

Prozessentwicklung zur Herstellung des biogenen Monomers Isoidid – Untersuchung zu Reaktionskinetik und Stofftrennung

M.Sc. Rebecca Pfützenreuter, Dr. Marcus Rose*

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, RWTH Aachen University
*rose@itm.rwth-aachen.de

1. Einleitung

Das Interesse an Polymeren aus erneuerbaren Rohstoffen wächst stetig. Ein aktuelles Beispiel ist Polyisosorbidterephthalat (PIT).^[1] Im Vergleich zum kommerziellen PET besitzt PIT deutlich bessere thermische Eigenschaften. Nicht nur auf Basis von Isosorbid, sondern auch auf der seiner Isomere, Isomannid und Isoidid, gibt es Beispiele für biogene Polymere.^[1a] Vor allem letzteres ist interessant als Monomer, da durch die Stereochemie der Hydroxygruppen (vgl. Abbildung 1 rechts) höhere Molekulargewichte erzielt werden können. Allerdings kommt Isoidid bzw. die Ausgangsverbindung für dessen Synthese, L-Iditol, nur in vernachlässigbar kleinen Mengen in der Natur vor. Daher ist die Herstellung von Isoidid über eine Isomerisierung ausgehend von Isosorbid oder Isomannid von großem Interesse als Herstellungsverfahren dieses vielversprechenden Monomers.^[2] Im Rahmen des Projektes wurden die technischen Rahmenbedingungen der Isomerisierungsreaktion im Detail untersucht, um schließlich die Machbarkeit einer Herstellung im technischen Maßstab zu evaluieren. Dies beinhaltet insbesondere die Untersuchung der Reaktionskinetik sowie der Stofftrennung, um die in wässriger Reaktionslösung im Gleichgewicht anfallenden Isomere trennen zu können.

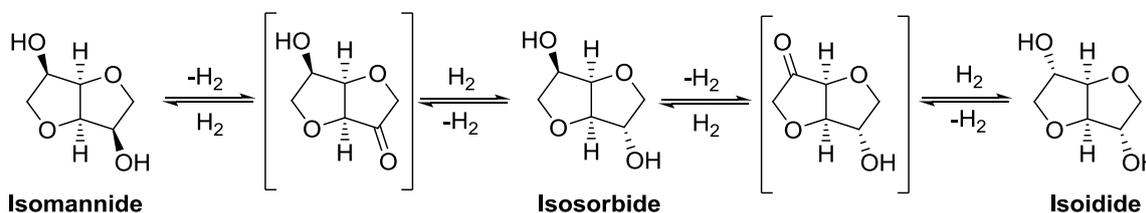


Abbildung 1. Isomerisierung der Isohexide.

2. Ergebnisse und Diskussion

Aus Vorarbeiten der Gruppe war bekannt, dass der Einsatz eines kommerziell verfügbaren Ru/C-Katalysators die bis dato mildesten Reaktionsbedingungen ermöglicht.^[3] Die Reaktion kann bei 140-180°C in wässriger Lösung und unter ca. 25 bar Wasserstoffdruck durchgeführt werden. Letzterer wird in der Reaktion benötigt, um die Aktivität des Katalysators zu gewährleisten bzw. die Kinetik zu beschleunigen, wird aber nicht stöchiometrisch verbraucht. Im Rahmen des Projektes stellte sich zudem heraus, dass die Reaktion unter gleichen Reaktionsbedingungen auch in der Substratschmelze ohne Lösungsmittel abläuft. Des Weiteren kann auf den Einsatz elementaren Wasserstoffs verzichtet werden, wenn als Lösungsmittel ein sekundärer Alkohol, wie z.B. Isopropanol, eingesetzt wird. Dieser wird im Gleichgewicht zu Aceton dehydriert. Der dadurch am Katalysator bereitgestellte Wasserstoff ist ausreichend, um die Isomerisierungsreaktion unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen zu ermöglichen.

Für die Untersuchung der Kinetik der Isomerisierungsreaktion wurden Konzentrations-Zeit-Profile ausgehend von Isosorbid sowie Isomannid bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen (Abbildung 2, exemplarisch für 160 °C). Interessanterweise ist im Verlauf der Reaktion neben den drei Isohexiden eine vierte Komponente zu erkennen,

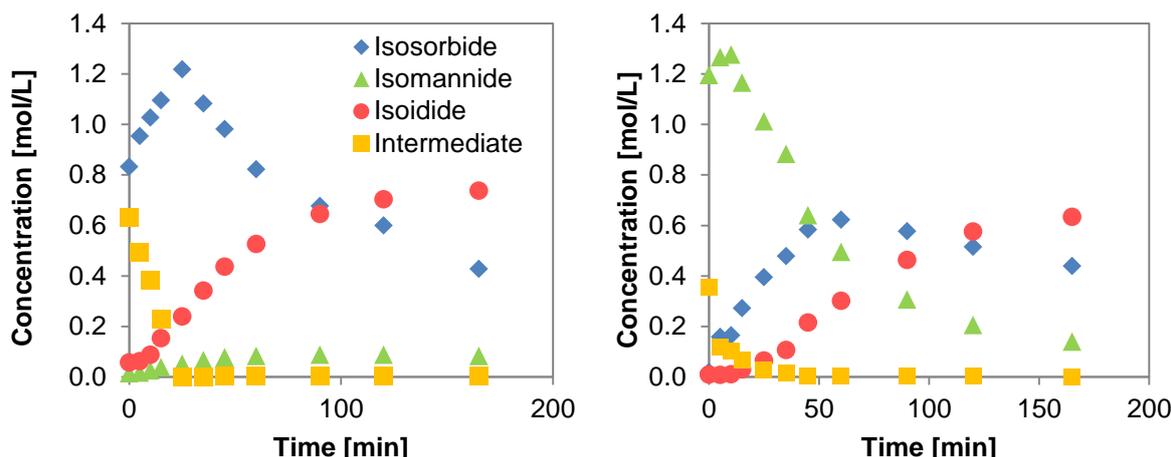


Abbildung 2. Konzentrations-Zeit-Profil der Isomerisierung von Isosorbid (links) und Isomannid (rechts) bei 160 °C.

die sich wie ein Intermediat verhält. Sie wird in der Aufheizphase des Rührkessels gebildet und mit Erreichen der Reaktionstemperatur ($t=0$) bereits wieder abgebaut. Die Vermutung lag auf der Hand, dass es sich um die entsprechenden Monoketone handelt, wie sie aktuell in der Literatur als Zwischenprodukte diskutiert werden (vgl. Abbildung 1).^[2a] Allerdings wird das gleiche Intermediat erhalten, unabhängig davon, ob von Isomannid oder Isosorbid ausgegangen wird, was wiederum gegen den in Abbildung 1 gezeigten Mechanismus mit einem De- und Rehydrierungsschritt spricht. Um im nächsten Schritt die Daten mit einem geeigneten kinetischen Modell beschreiben zu können, ist die Kenntnis des Intermediates essentiell. Daher stand zunächst die Identifizierung des Intermediates im Vordergrund.

Die quantitative Isolierung des Intermediates aus Versuchen im Satzbetrieb war bisher nicht möglich, da Katalysator und Wasserstoff nicht schnell genug abgetrennt werden konnten. Die Analytik zur Strukturaufklärung wurde deshalb auf Basis der entnommenen Proben der Kinetikversuche durchgeführt. Weder über NMR- noch über IR-Spektroskopie konnten Carbonylverbindungen identifiziert werden. Über GC-MS Analytik wurde für das Intermediat die gleiche Masse wie für die Isohexide gefunden (146 g/mol). Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich dabei nicht um eines der Ketone sondern um ein viertes Isomer, das bisher nicht literaturbekannt ist. Ein einziges Mal wurde „Isogalactid“ als eines von vier möglichen Isomeren zur Herstellung von Isohexid-Estern in einem Patent genannt, ohne näheres über dessen Existenz geschweige denn die Struktur auszusagen.^[4] Unter der Annahme, dass es sich um das 1,4:3,6-Dianhydrogalactitol handelt (Abbildung 3), besteht der Unterschied in der Konfiguration der bicyclischen Struktur. Statt eines „V“-förmigen Moleküls mit cis-konfigurierten Wasserstoffatomen in Position 3 und 4 besitzt es eine trans-Konfiguration und ist dadurch flacher und leicht verdreht. Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen den Isomeren über geeignete DFT-Modelle zeigten, dass es sich bei dem vorgeschlagenen Isogalactid um eine Verbindung handelt, die gegenüber den drei bekannten Isomeren mit Abstand die thermodynamisch ungünstigste Konfiguration aufweist. Dieser Befund spiegelt allerdings genau das Bild der kinetischen Untersuchungen wieder. Ein unter kinetisch kontrollierten Bedingungen entstehendes Produkt, das in die drei thermodynamisch bevorzugten Isomere umgewandelt wird, sobald der Reaktionsverlauf sich dem Gleichgewichtszustand nähert.

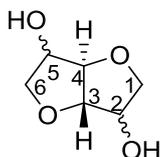


Abbildung 3. Angenommene Struktur des bisher unbekanntes Intermediates - Isogalactid.

Dieses Produkt kann nicht über den einfachen, weiter oben beschriebenen, Dehydrierungs-/Rehydrierungsmechanismus gebildet werden. Eine Möglichkeit, um zu dieser Struktur zu gelangen, wäre eine Keto-Enol-Tautomerisierung als Zwischenschritt ausgehend vom Keton nach der Dehydrierung. Alternativ wäre auch ein direkter Hydrid-Austausch der betreffenden Wasserstoffatome, katalysiert durch die Rutheniumoberfläche, denkbar. Um den Mechanismus aufzuklären, werden derzeit Isotopenaustausch-Experimente unter Isomerisierungsbedingungen durchgeführt. Um die Untersuchungen zur Reaktionskinetik abzuschließen und durch Modellierung mathematisch beschreiben zu können, ist zunächst die Durchführung der Isomerisierungsreaktion in einem kontinuierlichen Festbettreaktor mit entsprechend kurzen Verweilzeiten geplant, um ausreichende Mengen des unbekanntes Intermediates isolieren und umfassend charakterisieren zu können.

Eine weitere Herausforderung besteht in der Trennung der drei Isomere, die im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen sowie in der Abtrennung aus dem wässrigen Reaktionsgemisch. Im Rahmen des Projektes wurde die Aufreinigung des Zielproduktes Isoidid durch Vakuum-Destillation und Säulenchromatographie untersucht. In beiden Fällen konnte nach Optimierung Isoidid in guter Reinheit gewonnen werden. Für die Vakuum-Destillation mit Vigreux-Kolonnen betrug die Reinheit 98 %. Säulenchromatographisch konnte Isoidid sogar in 99 %iger Reinheit isoliert werden. Die thermische Trennung ist für den Labormaßstab gut geeignet, kommt jedoch aufgrund des hohen Energieaufwandes sowie der extrem niedrigen Dampfdrücke der Produkte für eine technische Anwendung eher nicht in Frage. Eine industrielle Aufreinigung über präparative Chromatographieverfahren, wie z. B. kontinuierlich geführte „Simulated Moving Bed“-Chromatographie (SMB), ist denkbar.

Auf Basis von Vorarbeiten der Arbeitsgruppe zur selektiven Flüssigphasenadsorption zur Abtrennung biogener Plattformchemikalien aus wässrigen Lösungen^[5] wurden im Rahmen des Projektes erste Versuche zu diesem Stoffsystem durchgeführt. Als Adsorbentien wurden hydrophobe Aktivkohlen mit hohen spezifischen Oberflächen eingesetzt. Aus den Vorarbeiten ist bekannt, dass bei der co-Adsorption unterschiedlich polarer Verbindungen an unpolaren Adsorbentien die unpolare Spezies deutlich bevorzugt angereichert wird. Dieser Effekt wurde für die chemisch recht ähnlichen Isohexid-Isomere weniger stark ausgeprägt erwartet. Es zeigte sich jedoch, dass aus wässrigen Lösungen von Isosorbid und Isomannid im Gemisch über einen breiten Konzentrationsbereich Isosorbid deutlich bevorzugt adsorbiert wird. Dieser Effekt ist bei geringer Konzentration weniger stark ausgeprägt und nimmt mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration zu.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Projekt wurden die Konzentrations-Zeit-Profile zur Ermittlung der Kinetik der Isomerisierung der Isohexide experimentell bestimmt. Dabei wurde eine unerwartete vierte Komponente beobachtet, bei der es sich sehr wahrscheinlich um Isogalactid als kinetisch bevorzugtes Intermediat/Nebenprodukt handelt. Es wurden erste Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus durchgeführt, damit im weiteren Verlauf die Daten modelliert und so Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien bestimmt werden können. Für die Stofftrennung wurden Destillation und Säulenchromatographie als potentielle Trennverfahren identifiziert. Zudem wurde eine unerwartet hohe Selektivität in der Flüssigphasenadsorption gefunden, die ebenfalls Gegenstand weiterer Untersuchungen sein wird.

Referenzen:

- [1] a) F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, J. P. Pascault, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 578-622; b) M. Rose, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 167-176.
- [2] a) J. Le Nôtre, J. van Haveren, D. S. van Es, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 693-700; b) H. G. Fletcher, R. M. Goepf, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1042-1043; c) L. W. Wright, J. D. Brandner, *Journal of Organic Chemistry* **1964**, *29*, 2979-2982.
- [3] a) C. Schotten, Heterogen katalysierte Isomerisierung der biogenen Plattformchemikalie Isosorbid, Bachelor thesis, **2012**; b) C. Schotten, R. Pfützner, M. Rose, unpublished results.
- [4] P. Fuertes, H. Wyart, *US 8609872 B2*, **2013**.
- [5] C. Detoni, C. H. Gierlich, M. Rose, R. Palkovits, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 2407-2415.