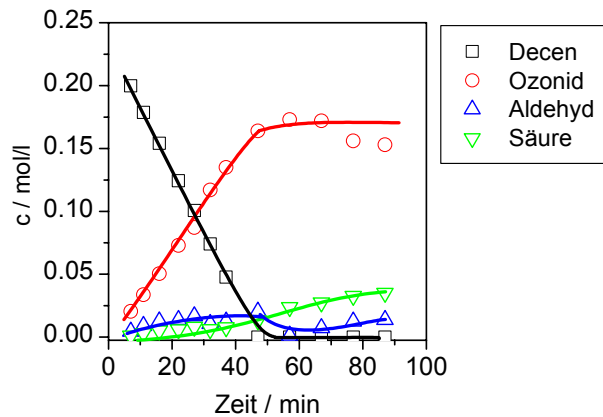


Abb. 30 Decen-, Ozonid, Aldehyd- und Säurekonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit im Batchreaktor ($T = -30^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Olefin}} = 0,24 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4 \text{ kPa}$, $V_{\text{G,STP}} = 270 \text{ ml/min}$).

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Ozonidkonzentration solange zunimmt, bis das 1-Decen vollständig umgesetzt worden ist. Die Aldehyd- bzw. Säurekonzentration verändert sich in dieser Zeit nur geringfügig. Wird nach vollständigem Olefinumsatz weiter ozoniert, nimmt die Aldehydkonzentration ab und die Konzentration an Säure nimmt zu. Ein ähnlicher Verlauf wird auch bei den anderen Temperaturen beobachtet.

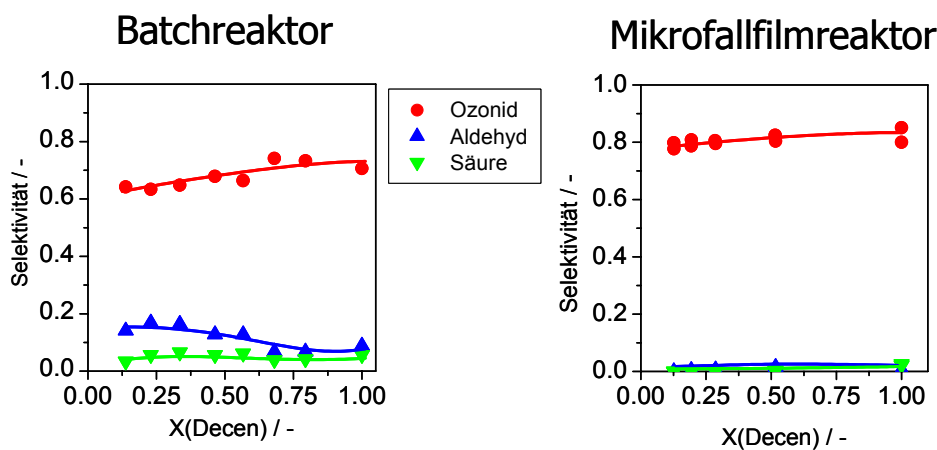


Abb. 31 Abhängigkeit der Produktselektivität vom Decenumsatz (Batchreaktor: $T = -30^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Olefin}} = 0,24 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4 \text{ kPa}$, $V_{\text{G}} = 270 \text{ ml/min}$; Mikrofallfilmreaktor: $T = -25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Olefin}} = 0,1 \text{ mol/l}$, $p_{\text{O}_3} = 4,8 \text{ kPa}$, $V_{\text{G}} = 100 \text{ l/min}$).

Ein Vergleich der Produktselektivitäten im Batchreaktor und im Mikrofallfilmreaktor in Abhängigkeit vom 1-Decenumsatz zeigt die Abb. 31. Unabhängig vom Olefinumsatz werden auch im Batchreaktor über den ganzen Olefinumsatzbereich hohe Ozonidselektivitäten zwischen 60 und 80% erhalten. Die Aldehydselektivität ist im Batchreaktor etwas höher als in den anderen Reaktortypen.

Die Ozonierung von 3-Acetoxy-1-octen wurde ebenfalls im Batchreaktor durchgeführt. Die Abb. 32 zeigt einen Vergleich der Abhängigkeit der Olefinkonzentration von der Zeit im Batchreaktor und von der Verweilzeit der flüssigen Phase im Mikrofallfilmreaktor. Die

erhaltene lineare Abhängigkeit der Olefinkonzentration von der Zeit bzw. der Verweilzeit der flüssigen Phase im Reaktor entspricht in beiden Reaktoren einer formalen Reaktion nullter Ordnung, d.h. der Olefinumsatz hängt nicht von der Olefinkonzentration ab. Diese Abhängigkeit wurde für alle eingesetzten Olefinkonzentrationen gefunden.

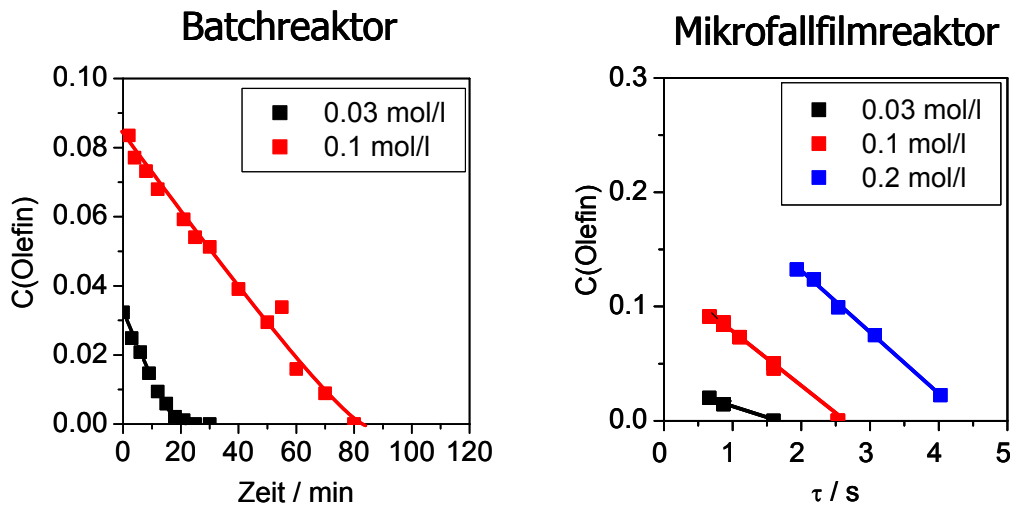


Abb. 32 Abhängigkeit des Produktes aus Olefineingangskonzentration und Umsatzgrad von der Reaktionszeit im Batchreaktor – links und von der Verweilzeit der flüssigen Phase im Mikrofallfilmreaktor – rechts ($T = 253 \text{ K}$, $\text{CO}_3, \text{G} = 100 \text{ g/m}^3$).

Vergleicht man die Selektivität des sekundären Ozonids im Batchreaktor mit der im Mikrofallfilmreaktor erhaltenen Ozonidselektivität findet man, dass genau wie im Mikrofallfilmreaktor auch im Batchreaktor die Selektivität zum sekundären Ozonid mit steigender Olefinkonzentration zunimmt (Abb. 33). Tendenziell werden im Fallfilmreaktor für die gleiche Olefinkonzentration höhere Ozonidselektivitäten erhalten.

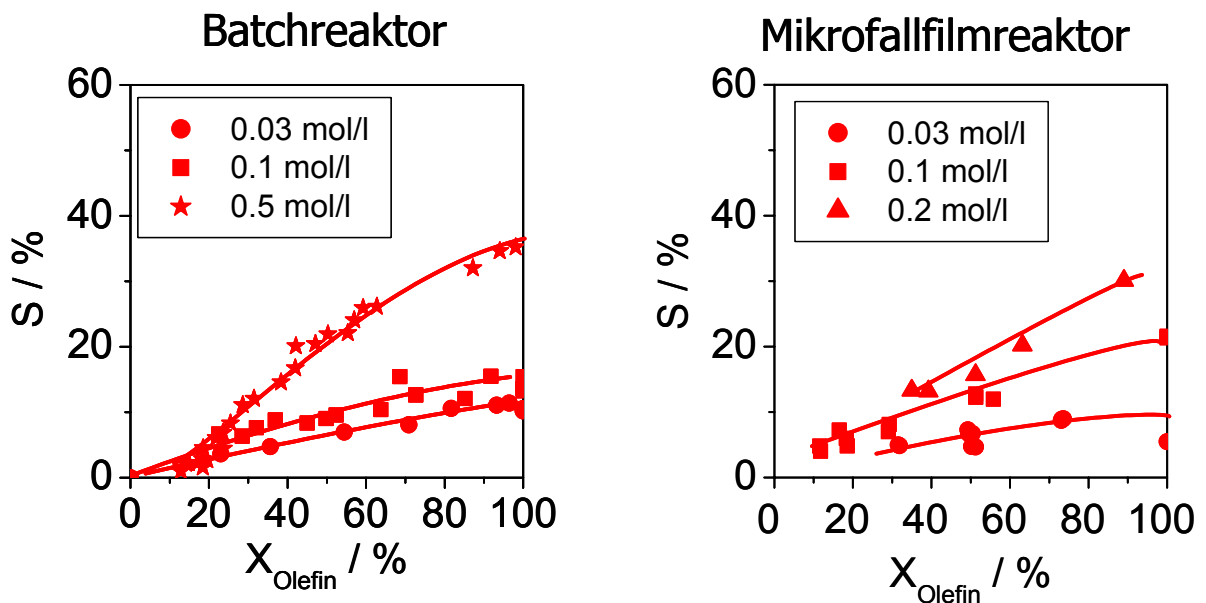


Abb. 33 Abhängigkeit der Selektivität des sekundären Ozonids vom Olefinumsatz für den Batchreaktor – links und den Mikrofallfilmreaktor – rechts ($T = 253 \text{ K}$, $\text{CO}_3, \text{G} = 100 \text{ g/m}^3$).

Ergebnisse der Ozonierung als Flüssig-Flüssig-Reaktion

Neben der Gas/Flüssig-Reaktion im Mikrofallfilmreaktor wurde die Ozonierung von 1-Decen auch als Flüssig/Flüssig-Reaktion untersucht werden. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass Ozon über einen längeren Zeitraum unzersetzt in Dichlormethan löslich ist.

Zur Realisierung dieser Verfahrensweise wurde das von der mikrogas chemtech GmbH entwickelte Mikroreaktionssystem „mikroSyn“ eingesetzt. Die Abb. 34 zeigt die Reaktorkonzeption.

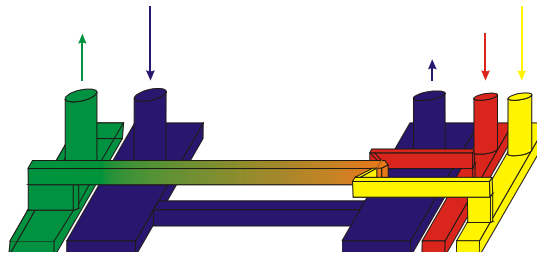


Abb. 34 Mikrostrukturreaktor für Flüssig/Flüssig-Reaktionen (Quelle: mikrogas chemtech GmbH).

Ein formales Schema der Anlage zur Ozonierung von 1-Decen mittels einer Flüssig/Flüssig-Reaktion zeigt die Abb. 35. Im Gegensatz zur Ozonierung als Gas/Flüssig-Reaktion erfolgt hier eine Sättigung des CH_2Cl_2 mit Ozon getrennt von der eigentlichen Reaktion. Das mit Ozon gesättigte CH_2Cl_2 wird anschließend mittels einer Pumpe in einen Flüssig/Flüssig-Mikroreaktor gepumpt. Gleichzeitig wird mittels einer weiteren Pumpe das Olefin/ CH_2Cl_2 -Gemisch in den Mikroreaktor gefördert. Das Ozon und das Olefin reagieren nun im Mikroreaktor in flüssiger Phase miteinander.

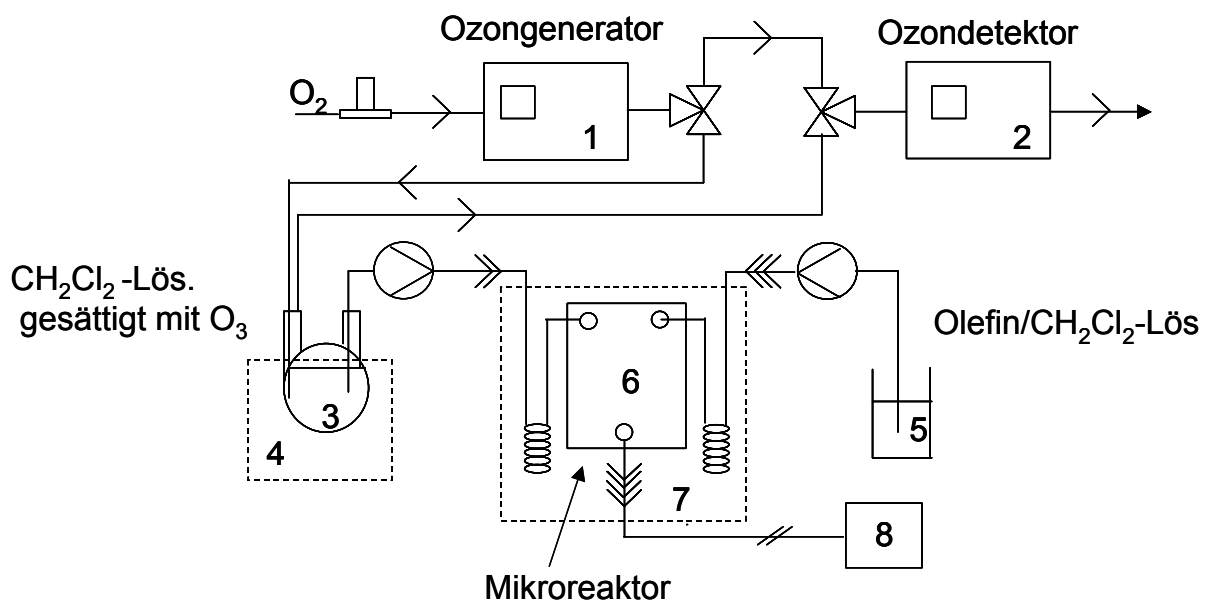


Abb. 35 Fließschema für die Ozonierung in der flüssigen Phase.

Für erste Untersuchungen wurde eine CH_2Cl_2 -Lösung bei einer Temperatur von -30°C gesättigt. Anschließend wurde die mit Ozon gesättigte Lösung in den Flüssig/Flüssig-Reaktor gepumpt. Die Abhängigkeit des Decenumsatzes und der Produktselektivität von der Flussrate der Ozon/ CH_2Cl_2 -Lösung ist in der Abb. 36 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit Erhöhung der Ozon/ CH_2Cl_2 -Flussrate, d.h. mit der Erhöhung der pro Zeiteinheit zugeführten Ozonmenge, der Olefinumsatz zunimmt. Die Ozonidselektivität hängt wiederum kaum vom

Decenumsatz ab, ist jedoch etwas geringer als im Mikrofallfilm- und Rieselbettreaktor, während die Aldehydselektivität im Vergleich zu den anderen Reaktoren leicht zunimmt.

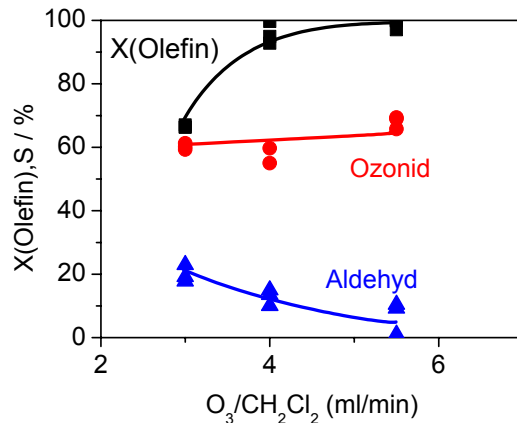


Abb. 36 Decenumsatz sowie Ozonid- und Aldehydselektivität in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit der CH_2Cl_2 -Lösung (Fluss Olefin/ CH_2Cl_2 = 0,5 ml/min, C_{Olefin} = 0,1 mol/l, $T_{Reaktor}$ = $T_{Sättigung}$ = $-30^\circ C$, $CO_{3,Gas}$ = 100 g/m³).

Eine andere Möglichkeit, den Olefinumsatz zu erhöhen, besteht in einer Verminderung der Temperatur, bei der die CH_2Cl_2 -Lösung mit Ozon gesättigt wird, wodurch die Menge des im CH_2Cl_2 löslichen Ozons bei gleichem Ozonpartialdruck zunimmt. Das Ergebnis eines solchen Experiments zeigt die Abb. 37.

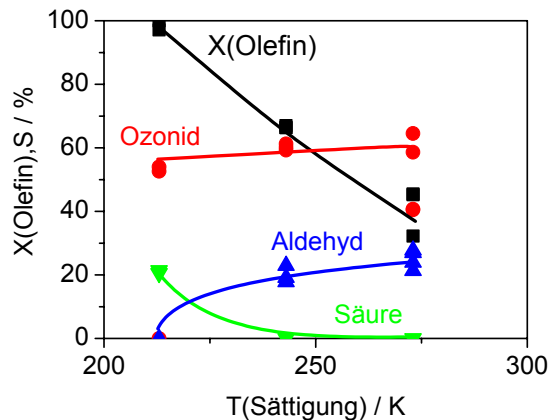


Abb. 37 Decenumsatz sowie Ozonid- und Aldehydselektivität in Abhängigkeit von der Sättigungstemperatur der CH_2Cl_2 -Lösung (Fluss Olefin/ CH_2Cl_2 = 0,5 ml/min, O_3/CH_2Cl_2 = 3 ml/min, C_{Olefin} = 0,1 mol/l, $T_{Reaktor}$ = $-30^\circ C$, $CO_{3,Gas}$ = 100 g/m³).

Es ist ersichtlich, dass mit Verringerung der Temperatur, bei der die CH_2Cl_2 -Lösung mit Ozon gesättigt wird, der Decenumsatz deutlich zunimmt. So lässt sich unter den gewählten Bedingungen der Olefinumsatz bei Verringerung der Sättigungstemperatur von 273 auf 213 K von 40 auf 100% erhöhen. Die Ozonidselektivität hängt wiederum nur geringfügig vom Olefinumsatz ab und liegt bei ca. 60%. Die Aldehydselektivität nimmt mit steigendem Olefinumsatz ab. Nach vollständigem Olefinumsatz lässt sich der Aldehyd nur noch in geringen Konzentrationen nachweisen, was durch Reaktion des Aldehyds mit Ozon erklärt werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ozonierung von Olefinen prinzipiell auch als Flüssig-Flüssig-Reaktion durchgeführt werden kann. Aufgrund der beschränkten Löslichkeit von Ozon in organischen Lösungsmitteln und den mit dieser Reaktionsführung verbundenen

starken Verdünnung der Lösung ist jedoch eine praktische Anwendung von geringem Interesse.

4. Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen

4.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Ergebnisse

Die im Projekt erzielten Ergebnisse werden kleinen und mittleren Unternehmen zur Nutzung angeboten.

Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse zur Anwendung von Mikrostrukturreaktoren für verfahrenstechnische Untersuchungen sind verallgemeinerungsfähig und lassen sich z.B. auf andere exotherme, mehrphasige Reaktionen wie z.B. Chlorierungen, Bromierungen, Sulfonierungsreaktionen, Ketenreaktionen, Oxidations- und Hydrierreaktionen übertragen.

Die Daten und die allgemein erworbenen Erkenntnisse zum Mechanismus der Ozonierung werden in dem z.Z. laufenden BMBF-Projekt „Verfahren zur Herstellung von pharmazeutischen Zwischenprodukten durch Ozonierung und Halogenierung unter Anwendung der Mikroverfahrenstechnik mit integrierter IR-Sensorik (ZOHIR) (Projektpartner: LIKAT, Berlin; Schering AG; mikrogas chemtech GmbH; Infrared Fiber Sensors) für die Entwicklung eines größerskaligen Mikrofallfilmreaktors angewendet. Dabei konnte die Dimension des Gasraumes und die Auslegung des Sammelkanals für die Flüssigphase optimiert werden. Darüber hinaus wurden Konstruktionshinweise für die Vortemperierung der Gas- und Flüssigphase abgeleitet.

Aufgrund der Öffentlichkeitsarbeit in diesem Projekt gab es bereits einige Anfragen von Unternehmen, Untersuchungen zur Ozonierung für praktische Anwendungsbereiche in Mikrostrukturreaktoren durchzuführen. Hierbei geht es sowohl um Prozessoptimierungen als auch die Entwicklung von mikroverfahrenstechnischen Apparaten, die für Produktionsprozesse eingesetzt werden können.

4.2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielstellungen des ursprünglichen Forschungsantrages

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das ursprüngliche Ziel des Projektes, die intrinsische Kinetik der Ozonisierung von Olefinen im mikrostrukturierten Reaktor ohne Überlagerung von Stofftransportprozessen zu messen, nicht realisierbar ist, d.h. das eigentliche Ziel des Vorhabens wurde nicht erreicht. Selbst die verbesserten Stoff- und Wärmetransport-Eigenschaften eines Mikroreaktors reichen hierfür nicht aus. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die effektive Reaktionsgeschwindigkeit der Olefinozonierung durch den Stofftransport stark beeinflusst bzw. bestimmt wird. Es wurden aber Ergebnisse erhalten, die neue reaktionstechnische und mechanistische Erkenntnisse über den Ablauf von Ozonierung liefern und für die technische Umsetzung dieses Prozesses verwendet werden können.

4.3 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die Untersuchungen erbrachten einen Beitrag zur Verbreitung der Anwendung von Mikrostrukturreaktoren für die chemische Forschung, verfahrenstechnische Auslegung, Produktion und Lehre. Da die Hersteller von mikrostrukturierten Bauteilen, Schnittstellen und Mikropumpen fast ausschließlich kleinere und mittlere Unternehmen sind, wird durch die im Projekt erzielten Ergebnisse ein Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit dieser kmU erbracht.

In dem Projekt wurde deutlich gemacht, welches Potential Mikrostrukturreaktoren zur Ermittlung von Prozessparametern und für die Auslegung größerskaliger Reaktoren haben. Damit wurde ein wichtiger Beitrag zur Verbreitung der Mikroverfahrenstechnik geleistet.

Im projektbegleitenden Ausschuss waren folgende kmU vertreten:

➤ mikrogas chemtech GmbH

In diesem Unternehmen werden vorwiegend Mikrobauteile aus Glas gefertigt, die im Projekt für die Ozonierung von Olefinen verwendet wurden. Die Ergebnisse aus dem Projekt wurden der Firma zu Werbezwecken überlassen, so dass mit einer Umsatzsteigerung zu rechnen ist. Die Ergebnisse wurden darüber hinaus dafür verwendet, ein in der Firma in der Entwicklung befindlichen Mikrofallfilmreaktor aus Glas zu entwickeln und zu optimieren.

➤ Angewandte Synthesechemie Adlershof GmbH (ASCA)

In dieser Firma werden Forschungen auf dem Gebiet der Synthesechemie durchgeführt, und es gibt auch eine langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Ozonierung von Olefinen. Bei Kundenanfragen wird man hier die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen in die Praxis umsetzen.

➤ Ozone Technology Consultant (OTZ)

Diese Unternehmen beschäftigt sich mit dem Vertrieb von Ozongeneratoren und Messgeräten und hat einen breiten Zugang zum Markt für die Anwendung der Ozonierung für die Feinchemikalienproduktion. Über dieses Unternehmen erfolgte eine Verbreitung der Ergebnisse aus diesem Projekt unter mehrere vor allem Kleine- und Mittelständischen Unternehmen. Im Ergebnis gibt es bereits erste Kontakte und Gespräche zur praktischen Umsetzung der Ergebnisse in Produktionsprozesse.

Die oben genannten Firmen wurden über die Ergebnisse aus diesem Projekt informiert. Die beiden oben zuerst genannten Unternehmen nahmen an der Abschlussdiskussion zu diesem Projekt im GVT-Arbeitskreis „Misch- und Reaktortechnik“ im Juni 2006 teil und beteiligten sich aktiv an der Diskussion der Ergebnisse und unterbreiteten Vorschläge zur praktischen Umsetzung.

4.4. Veröffentlichungen und Vorträge

Die Forschungsergebnisse wurden in folgenden Vorträgen und Publikationen der Öffentlichkeit vorgestellt:

- Die Ergebnisse wurden im GVT-Arbeitskreis „Misch- und Reaktortechnik“ im April 2005 und Juni 2006 vorgestellt und ausführlich diskutiert.
- Die Ergebnisse wurden im Jan. 2006 in einem Vortrag im DECHEMA-Arbeitsausschuss „Mikroverfahrenstechnik“ vorgestellt und diskutiert. Die von den Mitgliedern und Gästen des Ausschusses gegebenen Anregungen flossen in die weiteren Arbeiten und Auswertungen der Ergebnisse ein.
- Auf der ACHEMA 2006 wurde folgender Vortrag gehalten: R. Abdallah, N. Steinfeldt, D. Linke, K. Jähnisch, „ Kinetics of the ozonisation of olefinic compounds using micro devices“.
- Für die IMRET 9 im Sept. 2006 wurde folgender Posterbeitrag angenommen: N. Steinfeldt, R- Abdallah, U. Dingerdissen, K. Jähnisch, „Ozonation of olefins in microstructured reactors“.
- Eine Publikation „Ozonation of 3-Acetoxy-1-Octene in a Falling Film Microreactor“ wurde bei der Zeitschrift Org. Proc. Res. Dev. eingereicht.
- Die Ergebnisse wurden in den Weiterbildungsveranstaltungen des VCI im Herbst 2005 und der GDCh im Juni 2006 präsentiert.

4.5 Angaben über gewerbliche Schutzrechte

Innerhalb des Projektes wurden keine gewerblichen Schutzrechte angemeldet.

Danksagung

Das Vorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert, wofür wir uns vielmals bedanken möchten.

Dem GVT-Arbeitskreis 1 „Misch- und Reaktortechnik“ danken wir für die ständige Unterstützung und die vielen anregenden Diskussionen.

Literatur

- [1] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemie in Mikrostrukturreaktoren Angew. Chem. 2004 , 116/4, 410.
- [2] C. Wille, Dissertation, „Entwicklung und Charakterisierung eines Mikrofallfilm-Reaktors für stofftransportlimitierte hochexotherme Gas/Flüssig-Reaktionen, Technische Universität Clausthal, Dezember 2000.
- [3] V. Haverkamp, Dissertation „Charakterisierung einer Mikroblasensäule zur Durchführung stofftransportlimitierter und/oder hoch exothermer Gas/Flüssigreaktionen“, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe3, Nr. 771.
- [4] J.M. Commenge, S. Rode, X. Frambosier, V. Schanen, P. Pittiot, M. Matlosz IMRET 7, 2003, Lausanne.
- [5] D.G. Williamson, R.J. Cvetanovic, JACS, 1968, 90/14, 3668.
- [6] D.G. Williamson, R.J. Cvetanovic, JACS, 1968, 90/16, 4248.
- [7] E. Rischbieter, Dissertation „Ozonierung von Alkenen in Alkoholen als Lösungsmittel“, Braunschweig, 1999.
- [8] P. Dowideit, C. von Sonntag, Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 1112.
- [9] W.-D. Deckwer, „Reaktionstechnik in Blasensäulen, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1985.
- [10] J.-M. Commenge, T. Obein, G. Genin, X. Framboisier, S. Rode, V. Schanen, P. Pittiot, M. Matlosz, Chem. Eng. Science, 2006 , 61, 597.
- [11] P.V. Danckwerts, Gas-Liquid Reactions, Mc Graw-Hill, 1970.
- [12] Perrys's Chemical Engineers Handbook, Editoren: R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney, McGraw-Hill, 1984.