



**Projekt Nr.: 14832**

**Produktgewinnung und Katalysatorrückführung bei  
Reaktionsführung in Mizellaren Systemen und Mikroemulsionen:  
Nutzung der Mischungslücke der Systeme für extraktive  
Trennoperationen.**

**(1) Juan S. Milano, Henriette Nowothnick, Sonja Jost, Michael Schwarze und Reinhard Schomäcker**

TU Berlin, Institut für Chemie, Straße des 17. Juni 124, 10623 Berlin

**(2) Verena Posselt, Stefan Brandholt, Ivana Savic, Thomas Sottmann und Reinhard Strey**

Universität zu Köln, Institut für Physikalische Chemie, Luxemburger Strasse 116, 50939 Köln

# Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung des Forschungsziels .....	3
2	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielstellungen des ursprünglichen Forschungsvorhabens.....	5
3	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	51
4	Wissenschaftlich-technisches und wirtschaftliches Nutzen für KMU's.....	52
5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten .....	53
6	Veröffentlichungen, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben stehen .....	53
7	Gewerbliche Schutzrechte .....	57
8	Förderung.....	57

# 1 Zusammenfassung des Forschungsziels

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Produktgewinnung und Katalysatorrückführung bei Reaktionsführungen in mizellaren Systemen und Mikroemulsionen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden in der Forschungsstelle in Köln die Eigenschaften dieser flüssigen, komplex strukturierten Systeme und deren Aufarbeitung durch temperaturinduzierte Trennung am Beispiel einer enzymkatalysierten Reaktion untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde in der Forschungsstelle in Berlin vorrangig reaktionstechnische Aspekte am Beispiel von Hydrierungen und Suzuki-Kupplungen sowie der Vergleich der Aufbereitungsverfahren (temperaturinduzierte Trennung bzw. Membrantrennung) bearbeitet.

Startpunkt der in Köln durchgeführten Arbeiten war die Untersuchung des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur dieser komplexen Systeme sowie der Einfluss der Edukte, Produkte und Katalysatoren auf diese Eigenschaften (**Milestone 1, 3 und 4**). Ein weiterer zentraler Punkt war die Entwicklung einer Phasentrennapparatur zur Bestimmung des optimalen Punkts für die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (**Milestone 2**). Mit dieser, in diesem Projekt entwickelten Apparatur kann die Kinetik der Phasentrennung mittels Durchlichtmessungen computergesteuert in Abhängigkeit der Temperatur, der Zusammensetzung und des Energieeintrags untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse belegen eindeutig, dass die Phasentrennung im für die Aufarbeitung und Katalysatorrückführung interessanten Dreiphasengebiet bei der Phaseninversionstemperatur (PIT) am schnellsten ist. Der Energieeintrag hat in den hier untersuchten Systemen keinen Einfluss auf die Phasentrennung. Anschließend wurde die Lipase-katalysierte Hydrolyse von Triglyceriden zur selektiven Herstellung von Mono- und Diglyceriden als Modellreaktion ausgewählt und in den Mikroemulsionssystemen durchgeführt. Mit Hilfe der für ein in-situ-IR-Spektrometer angeschafften Diamant-Sonde konnte der Reaktionsverlauf online verfolgt (**Milestone 5**) werden. Die Anreicherung der entstandenen Diglyceride in der extrahierten Öl-Exzessphase wurde mit einem Massenspektrometer detektiert (**Milestone 6 und 7**).

In der Forschungsstelle in Berlin wurden nach der Entwicklung einer geeigneten Laboranlage (**Milestone 9**) mit entsprechender Analytik (**Milestone 8**) vorrangig die reaktionstechnischen Aspekte am Beispiel von Hydrierungen und Suzuki-Kupplungen in wässrig-mizellaren Lösungen und Mikroemulsionen untersucht. Als Substrat wurde hierbei überwiegend Itaconsäuredimethylester eingesetzt. Katalysiert wurden die in wässrig-mizellaren Lösungen durchgeführten Hydrierungen durch einen chiralen Rh/BPPM Komplex. Obwohl enantioselektive Hydrierungen in diesen wässrig-mizellaren Lösungen gut durchführbar waren, konnte gezeigt werden, dass Mikroemulsionen bei hydrophoben Substraten besser geeignet sind.

Neben der Hydrierung wurde als Beispiel für eine Suzuki-Kupplung 4'-Methylbiphenyl-2-carbonitril in einer technisch relevanten Mikroemulsion hergestellt. Nach der systematischen Untersuchung des Reaktionsverhaltens in diesen komplex strukturierten Flüssigkeiten, stand in Berlin ebenfalls der Trennprozess im Mittelpunkt des Interesses. Allerdings wurde hier komplementär zu den Kölner Untersuchungen die Ultrafiltration für die Rückführung von Katalysator und Tensid eingesetzt (**Milestone 10 und 11**). So konnte für jedes Tensid eine geeignete Membran gefunden werden kann, die einen hohen Katalysatorrückhalt ermöglicht. Die Übertragung der gefundenen Ergebnisse auf einen kombinierten Reaktions-Filtrations Prozess lieferte für eine semi-kontinuierliche Hydrierung geringe Raum-Zeit-Ausbeuten (30-50 mmol/(h)), da die Filtrationszeiten sehr lang waren. Erst die kontinuierliche Durchführung brachte eine deutlichere Verbesserung. So konnte die Raum-Zeit-Ausbeute für die Hydrierung von Itaconsäuredimethylester verdoppelt (110 mmol/(h)) werden (**Milestone 12**). Dabei betrug der Gesamtverlust des Katalysators nur 7% der eingesetzten Menge und der Enantiomerenüberschuss war konstant.

Das Ziel des Vorhabens ein neues Verfahren zur Produktgewinnung und Katalysatorrückführung bei Reaktionsführungen in mizellaren Systemen und Mikroemulsionen zu entwickeln wurde somit erreicht!

## 2 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielstellungen des ursprünglichen Forschungsvorhabens

### Milestone 1a – Phasenverhalten von mizellaren Systemen und Mikroemulsionen

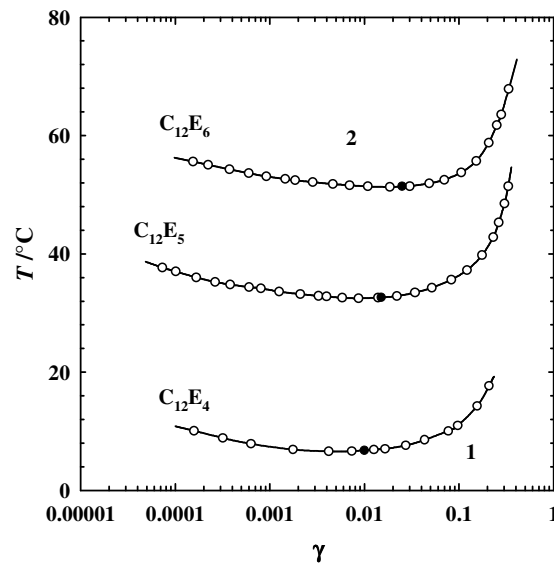
#### Mizellare Systeme

Die obere Mischungslücke in binären Systemen des Typs Wasser – nichtionisches Tensid kann dazu ausgenutzt werden, grenzflächenaktive Substanzen wie z. B. Enzyme von wasserlöslichen Komponenten abzutrennen. Die Tenside der Wahl sind nichtionische  $n$ - Alkylpolyglykoether  $C_iE_j$ , da ihre Eigenschaften über die Alkylkettenlänge und den Ethoxylierungsgrad gesteuert werden können. Außerdem werden sie als kostengünstige technische Tenside mit polydispersem Ethoxylierungsgrad hergestellt<sup>1</sup>. In technischen Anwendungen werden häufig Tenside mit einer Alkylkettenlänge von  $i = 12$  eingesetzt. Daher wurde in einem ersten Schritt das Phasenverhalten des binären Modellsystems Wasser –  $C_{12}E_j$  als Funktion des Ethoxylierungsgrades untersucht (siehe Abbildung 1). In all diesen Systemen gelangt man mit steigender Temperatur von einer einphasigen Lösung in eine obere Mischungslücke, in der eine wässrige - und eine tensidreiche Phase koexistieren. In dieser werden sich grenzflächenaktive Substanzen in der tensidreichen Phase und hydrophile Komponenten in der wässrigen Phase anreichern. Die Lage der Mischungslücke lässt sich gezielt über die Anzahl  $j$  an Ethoxygruppen steuern (Abb.1). Sie verschiebt sich mit steigendem  $j$  zu höheren Temperaturen.

---

<sup>1</sup> Jakobs, B., Sottmann, T., Strey, R.; *Tenside Surf. Det.*, **2000**, 37 (6), 357.

Sottmann, T., Lade, M., Stolz, M., Schomäcker, R., *Tenside Surf. Det.*, **2002**, 39 (1) 20.



**Abbildung 2.1:** Phasendiagramme der binären Systeme Wasser - *n*-Dodecylpolyglykoether ( $C_{12}E_j$ ). Durch die Wahl des Ethoxylierungsgrads lässt sich die Lage der - zur Abtrennung von grenzflächenaktiven Substanzen geeigneten - oberen Mischungslücke gezielt einstellen.

## Mikroemulsionen

Mikroemulsionen als thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene und nanostrukturierte Mischungen aus Wasser (A), Öl (B) und Tensid (C)<sup>2</sup>, sind das Reaktionsmedium der Wahl wenn wasser- und öllösliche Komponenten zur Reaktion gebracht werden sollen. Über die große Grenzfläche die typischerweise  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  beträgt, laufen Reaktionen sehr viel schneller ab als in reinen zweiphasigen Wasser/Öl-Systemen<sup>3</sup>.

Weiterhin können durch das gezielt einstellbare Phasenverhalten dieser Mikroemulsionssysteme sowohl die Produkte gewonnen als auch die Katalysatoren und Tenside in nur wenigen einfachen Verfahrensschritten zurückgewonnen werden. Zunächst wurde das Phasenverhalten von Modell-Mikroemulsionssystemen des Typs Wasser – *n*-Alkan ( $C_kH_{2k+2}$ ) –  $C_{12}E_j$  als Funktion der Temperatur  $T$  und des Tensidmassenbruchs

$$\gamma = \frac{m_C}{m_A + m_B + m_C}$$

in der Mischung bei einem konstanten Öl zu Wasser plus Öl Verhältnis

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B}$$

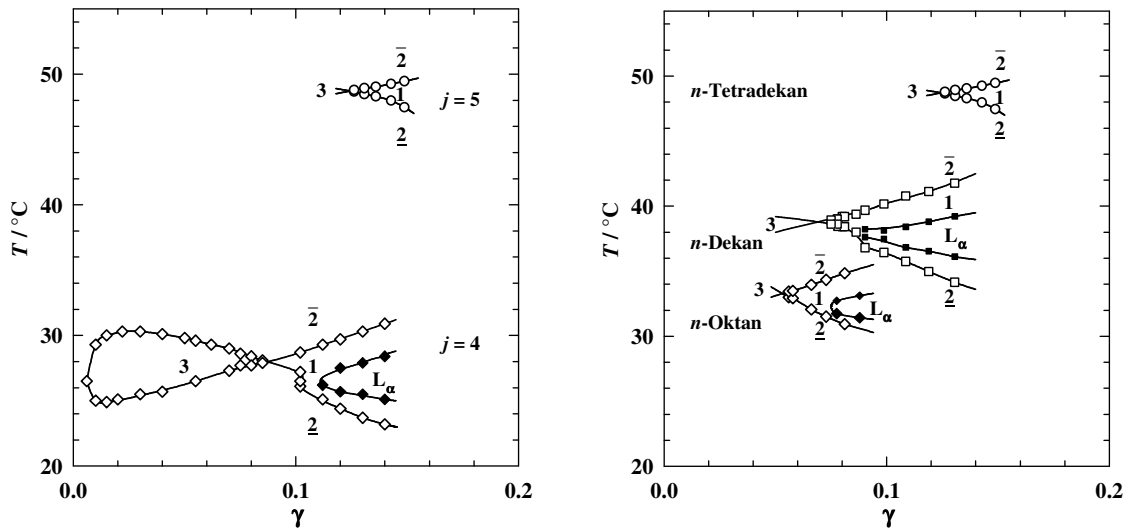
untersucht.

<sup>2</sup> Prince, L. M., *Microemulsions: Theory and Practice* (Academic Press, New York, 1997).

Robb, I.D., ed, *Microemulsions* (Plenum, New York, 1982).

Kahlweit, M., Strey, R., *Angew. Chemie Int. Ed.*, **1985**, 25(8) 654.

<sup>3</sup> Wielpütz, T., Sottmann, T., Strey, R., Schmidt, F., Berkessel, A., *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7565.



**Abbildung 2.2:** Phasendiagramme der Systeme H<sub>2</sub>O – C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> – C<sub>12</sub>E<sub>j</sub> (links) und H<sub>2</sub>O – n-Alkan – C<sub>12</sub>E<sub>5</sub> (rechts) beide mit einem Öl zu Wasser Massenverhältnis von 1 zu 1 ( $\alpha=0.50$ ). Mit zunehmender Ethoxygruppenzahl  $j$  und Öl-Kettenlänge  $k$  verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen.

Alle untersuchten Mischungen zeigen das typische Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen mit nichtionischen Tensiden<sup>4</sup>: Bei tiefen Temperaturen steht eine tensidreiche Wasserphase in Koexistenz mit einer Ölexzessphase (Zustand 2). Bei hohen Temperaturen hingegen koexistiert eine tensidreiche Ölphase mit einer Wasserexzessphase (Zustand  $\bar{2}$ ). Im mittleren Temperaturbereich koexistiert bei kleineren Tensidmassenbrüchen die tensidreiche Mittelphase mit einer Wasser- und einer Ölexzessphase (Zustand 3). Ab dem Tensidmassenbruch  $\tilde{\gamma}$  wird die Probe einphasig (Zustand 1), das Tensid ist nun in der Lage das gesamte Wasser und Öl zu solubilisieren. Der Punkt ( $\tilde{X}$ -Punkt ( $\tilde{\gamma}; \tilde{T}$ )) an dem das Dreiphasen- an das Einphasengebiet stößt ist ein Maß für die Effizienz  $\tilde{\gamma}$  des Tensids und gibt die Phaseninversionstemperatur  $\tilde{T}$  an.

Eine hoch interessante Möglichkeit zur gezielten Trennung und Aufarbeitung von Produkten und Katalysatoren liefert insbesondere der Dreiphasenzustand. Während sich hydrophile Produkte in der wässrigen Phase lösen, sind hydrophobe Produkte in der ölreichen Phase gelöst. Die meist grenzflächenaktiven Katalysatoren befinden sich in der tensidreichen Mittelphase. Die Lage des Dreiphasengebietes lässt sich über die Wahl der Komponenten steuern. In Abbildung 2.2 ist links der Einfluss der Ethoxygruppenzahl  $j$  des Tensids auf das Phasenverhalten des Systems H<sub>2</sub>O – C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> – C<sub>12</sub>E<sub>j</sub> dargestellt. Mit steigender Anzahl der Ethoxygruppen im Tensid verschiebt sich das Phasenverhalten und damit auch das Dreiphasengebiet zu höheren Temperaturen,

<sup>4</sup> Kahlweit, M., Strey, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, 24, 645.

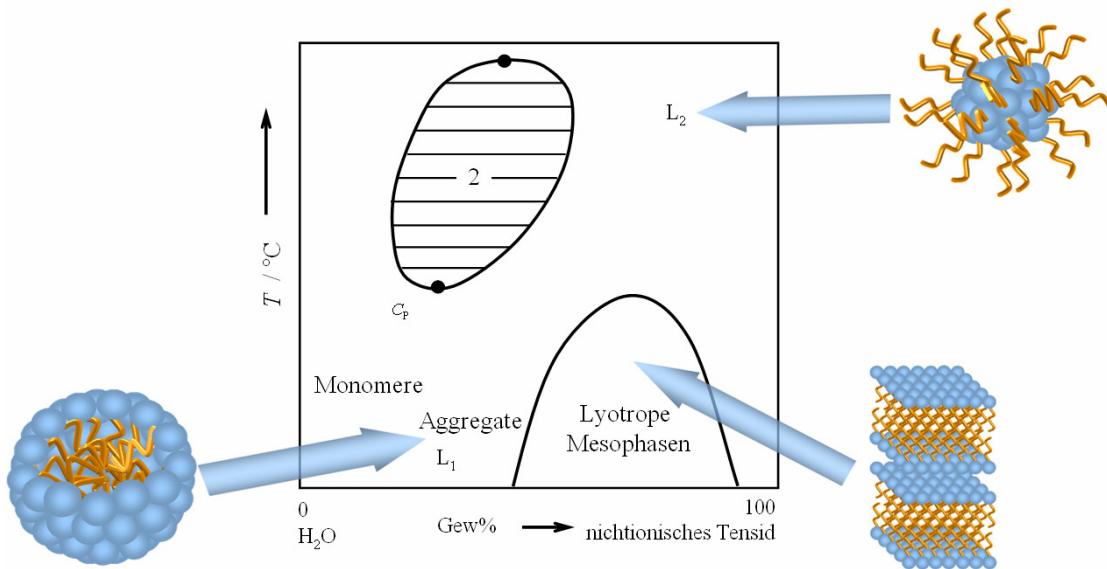
Strey, R., *Colloid Polymer Sci.*, **1994**, 272, 1005.

gleichzeitig verringert sich die Effizienz des Tensids. Im System mit dem effizienteren Tensid  $C_{12}E_4$  bildet sich zusätzlich im einphasigen Bereich eine ausgeprägte flüssigkristalline, lamellare Phase. In Abbildung 2.2 rechts wird der Einfluss der Ölkettenlänge auf die Lage des Dreiphasengebiets des Systems  $H_2O - n\text{-Alkan} - C_{12}E_5$  dargestellt. Mit steigender Kettenlänge des Öls nimmt die Effizienz des Tensids ab, gleichzeitig verschieben sich die Phasengrenzen mit steigender Ölkettenlänge zu höheren Temperaturen. Somit kann durch Variation der Kettenlänge des Tensids und des Öls die Lage der Phasengrenzen und damit das für die Aufarbeitung und Gewinnung von Produkten und Katalysatoren interessante Dreiphasengebiets präzise eingestellt werden.

### Milestone 1b – Mikrostruktur von Mizellaren Systemen und Mikroemulsionen

Die Mikrostrukturierung der als Reaktionsmedien eingesetzten mizellaren und Mikroemulsions-Systeme kann für den Reaktionsverlauf entscheidend sein. So erfolgt die Diffusion von wasser- und öllöslichen Edukten in bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsionen nahezu ungehindert, währenddessen z.B. die Diffusion von öllöslichen Edukten in Öl-in-Wasser Mikroemulsionen durch die deutlich langsamere Diffusion der mit Öl geschwollenen Mizellen gegeben ist.

#### Mizellare Systeme

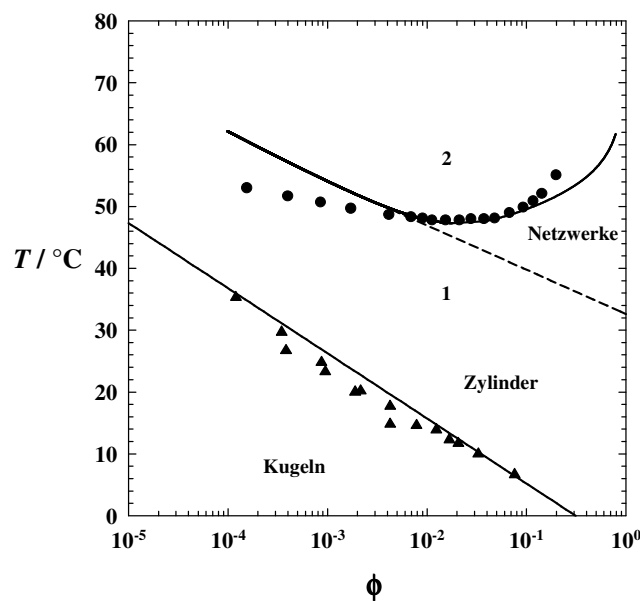


**Abbildung 2.3:** Schematisches Phasendiagramm eines binären Systems Wasser – nichtionisches Tensid des Typs  $C_iE_j$ . Mit steigendem Tensidanteil löst sich dieses zunächst monomer im Wasser bis sich schließlich Aggregate in Form von sphärischen und zylindrischen Mizellen bilden. Bei hohen Tensidanteilen bilden sich lyotrope Mesophasen wie die hexagonale oder die lamellare Phase aus <sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Laughlin, R. G., *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*, 1994, Academic Press NY.



Abbildung 2.3 zeigt zunächst ein schematisches Phasendiagramm eines mizellaren Systems des Typs Wasser – nichtionisches Tensid. Bei kleinen Tensidanteilen löst sich dieses zunächst monomer im Wasser bis sich jenseits der kritischen Mizellkonzentration (cmc) zunächst sphärische Mizellen bilden. Erhöht man die Tensidkonzentration oder nähert man sich der oberen Mischungslücke mit dem unteren kritischen Punkt  $C_p$  an, bilden sich zunächst zylindrische Mizellen und anschließend Netzwerke aus zylindrischen Mizellen. In Abbildung 4 sind diese mittels Viskosimetrie gemessenen Übergänge in das in Abbildung 1 gezeigte Phasendiagramm eingezeichnet ( $\phi$  entspricht dem Volumenbruch an Tensid).

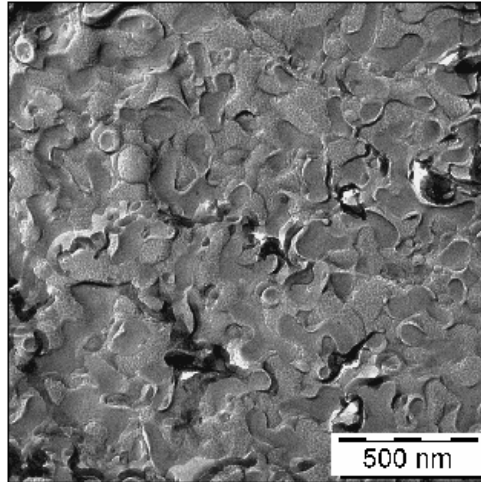


**Abbildung 2.4:** Phasendiagramm des Systems  $H_2O - C_{12}E_6$  als Funktion der Temperatur und des Tensidvolumenbruchs. Eingezeichnet sind die mit Hilfe von Viskositätsmessungen bestimmten Strukturübergänge von sphärischen zu zylindrischen Mizellen und Netzwerken.

## Mikroemulsionen

Der in Mikroemulsionen auftretende Dreiphasenzustand ist nicht nur in Hinblick auf die Trennung von Produkten und Katalysatoren von großem Interesse. Er ermöglicht zudem durch die bikontinuierliche Strukturierung der Mikroemulsionsphase die fast ungehinderte Diffusion von wasser- und öllöslichen Edukten innerhalb der nebeneinander vorliegenden Wasser- und Öldomänen und deren Reaktion über die große interne Grenzfläche aus Tensidmolekülen. Exemplarisch wurde in diesem Projekt die Struktur des Systems  $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$  bei  $\alpha = 0.50$ , der Phaseninversionstemperatur  $\tilde{T} = 32.62 \text{ °C}$  und einem Tensidmassenbruch von  $\gamma = 0.06$  mit Hilfe der Gefrierbruchelektronenmikroskopie abgebildet (die Zusammensetzung entspricht annähernd der im Dreiphasenzustand vorliegenden tensidreichen Phase). Abbildung 5 zeigt deutlich die bikontinuierliche, schwammartige Struktur dieser Mikroemulsion. Feinkörnig

erscheinende Wasserdomänen liegen neben gemusterten Öldomänen vor. Die Durchmesser  $\xi$  der Domänen ist umgekehrt proportional zum Tensidmassenbruch in der internen Grenzfläche und lässt sich durch  $\xi \approx 2.1 \text{ nm} / \gamma = 35 \text{ nm}$  aus der Einwaage abschätzen.



**Abbildung 2.5:** Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikroemulsion  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$  bei einem Tensidmassenbruch von  $\gamma = 0.06$  und  $T = 32.62 \text{ }^\circ\text{C}$  sowie einem Öl zu Wasser Massenverhältnis von 1 zu 1 (siehe Phasendiagramm, Abb. 2, rechts). Die Gefrierbruch-Abbildung zeigt eine schwammartige, bikontinuierliche Struktur, in der Wasser- und Öldomänen getrennt von dem Tensidfilm nebeneinander vorliegen.

Neben dieser bikontinuierlichen Struktur liegen in Mikroemulsionen eine Vielzahl weiterer Strukturen vor. Dies sind mit Wasser oder Öl geschwollene sphärische oder zylindrische Mizellen und verdünnte oder konzentrierte zylindrische Netzwerke. Die Form und Größe dieser Nanostrukturen ist über die Wahl der Komponenten, deren Zusammensetzung und die Temperatur auf die Reaktionsbedingungen abstimmbare.

## Milestone 2 – Kinetik der Phasentrennung

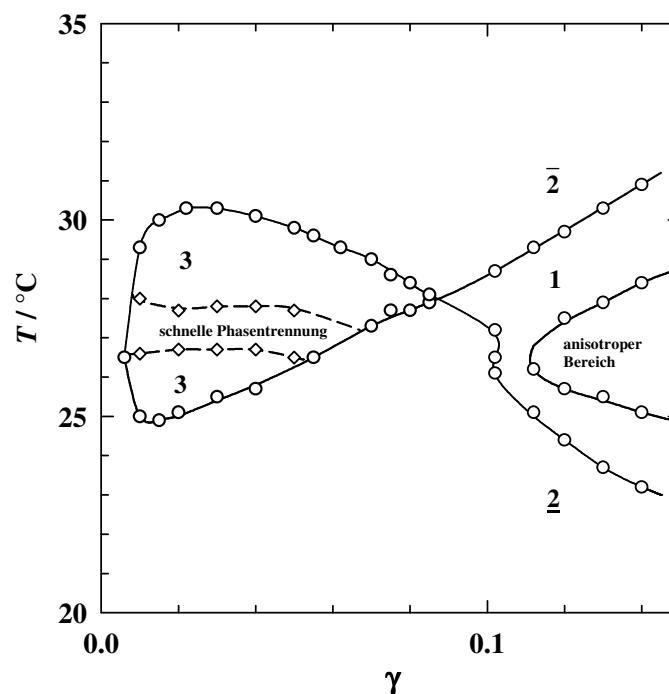
Nachdem im ersten Arbeitsschritt die Eigenschaften von binären und ternären Systemen mit nichtionischen reinen Tensiden systematisch untersucht worden ist, wurden im nächsten Arbeitsschritt die Kinetik der Phasentrennung dieser komplex strukturierten Systeme untersucht um die optimalen Bedingungen für die Rückgewinnung der verwendeten Katalysatoren und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus der Reaktionsmischung zu ermitteln

### Mikroemulsionen

Da der Dreiphasenzustand von Mikroemulsionssystemen eine gezielte Trennung von Produkten und Katalysatoren bzw. Enzymen ermöglicht, stand die Auftrennung der Phasen innerhalb des Dreiphasenkörpers im Vordergrund der Untersuchungen. Ausgangssystem für erste Untersuchungen war das nichtionische Modellsystem  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{14}\text{H}_{30} - \text{C}_{12}\text{E}_4$  mit einem Öl zu

Wasser plus Öl Massenverhältnis von  $\alpha = 0.50$  (s. Abbildung 2.6). Zur Untersuchung des Auftrennverhaltens wurden Proben mit einer Gesamtmasse von  $m = 10\text{g}$  innerhalb des Dreiphasengebietes angesetzt und um einen vergleichbaren Ausgangspunkt der Mischung zu gewährleisten das Probengefäß 5 Sekunden geschüttelt und dann 5 Sekunden in einem thermostatisierten Wasserbecken temperiert. Dieses Vorgehen wurde sechsmal wiederholt und schließlich die Phasentrennung beobachtet.

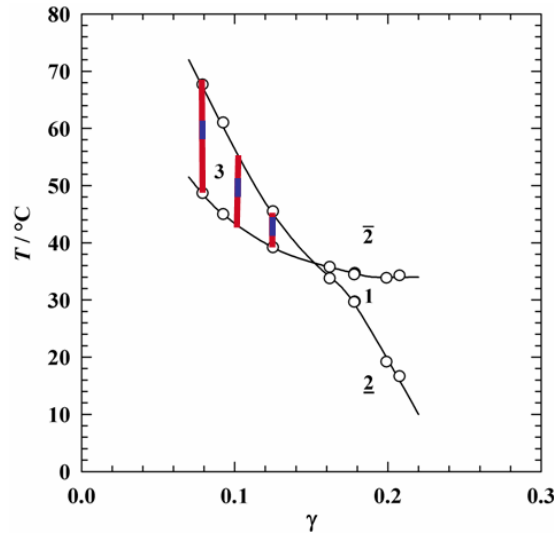
In Abbildung 2.6 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Dazu wurde der Bereich im Dreiphasengebiet in dem sich die Phasen schnell trennen in das Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{14}\text{H}_{30} - \text{C}_{12}\text{E}_4$  eingezeichnet. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, befindet sich der Bereich der schnellen Phasentrennung in dem das System in etwa 30 Minuten den Dreiphasenzustand erreicht in der Mitte des Dreiphasengebiets.



**Abbildung 2.6:** Phasendiagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_{14}\text{H}_{30} - \text{C}_{12}\text{E}_4$  bei konstantem Wasser/Öl-Massenverhältnis von 1 zu 1 ( $\alpha = 0.50$ ). Eingezeichnet ist der Bereich im Dreiphasengebiet in dem sich die Phasen schnell trennen, sodass das System innerhalb von etwa 30 Minuten den Dreiphasenzustand erreicht.

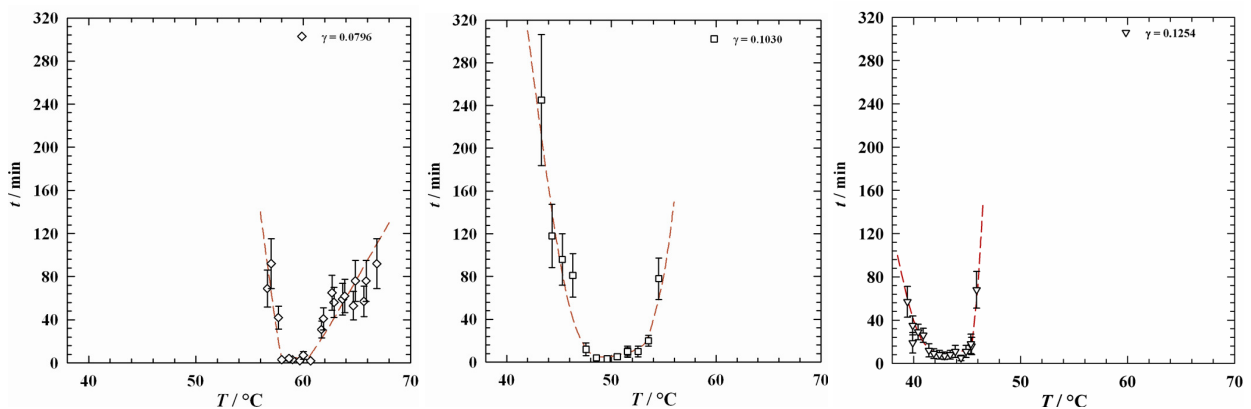
Nach den ersten grundlegenden Messungen der Kinetik der Phasentrennung an Modellsystemen mit dem reinen nichtionischen Tensid  $\text{C}_{12}\text{E}_4$  wurde im nächsten Schritt ein System mit dem kommerziell erhältlichen technischen nichtionischen Tensid Lutensol<sup>®</sup>ON 30 untersucht. Auch hier stand die Untersuchung der Auftrennung der Phasen innerhalb des Dreiphasenkörpers im Vordergrund. Es wurden Proben des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{ON 30}$  bei  $\alpha = 0.50$  und einem Gesamtvolumen von  $V = 3\text{ml}$  innerhalb des Dreiphasengebiets (s. Abbildung 2.7, oben) angesetzt. Die Proben wurden in einem thermostatisierbaren Wasserbecken temperiert. Um konstante Bedingungen zu gewährleisten und durch das Rühren einen stets gleichen

Energiebetrag in die Lösung zu bringen, wurden alle Proben 2 Minuten bei einer konstanten Geschwindigkeit von 1250rpm emulgiert und dann die Phasentrennung bei verschiedenen Temperaturen visuell in Abhängigkeit der Zeit betrachtet. Die milchig trübe Emulsion trennte sich zuerst sehr schnell in drei trübe Phasen auf. Danach folgte die Aufklärung der Phasen.



**Abbildung 2.7:** Phasendiagramm des Mikroemulsionssystems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{ON 30}$  bei konstantem Wasser/Öl-Verhältnis von 1 zu 1 mit den Phasenzuständen  $\underline{2}$ , 1,  $\bar{2}$  und 3. Für die Untersuchungen der Geschwindigkeit der Phasentrennung stand zunächst der Bereich des Dreiphasenkörpers (3) im Vordergrund. Die roten Balken kennzeichnen die Tensidmassenbrüche und Temperaturen, für die die Phasentrennung untersucht wurde. Blau eingezeichnet ist der Bereich, in dem die Phasentrennung am schnellsten abläuft.

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Phasentrennung innerhalb des Dreiphasenkörpers des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{ON 30}$  mit  $\alpha = 0.50$  dargestellt. Im mittleren Temperaturbereich des Dreiphasengebiets läuft die Phasentrennung maximal schnell ab, so dass die Phasen hier bereits nach ca. 5 Minuten vollständig getrennt und aufgeklärt sind.



**Abbildung 2.8:** Auftragung der Auftrennzeiten des Dreiphasengebiets in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für die Tensidmassenbrüche  $\gamma = 0.0796$ ,  $0.1030$  und  $0.1254$ . Die Lage des Minimums verschiebt sich mit steigendem Tensidmassenbruch  $\gamma$  (von links nach rechts) zu tieferen Temperaturen.

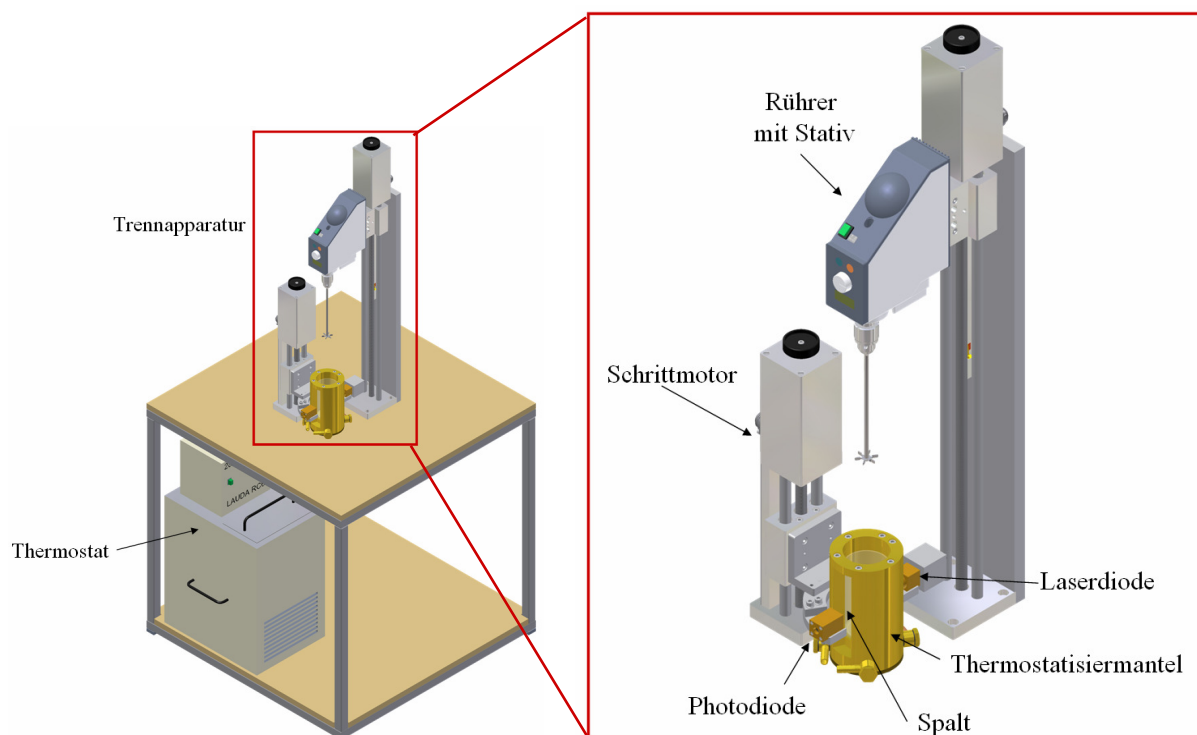
Vergleicht man die für drei Tensidmassenbrüche erhaltenen Ergebnisse, so erkennt man, dass sich, korrespondierend zum Phasenverhalten, der Temperaturbereich, bei dem die

Phasentrennung am schnellsten abläuft, mit steigendem Tensidmassenbruch  $\gamma$  zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Bedingt durch die visuelle Betrachtung der Proben und die gerade im Grenzbereich des Dreiphasengebiets extrem langen Absetzzeiten, sind die Messungen mit großen subjektiven Fehlern behaftet. Um diese Fehlerquelle zu minimieren wurde im Rahmen des Projektes eine Trennapparatur entwickelt, die es erlaubt die Phasentrennung mittels Durchlichtmessung automatisch und definiert zu detektieren. Weiterhin wurde diese Trennapparatur mit einem computergesteuerten Rührwerk ausgestattet um einen definierten Energieeintrag in die Mischung einzubringen.

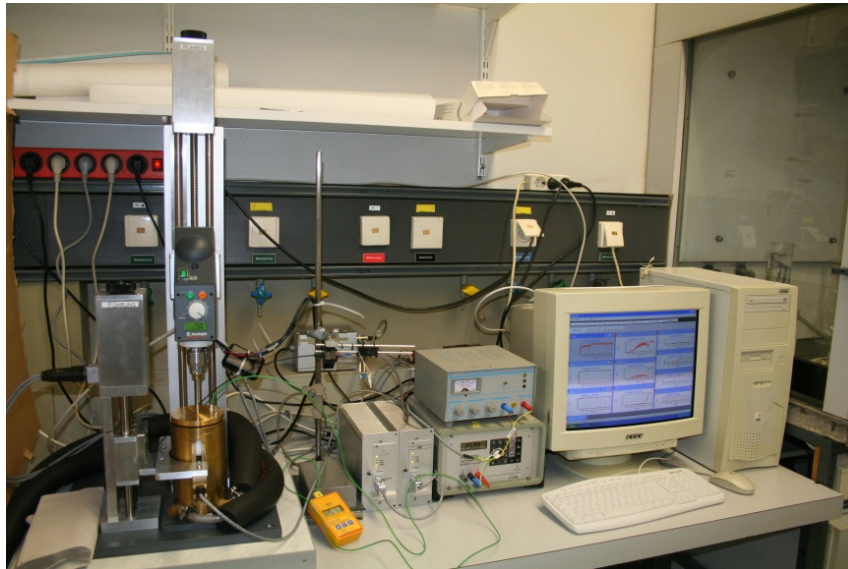
### Apparatur zur Untersuchung der Phasentrennung

Mit der in diesem Projekt entwickelten vollautomatischen Apparatur, deren Aufbau in Abbildung 2.9 schematisch gezeigt wird, ist es möglich die Geschwindigkeit der Phasentrennung als Funktion der Temperatur, der Konzentration und des Energieeintrags zu messen und so die optimale Zusammensetzung zur Aufarbeitung und Katalysatorrückführung eines Reaktionsmediums zu finden.



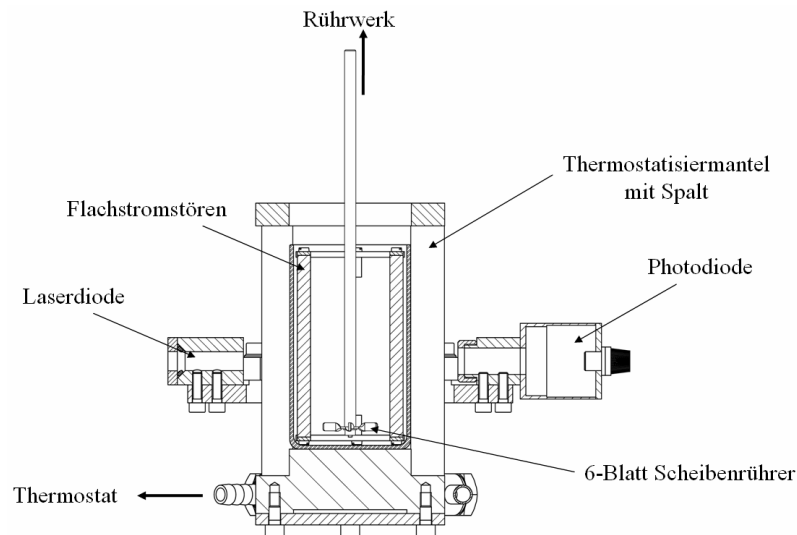
**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der im Rahmen des Projekts entwickelten und aufgebauten Apparatur zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Phasentrennung zum Einsatz von Mikroemulsionen und mizellaren Systemen als Reaktionsmedium für die Produktaufreinigung und Katalysatorrückführung. Die Apparatur ermöglicht es die Phasentrennung temperatur- und konzentrationsabhängig zu detektieren. Die Thermostatisierung erfolgt mit einem externen Thermostaten der Firma Lauda. Durch einen Schrittmotor werden eine Photo- und eine Laserdiode vertikal bewegt, so dass das Durchlicht zeit- und höhenabhängig detektiert werden kann.

Wie Abbildung 9 zeigt wird die Phasentrennung mittels einer Laser- und einer Photo-Diode detektiert, die im 180°-Winkel zueinander angebracht sind. Ein Schrittmotor fährt beide Dioden während der Messung auf und ab, so dass die Phasentrennung zeit- und positionsabhängig betrachtet werden kann. Dadurch kann mit der Apparatur die Auftrennzeit jeder einzelnen Phase bestimmt werden. Die konstante Thermostatisierung der zu untersuchenden Mischung wird durch einen Thermostatisiermantel sichergestellt, der an einen externen Thermostaten (Firma Lauda) angeschlossen ist (vgl. Abbildung 2.9). Die Temperatur in dem 300 cm<sup>3</sup> fassenden Messgefäß wird mit einem zusätzlichen Thermometer gemessen.



**Abbildung 2.10:** Foto der Apparatur zur Bestimmung der Kinetik der Phasentrennung. Links im Bild sieht man den Thermostatisiermantel mit Deckel, Thermostat-Anschluss und Dioden. Das Rührwerk kann vertikal über eine motorbetriebene Spindel verfahren werden, ebenso die Platte, auf der die Dioden befestigt sind. Das Rührwerk wird direkt und die Motoren über die Motorsteuerung vom Computer angesteuert, der auch die Spannung der Photodiode ausliest.

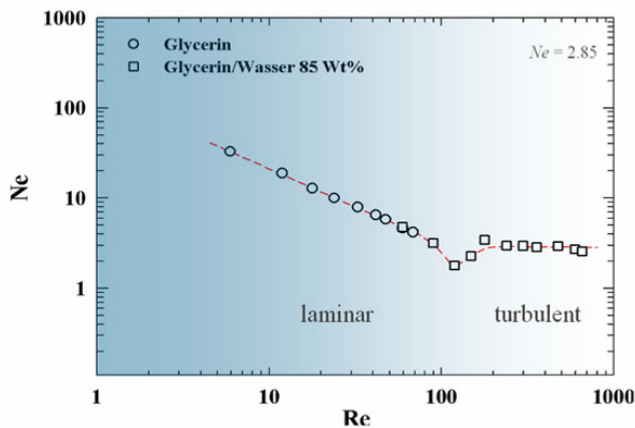
Um beim Rühren einen definierten Energieeintrag in die Lösung einzubringen wird das Rühren der Reaktionsmischung mit einem computergesteuerten Rührwerk (Firma Heidolph), das die momentanen Drehzahlen und Drehmomente aufzeichnet, untersucht. Als Rührer wird ein Sechsstab-Scheibenrührer verwendet. Zusätzlich sind im Probengefäß vier Flachstromstörer angebracht, um eine vollständige Durchmischung der Reaktionsmischung sicher zu stellen (vgl. Abbildung 2.11).



**Abbildung 2.11:** Schnitt durch den Thermostatisiermantel mit Probengefäß, Deckel, Flachstromstören und Sechsstab-Scheibenrührer. Darüber hinaus sieht man die Laser- und Photo-Diode, die in einem 180°-Winkel zueinander angebracht sind und durch einen Schrittmotor außen am Gefäß vorbeifahren. Zur Messung des Durchlichts kann das Rührwerk mit Hilfe eines Schrittmotors aus der Lösung heraus gefahren werden.

## Rührleistung

Um die durch das Rühren in die Mischung eingetragene Leistung anhand der Drehzahl zu bestimmen, wurde die Leistungscharakteristik des Rührers mit reinem Glycerin und einer 85 prozentigen Wasser-Glycerin-Mischung bestimmt.



$$Re = \frac{n \cdot r^2 \cdot \pi}{\eta}$$

$$Ne = \frac{P}{n^3 \cdot r^5 \cdot \rho}$$

$$P = Ne \cdot n^3 \cdot r^5 \cdot \rho$$

$P$  – Rührleistung,  $P = 2Mn\pi$

$M$  – Drehmoment

$n$  – Drehzahl

$r$  – Durchmesser des Rührers

$\rho$  – Dichte der Flüssigkeit

$\eta$  – Viskosität der Flüssigkeit

$Ne$  – Newton-Zahl, Leistungskennzahl

$Re$  – Reynoldszahl

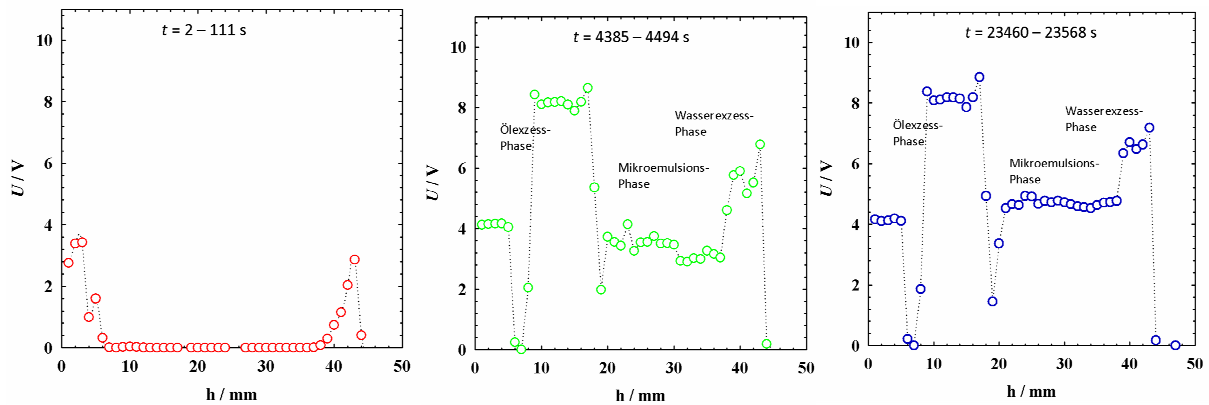
**Abbildung 2.12:** Leistungscharakteristik des verwendeten Sechsstab-Scheibenrührers mit Flachstromstören. Bei niedrigen Rührerdrehzahlen, im laminaren Bereich ist die Newtonzahl abhängig von der Reynoldszahl. Bei hohen Rührerdrehzahlen, d.h. im turbulenten Bereich, bleibt die Newtonzahl  $Ne$  konstant ( $Ne = 2.85$ ).

Die Leistungscharakteristik des Sechsstab-Scheibenrührers im Messgefäß mit 4 Flachstromstören ist in Abbildung 2.12 gezeigt. Es sind zwei Bereiche zu erkennen, die unterschiedlichen Strömungen im Reaktor zugeordnet werden können. Die Newtonzahl  $Ne$  nimmt mit zunehmender Reynoldszahl  $Re$  ab, durchläuft bei  $Re \approx 110$  ein Minimum und ist für Werte von  $Re > 200$  konstant. In diesem Bereich wird die Flüssigkeit turbulent vermischt. Der Wert der Newtonzahl beträgt hier  $Ne = 2.85$ , wodurch die Rührleistung

und damit die durch das Rühren in die Mischung eingetragene Energie nun einfach über die Drehzahl bestimmt werden kann.

### Höhenprofil

Abbildung 2.13 zeigt die mit der vollautomatischen Phasentrennapparatur gewonnenen Daten exemplarisch für das technisch relevante nichtionische Mikroemulsionssystem  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol}^{\text{®}}\text{ON30}$  mit  $\alpha = 0.50$ , einem Tensidmassenbruch von  $\gamma = 0.113$  und  $T = 44.4^\circ\text{C}$  im Dreiphasengebiet. In den bei verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen Diagrammen ist die Intensität des Durchlichts (Spannung  $U$  der Photodiode) als Funktion der Höhe im Messgefäß aufgetragen.



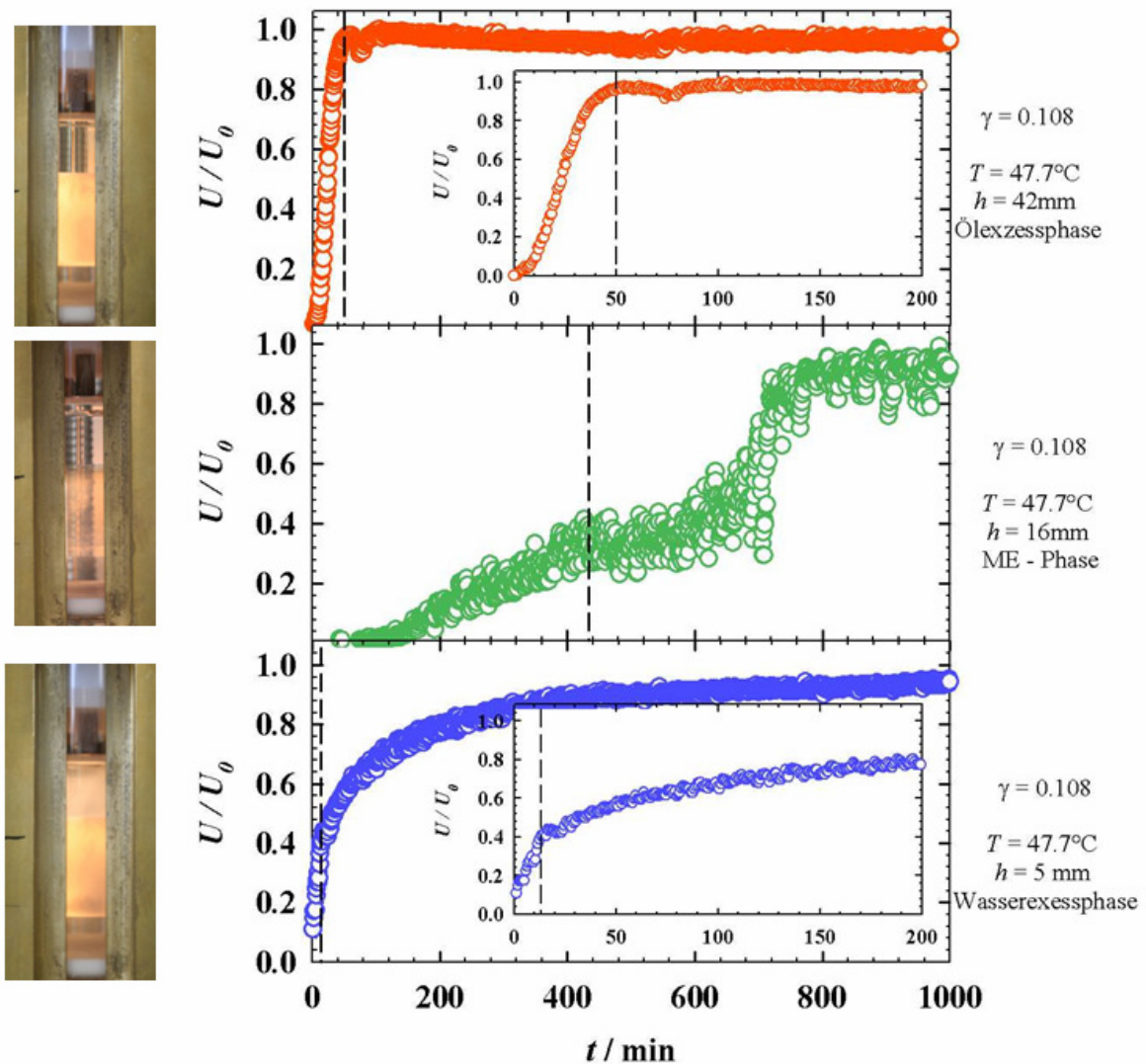
**Abbildung 2.13:** Höhenprofil des Systems  $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Dekan} - \text{Lutensol ON}30$  bei  $\alpha = 0.50$ ,  $\gamma = 0.113$  und  $T = 44.4^\circ\text{C}$ . Direkt nach dem Rühren ist die Lösung trüb, so dass kein Durchlicht detektiert werden kann (links). Mit zunehmender Auftrennung der Phasen nimmt die Intensität des Durchlichts zu. Die absoluten Durchlichtintensitäten der einzelnen Phasen im Dreiphasengebiet unterscheiden sich stark voneinander.

Unmittelbar nach dem Vermischen (Abbildung 2.13 links) ist die Lösung trüb, so dass kein Licht die Photodiode erreicht. Mit zunehmender Auftrennung der Phasen nimmt die Intensität des Durchlichts zu (Abbildung 2.13 mittig), bis sie sich schließlich nach vollständiger Auftrennung der Phasen nicht mehr verändert (Abbildung 2.13 rechts). Darüber hinaus wird aus der Abbildung deutlich, wie sich die einzelnen Phasen in ihrer absoluten Durchlichtintensität unterscheiden. Die beiden Exzessphasen sind nicht strukturiert und haben eine hohe Durchlichtintensität, wohingegen bei der tensidreichen Mittelphase die Durchlichtintensität aufgrund ihrer Strukturierung weitaus geringer ist. Man kann also die einzelnen Phasen nach der Phasentrennung durch ihre verschiedenen Durchlichtintensitäten klar voneinander unterscheiden.



## Phasentrennung in Abhängigkeit der Zeit

Misst man die Durchlichtintensität bei unterschiedlichen vielen Zeiten, so lassen sich die Intensität-Zeit-Kurven der einzelnen Phasen bestimmen. Abbildung 2.14 zeigt die Intensität-Zeit-Kurve exemplarisch für drei Höhen. Wie in der Abbildung zu sehen ist, findet man für alle drei Höhen, d.h. Phasen, einen ähnlichen Zeitverlauf der Durchlichtintensität. Unmittelbar nach dem Vermischen ist die Lösung trüb, so dass kein Licht die Photodiode erreicht. Mit zunehmender Auftrennung der Phasen nimmt die Intensität des Durchlichts zu, bis sie sich schließlich bei vollständiger Auftrennung der Phasen nicht mehr verändert.



**Abbildung 2.14:** Intensität-Zeit-Verlauf der Ölexzess- (rote Kreise), der Wasserexzess- (blaue Kreise) und der bikontinuierlichen Mittelphase (grüne Kreise) der im Dreiphasengebiet gemischten Mikroemulsion Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ), bei  $\gamma = 0.108$  und  $T = 47.7^\circ\text{C}$ . Mit zunehmender Auftrennung der Phasen nimmt die Intensität des Durchlichts zu, bis sie sich schließlich bei vollständiger Phasentrennung nicht mehr ändert. Aus den Kurven lassen sich die Entmischungszeiten der einzelnen Phasen ablesen, hier durch schwarze gestrichelte Linien dargestellt.

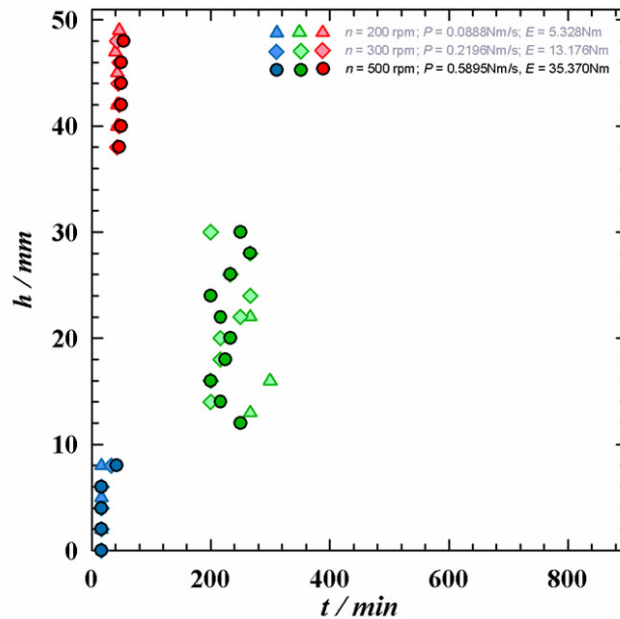
Um die Auftrennzeiten der einzelnen Phasen zu bestimmen wurden zusätzlich während der Entmischung alle 30 Sekunden Fotos aufgenommen. Betrachtet man die Variation der Durchlichtintensität der Ölexzessphase (rote Kreise), die in der Vergrößerung genauer dargestellt ist, so verläuft sie sigmoidal und erreicht sehr schnell die maximale Intensität. Dass die Phase vollständig entmischt ist bestätigt das zu  $t \approx 50$  min (gestrichelte Linie) aufgenommene Photo. Betrachtet man die Entmischung der Wasserexzessphase (blaue Kreise) bei kleinen Zeiten genauer, so zeigt sich bei ca. 40 % der maximalen Intensität ein kleines reproduzierbares Plateau. Das zu dieser Zeit (gestrichelte Linie bei  $t \approx 13$  min) aufgenommene Photo bestätigt, dass die Wasserexzessphase getrennt und nahezu vollständig aufgeklärt ist. Danach klart sie kaum sichtbar weiter auf, was auch den langsamen Anstieg dieser Auftrennkurve erklärt. Der Verlauf der Intensitäts-Zeit-Kurve der bikontinuierlichen Mittelphase (grüne Kreise) weist, wie bei der Wasserexzessphase, bei 40 % der maximalen Intensität ein kleines reproduzierbares Plateau auf, welches aber erst nach viel längeren Zeiten erreicht wird. Vergleicht man die Mittelphase auf den drei Photos, so zeigt sich, dass die Mittelphase bei  $t \approx 13$  und 50 min noch sehr trüb ist. Das bei  $t = 430$  min (gestrichelte Linie) aufgenommene Photo bestätigt, dass die Mittelphase zu dieser Zeit bereits nahezu vollständig aufgeklärt ist. Danach wandern kleine trübe Bereiche durch die Mittelphase, bis die maximale Intensität (nach ca. 800 min) erreicht ist.

### **Kinetik der Phasentrennung als Funktion des Energieeintrags**

Um den Einfluss der durch den Rührvorgang in die Mischung eingetragenen Energie auf die Phasentrennung zu klären, wurden bei konstanter Temperatur und Tensidmassenbruch  $\gamma$  unterschiedliche Energien in das Mikroemulsionssystem Wasser – *n*-Dekan – Lutensol®ON 30 bei  $\alpha = 0.50$ ,  $\gamma = 0.108$  und  $T = 47.7$  °C im Dreiphasengebiet eingerührt. Wobei sich die eingetragene Energie durch das Produkt aus Leistung  $P$  und Dauer  $t_r$  des Leistungseintrages berechnet

$$E = P \cdot t_r .$$

Abbildung 2.15 zeigt die für die drei Energieeinträge bestimmten Auftrennzeiten  $t$  als Funktion der Höhe  $h$  der Dioden. Die Auftrennzeiten der Wasser- (blaue Symbole) und Ölexzessphase (rote Symbole) sind mit Zeiten von  $t = 20$  min bis  $t = 40$  min deutlich kleiner als die der Mittelphase (grüne Symbole) mit Werten von  $t = 200$  min bis  $t = 240$  min. Dabei hat die eingetragene Energie in dem hier gemessenen Bereich keinen Einfluss auf die Auftrennzeiten.

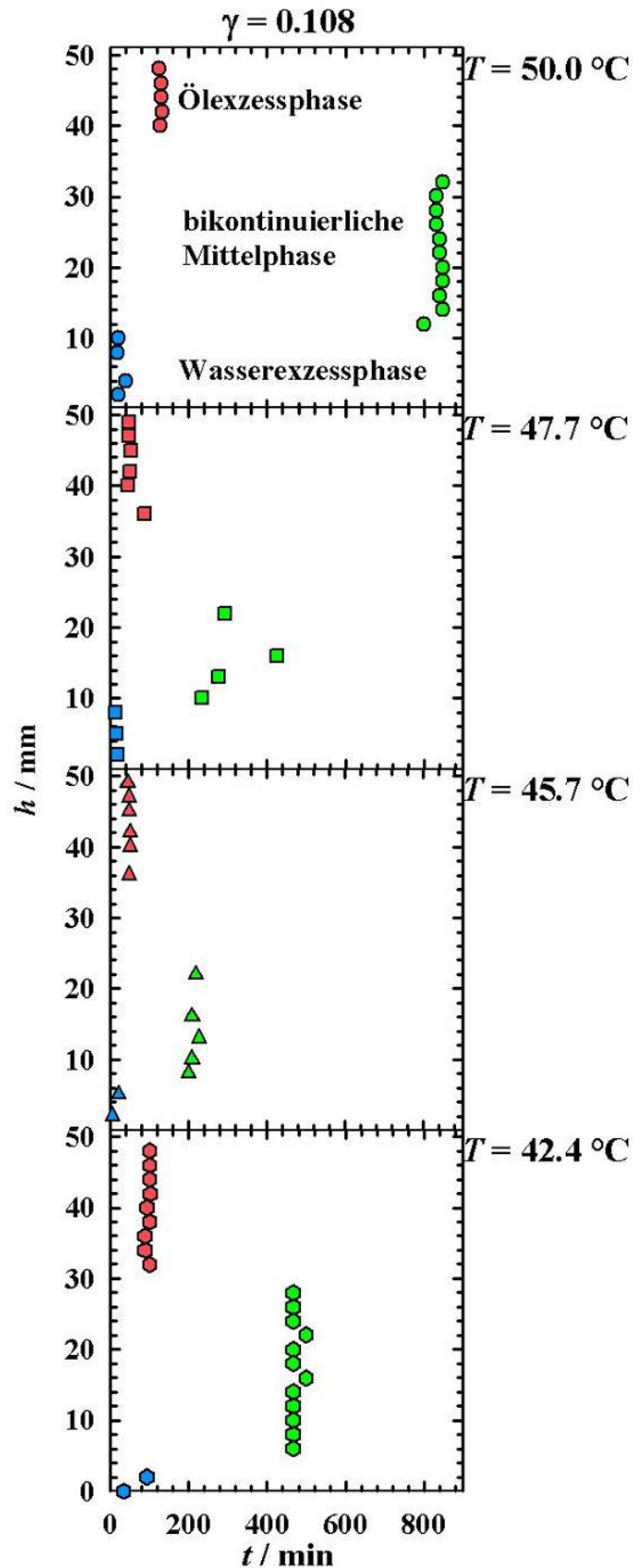


**Abbildung 2.15:** Auftrennzeiten des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol®ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ) bei drei verschiedenen Rührleistungen. Die Temperatur und der Tensidmassenbruch sind konstant ( $T = 47.7 \text{ °C}$   $\gamma = 0.108$ ). Die drei verschiedenen Energien (von links nach rechts)  $E = 5.328 \text{ Nm}$  (Dreiecke),  $E = 13.176 \text{ Nm}$  (Rauten) und  $E = 35.370 \text{ Nm}$  (Kreise) wurden bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten  $t_r = 60 \text{ s}$  lang eingerührt. Die Auftrennzeiten der Wasser- (blaue Symbole) und Öl-exzessphase (rote Symbole) für unterschiedliche Energieeinträge weichen kaum voneinander ab, sind aber deutlich kleiner als die der Mittelphase (grüne Symbole). Der Energieeintrag hat in dem gemessenen Bereich keinen Einfluss auf die Auftrennzeiten  $t$ .

### Kinetik der Phasentrennung als Funktion der Temperatur

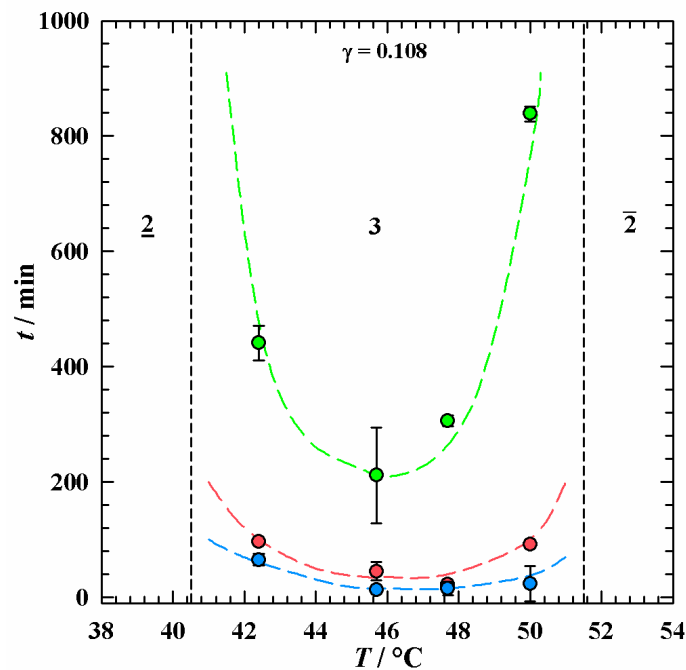
Nachdem der Einfluss der Rührleistung auf die Auftrennzeiten untersucht wurde, stellte sich nun die Frage nach dem Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Phasentrennung. Die Untersuchungen wurden wiederum am Mikroemulsionssystem Wasser – *n*-Dekan – Lutensol®ON 30 bei  $\alpha = 0.50$ ,  $\gamma = 0.108$  durchgeführt. Abbildung 16 zeigt die Auftrennzeiten der einzelnen Mikroemulsionsphasen für verschiedene Temperaturen zwischen  $T = 42.2 \text{ °C}$  und  $T = 50 \text{ °C}$ . Auch hier lassen sich die unterschiedlichen Phasen schon alleine durch die verschieden langen Auftrennzeiten sehr gut voneinander unterscheiden.

Bei allen Temperaturen trennt sich die tensidreiche Mittelphase sehr viel langsamer auf als die beiden Exzessphasen. Die Auftrennzeit der Mittelphase ist bei mittleren Temperaturen, in Analogie zu den visuellen Messungen, sehr viel kürzer als bei hohen und tiefen. Darüber hinaus wird die Veränderung der Phasenvolumina durch die Temperaturänderung sehr gut deutlich: Das Volumen der Wasserexzessphase nimmt mit sinkender Temperatur zu Gunsten der Öl-Exzessphase ab, bis sie bei tiefen Temperaturen fast vollständig verschwunden ist. Das Volumen der tensidreichen Mittelphase hingegen bleibt während des gesamten Temperaturbereichs nahezu konstant.



**Abbildung 2.16:** Auftrennzeiten des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ) bei konstantem Tensidmassenbruch  $\gamma = 0.108$  und verschiedenen Temperaturen. Höhenabhängig können die Auftrennzeiten der drei Phasen unterschieden werden: Ölexzessphase (rote Symbole); bikontinuierliche Mittelphase (grüne Symbole); Wasserexzessphase (blaue Symbole). Die Mittelphase weist im Gegensatz zu den beiden Exzessphasen sehr hohe Auftrennzeiten auf. Liegt die Temperatur im mittleren Bereich des Dreiphasengebiets, sind die Auftrennzeiten minimal.

Die aus der in Abbildung 16 erhaltenen gemittelten Auftrennzeiten für die einzelnen Phasen der dreiphasigen Mikroemulsion sind in Abbildung 2.17 als Funktion der Temperatur dargestellt. Dabei sind die obere und untere Grenze des Dreiphasengebiets durch gestrichelte Linien angedeutet. Auch hier wird deutlich, dass sich die Mittelphase (grün) wesentlich langsamer auftrennt, als die beiden Exzessphasen (Wasserexzess: blau, Ölexzess: rot). Dabei durchlaufen die Auftrennzeiten bei mittleren Temperaturen ein Minimum und werden zu den Phasengrenzen hin maximal.



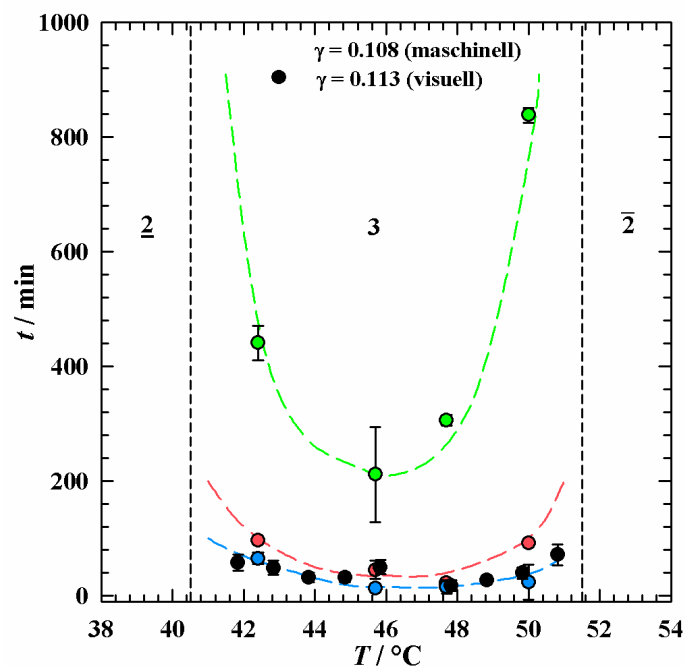
**Abbildung 2.17:** Mittlere Phasentrennzeiten des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol® ON30 ( $\alpha = 0.50$ ) als Funktion der Temperatur bei  $\gamma = 0.108$ . Die Auftrennzeiten der Mittelphase (grün) sind deutlich größer als die der Wasser- (blau) und Ölexzessphasen (rot). Im mittleren Temperaturbereich des Dreiphasengebiets durchlaufen die Auftrennzeiten ein Minimum.

### Vergleich der Messmethoden

Zur Untersuchung der Kinetik der Phasentrennung wurden im Rahmen des Projektes zwei verschiedenen Messmethoden verwendet. Zuerst wurde die Phasentrennung visuell betrachtet. Da diese Messungen zum einen mit einem großen subjektiven Fehler behaftet waren und darüber hinaus die durch den Magnetrührer in die Lösung eingetragene Energie nicht definiert bestimmt werden konnte, wurde eine vollautomatische Trennapparatur entwickelt und aufgebaut. Zum Vergleich der verwendeten Messmethoden werden in Abbildung 2.18 die mit der vollautomatischen Trennapparatur ( $\gamma = 0.108$ ) und den visuellen Messungen ( $\gamma = 0.113$ ) bestimmten Auftrennzeiten als Funktion der Temperatur gegenüber gestellt. Hierbei ist zu

beachten, dass mit der visuellen Methode nur eine Auftrennzeit gemessen wird, die durch die Auftrennung der Mittelphase bestimmt ist,

Der generelle Verlauf der Auftrennzeiten ist ähnlich. Für beide Methoden durchlaufen die Werte der Auftrennzeiten im mittleren Temperaturbereich des Dreiphasengebiets ein Minimum, bei Annäherung an die Temperatur der Phasengrenzen  $\underline{2}$  – 3 und  $3$  –  $\bar{2}$  verläuft die Phasentrennung erheblich langsamer. Allerdings sind die mit der vollautomatischen Trennapparatur gemessenen Auftrennzeiten wesentlich größer als die visuell bestimmten. Dieser Effekt kann sehr wahrscheinlich auf das Upscaling des Probenvolumens von  $V = 3\text{ml}$  bei den visuellen Messungen zu  $V = 140\text{ml}$  bei den Messungen in der vollautomatischen Trennapparatur zurückgeführt werden. Durch das Upscaling nimmt also die Zeit in der sich die Phasen vollständig aufgetrennt haben zu, der charakteristische Verlauf der Auftrennzeiten als Funktion der Temperatur wird dadurch jedoch nicht beeinflusst.

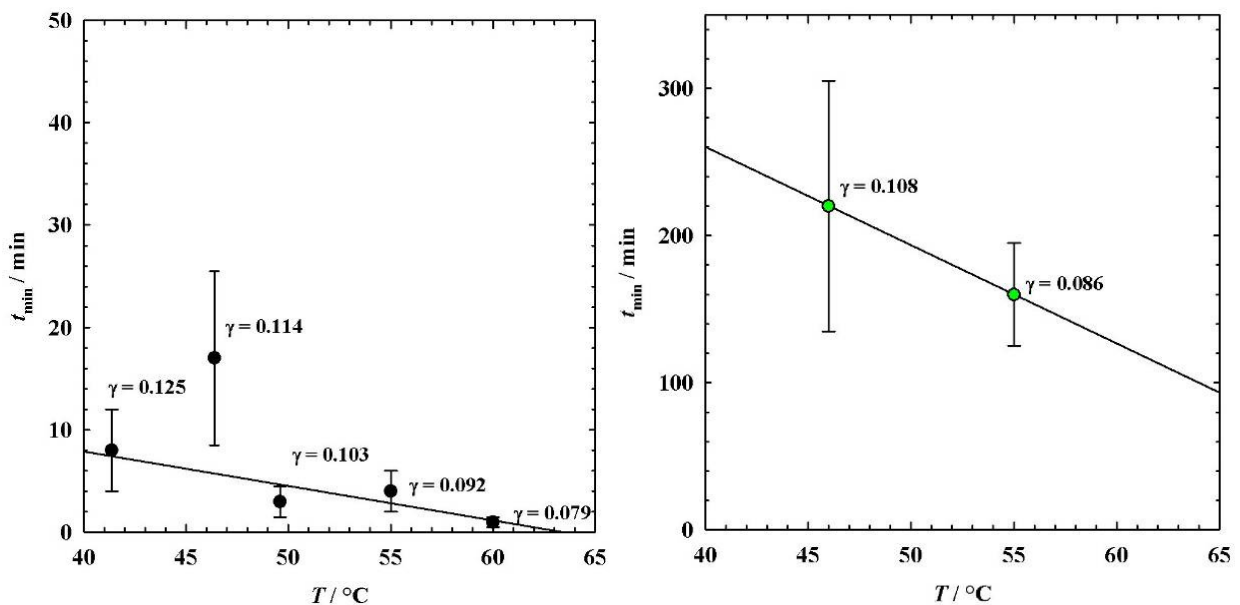


**Abbildung 2.18:** Gegenüberstellung der Auftrennzeiten des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol® ON30 ( $\alpha = 0.5$ ) bei  $\gamma = 0.108$  (grün, rot, blau) und  $\gamma = 0.113$  (schwarz) als Funktion der Temperatur für die verwendeten Messmethoden. Die Auftrennzeiten der Mittelphase (grün) sind deutlich größer als die der Wasser- (blau), Ölexzessphase (rot) und die der visuell gemessenen Probe (schwarz). Dieser Effekt kann sehr wahrscheinlich auf das Upscaling des Probenvolumens von  $V = 3\text{ ml}$  bei den visuellen Messungen zu  $V = 140\text{ ml}$  bei den Messungen in der vollautomatischen Trennapparatur zurückgeführt werden.

## Kinetik der Phasentrennung als Funktion der Zusammensetzung

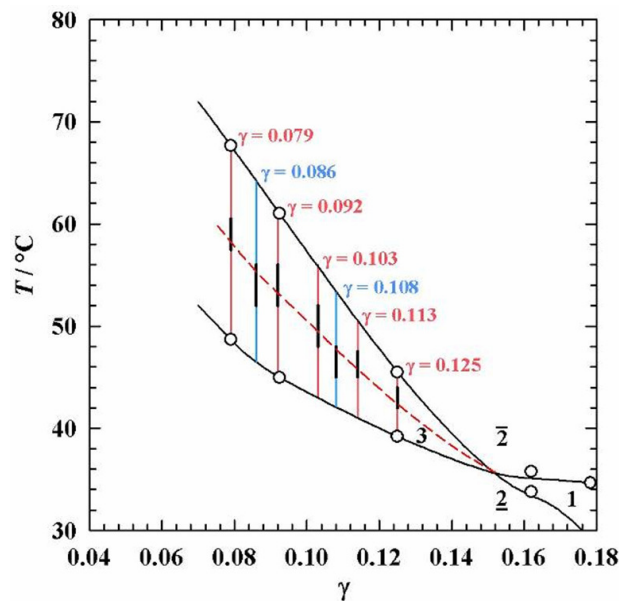
Durch Änderung der Zusammensetzung des Mikroemulsionssystems wird die Lage des für die Gewinnung der Produkte und Rückführung der Katalysatoren und Enzyme interessanten Dreiphasengebiets und damit der optimale Punkt der Phasentrennung stark beeinflusst. Abbildung 2.19 stellt die minimalen Auftrennzeiten im System Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ) für verschiedene Tensidmassenbrüche im Dreiphasengebiet in Abhängigkeit der Temperatur dar. Die Abbildung auf der linken Seite zeigt Ergebnisse der visuellen Messungen, die auf der rechten Seite, die mit der vollautomatischen Trennapparatur bestimmte minimale Auftrennzeit der tensidreichen Mittelphase. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der minimalen Auftrennzeit – Achse.

Dem Verlauf der Phaseninversionstemperatur entsprechend nimmt die Temperatur bei der die minimale Auftrennzeit gefunden wird mit abnehmendem Tensidmassenbruch  $\gamma$  bei beiden Messmethoden zu. Gleichzeitig trennen sich die Phasen bei diesen höheren Temperaturen schneller auf. Auch hier wird deutlich, dass die mit der Trennapparatur gemessenen minimalen Auftrennzeiten der Mittelphase wesentlich größer sind als die der visuell gemessenen Proben (Upscaling).



**Abbildung 2.19:** Minima der Auftrennzeiten bei unterschiedlichen Tensidmassenbrüchen des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ). Links sind die visuell gemessenen minimalen Auftrennzeiten (schwarz), rechts die mit der Trennapparatur gemessenen minimalen Auftrennzeiten der Mittelphase dargestellt. Mit sinkendem Tensidmassenbruch und damit steigender Temperatur werden die minimalen Auftrennzeiten kleiner. Die minimalen Auftrennzeiten der automatisch gemessenen Mittelphase sind wesentlich größere als die der visuell gemessenen Proben, was ein Upscaling-Effekt sein könnte. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der minimalen Auftrennzeit-Achse.

Abschließend ist in Abbildung 2.20 der Bereiche der schnellsten Auftrennzeit (schwarz) bei unterschiedlichen Tensidmassenbrüchen  $\gamma$  im Dreiphasengebiet des Systems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 ( $\alpha = 0.50$ ) zusammenfassend in das Phasendiagramm des technisch relevanten nichtionischen Tensidsystems eingetragen. Die Trajektorie der Phaseninversionstemperatur PIT (rot gestrichelt) durchläuft alle diese Bereiche.

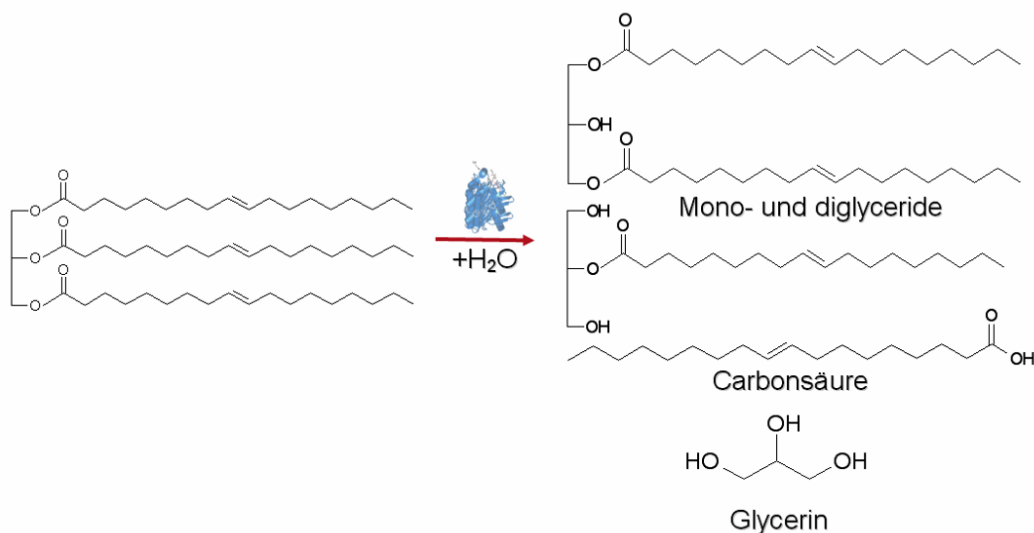


**Abbildung 2.20:**  $T(\gamma)$ -Schnitt des Dreiphasengebiets Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup> ON30 ( $\alpha = 0.50$ ). Rot eingezeichnet sind die Tensidmassenbrüche, bei denen die Auftrennzeit als Funktion der Temperatur visuell gemessen wurde, blau die der Trennapparatur. Die Trajektorie der Phaseninversionstemperatur PIT ist die gestrichelte rote Linie. Die schwarzen Balken grenzen die Bereiche der kleinsten Auftrennzeiten ein. Die Minimalen Auftrennzeiten liegen wie erwartet bei der PIT.



## Milestones 3-4 - Edukt-, Produkt- und Enzymeinfluss auf die Komplexen Fluide

Das Konzept der Phasentrennung zur Produktgewinnung und Katalysatorrückführung in Mikroemulsionen sollte im Verlauf des Projektes exemplarisch anhand einer Beispielreaktion untersucht werden. Anstelle der Racematspaltung von Estern wurde in Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss (PA) die Lipase-katalysierte Hydrolyse von Triglyceriden zur selektiven Herstellung von Monoglyceriden als Modellreaktion ausgewählt (vgl. Abbildung 2.21).



**Abbildung 2.21:** Lipase-katalysierte Hydrolyse von Triglyceriden an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl. Es entsteht Glycerin, Carbonsäure und Mono- und Diglyceride.

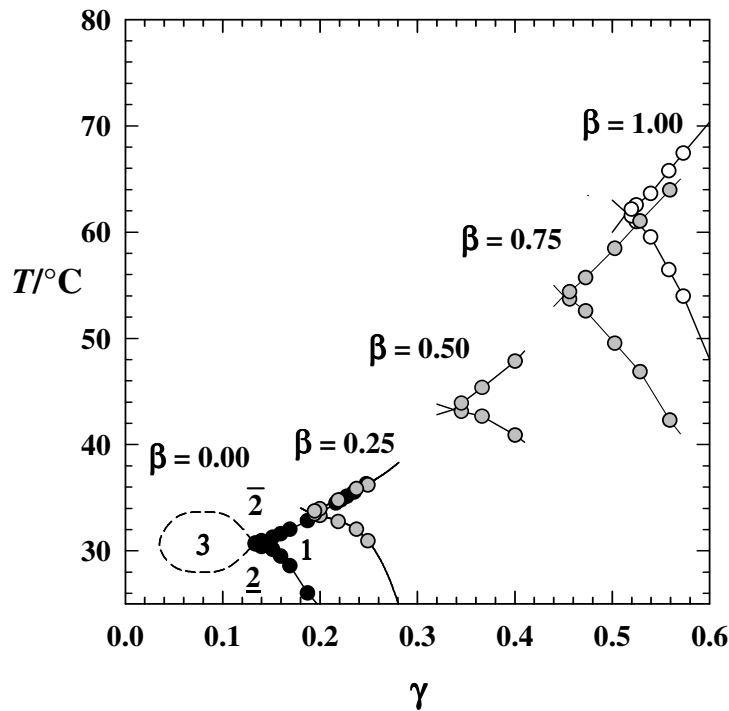
In ihren Reaktionen zeichnen sich Lipasen vor allem durch ihre Substrat- und Regiospezifität aus<sup>6</sup>. SN1,3-regioselektive Lipasen (wie z. B. die Lipasen aus *Rhizopus oryzae*, *Rhizomucor miehei* und *Aspergillus niger*) hydrolysieren bevorzugt die SN1- und die SN3-Position, so dass selektiv Monoglyceride entstehen. Da durch die geeignete Wahl der Lipase selektiv ein bestimmtes Produkt erhalten werden kann, stellt die Lipase-katalysierte Hydrolyse eine wirtschaftlich wertvolle Synthesemethode von Mono- und Diglyceriden dar. Im Rahmen des Projektes sollte ein Konzept für eine gezielte Extraktion der Produkte und Rückgewinnung der Lipase entwickelt werden. Dazu ist es notwendig den Einfluss der einzelnen an der Reaktion beteiligten Komponenten auf das Phasenverhalten zu kennen.

<sup>6</sup> Chen, C.-S., Sis, C. J., *Angew. Chem.*, **1989**, 101, 711; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 695.

Gutman, A.L. Shapira, M., in *Synthetic Applications of Enzymatic Reactions in Organic Solvents*, Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 52, Hrsg., Fiechter, A., Springer, **1995**, 87.

### Edukteinfluss: Triglycerid

Erster Punkt der Untersuchungen ist der Einfluss des Edukts Triolein auf das Phasenverhalten des nichtionischen Modellsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  bei gleichen Volumenanteilen von Wasser und Öl und einem Salz-Gehalt von  $\varepsilon = 0.001$ . Um systematische Ergebnisse zu erhalten wurde schrittweise das Öl  $n\text{-Dekan}$  durch Triolein ersetzt.



**Abbildung 2.22:**  $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan}/\text{Triolein} - \text{C}_{10}\text{E}_4$  bei gleichen Volumenanteilen von Wasser und Öl und einem Salz-Gehalt von  $\varepsilon = 0.001$ . Mit steigendem Triolein-Massenbruch  $\beta$  verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen, gleichzeitig wird das Einphasengebiet aufgeweitet.

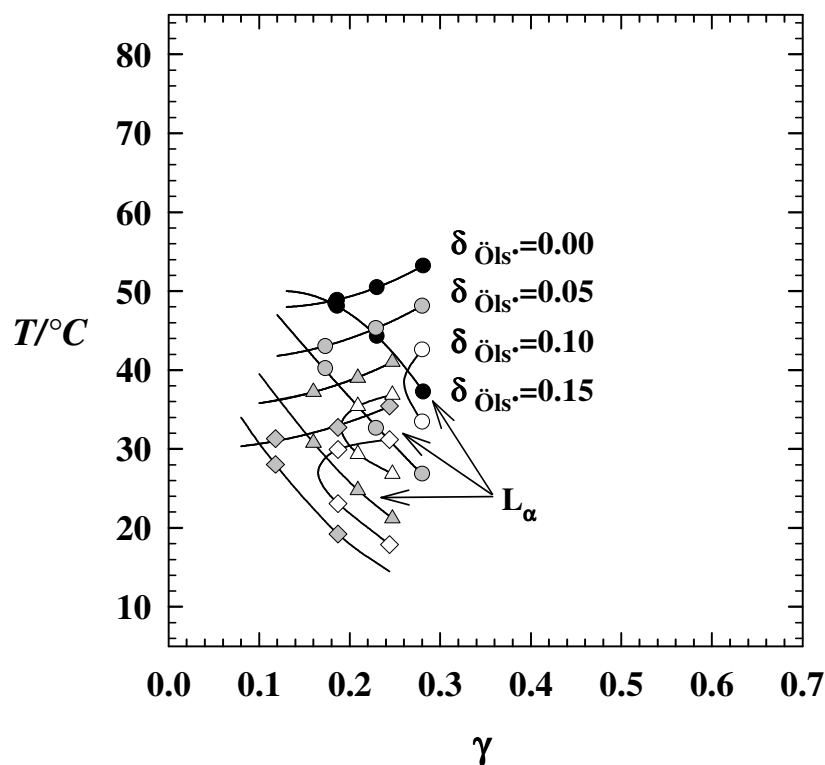
Durch die Zugabe von Triolein (d.h. mit steigendem Anteil  $\beta$  an Triolein in der Mischung von Dekan und Triolein) verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen. Triolein kann also vom Tensid schwerer solubilisiert werden als  $n\text{-Dekan}$ . Ein Triglycerid, wie beispielsweise Triolein, wird durch die Zugabe einer geeigneten Lipase zu Glycerin, Carbonsäure und Mono- und Diglyceriden hydrolysiert (vgl. Abbildung 2.21). Um nun zu untersuchen wie sich das Phasenverhalten eines Modellsystems während der Hydrolysereaktion verändert, wurde als nächstes der Einfluss der bei der Reaktion entstehenden Produkte auf das Phasenverhalten untersucht.

### Produkteinfluss I: Carbonsäure

Der Einfluss der Ölsäure auf das Phasenverhalten des Modellsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_5$  wurde als erstes untersucht. Aufgrund seines amphiphilen Charakters wurde Ölsäure als Co-Tensid betrachtet. Wie in Abbildung 2.23 zu sehen ist, verschiebt sich das Phasenverhalten mit steigendem Anteil

$$\delta_{\text{öls}} = \frac{m_{\text{öls}}}{m_{\text{öls}} + m_{\text{C}}}$$

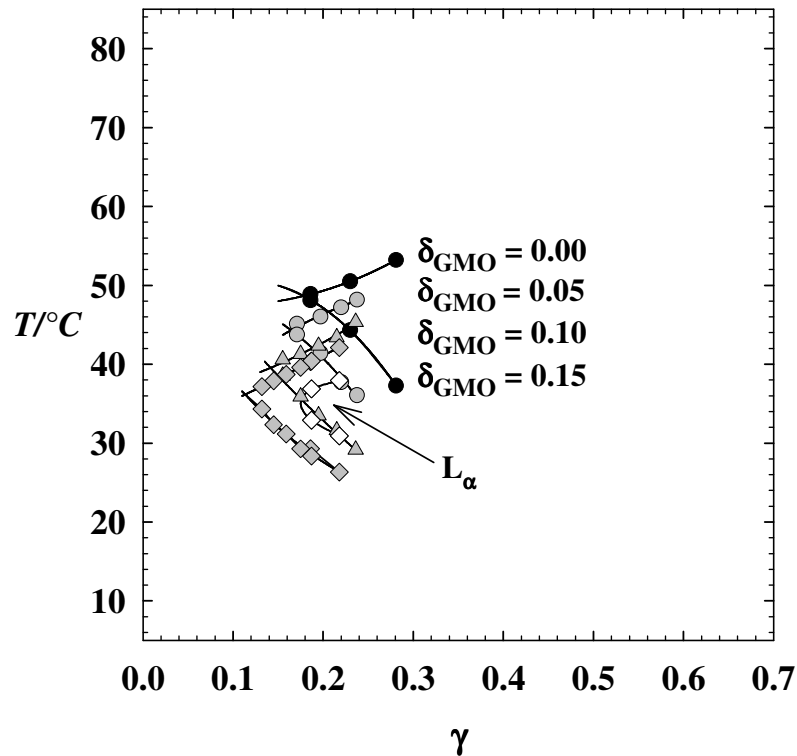
an Ölsäure in der Mischung aus Ölsäure und  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  zu niedrigeren Temperaturen. Gleichzeitig wird das Tensid effizienter und die flüssigkristalline lamellare Phase  $L_\alpha$  zunehmend stabilisiert.



**Abbildung 2.23:**  $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{Ölsäure}/\text{C}_{10}\text{E}_5$  bei gleichen Volumenanteilen von Wasser und Öl und einem Salz-Gehalt von  $\varepsilon = 0.0058$ . Das Phasenverhalten verschiebt sich mit steigendem Ölsäure-Massenbruch  $\delta_{\text{öls}}$  zu tieferen Temperaturen und Tensidmassenbrüchen  $\gamma$ .

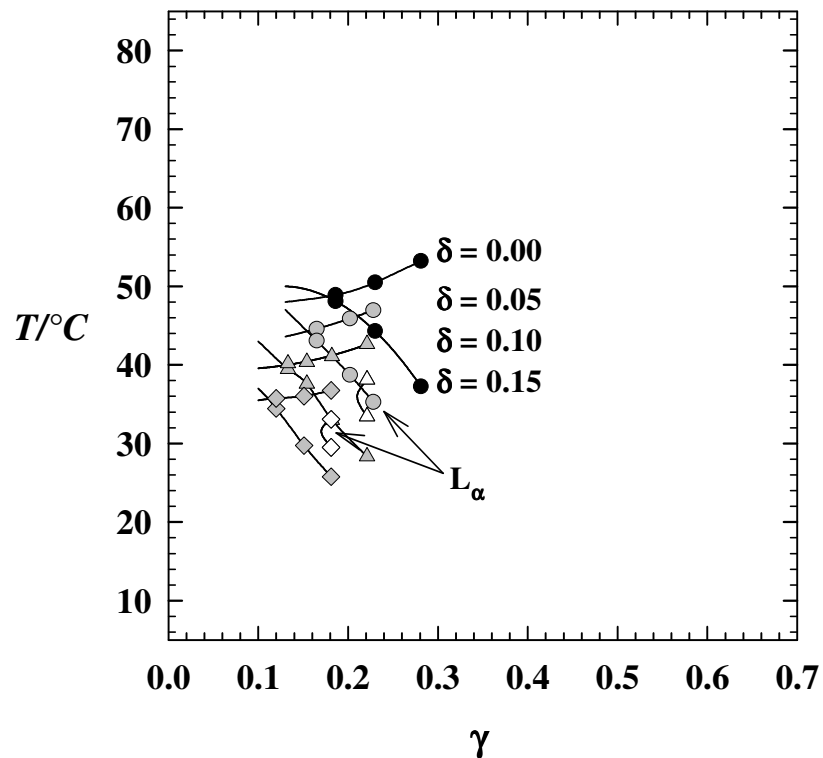
## Produkteinfluss II: Monoglyceride

Beispielhaft für die Gruppe der Monoglyceride wurde hier der Einfluss des amphiphilen Glycerinmonooleats (GMO) auf das Phasenverhalten des Modellsystems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{C}_{10}\text{E}_5$  mit gleichen Volumenanteilen an Öl und Wasser untersucht. Mit steigendem Massenbruch  $\delta_{\text{GMO}}$  an Co-Tensid GMO in der Mischung aus GMO und  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  verschiebt sich das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen und kleineren Tensidmassenbrüchen (vgl. Abbildung 9). Das Tensidgemisch wird also durch den zunehmenden Anteil von GMO effizienter.



**Abbildung 2.24:** Phasendiagramme der Systeme  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{GMO}/\text{C}_{10}\text{E}_5$  bei gleichen Volumenanteilen von Wasser und Öl und einem Salz-Gehalt von  $\varepsilon = 0.0058$ . Mit steigendem GMO-Massenbruch verschiebt sich das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen gleichzeitig wird das Tensidgemisch effizienter.

### Produkteinfluss III: Diglyceride



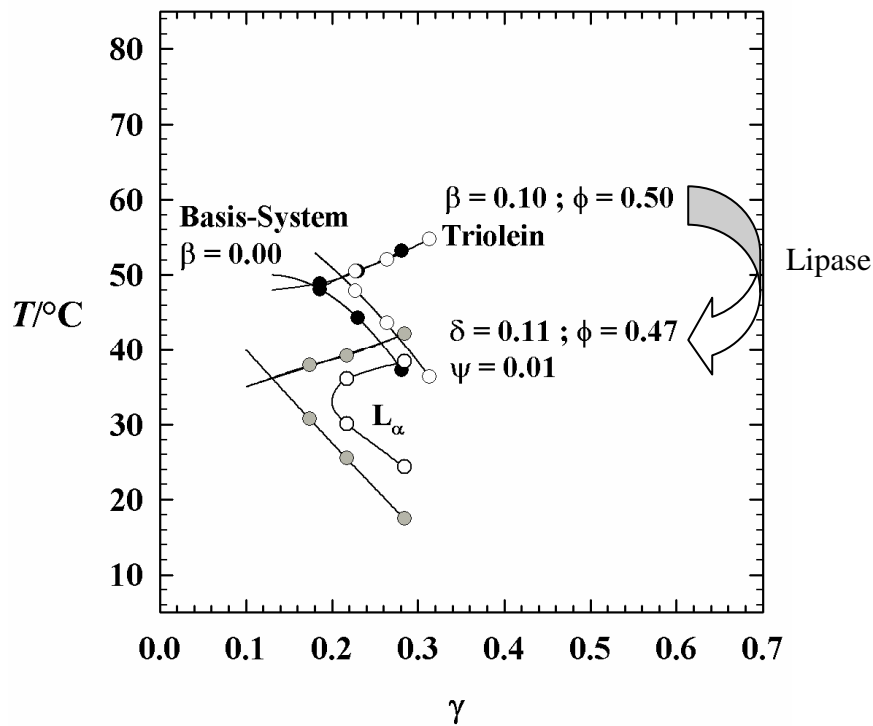
**Abbildung 2.25:** Phasendiagramme der Systeme  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{GDO}/\text{C}_{10}\text{E}_5$  bei gleichen Volumenanteilen von Wasser und Öl und einem Salz-Gehalt von  $\varepsilon = 0.0058$ . Mit steigendem GDO-Massenbruch verschiebt sich das Phasenverhalten zu tieferen Temperaturen und Tensidmassenbrüchen.

Für die Gruppe der Diglyceride wurde exemplarisch der Einfluss des amphiphilen 1,2-Diglycerindioleat (GDO) auf das Phasenverhalten Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{GDO}/\text{C}_{10}\text{E}_5$  mit gleichen Volumenanteilen an Öl und Wasser und steigendem Anteil  $\delta$  an GDO in der Mischung aus GDO und  $\text{C}_{10}\text{E}_5$  untersucht. Wie in Abbildung 10 zu sehen ist, verschieben sich die Phasengrenzen mit steigendem  $\delta$  zu tieferen Temperaturen und kleineren Tensidmassenbrüchen. Das Tensidgemisch wird also durch den zunehmenden Anteil von GDO effizienter.

### Lipase-katalysierte Hydrolyse-Reaktion

Ausgehend von dem System  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan}/\text{Triolein} - \text{C}_{10}\text{E}_5$  mit 10% Triolein in der Öl-Komponente konnten Lipase-katalysierte Hydrolyse-Reaktionen in Mikroemulsionen als Reaktionsmedium durchgeführt werden (vgl. Abbildung 2.26).

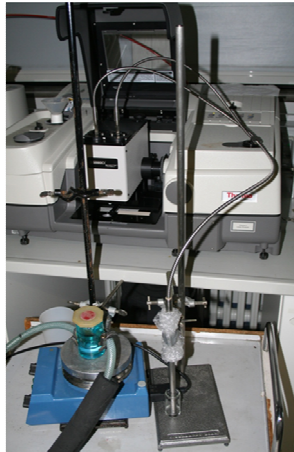
Der Zusatz des Edukts Triolein verschiebt das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems zunächst zu höheren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen. Durch die selektive, Lipase-katalysierte Reaktion von Triolein zu Glycerin, Ölsäure und Monoglyceride verschieben sich die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen und kleineren Tensidmassenbrüchen, da Ölsäuren und Glyceride – wie vorher gezeigt (Abb. 23-25) – als hydrophobe, effiziente Cotenside wirken.



**Abbildung 2.26:**  $T(\gamma)$ -Schnitte des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan}/\text{Triolein} - \text{C}_{10}\text{E}_5$  bei  $\beta = 0.10$  und dem Öl zu Wasser plus Öl Volumenverhältnis  $\phi = 0.50$  vor und bei einem Verhältnis von Cotensid zu Gesamttensid von  $\delta = 0.11$  und  $\phi = 0.47$  nach der Hydrolyse-Reaktion durch die Lipase. Das Phasenverhalten ändert sich durch die Reaktion.

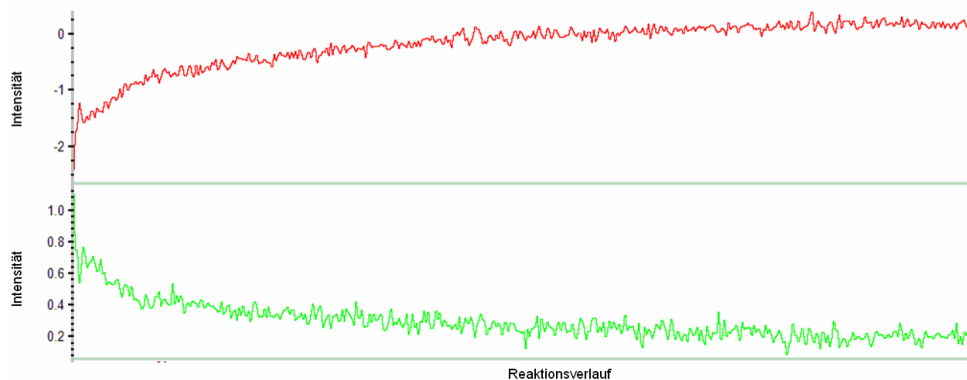
## Milestones 5 – Aufbau der Online-Analytik

Da weder das Edukt noch die Produkte der Lipase-katalysierten Hydrolyse-Reaktion von Triglyceriden optisch aktiv sind, bietet sich als online-Messmethode (**Milestone 5**) zur direkten Bestimmung des Reaktionsumsatzes die in-situ-IR-Spektroskopie an. Nach Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde daher eine Geräteumstellung von dem zuvor vorgesehenen Polarimeter zu einer Diamant ATR-Sonde für ein bereits im Institut vorhandenes *In-Situ*-FTIR-Spektrometer Nicolet 760 der Firma Thermo Fischer beantragt.



**Abbildung 2.27:** Diamant ATR- Sonde mit dem bereits am Institut vorhandenen FTIR-Spektrometer Nicolet 760 der Firma ThermoFischer . Mit Hilfe der *In-Situ*-IR-Spektroskopie ist es möglich die Lipase-katalysierte Hydrolyse von Triolein zu Mono- und Diglyceriden direkt online zu verfolgen.

In Abbildung 13 sieht man, wie die Intensität der Triolein-Bande (grün) während der in der Mikroemulsion ablaufenden Hydrolyse abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Intensität der entstehenden Mono- bzw. Diglycerid-Bande (rot) zu. Somit eröffnet sich durch die *In-Situ*-FTIR Messungen die Möglichkeit, die Hydrolyse des Trioleins direkt und online zu verfolgen.

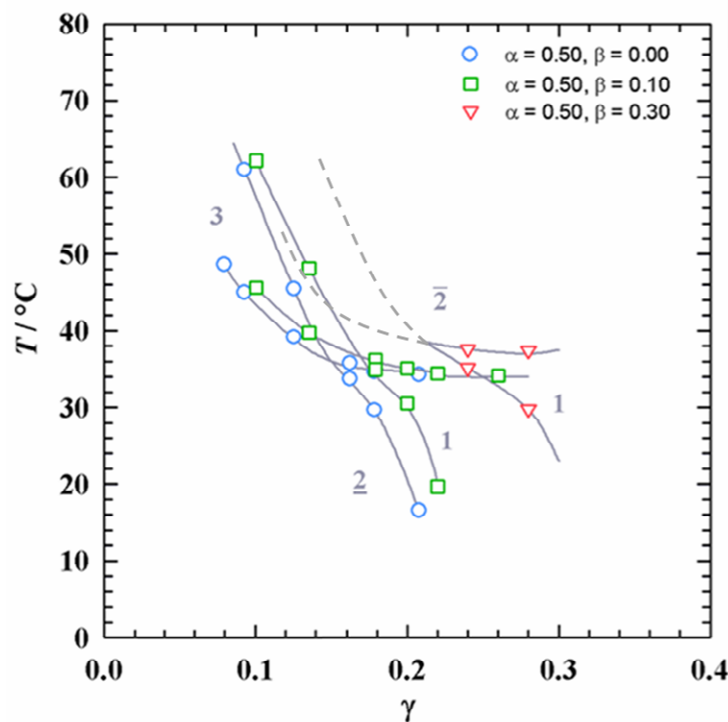


**Abbildung 2.28:** *InSitu*-IR-Spektrum einer Lipase-katalysierten Hydrolyse von Triolein in einer Mikroemulsion aufgenommen. Die Intensität der Bande des Trioleins (grün) nimmt im Verlauf der Reaktion ab, die des Mono- und Diglycerids (rot) zu.

## Milestones 6-7 - Reaktionsführungen in Mikroemulsionen und deren Online-Analytik

Ziel des Projektes ist es Mikroemulsionen mit ihrer extrem großen internen Grenzfläche zunächst als Reaktionsmedium und nach abgeschlossener Reaktion durch Ausnutzen des Phasenverhaltens für die Produktgewinnung und Katalysatorrückführung effizient einzusetzen. Für die Aufarbeitung ist es von besonderem Interesse den Bereich des Phasendiagramms zu finden in dem die Phasentrennung schnell und die Aufarbeitung optimal ist. Im Rahmen des Projektes wurde das technisch relevante nichtionische Mikroemulsionssystem Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 und dessen Kinetik der Phasentrennung ausgiebig untersucht, so dass eine Lipase-katalysierte Hydrolyse-Reaktion in diesem System durchgeführt werden konnte.

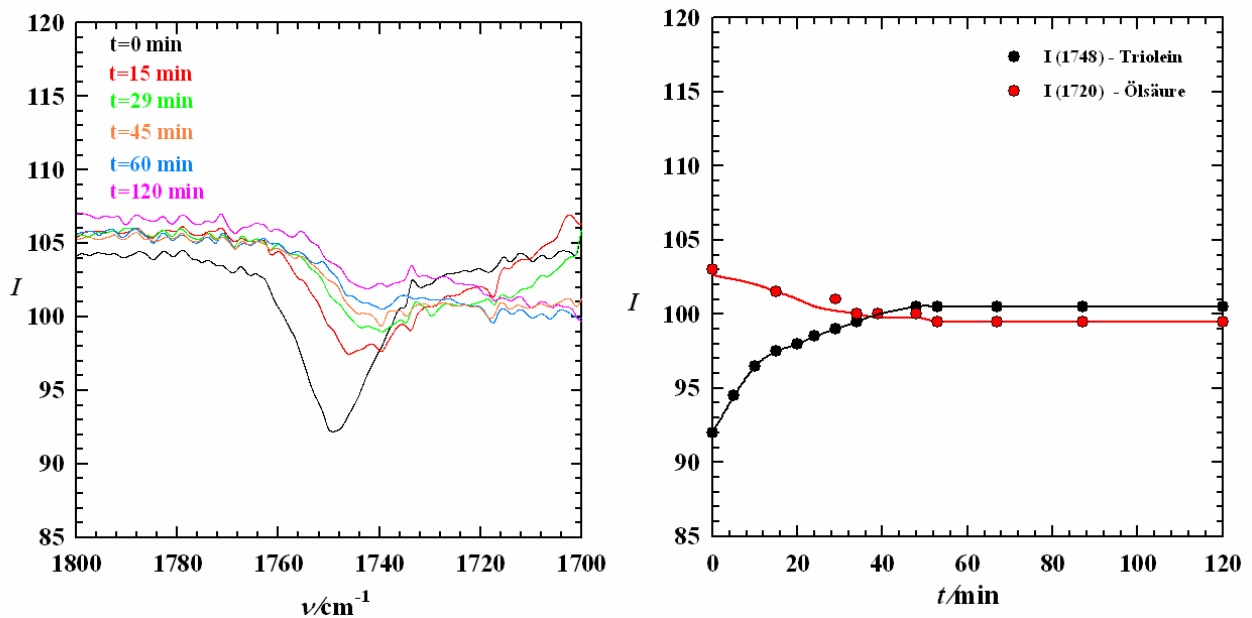
Dazu wurde zunächst der Einfluss des Edukts Triolein auf das Phasenverhalten des technischen Ausgangssystems Wasser – *n*-Dekan – Lutensol<sup>®</sup>ON 30 mit  $\alpha = 0.50$  untersucht. Wie in Abbildung 2.29 zu sehen ist, verschieben sich die Phasengrenzen durch den Einfluss von Triolein analog zum Einfluss des Trioleins auf das reine Modellsystem (vgl. Abbildung 2.22) zu höheren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen. Triolein ist also auch im System mit Lutensol<sup>®</sup>ON 30 schwieriger zu solubilisieren als *n*-Dekan.



**Abbildung 2.29:**  $T(\gamma)$ -Schnitte der Systeme  $\text{H}_2\text{O}$ – *n*-Dekan/Triolein – Lutensol<sup>®</sup>ON30 bei gleichen Massenanteilen von Wasser und Öl. Mit steigendem Triolein-Massenbruch  $\beta$  ( $\beta = 0.00$  (blaue Kreise),  $\beta = 0.10$  (grüne Vierecke), ( $\beta = 0.30$  (rote Dreiecke)) verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen und Tensidmassenbrüchen.



Ausgehend vom System Wasser – *n*-Dekan/Triolein – Lutensol® ON30 mit  $\alpha = 0.50$  und  $\beta = 0.30$ , d.h. einem Anteil von 30Gew.% Triolein in der *n*-Dekan/Triolein-Mischung konnte nun durch den Zusatz von Lipase die Hydrolyse-Reaktion von Triolein zu Ölsäure und Mono-/Diglycerid durchgeführt werden. Der Reaktionsverlauf konnte mit Hilfe der im Rahmen des Projektes (anstelle des Polarimeters) angeschafften Diamant ATR-Sonde für ein bereits im Institut vorhandenes *In-Situ*-FTIR-Spektrometer Nicolet 760 der Firma Thermo Fischer online verfolgt werden. Abbildung 2.30 zeigt links die zeitaufgelösten Spektren des Reaktionsverlaufes. Zu Beginn der Reaktion ( $t = 0$ , schwarz) sieht man deutlich die Triolein Absorptions-Bande, die im Verlauf der Reaktion verschwindet. Rechts sind die Intensitäten der Banden von Triolein und Ölsäure zusätzlich als Funktion des Zeit dargestellt. Auch hier sieht man wie Triolein zu Gunsten der Ölsäure verbraucht wird.



**Abbildung 2.30:** *In-Situ*-IR-Spektren der Lipase-katalysierten Hydrolyse von Triolein im System  $\text{H}_2\text{O}$ – *n*-Dekan/Triolein – Lutensol® ON 30 mit  $\alpha = 0.50$  und  $\beta = 0.30$ . Links sind die Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion dargestellt. Vor der Reaktion ( $t = 0$ min, schwarz) sieht man deutlich den Triolein-Absorptions-Peak, der im Verlauf der Reaktion verschwindet. Rechts sind die Intensität der Bande des Trioleins (schwarz) und der während der Reaktion entstehenden Ölsäure (rot) als Funktion der Zeit dargestellt.

Zur Aufarbeitung der Produkte und Rückgewinnung des Enzyms wurde das Phasenverhalten von Mikroemulsionen ausgenutzt. Dazu wurde die aus der Lipase-katalysierten Hydrolyse von Triolein Mischung aus Wasser/Glycerin – *n*-Dekan – Lutensol® ON 30/Ölsäure/GDO/GMO auf einem Tensidanteil von  $\gamma = 0.04$  verdünnt und bei  $T = 23$  °C die Exzessphasen von der tensidreichen Mittelphase extrahiert. Da mit der im Rahmen des Projektes angeschaffte IR-Sonde in der Öl-Exzess-Phase lediglich die Ölsäure, jedoch nicht die Mono- und Diglyceride nachgewiesen werden konnten, wurden mit einem im Institut vorhandenen Massenspektrometer

ersten Testmessungen durchgeführt, in denen in der Öl-Exzess-Phase neben Ölsäure auch entstandenes Diglycerid nachgewiesen werden konnte (vgl. Abbildung 2.31).



**Abbildung 2.31:** Massenspektrum der Öl-exzess-Phase der verdünnten Reaktionsmischung nach der Lipase-katalysierten Hydrolyse von Triolein im System H<sub>2</sub>O- *n*-Dekanol/Triolein – Lutensol<sup>®</sup> ON30 mit  $\alpha = 0.50$  und  $\beta = 0.30$ . Es konnten die Produkte Diglycerid und Ölsäure nachgewiesen werden.

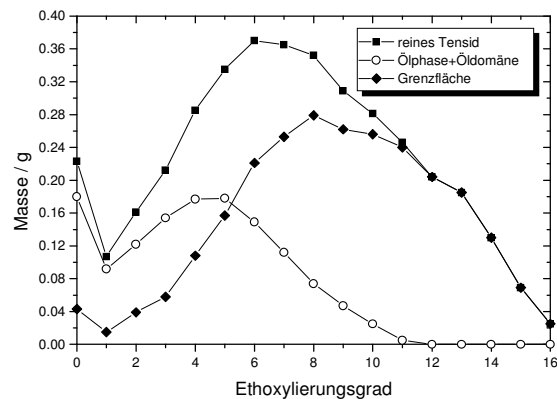
## Milestone 8 – Aufbau der detaillierten Analytik zur Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen in technischen Systemen

Für die Auslegung eines Prozesses in tensidhaltigen Systemen ist es wichtig, die genaue Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu den unterschiedlichen Zeitpunkten zu kennen, da sowohl die Kinetik der Reaktion als auch der Trennschritt innerhalb des Gesamtprozesses dadurch beeinflusst werden. Zur Bestimmung der Konzentrationen des Tensides, der Edukte/Produkte und des Katalysators im Reaktionsgemisch sowie den aufgetrennten Phasen, mussten deshalb zunächst geeignete Analysemethoden/-protokolle entwickelt werden.

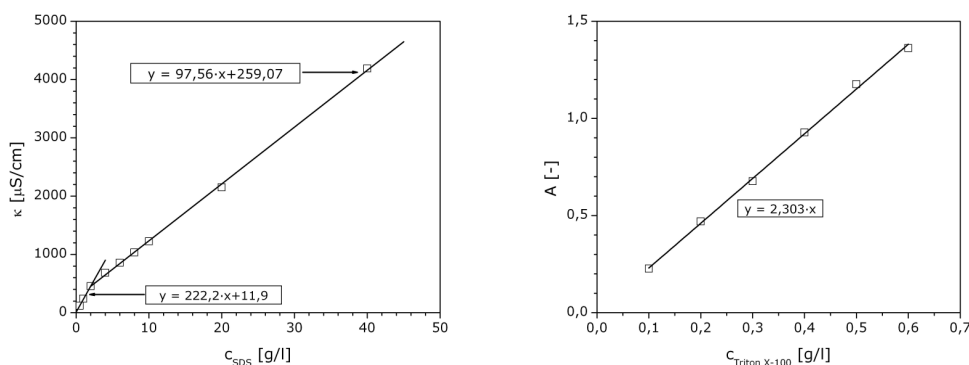
### Analytik der Tenside und ihrer Verteilung in den Reaktionsgemischen

Für die geplanten Versuche sollten in erster Linie technische, nicht-ionische Tenside von Typ C<sub>12</sub>E<sub>3</sub> eingesetzt werden. Diese Tenside sind einerseits kostengünstig und andererseits können über die Anzahl der Ethoxylierungseinheiten im Tensid die Eigenschaften einer Mikroemulsion gezielt gesteuert werden. Für die Analytik der reinen Tenside und der Proben aus den Reaktionsgemischen wurde eine Analytik durch Hochtemperatur-Gaschromatographie ausgearbeitet. Die Versuche zeigen, dass nach einer Phasentrennung deutlich verschiedene Homologenverteilungen in den Gleichgewichtsphasen vorliegen. Bei einer Produktabtrennung

über die organische Phase werden als Folge dieser Verschiebung der Homologenverteilung vor allem die hydrophoben Anteile eines Tensids aus dem Prozess ausgeschleust. Aus der Analyse des Tensids, das nach einer Phasentrennung in eine Ölphase und einen o/w-Mikroemulsion isoliert wurde, lässt sich die Verteilung der Homologen an der Wasser-Öl Grenzfläche berechnen (Abbildung 1). Der in der Ölphase gelöste Teil der hydrophoben Homologen würde bei einer Produktisolierung aus dieser Phase aus dem Verfahren ausgeschleust werden und wäre zu ergänzen. Da homogene Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Spuren von Verunreinigungen sind, wurden auch Modelltenside wie SDS, Triton X-100, AOT und Lutensol als Tenside für die Versuche eingesetzt. Diese Tenside sind zwar etwas teurer als die technischen Tenside weisen aber einen weitaus höheren Reinheitsgrad auf. Für die Bestimmung der absoluten Konzentration wurde für die ionischen Tenside (z.B. SDS) die Leitfähigkeit und für die nicht-ionischen Tenside (z.B. Triton X-100) die Absorption am UV/VIS-Spektralphotometer gemessen. In Abbildung 2 sind als Beispiel die Kalibrierungen von SDS und Triton X-100 für die Konzentrationsbestimmung dargestellt. Bei ionischen Tensiden erhält man in der Regel zwei lineare Abschnitte die sich im Punkt der cmc (critical micelle concentration) schneiden. Die cmc gibt den Tensidanteil an, der nicht mizellar gebunden ist und bei einer Katalysatorwiedergewinnung durch Ultrafiltration dem System nach der Trennung definitiv wieder zugeführt werden muss.



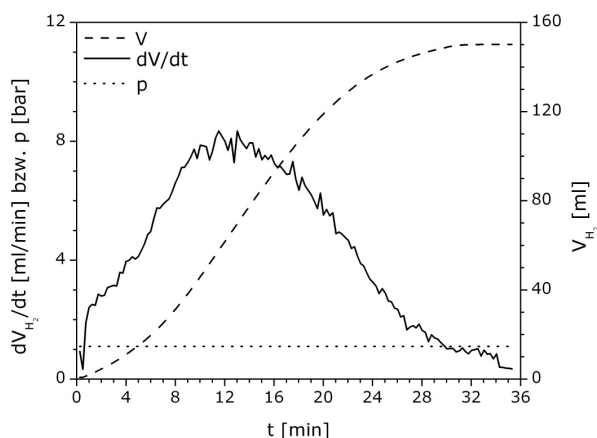
**Abbildung 2.32:** Homologenverteilung eines technischen nichtionischen Tensids an der o/w-Grenzfläche und in der (Gleichgewichts)-Ölphase.



**Abbildung 2.33:** Kalibrierung von SDS (links,  $T=30^{\circ}\text{C}$ ) und Triton X-100 (rechts,  $\lambda=275\text{ nm}$ ,  $T\approx 22^{\circ}\text{C}$ )

### Analytik der Produkte und des Katalysators

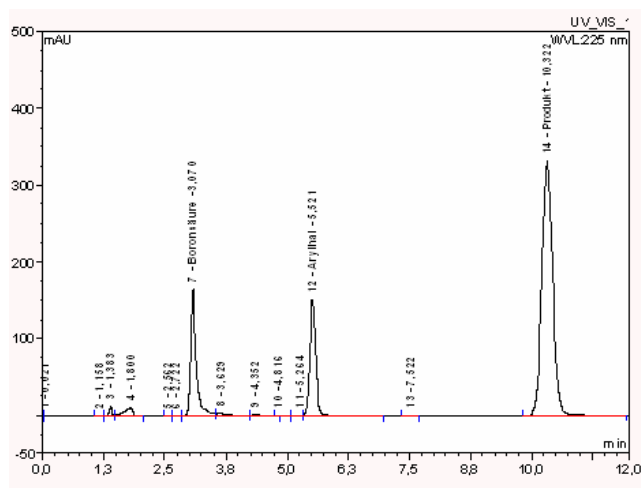
In den Hydrierungen konnte der Umsatz on-line verfolgt werden, in dem der zeitliche Verlauf des Verbrauchs an Wasserstoff im Reaktor registriert wurde (Abbildung 3). Der bei Verwendung eines chiralen Katalysators erzielte Enantiomerenüberschuss (ee) wurde anschließend durch Gas-Chromatographie (GC) mit einer chiralen Säule bestimmt. Als Edukte wurden Itaconsäure und ihre Ester ausgetestet, wobei überwiegend die Itaconsäure selbst und Itaconsäuredimethylester verwendet wurden. Itaconsäuredimethylester und die Hydrierungsprodukte konnten direkt im GC analysiert werden, was bei Verwendung der Itaconsäure als Edukt nicht möglich war. Die Kalibrierung des GC erfolgte mit kommerziell erhältlichen Referenzsubstanzen. Zu Beginn der Versuche wurde für die Hydrierung von Itaconsäure der ee durch Polarimetrie bestimmt. Durch Veresterung der Itaconsäure und der Hydrierungsprodukte durch „Trimethylsilyldiazomethan“ konnten beide Verbindungen analog dem Itaconsäuredimethylester im GC vermessen werden. Die Hydrierung von Itaconsäurediethylester und Itaconsäuredibuthylester wurde zwar erprobt, jedoch konnte nur der Umsatz im GC ermittelt werden nicht aber der Enantiomerenüberschuss, da die Säule die Hydrierungsprodukte nicht zu trennen vermochte. Eine Recherche nach einer alternativen Säule blieb erfolglos. Weiterhin waren die enantiomerenreinen Hydrierungsprodukte dieser beiden Verbindungen kommerziell nicht erhältlich, was die Ausarbeitung einer Methodik erschwerte. In allen Fällen konnte der durch den Wasserstoffverbrauch ermittelte Umsatz durch die Analyse am GC bestätigt werden.



**Abbildung 2.34:** Verlauf einer typischen Hydrierung in einer wässrig-mizellaren Lösung mit einem Rhodium-Katalysator. Gemessen wurden der Druck (p), die Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs ( $dV/dt$ ) und die Gesamtmenge an verbrauchtem Wasserstoff. Der Druck wurde während der Reaktion konstant gehalten.

Für die C-C-Kupplungsreaktionen in Mikroemulsionen, welche anstelle der enzymatischen Synthese chiraler Alkohole ins Projekt aufgenommen wurden, war zunächst auch eine on-line Verfolgung der Reaktion geplant. Dabei sollte durch eine Mess-Sonde die Absorption einer charakteristischen Bande im Edukt oder im Produkt gemessen werden. Bei den gewählten Betriebsbedingungen war das gemessene Signal aber zu schwach und eine Auswertung auf diesem Wege war somit nicht möglich. Daher wurde für die untersuchte Reaktion eine HPLC-Methode zur Konzentrationsbestimmung entworfen (Abbildung 4).

Da in den geplanten Versuchen überwiegend homogen gelöste Rhodium-Komplexe als Katalysatoren eingesetzt wurden, galt es eine entsprechende Methode zur Bestimmung der Katalysatorkonzentration im Reaktionsgemisch bzw. in den Phasen nach erfolgter Abtrennung des Katalysators zu entwickeln. Dabei konzentrierten wir uns auf das Edelmetall im Komplex und bestimmten dessen Gehalt durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Am Anfang wurde ein Flammen-AAS Gerät (Zeemann 2380 Perkin-Elmer) eingesetzt und die Absorption bei einer Wellenlänge von 343 nm und einer Spaltbreite von 0.2 nm bestimmt. Als Flamme wurde eine Acetylen/Druckluft-Flamme verwendet. Im späteren Verlauf konnte ein Graphitrohr-AAS Gerät (Zeemann 3030 Perkin-Elmer) verwendet werden. Dadurch konnten die Rhodiumgehalte genauer bestimmt werden. Außerdem war weniger Probevolumen für die Analytik notwendig. Das verwendete Temperatur-Programm ist in Tabelle 1 angegeben. Das Probevolumen für die Graphitrohr-AAS betrug 20  $\mu\text{l}$ . Bei beiden Geräten wurde eine Kalibrierung mit einem kommerziellen Rhodium-Standard durchgeführt.



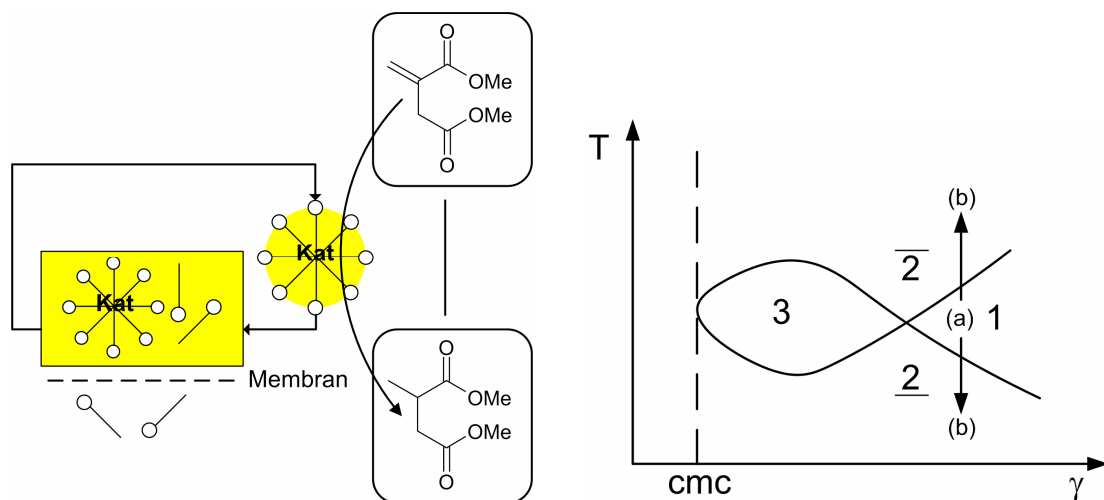
**Abbildung 2.35:** HPLC-Chromatogramm der Suzuki-Kupplung. Als Laufmittel wurde ein ACN/H<sub>2</sub>O-Mischung (70:30) verwendet. Der Volumenstrom betrug 1 ml/min und die Temperatur war 25°C. Die Säule für die Trennung war eine RP18 Säule der Firma Ziemer-Chromatographie.

**Tabelle 1:** Verwendetes Temperatur-Programm für die Messung des Rhodium-Gehaltes in der Graphitrohr-AAS

Schritt	Ofentemperatur [°C]	Rampe [s]	Halten [S]	Gasstrom [ml/min]	Messen	Schreiben
1	90	1	10	300	-	-
2	120	15	15	300	-	-
3	1300	20	15	300	-	*
4	2400	0	3	0	*	-
5	2650	1	5	300	-	-

## Milestone 9 – Aufbau eines Laborreaktors

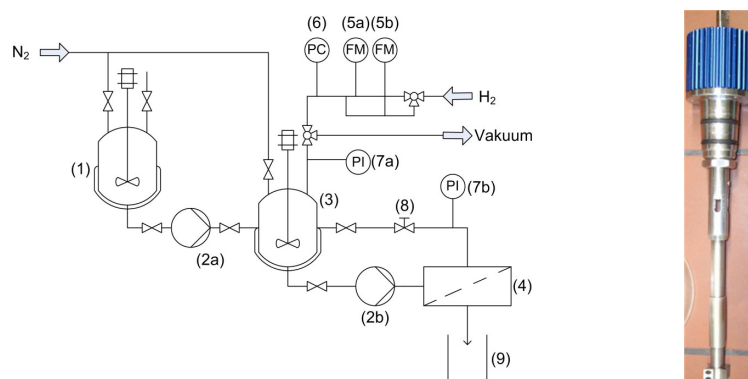
Innerhalb dieses Projektes sollten zwei Konzepte (Abbildung 5) zur effizienten Produktisolierung und Katalysatorwiedergewinnung getestet werden. Das eine Konzept sah die Verwendung wässrig-mizellarer Lösungen als Reaktionsmedium vor. Der Katalysator sollte dabei in die vom Tensid gebildeten Mizellen eingebettet und anschließend durch eine Ultrafiltrationsmembran von der kontinuierlichen Phase abgetrennt werden, wohingegen das Produkt die Membran ungehindert passieren sollte. In dem anderen Konzept sollten Mikroemulsionen eingesetzt werden. Nach der Durchführung der Reaktion z.B. in einer einphasigen Mikroemulsion kann durch Änderung der Temperatur ein zweiphasiges System erreicht werden, in dem der Katalysator in einer anderen Phase als das Produkt vorliegt. In diesem Abschnitt erfolgt eine Beschreibung der verwendeten Laboranlage und der Vorgehensweise.



**Abbildung 2.36:** Prinzip der Produktisolierung/Katalysatorwiedergewinnung: Membranverfahren (links) und Trennung durch Änderung des Phasenzustandes („Fish“-Diagramm, rechts). Im „Fish“-Diagramm kann die Reaktion im Punkt (a) erfolgen und dann die Trennung im Punkt (b). Dabei ist zu prüfen welches der resultierenden zweiphasigen Systeme für den Trennprozess am besten geeignet ist.

## Laborreaktor

In Abbildung 6 ist das Fließbild für einen kombinierten Prozess aus Reaktion und Katalysatorrückführung durch Ultrafiltration dargestellt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus drei Teilen: einem Vorlagegefäß (1), dem eigentlichen Reaktor (3) und einem Ultrafiltrationsmodul (4). Bei dem Reaktor handelt es sich um ein 200 ml Doppelmantel-Glasreaktor, der an einen Thermostaten angeschlossen ist. Da ein Schwerpunkt des Projektes u.a. asymmetrische Hydrierungen waren, wurde ein spezieller Hohlwellen-Begasungsrührer verwendet, wodurch eine bessere Dispergierung des Gases in die Flüssigkeit erfolgte.



**Abbildung 2.37:** Fließbild der Versuchsanlage für homogen katalysierte asymmetrische Hydrierungen mit integrierter Ultrafiltrationseinheit für die Katalysatorrückführung/Produktgewinnung (links) und Bild des Begasungsrührers (rechts).

Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts wird der Verbrauch an Wasserstoff gemessen. Über einen Druckregler (6) wird der gewünschte Solldruck, der in den Hydrierungen typischerweise

bei 1.1 bar lag, festgelegt und kann am Manometer (7a) abgelesen werden. Wird durch die Reaktion Wasserstoff verbraucht, so sinkt der Druck unter den Solldruck ab und es muss die gleiche Menge an Wasserstoff nachgeliefert werden, um den Solldruck wieder einzustellen. Die Menge an Wasserstoff, die nachdosiert wurde, wurde von einem Flussmesser registriert. Da die Reaktionen unterschiedlich schnell in den Medien ablaufen können, gab es zwei Flussmesser (5a, 5b) für unterschiedliche Messbereiche: 0-8 ml/min und 0-50 ml/min.

Nach erfolgter Reaktion wird die gesamte Reaktionslösung mit einer Förderpumpe (2b) zu dem Ultrafiltrationsmodul transportiert in dem die Auftrennung in einen produktreichen Permeatstrom und einen den Katalysator enthaltenen Retentatstrom erfolgt. Das Permeat wird in einem entsprechenden Behältnis (9) gesammelt und analysiert. Bei den Ultrafiltrationsmembranen haben wir Wert auf eine kommerzielle Verfügbarkeit gelegt und uns für Membranen der Firma Microdyn Nadir entschieden. Die für den Ultrafiltrationsprozess nötige Druckdifferenz wird über ein Druckregelventil (8) eingestellt und am Manometer (7b) abgelesen. Nach erfolgter Produktisolierung kann frisches Substrat aus dem Vorratsbehälter dem Reaktor über einer Dosierpumpe (2a) zugefügt werden. Die Filtration kann im Anschluss an die Reaktion (semi-kontinuierlich) oder auch parallel zur Reaktion (kontinuierlich) erfolgen. Soll die Produktisolierung und Katalysatorabtrennung durch Phasenseparation erfolgen, so kann anstelle des Ultrafiltrationsmoduls ein Phasenabscheider integriert werden. Anstelle des Phasenabscheiders kann aber, solange keine genauen Daten zur Kinetik der Phasentrennung vorliegen, auch über eine weitere Pumpe direkt aus dem Reaktor eine Phase entnommen bzw. ausgetauscht werden. Eine dementsprechende Anzahl von Anschlüssen am Reaktordeckel wurde in die Planungen einbezogen. Die hier dargestellte Laboranlage ist somit sehr flexibel einsetzbar. Die Beschreibung eines typischen Experiments am Beispiel der Hydrierung soll die Vorgehensweise verdeutlichen:

### Versuchsablauf einer Batch-Hydrierung

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Katalysatoren gegenüber Spuren von Sauerstoff ist eine Reaktionsführung unter inerten Bedingungen notwendig. Der gesamte Reaktionsablauf wird deshalb in drei Teilabschnitte gegliedert. Abschnitt 1 beschreibt die Vorbereitung der Reaktionsteilnehmer (Dauer ca. 60 Minuten). Dazu wird destilliertes Wasser als Reaktionsmedium und weitere benötigte Lösungsvermittler für die verwendeten Liganden, (wenn der Katalysator in situ erzeugt wird) für mindestens 45 Minuten mit Stickstoff begast. In Abschnitt 2 (Dauer ca. 45-60 Minuten) werden alle



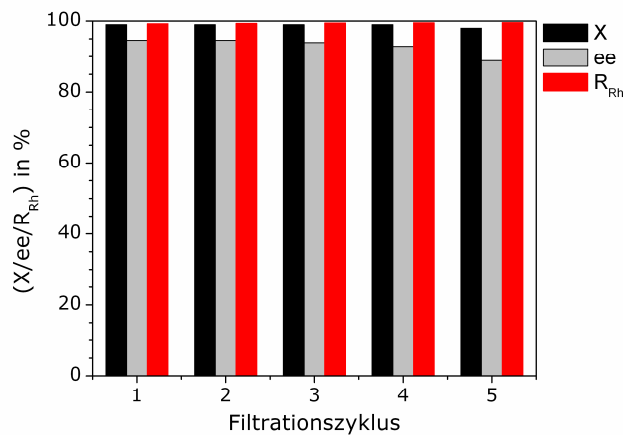
vorher abgewogenen Komponenten in Lösung gebracht. Das Reaktionsgemisch wird beginnend mit dem Wasser und endend mit dem Katalysator nacheinander in den Reaktor gegeben, wobei nach jeder Zugabe der Gasraum des Reaktors mehrmals evakuiert und mit Stickstoff befüllt wird. Dann wird ein leichter Stickstoffüberdruck (ca 1.1-1.2 bar) erzeugt, am Thermostaten die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und die Lösung bei 400 U/min für die gewünschte Dauer gerührt. Am Ende wird der Rührer auf 800 U/min gestellt und zunächst ausgeschaltet. In Abschnitt 3 erfolgt die eigentliche Reaktion. Dazu wird der Gasraum evakuiert und mit Wasserstoff befüllt. Nach Einstellung des gewünschten Solldrucks wird die Reaktion durch Einschalten des Rührers gestartet. Die Reaktion ist beendet, wenn die Nachdosierung von Wasserstoff zum Stillstand kommt.

#### Versuchsablauf einer semi-kontinuierlichen Rückführung des Katalysators

Bei der Durchführung einer Kombination aus Reaktion und Filtration wird zunächst analog dem Batch-Experiment verfahren. Nach Erreichen eines gewünschten Umsatzes wird der Rührer ausgeschaltet und die Wasserstoffzufuhr unterbrochen. Dann wird die Lösung in die Ultrafiltrationszelle gepumpt in der eine geeignete Membran eingebaut ist. Zunächst wird die gesamte Lösung für ca. 5 Minuten im Kreis gepumpt. In dieser Zeit wird das in den Rohren befindliche Wasser mit der Reaktionslösung vermischt und es findet daher zeitgleich eine Erniedrigung der Katalysatorkonzentration im Reaktor statt. In den Rohren befindet sich immer Restwasser aus der Reinigungsprozedur. Dann wird am Druckregelventil ein Transmembrandruck im Bereich 0.5-2 bar eingestellt und die gewünschte Menge an Permeat aufgefangen. Die dafür benötigte Zeit wird gestoppt, um den Fluss durch die Membran ermitteln zu können. Anschließend wird das gleiche Volumen, bestehend aus Wasser und frischen Substrat, aus dem Vorratsbehältnis in den Reaktor gegeben, wodurch das Reaktionsvolumen wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt wird. Die Wasserstoffzufuhr wird wieder geöffnet und die Reaktion erneut durch Einschalten des Rührers gestartet. Dieser Vorgang kann jetzt beliebig oft wiederholt werden. Für die genaue Auslegung der Filtration sind detaillierte Informationen zum Filtrationsverhalten mizellarer Lösungen notwendig.

Eine erste Versuchsreihe, in der die Katalysatorrückführung und mehrfache Wiederholung der Hydrierung von  $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester (MAC) mit dem Katalysator Rh/BPPM

gelingen ist, ist in Abbildung 7 dargestellt. Der Datensatz zeigt, dass alle relevanten Daten zur Bilanzierung der Versuche und zur Bewertung der Ergebnisse erfasst werden können.



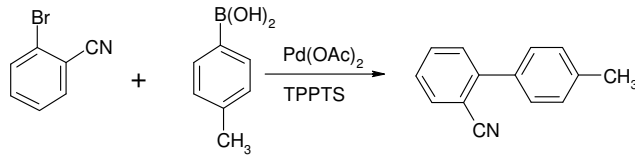
**Abbildung 2.38:** Ergebnisse der Hydrierung von MAC mit Rh/BPPM bei 1.1 bar und 60°C in 5 aufeinander folgenden Wiederholungen mit demselben Katalysator.

## Milestone 10 – Charakterisierung des Phasenverhaltens Komplexer Fluide mit technischen Komponenten

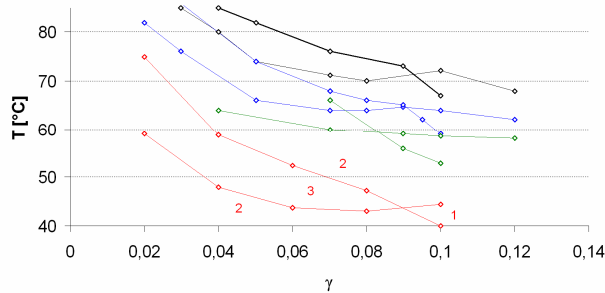
Zur Erreichung von Milestone 10 ging es um die Auswahl geeigneter Systeme für die kombinierten Prozesse aus Reaktion und Produktisolierung bzw. Katalysatorwiedergewinnung. Neben Hydrierungen wurden Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplungen in Mikroemulsionen untersucht. Die Untersuchung des Phasenverhaltens in Abhängigkeit der aktuellen Zusammensetzung der Reaktionslösung und den gewählten Betriebsbedingungen stand dabei im Vordergrund.

### Mikroemulsionen für C-C-Kupplungsreaktionen

Für die Durchführung der Suzuki-Kupplung zur Herstellung von 4’Methylbiphenyl-2-carbonitril (Abbildung 8), einer Zwischenstufe zur Synthese von Sartanen (Wirkstoffe zur Behandlung von Bluthochdruck) wurden Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden aus den Produktreihen Lutensol (BASF) und Marlipal (Sasol) ausgewählt. Abbildung 9 zeigt ein typisches Phasendiagramm von Mischungen aus Wasser, n-Heptan und Marlipal 24/70 und die Veränderungen des Phasendiagrammes bei Zugabe der Reaktanden und des Katalysators.

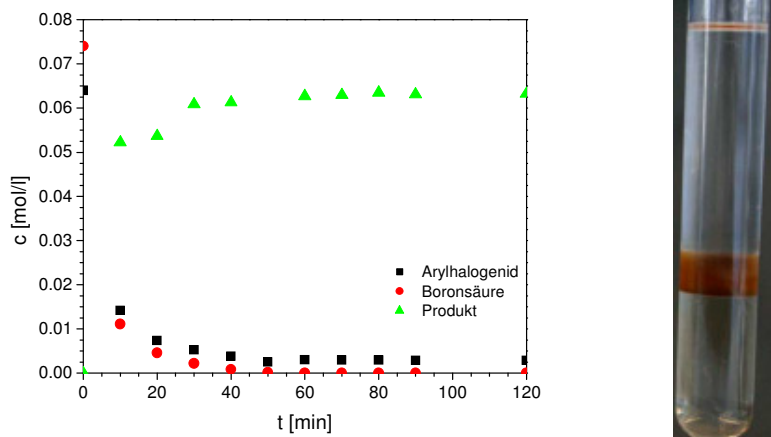


**Abbildung 2.39:** Reaktionsschema der Suzuki-Kupplung zur Herstellung von 4'-Methylbiphenyl-2-carbonitril.



**Abbildung 2.40:** Schnitt durch das Phasenprisma für Wasser/Heptan/M24/70 Mischungen. Der schwarze „Fisch“ stellt die n-Heptan-H<sub>2</sub>O-Marlipal 24/70 Mikroemulsion dar. Bei Zugabe der 1. Reaktionskomponente (blau), dem 2-Brombenzonitril, verschiebt sich der „Fisch“ zu tieferen Temperaturen. Wird dieser Mischung noch die 2. Reaktionskomponente, die p-Tolylboronsäure, hinzugefügt sowie die Base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> so verschiebt sich der „Fisch“ erneut zu tieferen Temperaturen (rot). Die Zugabe des Katalysators (1 mol % Pd(OAc)<sub>2</sub> + 5 mol % TPPTS) verschiebt den „Fisch“ (grün) letztlich wieder zu höheren Temperaturen.

Im Vergleich zum häufig für Suzuki-Kupplungen eingesetzten Lösungsmittel DMF konnte die Reaktion in Mikroemulsionen, die mit dem ionischen Tensid AOT stabilisiert wurden, bei deutlich milderen Bedingungen, d.h. 60°C statt 120 °C, und mit einem sehr geringen molaren Überschuss (1.05 eq.) der Kupplungskomponente Boronsäure durchgeführt werden. Abbildung 10 zeigt den zeitlichen Verlauf eines Versuchs bei 60 °C.

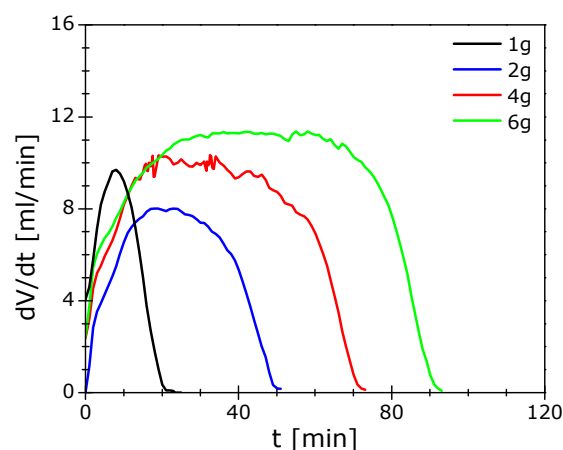


**Abbildung 2.41:** Zeitlicher Verlauf der Suzuki-Kupplung in einem Wasser/n-Heptan/Marlipal 24/70 System mit 6 % Tensid und einer Anfangskonzentration an Arylhalogenid von 0.07 mol/l, T = 60°C, Arylhalogenid/Boronsäure = 1/1.05; Boronsäure/ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>= 1:2 (links). In der rechten Abbildung sind die aufgetrennten Phasen für den in Abb. 9 gezeigten grünen „Fisch“ bei 3 % Tensid dargestellt.

Nach Ablauf der Reaktion nach 90 Minuten (100% Umsatz des 2-Brombenzonnitrils) kann der Rührer abgestellt werden, und das Reaktionsgemisch trennt sich innerhalb von Minuten in drei Phasen, von denen die mittlere den Katalysator enthält. Dieses System wurde für die weiteren Untersuchungen zur Phasentrennung und Rückführung des Katalysators eingesetzt.

### Wässrig-mizellare Lösungen für Hydrierreaktionen

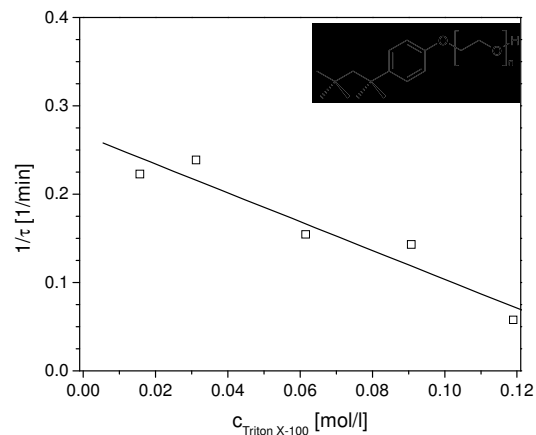
Die für die Hydrierung verwendeten Tensidkonzentrationen lagen im Bereich von 1-10 Gew.-%. In diesem Bereich lagen bei der gewählten Reaktionstemperatur von 30°C immer homogene wässrig-mizellare Lösungen vor. Abweichungen vom homogenen Verhalten traten nur bei Zugabe größerer Mengen eines hydrophoben Eduktes auf. Daher galt es, die maximale Substratkonzentration, welche in den Hydrierungen jeweils eingesetzt werden kann, zu ermitteln. Als Standard wurde eine wässrige Triton X-100-Lösung mit 4 Gew.-% Tensidanteil gewählt. Für das am Häufigsten eingesetzte Substrat Itaconsäuredimethylester konnte eine maximale Substratkonzentration von 60 g/l ermittelt werden. Für Itaconsäurediethylester und Itaconsäuredibuthylester waren es nur ca. 10 g/l. In Abbildung 11 sind die Reaktionsverläufe für unterschiedliche Konzentrationen an Itaconsäuredimethylester dargestellt. Auch nach erfolgter Hydrierung lagen homogene Lösungen vor.



**Abbildung 2.42:** Reaktionsverläufe für unterschiedliche Konzentration an Itaconsäuredimethylester. Die Tensidkonzentration betrug 4 Gew.-%. Als Katalysator wurde ein Rh/BPPM Komplex eingesetzt. Die Konzentration des Katalysators betrug 0.641 mmol/l. Der Katalysator wurde in-situ aus dem Rhodium-Precursor  $\text{Rh}(\text{cod})_2\text{CF}_3\text{SO}_3$  und dem Liagnden BPPM erzeugt.

Neben der Substratkonzentration hat auch das verwendete Tensid einen entscheidenden Einfluss auf den Reaktionsverlauf. In Abbildung 12 ist der Kehrwert der Halbwertszeit als Funktion der Tensidkonzentration für das Tensid Triton X-100 dargestellt. Aufgrund der aromatischen

Struktur im Tensid kommt es zu einer Hemmung der Reaktion durch Aromaten-Komplexe des Rhodiums und ein Teil des Katalysators steht nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung.



**Abbildung 2.43:** Kehrwert der Halbwertszeit vs. Triton X-100 Konzentration. Die Halbwertszeit gibt die Zeit zum Erreichen von 50% Umsatz an.

Für das Tensid SDS konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, da es über keine aromatischen Struktureinheiten verfügt. Obwohl SDS bei optimaler Konzentration in Bezug auf die Geschwindigkeit der Reaktion im Vergleich zu Triton X-100 einen Vorteil haben kann, ist es doch für den Schritt der Katalysatorabtrennung durch Ultrafiltration nicht so gut geeignet, wie bereits in ersten Untersuchungen des Filtrationsverhalten festgestellt wurde.

## **Milestone 11 – Zeitliche Optimierung der Produktisolierung sowie Katalysator-Rückgewinnung anhand von technischen Systemen**

Für den Trennprozess stellt sich die Frage, unter welchen Bedingungen die Trennung nicht nur am Besten, sondern auch am schnellsten durchführbar ist. Da die Kinetik der Phasentrennung der Mikroemulsionen intensiv von der Kölner Arbeitsgruppe untersucht wurde, wurde am Standort Berlin verstärkt die Membrantrennung untersucht.

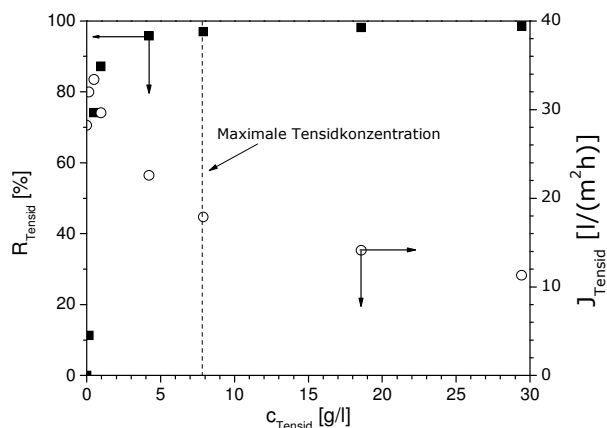
## Ultrafiltration mizellarer Lösungen

Bei den Versuchen zur Hydrierung wurde festgestellt, dass sich wässrige Lösungen der Tenside SDS und Triton X-100 als Reaktionsmedium eignen. Um die Katalysatorrückführung und Produktisolierung durch den Ultrafiltrationsprozess für diese Systeme optimal zu gestalten, wurden verschiedene Membranen (Tabelle 2) getestet.

**Tabelle 2:** Für die Ultrafiltration getestete Membranen. Die Einheit für den Wasserfluss in den Einträgen 1-6 ist  $l/(m^2h)$ . Nach Herstellerangaben wurde der Fluss in einer Dead-End Zelle bei 3 bar gemessen. Die Einheit für die Einträge 7-8 ist  $l/(m^2hbar)$ . Für die Einträge 9-10 wurden keine Angaben des Herstellers gemacht. Das Membranmaterial besteht aus Cellulose (RC), Polyethersulfon (PES), Polyamid (PA) oder Polyacrylnitril (PAN). MWCO steht für Molecular Weight Cut-Off.

Eintrag	Lieferant	Membran	MWCO [kDa]	Material	Wasserfluss
1	Nadir	C005	5	RC	> 25
2	Nadir	C010	10	RC	> 40
3	Nadir	C030	30	RC	> 300
4	Nadir	C100	100	RC	> 200
5	Nadir	P005	5	PES	> 30
6	Nadir	P010	10	PES	> 150
7	Berghoff	BM100	10	PA	300
8	Berghoff	BM200	20	PA	320
9	GKSS	PAN	10	PAN	---
10	Sartorius	S10	10	RC	---

Anstelle von Reaktionslösungen, die neben dem Tensid auch das Edukt und den Katalysator enthalten, wurden zunächst nur reine Tensidlösungen filtriert. Da aus einigen Voruntersuchungen schon bekannt war, dass der Rückhalt des Katalysators vom Rückhalt der Mizellen abhängt, galt es, für das Tensid die Membran zu finden, die den höchsten Mizellrückhalt gewährleistet. Ein typisches Filtrationsbeispiel ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 2.44:** Filtration von Triton X-100 mit C010 bei ca. 1 bar. Der Rückhalt (R) für das Tensid steigt zunächst an und bleibt dann ab einer bestimmten Tensidkonzentration in etwa konstant. Wird die Tensidkonzentration darüber hinaus erhöht, so nimmt der Fluss weiterhin ab. Im Prozess sollte dies die maximale Tensidkonzentration sein.

Eine detaillierte Untersuchung des Filtrationsverhaltens von SDS (anionisches Tensid), Triton X-100 (nicht-ionisches Tensid) und CTAB (kationisches Tensid) zeigte, dass die maximale Tensidkonzentration ca. der 10-fachen cmc entspricht. Eine Übersicht, der erzielten Mizellrückhalte und Flüsse ist für einige ausgewählte Systeme in Abbildung 14 dargestellt.

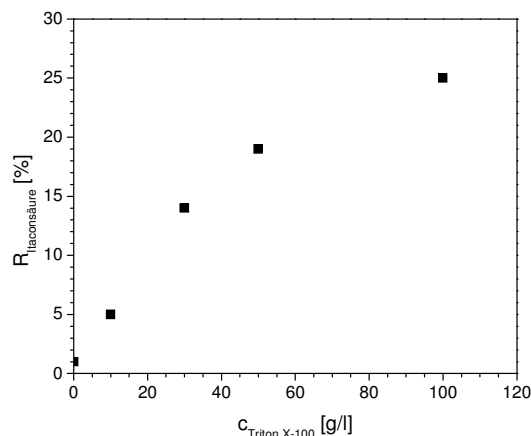
**Mizellrückhalt [%]/ Fluss [l/(m<sup>2</sup>h)]**

		Tensid		
		SDS	CTAB	Triton X-100
M e m b r a n	C005	83 15	92 14	100 25
	C010	71 21	94 20	99 30
	P005	100 15	100 22	80 5
	P010	90 33	100 40	52 25

**Abbildung 2.45:** Mizellrückhalte und Flüsse bei der 10-fachen cmc.

Insgesamt zeigt sich, dass polare Membranen aus regenerierter Cellulose für nichtionische Tenside am besten geeignet sind, während unpolare Polyethersulfon-Membranen die ionischen Tenside am wirksamsten zurückhalten, ohne dass zu starke Rückgänge im Permeatfluss zu verzeichnen sind. Weiterhin macht es nur Sinn Membranen mit kleinem MWCO zu verwenden, da die Membranen mit den größeren Poren (z.B. C100) den Katalysator nicht mehr gut zurückhalten.

Die kombinierten Versuche zur semi-kontinuierlichen Katalysatorrückführung, unter Berücksichtigung des Membran-Screenings, haben gezeigt, dass ein hoher Katalysatorrückhalt in den einzelnen Filtrationsschritten möglich ist. Maximal konnten 3-5 kombinierte Zyklen erfolgreich durchgeführt werden. Jedoch lagen die Zeiten, die für die Filtration benötigt wurden, in der gleichen Größenordnung wie die Reaktionszeiten. Die langen Filtrationszeiten ergeben sich aus der Tatsache, dass bei der semi-kontinuierlichen Betriebsweise die Tensidkonzentration im Retenat mit fortschreitender Filtrationsdauer stark ansteigt und gleichzeitig der Fluss durch die Membran abnimmt (vergleiche Abbildung 13). Die bisher erreichten Raum-Zeit-Ausbeuten als Kriterium für die Leistungsfähigkeit liegen im Bereich von 30-50 mmol/(h). Weiterhin wird die Produktisolierung gehemmt, da mit steigender Tensidkonzentration mehr Substrat im Reaktor akkumuliert wird. In Abbildung 15 ist der Rückhalt von Itaconsäure, resultierend aus Ultrafiltrationsversuchen mit einer C010 Membran, als Funktion der Triton X-100 Konzentration dargestellt.



**Abbildung 2.46:** Rückhalt von Itaconsäure für steigende Tensidkonzentrationen. Die Feedkonzentration von Itaconsäure betrug jeweils 3 g/l. Für die Filtration wurde eine C010 Membran verwendet.

Hinsichtlich der Optimierung kommt daher nur die Durchführung als kontinuierlicher Prozess in Frage, da dabei die Aufkonzentrierung des Tensids vernachlässigt werden kann.

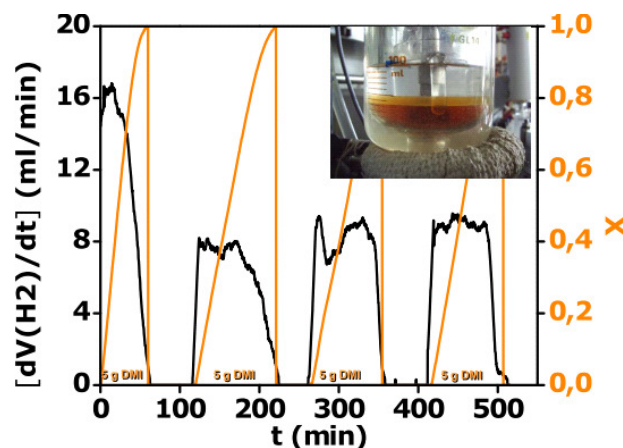


## Milestone 12 – Monitoring des Reaktionsverlaufs von technischen Systemen und Optimierung hinsichtlich Ausbeute, Umsatz, Kinetik sowie Katalysator- und Tensidrückgewinnung

Im letzten Projektabschnitt ging es im Wesentlichen um die Optimierung von Reaktions- und Prozessbedingungen und das Monitoring des Prozessverlaufs. Dabei sollten die Ergebnisse, die in den vorherigen Arbeitspaketen erreicht wurden, als Grundlage dienen.

### Hydrierung in Mikroemulsion

Bei der Durchführung der Hydrierungen in Mikroemulsionen wurde das dreiphasige Gebiet dem einphasigen Gebiet bevorzugt. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktion im dreiphasigen Bereich der Mikroemulsion nicht nur viel schneller abläuft als im einphasigen Bereich, sondern auch die Auftrennung in die einzelnen Phasen rascher gelingt. Die Hydrierung von Itaconsäuredimethylester wurde im dreiphasigen Bereich einer Triton X-100 Mikroemulsion durchgeführt (Abbildung 16) und es wurde eine Turn-Over-Number von 1530 und eine Raum-Zeit-Ausbeute von 150 mmol/(h) erreicht.

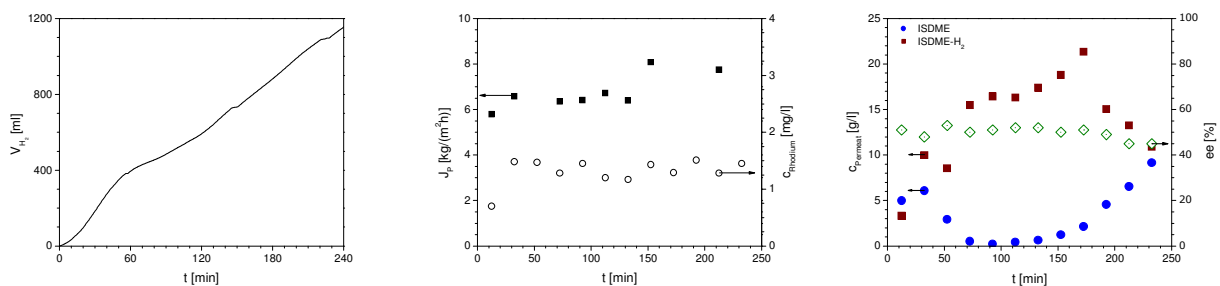


**Abbildung 2.47:** Mehrfach durchgeführte Hydrierung von Itaconsäuredimethylester in einer Triton X-100 Mikroemulsion mit einem Rh/TPPTS-Komplex. Die Reaktionstemperatur betrug 50°C und der Wasserstoffdruck war 1.1 bar. Die Katalysatorkonzentration betrug 0.8 mmol/l.

In den Versuchen wurde die Produktphase über einen Anschluss im Reaktordeckel abgepumpt und durch frisches Substrat ergänzt. Im größeren Maßstab kann dafür später Phasenabscheider eingesetzt werden

## Hydrierung in wässrig-mizellarer Lösung

Für die so weit durchgeführten Arbeiten war die semi-kontinuierliche Durchführung in der experimentellen Praxis einfach, jedoch sind die Ergebnisse noch nicht zufrieden stellend. Deshalb wurde nun eine kontinuierliche Hydrierung, unter gleichzeitiger Produktisolierung und Katalysatorrückführung, erprobt. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise mit mizellaren Lösungen muss sehr darauf geachtet werden, dass es nicht zum Ausgasen der Reaktionslösung auf der Unterseite der Membran kommt, da daraufhin die Membran blockiert und der Prozess nur noch abgebrochen werden kann. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen konnte die kontinuierliche Hydrierung von Itaconsäuredimethylester in einer wässrigen Triton-X-100-Lösung über einen Zeitraum von 4 Stunden durchgeführt werden (Abbildung 17).



**Abbildung 2.48:** Monitoring der kontinuierlichen Hydrierung von Itaconsäuredimethylester mit einem Rh/BPPM-Komplex in einer wässrigen Triton X-100 Lösung. Die Reaktionstemperatur betrug 30°C, der Wasserstoffdruck war 1.1 bar, die Katalysatorkonzentration betrug 0.641 mmol/l und die Tensidkonzentration betrug 40 g/l. Zur Trennung wurde die C010 Membran verwendet. Dargestellt sind: der Gesamtverbrauch an Wasserstoff (links), der Fluss durch die Membran und der Rhodiumgehalt in den Filtraten (mitte) und die Konzentration von Produkt/Edukt sowie der ee in den Filtraten (rechts).

Die Bilanzierung des gesamten Prozesses ergab eine Turn-Over-Number von 800 und eine Raum-Zeit-Ausbeute von 110 mmol/(l). Damit konnte der Wert für die Raum-Zeit-Ausbeute im Vergleich zur semi-kontinuierlichen Durchführung verdoppelt werden. Weiterhin war der Rhodiumgehalt in den Filtraten nahezu konstant bei 1.5 mg/l, was einem Rückhalt von ca. 98% entspricht. Insgesamt war der Verlust an Katalysator 7% der anfänglich eingesetzten Menge. Der Enantiomerenüberschuss blieb zeitlich konstant.

### **3 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Um dieses Projekt zu einem erfolgreichen Abschluss zu führen mussten gemäß des Finanzierungsplans neben den Gehältern für das wissenschaftliche Personal und die Hilfskräfte folgende Geräte beschafft werden. In der Forschungsstelle TU Berlin wurden für die Katalysatorrückführung sowie Produktisolierung 2 Dead-End Ultrafiltrationszellen (Berghof) und für die Analyse der Produktzusammensetzung aus den Filtrations- und Reaktionsversuchen 2 Kapillarsäulen (Ziemer Chromatographie) angeschafft. Für die Phasenuntersuchungen und zum Temperieren von Reaktionsgemischen wurde ein Kälthethermostat (Lauda) gekauft. Ein Druckregler und ein Flussmesser (Bronkhorst) wurden zur on-line Messung des Verbrauchs an Wasserstoff in den asymmetrischen Hydrierungen beschafft. Um auch den Fortschritt in den Suzuki-Kupplungen on-line verfolgen zu können wurde eine Photometerlinse (Hellma) gekauft. In der Forschungsstelle Uni Köln stand zunächst die Untersuchung des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur der komplexen Fluide im Mittelpunkt. Für diese Untersuchungen wurde der Kälthethermostat (Lauda) beschafft. Um die Geschwindigkeit der Phasentrennung als Funktion der Temperatur, der Konzentration und des Energieeintrags zu untersuchen wurde eine voll automatische Apparatur entwickelt und deren Bestandteile gekauft (VWR). Zur mobilen Auswertung u.a. der parallel aufgenommen Bilddaten wurde ein Sony-Notebook angeschafft. Zur direkten Bestimmung des Reaktionsumsatzes bei der als Modellreaktion gewählten Lipase-katalysierten Hydrolyse wurde die in-situ-IR-Spektroskopie gewählt. Nach Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde daher eine Geräteumstellung von dem zuvor vorgesehenen Polarimeter zu einer Diamant ATR-Sonde mit Faseroptik Anschluss und Software (Thermo Fischer) für ein bereits im Institut vorhandenes *In-Situ*-FTIR-Spektrometer Nicolet 760 beantragt, genehmigt und beschafft.

## 4 Wissenschaftlich-technisches und wirtschaftliches Nutzen für KMU's

Das wesentliche Ergebnis des Projektes ist die Entwicklung von Verfahrenskonzepten für die Durchführung von katalytischen Reaktionen in wässrigen Tensidlösungen und Mikroemulsionen als alternativen Reaktionsmedien. Dabei wurde erreicht, dass die Katalysatoren durch einfache Grundoperationen wie Phasentrennungen oder Ultrafiltrationen zurückgewonnen und wieder verwendet werden können. Dabei kommt es zu keinen Verlusten an Katalysatoraktivität und-material. Die Grundlage der entwickelten Konzepte bildet die genaue Kenntnis der Phasendiagramme der als Reaktionsmedien eingesetzten komplexen Fluide aus Wasser, Öl und Tensiden. Um die optimale Zusammensetzung zur Aufarbeitung und Katalysatorrückführung der komplexen Fluide zu finden konnte in diesem Projekt eine vollautomatische Apparatur entwickelt werden, die es ermöglicht die Geschwindigkeit der Phasentrennung als Funktion der Temperatur, der Konzentration und des Energieeintrags zu untersuchen. Diese Apparatur wird auf dem *16. Innovationstag Mittelstand* des BMWi in Berlin vorgestellt. Die in diesen alternativen Reaktionsmedien durchgeführten Hydrierungsreaktionen und Suzuki-Kupplungen lieferten weiterhin sehr gute Ergebnisse bezüglich Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Besonders bei der Suzuki-Kupplung, die eine wichtige Methode zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der Wirkstoffsynthese und Feinchemie ist, konnten deutliche Verbesserungen gegenüber den üblicherweise eingesetzten Lösungsmitteln erreicht werden. Diese Ergebnisse haben vor allem für KMUs große Bedeutung, da die wässrigen Tensidsysteme eine Reihe von organischen Lösungsmitteln ersetzen können. Damit kann die Bereitstellung, Aufbereitung und Entsorgung von mehreren Lösungsmitteln in einem Synthesebetrieb entfallen, da die notwendigen Lösungsmittel-Eigenschaften durch die Variation der Tenside, bzw. der Zusammensetzung der Mischungen eingestellt werden können. Durch die einfache Rezyklisierung der Katalysatoren durch den Einsatz dieser Medien kann eine hohe Wertschöpfung auch mit solchen Katalysatoren erreicht werden, die im Batch-Verfahren in einem vergleichsweise niedrigen Substrat zu Katalysator-Verhältnis eingesetzt werden müssen.

## 5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Das angestrebte Projektziel war es, wässrige Tensidlösungen und Mikroemulsionen als alternative Reaktionsmedien für KMU's zu entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen mussten eine Reihe von Grundlagenuntersuchungen durchgeführt werden. Neben dem Phasenverhalten und der Mikrostruktur dieser komplexen Fluide wurde die Geschwindigkeit der Phasentrennung als Funktion der Temperatur, der Konzentration und des Energieeintrags mit der im Rahmen des Projekts entwickelten vollautomatischen Apparatur systematisch untersucht. Für die anschließende Durchführung von Reaktionen in diesen Medien mussten weiterhin geeignete Katalysatorsysteme gefunden und untersucht werden. Für die Katalysatorrückführung aus wässrig-mizellaren Systemen wurde nicht die Phasentrennung sondern Ultrafiltrationsmembranen eingesetzt. Diese Membrane mussten nicht nur hinsichtlich einer optimalen Rückführung des Katalysators, sondern auch hinsichtlich des Einflusses unterschiedlicher Prozessparameter auf die Leistungsfähigkeit des Trennschrittes untersucht werden. Die geleisteten Arbeiten waren deshalb notwendig und nach eigener Einschätzung angemessen.

## 6 Veröffentlichungen, die im Zusammenhang mit dem Vorhaben stehen

1. Über die Ergebnisse des Projekts wurde in den folgenden Postern, Vorträgen und Manuskripten berichtet:

<b>Titel</b>	<b>Autoren</b>	<b>Art</b>	<b>Wo wurde präsentiert</b>
Asymmetrische Hydrierung von C-C-Doppelbindungen in mizellaren Lösungen und Mikroemulsionen	<u>M. Schwarze</u> / J. Milano / S. Jost / R. Schomäcker	Vortrag	ProcessNet-Jahrestagung 2007 (16.10.-18.10) / Aachen
Asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester in wässrig-mizellaren Lösungen	<u>M. Schwarze</u> / R. Schomäcker	Poster	41. Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2008 (27.2.-29.2) / Weimar
Katalysierte Hydrierung von Itaconsäuredimethylester in nicht-ionischen W/O Mikroemulsionen	<u>J. S. Milano</u> / R. Schomäcker	Poster	41. Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2008 (27.2.-29.2) / Weimar

Suzuki-Kupplung in mizellaren Medien	H. Nowothnick / R. Schomäcker	Poster	41. Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2008 (27.2.-29.2) / Weimar
Catalytic Hydrogenations in Non-ionic W/O Microemulsions	J. S. Milano / M. Schwarze / R. Schomäcker	Vortrag	Jahrestreffen Reaktionsntechnik 2008 (18.5.-20.5) / Würzburg
Asymmetric hydrogenation in micellar systems: reaction and catalyst recycling using MEUF	<u>M. Schwarze</u> / J. Milano / R. Schomäcker	Poster	CESIO 2008 (22.6.-25.6) / Paris
Non-ionic W/O Microemulsions as Mediums for Catalytic Hydrogenations	<u>J. S. Milano-Brusco</u> / S. Prévost / M. Gradzielski / R. Schomäcker	Poster	CESIO 2008 (22.6.-25.6) / Paris
Suzuki-coupling in w/o microemulsion	<u>H. Nowothnick</u> / R. Schomäcker	Poster	CESIO 2008 (22.6.-25.6) / Paris
Catalytic Hydrogenations in Nonionic Surfactant Systems: a way of recycling the catalyst	<u>J. S. Milano-Brusco</u> / R. Schomäcker	Poster	XVI International Symposium on Homogeneous Catalysis 2008 (6.7.-11.7) / Florenz
Suzuki-Coupling in w/o microemulsions: Reaction and catalyst recycling	<u>H. Nowothnick</u> / R. Schomäcker	Poster	XVI International Symposium on Homogeneous Catalysis 2008 (6.7.-11.7) / Florenz
Kontinuierliche Hydrierung in wässrig-mizellarer Lösung	<u>M. Schwarze</u> / J. Milano / R. Schomäcker	Poster	ProcessNet-Jahrestagung 2008 (7.10.-9.10) / Karlsruhe
Non-ionic Surfactants applied in catalytic Hydrogenations	<u>J.S. Milano-Brusco</u> / M. Schwarze / R. Schomäcker	Poster	ProcessNet-Jahrestagung 2008 (7.10.-9.10) / Karlsruhe
Suzuki-Kupplung: Reaktion und Katalysatorrecycling in w/o-Mikroemulsion	<u>H. Nowothnick</u> / R. Schomäcker	Poster	ProcessNet-Jahrestagung 2008 (7.10.-9.10) / Karlsruhe
Asymmetrische Hydrierung in mizellaren Lösungen: Reaktionstechnische Untersuchungen zur Katalysatorrückführung durch MEUF	<u>M. Schwarze</u> / J. Milano / R. Schomäcker	Poster	42. Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2009 (11.3.-13.3) / Weimar
Suzuki coupling in three phase systems: Reaction and catalyst recycling	H. Nowothnick / R. Schomäcker	Poster	42. Jahrestagung Deutscher Katalytiker 2009 (11.3.-13.3) / Weimar

Mikroemulsionen als Reaktionsmedium zur Produktgewinnung und Katalysatorrückführung: Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Phasentrennung	<u>Verena Posselt</u> , Stefan Brandholt, Thomas Sottmann, Reinhard Strey	Poster	55. SEPAWA Kongress mit European Detergents Conference (EDC) 2008 (15. 10-17.10.) / Würzburg
Catalytic Hydrogenation of Dimethyl Itaconate in a Water-Cyclohexane-Triton X-100 Microemulsion in Comparison to a Biphasic System	Juan S. Milano-Brusco, Michael Schwarze, M'hamed Djennad, Henriette Nowothnick and Reinhard Schomäcker	Paper	Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 7586-7592
Selection of systems for catalyst recovery by micellar enhanced ultrafiltration	Michael Schwarze, Anke Rost, Thomas Weigel, Reinhard Schomäcker	Paper	Chem. Eng. Proc. 48 (2009) 356-363

## 2. Preise und Auszeichnungen:

a) Posterpreis auf dem 55. SEPAWA Kongress mit European Detergents Conference (EDC) 2008 (15. 10-17.10.) / Würzburg

Verena Posselt, Stefan Brandholt, Thomas Sottmann, Reinhard Strey:  
Mikroemulsionen als Reaktionsmedium zur Produktgewinnung und Katalysatorrückführung: Untersuchungen zur Geschwindigkeit der Phasentrennung

b) Posterpreis auf der 7. CESIO 2008 (22.6.-25.6) / Paris

J. S. Milano-Brusco, S. Prévost, M. Gradzielski, R. Schomäcker  
Non-ionic W/O Microemulsions as Mediums for Catalytic Hydrogenations

### 3. Weiterhin sind folgende Außendarstellungen des Projekts in Planung:

a) Poster beim Jahrestreffen Reaktionstechnik (Würzburg, 2009)

K. Seifert: Product Isolation and Catalyst Recycling in Catalytic Reactions using Surfactant Systems as Solvent

*Status: angenommen*

b) Poster auf der 108. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V. (Köln, 2009)

S. Brandholt, V. Posselt, T. Sottmann, R. Strey

Microemulsions as reaction media – an easy way to recycle catalysts and receive clean products

*Status: angenommen*

c) Vortrag beim 8th World Congress of Chemical Engineering (Montréal, 2009)

J. Milano: Catalytic Reactions in Surfactant Systems: Product Isolation and Catalyst Recycling

*Status: angenommen*

d) Manuskript für Angewandte Chemie

H. Nowothnick: Titel noch offen

*Status: in Bearbeitung*

e) Ausstellung des entwickelten Exponats beim 16. Innovationstag Mittelstand des BMWi (Berlin, 2009)

V. Posselt, S. Brandholt, T. Sottmann, R. Strey

Trennapparatur zur vollautomatischen Untersuchung der Kinetik der Phasentrennung

*Status: angenommen*



## **7 Gewerbliche Schutzrechte**

Bis jetzt wurden keine gewerblichen Schutzrechte erworben, jedoch wird dies in Erwägung gezogen.

## **8 Förderung**

Dieses Vorhaben (FV-Nr. 14832 N) ist aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert worden.