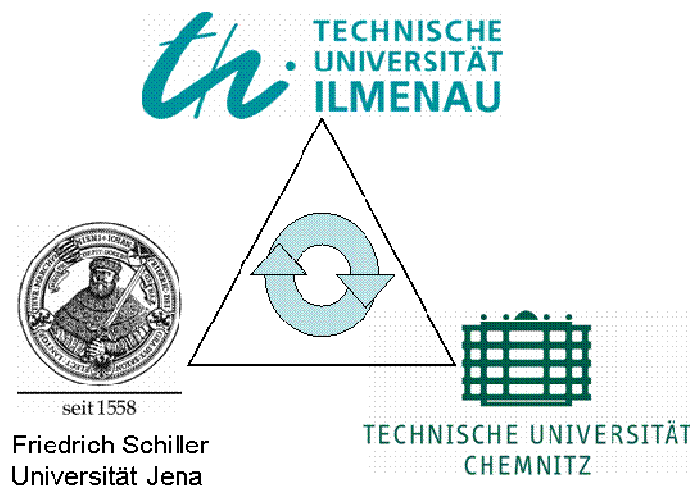




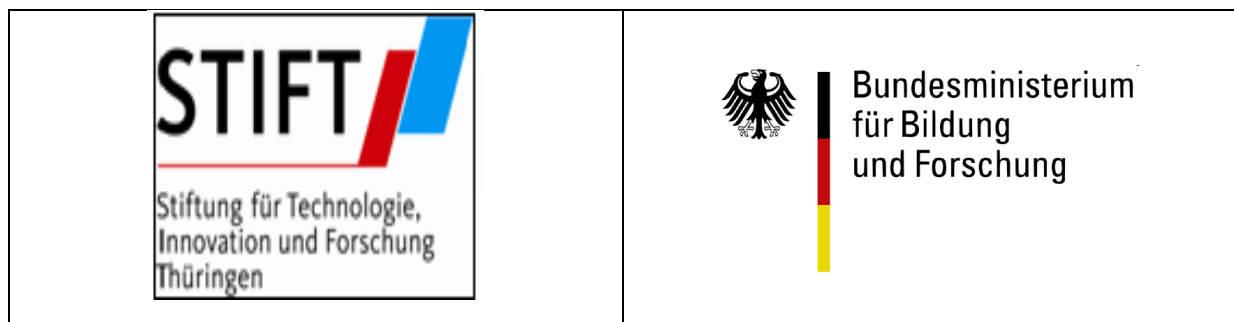
seit 1558



**Versuch A:
Ionische Flüssigkeiten:
Kontinuierliche Bildung von 1,3-Dibutylimidazoliumacetat
([C₄C₄IM][OAc]) mittels Direktsynthese im Mikroreaktor**



gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie der Stiftung für Technologie, Innovation und Forschung, Thüringen (STIFT)



Inhalt

1	Einleitung	2
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Synthese Ionischer Flüssigkeiten	3
2.2	Mikroreaktionstechnik	5
3	Aufgabenstellung	6
4	Versuchsdurchführung	7
5	Versuchsauswertung	9
6	Literatur	12
7	Anhang	13

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind Substanzen, die vollständig aus Ionen aufgebaut sind und im Gegensatz zu hochviskosen und korrosiven Schmelzen konventioneller Salze (z.B. Alkalisalzschnmelzen) häufig schon bei Raumtemperatur (RTILs, **Room Temperature Ionic Liquids**) in flüssiger Phase mit moderaten Viskositäten vorliegen bzw. nach Definition einen Schmelzpunkt $< 100\text{ °C}$ aufweisen. Für die niedrigen Schmelzpunkte ionischer Flüssigkeiten sind auf molekularer Ebene hauptsächlich drei strukturelle Eigenschaften des Kations von Bedeutung: nämlich eine geringe Symmetrie, eine gute Ladungsverteilung sowie geringe intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. durch die Verhinderung von Wasserstoff-Brückenbindungen).^[1]

Bei den Kationen handelt es sich in der Regel um große organische heteroatomare Strukturen des Typs Imidazolium, Pyridinium oder Phosphonium, während die Anionen sowohl organisch als auch anorganisch aufgebaut sein können (siehe Abb.1).

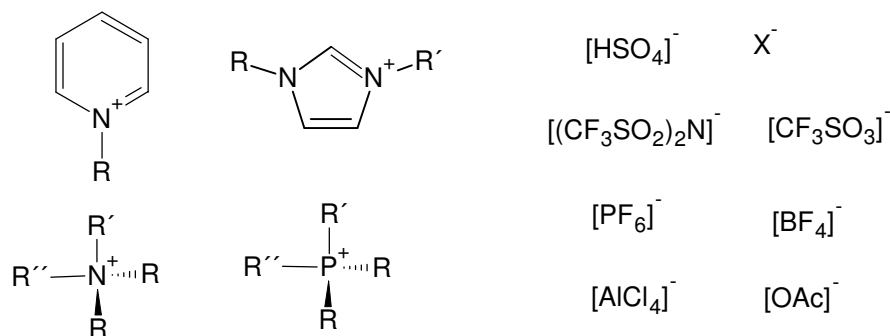


Abb. 1: Typische Ionenkombinationen ionischer Flüssigkeiten

Durch die große Vielzahl von Kation-Anion-Kombinationsmöglichkeiten lassen sich die stofflichen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit gezielt auf die Anforderungen einer bestimmten Anwendung einstellen. Ionische Flüssigkeiten werden deshalb häufig als „*designer solvents*“ bezeichnet.

Durch die Variation und Modifikation der Kation- und Anionstrukturen können beispielsweise Eigenschaften wie Löslichkeit, Dichte, Viskosität, Schmelzpunkt und die thermische Stabilität der Ionischen Flüssigkeit über einen weiten Bereich gezielt variiert werden.

Eine weitere interessante Eigenschaft ionischer Flüssigkeiten besteht darin, dass sie unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur keinen messbaren Dampfdruck besitzen, thermisch stabil sind und über einen weiten Temperaturbereich in flüssiger Phase vorliegen (Flüssigkeitsbereich von bis zu 400 °C).

Aus diesem Grund stellen sie eine interessante Alternative für den Ersatz konventioneller, flüchtiger organischer Lösungsmittel in der chemischen Synthese dar und können somit zur ökologischen und ökonomischen Verbesserung chemischer Prozesse beitragen („green solvents“).^[2]

Zudem lassen sich, bedingt durch ihre Nicht-Flüchtigkeit die Reaktionsprodukte in vielen Fällen leicht durch Destillation abtrennen.

Auch im Bereich der homogenen Zweiphasenkatalyse haben Ionische Flüssigkeiten als Liganden und Lösungsvermittler für Übergangsmetallkatalysatoren inzwischen eine gewisse Bedeutung erlangt. Der Katalysator wird hierbei in der Ionischen Flüssigkeit gelöst und die Edukte und Produkte bilden eine zweite Phase. Dies ermöglicht eine einfache Produktabtrennung nach der Reaktion und die Rezyklierung des Katalysators und des Lösungsmittels.^[3]

Ionische Flüssigkeiten sind zudem für eine Vielzahl weiterer Anwendungen interessant. Die derzeitigen Forschungen untersuchen Ionische Flüssigkeiten beispielsweise für den Einsatz im elektrochemischen Bereich (Farbstoffsolarzellen, Kondensatoren, Elektrolytbäder),^[4;5;6] im Bereich von Prozess- und Arbeitsmaschinen^[7] oder für die effiziente Speicherung von gasförmigen Medien (CO₂, H₂).^[8]

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Synthese Ionischer Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten des Imidazolium-Typs werden häufig durch Quarternisierung von 1-Alkylimidazol mit Alkylierungsmitteln (z.B. Halogenalkanen) diskontinuierlich hergestellt (Menschutkin-Reaktion, siehe Abb. 2).

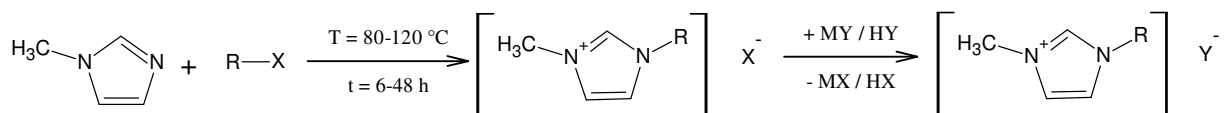


Abb. 2: Konventionelle Synthese einer Imidazolium-basierten IL

Diese Reaktion erfolgt nach dem Mechanismus einer bimolekularen nukleophilen Substitution (S_N2).

Falls durch die Quarternisierung das gewünschte Anion nicht direkt gebildet werden konnte, kann in einem Folgeschritt durch Umsetzung mit einer starken Säure (HY: z.B. HBF₄, HPF₆) oder einem Metallsalz (MY: z.B. Na[BF₄], Li[BTA]) unter Freisetzung von HX bzw. MX, das Anion ausgetauscht werden.

Die Alkylierungsreaktion benötigt lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen von 80-120 °C (siehe Abb. 2). Zudem wird von relativ teuren Ausgangskomponenten, den 1-Alkylimidazolen ausgegangen. Zur Isolierung der Zwischenstufe und des Reaktionsprodukts müssen außerdem zwei Extraktionsschritte durchgeführt werden, was zu einem hohen Lösungsmittelverbrauch während der Reaktion führt. Weitere Nachteile sind, dass bei der Alkylierung mit z.B. Chlorbutan und nachfolgendem Anionenaustausch oftmals Reste von Chloridionen im Reaktionsprodukt verbleiben, welche sich dann nachteilig in Reaktionen auswirken können, in denen die Ionische Flüssigkeit als Lösungsmittel verwendet wird.^[9] Auch ist z.B. die wasserlösliche Ionische Flüssigkeit [C₄C₄IM][OAc], welche gute Lösungseigenschaft für Cellulose besitzt mit dieser Methode nicht zugänglich.

(Warum nicht?)

Ein eleganter Weg zur Darstellung gleichsubstituierter Ionischer Flüssigkeiten ist die modifizierte Radziszewski-Reaktion, die um 1890 von Radziszewski zur Darstellung 2,4,5-trisubstituierter Imidazole entwickelt wurde.^[10]

In der Direktsynthese von [C₄C₄IM][OAc] wird von den relativ preiswerten Basischemikalien Butylamin, Formaldehyd, Glyoxal und Essigsäure ausgegangen, wobei bei vollständiger Umsetzung der Ausgangsstoffe als einziges Nebenprodukt Wasser gebildet wird (siehe Abb. 3). Auch ist nach der direkten Umsetzung nur ein Extraktionsschritt durchzuführen um das Zielprodukt zu isolieren. Durch gezielte Variation der Ausgangsstoffe kann zudem eine hohe Strukturvariabilität des Kations erreicht werden.

(Überlegen Sie sich Beispiele!)

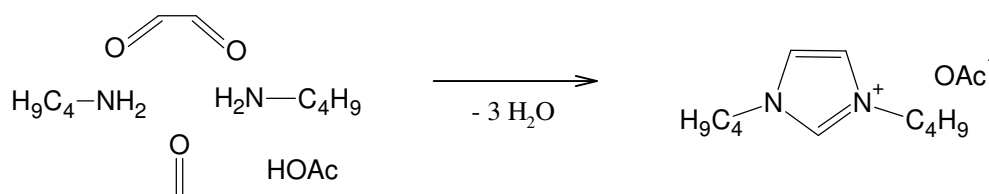


Abb. 3: Modifizierte Radziszewski-Reaktion zur Bildung von [C₄C₄IM][OAc]

Versuche zur Ausbeutemaximierung von [C₄C₄IM][OAc] im Laborkolben (Batch-Betrieb) auf einer Mol-Skala von 0,05 und bei einer auf quantitative Ausbeute bezogenen Endkonzentration von 2 mol/L Produkt im Reaktionsgemisch haben gezeigt, dass bei dieser Reaktion nach einer Gesamtreaktionszeit (t₁ + t₂) von ca. 7 h bei Raumtemperatur (T₂ = 25 °C) Ausbeuten von über 80 % erreicht werden konnten.^[11] Es wurde mit einer Zugabesequenz (siehe Abb. 4), wie sie auch in der kontinuierlichen Synthese im Praktikum angewendet wird, gearbeitet.

Allerdings muss im Batch-Betrieb der erste stark exotherme Reaktionsschritt (Reaktion von Butylamin mit Formaldehyd-Essigsäure-Mischung) zur Vermeidung von Temperaturspitzen (*hot-spots*) und unerwünschten Nebenreaktionen unter Kühlung (Eisbad, $T_1 < 10\text{ °C}$) und tropfenweise Zugabe der Reaktanten durchgeführt werden, weil die entstehende Wärmeenergie im gerührten Kolben nur unzureichend abgeführt werden kann. Bei der Reaktion erwies sich ein Überschuss der Säurekomponente von 20 mol% als ausbeutesteigernd. Verglichen mit der konventionellen IL-Synthese können somit durch diese Reaktionsführung Chemikalien- und Energiekosten eingespart werden.

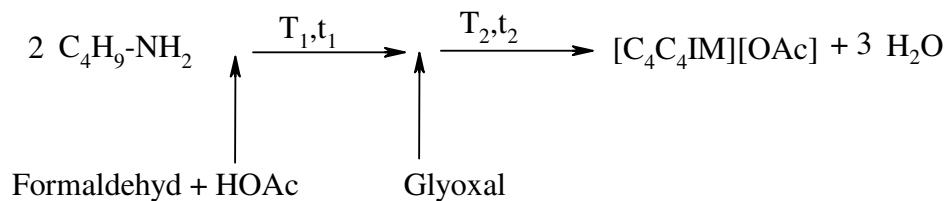


Abb. 4: Zugabesequenz für die diskontinuierliche Synthese von $[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]$ (t = Reaktionszeit; $t_1 = 30\text{ min}$, $t_2 = 6\text{ h}$; T = Reaktionstemperatur; $T_1 < 10\text{ °C}$, $T_2 = 25\text{ °C}$)

2.2 Mikroreaktionstechnik

Die Mikroreaktionstechnik (MRT) ist ein relativ junges Gebiet der chemischen Verfahrenstechnik, das sich mit der kontinuierlichen Umsetzung chemischer Reaktionen in mikrostrukturierten Bauteilen befasst, welche innere Abmessungen zwischen 100 nm und $< 1\text{ mm}$ aufweisen. Die geringen Abmessungen der dreidimensionalen Reaktionsräume eröffnen Eigenschaftsverbesserungen in der Reaktionsführung bezüglich Produktausbeute, Selektivität und Produktqualität (Prozessintensivierung) vieler chemischer Prozesse wie Flüssigphasen-, Gasphasen- und Gas-Flüssigphasen-Reaktionen^[12] und die Erschließung neuer Reaktionswege.

Das schnelle und effiziente Mischen (kurze Mischzeiten) der zugeführten Reaktanten im mikroskopischen Skalenbereich (Mikrovermischung) in Verbindung mit einer exakt auf die jeweilige Reaktion abgestimmten Verweilzeit sind die Voraussetzungen für den quantitativen Ablauf chemischer Reaktionen bzw. Teilreaktionen, die durch Stoffübergänge determiniert sind. In einem Mikrokanal lassen sich die Stoffströme sehr präzise führen und Verweilzeiten können exakt eingestellt werden. Die Mischzeiten in Mikrokanälen können aufgrund der geringen Kanalabmessungen im Sekunden- bis Millisekunden-Bereich liegen.

Die verbesserten Eigenschaften mikrostrukturierter Apparaturen werden durch folgende Parameter bestimmt, die beim Übergang von der Makro- zur Mikroskala an Relevanz gewinnen (Skalierungseffekte).

Dazu zählen:

- das günstige Oberfläche-Volumen-Verhältnis (surface-volume-ratio) ^[12;13] (Mikroreaktor: 10000-50000 m²/m³; herkömmlicher Reaktor: 100-1000 m²/m³) → Erhöhung der Phasengrenzfläche bei mehrphasigen Reaktionen und einphasigen flüssig-flüssig-Reaktionen.
- der gesteigerte Wärmetransport (hohe Wärmeübergangskoeffizienten, Möglichkeiten der isothermen Reaktionsführung bei stark exothermen Reaktionen, Vermeidung der Bildung von hot-spots, Quenchen von Radikalkettenreaktionen). ^[12;13]
- die engere Verweilzeitverteilung der Laminarströmung (Übergang der (breiten) parabolischen Geschwindigkeitsverteilung zur engen Verteilung einer Pfropfenströmung in Mikroreaktoren aufgrund der radialen Diffusion/Quervermischung). ^[14]

(Überlegen Sie aufgrund von Makrokinetik, Mikrokinetik und Thermodynamik, wie die Verbesserungen bezüglich Produktausbeute und -selektivität zustande kommen!)

Ein weiterer Vorteil der Reaktionsführung in Mikroreaktoren besteht darin, dass nur geringe Substanzmengen kontrolliert werden müssen (geringes *hold-up*), wodurch es möglich ist, toxische und hochreaktive Substanzen zu handhaben. ^[15;16] In der Literatur wurden kürzlich Ergebnisse publiziert, die sich mit der Umsetzung der konventionellen Synthese imidazoliumbasierter ILs (siehe oben) in Mikroreaktoren befassen. ^[17;18;19] Hier konnten aufgrund der günstigen Eigenschaften von Mikroreaktoren bezüglich Mischeffizienz und Wärmetransport Verbesserungen hinsichtlich Reaktionsausbeuten und Temperaturführung erzielt werden.

3 Aufgabenstellung

- Erfolgreiche Durchführung und Steuerung einer Mehrkomponentensynthese imidazoliumbasierter Ionischer Flüssigkeiten in Mikrostrukturen und Berechnung relevanter Syntheseparameter in einem kontinuierlichen Verfahren
- Beschreibung von Vor- und Nachteilen der kontinuierlichen Synthese Ionischer Flüssigkeiten in Mikrostrukturen gegenüber der diskontinuierlichen Verfahrensweise

Im Praktikumsversuch wird die imidazoliumbasierte Ionische Flüssigkeit [C₄C₄IM][OAc] kontinuierlich mittels oben beschriebener Direktsynthese im Mikroreaktor dargestellt.

Bei vier verschiedenen Gesamtflussraten (wird durch den Assistenten vorgegeben) wird die Ausbeute an Reaktionsprodukt in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit (τ_{Total}) in der mikrostrukturierten Anlage mittels HPLC (Parameter siehe Anhang) bestimmt und anhand der Kalibrationsgeraden einer Ionischen Flüssigkeit mit bekannter Reinheit ausgewertet. Das an den Pumpen einzustellende Flussratenverhältnis für die Einzelkomponenten ist anhand der vorgelegten Volumina der Ausgangsstoffe und der Reaktionsstöchiometrie vor Versuchsbeginn zu berechnen (siehe Tab. 1).

Die reaktionstechnischen Syntheseparameter K (Kapazität in kg d^{-1}) und RZA (Raum-Zeit-Ausbeute in $\text{kg L}^{-1} \text{h}^{-1}$) sind für die jeweiligen Flussraten zu bestimmen und zu diskutieren.

Die erhaltenen Werte für die Ausbeute in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit sind grafisch darzustellen und mit den Reaktionsparametern (Ausbeute, Reaktionszeit, Temperaturführung) der Batch-Synthese (siehe Abschnitt 2.1) zu vergleichen und mögliche Vor- und Nachteile der Synthese im Mikroreaktor zu diskutieren.

4 Versuchsdurchführung

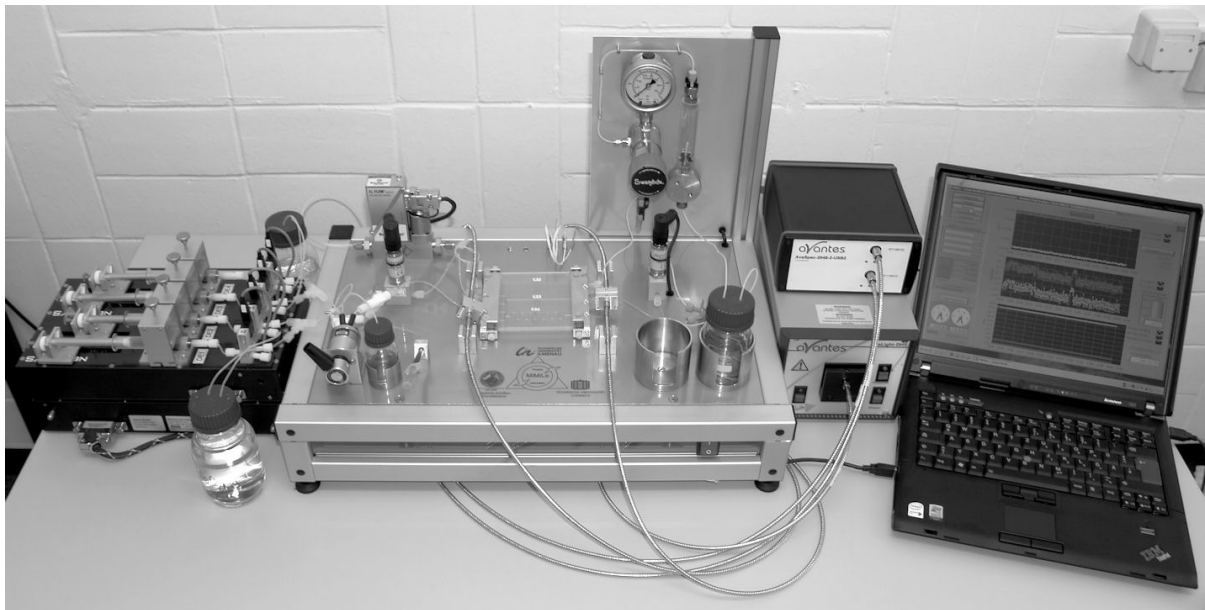


Abb. 5: Bild der MiMile-Versuchsanlage

Der Versuchsanlage liegt folgendes Fließschema zugrunde:

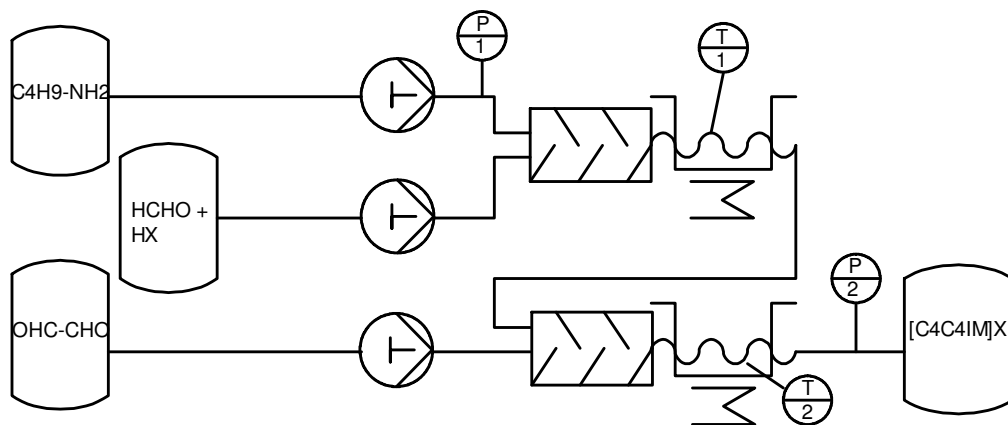


Abb. 6: Fließschema zur Versuchsanlage

Über drei unabhängige Doppelspritzenmodule werden die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Stoffmengenverhältnis mit einem Säureüberschuss von 20 mol% kontinuierlich bei vier unterschiedlichen Gesamtflussraten, welche sich additiv aus den Einzelflussraten der Ausgangskomponenten zusammensetzen, durch die Reaktionsanlage gepumpt und zur Reaktion gebracht.

Die Ausgangsstoffe Formaldehyd und Essigsäure (HCHO + HX in Abb. 6) liegen dabei vorgemischt zusammen in einem Vorratsbehälter vor.

In Abbildung 6 ist ersichtlich, dass zuerst Butylamin und die Formaldehyd-Essigsäure-Mischung in einem ersten Mikromischer (T-Stück) mit angeschlossener Verweilzeitstrecke (VZS) $L_1 = 7$ m bei einer bestimmten Verweilzeit (τ_1) zur Reaktion gebracht werden. In der nächsten Mischstruktur (T-Stück) und einer zweiten Verweilzeitstrecke $L_2 = 30$ m erfolgt die Reaktion mit Glyoxal bei einer für die Flussrate charakteristischen Verweilzeit (τ_2). Die Summe aus den beiden Verweilzeiten ergibt die Gesamtverweilzeit ($\tau_1 + \tau_2 = \tau_{\text{Total}}$). Der Druck im System wird über zwei Drucksensoren vor und hinter den Mischeinheiten bestimmt und während der Reaktion überwacht, um auf eventuell auftretende Verstopfungen reagieren zu können. Der Gesamtdruck in der Anlage darf 3 bar nicht überschreiten, da es hierdurch zu Beschädigungen der Pumpenventile kommen kann. Im Fall eines Überdrucks (Druckanzeige in der MiMiLe-Software) sind die Pumpen unmittelbar durch Betätigung des „Stopp“-Feldes in der Pumpensoftware zu stoppen. Um Druckspitzen durch Verstopfung bzw. Ausfällung zu vermeiden ist die Reaktion zu Beginn für eine festgelegte Zeit (durch Assistenten vorgegeben) ausschließlich mit den Komponenten Butylamin + (Formaldehyd + Essigsäure) zu fahren. Die Bildung eines Feststoffes beim Anfahren der Anlage tritt im zweiten T-Mischer an der Stelle auf, wo Glyoxal mit den anderen Reaktionskomponenten in Kontakt kommt.

Zu diesem Zeitpunkt kann es durch unvollständige Abreaktion des Butylamins mit der Aldehydkomponente zur Bildung eines weißen Feststoffes bei der Reaktion von Glyoxal und Überschüssen von Butylamin kommen.

In Tabelle 1 sind die Stoffdaten zur Direktsynthese dargestellt.

Tab. 1: Stoffmenge, Volumen und Konzentration der Ausgangsstoffe sowie des Reaktionsprodukts

Edukt	n [mol]	V [mL]	c [mol/L]
Butylamin	1,0	100,0	10,0
Glyoxal	0,5	57,5	8,7
Mischung:		71,8	
Formaldehyd	0,5		7,0
CH ₃ COOH	0,6		8,4
[C ₄ C ₄ IM][OAc] ^a	0,5	256,3	2,0

* Volumen in der Gesamtmischung verhält sich additiv; bei der Reaktion entstehen zusätzlich 1,5 mol (= 27 mL) H₂O

^a Bei 100 % Ausbeute

5 Versuchsauswertung

Die Ergebnisse und Berechnungen sind tabellarisch in folgender Form darzustellen; eine Beispielrechnung der Ergebnisse ist dem Protokoll beizufügen:

Tab. 2: Ergebnisdarstellung

Nr.	VZS [m]		Flussrate [mL/min]				VZ [min]		p₁-p₂ [bar]	A^d [%]	RZA [g mL ⁻¹ h ⁻¹]	K [g d ⁻¹]
	L ₁	L ₂	1 ^a	2 ^b	3 ^c	Total	τ ₁	τ _{Total} *				
1						0,4						
2						0,8						
3						1,0						
4						2,0						

a: Formaldehyd + Essigsäure; b: Butylamin

c: Glyoxal; d: bestimmt mittels HPLC

*: τ_{Total} = τ₁ + τ₂

Die hydrodynamische Verweilzeit (τ_{hydr}) ist nach folgender Formel zu berechnen:

$$\tau_{hydr} = \frac{V}{\dot{V}}$$

Darin ist:

\dot{V} die Flussrate der Reaktanten [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]

V ist das innere Volumen der Schläuche der Länge L mit dem Durchmesser $= 1.016 \times 10^{-3} \text{ m}$ [m^3]

weiterhin wird benötigt:

$$A = \pi \cdot r^2$$

mit:

A: Schlauchquerschnitt [m^2]

r: Schlauchradius [m]

Die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der mittleren Verweilzeit ist grafisch darzustellen und zu diskutieren.

Die Raum-Zeit-Ausbeute als reaktionstechnische Größe beschreibt das Verhältnis von Massenstrom an Schlüsselkomponente zu Reaktorvolumen. Zur Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute dient folgende Formel:

$$RZA[\text{g mL}^{-1} \text{h}^{-1}] = \frac{\text{Masse}}{\text{Reaktorvolumen} \cdot \text{Zeit}} = \frac{m}{V \cdot t} = \frac{\dot{m}}{V}$$

Darin sind:

m: die Masse [g] der gebildeten IL bezogen auf die ermittelte Ausbeute bei gegebener Flussrate

V: Reaktorvolumen [mL]

t: Zeit [h]

weiterhin werden benötigt:

molare Masse [$\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}$][OAc]: $M = 240,15 \text{ g mol}^{-1}$

Konzentration [$\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}$][OAc] bei 100 % Ausbeute: $c = 2 \text{ mol L}^{-1}$

Die Kapazität wird nach folgender Formel berechnet:

$$K [g d^{-1}] = \frac{\text{Masse}}{\text{Zeit}} = \frac{m}{t} = \dot{m}$$

Darin sind:

m: die Masse in [g] der gebildeten IL bezogen auf die ermittelte Ausbeute bei gegebener Flussrate

t: Zeit [d]

Die erhaltenen Werte für RZA und K in Abhängigkeit von der Verweilzeit τ_{Total} und der Reaktionsausbeute sind zu diskutieren.

Zur Berechnung der Ausbeute an Reaktionsprodukt in der Reaktionsmischung bei gegebener Flussrate erhalten Sie nach dem Praktikumsversuch Werte für die Peakflächen im HPLC-Chromatogramm, aus denen die Ausbeuten mittels der Geradengleichung aus Abbildung 7 bestimmt werden.

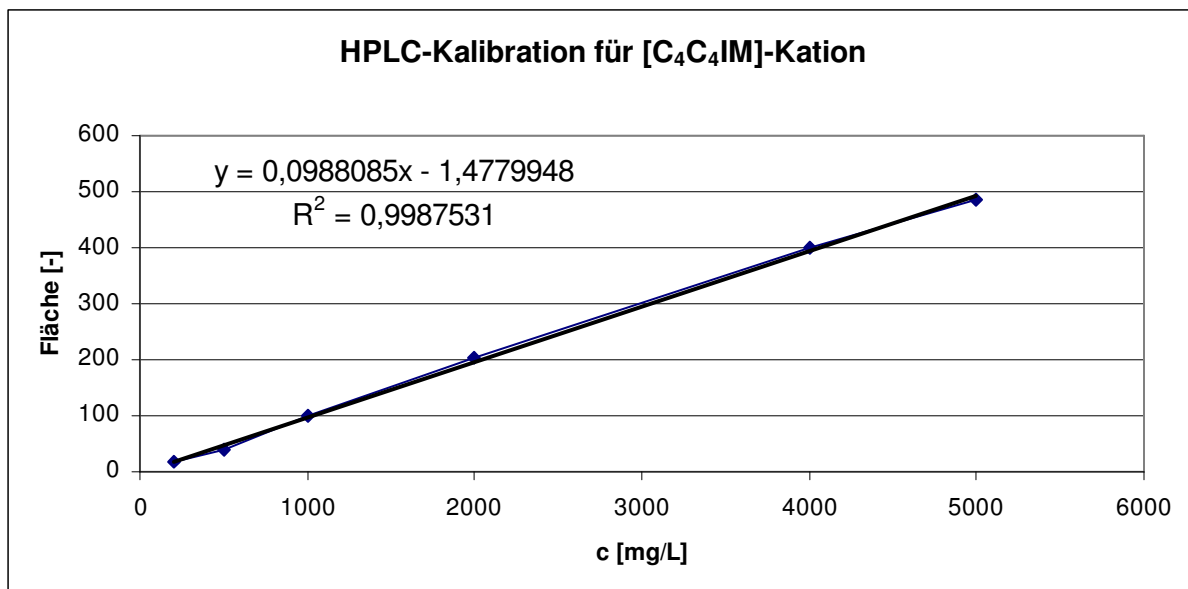


Abb. 7: Kalibrationsgerade von [C₄C₄IM]Br-Standard (5000-200 mg/l [C₄C₄IM]⁺)

Tab. 3: Peakflächen und Massenkonzentration aus Kalibration

Nr.	c ([C ₄ C ₄ IM] ⁺) [mg/L]	c ([C ₄ C ₄ IM] ⁺) [mol/L]	Fläche Chromatogramm
1	200	0,0011	18,25
2	500	0,0027	38,65
3	1000	0,0055	101,00
4	2000	0,0110	203,30
5	4000	0,0220	399,50
6 (SL)	5000	0,0275	485,30

SL = Stammlösung

6 Literatur

- 1 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angewandte Chemie*, 200, 112, 3930.
- 2 A. G. Böwing, A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemie Ingenieur Technik*, 2005, 77, 1430.
- 3 P. Wasserscheid, *Chemie in unserer Zeit*, 2003, 1, 56.
- 4 Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorganic Chemistry*, 2006, 45, 10407.
- 5 T. Devarajan, S. Higashiya, C. Dangler, M. Rane-Fondacaro, J. Snyder, P. Haldar, *Electrochemical Communications*, 2009, 11, 680.
- 6 P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*, 1996, 35, 1168.
- 7 R. Adler, H. Mayer, (Linde AG, Germany), DE, **2006**, p. 3pp.
- 8 R. Adler, W. Wesner, R. Kalb, (Linde AG, Germany), DE, **2006**, p. 4 pp.
- 9 A. Stark, M. Ajam, M. Green, H. G. Raubenheimer, A. Ranwell, B. Ondruschka, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006, 348, 1934.
- 10 B. Radziszewski, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1882, 15, 1493.
- 11 J. Zimmermann, B. Ondruschka, A. Stark, *Green Chemistry (eingereicht)*.
- 12 O. Wörz, *Chemie in unserer Zeit*, 2000, Nr. 1, 24.
- 13 K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, *Angewandte Chemie*, 2004, 116, 410.
- 14 E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, R., Mikroverfahrenstechnik, in Winnacker-Küchler, *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Bd. 2, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 767.
- 15 M. Struempel, B. Ondruschka, R. Daute, A. Stark, *Green Chemistry*, 2008, 10, 41.
- 16 V. Hessel, P. Löb, H. Löwe, *Chimica Oggi – Chemistry Today*, 2004, 5, 10.
- 17 M. A. Gonzalez, J. T. Ciszewski, *Organic Process Research Development*, 2009, 13, 64.
- 18 D. A. Waterkamp, J. Thöming, M. Heiland, J. C. Sauvageau, M. Schlüter, T. Beyersdorff, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, 79, 1482.
- 19 D. A. Waterkamp, M. Heiland, M. Schlüter, J. C. Sauvageau, T. Beyersdorff, J. Thöming, *Green Chemistry*, 2007, 9, 1084.

7 Anhang

A Daten HPLC:

System	
Säule	NC-04 (250 x 4 mm); Prontosil 120-5-C18H 5µm (Bischoff Chromatography)
Degaser	Jasco DG-2080-53 3-Line Degasser
2 Pumpen	Jasco PU-2080Plus intelligent HPLC-Pump
Autosampler	Jasco AS-2055Plus intelligent Sampler
Säulenofen	Jasco CO-2060Plus intelligent Column Thermostat
UV-Dioden-Array-Detektor (UV-DAD)	Jasco MD-2010Plus Multiwavelength Detector
Instrument Interface und Datenakquisitionseinheit	Jasco LC-Net II/ADC
Software	Jasco Chrompass Chromatography Data System, Vers. 1.8.6.1
Methode	
Flussrate (gesamt)	1 ml/ min
Säulentemperatur	30°C
Injektionsvolumen	5 µl
Messwellenlänge	208 nm
Messdauer	10 min
Eluentenmischung	isokratisch
Eluentenmischung A:B	50:50
Elutionsmittel A	0,065 M Na ₂ HPO ₄ Puffer
Elutionsmittel B	Methanol
Retentionszeiten	
[C ₄ C ₄ IM]	4,8 min
Kalibration	Extern gegen [C ₄ C ₄ IM][Br] als Standard
Kalibrationsbereich	[C ₄ C ₄ IM]-Kation von 200 mg/l – 5000 mg/l

B Bemerkungen für den Assistenten

Tab. 4: Ergebnisdarstellung

Nr.	VZS [m]		Flussrate [mL/min]				VZ [min]		p ₁ -p ₂ [bar]	A ^d [%]	RZA [g mL ⁻¹ h ⁻¹]	K [g d ⁻¹]
	L ₁	L ₂	1 ^a	2 ^b	3 ^c	Total	τ ₁	τ _{Total} *				
1	7	30	0,126	0,174	0,100	0,4	19,0	80,0	0,9	86	0,39	230,0
2	7	30	0,252	0,348	0,200	0,8	9,5	40,0	1,3	69	0,64	370,0
3	7	30	0,315	0,435	0,250	1,0	7,5	32,0	1,7	52	0,60	350,0
4	7	30	0,630	0,870	0,500	2,0	3,8	16,0	2,7	29	0,67	390,0

a: Formaldehyd + Essigsäure; b: Butylamin

c: Glyoxal; d: bestimmt mittels HPLC

*: τ_{Total} = τ₁ + τ₂

Nach dem die Reaktion für eine Zeit x (ca. 20 min) nach Ablauf der Gesamtverweilzeit stationär gefahren wurde, wird eine Probe der gesammelten Reaktionsmischung gezogen. Der Probe werden 250 μL entnommen und in 25 mL Eluentengemisch (siehe Daten HPLC) gelöst und in die HPLC injiziert. Bei quantitativer Ausbeute an Produkt (entspricht 2 mol L⁻¹) kann die Probe maximal:

$$n_{[C_4C_4IM]} = c_{[C_4C_4IM]} \cdot V_{\text{Probe}} = 2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,00025 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol} \text{ enthalten.}$$

In 25 ml Eluentenmischung entspricht das einer Konzentration an Kation [C₄C₄IM] von:

$$\frac{n_{[C_4C_4IM]}}{V_{\text{Eluent}}} = c_{[C_4C_4IM]} = \frac{0,0005 \text{ mol}}{0,025 \text{ L}} = 0,02 \text{ mol L}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$c_{[C_4C_4IM]} = \frac{n_{[C_4C_4IM]} \cdot M_{[C_4C_4IM]}}{V_{\text{Eluent}}} = \frac{0,0005 \text{ mol} \cdot 181,3 \text{ g mol}^{-1} \cdot 10^3}{0,025 \text{ L}} = 3626 \text{ mg L}^{-1}$$

entsprechend einer Peakfläche im HPLC-Chromatogram von ca. 350 (siehe Abb. 7 und Tab. 3).

Untere Tabelle zeigt die resultierenden Flächen im HPLC-Chromatogramm sowie die berechnete Ausbeute für die jeweils eingestellte Gesamtflussrate, die mittels der Geradengleichung aus Abbildung 7 errechnet wurden.

Tab. 5: HPLC-Auswertung

Nr.	Flussrate Gesamt [mL min ⁻¹]	Ausbeute [%]	Fläche HPLC
1	0,4	84	300
2	0,8	69	240
3	1,0	52	180
4	2,0	29	100

Berechnung Ausbeute [%] (Beispielrechnung):

Peakfläche = 300

$$y = 0,0988085x - 1,4779948$$

$$x = \frac{300}{0,0988085} - 1,4779948 = 3034,6 \text{ mg L}^{-1}$$

Ausbeute [%]:

$$\frac{3034,6 \text{ mg L}^{-1}}{3626,0 \text{ mg L}^{-1}} \cdot 100 = 84\%$$

Berechnung der RZA (Beispielrechnung):

Flussrate: $0,4 \text{ ml min}^{-1} = 0,024 \text{ L h}^{-1}$

Ausbeute: 86 %

$M_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]} = 240,35 \text{ g mol}^{-1}$

$c_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}][\text{OAc}]} = 2 \text{ mol L}^{-1}$

Massefluss [Kg h⁻¹]:

$$\dot{m} = c_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]} \cdot M_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]} \cdot \dot{V}_{[\text{C}_4\text{C}_4\text{IM}]} = 2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 240,35 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,024 \text{ L h}^{-1} \cdot 10^{-3} = 0,0115 \text{ Kg h}^{-1}$$

Bezogen auf die Ausbeute ergibt sich:

$$\dot{m}_{real} = 0,0115 \text{Kg h}^{-1} \cdot \frac{86}{100} = 0,0099 \text{kg h}^{-1}$$

Das Anlagevolumen in [L] berechnet sich zu:

$$V_{[L]} = A \cdot L = \pi \cdot r^2 \cdot L = 3,141 \cdot (0,508 \cdot 10^{-3})^2 \text{m} \cdot 30 \text{m} \cdot 10^3 = 0,0243 \text{L}$$

mit

innerer Schlauchdurchmesser $d = 1.016 \times 10^{-3} \text{ m} \rightarrow r = 0,508 \times 10^{-3} \text{ m}$

Länge Schlauch = 30 m

Daraus ergibt sich die Raum-Zeit-Ausbeute RZA zu:

$$RZA = \frac{\dot{m}}{V} = \frac{0,0099 \text{Kg h}^{-1}}{0,0243 \text{L}} = 0,40 \text{Kg L}^{-1} \text{h}^{-1}$$

Berechnung K (Beispielrechnung):

$$K = \frac{\dot{m}}{t} = 0,0099 \text{Kg h}^{-1} \cdot 24 = 0,24 \text{Kg d}^{-1}$$