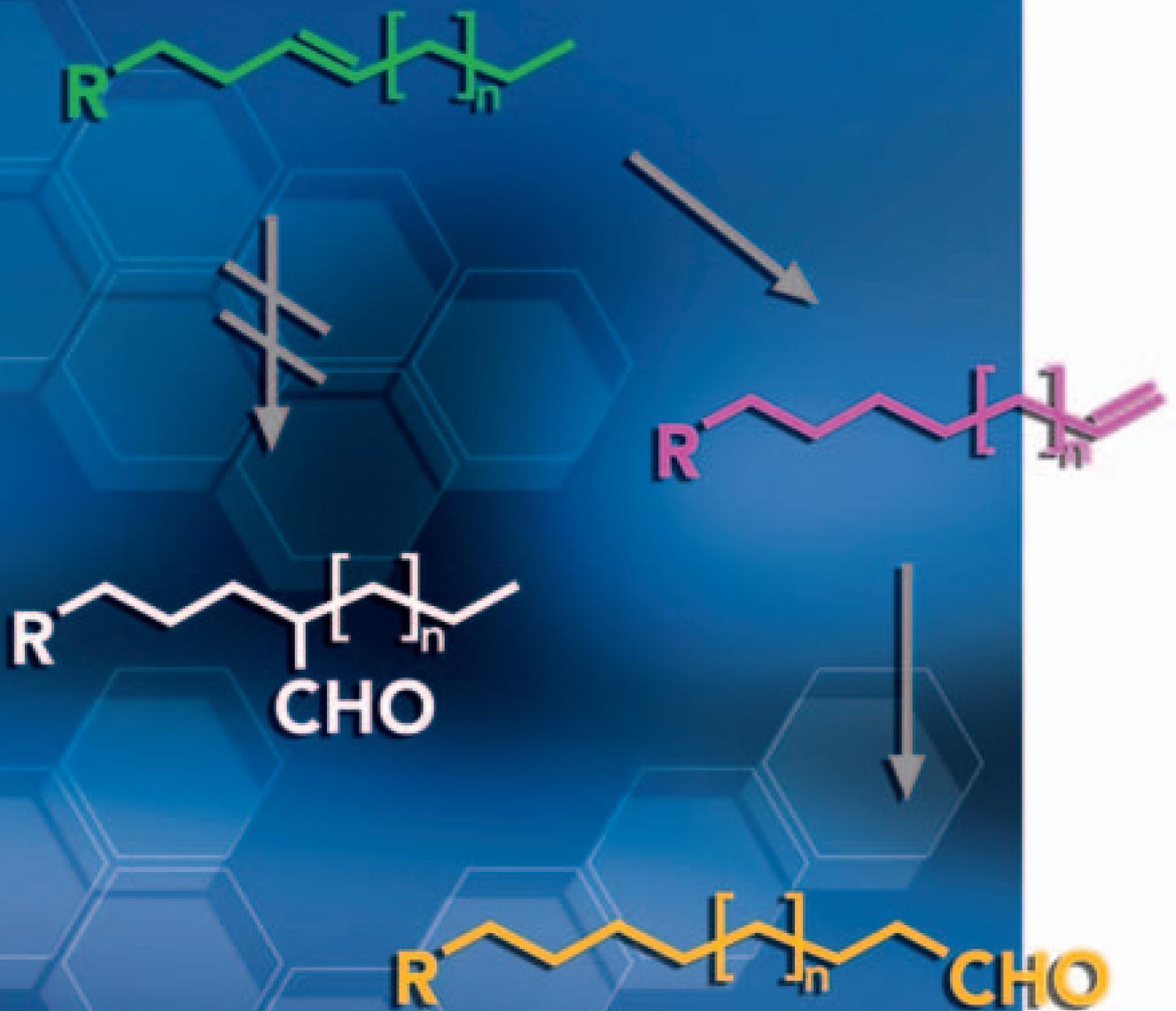


Untersuchungen zur Synthese linearer Aldehyde durch isomerisierende Hydroformylierung innenständiger n-Alkene petro- und oleochemischer Herkunft

Dietmar Obst



Untersuchungen zur Synthese linearer
Aldehyde durch isomerisierende
Hydroformylierung innenständiger n-Alkene
petro- und oleochemischer Herkunft

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr. rer. nat.

vom Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen
der Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Dietmar Obst

aus

Hamm in Westfalen

Tag der mündlichen Prüfung: 17.02.2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Arno Behr
2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Vogt

Dortmund 2005

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2005
Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 2005
ISBN 3-86537-395-X

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2005
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2005
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-395-X

Diese Arbeit ist unserem guten Freund
Sascha Glatzel gewidmet,
der vorzeitig von uns ging.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2001 bis März 2004 am Lehrstuhl für Technische Chemie A an der Universität Dortmund angefertigt. Während dieser Zeit wurde ich durch mehrere Personen tatkräftig unterstützt, denen ich dafür sehr dankbar bin.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Professor Dr. rer. nat. Arno Behr, danke ich herzlich für die interessante Aufgabenstellung, für die zahlreichen und wertvollen Anregungen, für die stete Diskussionsbereitschaft sowie für die Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen. Herrn Professor Dr. rer. nat. Dieter Vogt gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Allen aktuellen und ehemaligen Angehörigen des Lehrstuhls, die zum Gelingen dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Dieser gilt in besonderem Maße: Peter Cyris, Bernhard Dalecki, Jerzy Konikowski und Andreas Stadler. Im Rahmen ihrer Diplomarbeiten und Studienarbeiten bzw. Wahlpraktika unterstützten mich die Herren Dipl.-Ing. Christian Schulte, Dipl.-Ing. Ulf Schüller, Dipl.-Chem. Thorsten Schosser sowie die Herren Cand.-Chem. Sergio Theilacker und Guido Henze. Ich wünsche Euch alles Gute und viel Erfolg für die Zukunft. Den Damen Dr. rer. nat. Barbara Turkowski und Dr. rer. nat. Reina Roll danke ich für die ICP-Messungen. Den Herren Dr. rer. nat. Franz Naendrup, Dr. Ing. Christian Fängewisch und Dr. rer. nat. Volker Brehme bin ich für die freundliche Hilfe zu Beginn meiner Arbeit und die zahlreichen wertvollen Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. rer. nat. Michael Podeschwa bedanken, der mir viele wertvolle Hinweise bei der Isolierung der Regioisomeren gab. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Firmen Cognis, Oxeno, Umicore und BASF für finanzielle Unterstützung sowie für Sachmittelspenden.

Schließlich bedanke ich mich in ganz besonderem Maße bei meinen lieben Eltern und meiner Schwester Christiane, die mich immer moralisch zu unterstützen wussten.

Zusammenfassung der Dissertation

Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die Entwicklung einer Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung ausgehend von internen Olefinen zu linearen Aldehyden. Eine Hydroformylierung in der Kettenmitte sollte dabei möglichst vermieden werden. Des Weiteren sollten die entwickelten Katalysatoren in einem recyclingfähigen Reaktionssystem effektiv und hochselektiv arbeiten, um den neuesten ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten gerecht zu werden.

Die internen Olefine sind z.B. durch Metathese von 1-Olefinen zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass die heterogen katalysierte Metathese von 1-Penten zu 4-Octen an einem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt mit einer Produktselektivität von bis zu 98 % durchgeführt werden kann. Das Katalysatorsystem konnte durch Oxidation im Sauerstoffstrom reaktiviert werden und so über mehrere Monate hinweg ohne Absenkung der Aktivität und Produktselektivität eingesetzt werden.

Die isomerisierende Hydroformylierung von 4-Octen konnte mit einem homogenen Katalysatorsystem aus $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und BIPHEPHOS in Propylencarbonat mit einer Selektivität zum n-Nonanal von 96 % durchgeführt werden. Das Lösungsmittel Propylencarbonat beschleunigt dabei die Isomerisierung, was sich in einer höheren n-Aldehydausbeute äußert. Die Verwendung von Propylencarbonat ermöglicht des Weiteren ein Recycling des homogenen Katalysators durch Anwendung der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik. In einer Serie von fünf Recyclingläufen mit demselben Katalysator konnte die Reaktion ohne messbaren Rückgang von Aktivität und Selektivität durchgeführt werden. Ausgehend von einem n-Octen-reichen C_8 -Olefinschnitt ist die Produktion von n-Nonanal für die Riechstoffindustrie wirtschaftlich durchführbar, wenn der Ausgangsstoff nicht teurer als 1,71 €/kg ist.

Im Vergleich zu den unsubstituierten Octenen sind Fettstoffe um den Faktor 10 unreaktiver und es kommt in hohem Maße zur Hydrierung. Vergleichsversuche mit Modellverbindungen haben gezeigt, dass dieser hohe Hydrierungsanteil auf die hohe thermodynamische Stabilität einer $(\alpha,\beta,\gamma,\delta)$ -ungesättigten Carbonylsäureester-Gruppierung zurückzuführen ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Allgemeiner Teil	4
2.1	Rohstoffe der chemischen Industrie	4
2.1.1	Fossile Rohstoffe	4
2.1.2	Nachwachsende Rohstoffe	5
2.2	Bedeutung der Katalyse für die chemische Industrie	8
2.2.1	Wirtschaftliche Gesichtspunkte	8
2.2.2	Homogene Katalyse	10
2.2.3	Heterogene Katalyse	11
2.3	Metathese	12
2.3.1	Allgemeines	12
2.3.2	Katalysatoren	13
2.3.3	Katalysezyklus der heterogen-katalysierten Olefinmetathese	14
2.3.4	Industrielle Anwendungen der Olefinmetathese	16
2.4	Hydroformylierung und Isomerisierung	18
2.4.1	Synthese von Aldehyden durch Hydroformylierung	18
2.4.2	Variation des Zentralatoms	19
2.4.3	Ligandenmodifikation	22
2.4.4	Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung	25
2.4.5	Isomerisierende Hydroformylierung	29
2.5	Katalysatorrückführung in der homogenen Katalyse	32
2.5.1	Immobilisierte Homogenkatalysatoren	33

2.5.2	Membrantechnik	35
2.5.3	Die Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik	37
2.5.4	Thermoregulierte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme	38
3	Ergebnisse und Diskussion	41
3.1	Heterogenkatalysierte Metathese von C ₅ -Olefinen	42
3.1.1	Homometathese von 1-Penten	42
	Variation der Temperatur	42
	Variation der Katalysatorbelastung	43
3.1.2	Homometathese von 3-Methyl-1-buten	44
3.1.3	Homometathese von 2-Methyl-1-buten	45
3.1.4	Kreuzmetathesen	47
	1-Penten und 3-Methyl-1-buten	48
	1-Penten und 2-Methyl-1-buten	49
3.1.5	Zusammenfassung der Homo- und Kreuzmetathesen	51
3.2	Isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen in Toluol	52
3.2.1	Variation der Liganden	52
3.2.2	Variation der Temperatur	54
3.2.3	Variation des Drucks	55
3.2.4	Variation der Rhodiumkonzentration	56
3.2.5	Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses	57
3.2.6	Optimierung der Reaktionszeit	58
3.3	Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen	59
3.3.1	Bestimmung der Gaslöslichkeiten	59
	Gaslöslichkeiten in Toluol	60
	Gaslöslichkeiten in Propylencarbonat	62
3.3.2	Isomerisierung linearer Octene in das thermodynamische Gleichgewicht	64
	Isomerisierung von 1-Octen	65
	Isomerisierung von trans-4-Octen	66
3.3.3	Bestimmung der Kinetik mit Toluol als Solvens	67
	Einfluß der Eduktzusammensetzung	67

Einfluß der Rhodiumkonzentration	69
Einfluß der Temperatur	70
Einfluß von Gesamtdruck und Gaszusammensetzung	70
3.3.4 Bestimmung der Kinetik mit Propylencarbonat als Solvens	72
Einfluß der Rhodiumkonzentration	73
Einfluß der Temperatur	73
3.3.5 Vergleich der Kinetiken in Toluol und Propylencarbonat	74
3.3.6 Erklärung der höheren n-Selektivität bei Reaktion in PC	75
3.3.7 Hydroformylierung in weiteren Carbonaten und ohne Solvens	76
3.4 Katalysatorrecycling der isomerisierenden Hydroformylierung	77
3.4.1 Zweiphasensystem Propylencarbonat/Octene	77
3.4.2 Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme	79
3.5 Isomerisierende Hydroformylierung von Di-n-Buten	81
3.6 Isomerisierende Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester	85
3.7 Isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester	86
3.7.1 Vergleich mit der n-Hydroformylierung der Octene	87
3.7.2 Variation der Liganden	88
3.7.3 Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses	90
3.7.4 Variation der Temperatur	91
3.7.5 Variation des Synthesegasdrucks	92
3.7.6 Variation der Synthesegaszusammensetzung	94
3.7.7 Vergleichender Versuch mit Crotonsäureethylester	95
3.8 Isomerisierende Hydroformylierung von Linolsäureethylester	97
3.8.1 Variation des Drucks	100
3.8.2 Vergleichender Versuch mit Sorbinsäureethylester	101
3.9 Kostenabschätzungen zum Scale-Up in den technischen Maßstab	102
3.9.1 Produktion von n-Nonanal	103
3.9.2 Produktion von 18-Formyl-Stearinsäuremethylester	110
4 Zusammenfassung	111
5 Experimenteller Teil	114
5.1 Heterogenkatalysierte Metathese von C ₅ -Olefinen	114

5.1.1	Herstellung und Charakterisierung des $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators	114
5.1.2	Weitere verwendete Chemikalien	116
5.1.3	Beschreibung der Versuchsanlage	117
5.1.4	Durchführung der Metatheseversuche	118
5.1.5	Analytik	119
	Gaschromatographie (GC)	119
	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) . .	120
5.1.6	Charakterisierung der Reaktionsprodukte	120
5.2	Isomerisierende Hydroformylierung	122
5.2.1	Herstellung des n-Octengemisches	122
5.2.2	Synthese des Chelatliganden BIPHEPHOS	123
5.2.3	Weitere verwendete Chemikalien	125
5.2.4	Aufbau der Messapparatur	126
5.2.5	Bestimmung der Gaslöslichkeiten mittels der Differenzdruckmethode	128
5.2.6	Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen	128
5.2.7	Analytik	129
	Gaschromatographie (GC)	129
	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) . .	130
	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)	131
	Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)	131
5.2.8	Isolierung der oleochemischen Hydroformylierungsprodukte	132
5.2.9	Charakterisierung der Reaktionsprodukte	132
	n-Nonanal	132
	n-hydroformylierter 10-Undecensäuremethylester	133
	n-hydroformylierter Ölsäuremethylester	133
	n-hydroformylierter und hydrierter Linolsäureethylester	134
	hydroformylierter Crotonsäureethylester	134
	hydrierter Crotonsäureethylester	134
6	Anhang	135
6.1	Betriebsanweisung Gaslöslichkeitsapparatur	135
6.1.1	Aufbau der Anlage	135

Inhaltsverzeichnis

6.1.2	Anlagenvorbereitung	135
6.1.3	Vorbereitung der Messung	136
6.1.4	Durchführung der Messung	137
6.1.5	Kalibrierung der Anlage	137
6.1.6	Auswertung der Messung	138
6.1.7	Wichtige Hinweise	138
6.2	Korrelations NMR des n-hydroformylierten und hydrierten Linolsäureesters	139
6.3	Foto des modifizierten PARR-Druckreaktors	140
6.4	Foto der Metatheseanlage	141
7	Literaturverzeichnis	142

1 Einleitung und Problemstellung

“ ... dass Herr Dipl.-Ing. Roelen theoretisch und praktisch sicher soweit vorgebildet ist, dass er kein Hindernis für den Fortgang der dortigen Arbeiten darstellt. R. hat seine Diplomarbeit so gut wie ganz selbständig durchgeführt und zwar mit großer Zuverlässigkeit und ebensolchem Fleiße. Das Einzige, was ich ihm vorhalten musste, war sein Hang zum Theoretisieren, der seinen Ursprung wohl aber nur darin hatte, dass R. unglaublich viel arbeitete und las. Im Bezug auf seine Kenntnisse steht R. weit über dem Durchschnitt anderer Doktoranden.“

Diese Beurteilung wurde am 26. Juni 1922 von Professor Alexander Gutbier vom Laboratorium für Anorganische Chemie und Anorganisch-chemische Technologie ausgestellt und verhalf Roelen zu einer Anstellung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, wo er später die Hydroformylierung entdeckte [1].

Unter anderem durch diese Entdeckung der Hydroformylierung, die oftmals auch als Fundament der homogenen Übergangsmetallkatalyse angesehen wird, entwickelte sich in Deutschland in den Nachkriegsjahren des 2. Weltkriegs ein wirtschaftliches Wunder, das seines Gleichen sucht und wohl nur mit dem gegenwärtigen Wachstum im ostasiatischen Großraum zu vergleichen ist.

Heute, in den Tagen der wirtschaftlichen Stagnation in Europa, ist der Ruf nach einer nachhaltigen Entwicklung in der Chemie sehr laut. Nicht nur aus ökonomischen und ökologischen Gründen, vielmehr auch aus dem Grund, dass ein sparsamer Umgang mit den zur Verfügung stehenden Energie- und Rohstoffressourcen aus Gründen der begrenzten Verfügbarkeit unabdingbar ist [2]. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe veröffentlichte 2003 einen Beitrag, der die Reserven und Ressourcen von Energierohstoffen für das Jahr 2002 beschreibt und ebenfalls eine Prognose für die Zukunft

stellt [3]. Demnach geht die "International Energy Agency" (IEA) für das Jahr 2030 von einem Energieverbrauch von 15,3 Gigatonnen Erdöläquivalent aus. Das bedeutet gegenüber dem Jahr 2000 einen Zuwachs um zwei Drittel.

1992 wurde in Rio de Janeiro die Agenda 21 verabschiedet [4]. Im Zentrum dieser Erklärung, welche von 170 Staaten unterzeichnet wurde, stehen die Erhaltung und die Entwicklung von Rohstoff- und Energieressourcen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist in der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Fetten und Ölen, zu sehen. Sie lassen sich zum Beispiel zu Biodiesel weiterverarbeiten [5] und finden auf diese Art und Weise als Energieträger Anwendung. Des Weiteren lassen sie sich aber auch chemisch derartig veredeln, dass sie in der Lage sind, Produkten auf petrochemischer Basis Konkurrenz zu machen. Hier sind vor allem die Alkylpolyglykoside zu nennen. Sie lassen sich aus Glukose und Fettalkoholen herstellen und fungieren als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Der Entwicklung neuer Wertschöpfungslinien kommt im Sinne der Agenda 21 eine immer größere Bedeutung bei. So wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene neue Routen zur Synthese neuartiger Zwischenprodukte sowohl auf Basis von Petro- als auch von Oleochemikalien untersucht (vgl. Abb. 1.1 grau unterlegte Reaktionsschritte).

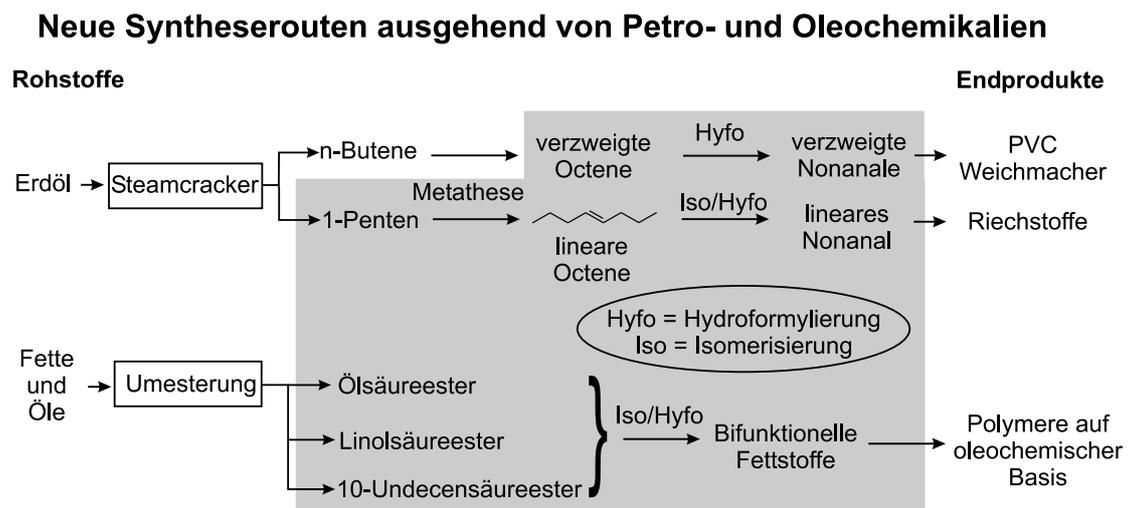


Abbildung 1.1: Neue Syntheserouten ausgehend von Petro- und Oleochemikalien

Durch klassische Aufarbeitung von Erdöl im Steamcracker sind lineare Butene zugänglich, die sich durch Dimerisierung in verzweigte Octene überführen lassen (vgl. Abb. 1.1). Diese können durch Hydroformylierung in die entsprechenden Aldehyde und Alkohole umgewandelt werden und finden in Form von PVC-Weichmachern in der Polymerindustrie Anwendung [6]. 1-Penten lässt sich durch Metathese an heterogenen Rhenium-Kontakten in lineares n-Octen überführen [7]. Durch isomerisierende Hydroformylierung kann hieraus lineares Nonanal hergestellt werden, welches bereits erfolgreich zu Riechstoffen und Seifen weiterverarbeitet wird.

Die Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern innerhalb der Kohlenstoffkette ist seit langer Zeit bekannt [8, 9, 10]. Die hier verwendeten Cobaltkatalysatoren sind jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen und Drücken ausreichend aktiv und sind aus diesem Grund für eine technische Anwendung nicht sehr attraktiv. In neuerer Zeit wird verstärkt auf Rhodiumkatalysatoren zurückgegriffen, da hier ausreichende Aktivitäten bereits bei relativ geringen Temperaturen von 100 °C und Drücken unter 50 bar erzielt werden können. Gänzlich unbekannt ist bisher die isomerisierende Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern zu endständigen Aldehyden. Durch diese Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung sind (α,ω)-bifunktionelle Moleküle zugänglich, die als Ausgangsstoffe für oleochemische Polymere dienen können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Rohstoffe der chemischen Industrie

2.1.1 Fossile Rohstoffe

Die chemische Industrie gehört heute zu den wichtigsten Industriezweigen der Welt. Ein großer Teil ihrer Produktion besteht jedoch nur aus wenigen Verbindungen. Die meisten chemischen Stoffe, die heute industriell produziert werden, sind organische Verbindungen. Das wichtigste Ausgangsprodukt ist dabei das Ethen. Jedes Jahr werden weltweit ca. 50 Mio. Tonnen Ethen aus Erdöl und Erdgas produziert. Aus knapp der Hälfte davon wird Polyethylen gewonnen. Der Rest wird zur Produktion eines breiten Spektrums von Verbindungen herangezogen [12]. Unter den wichtigsten Stoffen, die aus Ethen hergestellt werden, befinden sich Ethanol, Ethenoxid und Dichlorethan, das Ausgangsprodukt für die Herstellung des PVC-Monomers Vinylchlorid. Der größte Teil aller organischen Verbindungen sind petrochemischen Ursprungs; das heißt, Ausgangsrohstoffe sind Erdöl oder Erdgas. Durch Cracken des Erdöls sind eine Reihe von wichtigen Grundstoffen zugänglich, darunter auch das bereits erwähnte Ethen, sowie höhere Alkene, vor allem Propen und Butadien aber auch Butene und Pentene. Ein Überblick über den globalen Verbrauch an primären Rohstoffen der chemischen Industrie des Jahres 2002 ist in Abbildung 2.1 auf der folgenden Seite dargestellt.

Globaler Rohstoffverbrauch 2002

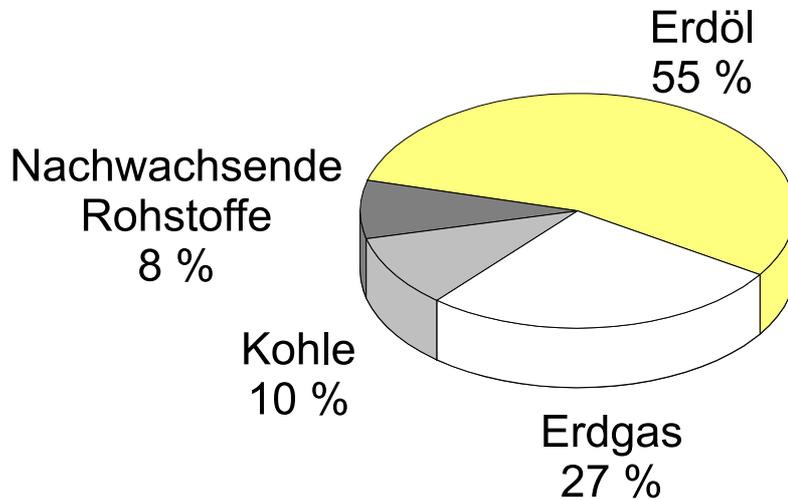


Abbildung 2.1: Globaler Rohstoffverbrauch des Jahres 2002 (Quelle: [3])

2.1.2 Nachwachsende Rohstoffe

Die gesamte Biomasse der Erde umfasst nach Schätzungen 1841 Milliarden Tonnen, das entspricht 3,6 kg Biomasse pro Quadratmeter Erdoberfläche. Hierbei haben die phototrophen Pflanzen, welche die Photosynthese zur Energieerzeugung nutzen, einen Anteil von ca. 99 %. Von der in der Natur produzierten Biomasse - 170 Milliarden Tonnen jährlich - nutzt der Mensch allerdings durch Kultivierung, Ernte und Verarbeitung nur 3%. Das entspricht 2 Milliarden Tonnen Holz, 1,8 Milliarden Tonnen Getreide und 2 Milliarden Tonnen anderer Naturstoffe (u.a. Zuckerrohr, Rüben und Ölfrüchte). Die jährliche Produktion von Biomasse liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die gesamte Menge der bekannten Vorräte des heute noch dominierenden Rohstoffs Erdöl. Erdöl wird jedoch in ca. 50 Jahren verbraucht sein, wenn der jährliche Verbrauch als konstant angenommen wird. In diesem Zusammenhang ist die chemische Verwertung nachwachsender Rohstoffe eine große Herausforderung, die auch, die Agenda 21 hat es gezeigt, international hohe Wellen zu schlagen in der Lage ist. Auch klassisch petrochemisch aus-

gerichtete Länder wie die USA haben hier scheinbar ihre Verantwortung erkannt [13]. Um nachwachsende Rohstoffe effektiv nutzen zu können, ist eine genaue Definition dieser Rohstoffklasse notwendig:

”Nachwachsende Rohstoffe sind Stoffe biologischen Ursprungs, die vom Menschen zielgerichtet für Zwecke außerhalb des Nahrungs- und Futterbereiches verwendet werden” [14].

Meistens werden sie land- oder forstwirtschaftlich erzeugt und sind entweder tierischen oder pflanzlichen Ursprungs. Beispiele für industriell verwendete nachwachsende Rohstoffe sind Cellulose, Stärke, Zucker, Fette und Öle [15, 16]. Die folgende Tabelle 2.1 verdeutlicht die vielseitige Verwendbarkeit einiger nachwachsender Rohstoffe in unterschiedlichen Industriezweigen.

Tabelle 2.1: Verwendung einiger nachwachsender Rohstoffe

NWR	Herkunft	Produkt	Beispiel
Cellulose	Holz Baumwolle	Celluloseacetat Celluloseether	Folien und Filme Baustoffe
Pflanzliche Öle	Raps	Rapsöl Rapsölmethylester	Schmierstoffe Treibstoff
Zucker (Saccharose)	Zuckerrohr Zuckerrüben	Saccharosederivate	Kunststoffe
Stärke	Weizen Kartoffel	physikalische oder chemisch modifizierte Stärke	Quellstärke Bindemittel
Flachs	Faserlein (Flachs)	Flachsfaser	faserverstärkte Werkstoffe
Latex	Gummibaum	Kautschuk	Autoreifen
Wolle	Schaf	Textilien	Kleidung, Dämmstoff

Unter den zuvor genannten nachwachsenden Rohstoffen ragen die Fette und Öle hervor. Selbige können durch Umesterung in die entsprechenden Fettsäurealkylester überführt werden und zeigen ein breites Folgechemie-Spektrum [17, 18, 19, 22]. Die industrielle Oleochemie konzentrierte sich bisher überwiegend auf die Derivatisierung der Carboxyfunktion von Fettstoffen. In neuerer Zeit wird aber auch von Additionsreaktionen, wie zum Beispiel der platinkatalysierten Hydrosilylierung an die (C,C)-Doppelbindung der Fettstoffe berichtet [20, 21] (vgl. Abb. 2.2).

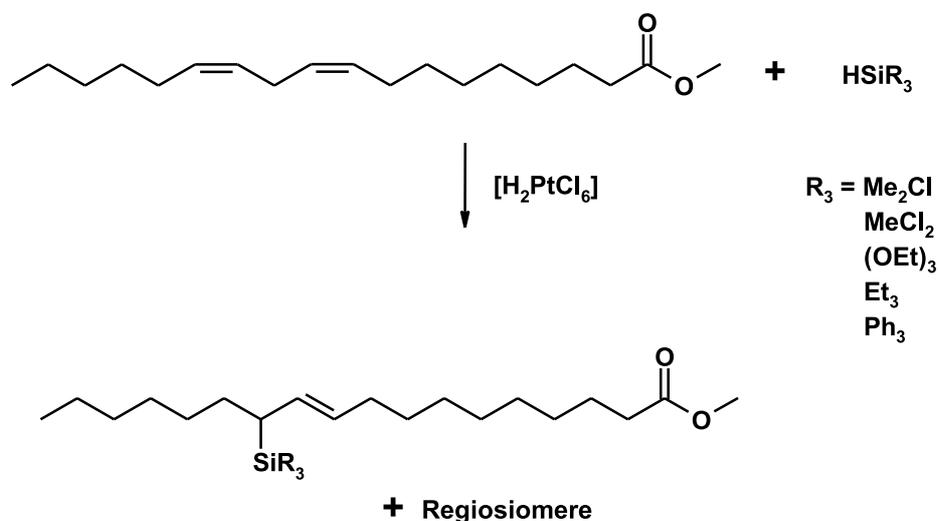


Abbildung 2.2: Platinkatalysierte Hydrosilylierung von Linolsäuremethylester

Es sind auch Reaktionen bekannt, die die Generierung einer Alkylverzweigung innerhalb der Kohlenstoffkette des Fettstoffs ermöglichen [22]. Derartige Verbindungen sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der Viskosität, sehr gut für die Kosmetikindustrie verwertbar und überzeugen darüber hinaus durch ihre gute biologische Abbaubarkeit. Hier werden auch technisch sehr attraktive Ausbeuten von bis zu 98% alkyliertem Fettstoff erhalten.

2.2 Bedeutung der Katalyse für die chemische Industrie

2.2.1 Wirtschaftliche Gesichtspunkte

Seit Beginn des 19. Jahrhunderts beobachteten Naturforscher wie Döbereiner, Mitscherlich, Berzelius und Liebig immer wieder, dass manche Stoffe für sich allein reaktionsträge sind. Geraten sie jedoch mit einem weiteren Stoff, dem sogenannten Katalysator, in Kontakt, so werden plötzlich Reaktionen möglich, die bei Abwesenheit des Katalysators nicht bzw. nur unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen möglich sind [23]. Ca. 80 % aller technisch hergestellten Verbindungen sind mindestens bei einem Reaktionsschritt mit einem Katalysator in Kontakt getreten. Unterschieden wird zwischen heterogener und homogener Katalyse, wobei das Unterscheidungskriterium die Aggregatzugehörigkeit des Katalysators in seinem aktiven Zustand ist. Liegt der Katalysator in der gleichen Phase vor wie die Edukte und Produkte der Reaktion, so handelt es sich um homogene Katalyse. Befindet sich der Katalysator jedoch in einer anderen Phase als die Edukte und Produkte, so spricht man von heterogener Katalyse. Ein wichtiges Gebiet der Katalysatorforschung ist die Biokatalyse, bei der biologische Makromoleküle wie z.B. Enzyme und Proteine als meist homogene Katalysatoren zum Einsatz kommen. Ein umfassender und guter Überblick über die Entwicklung der Katalyse wird in [24] gegeben und soll aus diesem Grund hier nicht weiter behandelt werden. Man erhält einen guten Eindruck von der Bedeutung der Katalyse für die Wirtschaft, wenn man einen Blick auf einige wichtige katalytische Prozesse in Tabelle 2.2 wirft [25].

Tabelle 2.2: Bedeutende katalytische Prozesse, nach [25]

Jahr	Verfahren	Art der Katalyse
1913	Synthese von Ammoniak aus den Elementen (Haber/Bosch-Verfahren)	heterogen
1915	Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid (Ostwald-Verfahren)	heterogen
1923	Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas)	heterogen
1931	Flüssige Kraftstoffe durch Kohlehydrierung (Bergius-Verfahren)	heterogen
1936	Katalytisches Cracken von schweren Erdölen zu Benzin	heterogen
1938	Fischer/Tropsch-Synthese	heterogen
1955	Ziegler/Natta-Polymerisation	homogen/heterogen
1955	Metathese von Olefinen	homogen/heterogen
1960	Essigsäureproduktion durch Carbonylierung von Methanol (Rhodiumkatalysiert: Monsanto-Verfahren)	homogen
1960	Acetaldehyd durch Oxidation von Ethen (Wacker/Hoechst-Verfahren)	homogen
1975	Katalytische Reinigung von Autoabgasen	heterogen
1972	Höhere Alkene nach dem Shell Higher Olefin Process (SHOP-Prozess)	homogen
1976	Hydroformylierung von Alkenen durch Zweiphasenkatalyse (Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren)	homogen
1990	Entfernung von organischen Komponenten aus Abgasen durch katalytische Verbrennung	heterogen
1995	Essigsäureproduktion durch Carbonylierung von Methanol (Iridiumkatalysiert: Cativa-Verfahren)	homogen

2.2.2 Homogene Katalyse

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, liegen bei der homogenen Katalyse die Edukte und Produkte der Reaktion in der gleichen Phase vor wie der Katalysator. In aller Regel kommen Übergangsmetalle zur Anwendung. Diese können unmodifiziert, also in Form ihrer einfachen anorganischen Salze, oder ligandenmodifiziert verwendet werden. Durch richtige Wahl des Katalysators kann in vielen Fällen eine Reaktionsführung unter Einsatz minimaler Energiemengen ermöglicht werden. So kommt gerade heute, wo die Energieeinsparungen immer wichtiger werden, den Katalysatoren und ihrer Erforschung steigende Bedeutung zu. Die Aktualität der Forschung auf dem Gebiet der homogenen Übergangsmetallkatalyse zeigt sich anhand des neuen Cativa-Verfahrens (Produktion von Essigsäure durch Carbonylierung von Methanol) [26, 27]. Beim Cativa-Verfahren wurde der Rhodium-Katalysator des seit 1970 bekannten Monsanto-Verfahrens durch das schwerere Iridium ersetzt. Dieses Vorgehen erzielt eine bis zu 37 % höhere Raum-Zeit-Ausbeute an Essigsäure.

Einige Vor- und Nachteile der homogenen Katalyse im Vergleich zur heterogenen Katalyse werden in Tabelle 2.3 gegenübergestellt [28].

Tabelle 2.3: Vergleich homogener und heterogener Katalyse nach [28]

	Heterogene Katalyse	Homogene Katalyse
Struktur / Stöchiometrie	oft undefiniert	bekannt und reproduzierbar
Aktive Zentren	fast nur Oberflächenatome	fast alle Metallatome
Diffusionsprobleme	vorhanden	kaum vorhanden
Reaktionsbedingungen	oft sehr drastisch	oft sehr mild
Selektivität	problematisch	sehr hoch
Katalysatorabtrennung	einfach	oft problematisch

Als große Vorteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse sind hierbei vor allem die hohen Selektivitäten bei sehr milden Reaktionsbedingungen zu nennen [29].

2.2.3 Heterogene Katalyse

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse liegen bei der heterogenen Katalyse Reaktanden und Katalysator in verschiedenen Phasen vor. Am häufigsten ist der Fall, bei dem der Katalysator in der festen und die Reaktanden in der gasförmigen Phase vorliegen [30]. Aber auch fest/flüssig/gas-Reaktionen, wie z.B. die Hydrierung von höheren Olefinen an Pd/C-Katalysatoren oder die Hydrierung von Fettsäureestern zu den entsprechenden Alkoholen sind seit langer Zeit etabliert. Ausgehend von destillierten bzw. fraktionierten Methylester-Schnitten lassen sich so in einem oder mehreren hintereinandergeschalteten Festbettreaktoren bei Temperaturen von 200 bis 250 °C und einem Wasserstoff-Druck von 200 bis 300 bar Fettsäureester herstellen. Hierbei wird ein kupferhaltiger Festbettkatalysator verwendet.

Zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Fettstoffen (vgl. Abb. 2.3), wie z.B. Linolsäure-Estern (C18:2) oder Linolensäure-Estern (C18:3) haben sich auch solvensstabilisierte Palladium-Kolloide als wirksam erwiesen. Diese mikroskopisch kleinen Heterogenkatalysatoren zeichnen sich durch sehr hohe Aktivitäten aus [31, 32].

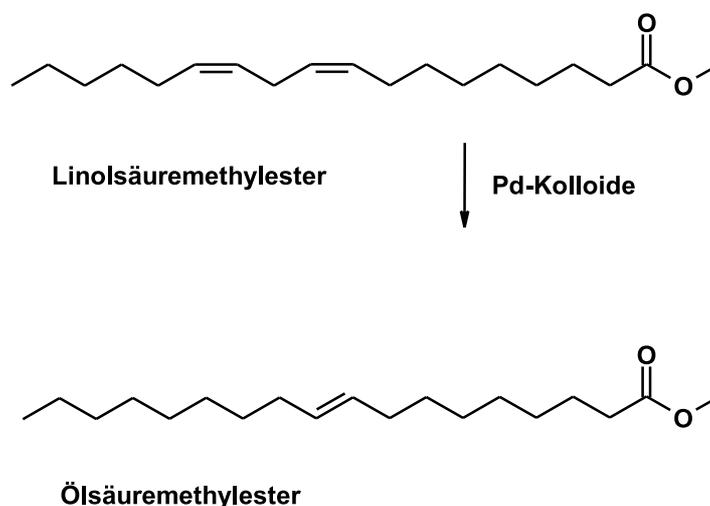


Abbildung 2.3: Fetthärtung unter Anwendung von Palladium-Kolloiden nach [31]

Hier werden außergewöhnlich hohe Selektivitäten zum gewünschten Ölsäure-Ester erhalten. Der Anteil der Total-Hydrierung zum ungewünschten Stearinsäure-Ester bleibt kleiner als 5 %.

2.3 Metathese

Die Metathese stellt eine sehr wichtige (C,C)-Verknüpfungsreaktion dar, die auch im Rahmen dieser Arbeit von zentraler Rolle ist. Aus diesem Grund sollen an dieser Stelle einige wichtige Aspekte dieser Reaktion vorgestellt werden.

2.3.1 Allgemeines

Der Begriff Metathese kommt aus dem Griechischen und bedeutet soviel wie Umstellung oder auch Versetzung (griechisch: "metathesis"). Bei der Metathese kommt es zu einem wechselseitigen Austausch von zwei Molekülfragmenten. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion (vgl. Abb. 2.4).

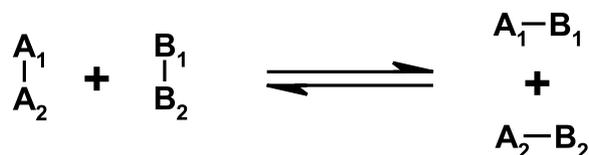


Abbildung 2.4: Allgemeines Reaktionsschema der Metathese-Reaktion

Heute sind unterschiedlichste Arten von Metathesen bekannt [33]. Im Jahre 1964 entdeckten R. L. Banks und G.C. Bailey die Olefinmetathese, die katalytische Umwandlung von Propen zu Buten und Ethen an wolfram- und molybdänhaltigen Aluminiumoxid-Katalysatoren [35] (vgl. Abb. 2.5).

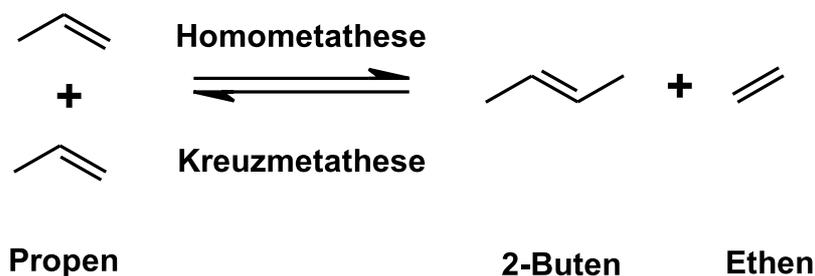


Abbildung 2.5: Reaktionsschema der Metathese von Propen

Durch die Bezeichnung Olefinmetathese wird die allgemeine Metathesereaktion eingeschränkt auf den Austausch von Alkylidengruppen. Erfolgt die metathetische Umsetzung aus einem Reaktionssystem, welches nur eine Startkomponente besitzt, so spricht man von Homometathese. Sind im Reaktionsgemisch anfangs jedoch zwei oder mehrere Olefinspezies vorhanden, so spricht man von Kreuzmetathese. Die Olefinmetathese läuft nahezu thermoneutral ab, da die Anzahl und Art der (C,C)-Doppelbindungen unverändert bleiben. Die Gleichgewichtseinstellung wird aus diesem Grund im Wesentlichen durch die Entropie gesteuert. Durch Entfernen eines gebildeten Produktes bzw. durch Zugabe des Eduktolefins kann das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben werden. Dies ist auch der Grund dafür, dass sich die Olefinmetathese in der industriellen und technischen Chemie etabliert hat [36].

2.3.2 Katalysatoren

heterogene Katalysatoren Für eine industrielle Anwendung sind die heterogenen, oxidischen Metathesekatalysatoren wie z.B. $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ von besonderem Interesse, da hier das Katalysatorrecycling durch simples Abtrennen vom Reaktionsgemisch möglich ist. Diese Heterogenkatalysatoren lassen sich auch durch einfaches Abbrennen im Sauerstoffstrom schnell und kostengünstig reaktivieren.

homogene Katalysatoren Obwohl die ersten Untersuchungen zur Olefinmetathese bereits vor vier Jahrzehnten durchgeführt wurden, wurde die Bedeutung dieser Reaktion erst spät erkannt. Forschungsarbeiten von Schrock und Grubbs in den 90er Jahren brachten der Metathese den entscheidenden Durchbruch. Die Homogenkatalysatoren von Schrock basieren auf den Metallen Wolfram und Molybdän; der Mechanismus verläuft über Alkylidenkomplexe, deren allgemeine Struktur in Abbildung 2.6 auf der folgenden Seite links dargestellt ist.

Grubbs entwickelte Rutheniumcarbenkomplexe (vgl. Abb. 2.6 rechts), die nicht nur hochaktiv sind, sondern auch eine Vielzahl von funktionellen Gruppen im Edukt tolerieren [37].

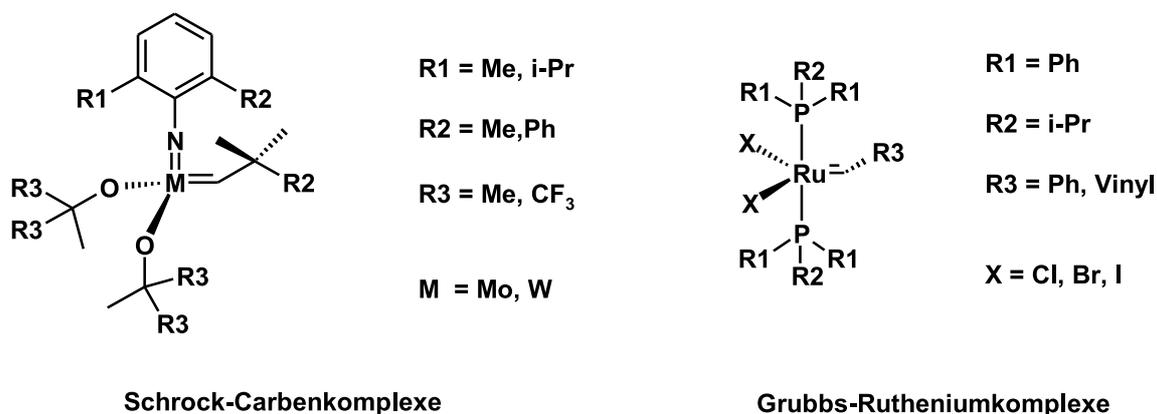


Abbildung 2.6: Allgemeine Strukturen der Schrock-Alkyliidenkomplexe (links) und Grubbs-Rutheniumkomplexe (rechts)

2.3.3 Katalysezyklus der heterogen-katalysierten Olefinmetathese

Bei der heterogenen Olefinmetathese werden in aller Regel Rhenium- und Molybdänoxid-systeme als Katalysatoren verwendet, wobei die Vorteile der Rheniumsysteme in der höheren Aktivität und Selektivität bei vergleichsweise geringen Reaktionstemperaturen von 50 °C liegen. Molybdän-Katalysatoren sind erst bei sehr hohen Temperaturen von über 100 °C ausreichend aktiv. Aufgrund der höheren Reaktionstemperaturen kommt es bei der Verwendung von Molybdän als Katalysator auch verstärkt zu Verkokungser-scheinungen, die eine geringere Standzeit des Katalysators zur Folge haben. Die Bildung der katalytisch aktiven Spezies, des Oberflächen-Metall-Carbens, ist in Abbildung 2.7 am Beispiel der Metathese von Propen dargestellt [38].

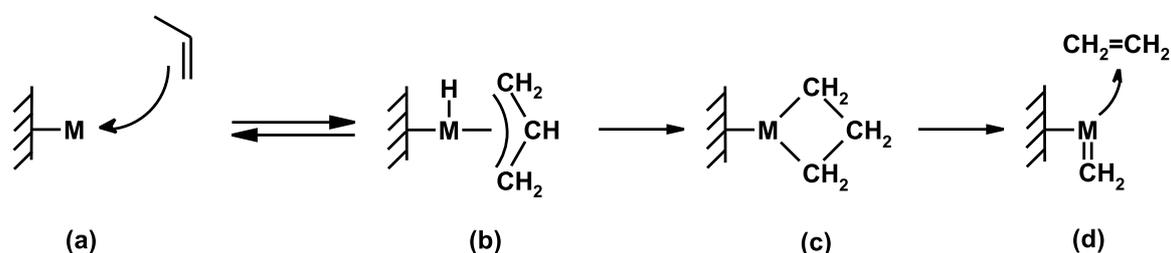


Abbildung 2.7: Bildung des katalytisch aktiven Metallcarbens bei der Propen-Metathese

Zunächst kommt es zur Übertragung eines Wasserstoffatoms vom Eduktolefin auf das Metallzentrum bei gleichzeitiger Bildung eines π -Allyl-Metallkomplexes (Struktur b). Anschließend wird eine Metallacyclobutan-Zwischenstufe (Struktur c) gebildet, die in ein Olefin und das katalytisch aktive Metallcarben zerfällt. Das Olefin weist nun eine um 1 verringerte Kohlenstoffzahl auf (Struktur d).

1970 präsentierten Herrison und Chauvin den in seinen Grundzügen noch heute anerkannten Carben-Mechanismus der Olefinmetathese [39] (vgl. Abb 2.8).

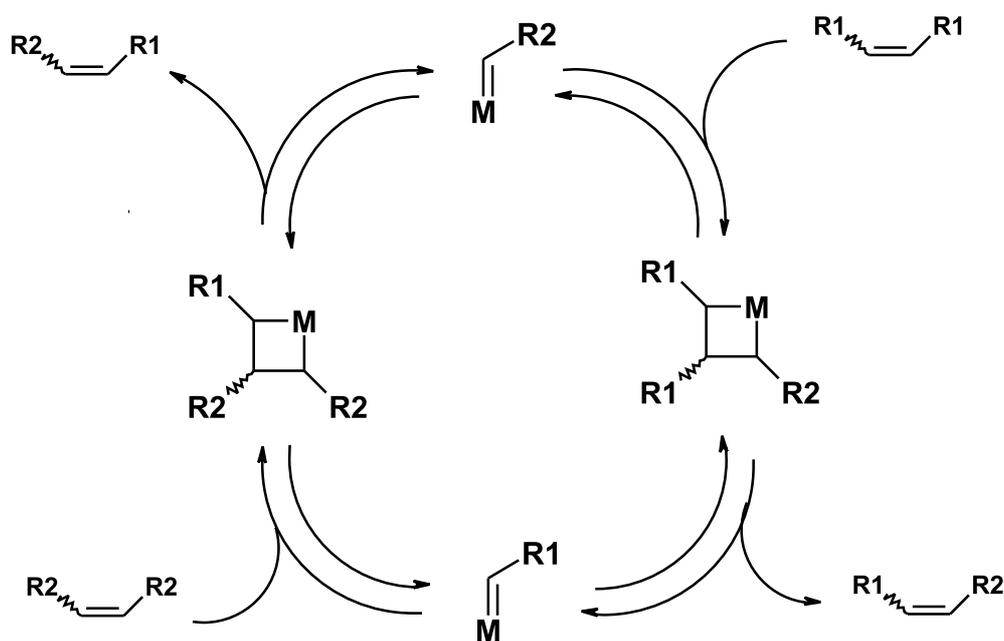


Abbildung 2.8: Katalysezyklus der Olefinmetathese (Herrison und Chauvin, 1970)

Die Umalkylierung der Olefine verläuft über einen intermediären Metallacyclobutanübergangszustand, dessen nachfolgende [2+2]-Cycloreversion zu Produkten mit neu angeordneten Doppelbindungen führt. Bei allen Teilschritten handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen. Wird darüber hinaus berücksichtigt, dass sowohl das Öffnen der Edukt-(C,C)-Doppelbindung als auch das Schließen der Produkt-(C,C)-Doppelbindung vom Betrag her mit dem gleichen energetischen Aufwand verbunden ist, so verläuft die Reaktion in der Summe thermoneutral.

2.3.4 Industrielle Anwendungen der Olefinmetathese

Von der ersten technischen Anwendung der Olefinmetathese wurde bereits 1964 berichtet [40]. Bei diesem Prozess wurden interne Olefine mit bis zu acht Kohlenstoffatomen an einem heterogenen Molybdänkatalysator zu einem Olefingemisch unterschiedlicher Kettenlängen umgesetzt. Nur drei Jahre später wurde ein analoger Prozess von Goodyear Tire and Rubber Company als Olefinmetathese bezeichnet. Hier wurde ein homogener Katalysator auf Basis von $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH/Benzol$ verwendet, der bereits bei Raumtemperatur das entsprechende Olefingemisch lieferte [41]. British Petroleum beschreibt im gleichen Jahr einen heterogenen Molybdän/Kobalt-Oxid Katalysator, der auf Aluminiumoxid imprägniert wurde [42]. Auch hier wurden isomere Butene zu Ethen, Propen, Pentenen und Hexenen umgesetzt (vgl. Abb. 2.9).

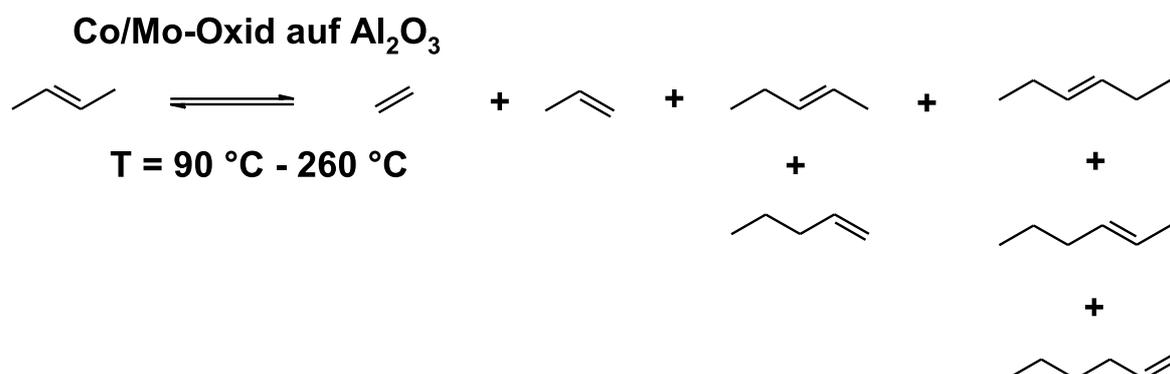


Abbildung 2.9: Dismutation von 2-Buten im Prozess der British-Petroleum (1967)

Eine weitere frühe Nutzung der Metathese-Reaktion wurde in Form des Phillips-Triolefin-Prozesses zur kommerziellen Reife geführt. Dieser Prozess wurde von der kanadischen Firma Shawinigan Chemicals Inc. (vgl. Abb. 2.10) betrieben [43]. Propen wurde bei 370 - 450 °C und 7 bar an einem WO_3/SiO_2 -Kontakt mit einem Umsatz von 95 % in hochreines Ethen und 2-Buten umgewandelt. Die hohen Betriebstemperaturen und die damit verbundene Verkokung des Katalysatorträgers forderte jedoch eine relativ hohe Zahl von Reaktivierungszyklen.

2.4 Hydroformylierung und Isomerisierung

2.4.1 Synthese von Aldehyden durch Hydroformylierung

Die Hydroformylierungsreaktion (oder auch Oxo-Synthese) wurde 1938 von Otto Roelen entdeckt, der während seiner Untersuchungen zur Fischer-Tropsch Reaktion größere Mengen Propanal im Reaktor entdeckte. Er folgerte, dass bei der Cobalt-katalysierten Reaktion Ethen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Propanal umgesetzt wurden und setzte damit den Grundstein für die heute bekannte Hydroformylierungskatalyse. Die allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung ist in Abb. 2.11 dargestellt.

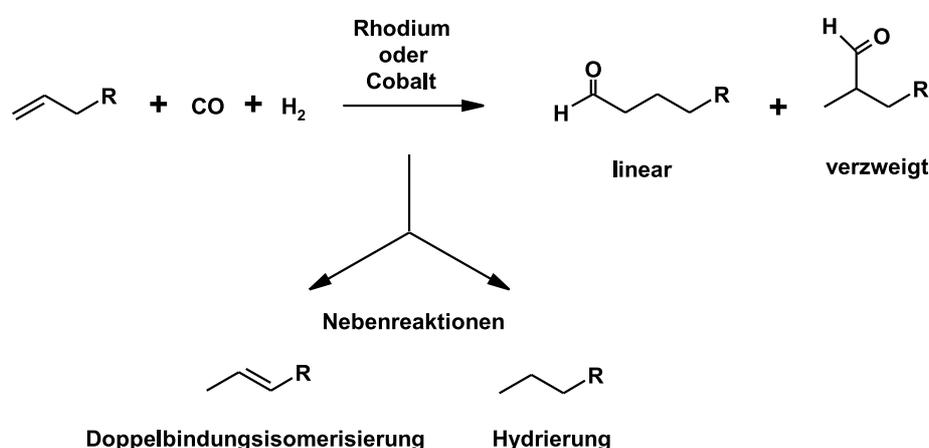


Abbildung 2.11: Reaktionsgleichung der Hydroformylierung (oben) und der Nebenreaktionen Doppelbindungsisomerisierung und Hydrierung (unten)

Die so hergestellten linearen und verzweigten Aldehyde werden vor allem zu Alkoholen, Carbonsäuren und Aldolprodukten weiterverarbeitet. Eine besondere Rolle spielen die Oxoalkohole, deren Weltjahresproduktion 8 Mio. Tonnen beträgt [44]. Die Hauptverwendung der Oxoalkohole, von denen 2-Ethylhexanol der Bedeutendste ist, liegt in der Produktion von PVC-Weichmachern wie z.B. Dioctylphthalat. Die Hydroformylierung repräsentiert den weltweit größten homogenkatalytisch durchgeführten Prozess der chemischen Industrie. Bekannte Nebenreaktionen der Hydroformylierung sind die Hydrierung und die Doppelbindungsisomerisierung, auf die in Kapitel 2.4.4 genauer eingegangen wird.

2.4.2 Variation des Zentralatoms

Die ursprünglichen Forschungsarbeiten Roelens zur Hydroformylierung basierten auf der Verwendung von Cobalt-Salzen. Diese Salze bilden unter Anwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff einen Hydridocobalt-Tetracarbonylkomplex ($\text{HCo}(\text{CO})_4$). Dieser Komplex wird allgemein als katalytisch aktive Verbindung im Katalysezyklus der Hydroformylierung angesehen, der 1960 von Heck und Breslow [45, 46] formuliert wurde (vgl. Abb. 2.12).

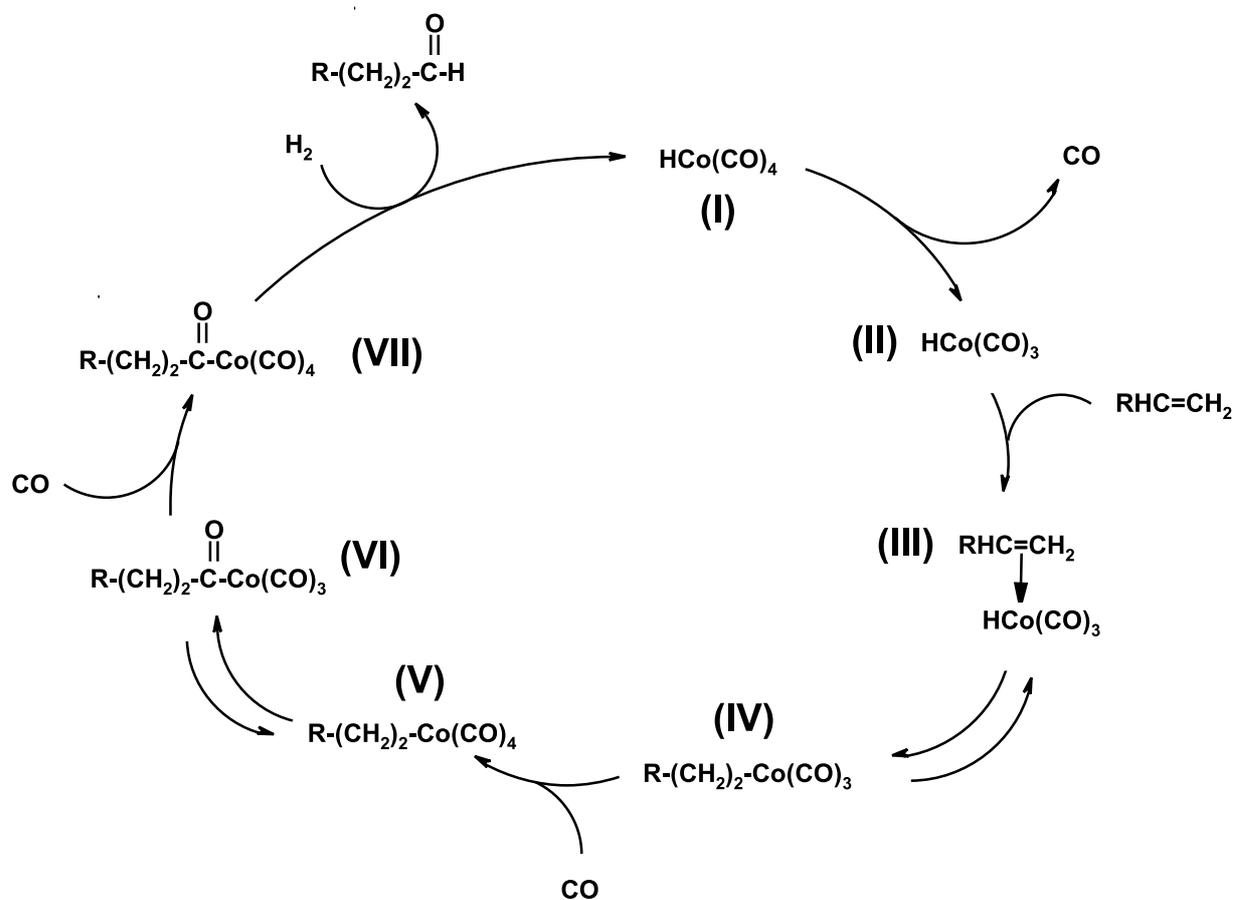


Abbildung 2.12: Mechanismus der cobaltkatalysierten Hydroformylierung (Heck und Breslow, 1960)

Zunächst geht der Hydridocobalt-Tetracarbonylkomplex (**I**) unter Dissoziation eines Kohlenmonoxidliganden in die 16-Elektronenspezies $\text{HCo}(\text{CO})_3$ (**II**) über. Diese Struktur bildet mit dem Einsatzolefin einen π -Komplex (**III**), durch den auch die Bildung von weiteren Doppelbindungsisomeren des Olefins zu erklären ist. Dieser π -Komplex lagert sich in einer Gleichgewichtsreaktion zu einem σ -Komplex (**IV**) um, der wiederum unter Assoziation eines Kohlenmonoxidliganden in eine 18-Elektronenspezies (**V**) übergeht. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Insertion eines Kohlenmonoxidteilchens in die Kohlenstoff-Cobalt Bindung des Alkylrestes, wodurch der Aldehyd bereits vorgebildet wird. Hierdurch resultiert die 16-Elektronenspezies (**VI**). Es erfolgt erneute Assoziation eines Kohlenmonoxidliganden unter Rückbildung der 18-Elektronenspezies (**VII**). Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Addition von Wasserstoff unter Rückbildung des Hydridocobalt-Tetracarbonyls (**I**) und reduktiver Eliminierung des Aldehyds.

Dieser Mechanismus der unmodifizierten cobaltkatalysierten Hydroformylierung ist in analoger Weise auch für die unmodifizierte rhodiumkatalysierte Hydroformylierung gültig. Die Vorteile bei Verwendung von Rhodium als Katalysatormetall liegen dabei sowohl in den milderen Reaktionsbedingungen (geringe Drücke und niedrige Temperaturen), als auch in den sehr viel höheren n-Selektivitäten der gebildeten Aldehyde begründet. Dies ist auch der Grund dafür, dass die Katalysatorsysteme auf Cobaltbasis verstärkt durch die entsprechenden Rhodiumsysteme verdrängt wurden (Anmerkung: Für die direkte Produktion von Oxoalkoholen existieren jedoch noch einige der Cobaltanlagen). So lassen sich mit unmodifizierten Cobalt-Katalysatorsystemen nur n/i-Verhältnisse von 80/20 realisieren. Unter Rhodiumkatalyse ist dieser Wert ohne Probleme auf 90/10 steigerbar [47].

Neben Cobalt und Rhodium sind des Weiteren auch noch Iridium, Ruthenium, Osmium, Technetium, Mangan, Eisen und Platin/Zinn-Kombinationen als hydroformylierungsaktive Katalysatoren bekannt. Letztere Katalysatorsysteme wurden bisher hauptsächlich in der asymmetrischen Hydroformylierung eingesetzt [48, 49]. So beschrieb Dahlenburg in 2001 z.B. ein Katalysatorsystem auf Platin/Zinn Basis für die Hydroformylierung von Styrol (vgl. Abb. 2.13) [50]. Hier wurden Selektivitäten zum chiralen 2-Phenylpropanal von bis zu 91 % beobachtet.

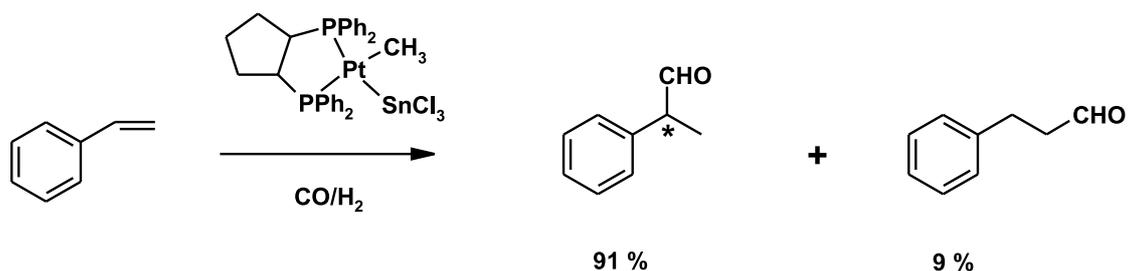


Abbildung 2.13: Platin-Zinn-Katalyse zur Hydroformylierung von Styrol [50]

Die relativen Hydroformylierungsaktivitäten dieser verschiedenen Übergangsmetall-Katalysatoren werden wie folgt beschrieben [44] (vgl. Tab. 2.4):

Tabelle 2.4: Relative Hydroformylierungsaktivitäten einiger Übergangsmetalle [44]

Metall	relative Aktivität
Rhodium	1000
Cobalt	1
Iridium	0,1
Ruthenium	0,01
Osmium u. Technetium	0,001
Mangan	0,0001
Eisen	0,000001

Bereits Iridium hat mit einer relativen Hydroformylierungsaktivität von 0,1 bzgl. Cobalt wohl nur geringe Chancen auf eine Überführung in den technischen Maßstab. Dass sich die weitere Untersuchung dieser "exotischen" Übergangsmetalle in der Hydroformylierung aber durchaus lohnen kann, hat das Cativa-Verfahren (vgl. Abschnitt 2.2.2) gezeigt. Hier wurde Rhodium durch Iridium substituiert, was zu einer drastischen Erhöhung in der Raum-Zeit-Ausbeute bei der Carbonylierung von Methanol führte.

2.4.3 Ligandenmodifikation

Wie bereits erwähnt, haben die Rhodium-Systeme für die Hydroformylierung die höchste Aktivität [51]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit ligandenmodifizierte Rhodium-Katalysatoren eingesetzt. Ein besonders wichtiger Punkt bei der Hydroformylierung ist die Kontrolle der Regioselektivität und die Unterdrückung von Nebenreaktionen wie z.B. der katalytisch sehr ähnlichen Hydrierung. Neben Druck und Temperatur besteht auch durch eine geeignete Wahl von Liganden die Möglichkeit, sehr gezielt auf diese Selektivitäten der Hydroformylierung einzuwirken.

Gegen Ende der sechziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts formulierte Wilkinson einen dissoziativen Reaktionsmechanismus für die ligandenmodifizierte rhodiumkatalysierte Hydroformylierung [52] (vgl. Abb. 2.14). Man spricht hierbei auch von einem dissoziativen Reaktionsmechanismus, da die Dissoziation eines Carbonylliganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Dieser Mechanismus ist für die meisten Fälle zutreffend, da er im Gegensatz zum assoziativen Mechanismus mit den 20-Elektronen-Zwischenstufen für geringe Katalysator- und Liganden-Konzentrationen gilt.

Durch Freisetzung eines Ligand- bzw. Carbonyl-Moleküls wird der dissoziative Mechanismus gestartet, und es bildet sich die quadratisch planare 16-Elektronenspezies (**I**). In Analogie zum Cobalt-Mechanismus von Heck und Breslow erfolgt im zweiten Schritt die Anlagerung des Olefins an diese quadratisch planare Struktur, und es bildet sich der π -Komplex (**II**). Dieser lagert sich in einer weiteren Gleichgewichtsreaktion zum σ -Komplex (**III**) um. Diese beiden Reaktionsschritte sind dafür ausschlaggebend, ob am Ende des Reaktionszyklus ein verzweigter oder ein linearer Aldehyd gebildet wird. Nun erfolgt die Addition eines weiteren Carbonylliganden zur 18-Elektronenspezies (**IV**), welche sich durch CO-Insertion in die 16-Elektronenspezies (**V**) umlagert. Durch diese Insertion ist die spätere Struktur des Aldehyds endgültig festgelegt. Nach der Anlagerung eines Moleküls Wasserstoff an das Rhodiumzentrum wird die 18-Elektronenspezies (**VI**) gebildet, welche im letzten Reaktionsschritt, der reduktiven Eliminierung des Produkts, in die katalytische aktive 16-Elektronenspezies (**I**) zerfällt und gleichzeitig den Aldehyd freisetzt.

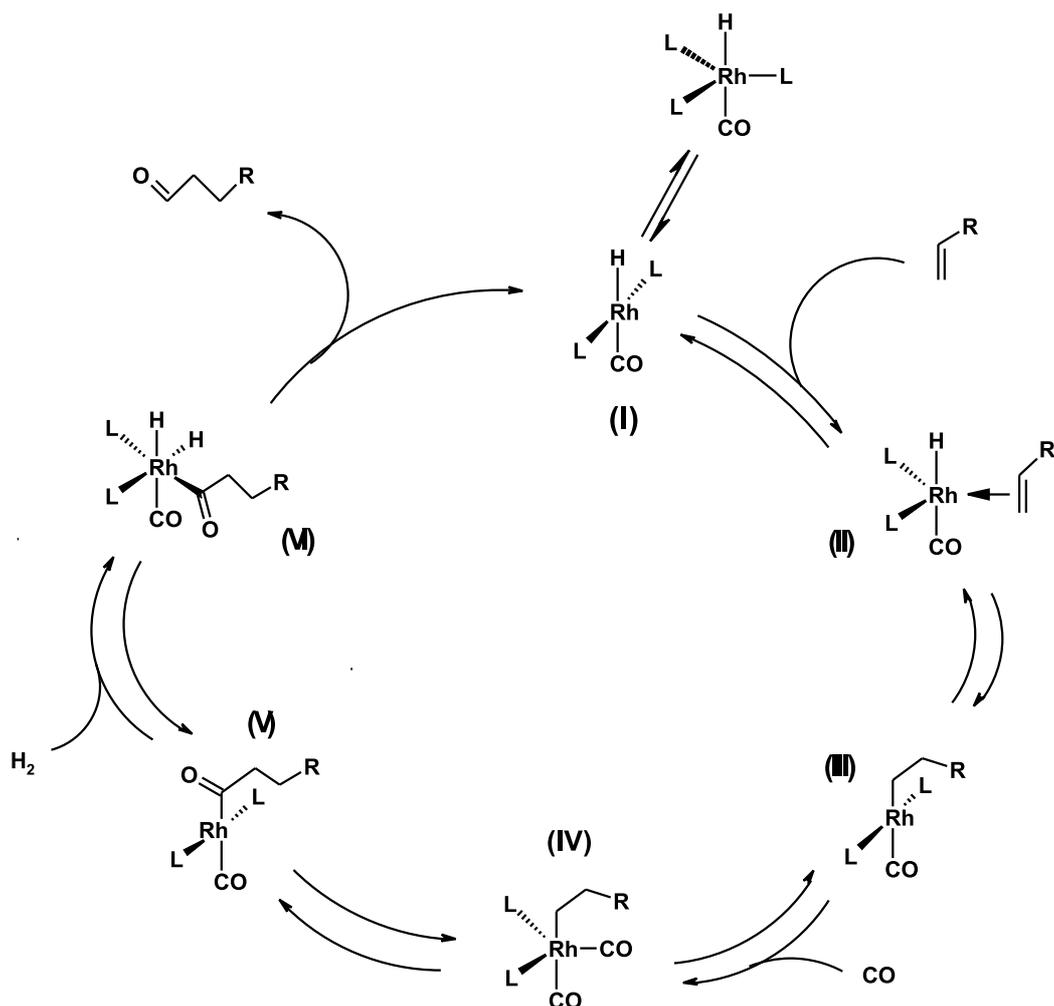


Abbildung 2.14: Dissoziativer Reaktionsmechanismus der ligandenmodifizierten rhodiumkatalysierten Hydroformylierung (Wilkinson, 1968)

Für monodentate Liganden, wie z.B. das Triphenylphosphin, spielt sowohl der so genannte Raumkegelwinkel Θ von Tolman als auch der elektronische Parameter χ eine sehr große Rolle für die Aktivität und die Selektivität des resultierenden Katalysatorsystems [53]. Beim Übergang von monodentaten Ligandensystemen zu den bidentaten (oder auch zweizähnigen) Liganden kommt der Bisswinkel β ins Spiel. Er beschreibt den Winkel, den die beiden Heteroatome (in aller Regel Phosphor) mit dem zu koordinierenden Zentralatom einnehmen (vgl. Abb. 2.15). Van Leeuwen konnte zeigen, dass insbesondere die Kombination zweier äquatorialer Anordnungen zu einer hohen Linearität der gebilde-

ten Aldehyde führt. Bei einer Anordnung der Donorliganden in äquatorialer und axialer Position ist hingegen mit einer geringeren Linearität zu rechnen. Dies gilt sowohl für bidentate Phosphin- als auch Phosphitliganden [54].

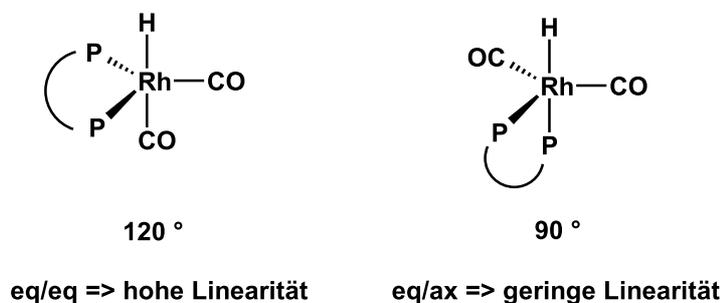


Abbildung 2.15: Koordination von bidentaten Liganden am Rhodium und ihre Auswirkung auf die Linearität der gebildeten Aldehyde

Für die Anwendung eines Katalysatorsystems ist neben der Selektivität auf die Zielprodukte auch noch die Aktivität von größter Wichtigkeit, da sich nur mit einem hochselektiven und gleichzeitig auch hochaktiven Katalysator gute Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen lassen. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle auch noch ein Blick auf die Aktivität der ligandenmodifizierten Rhodiumkatalysatoren geworfen werden. Maßgeblich für die Aktivität der ligandenmodifizierten Hydroformylierung im Mechanismus nach Wilkinson (s.o.) ist die Dissoziation eines Carbonylliganden.

Als Beispielliganden sollen hier die bidentaten Phosphite herangezogen werden, welche als sehr gute π -Akzeptoren bekannt sind [55] und in Kombination mit Rhodium sehr aktive Hydroformylierungskatalysatoren bilden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Orbitalsymmetrie eines Phosphits sehr viel besser mit der d-Orbital-Geometrie des Rhodiums übereinstimmt (vgl. Abb. 2.16) als die Orbitalsymmetrie eines Phosphins. Daher kommt es bei Phosphiten zu einer stärkeren Rückbindung vom Rhodium zum Phosphor. Eine stärkere Rückbindung zum Phosphor hat jedoch zur Folge, dass weniger Elektrodichte für die Bindung des Metalls zum Kohlenmonoxid zur Verfügung steht. Daraus resultiert eine schwächere Rhodium-Kohlenmonoxid Bindung, was schließlich dazu führt, dass eine für die Hydroformylierung aktivere katalytische Spezies gebildet wird, da das Kohlenmonoxid auf diese Art und Weise natürlich besser in das Olefin insertiert werden kann.

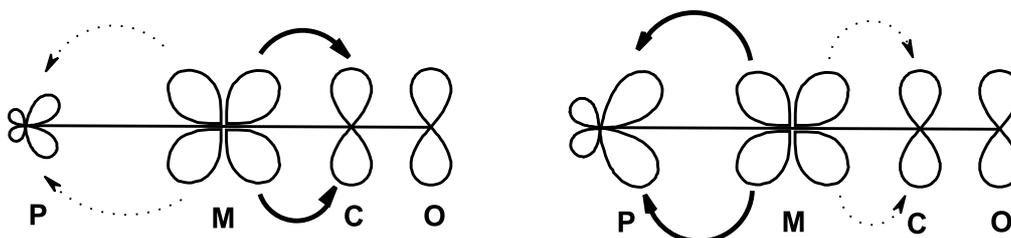


Abbildung 2.16: Effekt auf die CO-Bindung für schwache (links) und starke (rechts) Rückbindung zum Phosphorliganden

2.4.4 Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung

Die Isomerisierung von Olefinen wird durch eine Reihe von Reagenzien wie z.B. Basen, Säuren und Verbindungen von Übergangsmetallen eingeleitet. In aller Regel stellt sich nach einer gewissen Zeit das thermodynamische Gleichgewicht aller Doppelbindungsisomeren ein, wobei interne Olefine gegenüber den endständigen Olefinen thermodynamisch begünstigt sind. Für den Fall der rhodiumkatalysierten Doppelbindungsisomerisierung lässt sich das folgende Reaktionsschema formulieren [56] (vgl. Abb. 2.17).

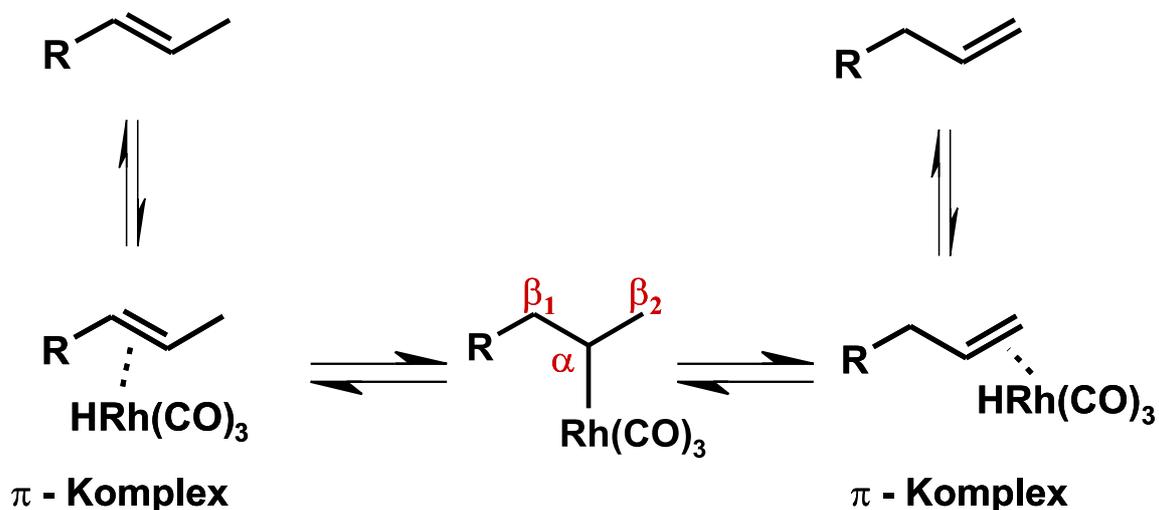


Abbildung 2.17: Rhodiumkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung durch β -Hydrideliminierung

Ausgehend von einem internen Olefin bildet sich unter Anwesenheit eines Hydridorhodiumcarbonyl-Komplexes zunächst ein π -Komplex, der sich in einer Gleichgewichtsreaktion in den entsprechenden σ -Komplex umlagert. Dieser σ -Komplex hat nun zwei Möglichkeiten zur Weiterreaktion. Entweder es wird über die β_1 -Position ein Hydrid eliminiert, und es resultiert der Ausgangs- π -Komplex, oder es wird über die β_2 -Position eliminiert, und es resultiert ein weiterer π -Komplex. Da alle Reaktionsschritte reversibel verlaufen, können wieder die freien Olefine erhalten werden.

Auch der Wilkinson-Katalysator ist für seine Isomerisierungsaktivität bekannt [57] und ist somit ein Beispiel für die ligandenmodifizierte rhodiumkatalysierte Isomerisierung von Olefinen (vgl. Abb. 2.18).

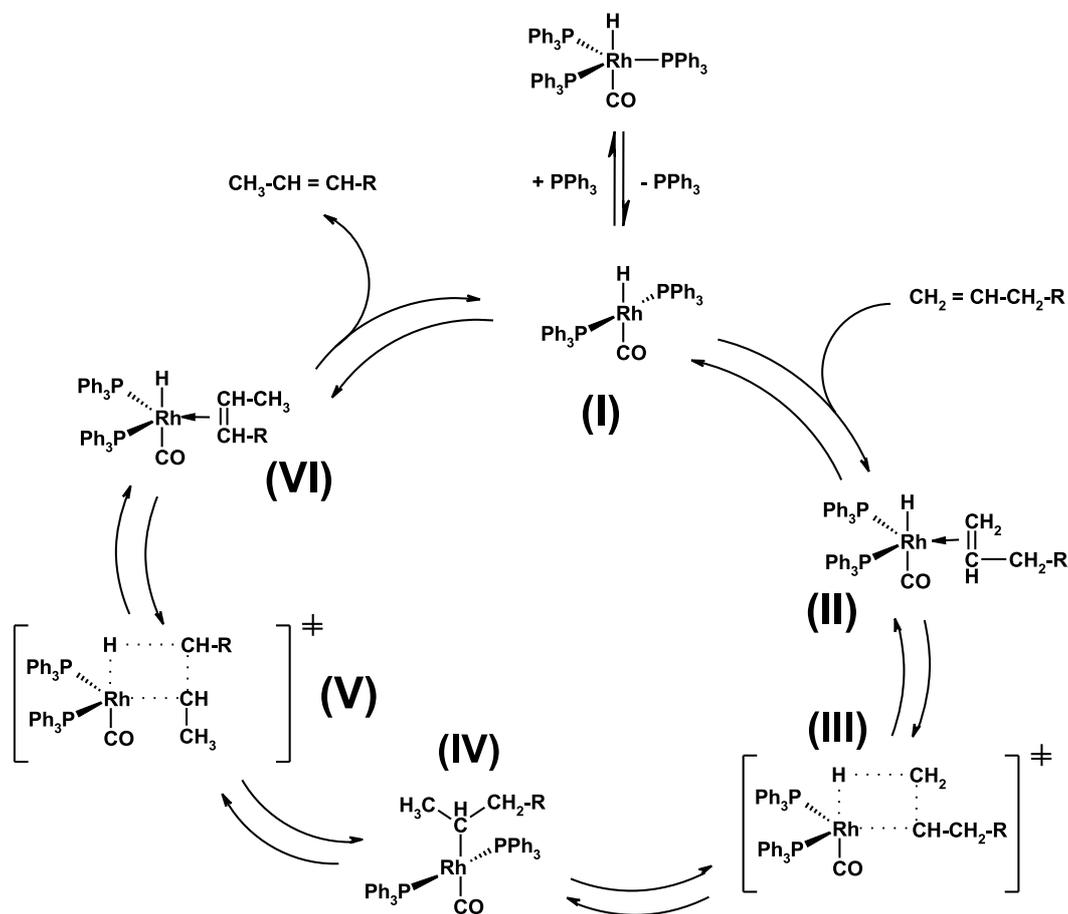


Abbildung 2.18: Rhodiumkatalysierte ligandenmodifizierte Doppelbindungsisomerisierung mit dem Wilkinson-Katalysator

Auch hier ist, in Analogie zum Mechanismus der rhodiumkatalysierten ligandenmodifizierten Hydroformylierung, eine 16-Elektronenspezies (**I**) die katalytisch aktive Verbindung. In diesem Katalysezyklus erfolgt die Wasserstoff-Addition an das Kohlenstoffatom mit der geringsten Substitution (vgl. Strukturen (**III**) und (**IV**)). Es wird folglich die Regel von Markovnikov eingehalten. Bei einer anti-Markovnikov-Addition des Wasserstoffs und nachgeschalteter β -Hydrideliminierung würde das thermodynamisch weniger stabile endständige Olefin resultieren.

Die Isomerisierung ist auch für die technische Chemie der Fettstoffe von größter Wichtigkeit. So beschrieb Henkel bereits 1970 diverse Katalysatoren auf Basis von Rhodium und Ruthenium mit SnCl_2 als Cokatalysator, die bevorzugt zur Konjugation von mehrfach ungesättigten Fettstoffen zu verwenden sind [58]. Linolsäure, bei der die beiden Doppelbindungen zunächst nicht-konjugiert vorliegen (vgl. Abb. 2.19), konnte so zu 76% in die konjugierte Form überführt werden.

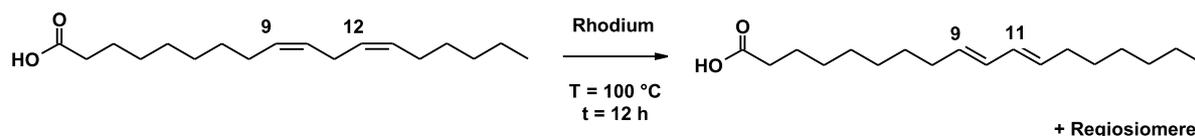


Abbildung 2.19: Rhodiumkatalysierte Konjugation von Linolsäure (links) zu Konjuensäure (rechts)

Die eisenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung ist ebenfalls bekannt. 2000 beschrieben Weitz und Mitarbeiter die Isomerisierung von 1-Penten in der Gasphase unter Zuhilfenahme von katalytischen Mengen photolabiler Eisenpentacarbonyls. Diese Verbindung bildet unter UV-Bestrahlung und Anwesenheit eines Olefins einen Eisen-tricarbonyl- η^2 -Olefin-Komplex (vgl. Abb. 2.20) [59].

Dieser Komplex ist in der Lage, über einen β -Hydrid-Transfer einen π -Allyl-Komplex zu bilden, welcher wiederum zu einem Olefinkomplex mit regioisomerer Doppelbindungsstellung zerfallen kann.

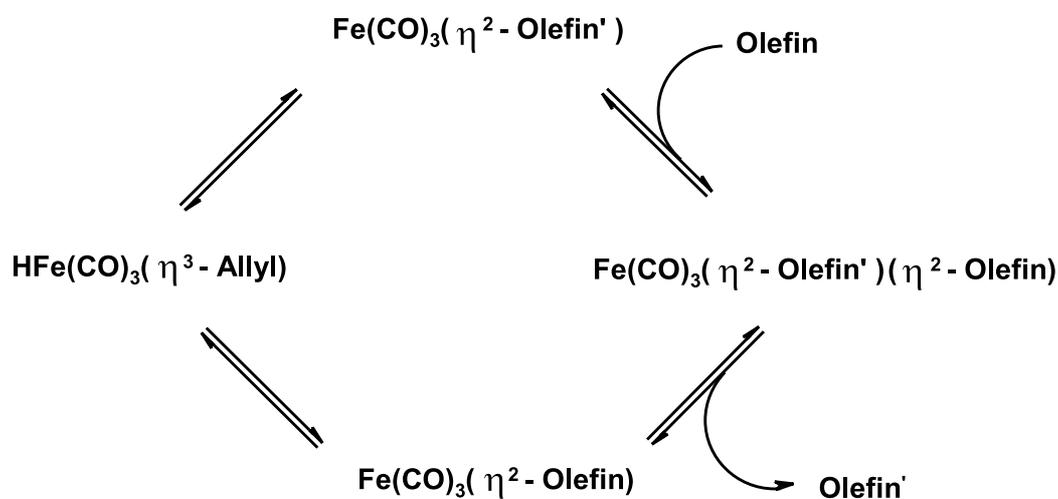


Abbildung 2.20: Eisencarbonyl-katalysierte Olefinisomerisierung (Weitz, 2000)

Die Eisencarbonyl-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung funktionalisierter Olefine, wie z.B. des Ölsäureesters, wurde 1996 von Angelici publiziert [60]. Hier wurde der Ölsäuremethylester 3 Stunden bei 0 °C mit Eisenpentacarbonyl und UV-Licht behandelt. Mit einer Ausbeute von 70 % war die (α,β)-ungesättigte Struktur das Hauptprodukt dieser Umsetzung. Die extreme Bevorzugung dieser Spezies wurde dabei durch die Bildung eines sehr stabilen η^4 - π -Komplexes erklärt (vgl. Abb. 2.21 Struktur (I)).

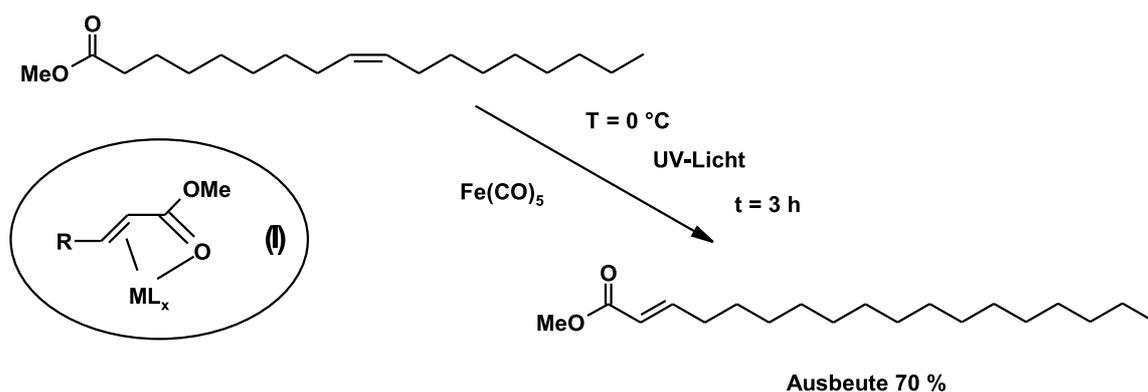


Abbildung 2.21: Eisencarbonyl-katalysierte Isomerisierung des Ölsäuremethylesters [60]

2.4.5 Isomerisierende Hydroformylierung

Die isomerisierende Hydroformylierung zu linearen Aldehyden ausgehend von internen Olefinen ist eine Hintereinanderschaltung von Isomerisierung und Hydroformylierung. Die (C,C)-Doppelbindung des internen Olefins muss zunächst an das Ende der Kohlenstoffkette verschoben werden, bevor die n-selektive Hydroformylierung stattfinden kann (vgl. Abb. 2.22). Eine Hydroformylierung in der Kohlenstoffkette sollte möglichst stark unterdrückt, wenn nicht sogar komplett vermieden werden.

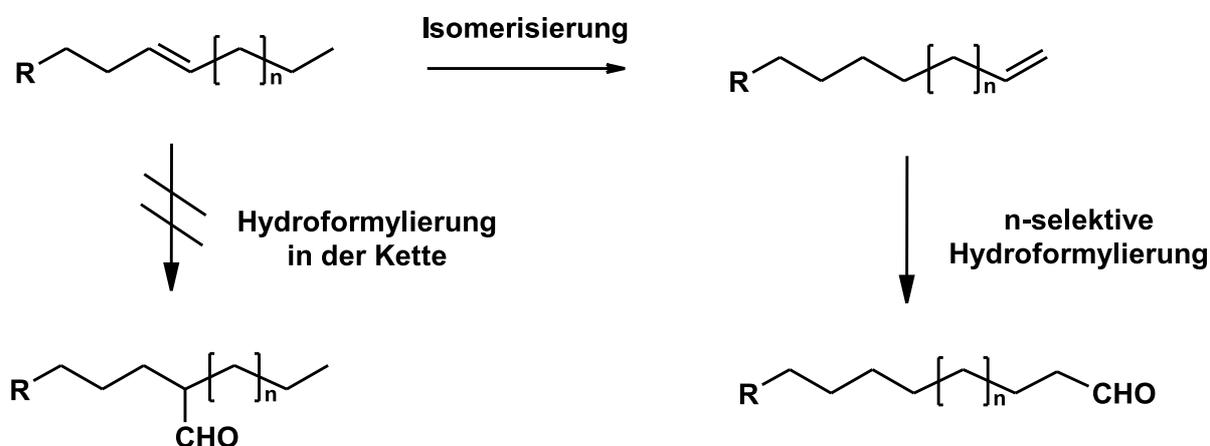


Abbildung 2.22: Isomerisierende Hydroformylierung eines innenständigen Olefins zu einem linearen Aldehyd

Diese Hintereinanderschaltung zweier Reaktionen ist wirtschaftlich sehr interessant, da aus relativ günstigen internen Olefinen sehr wertvolle lineare Aldehyde generiert werden. Des Weiteren wird die Reaktionssequenz als so genannte "Eintopfreaktion" realisiert, was die Investitionskosten für eine technische Realisierung im Vergleich zu einer Lösung mit zwei Reaktoren sehr niedrig hält. Gleichzeitig ist der Anspruch an das Katalysatorsystem aber auch sehr hoch. Es muss eine sehr hohe Isomerisierungsaktivität vorhanden sein, da zunächst das thermodynamisch beungünstigte endständige Olefin gebildet werden muss, bevor die n-selektive Hydroformylierung ablaufen kann. Die Isomerisierungsrate muss sehr viel größer sein als die Hydroformylierungsrate, da nur so gewährleistet werden kann, dass genug α -Olefin in der Reaktionsmischung vorhanden ist. Bei einer zu geringen Isomerisierungsrate würde die Bildung von iso-Aldehyden begünstigt. Ist das

α -Olefin erst einmal gebildet, so reagiert dieses sehr viel schneller ab als die internen Olefine, wodurch eine Bildung von n-Aldehyd begünstigt wird. Darüber hinaus sollte das Katalysatorsystem auch eine hohe n-Selektivität bei der Hydroformylierung ausgehend von α -Olefinen besitzen, da sich auch aus einem α -Olefin noch ein iso-Aldehyd bilden kann. Ein Katalysatorsystem, welches für seine n-Selektivität ausgehend von α -Olefinen bekannt ist, wurde bereits 1988 von UCC patentiert [61]. Hierbei handelt es sich um den chelatisierenden Biphosphitliganden BIPHEPHOS (vgl. Abb. 2.23).

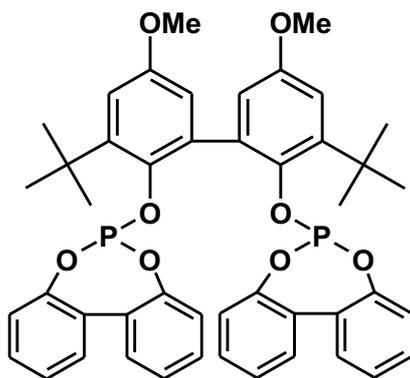


Abbildung 2.23: Von UCC patentierter Biphosphit-Ligand BIPHEPHOS

Dieser Ligand wurde ursprünglich für die Selektivitätssteigerung bei der Hydroformylierung von Propen entwickelt. Er bildet in Kombination mit Rhodium einen sehr aktiven und zugleich hochselektiven Hydroformylierungskatalysator ausgehend von α -Olefinen [62]. Durch Bestimmung einer optimalen Reaktionstemperatur, bei der die Isomerisierung schnell und der Hydrierungsanteil noch nicht zu hoch ist, müssten sich auch innenständige Olefine sehr selektiv zu den entsprechenden n-Aldehyden umsetzen lassen.

Die isomerisierende Hydroformylierung von innenständigen Olefinen zu linearen Aldehyden wird zurzeit sowohl von der chemischen Industrie [63-68] als auch von mehreren Universitäten [69-76] untersucht, da sich so z.B. aus dem relativ günstigen Rohstoff Raffinat II (37 Gew.-% 2-Buten) ein hochwertiger linearer Aldehyd herstellen lässt, der zu Kunststoffweichmachern weiterverarbeitet werden kann.

Celanese beschreibt einen Phosphin-Chelat-Liganden mit einem starren Xanthengerüst. Dieser Ligand liefert in Kombination mit Rhodium eine Selektivität zum linearen Aldehyd n-Pentanal von 85 % (vgl. Abb. 2.24).

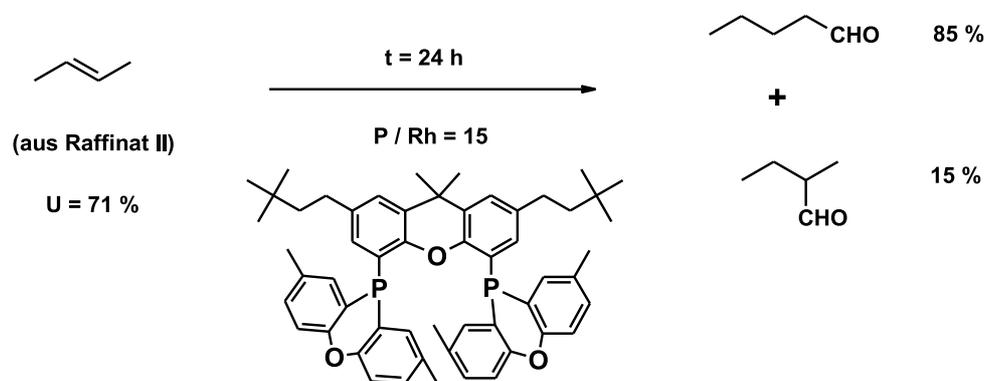


Abbildung 2.24: Celanese-Katalysator zur Hydroformylierung von 2-Buten [66, 67, 68]

Börner beschreibt einen sehr aktiven Hydroxy-Phosphonitliganden für die isomerisierende Hydroformylierung von internen Octenen. Die Selektivität zum linearen Aldehyd n-Nonanal liegt mit 48 % aufgrund der hohen Aktivität des Liganden nicht sehr hoch. Des Weiteren kommt es aufgrund der reaktionsfähigen Hydroxylgruppe zur intermolekularen Umesterung an der Phosphonitgruppe [74].

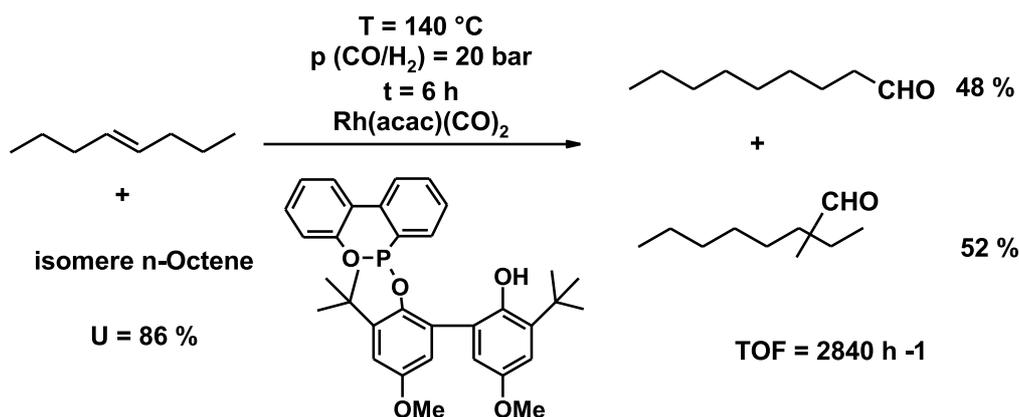


Abbildung 2.25: Hydroformylierung interner Olefine mit dem Hydroxy-Phosphonit-Liganden nach Börner [74]

2.5 Katalysatorrückführung in der homogenen Katalyse

Vorteile der homogenen Übergangsmetallkatalyse gegenüber der heterogenen Katalyse bestehen oft darin, dass sich durch die Anordnung der Liganden am Katalysatormetall die Selektivität der Reaktion wesentlich beeinflussen lässt. Durch metallorganische Katalyse sind organischen Verbindungen zugänglich, die ansonsten nur über komplizierte mehrstufige Synthesen hergestellt werden könnten. Als Problem bei homogenkatalytischen Verfahren wird oftmals der relativ hohe Preis der benötigten Edelmetalle angesehen (vgl. Tab. 2.5).

Tabelle 2.5: Entwicklung einiger Edelmetallpreise in den letzten vier Jahren

Stand	Quelle	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Iridium	Platin
06/2000	Degussa	3 \$/g	68 \$/g	24 \$/g	10 \$/g	19 \$/g
08/2002	Degussa	2,6 €/g	26,45 €/g	11,05 €/g	10,75 €/g	18,05 €/g
10/2003	Umicore	-	15,40 €/g	6,2 €/g	-	20,75 €/g

Trotz der hohen Kosten für Edelmetalle werden zahlreiche Massenchemikalien mittels homogener Übergangsmetallkatalyse großtechnisch hergestellt (vgl. Abschnitt 2.2). Dies ist immer dann einfach möglich, wenn pro Mol Katalysatormetall eine große Produktmenge gebildet und der Katalysatorverlust niedrig gehalten wird. Ein entscheidendes Problem der homogenen Übergangsmetallkatalyse besteht jedoch genau darin, dass nach erfolgter Reaktion die Produkte und der Katalysator weiterhin eine einzige Phase bilden und somit die Frage der Katalysatorabtrennung und Rückführung auftritt. Nur wenn der Katalysator in extrem kleinen Mengen in der Reaktion eingesetzt wird, kann er eventuell im Endprodukt verbleiben. In allen anderen Fällen muss der Katalysator vom Produkt abgetrennt werden, meist schon aus ökonomischen Gründen. Insbesondere die Edelmetalle Rhodium, Platin und Palladium sind so teuer (vgl. Tab. 2.5), dass keine nennenswerten Metallverluste auftreten dürfen. Hierzu wurden in den letzten Jahren neben den thermischen und chemischen Trennmethode diverse weitere Recycling-Konzepte entwickelt, auf die in den folgenden Abschnitten kurz eingegangen wird [77, 78].

2.5.1 Immobilisierte Homogenkatalysatoren

Bisher werden in der technischen Chemie diverse Unit-Operations wie z.B. Destillation, Extraktion, Kristallisation und Katalysator-Zersetzung angewendet, um homogene Katalysatoren vom Reaktionsgemisch abzutrennen. Neben diesen etablierten Trennmethoden gibt es in den letzten Jahren auch vielversprechende Bemühungen, die Vorteile der homogenen Katalyse mit der einfachen Abtrennbarkeit der heterogenen Katalyse zu kombinieren. Man spricht dann von so genannten heterogenisierten Homogenkatalysatoren, also ursprünglich homogenen Katalysatorsystemen, die durch eine Wechselwirkung (kovalente Bindung oder van-der-Waals-Wechselwirkung) auf einem meist anorganischen Träger fixiert werden. Je nach Art und Weise der dabei zur Anwendung kommenden Wechselwirkung bzw. Herstellungsmethode unterscheidet man noch weiter (vgl. Abb. 2.26):

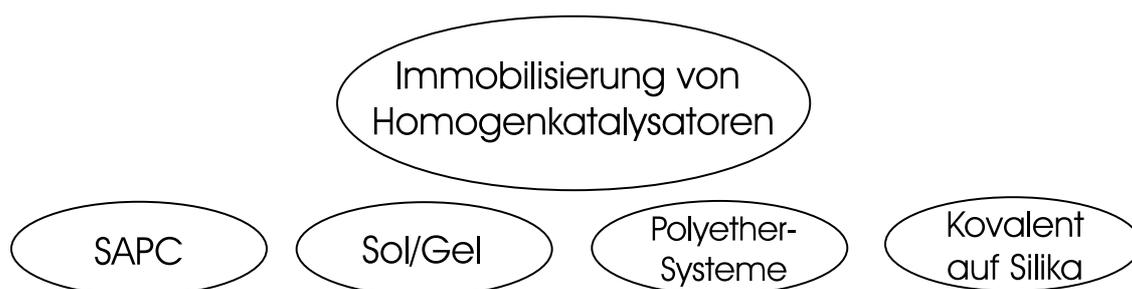


Abbildung 2.26: Untergruppen der heterogenisierten Homogenkatalysatoren

SAPC Ein sehr interessantes Konzept ist die Immobilisierung von wasserlöslichen Homogenkatalysatoren in dünnen Wasserkanälen innerhalb von porösen Silikaten (SAPC = supported aqueous phase catalyst). Die chemische Reaktion findet dann in einem Katalysatorkorn, welches als Mikroreaktor dient, statt. Nach der Reaktion kann der heterogene Träger mit dem Homogenkatalysator in den Poren leicht abgetrennt werden. Li beschreibt ein solches Katalysatorsystem für die Hydroformylierung höherer Olefine unter Anwendung von kolloidalen Silikat-Partikeln (vgl. Abb. 2.27) [80]:

Sol/Gel Beim Sol/Gel-Verfahren wird ein homogener Katalysator kovalent in eine Silikat-Matrix eingebettet. Diese Matrix aus Polysilikaten wird durch einen Gelierungs-

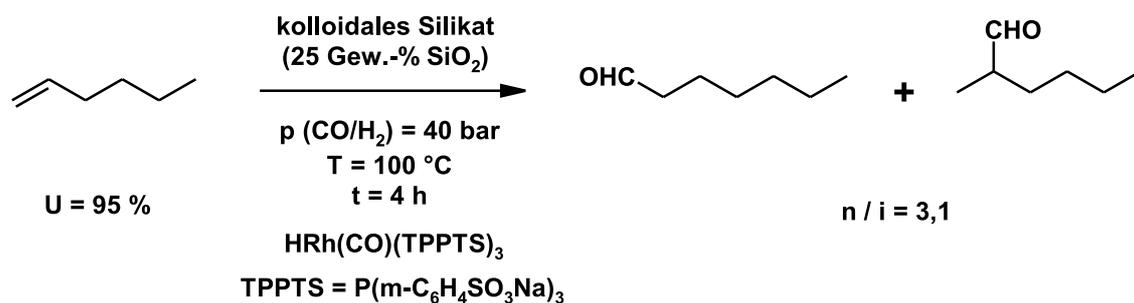


Abbildung 2.27: SAPC-Anwendung zur Hydroformylierung von 1-Hexen nach [80]

schritt (Co-Kondensation von Trialkoxy- und Tetra-Alkoxy-Silanen) gebildet. Van Leeuwen beschreibt ein solches System für die Immobilisierung von xanthenbasierten Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung von 1-Octen (vgl. Abb. 2.28) [79]. Der lineare Aldehyd wird hier mit einer bemerkenswerten Selektivität von 95 % erhalten.

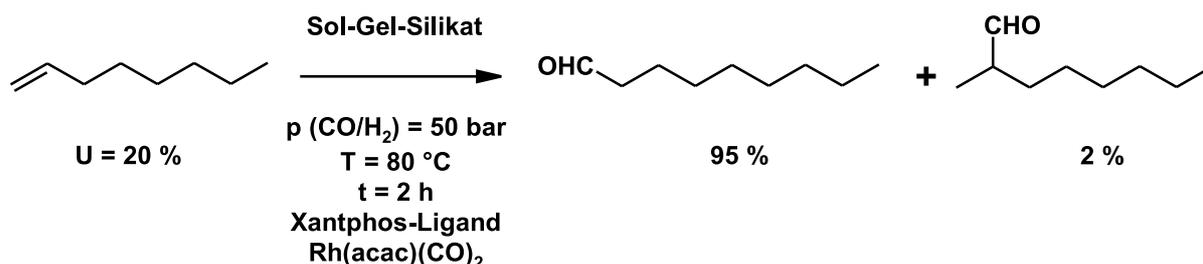


Abbildung 2.28: Sol/Gel-Anwendung zur Hydroformylierung von 1-Octen nach [79]

Polyether-Systeme Bei den so genannten Polyether-Ligandensystemen wird ein makromolekulares Polyether-System als Ligand für das Übergangsmetall eingesetzt. Der Ligand ist bei Raumtemperatur ein Feststoff und geht erst bei Reaktionstemperatur homogen in Lösung. Hier haben sich z.B. Ligandensysteme wie das PETAPO von Xiaozhong et al. in der Literatur bekannt gemacht (vgl. Abb. 2.29) [81, 82]:

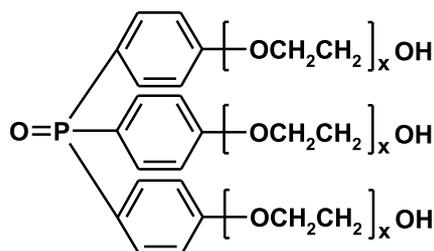


Abbildung 2.29: Polyether-Ligand PETAPO nach [81]

Mit derartigen Liganden ist die wässrig/organische rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Decen mit einem Umsatz von 96 % bei einer Aldehydselektivität von 93 % möglich. Der n-Anteil der gebildeten Aldehyde ist mit einem n/i - Verhältnis von 32/68 aber sehr gering.

Kovalent auf Silikaten Homogenkatalysatoren können auch direkt auf festen anorganischen Trägern imprägniert werden. Zu dieser Art von immobilisierten Homogenkatalysatoren hat Angelici ein System publiziert [83]. Hier kam ein Rhodium-Thiolat-Komplex-Katalysator auf SiO_2 (Rh-S/SiO_2) zum Einsatz. 1-Octen wurde innerhalb von 22 Stunden zu 70 % in die entsprechenden Aldehyde überführt. Das n/i-Verhältnis wird mit einem Wert von 4,2 angegeben.

2.5.2 Membrantechnik

Die Anwendungen von Membranen zur Recyclisierung von homogenen Katalysatorsystemen sind bisher sehr begrenzt. Bryant beschreibt einen homogenen Rhodiumkatalysator der in einer NAFION-Membran eingelagert ist. Untersucht wurde die Hydroformylierung von 1-Hexen (vgl. Abb. 2.30) [84, 85].

Hier wurden eine Aldehydausbeute von 13 % und ein sehr geringer n/i-Wert von 0,75 ermittelt. Die Umsätze und Ausbeuten wurden mit der entsprechenden homogen durchgeführten Reaktionen verglichen. Durch das Einbringen des Katalysators in die Membran wird ein Rückgang der Aldehydausbeute und eine Absenkung des n/i-Werts beobachtet. Das Katalysatorleaching wird als "nicht vorhanden" angegeben. Eine Realisierung im großtechnischen Maße ist ohne weitere Optimierungen nicht wirtschaftlich. Vor allem

sind die Umsätze von weniger als 20 % innerhalb von 5 Stunden zu gering.

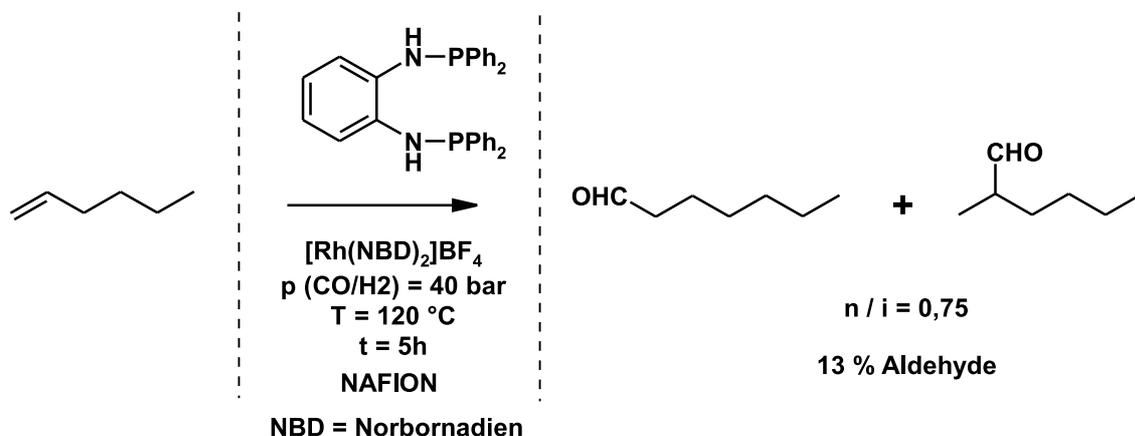


Abbildung 2.30: Homogener Rhodium-Katalysator zur Hydroformylierung von 1-Hexen nach [84]

Vogt et al. beschreiben ein sehr innovatives Konzept zur Rückhaltung homogener Katalysatorsysteme auf Basis eines kontinuierlichen Membranreaktors, bei dem eine Nanofiltrationseinheit verwendet wird (vgl. Abb. 2.31).

Das flüssige Edukt und der Katalysator werden über eine HPLC-Pumpe in den Reaktor gefördert. Über einen Gaseinlass können gasförmige Reaktanden in den Reaktor gelangen. Die gesamte Apparatur wird durch eine Zirkulationspumpe kontinuierlich betrieben. Das Produkt, welches die Eigenschaft hat, durch die Membran diffundieren zu können, wird in der Membran-Einheit vom homogenen Katalysator abgetrennt. Es werden kommerziell erhältliche Membranen vom Typ MPF50 (Koch Industries) verwendet. Dieses Recycling-Konzept ist nicht nur für ligandenmodifizierte Homogenkatalysatoren, wie z.B. Pd^{II}-Systeme anwendbar [86, 87], sondern es ist ebenfalls für die Zurückhaltung von kolloidal gelösten Nanopartikeln geeignet [88].

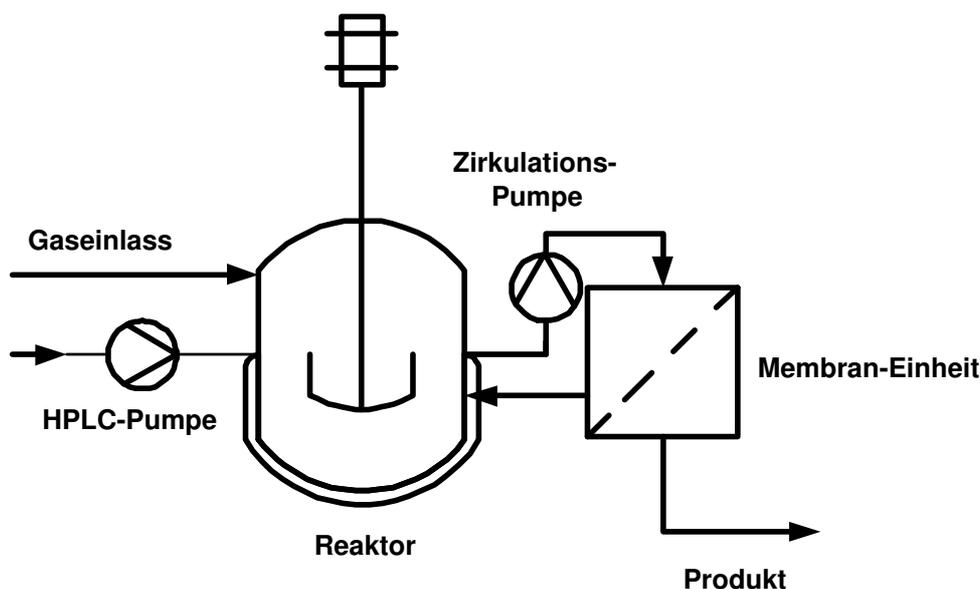


Abbildung 2.31: Kontinuierlich betriebener Membranreaktor nach [86, 87, 88]

2.5.3 Die Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik

Eine der besten Methoden der Katalysatorabtrennung ist die Anwendung der Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik (FFZP) [89]. Dazu wird die Reaktion in einem System zweier nicht mischbarer Flüssigphasen durchgeführt. In der unpolaren (organischen) Phase befinden sich meist die Ausgangs- und Endsubstanzen der chemischen Reaktion, während sich in der polaren Phase der Katalysator befindet (vgl. Abb. 2.32).

Durch kräftiges Rühren werden die beiden Phasen vermischt, wodurch die Phasengrenzfläche vergrößert wird. Nach vollendeter Reaktion lassen sich die beiden Phasen einfach dadurch trennen, dass das Rührwerk abgestellt wird. Der Katalysator befindet sich immer noch in der polaren Phase und kann erneut eingesetzt werden. In der Petrochemie wird die FFZP schon großtechnisch seit einigen Jahren angewendet. Das bedeutendste Beispiel ist der Shell-Higher Olefin Process (SHOP), mit dem Ethen sehr selektiv zu länger-kettigen, linearen alpha-Olefinen oligomerisiert wird. Der Katalysator, der aus einem Nickelsalz, einem Reduktionsmittel und Phosphinoessigsäure als Ligand in situ gebildet wird, ist dabei in dem polaren organischen Lösungsmittel 1,4-Butandiol gelöst. Während der Reaktion werden die oligomeren alpha-Olefine als unpolare Phase

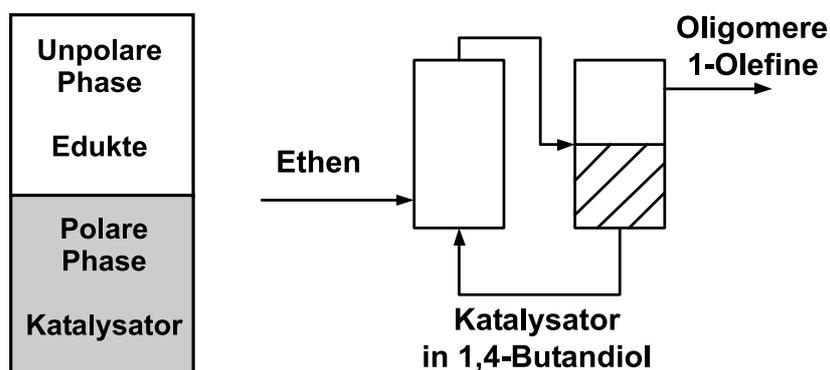


Abbildung 2.32: Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik (links)
und Fließbild des SHOP-Prozesses (rechts) nach [89, 77]

abgeschieden und können so einfach von der Katalysatorphase abgerahmt werden. Folglich kann das Produkt in einem Abscheider (vgl. Abb. 2.32) abgetrennt werden, während der Katalysator im Kreis gefahren wird [77].

2.5.4 Thermoregulierte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme

Ausgehend von einem reinen Zweiphasensystem mit einer polaren und einer unpolaren Lösungsmittelkomponente ist es außerdem möglich, durch gezielte Zugabe einer dritten Lösungsmittelkomponente ein so genanntes temperaturabhängiges Zwei/Einphasensystem aufzubauen. Das dritte Lösungsmittel liegt mit seiner Polarität zwischen den Polaritäten der beiden anderen Lösungsmittel. Das dritte Lösungsmittel wird auch als Löslichkeitsvermittler bezeichnet. Derartige ternäre Lösungsmittelsysteme werden durch Dreiecksdiagramme beschrieben. Dazu werden an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks die Lösungsmittelkomponenten eingetragen; auf den Seiten des Dreiecks befinden sich die jeweiligen Gewichtsanteile der Komponente. Eine Ecke des Diagramms entspricht einem Gewichtsanteil von 100% der jeweiligen Komponente. Für das Lösungsmittelsystem Cyclohexan-Propylencarbonat-Toluol ist dies in Abbildung 2.33 exemplarisch dargestellt. Toluol dient hier als Löslichkeitsvermittler.

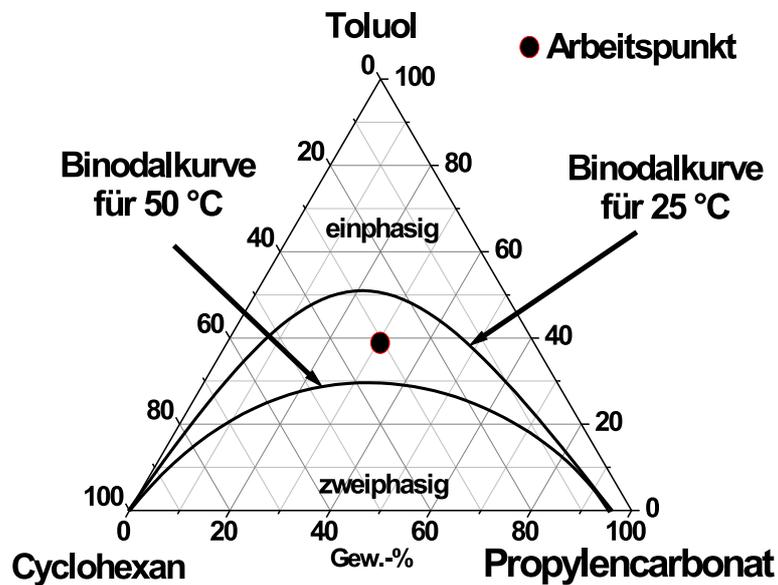


Abbildung 2.33: Dreiecksdiagramm für das ternäre Gemisch
Cyclohexan-Propylencarbonat-Toluol

Bei einem ternären Gemisch wird das Zweiphasengebiet durch die Binodalkurve begrenzt [90]. Unterhalb der Binodalkurve liegt das Lösungsmittelsystem zweiphasig, oberhalb der Binodalkurve einphasig vor. Aus Abbildung 2.33 ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung der Binodalkurve in Richtung der Cyclohexan-Propylencarbonat-Achse bewirkt. Dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um durch gezielte Wahl der Temperatur die Anzahl der Phasen des Lösungsmittelsystems zu steuern [91, 92]. Dabei kommen grundsätzlich alle die Lösungsmittelsysteme in Frage, deren Zusammensetzungen zwischen den beiden Binodalkurven liegen. Dieser Bereich wird auch als Arbeitsbereich bezeichnet.

Unterhalb der Entmischungstemperatur T_E liegt das System zweiphasig vor (vgl. Abb. 2.34). Der Katalysator befindet sich in der polaren Phase, während die Edukte der Reaktion in der unpolaren Phase gelöst sind.

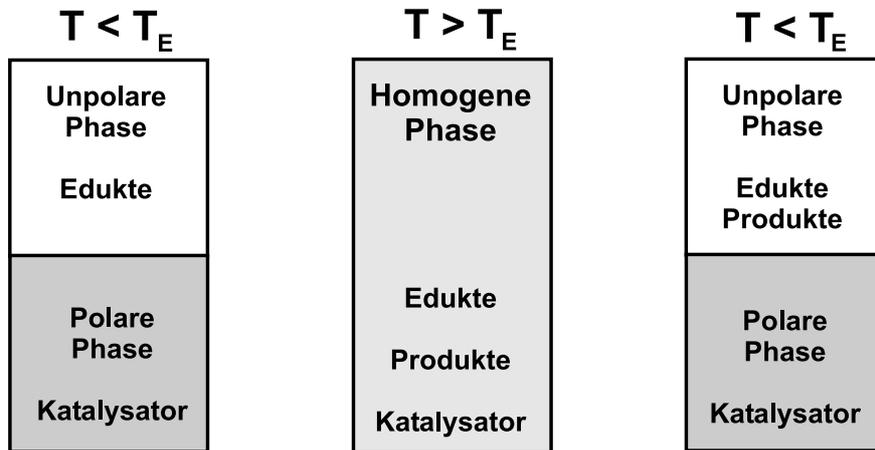


Abbildung 2.34: Katalysatorrecycling in temperaturregulierten Mehrkomponentenlösungsmittelsystemen (TML)

Wird die Temperatur in einen Bereich oberhalb von T_E gebracht, vermischen sich die Phasen. Die Reaktion läuft nun in einer homogenen Phase ab, da sich die Lösungsmittel vollständig vermischt haben. Nach vollendeter Reaktionszeit werden die Phasen durch einfaches Abkühlen unterhalb von T_E wieder separiert. Der Katalysator befindet sich wieder in der polaren Phase, kann abgetrennt und erneut eingesetzt werden. Die Produkte und die eventuell verbliebenen Edukte der Reaktion befinden sich in der unpolaren Phase und stehen zur weiteren Aufarbeitung bereit.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Entwicklung einer Reaktionssequenz aus Metathese eines C₅-Olefinsschnitts zu hauptsächlich linearen C₈-Olefinen und nachgeschalteter isomerisierender Hydroformylierung dieser C₈-Olefine zum linearen C₉-Aldehyd dargestellt. Für den Hydroformylierungsschritt wurde eine erste Wirtschaftlichkeitsabschätzung für den Scale-Up in den technischen Maßstab durchgeführt. Des Weiteren werden die Ergebnisse der isomerisierenden Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern, wie z.B. des Ölsäuremethylesters, zu den entsprechenden unverzweigten Formylverbindungen dargestellt (vgl. Abb. 3.1).

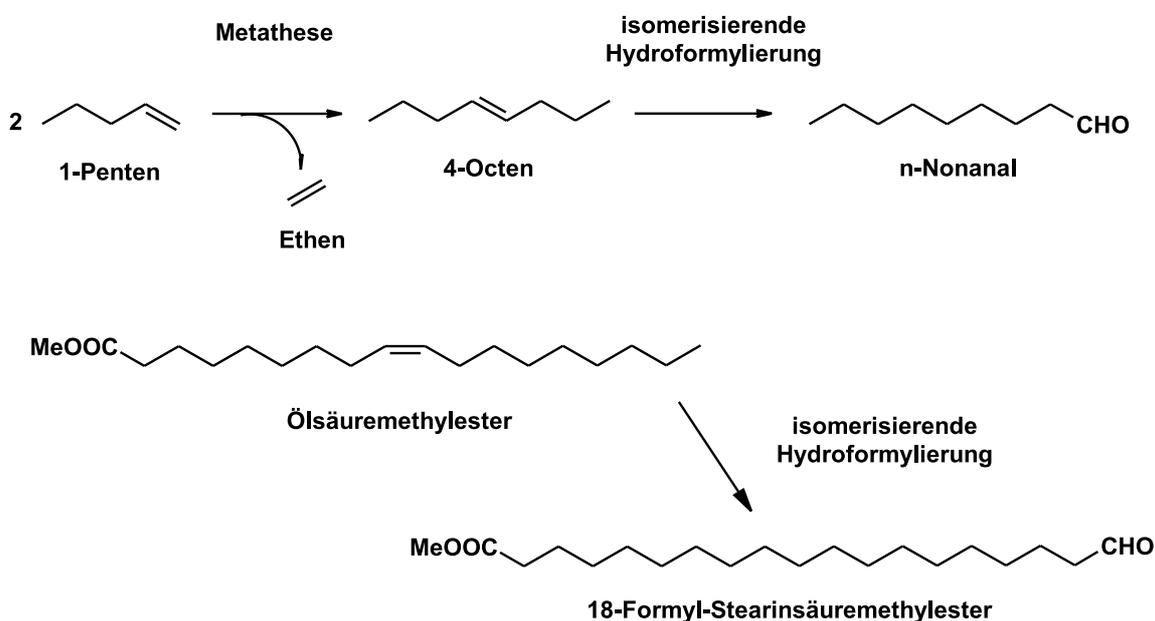


Abbildung 3.1: Untersuchte Reaktionen

3.1 Heterogenkatalysierte Metathese von C₅-Olefinen

3.1.1 Homometathese von 1-Penten

Die Untersuchungen zur heterogenkatalysierten C₅-Olefinmetathese wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Für alle Experimente wurde der gleiche heterogene Rheniumoxid Katalysator (Re₂O₇ / Al₂O₃) eingesetzt. Abbildung 3.2 zeigt das Reaktionsschema der Homometathese linearer Pentene.

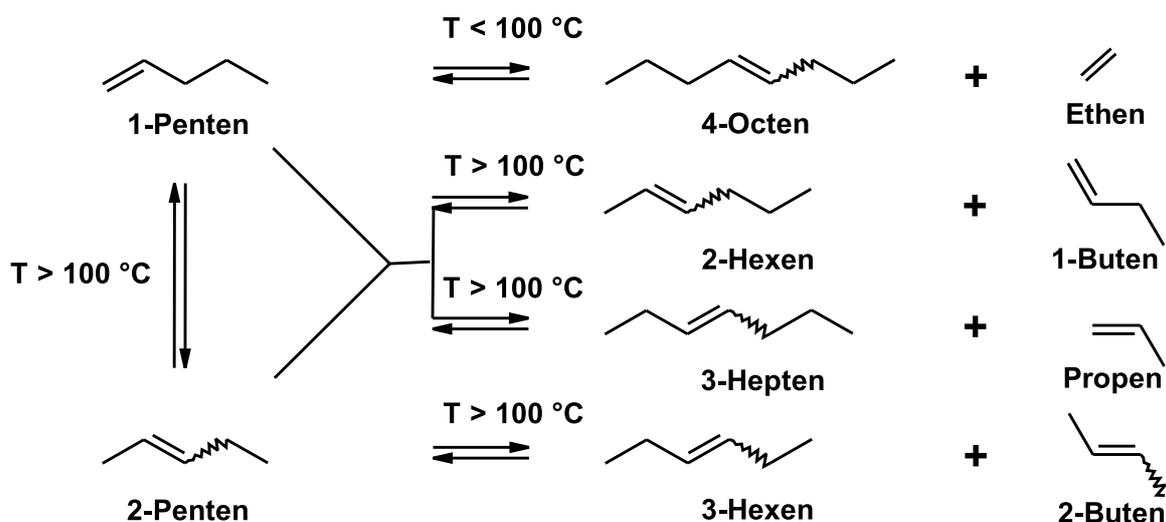


Abbildung 3.2: Reaktionsschema der Homometathese linearer Pentene

Variation der Temperatur

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Homometathese von 1-Penten wurde im Bereich von 40 °C bis 200 °C untersucht. Als Katalysatorbelastung wurde eine WHSV (WHSV = weight hourly space velocity) von 160 g 1-Penten pro g Re₂O₇ und Stunde gewählt. Die Metallbeladung des Katalysators betrug 6,5 Gew.-% Re₂O₇ / Al₂O₃. In Abbildung 3.3 sind der Umsatz an 1-Penten und die Selektivität zu 4-Octen und Ethen gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen.

Der Umsatz an 1-Penten liegt im beobachteten Temperaturbereich konstant bei 35%. Die Selektivität zu den Reaktionsprodukten 4-Octen und Ethen hat bis zu einer Temperatur von 100 °C einen konstant hohen Wert von 98%. Erst bei Temperaturen oberhalb

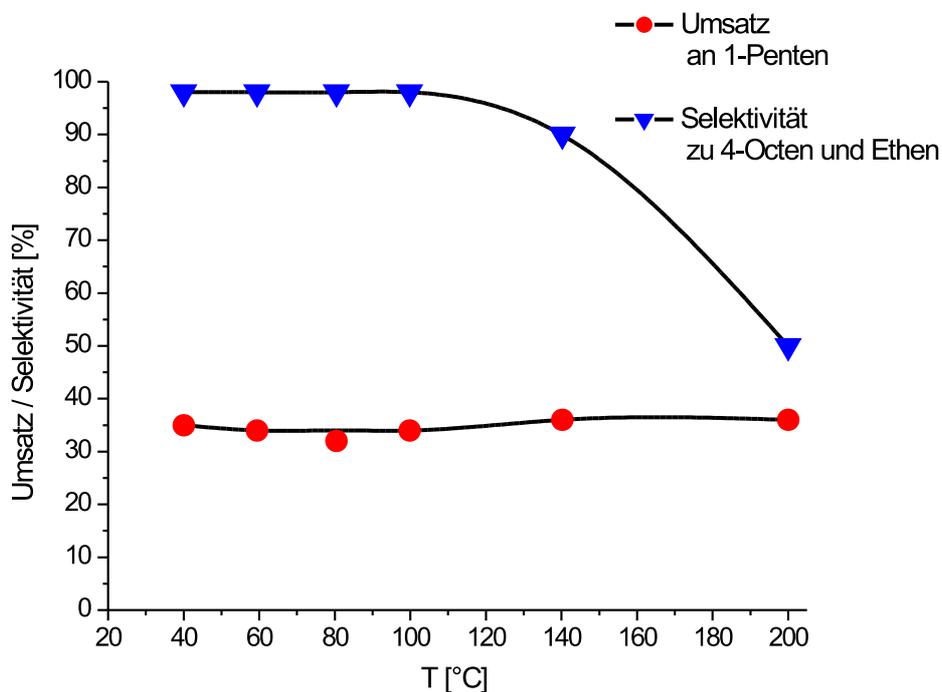


Abbildung 3.3: Temperaturvariation der Homometathese von 1-Penten, Reaktionsbedingungen: WHSV = 160 g 1-Penten pro g Rheniumoxid und Stunde, 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid

100 °C sinkt die Selektivität stark ab und erreicht bei 200 °C einen Wert von 50%. Diese starke Abnahme ist dadurch zu begründen, dass bei höheren Temperaturen eine starke Isomerisierung des 1-Pentens zum thermodynamisch stabileren 2-Penten eintritt und so die Produktvielfalt der Reaktion steigt.

Variation der Katalysatorbelastung

Mit den Ergebnissen der Temperaturversuche wurde anschließend die Belastung des Katalysators mit 1-Penten bei 100 °C und zum Vergleich mit 60 °C gemessen. Bei 60 °C steigen die Umsätze mit fallendem WHSV-Wert bis auf 25% und bleiben dann konstant. Wesentlich höhere Umsätze sind bei 100 °C möglich und erreichen mit ca. 40% bei WHSV=70 h⁻¹ ihr Maximum. Die Selektivitäten sind in beiden Fällen im Bereich

von 93-99% und sind dabei nur unwesentlich von der Katalysatorbelastung abhängig. Tendenziell steigen die Selektivitäten mit größeren WHSV-Werten.

3.1.2 Homometathese von 3-Methyl-1-buten

Bei der Homometathese von 1-Penten wurde mit 100 °C eine optimale Reaktionstemperatur gefunden. Die Umsätze sind hier mit 36% nahe am theoretischen Maximum von 50% und die Isomerisierung, die zu einer Absenkung der Selektivitäten zu den linearen Produkten führt, ist mit 2% sehr gering. Die Siedepunkte der hier untersuchten Olefine, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten und 2-Methyl-1-buten liegen bei 30,0 °C, 20,1 °C bzw. 31,2 °C [93]. Somit ist bei $T = 100$ °C für alle drei Olefine eine Reaktionsführung in der Gasphase sichergestellt. Die Homometathese von 3-Methyl-1-buten liefert ein Isomerenmisch aus cis- und trans-2,5-Dimethyl-3-hexen und Ethen (vgl. Abb. 3.4).

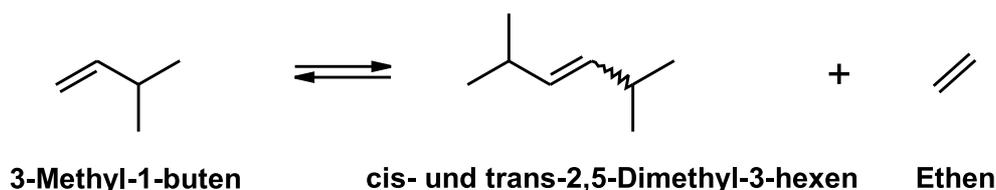


Abbildung 3.4: Reaktionsschema der Homometathese von 3-Methyl-1-buten

Abbildung 3.5 zeigt die Variation der Katalysatorbelastung im Bereich von $\text{WHSV} = 70$ bis 350 h^{-1} . Der Umsatz an 3-Methyl-1-buten sinkt im beobachteten Bereich von 37 % auf 22 % ab, während die Selektivität zu 2,5-Dimethyl-3-hexen und Ethen konstant auf einem Niveau von 98 % bleibt. Für einen WHSV-Wert von 160 h^{-1} verhalten sich die Homometathesen von 1-Penten und 3-Methyl-1-buten somit bzgl. Umsatz und Selektivität zu den entsprechenden Zielprodukten gleich.

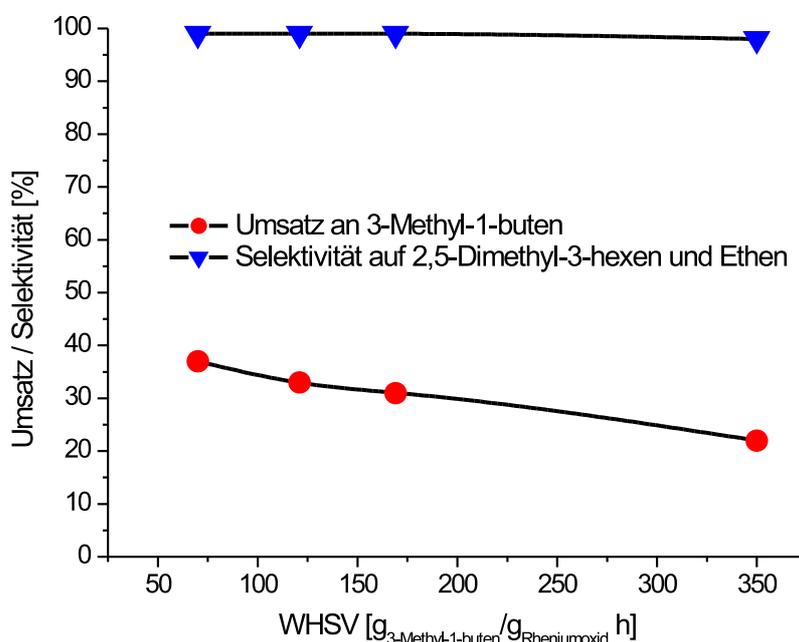


Abbildung 3.5: Variation der Katalysatorbelastung der Homometathese von 3-Methyl-1-buten, Reaktionsbedingungen: 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid, $T = 100\text{ °C}$

3.1.3 Homometathese von 2-Methyl-1-buten

Die Untersuchungen zur Homometathese von 2-Methyl-1-buten wurde mit einem Isomergemisch aus 92 Gew.-% 2-Methyl-1-buten, 5 Gew.-% 2-Methyl-2-buten und 3 Gew.-% weiterer C₅-Olefine bei einer Katalysatorbelastung von $\text{WHSV} = 100\text{ h}^{-1}$ und einer Reaktionstemperatur von 100 °C durchgeführt. Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Isomerisierung wurde ebenfalls ein Versuch bei 60 °C durchgeführt. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die in runden Klammern angegebenen Prozentangaben beziehen sich auf eine Reaktionstemperatur von 100 °C , während sich die in eckigen Klammern angegebenen Werte auf eine Reaktionstemperatur von 60 °C beziehen.

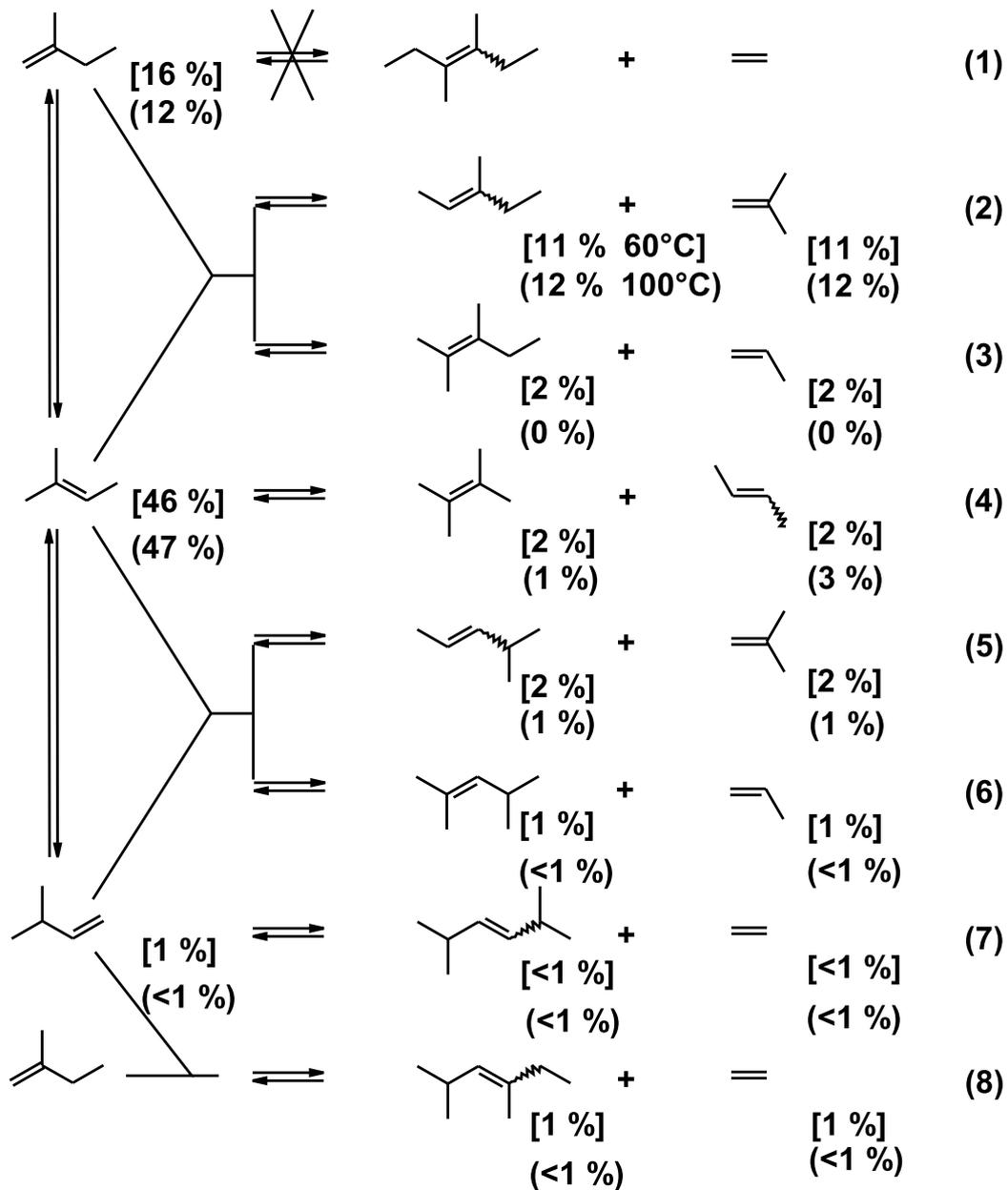


Abbildung 3.6: Metathese von 2-Methyl-1-buten, Angaben in Mol-%, eckige Klammern 60 °C, runde Klammern 100 °C, Reaktionsbedingungen: 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid, WHSV = 100 / h

Das 2-Methyl-1-buten geht keine Reaktion mit sich selbst ein (vgl. Abb. 3.6 Zeile 1). Das 2-Methyl-1-buten isomerisiert zum 2-Methyl-2-buten, welches wiederum in geringem Maße zum 3-Methyl-1-buten isomerisiert. Durch diese Isomerisierungen wird eine Vielzahl von Folgereaktionen ermöglicht. Als Reaktionen laufen hauptsächlich die Kreuz- und Selbstmetathesen des 2-Methyl-2-butens ab (vgl. Abb. 3.6 Zeilen 2-6). Hierbei werden bevorzugt 3-Methyl-2-penten und Isobuten gebildet (Zeile 2), während die dazu konkurrierende Reaktion (Zeile 3) bei 60 °C nur zu etwa einem Fünftel bzw. bei 100 °C gar nicht stattfindet. Hierfür sind voraussichtlich sterische Hinderungen bei der Bildung des Metallacyclobutan-Übergangszustandes verantwortlich. Die weiteren Reaktionen sind die Metathesen des 3-Methyl-1-butens (Zeilen 7 und 8). Durch Variation der Temperatur konnte kein signifikanter Einfluss auf die Isomerisierung des 2-Methyl-1-Butens festgestellt werden. Auch bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf 60 °C wurde keine Homometathese des 2-Methyl-1-butens beobachtet.

3.1.4 Kreuzmetathesen

Zur Überprüfung des Einflusses kleiner Mengen alkylverzweigter C₅-Olefine in einem 1-Penten-reichen C₅-Olefinschnitt wurden Kreuzmetatheseversuche des 1-Pentens mit 3-Methyl-1-buten und 2-Methyl-1-buten durchgeführt.

1-Penten und 3-Methyl-1-buten

In Abbildung 3.7 ist die Zusammensetzung des Kreuzmetatheseversuchs eines äquimolaren Gemischs von 1-Penten und 3-Methyl-1-buten dargestellt.

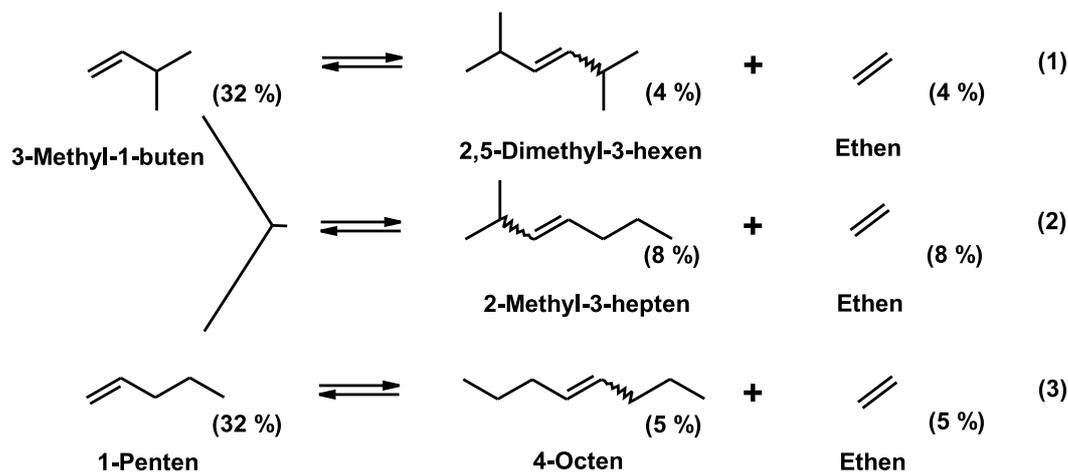


Abbildung 3.7: Metathese von 1-Penten und 3-Methyl-1-buten, Angaben in Mol-%, Reaktionsbedingungen: WHSV = 80 / h, T = 100 °C, 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs entspricht der statistischen Erwartung, dass die Kreuzmetatheseprodukte in doppelt so hoher Konzentration vorliegen wie die Reaktionsprodukte der jeweiligen Homometathesen. Eine Bevorzugung der Homometathese gegenüber der Kreuzmetathese ist bei dieser Eduktkombination nicht zu beobachten. Die Selektivität zu den Reaktionsprodukten Ethen, 4-Octen, 2-Methyl-3-hepten und 2,5-Dimethyl-3-hexen und der Umsatz an Olefin dieser Kreuzmetathese sind in Abbildung 3.8 gegen den WHSV-Wert aufgetragen.

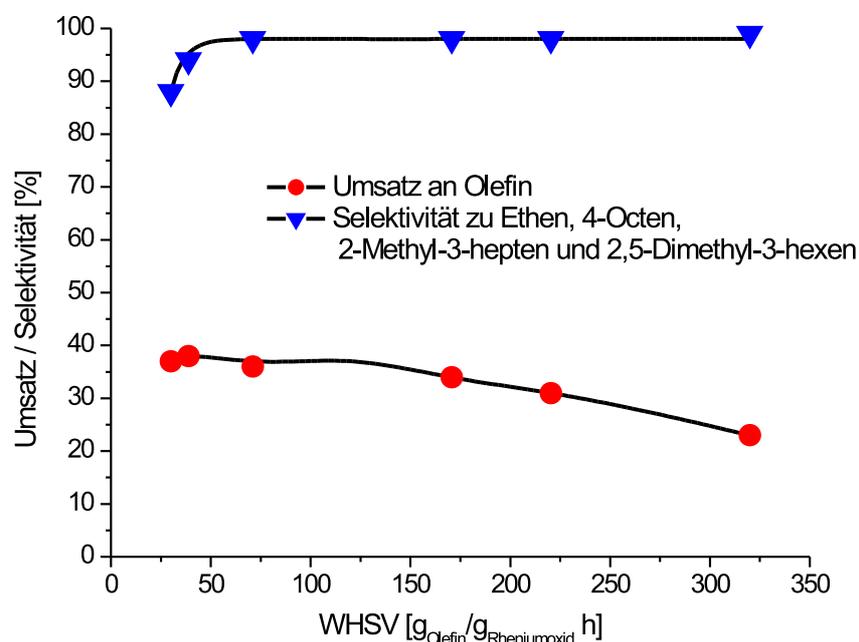


Abbildung 3.8: Variation der Katalysatorbelastung bei der Kreuzmetathese von 1-Penten und 3-Methyl-1-buten, Reaktionsbedingungen: $T = 100\text{ °C}$, 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid

Bei Belastungen mit einer WHSV kleiner 80 h^{-1} sinkt die Selektivität ab; der Umsatz des Olefins liegt bei ca. 40%. Durch eine längere Verweilzeit im Katalysatorkorn kommt es zur Bildung von Verkokungsprodukten. Bei Katalysatorbelastungen mit einer WHSV größer 150 h^{-1} nimmt der Olefinumsatz bei gleich bleibender Selektivität von 99 % ab. Bei höheren WHSV - Werten spielt die Verkokung folglich eine untergeordnete Rolle.

1-Penten und 2-Methyl-1-buten

In Kreuzmetathesen bei $T = 60\text{ °C}$ und $T = 100\text{ °C}$ (vgl. Abb. 3.9) findet keine Homometathese des 2-Methyl-1-butens statt, wie bereits gezeigt wurde. Auch hier isomerisiert das 2-Methyl-1-buten zum 2-Methyl-2-buten. Eine weitere Isomerisierung des 2-Methyl-2-butens zum 3-Methyl-1-buten, wie bei der Homometathese des 2-Methyl-1-butens, konnte nicht beobachtet werden. Offensichtlich reagiert das 2-Methyl-2-buten, sobald

es gebildet wird, mit dem in der Reaktionslösung vorhandenen 1-Penten (vgl. Abb. 3.9 Zeilen 5 und 6). Ebenfalls reagiert das 1-Penten mit dem 2-Methyl-1-buten und mit sich selber zu den entsprechenden Reaktionsprodukten (Zeilen 7 und 8).

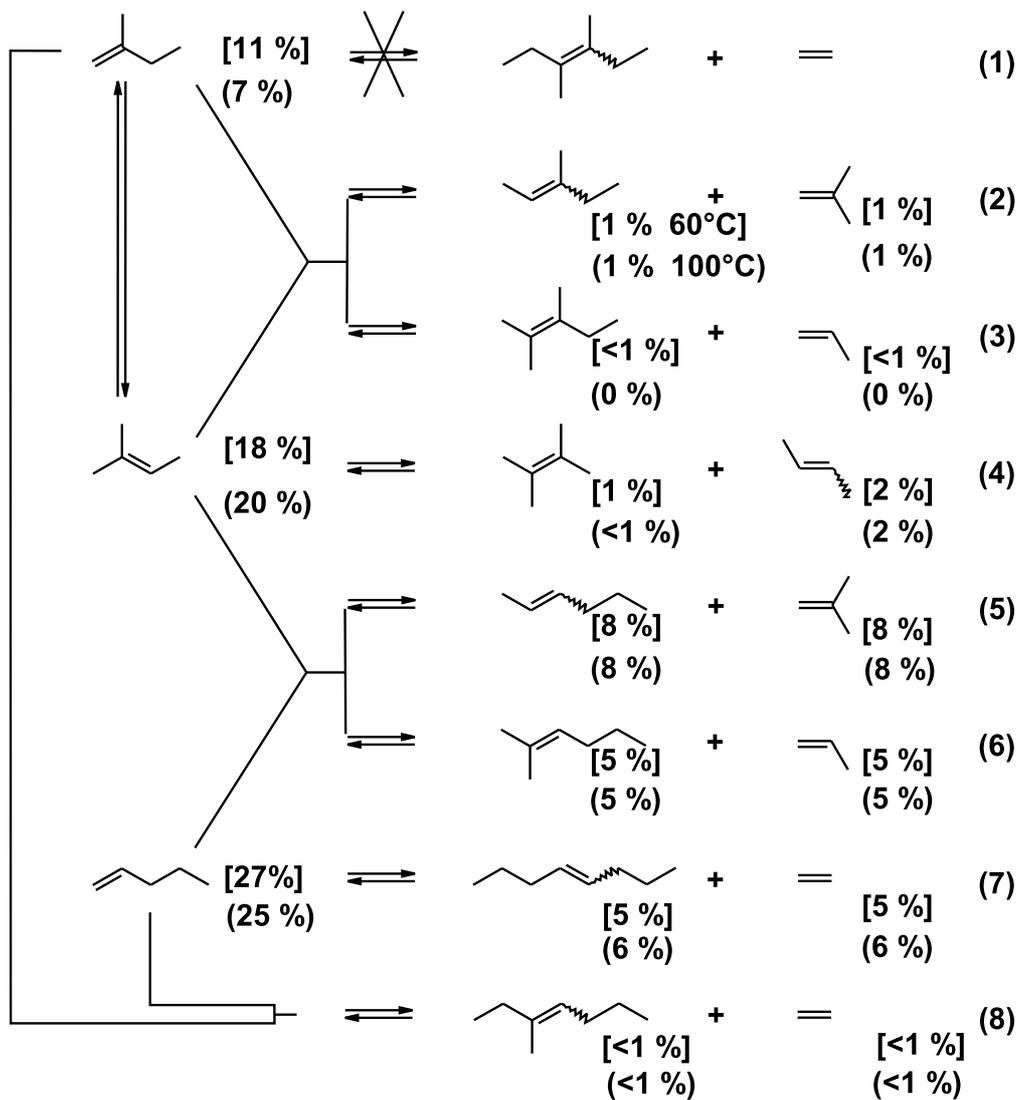


Abbildung 3.9: Kreuzmetathese von 1-Penten mit 2-Methyl-1-buten, Angaben in Mol-%, eckige Klammern 60 °C, runde Klammern 100 °C, Reaktionsbedingungen: 6,5 Gew.-% Rheniumoxid auf Aluminiumoxid, WHSV = 100 / h

3.1.5 Zusammenfassung der Homo- und Kreuzmetathesen

Die Homometathesen von 1-Penten und 3-Methyl-1-buten laufen in etwa gleich schnell ab. Bei genauerer Betrachtung reagiert das 3-Methyl-1-buten minimal langsamer, da es aufgrund der Alkylverzweigung in 3-Position zu einer geringen sterischen Hinderung kommt. Liegt die Alkylverzweigung direkt an der (C,C)-Doppelbindung, wie beim 2-Methyl-2-buten und 2-Methyl-1-buten, ist die Bildung des Metallacyclobutan-Übergangszustandes erschwert, wodurch die Homometathesen gehemmt sind. 2-Methyl-1-buten isomerisiert zum 2-Methyl-2-buten und weiter zum 3-Methyl-1-buten. Bei den Kreuzmetathesen sticht die Reaktion von 1-Penten mit 2-Methyl-1-buten hervor. Aufgrund des sterischen Anspruchs des 2-Methyl-2-butens, das sich durch Isomerisierung aus dem 2-Methyl-1-buten bildet, tritt keine Homometathese ein, sondern es erfolgt in geringem Maße die Kreuzmetathese mit dem sterisch sehr viel anspruchsloseren linearen 1-Penten (vgl. Abb. 3.9). Zusammenfassend gilt für die Reaktivität von C₅-Olefinen in der Homometathese (vgl. Abb. 3.10):



Abbildung 3.10: Reaktivitätsreihe der verwendeten C₅-Olefine in der Homometathese

Für die Herstellung überwiegend unverzweigter C₈-Olefine ist ein 1-Penten-reicher C₅-Olefinschnitt erforderlich. Bereits geringe Mengen alkyverzweigter C₅-Olefine bewirken einen drastischen Selektivitätsrückgang bzgl. der gewünschten n-Octene, da sie nicht nur mit sich selbst in der Homometathese reagieren, sondern auch eine Kreuzmetathese mit 1-Penten eingehen.

3.2 Isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen in Toluol

Zur Auffindung der optimalen Reaktionsparameter der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen zu n-Nonanal werden in den nächsten Abschnitten die folgenden Parameter variiert: Art der Ligandenmodifikation, Temperatur, Druck, Rhodiumkonzentration, Phosphor/Rhodium-Verhältnis, Reaktionszeit. Als Lösungsmittel kam Toluol zum Einsatz.

3.2.1 Variation der Liganden

Zunächst wurden die folgenden Liganden (vgl. Abb. 3.11) in vergleichenden Hydroformylierungsexperimenten eingesetzt.

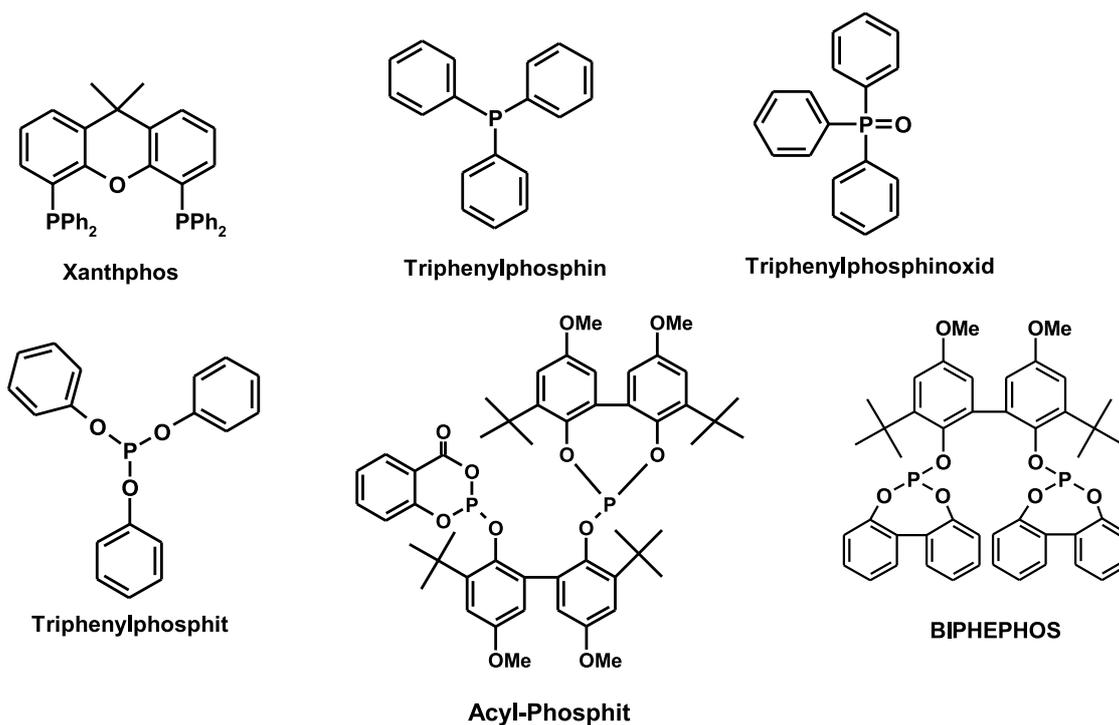


Abbildung 3.11: Verwendete Liganden für die isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Ligandenvariation: Reaktionsbedingungen: T = 125 °C, p(CO/H₂=1/1) = 20 bar, 0,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, 10 mmol trans-4-Octen, 20 ml Toluol, P/Rh = 6, t = 4h

Ligand	Umsatz Octen [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	Selektivität n-Nonanal [%]
Triphenylphosphin	60	59	3
Triphenylphosphinoxid	39	18	56
Triphenylphosphit	4	1	27
Xantphos	12	10	82
Acyl-Phosphit	96	84	87
BIPHEPHOS	82	80	89

Der Ligand BIPHEPHOS, der bereits seit 1980 von der UCC patentrechtlich gesichert ist, liefert die beste Selektivität auf das n-Nonanal. Hier werden nur sehr geringe Mengen verzweigter Aldehyds und Hydrierungsprodukt (zusammen weniger als 3 %) gebildet. Da das Patent dieses Liganden in den nächsten Jahren ausläuft, wird das Katalysatorsystem aus Rh(acac)(CO)₂ und BIPHEPHOS in der nahen Zukunft ohne Lizenzgebühren an UCC nutzbar sein.

Eine Weiterentwicklung des Hydroxy-Phosphonit-Liganden von Börner (vgl. Kapitel 2.4.5) wird durch den Acyl-Phosphit Liganden repräsentiert. Hier wurde die freie Hydroxygruppe durch eine relativ inerte Phosphitfunktion ersetzt. Dieses System liefert zwar höhere Umsätze an trans-4-Octen, die Selektivität auf das n-Nonanal ist jedoch leicht verringert. Alle anderen eingesetzten Liganden liefern entweder zu geringe Umsätze an Olefin oder die Steuerung auf das Zielprodukt n-Nonanal ist, aufgrund der geringen Isomerisierungsaktivität, zu gering.

3.2.2 Variation der Temperatur

Der chelatisierende Phosphitligand BIPHEPHOS erwies sich als das beste System für die isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen zu n-Nonanal. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Untersuchungen mit diesem Liganden durchgeführt. In einer weiteren Versuchsreihe wurde zunächst die Reaktionstemperatur im Bereich von 80 - 150 °C variiert (vgl. Abb. 3.12).

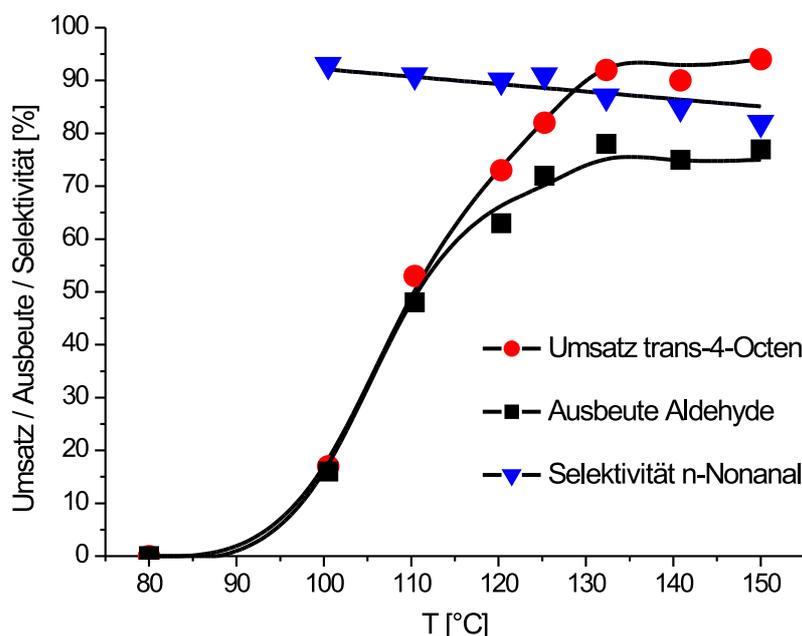


Abbildung 3.12: Temperaturvariation bei der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1) = 20$ bar, 0,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, 10 mmol trans-4-Octen, 20 ml Toluol, $P/\text{Rh} = 6$ (BIPHEPHOS), $t = 4\text{h}$

Es zeigt sich, dass ab einer Reaktionstemperatur von 110 - 130 °C die Umsatz- und Ausbeute-Kurven relativ stark voneinander abweichen. Dies ist auf den höheren Hydrierungsanteil bei diesen Temperaturen zurückzuführen. Ein Optimum liegt folglich bei einer Temperatur von 125 °C, da hier die Isomerisierung ausreichend schnell und die Hydrierung noch nicht zu stark ist.

3.2.3 Variation des Drucks

Zur Untersuchung des Drucks als Einflussgröße auf die isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen wurde im Bereich von $p = 10$ bis $p = 50$ bar variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Druckvariation. Reaktionsbedingungen: 0,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, 10 mmol trans-4-Octen, 20 ml Toluol, P/Rh = 6 (BIPHEPHOS), t = 4h, p(CO/H₂=1/1) = variabel

Temperatur [°C]	Druck [bar]	Umsatz Octen [%]	Selektivität n-Nonanal [%]
115	20	52	92
125	10	75	94
125	15	77	94
125	20	82	93
125	30	66	90
125	50	90	25

Es zeigt sich, dass die Selektivität auf das Zielprodukt n-Nonanal in einem Druckbereich von 10 bis 30 bar relativ konstant bei Werten zwischen 94 bis 90 % liegt. Erst ab einem Gesamtdruck von größer 30 bar sinkt die Selektivität stark ab und erreicht bei 50 bar einen minimalen Wert von 25 %. Dies ist dadurch zu erklären, dass aufgrund des hohen Synthesegasdrucks der steuernde Einfluss des Liganden verloren geht. Beim Übergang zu hohen Drücken wird nach und nach Ligand aus der Koordinationssphäre des Rhodiums verdrängt, was zur Bildung von verzweigten Aldehydisomeren führt. Zum Vergleich wurde auch noch einmal bei 115 °C gearbeitet. Es zeigt sich, dass bei dieser verringerten Temperatur zwar eine ähnlich hohe Selektivität erreicht wird, der Umsatz an Octen ist jedoch auf 52 % verringert. Dies deutet auf eine geringere Isomerisierungsrate bei dieser Temperatur hin.

3.2.4 Variation der Rhodiumkonzentration

Zur Überprüfung des Konzentrationseinflusses wurden drei Experimente mit unterschiedlicher Rhodiumkonzentration durchgeführt. Das P/Rh-Verhältnis wurde mit 6 / 1 konstant gehalten (vgl. Tab. 3.3).

Tabelle 3.3: Ergebnisse der Variation der Katalysatorkonzentration.

Reaktionsbedingungen: 10 mmol trans-4-Octen, 20 ml Toluol, P/Rh = 6 (BIPHEPHOS), $t = 4\text{h}$, $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 20\text{ bar}$, $T = 125\text{ °C}$

c(Rhodium) [Mol.-%]	Umsatz Octen [%]	Ausbeute n-Nonanal [%]	Selektivität n-Nonanal [%]
0.10	86	29	34
0.25	85	65	76
0.50	75	67	89

Die Ergebnisse zeigen, dass die Umsätze bei allen drei Konzentrationen relativ konstant bei Werten um die 80 % bleiben. Die Ausbeute an n-Nonanal sinkt jedoch bei Absenkung der Konzentration bis auf 29 % ab. Bei nahezu gleich bleibendem Umsatz an trans-4-Octen bewirkt die Verringerung der Katalysatorkonzentration folglich eine Absenkung der Selektivität auf das n-Nonanal. Es kommt aufgrund der geringeren Isomerisierungsrate verstärkt zur Bildung von Iso-Aldehyden.

3.2.5 Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses

Das P/Rh-Verhältnis wurde im Bereich von P/Rh = 0 bis 10 variiert. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, um den Einfluss des Liganden BIPHEPHOS auf die Regioselektivität der Hydroformylierung zu untersuchen (vgl. Abb. 3.13).

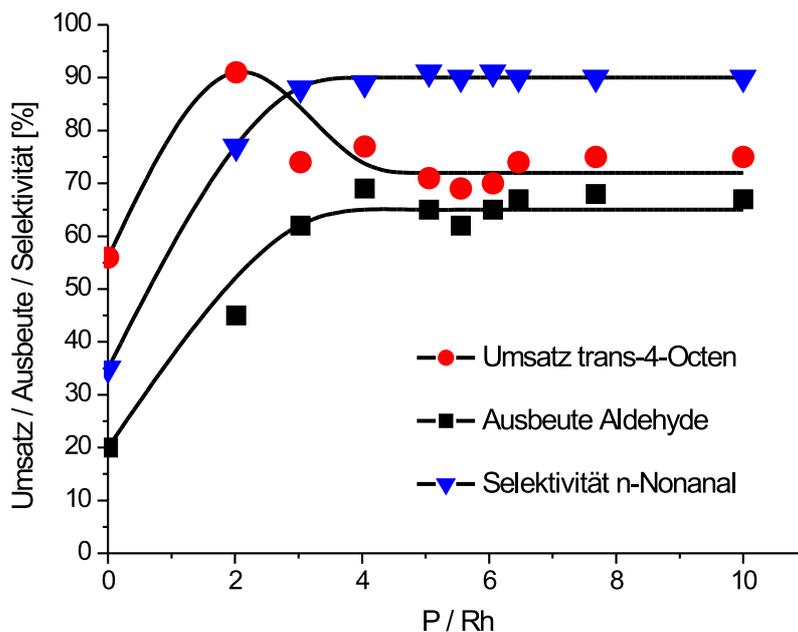


Abbildung 3.13: P/Rh-Variation bei der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1) = 20$ bar, $T = 125$ °C, 0,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, 10 mmol trans-4-Octen, 20 ml Toluol, $t = 4$ h, BIPHEPHOS als Ligand

Bereits ab einem P/Rh-Verhältnis von 3 bleiben Umsatz an trans-4-Octen, Ausbeute an Aldehyden und die Selektivität auf n-Nonanal im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Es zeigt sich, dass die Reaktion bei einem P/Rh-Verhältnis von 2 am schnellsten abläuft. Die Selektivität auf n-Nonanal liegt hier bei 75 %. Bei Abwesenheit des Liganden wird nur eine n-Selektivität von 35 % erreicht. Die Anwesenheit des Liganden hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität und die Selektivität des Katalysatorsystems.

3.2.6 Optimierung der Reaktionszeit

Zur Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion wurden zwei Konzentrations-Zeit-Verläufe bei unterschiedlichen Temperaturen von $T = 115\text{ °C}$ und 125 °C aufgenommen. (vgl. Abb. 3.14). Die Reaktionen wurden mit 50 ml Toluol als Lösungsmittel durchgeführt, damit eine ausreichende Anzahl von Proben genommen werden konnte.

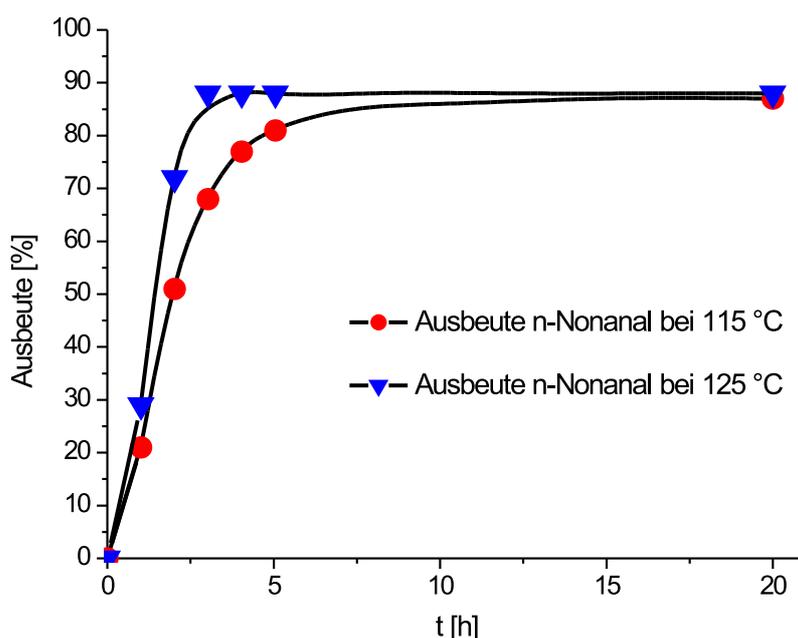


Abbildung 3.14: Variation der Reaktionszeit bei der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1) = 20\text{ bar}$, $T = 115\text{ °C}$ und 125 °C , 0,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, 30 mmol trans-4-Octen, 50 ml Toluol, $P/\text{Rh} = 6/1$, BIPHEPHOS als Ligand

Die beiden Kurven weichen bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit merklich voneinander ab. Bei der geringeren Temperatur von 115 °C wird die Endausbeute von 89 % erst nach einer Reaktionszeit von ca. 8 Stunden erreicht. Bei der höheren Reaktionstemperatur von 125 °C wird dieselbe Ausbeute bereits nach 4 Stunden erreicht. Unabhängig von der Temperatur wurde die Bildung von 3 % Octan beobachtet.

3.3 Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Reaktionsbedingungen der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen zu n-Nonanal im Lösungsmittel Toluol optimiert. Die Reaktionsparameter für diese Reaktion lauten wie folgt:

$p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1) = 20 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ °C}$, $t = 4 \text{ h}$, $0,5 \text{ Mol.-% Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$,
 $\text{P/Rh} = 6 : 1$ (BIPHEPHOS als Ligand)

Unter diesen Reaktionsbedingungen kommt es zu einer maximalen Zielproduktausbeute an n-Nonanal von 89% (vgl. Abb. 3.14). Ausgehend von diesen Parametern wird in den folgenden Abschnitten die Kinetik dieser Reaktionssequenz bestimmt. Nur bei Kenntnis der genauen kinetischen Konstanten ist eine Reaktorauslegung und damit auch eine Überführung der Reaktion in den technischen Maßstab möglich. Des Weiteren wird die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems überprüft, was ebenfalls einen wichtigen Punkt für eine technische Anwendung darstellt. Nur bei einer ausreichenden Standzeit des Katalysators wird eine Realisierung dieser Reaktion im technischen Maßstab profitabel.

3.3.1 Bestimmung der Gaslöslichkeiten

Zur Ermittlung der Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung ist die Bestimmung der in der Flüssigphase gelösten Gasstoffmenge unverzichtbar. Aus diesem Grund wurden zunächst die Gaslöslichkeiten der Gase Wasserstoff und Kohlenmonoxid in den Lösungsmitteln Toluol und Propylencarbonat bestimmt. Das Propylencarbonat wurde aus dem Grund als weiteres Reaktionsmedium vermessen, da es für eine Anwendung für das Katalysatorrecycling mittels der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik (FFZP vgl. Abschnitt 2.5.3) sehr gut geeignet ist.

Gaslöslichkeiten in Toluol

In Abbildung 3.15 ist die Gaslöslichkeit von Kohlenmonoxid im Lösungsmittel Toluol dargestellt.

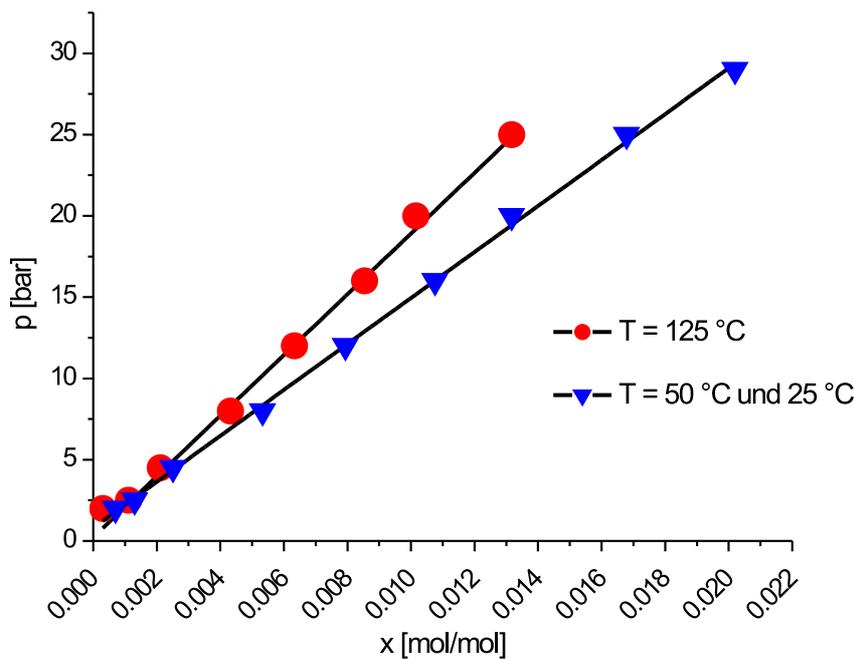


Abbildung 3.15: Gaslöslichkeit von Kohlenmonoxid in Toluol

Die x-Achse beschreibt den Molenbruch x der Flüssigphase. Er ist definiert als der Quotient aus der physikalisch gelösten Stoffmenge des Gases dividiert durch die Stoffmenge des Lösungsmittels ($x = n(\text{Gas}) / (n(\text{Solvens}))$). Die Löslichkeit des Gases sinkt bei konstantem Druck mit steigender Temperatur. Die Werte für die Temperaturen von 25 °C und 50 °C liegen in Rahmen der Messgenauigkeit übereinander. Die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit kann somit bei Temperaturen bis 50 °C vernachlässigt werden.

Abbildung 3.16 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Wasserstoff in Toluol.

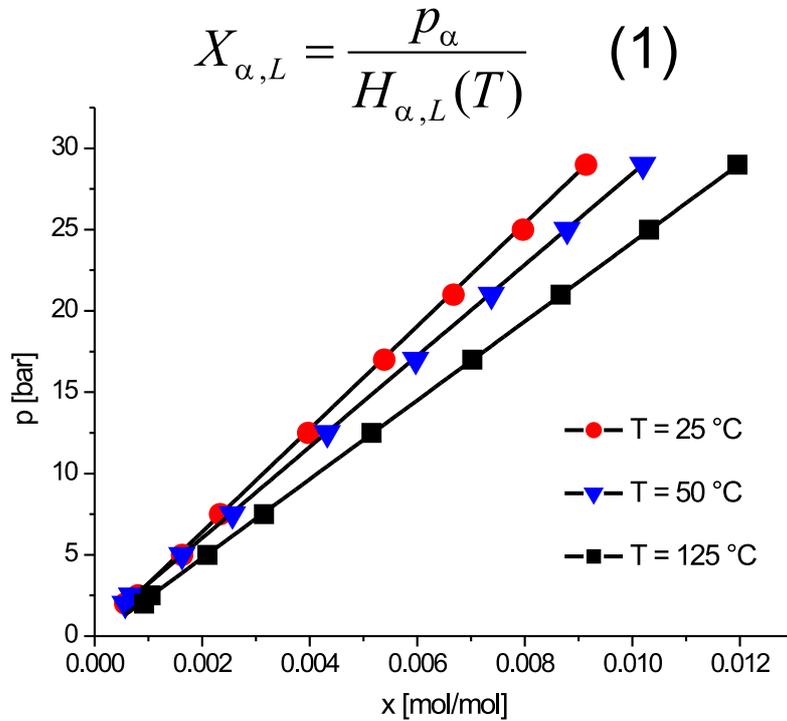


Abbildung 3.16: Gaslöslichkeit von Wasserstoff in Toluol

Hier nimmt die Löslichkeit des Gases mit steigender Temperatur zu, da Wasserstoff einen sehr geringen Siedepunkt besitzt.

Nach dem Henry-Gesetz (Gl.1) ist der Stoffmengenbruch des gelösten Gases α in einem Lösungsmittel L definiert als der Partialdruck p_{α} des Gases über dem Lösungsmittel dividiert durch die Henry-Konstante des Gases bzgl. dieses Lösungsmittels. Die Henry-Konstante zeigt hier eine starke Temperaturabhängigkeit. Der Vergleich der experimentell bestimmten Henry-Konstanten mit Literaturwerten von Young [94] zeigt eine Differenz von max. 5 % (vgl. Tab. 3.4).

Tabelle 3.4: Experimentell bestimmte Henry-Konstanten in Toluol und Literaturwerte nach [94]

T [°C]	CO (gemessen) [bar]	CO (Literatur) [bar]	H₂ (gemessen) [bar]	H₂ (Literatur) [bar]
25	1396	1313	3140	3217
50	1402	1180	3013	-
125	1713	-	2443	-

Kohlenmonoxid löst sich um den Faktor 2 besser in Toluol als Wasserstoff.

Gaslöslichkeiten in Propylencarbonat

Für die Überführung des Katalysatorsystems in ein recyclingfähiges Lösungsmittelsystem wurde ebenfalls die Löslichkeit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Propylencarbonat bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Gase sind in Abbildung 3.17 (Kohlenmonoxid) und Abbildung 3.18 (Wasserstoff) dargestellt. In Tabelle 3.5 sind die ermittelten Henry-Konstanten gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Ermittelte Henry-Konstanten in Propylencarbonat

T [°C]	CO (gemessen) [bar]	H₂ (gemessen) [bar]
25	3901	9040
50	4083	8836
125	5444	5465

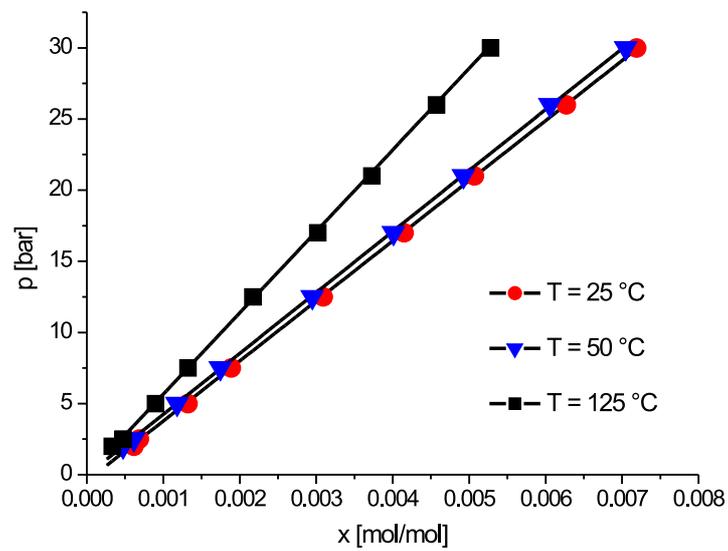


Abbildung 3.17: Gaslöslichkeit von Kohlenmonoxid in Propylencarbonat

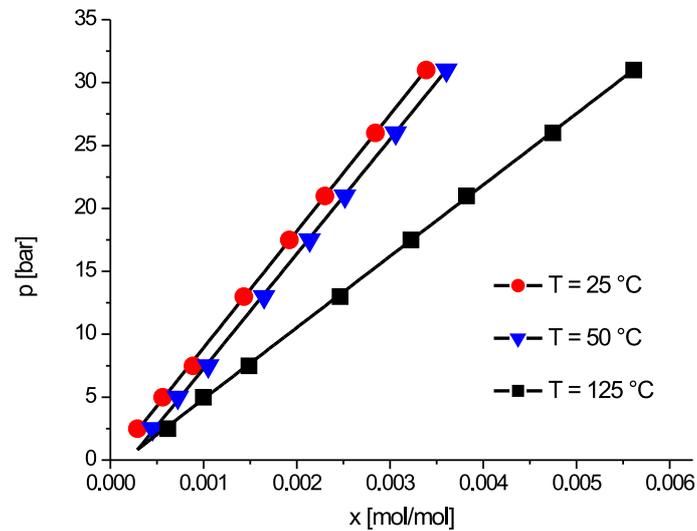


Abbildung 3.18: Gaslöslichkeit von Wasserstoff in Propylencarbonat

Man beobachtet qualitativ einen entsprechenden Verlauf der Löslichkeiten wie beim Lösungsmittel Toluol: Die Löslichkeit des Kohlenmonoxids sinkt mit steigender Temperatur, während die des Wasserstoffs mit steigender Temperatur steigt. Beim Propylencarbonat beobachtet man jedoch einen quantitativ unterschiedlichen Verlauf der Gaslöslichkeiten im Vergleich zum Toluol. Die Henry-Konstanten der beiden Gase nähern sich hier bei einer Temperatur von 125 °C einander an. Bei Verwendung von Propylencarbonat als Lösungsmittel kommt es zu einer Selektivitätssteigerung bis zu 95 % auf das Produkt n-Nonanal (vgl. auch Abschnitt 3.4). Bei gleichen Henry-Konstanten unterschiedlicher Gase in einem Lösungsmittel resultieren gleiche gelöste Stoffmengen der Gase in dem Lösungsmittel. Äquimolares Auftreten der beiden Gase beinhaltet auch weniger Nebenreaktionen, wie zum Beispiel Hydrierungen, was zu einer Steigerung der Selektivität auf den linearen C₉-Aldehyd führt.

3.3.2 Isomerisierung linearer Octene in das thermodynamische Gleichgewicht

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung des trans-4-Octens kommt es zur Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichts aller vier möglichen Octenisomeren. Diese Isomerisierung des trans-4-Octens ist der n-selektiven Hydroformylierung vorgeschaltet und hat dementsprechend einen Einfluss auf die Kinetik der Gesamtreaktion. Aus diesem Grund wurden Isomerisierungsversuche ausgehend von 1-Octen und trans-4-Octen durchgeführt. Um die Hydroformylierung zu unterdrücken, wurde bei einer Temperatur von 125 °C und einem relativ geringen Synthesegasdruck von 5 bar und ohne aktivierendes BIPHEPHOS gearbeitet.

Isomerisierung von 1-Octen

Die Ergebnisse der Isomerisierung ausgehend von 1-Octen sind in Abbildung 3.19 dargestellt. Bereits nach 45 min ist das thermodynamische Gleichgewicht (vgl. Tab. 3.6) erreicht.

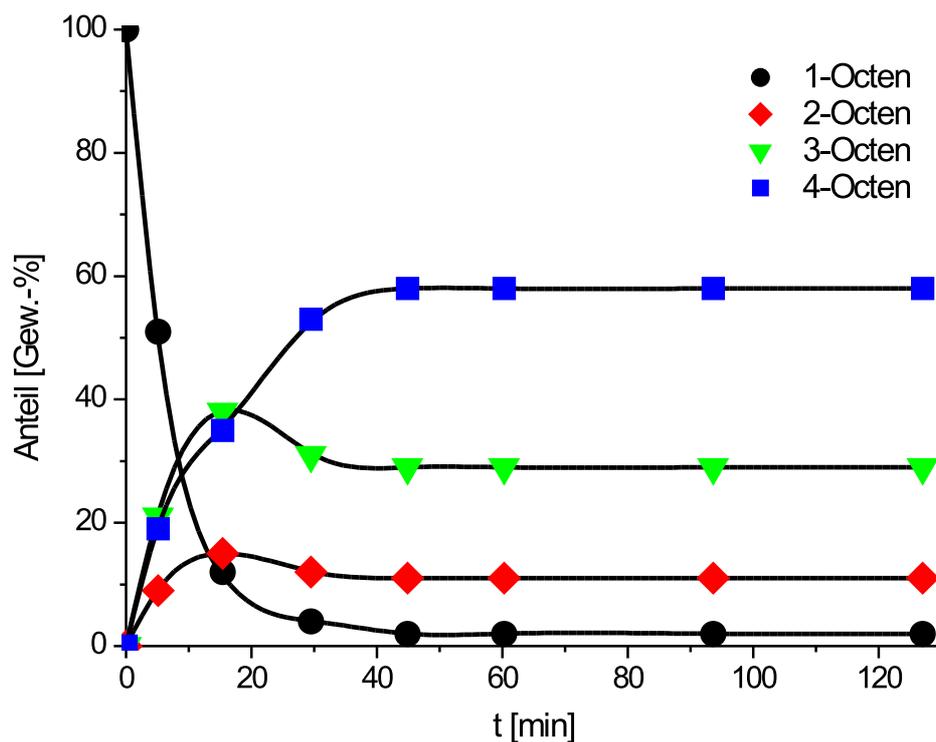


Abbildung 3.19: Isomerisierung von 1-Octen in das thermodynamische Gleichgewicht
Reaktionsbedingungen: $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 5 \text{ bar}$,
 $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, $9,7 \text{ mmol 1-Octen}$, 20 ml Toluol

Tabelle 3.6: Thermodynamisches Gleichgewicht der n-Octene

n-Octen	Anteil [Gew.-%]
1-Octen	2
2-Octen	11
3-Octen	28
4-Octen	59

Isomerisierung von trans-4-Octen

Die Isomerisierung ausgehend von trans-4-Octen (vgl. Abb. 3.20) erreicht ebenfalls nach 45 min das thermodynamische Gleichgewicht.

Die Isomerisierung der (C,C)-Doppelbindung in die Kohlenstoffkette hinein verläuft sehr viel schneller als die Isomerisierung einer innenständigen (C,C)-Doppelbindung zum Kettenende hin. So verringert sich zum Beispiel der Gewichtsprozentanteil des 1-Octens innerhalb von 15 Minuten von 100 Gew.-% auf einen Wert von 12 Gew.-% (vgl. Abb. 3.19). Auf der anderen Seite verringert sich der Gewichtsprozentanteil des trans-4-Octens innerhalb von 15 Minuten nur von 100 Gew.-% auf 75 Gew.-%. Die Isomerisierung in die Kette ist auf Basis dieser Werte 3,5-mal schneller als die Isomerisierung von der Kettenmitte an das Kettenende. Dies entspricht den Erwartungen, da interne Olefine im Vergleich zu endständigen Olefinen in aller Regel thermodynamisch begünstigt sind.

Tabelle 3.7 zeigt die Zeit bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. Wie nicht anders erwartet, ist die Lage des Gleichgewichts unabhängig von der Temperatur. Es ändert sich nur die Zeit, die bis zur Einstellung dieses Gleichgewichts notwendig ist. Bei einer Temperatur von 100 °C ist eine Reaktionszeit von 60 Minuten notwendig bis das Gleichgewicht eingestellt ist. Erwartungsgemäß wird das Gleichgewicht bei $T = 125$ °C schneller eingestellt. Die notwendige Reaktionszeit beträgt bei dieser Temperatur nur 45 Minuten. Zum Vergleich wurde auch noch ein Versuch bei $T = 60$ °C durchgeführt. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde hier auch nach über 210 Minuten nicht erreicht.

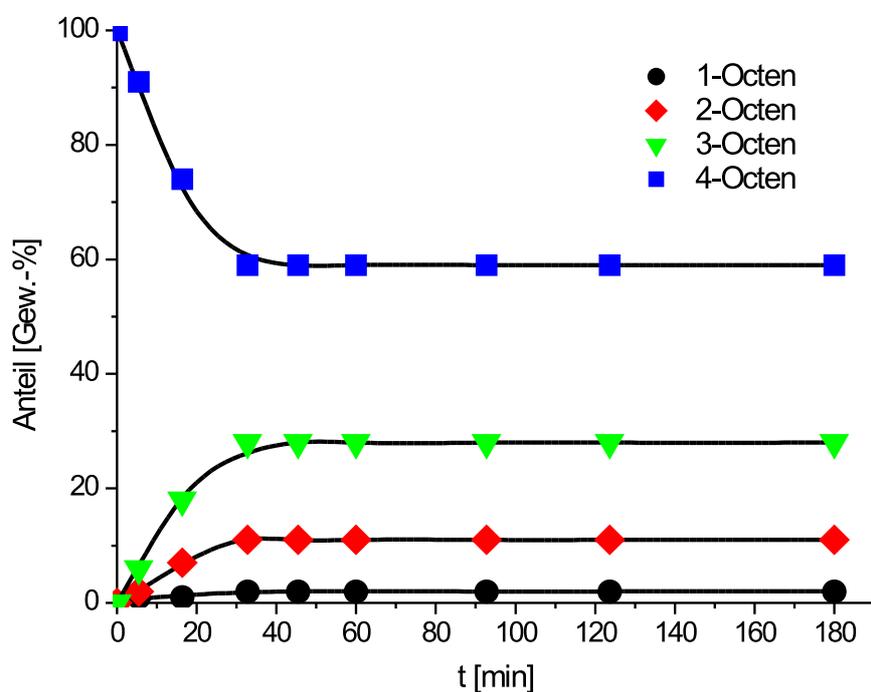


Abbildung 3.20: Isomerisierung von 4-Octen in das thermodynamische Gleichgewicht.
 Reaktionsbedingungen: $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 5 \text{ bar}$,
 $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, $9,7 \text{ mmol 1-Octen}$, 20 ml Toluol

3.3.3 Bestimmung der Kinetik mit Toluol als Solvens

Einfluß der Eduktzusammensetzung

Hydroformylierungsexperimente wurden mit 1-Octen, trans-4-Octen und einem Isomengemisch von Octenen, welches sich bereits im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, durchgeführt. Bei den beiden reinen Ausgangsstoffen 1-Octen und trans-4-Octen trat eine Isomerisierung in das thermodynamische Gleichgewicht ein. Befinden sich die Octene bereits in diesem Gleichgewicht, dann wird dessen Lage auch durch die Hydroformylierung nicht verändert, da die Isomerisierung sehr viel schneller abläuft als die n-selektive Hydroformylierung. In Tabelle 3.8 sind die Geschwindigkeitskonstanten und die erzielten Turn-Over-Frequenzen (TOF) gegenübergestellt.

Tabelle 3.7: Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 5 \text{ bar}$, $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, 9,7 mmol 4-Octen, 20 ml Toluol

T	[°C]	60 *	100 *	110	125
t	[min]	210	60	60	45
1-Octen	[Gew.-%]	5	2	2	2
2-Octen	[Gew.-%]	18	11	10	11
3-Octen	[Gew.-%]	57	32	29	28
4-Octen	[Gew.-%]	20	55	59	59

* : Gleichgewicht wurde nicht erreicht

Tabelle 3.8: Variation der Eduktzusammensetzung.

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ °C}$
 $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, $P/\text{Rh} = 6/1$, 9,7 mmol Octen, 20 ml Toluol

Edukt	k [min⁻¹]	TOF [mol_{n-Nonanal}/mol_{Rhodium h}]
1-Octen	0,023	268
Octengemisch im Gleichgewicht	0,010	116
4-Octen	0,007	85

1-Octen reagiert am schnellsten ab, danach folgt das Octengemisch im thermodynamischen Gleichgewicht. 4-Octen reagiert mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $0,007 \text{ min}^{-1}$ von allen untersuchten Edukten wie erwartet am langsamsten, da sich hier die Isomerisierung der thermodynamisch begünstigten innenständigen (C,C)-Doppelbindung an das Kettenende bemerkbar macht.

Einfluß der Rhodiumkonzentration

Abbildung 3.21, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration, zeigt einen linearen Zusammenhang.

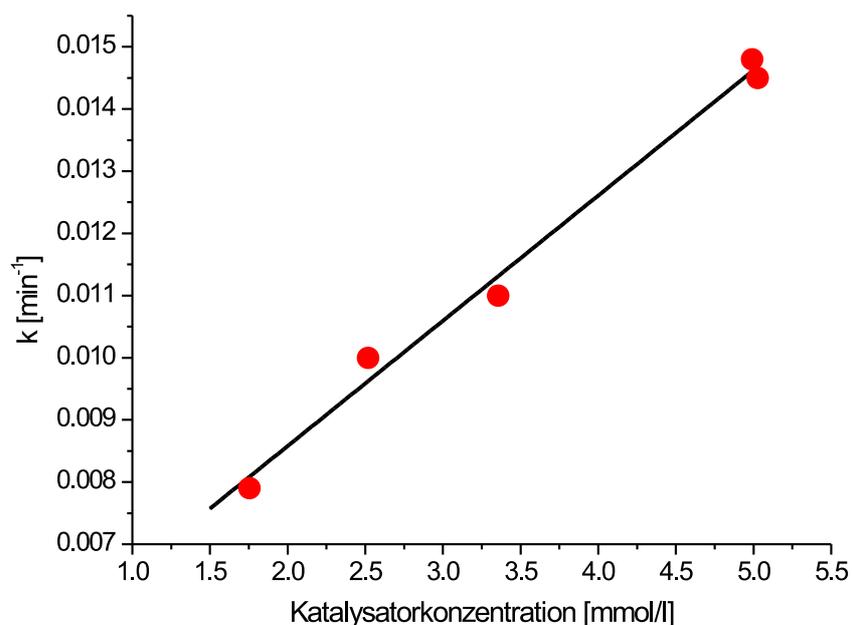


Abbildung 3.21: Variation der Katalysatorkonzentration in Toluol. Reaktionsbedingungen: $T=125\text{ °C}$ und $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10\text{ bar}$, $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5\text{ Mol.-%}$, $\text{P/Rh} = 6/1$, $19,4\text{ mmol Octengemisch}$, 40 ml Toluol

Wie erwartet ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration. Die Reaktion läuft bei hohen Katalysatorkonzentrationen schneller ab als bei geringeren.

Einfluß der Temperatur

Aus den Untersuchungen aus Abschnitt 3.2 ist bekannt, dass die Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung besonders gut bei Temperaturen oberhalb von 100 °C durchgeführt werden kann. Bei Variation der Reaktionstemperatur im Intervall von 100 °C bis 140 °C zeigt die Geschwindigkeitskonstante das erwartete Arrhenius-Verhalten (vgl. Abb. 3.22).

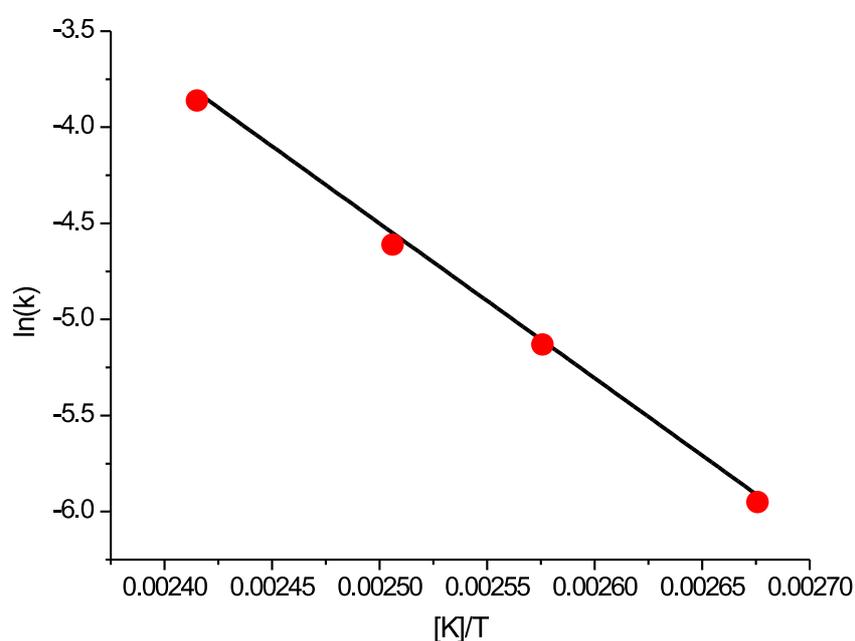


Abbildung 3.22: Variation der Temperatur. Reaktionsbedingungen:

$$p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}, c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%},$$

$$P/\text{Rh} = 6/1, 19,4 \text{ mmol Octengemisch}, 40 \text{ ml Toluol}$$

Die Aktivierungsenergie E_a beträgt 968 kJ/mol, der kinetische Stoßfaktor k_0 hat einen Wert von $6,09 \cdot 10^6 \text{ min}^{-1}$. Bei Temperaturen oberhalb von 125 °C sinkt die Selektivität zum n-Nonanal, da sich aufgrund von Hydrierung verstärkt Octan bildet. Unterhalb von 100 °C ist die Isomerisierung nicht ausreichend schnell, was zu einer verstärkten Bildung von verzweigten Aldehydisomeren führt.

Einfluß von Gesamtdruck und Gaszusammensetzung

Den größten Einfluss auf die Hydroformylierung haben der Synthesegasdruck sowie die Zusammensetzung des verwendeten Synthesegases. Kohlenmonoxid ist ein sehr starker Komplexligand, da er sowohl die Fähigkeit besitzt, σ -Bindungen auszubilden, als auch π -Akzeptor-Bindungen einzugehen [55]. Wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt werden konnte, hat der angelegte Gasdruck einen merklichen Einfluss auf die gelöste Stoffmenge des Kohlenmonoxids in der Flüssigphase. Bei einer hohen CO-Konzentration wird eine Wechselwirkung des Rhodiums mit dem chelatisierenden BIPHEPHOS-Liganden aber unwahrscheinlicher, da dieser im Vergleich zum CO ein schwächerer Ligand ist. Abbildung 3.23 zeigt den Einfluss des Synthesegasdrucks und der Gaszusammensetzung im untersuchten Bereich von $p = 10$ bis 20 bar und einem H_2/CO -Verhältnis von 0,4 bis 2,2.

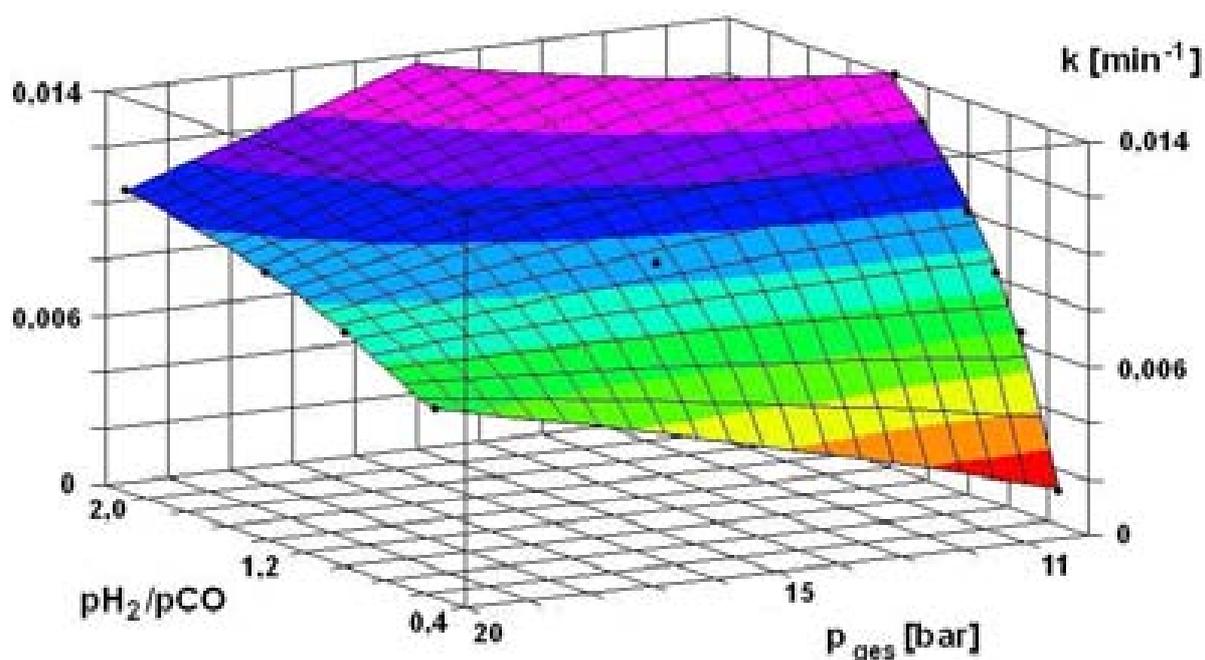


Abbildung 3.23: Variation von Gesamt- und Partialdruck. Reaktionsbedingungen:

$$T = 125 \text{ }^\circ\text{C}, c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%},$$

$$P/\text{Rh} = 6/1, 19,4 \text{ mmol Octengemisch, } 40 \text{ ml Toluol}$$

Die unterschiedlich eingefärbten Bereiche zeigen gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten an.

Bei einem Gesamtdruck von 10 bar macht sich eine vom Verhältnis 1/1 abweichende Synthesegaszusammensetzung am drastischsten bemerkbar. Bei Verwendung eines wasserstofflastigen Synthesegases steigt die Reaktionsgeschwindigkeit stark an, hier wird die Selektivität zum n-Nonanal jedoch auch stark verringert und es kommt verstärkt, genau wie bei Temperaturerhöhungen oberhalb von 125 °C, zur Hydrierung. Bei Verwendung eines kohlenmonoxidreichen Synthesegases sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Verhältnis 1/1 ab. Dieser Effekt ist durch den Verlust der Aktivierung des Liganden aufgrund der hohen Kohlenmonoxidkonzentration in der Flüssigphase und damit der hohen Koordinationswahrscheinlichkeit des Rhodiums mit Kohlenmonoxid zu erklären. Bei einem Gesamtdruck von 20 bar wirkt sich die Variation der Synthesegaszusammensetzung nicht mehr so stark aus, da die Hyperfläche (vgl. Abb. 3.23) in diesem Bereich eine bzgl. der k-Achse geringere Steigung aufweist. Ansonsten gelten qualitativ die gleichen Trends wie bei einem Gesamtdruck von 10 bar.

3.3.4 Bestimmung der Kinetik mit Propylencarbonat als Solvens

Voruntersuchungen zeigten, dass die optimale Selektivität auf n-Nonanal bei einem P/Rh-Verhältnis von 10/1 und einer Reaktionstemperatur von $T = 125$ °C erreicht wird. Aus diesem Grund wurden die kinetischen Untersuchungen mit Propylencarbonat bei diesem P/Rh-Wert und dieser Temperatur durchgeführt. Wie bereits erwähnt, ist Toluol für ein Katalysatorrecycling weniger gut geeignet, da es sowohl den Metall-Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, den Liganden BIPHEPHOS, Edukte und Produkte der Reaktion sehr gut zu lösen vermag. Aus diesem Grund wurde ein Recyclingkonzept auf Basis eines Zweiphasensystems aus Octen und Propylencarbonat entwickelt. Behr und Mitarbeiter zeigten, dass sich bei Verwendung dieses Lösungsmittels die Selektivität auf das n-Nonanal auf einen Wert von 95 % steigern lässt [11]. Auf dieses Recyclingkonzept wird in Abschnitt 3.4 noch genauer eingegangen.

Einfluß der Rhodiumkonzentration

Die Variation der Rhodiumkonzentration in Propylencarbonat ergab, analog zu der Reaktionsführung in Toluol, ein lineares Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.9 dargestellt: Wie erwartet steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Katalysatorkonzentration. Die Selektivität zum n-Nonanal liegt konstant bei 95 %.

Tabelle 3.9: Variation der Katalysatorkonzentration in Propylencarbonat.

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ °C}$

$P/\text{Rh} = 10/1$, 19,4 mmol Octengemisch, 40 ml Propylencarbonat

$c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2)$ [mmol/L]	k [min ⁻¹]	TOF [mol _{n-Nonanal} /mol _{Rhodium} h]
0,659	0,0058	256
1,240	0,0080	188
2,529	0,0139	160

Einfluß der Temperatur

Wie bei der Hydroformylierung in Toluol konnte eine Arrhenius-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur nachgewiesen werden. Die Aktivierungsenergie E_a beträgt 1182 kJ/mol und der Stoßfaktor k_0 $2,98 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie liegt somit im ähnlichen Bereich wie bei der Reaktion in Toluol. Der kinetische Stossfaktor ist bei Verwendung von Propylencarbonat als Lösungsmittel jedoch um zwei Dekaden größer.

3.3.5 Vergleich der Kinetiken in Toluol und Propylencarbonat

Die Untersuchungen der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen zu n-Nonanal in Toluol und Propylencarbonat ließen die Formulierung des folgenden semiempirischen Geschwindigkeitsgesetzes zu (Gl. 2).

$$k = a + b \cdot \frac{p_{co}}{p_{H_2}} + c \cdot p_{ges} + d \cdot \left(\frac{p_{co}}{p_{H_2}} \right)^2 + e \cdot p_{ges}^2 + f \cdot p_{ges} \cdot \left(\frac{p_{co}}{p_{H_2}} \right) \quad (2)$$

Wie bei den kinetischen Untersuchungen von Delmas [95], der die Hydroformylierung von 1-Octen unter Einsatz des wasserlöslichen Triphenylphosphintrisulfonats untersuchte, ist die Reaktionsgeschwindigkeit k direkt proportional zum Partialdruck des Kohlenmonoxids und umgekehrt proportional zum Partialdruck des Wasserstoffs. Die Werte der kinetischen Parameter a-f sind in Tabelle 3.18 angegeben.

Tabelle 3.10: Kinetische Parameter bei Verwendung von Toluol und Propylencarbonat

Parameter	a	b	c	d	e	f
Toluol	0,03430	-0,02526	-0,00089	0,00187	-0,00001	0,00090
Propylencarbonat	0,01609	-0,01391	-0,00006	0,00260	-0,00001	0,00030

Beim Übergang vom Toluol zum Propylencarbonat kommt es zu keiner signifikanten Änderung der Reaktionskinetik, da alle kinetischen Parameter in der gleichen Größenordnung liegen. Die Selektivität zum Zielprodukt n-Nonanal ist bei Verwendung von Propylencarbonat jedoch mit 95 % um ca. 5 % höher als bei Verwendung von Toluol.

3.3.6 Erklärung der höheren n-Selektivität bei Reaktion in PC

Die isomerisierende Hydroformylierung ausgehend von internen Olefinen zu linearen Aldehyden verläuft selektiv, wenn die Isomerisierung im Vergleich zur Hydroformylierung schnell ist. Je schneller die Isomerisierung ist, desto selektiver verläuft folglich die n-Hydroformylierung. Die rhodiumkatalysierte Isomerisierung von Olefinen wird dabei durch den in Abschnitt 2.4.4 vorgestellten β -Hydrid-Eliminierungsmechanismus erklärt. Beim Übergang vom Toluol zum Lösungsmittel Propylencarbonat kann ein elektronischer Effekt der Sauerstoffatome des cyclischen Carbonats wirksam werden (vgl. Abb. 3.24).

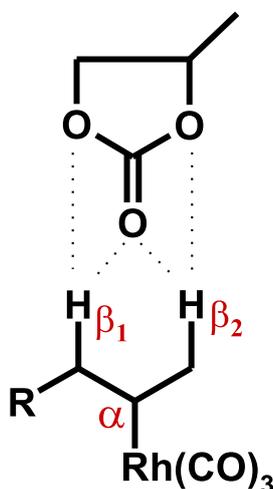


Abbildung 3.24: Vorschlag zur Schwächung der β -Hydrid-Kohlenstoffbindung durch Wechselwirkung mit den Sauerstoffatomen des Propylencarbonats

Die stark elektronegativen Sauerstoffatome können mit den β -Hydrid-Atomen des Rhodium- σ -Komplexes wechselwirken und schwächen auf diese Weise die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung, was zu einer leichteren Dissoziation des Komplexes führt. Auf diese Art und Weise wird die Isomerisierung beschleunigt und damit die n-Selektivität der Hydroformylierung erhöht.

3.3.7 Hydroformylierung in weiteren Carbonaten und ohne Solvens

Zur genaueren Untersuchung des selektivitätssteigernden Carbonat-Effekts wurden neben dem Propylencarbonat noch zwei weitere organische Carbonate (vgl. Abb. 3.25) eingesetzt.

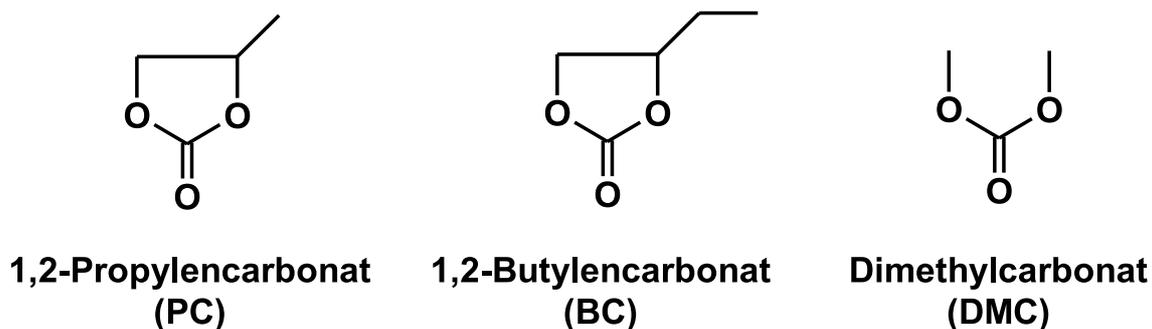


Abbildung 3.25: Verschiedene organische Carbonate für die zweiphasige isomerisierende Hydroformylierung der isomeren n-Octene

Des Weiteren wurde ein Versuch ohne weiteres Lösungsmittel durchgeführt, da eine Reaktionsführung ohne Lösungsmittel für eine technische Anwendung attraktiver ist. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 3.11 dargestellt.

Tabelle 3.11: Lösungsmittelvariation. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10$ bar, $T = 125$ °C, $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5$ Mol.-%, $P/\text{Rh} = 10/1$ (Toluol 6/1), 19,4 mmol Octen (Substanzversuch 244 mmol), 40 ml Lösungsmittel

Lösungsmittel	Selektivität n-Nonanal	k	TOF
	[%]	[min^{-1}]	[$\text{mol}_{\text{n-Nonanal}}/\text{mol}_{\text{Rhodium h}}$]
Toluol	92	0,0100	116
PC	96	0,0139	160
BC	93	0,0140	163
DMC	89	0,0143	166
Substanzversuch	90	0,0090	1315

Die Verwendung von Butylencarbonat (BC) führte zu vergleichbaren Ergebnissen wie bei der Verwendung von Propylencarbonat. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist mit $0,0140 \text{ min}^{-1}$ gleich wie beim Propylencarbonat ($0,0139 \text{ min}^{-1}$), die Selektivität liegt mit 93% knapp darunter. Die Verwendung von Dimethylencarbonat (DMC) führte zu einer geringfügig höheren Konstante von $0,0143 \text{ min}^{-1}$ und einer geringeren Selektivität von 89%. Bei dem Versuch ohne Lösungsmittel ("Substanzversuch") wurde eine Selektivität von 90% erreicht und eine Geschwindigkeitskonstante von $0,009 \text{ min}^{-1}$ ermittelt. Die berechnete Turn-Over-Frequenz liegt bei einem Wert von 1315 h^{-1} .

3.4 Katalysatorrecycling der isomerisierenden Hydroformylierung

3.4.1 Zweiphasensystem Propylencarbonat/Octene

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität des Katalysatorsystems wurde eine Reihe von Versuchen mit Propylencarbonat als Katalysatorphase durchgeführt, bei der immer dieselbe Katalysatorsubstanz verwendet wurde. Die Octene haben bei Raumtemperatur eine Löslichkeit von 2,5 Gew.-% in Propylencarbonat. Somit bildet sich ein recyclingfähiges Zweiphasensystem (vgl. Abb. 3.26) aus.

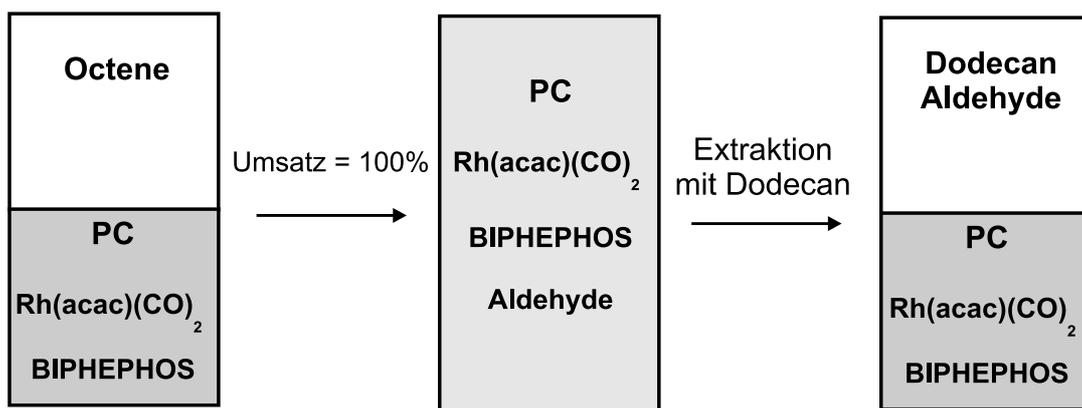


Abbildung 3.26: Zweiphasensystem aus Propylencarbonat (PC) und Octenen mit nachgeschalteter Extraktion mittels Dodecan

Nach der Reaktion liegt nur noch eine Phase vor, in der der Katalysator, das Propylencarbonat und die Aldehyde gelöst sind. Nun lassen sich die Aldehyde mit Hilfe eines unpolaren Lösungsmittels, wie z.B. Dodecan, aus der polaren Katalysatorphase extrahieren und es resultiert wieder ein Zweiphasensystem (vgl. Abb. 3.26). Nach einer Phasenseparation kann die Katalysatorphase erneut eingesetzt werden. Die Ergebnisse für den Umsatz an Octen und die Selektivität zum n-Nonanal sind in Abbildung 3.27 dargestellt.

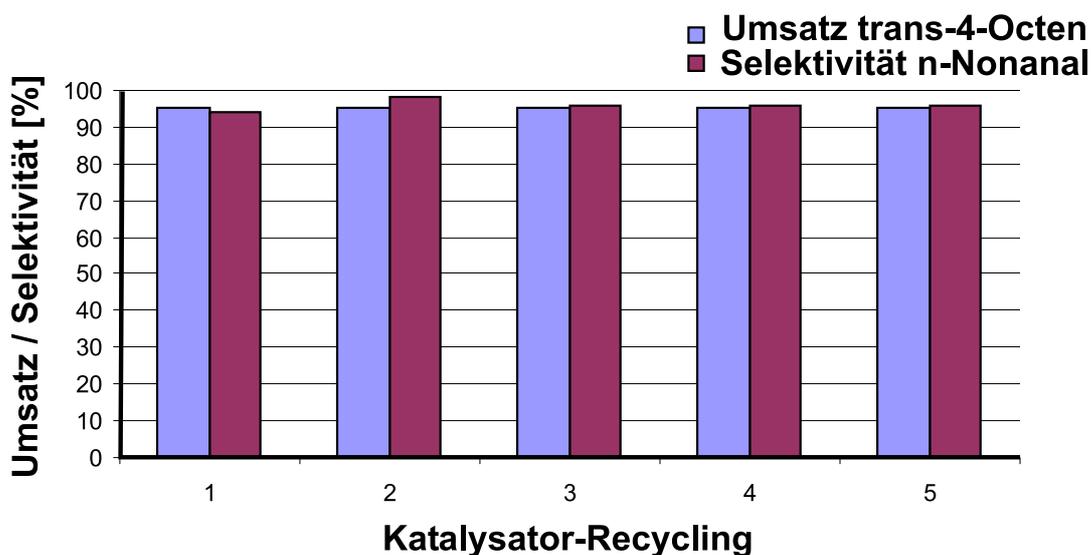


Abbildung 3.27: Katalysatorrecycling bei der isomerisierenden Hydroformylierung interner Octene zu n-Nonanal mittels FFZP. Reaktionsbedingungen:
 $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$,
 $\text{P}/\text{Rh} = 10/1$, 1,2 g Octen bei jedem Lauf, 20 ml Propylencarbonat

Sowohl der Umsatz an Octen als auch die Selektivität zum n-Nonanal bleiben bei allen Versuchen auf dem gleichen hohen Niveau (93 - 97 %). Nach den Reaktionen wurde die Propylencarbonatphase mit Dodecan extrahiert und es wurde ein ^{31}P -NMR vermessen. Es wurden keine Signale aufgelöst, wodurch ein Ligandenleaching ausgeschlossen werden kann. Eine ICP-Untersuchung auf den Rhodiumgehalt der Dodecanphase wurde ebenfalls durchgeführt. Nach dem ersten Initiierungslauf wurde ein Austrag von 13,9 % der ursprünglich eingesetzten Rhodiummenge beobachtet. Nach jedem weiteren Lauf ergab sich ein Austrag von 10^{-6} mol Rhodium pro mol produzierten n-Nonanals. Nach den fünf

Recyclingläufen betrug die TON (Turn-over-number) 866.

3.4.2 Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme

Im vorherigen Abschnitt wurde das Katalysatorrecycling im Zweiphasensystem Propylencarbonat/Octen mit nachgeschalteter Extraktion mittels Dodecan beschrieben. Hier wurden maximale n-Selektivitäten von 95 % bei hohen Umsätzen an Octen von ebenfalls 95 % erzielt. Im Folgenden wird das Katalysatorrecyclingkonzept mittels der so genannten temperaturabhängigen Mehrkomponentenlösungsmittelsysteme (vgl. Abschnitt 2.5.4) angewendet. Als Ausgangssystem wurde das Zweiphasensystem Propylencarbonat/Dodecan gewählt (vgl. vorheriger Abschnitt). Als dritte Lösungsmittelkomponente, die auch als Löslichkeitsvermittler bezeichnet wird, wurde zunächst Toluol gewählt. In einem zweiten Lösungsmittelsystem wurde Toluol durch p-Xylol ersetzt. Die Lagen der Binodalkurven dieser ternären Lösungsmittelsysteme wurden durch Trübungstitrationen bestimmt (vgl. Abb. 3.28).

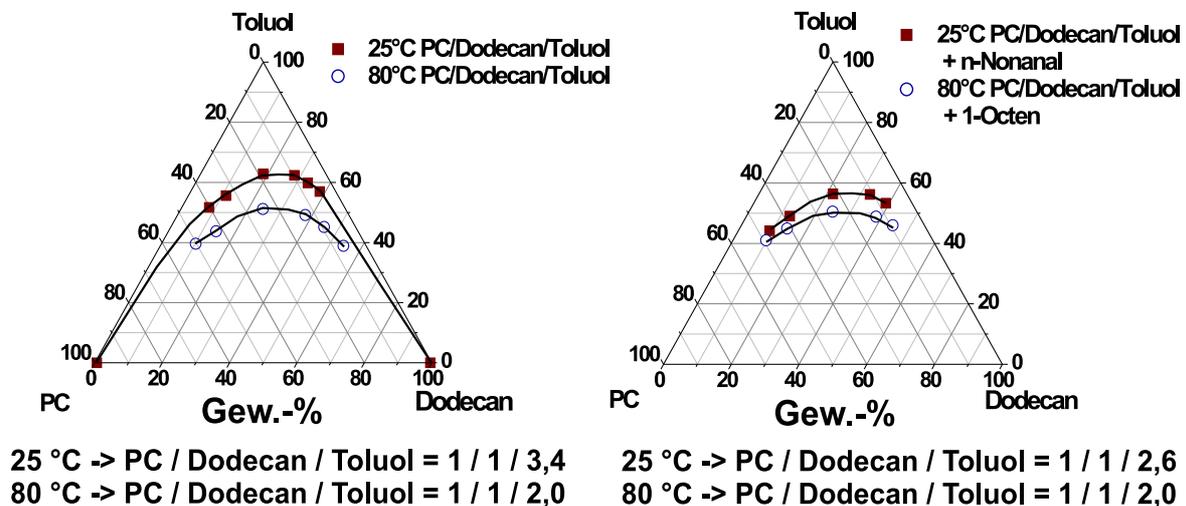


Abbildung 3.28: Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme links ohne und rechts mit chemischer Reaktion

Auf der linken Seite der Abbildung sind die reinen Lösungsmittelzusammensetzungen ohne Edukte und Produkte dargestellt, während sich die Abbildung auf der rechten Seite

auf die Zusammensetzungen der Systeme vor und nach der Reaktion bezieht. Wie sich anhand der Abbildungen erkennen lässt, bewirkt die Zugabe des Edukts (hier wurde 1-Octen anstatt 4-Octen verwendet) keine Verschiebung der Binodalkurve, da die Polarität des Olefins in etwa mit der Polarität des Dodecans übereinstimmt. Eine Zugabe von n-Nonanal bewirkt jedoch eine Verschiebung der Binodalkurve in Richtung der PC-Dodecan-Achse. Das Arbeitsgebiet wird folglich durch das Entstehen des n-Nonanals während der Reaktion verkleinert. Die möglichen Arbeitsgebiete ergeben sich folglich durch die Bereiche zwischen den Binodalkurven auf der rechten Seite, da nur hier eine ausreichende Phasenseparation nach der Reaktion gewährleistet ist. PC/Dodecan/Toluol und PC/Dodecan/p-Xylol sind verwandte Lösungsmittelsysteme mit einer geschlossenen Mischungslücke, die eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Der Unterschied besteht nur in der Menge an Löslichkeitsvermittler, die notwendig ist um die Mischungslücke zu schließen. In vergleichbaren Systemen wird mehr p-Xylol als Toluol benötigt, um ein einphasiges Reaktionssystem zu erhalten. In Abbildung 3.29 sind die Ergebnisse der isomerisierenden Hydroformylierung von 4-Octen in einigen ausgewählten Lösungsmittelsystemen dargestellt.

In beiden Lösungsmittelsystemen sind die Umsätze an 4-Octen sehr hoch und erreichen maximale Werte von größer 99 %. Im System PC/Dodecan/Toluol liegt die maximale Selektivität zum n-Nonanal bei 98 % und konnte damit, im Vergleich zur reinen zweiphasigen Hydroformylierung noch einmal um gut 3 % gesteigert werden. Im System PC/Dodecan/p-Xylol liegt die Selektivität zum n-Nonanal nur bei 86 %. Die Insertion der zwei Methylgruppen in den aromatischen Kern des Benzols bewirkt folglich eine Absenkung der Isomerisierungsrate. In beiden Lösungsmittelsystemen kommt es mit steigendem PC-Gehalt zu einer Steigerung der n-Selektivität, was ein weiterer Beweis dafür ist, dass es sich bei dem in Abschnitt 3.3.6 beschriebenen Einfluss der Carbonat-Funktion um einen signifikanten Effekt handelt. Die Ergebnisse der ICP-Analysen ergaben einen Rhodiumaustrag von 47 % und machen eine technische Realisierung dieses Konzepts zum gegenwärtigen Zeitpunkt unwirtschaftlich. Es muß zunächst ein Löslichkeitsvermittler gefunden werden, der bei Raumtemperatur möglichst keine Löslichkeit in der Produktphase aufweist, da nur so das extrem hohe Rhodiumleaching vermieden werden kann. Ergebnisse von Henze [99] mit z.B. N-Methylpyrrolidon als Löslichkeitsermittler ergaben sehr geringe Metallausträge von weniger als 0,5 %.

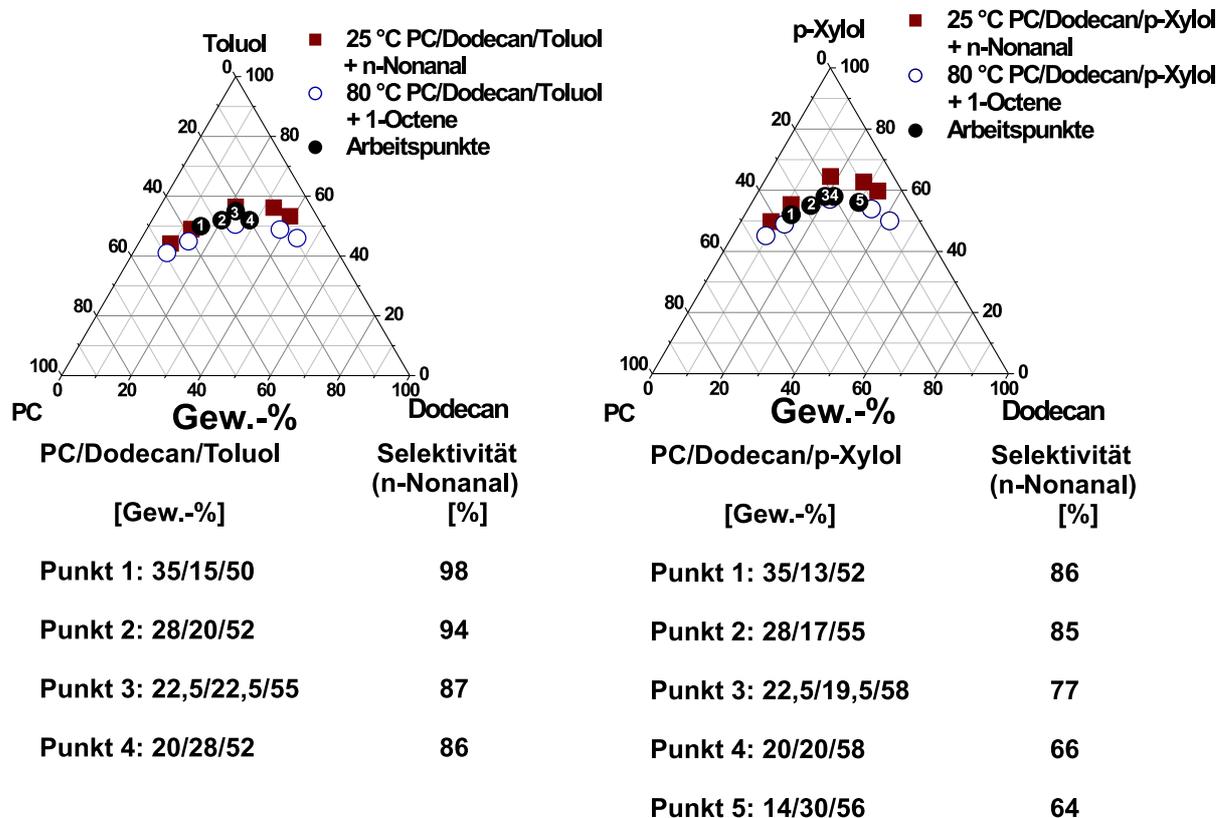


Abbildung 3.29: Ergebnisse der isomerisierenden Hydroformylierung von 4-Octen zu n-Nonanal in einigen ausgewählten TMLs

3.5 Isomerisierende Hydroformylierung von Di-n-Buten

Zur Produktion von C₈-Weichmacheralkoholen wird weltweit eine Route ausgehend von Propylen beschritten. Hierbei kommt eine Reaktionssequenz aus Hydroformylierung, Aldolisierung und Hydrierung zur Anwendung (vgl. Abb. 3.30).

Propylen wird aufgrund des steigenden Verbrauchs durch Produktion von Polypropylen aber zu einem immer wertvolleren Rohstoff. Aus diesem Grund wird in letzter Zeit verstärkt über die Produktion von Weichmacheralkoholen ausgehend von anderen Rohstoffen nachgedacht. Ein möglicher Ausgangsstoff ist dabei das so genannte Dibuten, welches dem Namen nach aus zwei Äquivalenten Buten hergestellt werden kann. Die Firma Oxeno betreibt einen Dimerisierungsprozess, bei dem ein Nickel-Festbettkatalysator

zur Anwendung kommt. Die so hergestellten, hauptsächlich innenständigen C₈-Olefine lassen sich dann durch Hydroformylierung und nachgeschalteter Hydrierung zu den entsprechenden C₉-Weichmacheralkoholen weiterverarbeiten (vgl. Abb. 3.31).

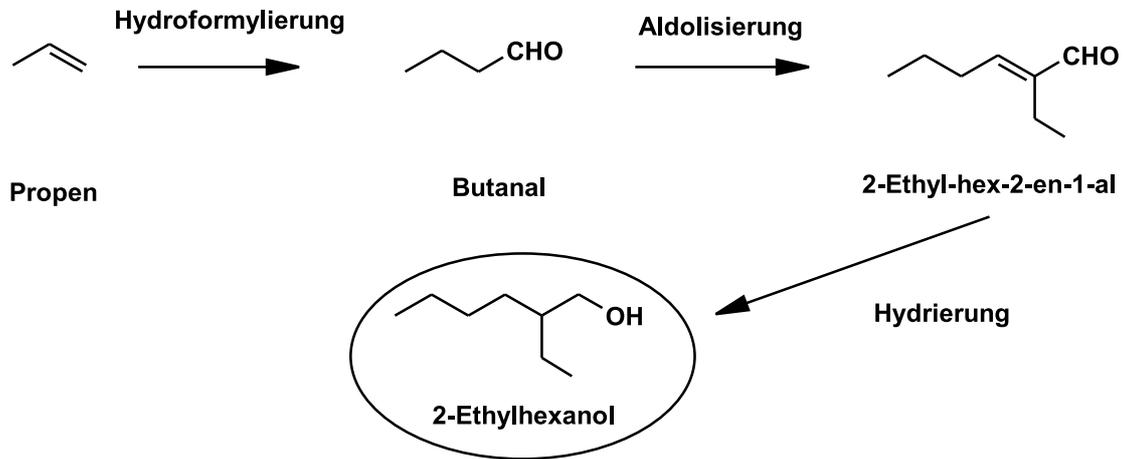


Abbildung 3.30: Produktion von 2-Ethylhexanol aus Propylen

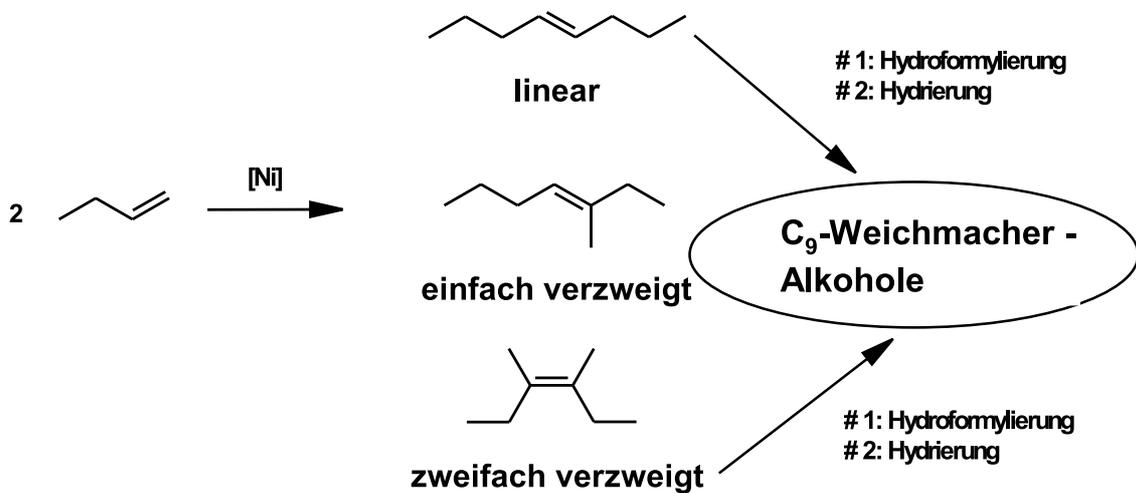


Abbildung 3.31: Produktion von C₉-Weichmacheralkoholen aus 1-Buten

Das Di-n-Buten zeichnet sich nach [96] durch die in Tabelle 3.12 angegebene Zusammensetzung aus. Die Stellung der (C,C)-Doppelbindung innerhalb dieser Olefingruppen ist variabel.

Tabelle 3.12: Zusammensetzung des Di-n-Butens nach [96]

Olefingruppe	Anteil [Gew.-%]
n-Octene (linear)	6
3-Methylheptene (einfach verzweigt)	59
3,4-Dimethylhexene (zweifach verzweigt)	34
andere C ₈ -Olefine	1

Durch isomerisierende Hydroformylierung mit dem Katalysatorsystem Rh(acac)(CO)₂ / BIPHEPHOS wurde versucht, aus dem Di-n-Buten die entsprechenden linearen Aldehyde herzustellen. Es wurden insgesamt fünf Versuche mit wechselnden Dibutenkonzentrationen durchgeführt (vgl. Tab. 3.13).

Tabelle 3.13: Versuche mit Di-n-Buten.

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 20 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 17 \text{ h}$,
 $m(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 25,7 \text{ mg}$, Ligand = BIPHEPHOS

V (Toluol) [ml]	m (Dibuten) [g]	Umsatz (Dibuten) [%]	Umsatz (n-Octen) [%]	(n/i) bzgl. der n-Octene	(P/Rh)
20	2,24	58	99	1,8	0
20	2,24	57	99	16,8	6/1
-	15,20	15	35	4,3	0
-	15,60	29	58	6,8	6/1
-	15,17	32	61	34,7	10/1

Es zeigt sich, dass der Ligand BIPHEPHOS auch in dem komplexen Isomerengemisch des Di-n-Butens einen merklichen Einfluss auf das (n/i)-Verhältnis ausgehend von linea-

ren Octenen hat. Es werden hier (n/i)-Verhältnisse von bis zu 34,7 erzielt. Dies entspricht einer Selektivität zum n-Nonanal von 95 % und stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen ausgehend von reinem trans-4-Octen überein. In der folgenden Tabelle ist die Zusammensetzung des Produktbereichs des Versuchs mit der besten n-Selektivität dargestellt (vgl. Tab. 3.14).

Tabelle 3.14: Produktzusammensetzung der isomerisierenden Hydroformylierung des Di-n-Butens. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 20 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 17 \text{ h}$, $m(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 25,7 \text{ mg}$, $P/\text{Rh} = 10/1$, Ligand = BIPHEPHOS

Produktspezies	Anteil [GC-Flächen %]
n-Nonanal	59
2-Ethyl-heptanal	2
4-Methyl-octanal	7
3-Ethyl-heptanal	1
6-Methyl-octanal	19
4,5-Dimethyl-heptanal	9
3-Ethyl-4-methyl-hexanal	2

Nach einer Reaktionszeit von 17 h, einem Dibutenumsatz von 32 % und einem n-Octenumsatz von 61 % hat das gebildete Aldehydgemisch einen Gehalt an n-Nonanal von 59 Gew.-%. Der lineare C₉-Aldehyd ist nach dieser Reaktionszeit folglich das Hauptprodukt, weil die anderen einfach und zweifach verzweigten C₈-Olefine sehr viel unreaktiver sind als die linearen Octene und dementsprechend langsamer abreagieren.

Diese Ergebnisse zeigen, dass Rhodium/BIPHEPHOS auch in petrochemischen Olefinschnitten eine sehr gute Steuerung zu den linearen Aldehyden gewährleistet. In den folgenden Abschnitten wird nun auf die Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern eingegangen, die durch Umesterung von Fetten und Ölen zugänglich sind. Auch hier war das Ziel, einen möglichst hohen n-Aldehydanteil der gebildeten Oxoprodukte zu erreichen.

3.6 Isomerisierende Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester

Ein Modellmolekül für Fettsäurealkylester mit endständiger Doppelbindung ist der 10-Undecensäuremethylester (UME). Im Vergleich zu den bisher untersuchten Edukten ist die Kohlenstoffkette verlängert und zusätzlich eine Alkylsäureester-Funktion eingefügt. Da die (C,C)-Doppelbindung beim 10-Undecensäuremethylester endständig ist, müsste sich bei einer Hydroformylierung mit dem Katalysator Rhodium/BIPHEPHOS eine hohe n-Selektivität erzielen lassen. Es wurden zwei Versuche durchgeführt (vgl. Abb. 3.32).

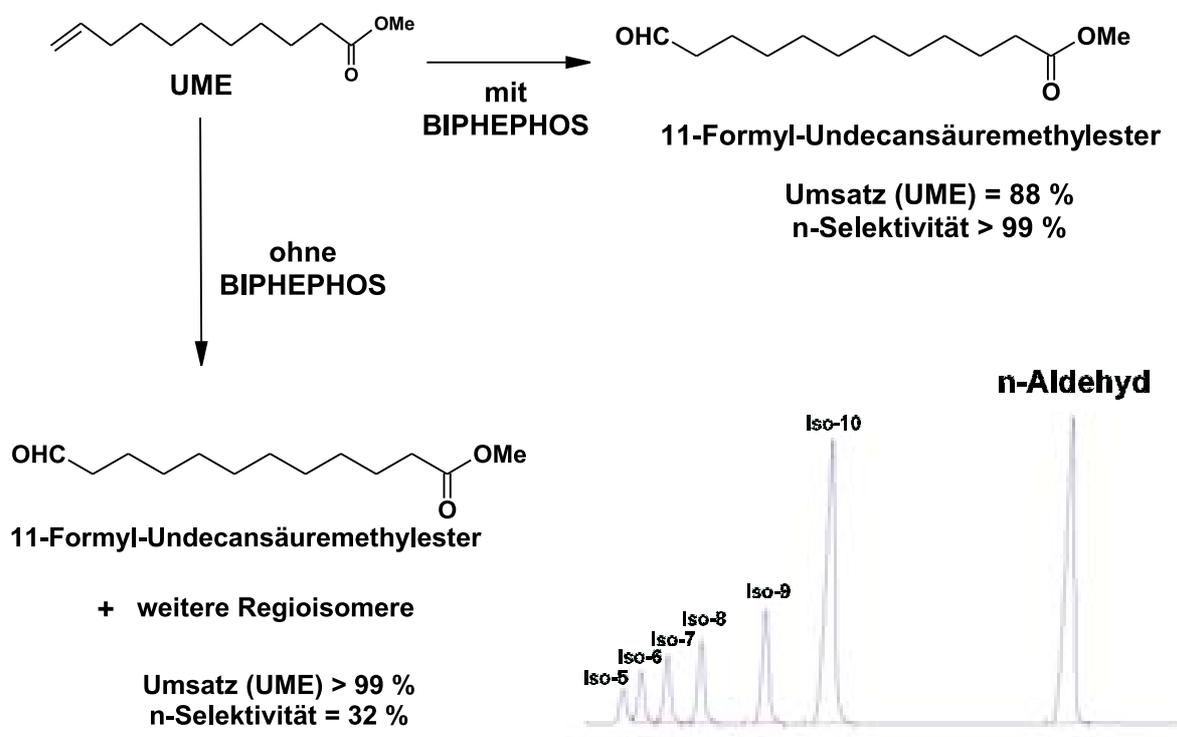


Abbildung 3.32: Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester mit und ohne Zusatz von BIPHEPHOS.

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 20 \text{ bar}$,

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$, $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, $\text{P/Rh} = 6/1$,

10 mmol Olefin, 20 ml Toluol

Aus Abbildung 3.32 ist zu erkennen, dass es bei Anwesenheit des Liganden zu einer sehr hohen n-Selektivität von größer 99 % kommt. Bei Abwesenheit des Liganden sinkt die n-Selektivität auf 32% ab. Hier kommt es verstärkt zur Isomerisierung der thermodynamisch beungünstigten endständigen (C,C)-Doppelbindung in die Kette hinein. Hieraus resultiert ein höherer Anteil an Iso-Aldehyden (vgl. Abb. 3.32 rechts unten: Produktbereich des Gaschromatogramms). Der n-Aldehyd ist hier das Hauptprodukt; es folgen die weitere Iso-Spezies, die durch Isomerisierung der Doppelbindung mit nachgeschalteter Hydroformylierung entstehen.

3.7 Isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester

Eine weitaus größere Herausforderung ist die isomerisierende Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters (ÖME) zu einem linearen Aldehyd, da die (C,C)-Doppelbindung in der Mitte der Kohlenstoffkette an 9-Position liegt (vgl. Abb. 3.33). Hier muss es zunächst zu einer Isomerisierung über 8 Kohlenstoffatome kommen, bevor die n-selektive Hydroformylierung stattfinden kann. Hydrierung des ÖME führt zum Stearinsäuremethylester (SME).

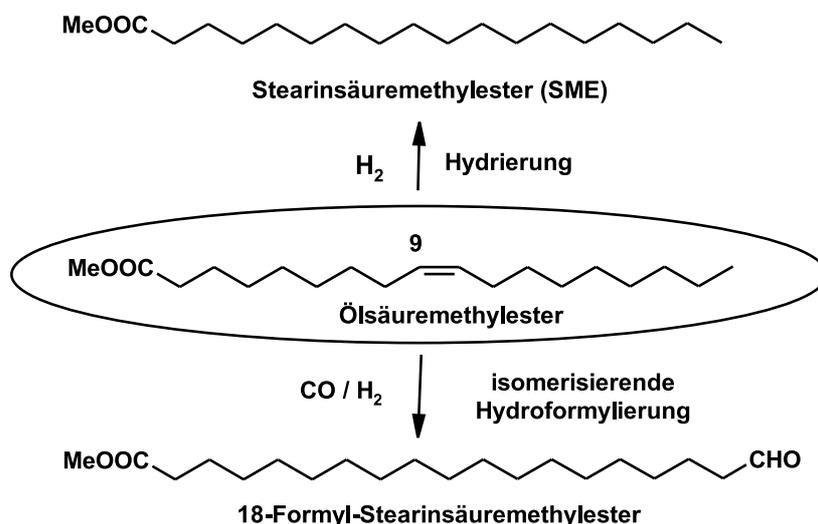


Abbildung 3.33: Reaktionsmöglichkeiten des Ölsäuremethylesters

Im Vergleich zu den linearen Octenen, wo eine Isomerisierung nach rechts von einer Isomerisierung nach links nicht zu unterscheiden ist, kommt es hier durch eine Isomerisierung zur Esterfunktion hin zu einem weiteren Satz von Olefinspezies. Dies führt zu einem komplexen Isomerengemisch von nicht weniger als 16 regioisomeren Analoga des Ölsäuremethylesters. Werden cis/trans-Isomere mitberücksichtigt, handelt es sich sogar um 32 Verbindungen.

In den folgenden Abschnitten werden die Einflussgrößen Ligandenart, P/Rh-Verhältnis, Druck, Temperatur und Lösungsmittel optimiert. Der letzte Unterpunkt dieses Abschnittes behandelt einige Versuchsergebnisse mit der Modellsubstanz des Crotonsäureethylesters.

3.7.1 Vergleich mit der n-Hydroformylierung der Octene

Zur Einordnung der Reaktivität des Ölsäuremethylesters bei der isomerisierenden Hydroformylierung wurden zunächst einige vergleichende Versuche mit 1-Octen, 4-Octen und 10-Undecensäuremethylester in Toluol als Lösungsmittel durchgeführt (vgl. Tab. 3.15).

Tabelle 3.15: Reaktivitätsvergleich von petro- und oleochemischen Olefinen.

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}$, $T = 125 \text{ °C}$, $t = 4 \text{ h}$,
 $c(\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2) = 0,5 \text{ Mol.-%}$, 19 mmol Olefin , $P/\text{Rh} = 6/1$,
 Ligand = BIPHEPHOS, 40 ml Toluol

Olefin	k [min ⁻¹]	n-Selektivität [%]
1-Octen	0,023	95
4-Octen	0,010	89
10-Undecensäuremethylester	0,023	84
Ölsäuremethylester*	0,001	38

*: Reaktionszeit $t = 17 \text{ h}$

Die beiden endständigen Olefine 1-Octen und 10-Undecensäuremethylester reagieren mit einer Geschwindigkeitskonstante von $0,023 \text{ min}^{-1}$ gleich schnell ab. Die Selektivität zum n-Aldehyd ist beim 1-Octen mit 95 % jedoch um ca. 10 % höher als beim 10-Undecensäuremethylester. Dies ist auf die längere Kohlenstoffkette und damit auf die größere Anzahl möglicher Regioisomeren zurückzuführen. Es handelt sich hierbei folglich um einen entropischen Effekt.

Mit einer Geschwindigkeitkonstanten von $0,010 \text{ min}^{-1}$ nimmt das 4-Octen eine Mittelstellung bzgl. der Reaktivität ein. Die Selektivität zum n-Aldehyd liegt hier bei 89%. Der Ölsäuremethylester liegt bzgl. der Reaktivität noch eine Zehnerpotenz niedriger als das 4-Octen, die Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei $0,001 \text{ min}^{-1}$, und die n-Selektivität bei 38%. Ölsäuremethylester ist folglich das unreaktivste und zugleich bzgl. des Aldehydspektrums Unselektivste der bisher untersuchten Edukte.

3.7.2 Variation der Liganden

Analog zu den Untersuchungen der isomerisierenden Hydroformylierung des 4-Octens wurde auch hier zunächst eine Ligandenvariation durchgeführt. Dabei kamen die gleichen Liganden zum Einsatz wie in Abschnitt 3.2.1. Aufgrund der geringen Reaktivität des Ölsäuremethylesters wurde die Katalysatorkonzentration auf einen Wert von 1,5 Mol-% bzgl. des Edukts angehoben. Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tabelle 3.16 dargestellt.

Tabelle 3.16: Ergebnisse der Ligandenvariation. Reaktionsbedingungen: $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1) = 20\text{ bar}$, 1,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, 10 mmol Ölsäuremethylester (ÖME), 20 ml Toluol, $P/\text{Rh} = 6$, Ligand BIPHEPHOS, $t = 17\text{h}$

Ligand	Umsatz ÖME [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	Ausbeute SME * [%]	Selektivität n-Aldehyd [%]
Triphenylphosphin	76	75	1	0
Triphenylphosphinoxid	92	72	20	7
Triphenylphosphit	98	95	3	3
Xantphos	23	21	2	0
O-Acylphosphit	99	93	6	6
BIPHEPHOS	65	41	24	36

* : Stearinsäuremethylester

Bei allen monodentaten Liganden kommt es zu relativ hohen ÖME-Umsätzen von 76% (Triphenylphosphin) bis 98% (Triphenylphosphit). Keiner dieser Liganden bewirkt jedoch eine ausreichende Isomerisierungsrate, was sich in den sehr geringen n-Selektivitäten der gebildeten Aldehyde erkennen lässt. Xantphos bildet sogar ausschließlich iso-Aldehyde. Der Ligand mit der höchsten Isomerisierungsaktivität ist BIPHEPHOS mit einer n-Selektivität von 36%. Es kommt hier jedoch auch zu einem sehr hohen Hydrierungsanteil von 24%. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Abfall der n-Selektivität des O-Acylphosphits in Bezug auf den Wechsel des Edukts. Bei den internen Octenen erzielte dieser Ligand noch eine n-Selektivität, die mit der des BIPHEPHOS vergleichbar war (vgl. Abschnitt 3.2.1). Im komplexen Reaktionssystem des Ölsäuremethylesters sinkt die n-Selektivität jedoch bis auf 6% ab. Die Gesamt-Aldehydausbeute ist mit 93% sehr hoch und der Hydrierungsanteil mit 6% ebenfalls sehr niedrig.

3.7.3 Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses

Der Ligand BIPHEPHOS ergab erneut die besten n-Selektivitäten bei der isomerisierenden Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters (vgl. vorheriger Abschnitt). Mit diesem Liganden wurde eine Variation des P/Rh-Verhältnisses von P/Rh = 0 bis 20 durchgeführt. Die Ergebnisse für den Umsatz an Ölsäuremethylester und die Selektivität zum n-Aldehyd sind in Abbildung 3.34 dargestellt.

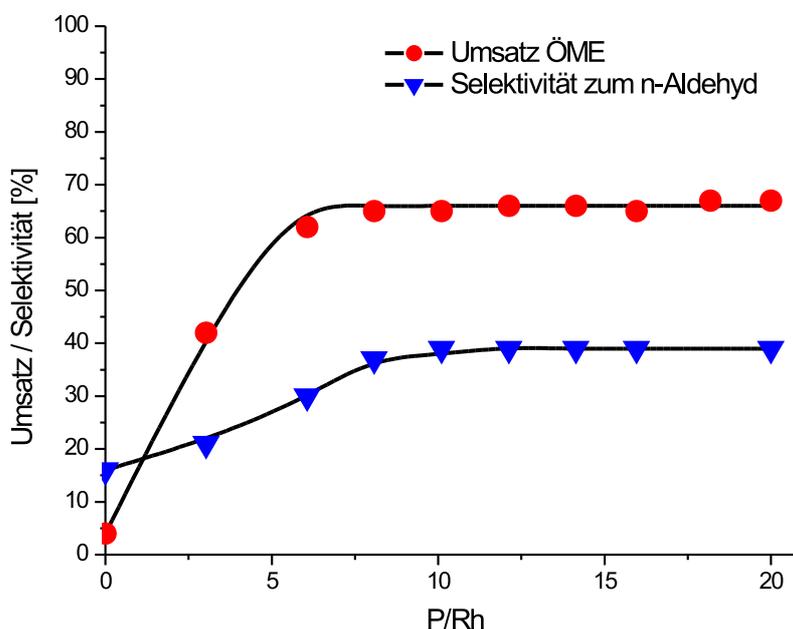


Abbildung 3.34: Variation des P/Rh-Verhältnisses. Reaktionsbedingungen: T = 125 °C, p(CO/H₂=1/1) = 20 bar, 1,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, 10 mmol Ölsäuremethylester (ÖME), 20 ml Toluol, t = 17h, Ligand BIPHEPHOS

Ab einem P/Rh-Verhältnis von 10/1 liegt die Selektivität zum n-Aldehyd bei einem konstanten Wert von 36%. Die Umsätze an Ölsäuremethylester liegen nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden bei maximal 65%, was für eine technische Anwendung aufgrund der damit verbundenen niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute von Nachteil ist. Ein weiterer Nachteil, im Vergleich zur isomerisierenden Hydroformylierung von 4-Octen, ist der hohe Hydrierungsanteil, der sich bei allen Versuchen im Bereich von 20-30% befindet.

3.7.4 Variation der Temperatur

Zur Verringerung des Hydrierungsanteils wurde eine Temperaturvariation durchgeführt. Aus den Untersuchungen der isomerisierenden Hydroformylierung des 4-Octens war bekannt, dass der Hydrierungsanteil mit steigender Temperatur ansteigt. Folglich sollte eine Temperaturerniedrigung zu einer Verringerung des Hydrierungsanteils (Bildung von Stearinsäuremethylester (SME)) führen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.35 dargestellt.

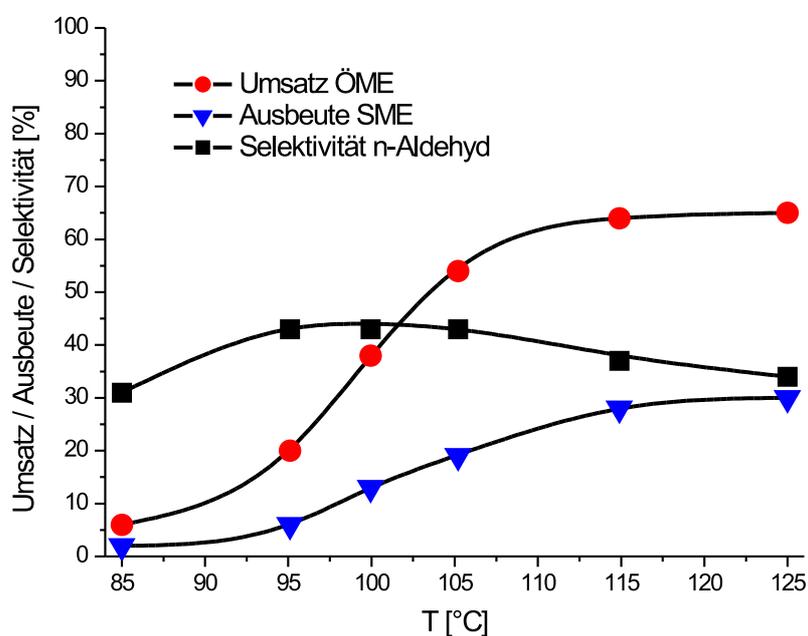


Abbildung 3.35: Variation der Reaktionstemperatur. Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1)$ = 20 bar, 1,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, $P/\text{Rh} = 10$, Ligand BI-PHEPHOS, 10 mmol Ölsäuremethylester, 20 ml Toluol, $t = 17\text{h}$

Eine Absenkung der Reaktionstemperatur bewirkt einen Rückgang des Umsatzes an ÖME und des Hydrierungsanteils. Beide Größen verhalten sich bzgl. der Temperatur gleich. Die Hydrierung ist folglich eine Nebenreaktion, die auf die Komplexität des Edukts zurückzuführen ist, da ein entsprechend hoher Hydrierungsanteil bei den Untersuchungen des 4-Octens nicht beobachtet wurde. Die Selektivität zu n-Aldehyd zeigt

eine schwache Temperaturabhängigkeit: Sie liegt im Bereich von 32 bis 41 %.

3.7.5 Variation des Synthesegasdrucks

Bei der Variation des Synthesegasdrucks wurde bei einer Reaktionstemperatur von 115 °C gearbeitet. Diese Temperatur hat sich bei allen vorherigen Untersuchungen als die Temperatur herausgestellt, welche die höchste Isomerisierungsrate bei noch akzeptabel niedrigen Hydrierungsanteilen liefert. Das P/Rh Verhältnis wurde auf einen Wert von 10/1 eingestellt. Die Reaktionszeit betrug 17 Stunden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.36 dargestellt.

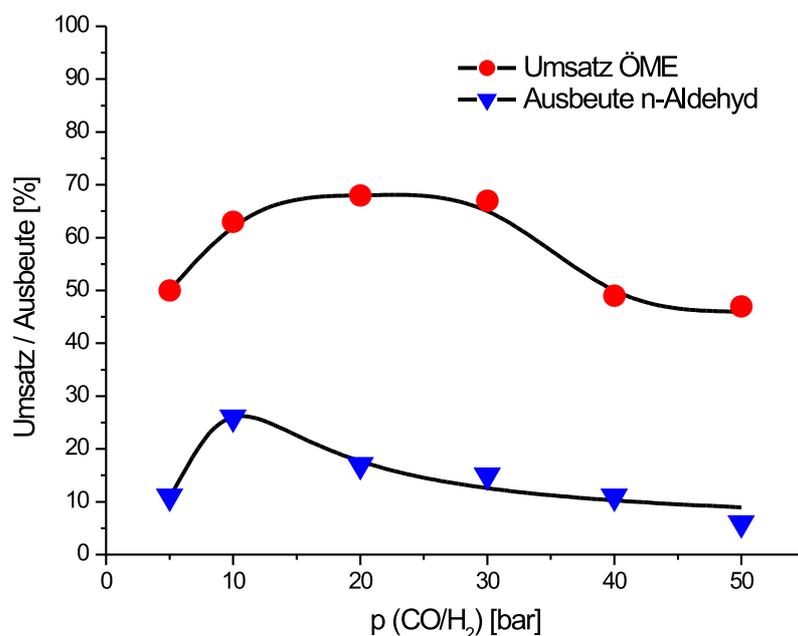


Abbildung 3.36: Umsatz an Ölsäuremethylester (ÖME) und Ausbeute an n-Aldehyd, aufgetragen in Abhängigkeit vom Synthesegasdruck. Reaktionsbedingungen: T = 115 °C, 1,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, P/Rh = 10, Ligand BIPHEPHOS, 10 mmol Ölsäuremethylester, 20 ml Toluol, t = 17h

In Abbildung 3.36 ist der Umsatz des Ölsäuremethylesters und die Ausbeute an n-Aldehyd gegen den Synthesegasdruck aufgetragen. Man erkennt das Maximum bei einer

n-Aldehydausbeute von 26% bei einem Synthesegasdruck von 10 bar. Hier wird die für die isomerisierende Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters aktivste katalytische Spezies gebildet. Bei höheren Synthesegasdrücken (bis 30 bar) kommt es zu einer Absenkung der Ausbeute an n-Aldehyd bei gleichbleibendem Umsatz an Ölsäuremethylester. Bis zu diesem Druckwert wird mehr iso-Aldehyd gebildet. Wird der Druck auf Werte höher 30 bar eingestellt, kommt es zur Desaktivierung des Katalysators, da aufgrund der Verdrängung des BIPHEPHOS aus der Koordinationssphäre des Rhodiums die Rhodium-CO Bindung wieder stärker wird und damit die CO-Insertion in das Olefin gehemmt wird. Der Umsatz an Ölsäuremethylester wird folglich geringer, wenn der Ligandeneinfluss durch die hohe CO-Konzentration verloren geht. Der Hydrierungsanteil konnte auch durch die Variation des Synthesegasdrucks nicht zurückgedrängt werden, sondern lag bei dieser Versuchsreihe ebenfalls bei Werten zwischen 20 und 30 %.

Zum Vergleich des Edukteinflusses ist in Abbildung 3.37 der Umsatz des 4-Octens und die Ausbeute an n-Nonanal gegen den Synthesegasgesamtdruck aufgetragen.

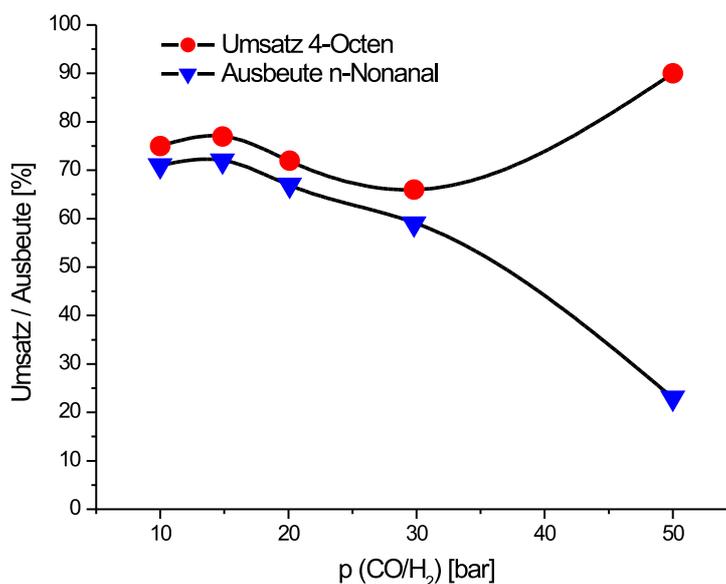


Abbildung 3.37: Umsatz 4-Octen und Ausbeute n-Nonanal gegen den Synthesegasdruck.

Reaktionsbedingungen: T = 125 °C, 0,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, P/Rh = 10, Ligand BIPHEPHOS, 10 mmol 4-Octen, 20 ml Toluol, t = 4h

Bis zu einem Gesamtdruck von 30 bar beobachtet man einen qualitativ ähnlichen Kurvenverlauf wie in Abbildung 3.36. Der Umsatz sinkt mit steigendem Synthesegas-gesamtdruck. Oberhalb von 30 bar steigt der Umsatz an 4-Octen jedoch wieder stark an, was darauf zurückzuführen ist, dass erneut der Selektivitätseinfluss des Liganden verloren geht. Nun kann jedoch weiter Octen umgesetzt werden, da es sich, im Vergleich zum Ölsäuremethylester, um ein sterisch weniger anspruchsvolles Edukt handelt. Die n-Selektivität ist nun jedoch vollständig verloren gegangen und es wird fast ausschließlich iso-Aldehyd gebildet.

3.7.6 Variation der Synthesegaszusammensetzung

Die Variation des Synthesegasdrucks brachte ebenfalls nicht die gewünschte Reduzierung des Hydrierungsanteils bei der isomerisierenden Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters. Aus diesem Grund wurde versucht, die Hydrierung durch Variation der Synthesegaszusammensetzung zurückzudrängen. Dabei wurde erwartet, dass es bei Verwendung von wasserstoffarmem Synthesegas zu einem geringeren Hydrierungsanteil kommt. Die Ergebnisse bei der Variation des Gesamtdrucks haben gezeigt, dass ein Optimum bzgl. der n-Aldehydausbeute bei $p = 10$ bar liegt. Es musste jedoch bei einem erhöhten Gesamtdruck von $p = 20$ bar gearbeitet werden, da die Synthesegasmischungen selber in einem zweiten Reaktor gemischt wurden (siehe Experimenteller Teil) und nur so eine ausreichende Genauigkeit der Gasmischung gewährleistet war. Die Reaktionstemperatur wurde bei 115 °C konstant gehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

Tabelle 3.17: Ergebnisse der Variation der Synthesegaszusammensetzung. Reaktionsbedingungen: $T = 115\text{ °C}$, $p(\text{gesamt}) = 20\text{ bar}$, $1,5\text{ Mol.-% Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, $10\text{ mmol Ölsäuremethylester (ÖME)}$, 20 ml Toluol , $P/\text{Rh} = 10$, Ligand BIPHEPHOS, $t = 17\text{h}$

$p(\text{H}_2)$ [bar]	$p(\text{CO})$ [bar]	Umsatz ÖME [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	Ausbeute SME [%]	Selektivität n-Aldehyd [%]
6	14	55	45	10	33
7	13	60	48	12	39
8	12	62	44	18	37
9	11	63	44	19	36
10	10	65	44	21	34

Es zeigt sich, dass es bei einem hohen CO-Anteil im Synthesegas zu einem verminderen Umsatz an ÖME kommt. Dies ist auf den damit verbundenen hohen Anteil von CO in der Flüssigphase verbunden. Kohlenmonoxid verdrängt den Liganden BIPHEPHOS aus der Koordinationssphäre des Rhodiums, was zu einer Desaktivierung des Katalysatorsystems führt (vgl. Abschnitt 2.4.3). Es entsteht eine katalytische Spezies, die nicht mehr reaktiv genug ist, den relativ unreaktiven ÖME umzusetzen. Ein vergleichbarer Einfluss hoher Kohlenmonoxidanteile auf die Reaktivität des Katalysators konnte auch im vorhergehenden Abschnitt (Variation des Synthesegasdrucks) beobachtet werden. Ein sehr geringer Hydrierungsanteil wird bei einer Synthesegasmischung von 7 bar Wasserstoff und 13 bar Kohlenmonoxid beobachtet. Hier kann der Hydrierungsanteil bis auf 12 % zurückgedrängt werden.

3.7.7 Vergleichender Versuch mit Crotonsäureethylester

Durch Variation der Synthesegaszusammensetzung konnte der Hydrierungsanteil der isomerisierenden Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters bis auf 12% zurückgedrängt werden. Aber auch dieser Anteil ist immer noch viel zu hoch, da der entstehende Stearinsäuremethylester ein Abfallprodukt darstellt. Es stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob die Hydrierung überhaupt bis auf einen Anteil von nahezu 0 % verringert werden

kann. Es ist vorstellbar, dass es bei der Isomerisierung des Ölsäuremethylesters zur Ausbildung einer (α,β)-ungesättigten Verbindung kommt (vgl. Abb. 3.38).

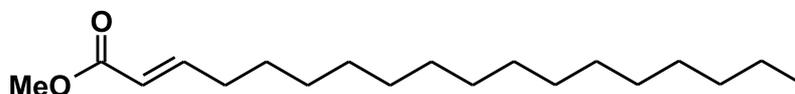


Abbildung 3.38: (α,β)-ungesättigter Ölsäuremethylester

Derartige Verbindungen sind thermodynamisch noch stabiler als innenständige verzweigte Olefine. Wenn diese Substanz nicht mehr hydroformyliert werden kann, sondern ausschließlich hydriert wird, so ist das Problem der Hydrierung in einem einphasigen Reaktionssystem nicht weiter zu optimieren. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurde ein Versuch mit Crotonsäureethylester durchgeführt (vgl. Abb. 3.39).

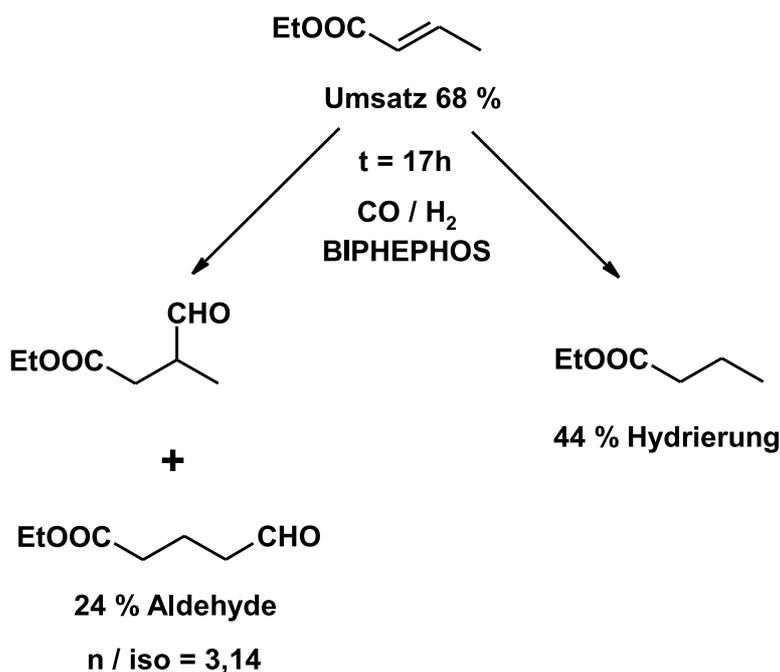


Abbildung 3.39: Isomerisierende Hydroformylierung von Crotonsäureethylester. Reaktionsbedingungen: T = 115 °C, p(CO/H₂=1/1) = 20 bar, 1,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, 10 mmol Ester, 20 ml Toluol, P/Rh = 10, Ligand BIPHEPHOS, t = 17h

Nach einer Reaktionszeit von 17 h wird der Crotonsäureethylester nur zu 68% umgesetzt. Mit 44% Ausbeute ist das Hydrierungsprodukt, der Buttersäureethylester, das Hauptprodukt. Eine Hydroformylierung an 2-Position konnte nicht beobachtet werden. Die beiden regioisomeren Aldehyde 3- und 4-Formyl-Buttersäureethylester haben einen Anteil von 24%. Das (n/i)-Verhältnis hat einen Wert von 3,14. Es kommt also auch hier zu einer Bevorzugung des n-Aldehyds.

Die Vermutung, dass ein (α,β)-ungesättigter Carbonsäureester nicht mehr an 2-Position hydroformyliert werden kann, hat sich bestätigt. Der hohe Hydrierungsanteil bei der isomerisierenden Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters kann somit auf die ausschließliche Hydrierung des (α,β)-ungesättigten Ölsäuremethylesters zurückgeführt werden.

3.8 Isomerisierende Hydroformylierung von Linolsäureethylester

Bei der Hydroformylierung von Linolsäureethylester (C18:2) unter Rhodiumkatalyse kommt es zunächst einmal zur Ausbildung eines konjugierten π -Systems (vgl. Abb. 3.40) [97, 98]. Diese Verbindung wird auch als Konjuensäureethylester (KEE) bezeichnet. Danach hat das System drei Möglichkeiten zur Weiterreaktion. Im Szenario **I** kommt es nach der Bildung des Konjuensäureethylesters zunächst zur Hydroformylierung in der Kettenmitte mit einer verbleibenden C-C-Doppelbindung in Nachbarstellung zur neu gebildeten Aldehydfunktion und Ausrichtung zum unsubstituierten Ende des Fettstoffs. Steht die verbleibende C-C-Doppelbindung auf der anderen Seite der gebildeten Aldehydfunktion, dann befindet man sich in Szenario **II**. Im Szenario **III** kommt es direkt nach der Bildung des Konjuensäureethylesters zur isomerisierenden Hydroformylierung am Kettenende wiederum mit einer verbleibenden C-C-Doppelbindung in Nachbarstellung zur Aldehydfunktion. Die Szenarien **I** und **II** sind folglich verwandt, da sie sich nur in der Position der verbleibenden C-C-Doppelbindung unterscheiden. Szenario **III** stellt die "klassische" isomerisierende Hydroformylierung bei hoher Temperatur und niedrigem Synthesegasdruck dar, während die Szenarien **I** und **II** die "normale" (nicht-isomerisierende) Hydroformylierung bei hohem Druck und moderaten Temperaturen repräsentieren. Es zeigt sich sofort, dass sich ein möglichst hoher Anteil an linearen Aldehyden nur aus dem Szenario

III entwickeln kann. Die Bildung von innenständigen Aldehydfunktionen ist zu vermeiden, da die verbleibende C-C-Doppelbindung, im Szenario **II** zum Beispiel, nicht über die Verzweigung zum nicht substituierten Ende der Kohlenstoffkette isomerisieren kann. Eine innenständige Verzweigung ist aber auch deshalb als negativ zu beurteilen, da der Aldehyd, genauso wie die Carboxylfunktion des Esters, elektronenziehend ist und mit der verbleibenden C-C-Doppelbindung eine (α,β)-ungesättigte Struktur aufbaut, die thermodynamisch sehr stabil ist. Diese Überlegung gilt in entsprechender Weise auch für die Situation in Szenario **I**. Am vielversprechendsten ist folglich eine sofortige isomerisierende Hydroformylierung ausgehend von Konjuensäuremethylester. Hierbei sollten relativ geringe Synthesegasdrücke und hohe Temperaturen zum Ziel führen. Hohe Drücke sind zu vermeiden, da ansonsten der Anteil an verzweigten Aldehyden zu groß wird und eine Weiterisomerisierung mit anschließender n-selektiven Hydroformylierung der verbleibenden C-C-Doppelbindung erschwert (Szenario **I**) beziehungsweise unmöglich (Szenario **II**) wird.

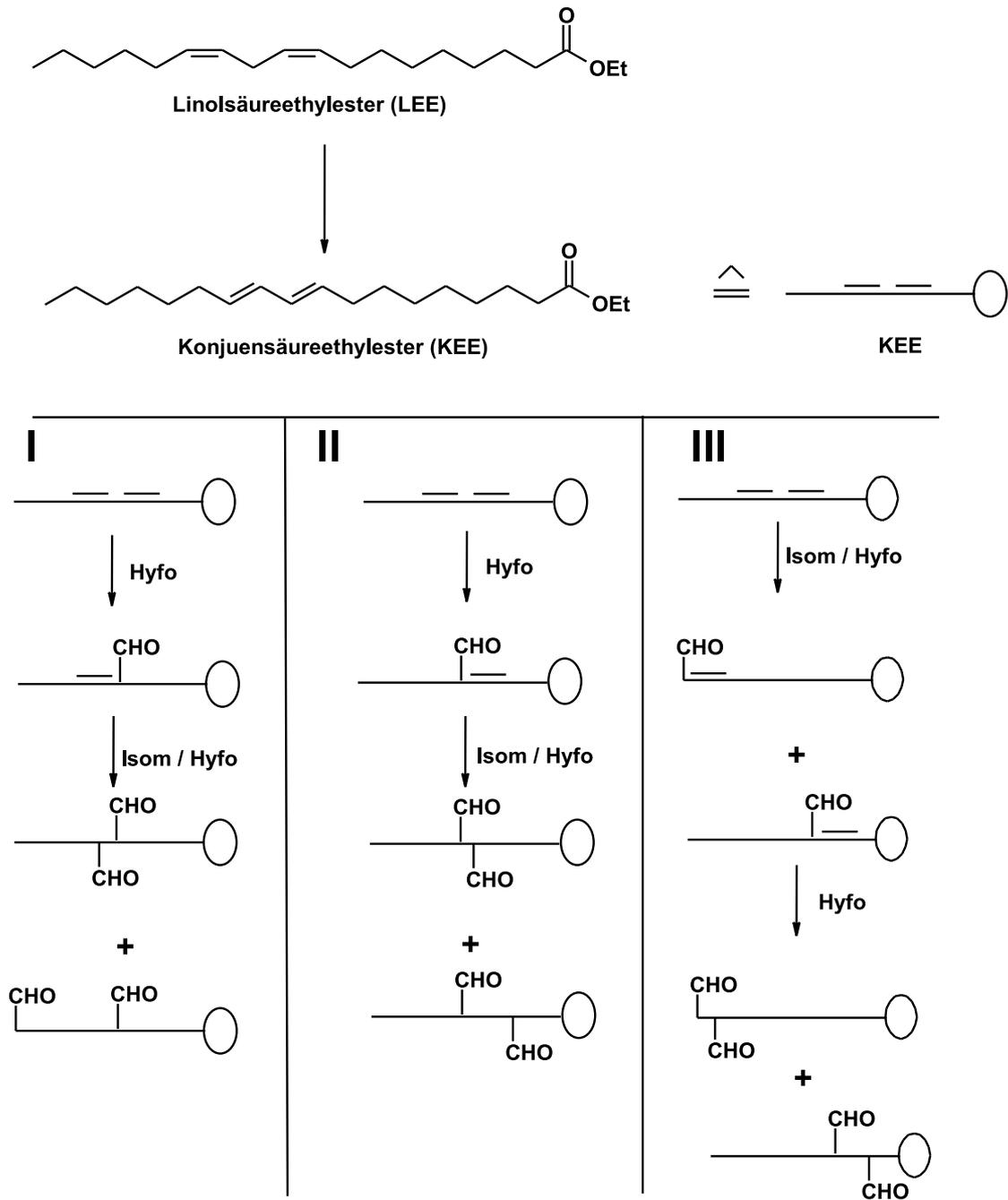


Abbildung 3.40: Konjugation zum und Weiterreaktion des Konjuensäureethylesters (Isom = Isomerisierung ; Hyfo = Hydroformylierung)

3.8.1 Variation des Drucks

Zur Überprüfung des Einflusses des Synthesegasdrucks und zur Bestätigung der Überlegungen im vorherigen Abschnitt wurde im Druckbereich von 5 bis 50 bar variiert. Die Ergebnisse für die Ausbeuten an iso-Aldehyden und n-Aldehyd sind in Abbildung 3.41 dargestellt.

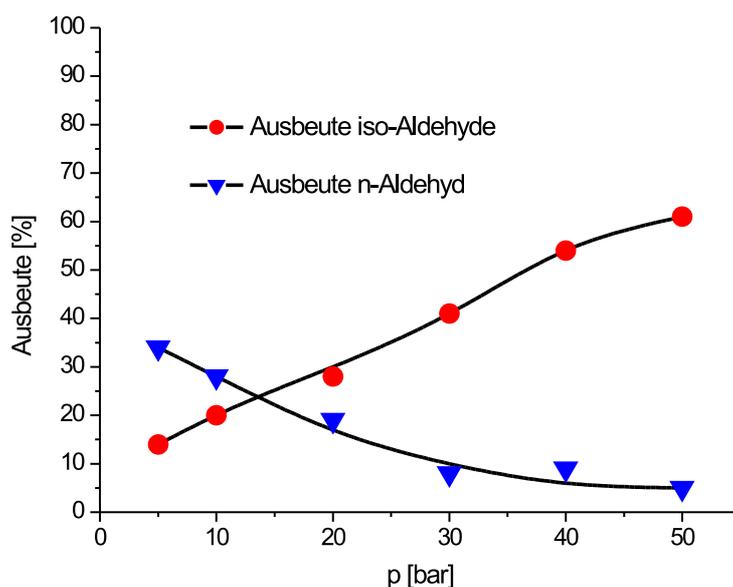


Abbildung 3.41: Isomerisierende Hydroformylierung von Linolsäureethylester (LEE).
 Reaktionsbedingungen: $T = 115\text{ °C}$, $p(\text{CO}/\text{H}_2=1/1) = \text{variabel}$, 1,5 Mol.-% $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ bzgl. Olefin, 10 mmol Ester, 20 ml Toluol, $P/\text{Rh} = 10$, Ligand BIPHEPHOS, $t = 17\text{h}$

Die Umsätze an LEE lagen bei allen Experimenten bei größer 99%. Der Hydrierungsanteil, der durch Hydrierung des LEE zum Ölsäureethylester (ÖEE, C18:1) und Stearinsäureethylester (SEE, C18:0) resultiert, lag bei diesen Experimenten bei Werten zwischen 46 % ($p = 5\text{ bar}$) und 31 % ($p = 50\text{ bar}$). Die Hydrierungsanteile liegen also noch einmal ca. 10 % höher als beim Ölsäuremethylester. Die n-Aldehydausbeuten sind mit maximal 34% um 8 % höher als bei der isomerisierenden Hydroformylierung des Ölsäuremethylesters. Eine zweifache Hydroformylierung konnte nicht beobachtet werden.

Dies deutet darauf hin, dass eine verbleibende (C,C)-Doppelbindung in Nachbarstellung zur gebildeten Aldehydfunktion ähnlich unreaktiv ist wie eine (C,C)-Doppelbindung in Nachbarstellung zur Carbonyl esterfunktion.

3.8.2 Vergleichender Versuch mit Sorbinsäureethylester

Bei der isomerisierenden Hydroformylierung des Linolsäureethylesters ist die Ausbildung einer ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$)-ungesättigten Carbonylsäure esterfunktion möglich (vgl. Abb. 3.42). Durch isomerisierende Hydroformylierung von Sorbinsäure ethylester konnte gezeigt werden, dass derartige Verbindungen noch schwerer zu hydroformylieren sind als das entsprechende Analogon des Ölsäuremethylesters. Das Ergebnis des Versuchs ist in Abbildung 3.43 dargestellt.

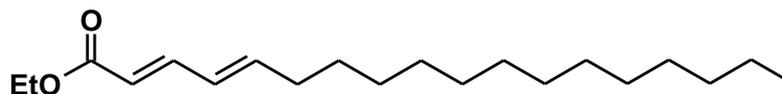


Abbildung 3.42: ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$)-ungesättigter Linolsäure ethylester

Der Umsatz an Sorbinsäure ethylester beträgt nach 17h nur 61%. Als einziges Hydroformylierungsprodukt konnte ein nicht weiter identifizierter Monoaldehyd in Spuren nachgewiesen werden. Zweifachhydroformylierung konnte nicht beobachtet werden. Mit einer Ausbeute von 61% sind die Hydrierungsprodukte die Hauptprodukte der Reaktion. Aufgrund der hohen Selektivität der Hydrierung der ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$)-ungesättigten Carbonylsäure esterfunktion lässt sich die isomerisierende Hydroformylierung des Linolsäure ethylesters als eine dreifache Tandem-Reaktion auffassen. Im ersten Schritt tritt die rhodiumkatalysierte Doppelbindungskonjugation der beiden nicht-konjugierten (C,C)-Doppelbindungen ein. Im zweiten Schritt wird das konjugierte Doppelbindungssystem statistisch entweder zum unsubstituierten Ende der Kohlenstoffkette isomerisiert oder es wird zur Carbonylsäure esterfunktion hinisomerisiert. Für den letzteren Fall wird die resultierende ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$)-ungesättigte Struktur hochselektiv hydriert. Im zuerst genannten Fall tritt n-selektive Hydroformylierung am unsubstituierten Ende der Kohlenstoffkette mit nachgeschalteter Hydrierung der verbleibenden (C,C)-Doppelbindung ein (vgl. Abb. 3.44).

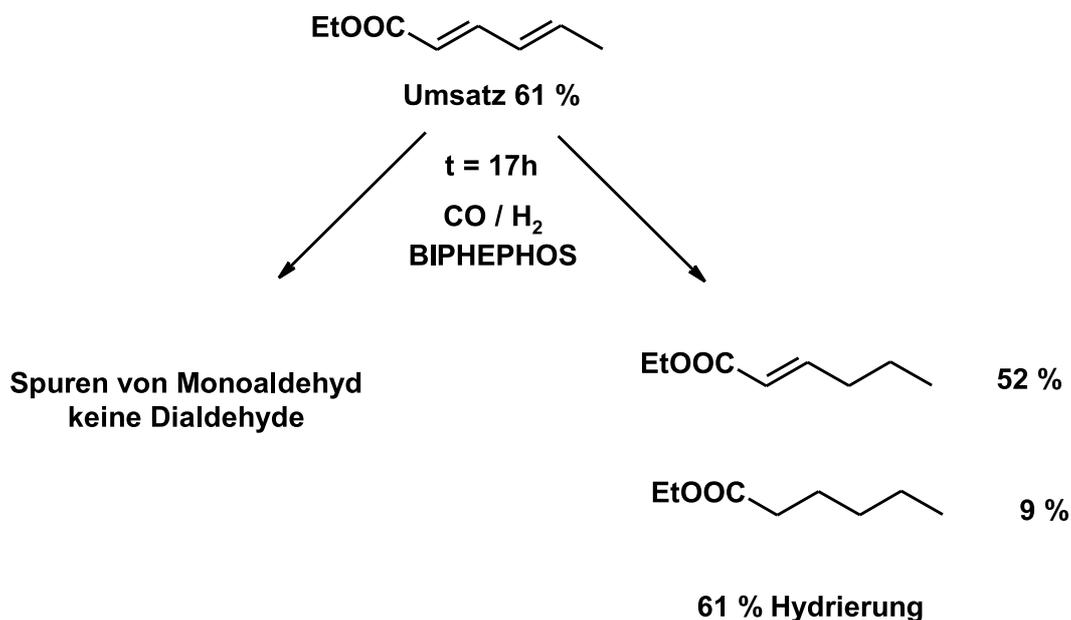
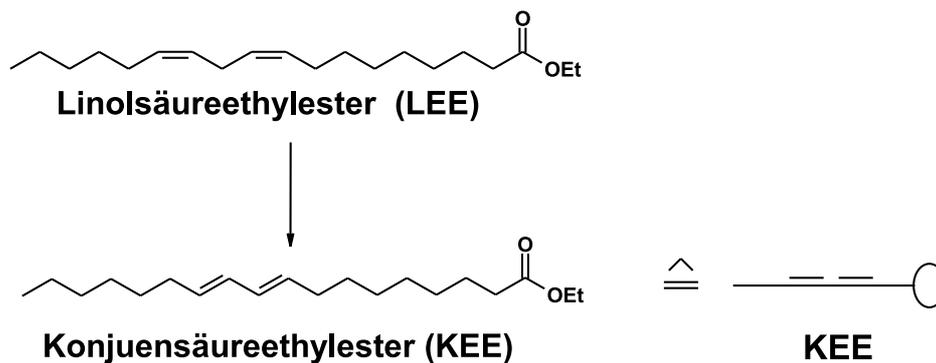


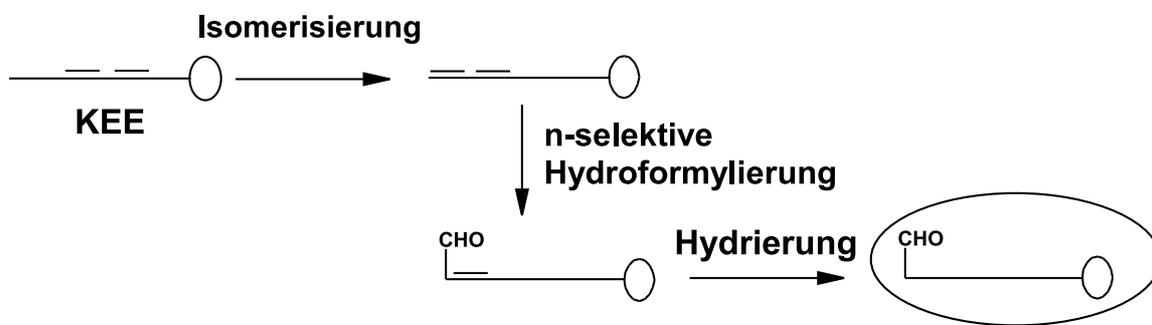
Abbildung 3.43: Isomerisierende Hydroformylierung von Sorbinsäureethylester. Reaktionsbedingungen: T = 115 °C, p(CO/H₂=1/1) = 20 bar, 1,5 Mol.-% Rh(acac)(CO)₂ bzgl. Olefin, 10 mmol Ester, 20 ml Toluol, P/Rh = 10, Ligand BIPHEPHOS, t = 17h

3.9 Kostenabschätzungen zum Scale-Up in den technischen Maßstab

Im Folgenden wird eine erste orientierende Abschätzung für die Wirtschaftlichkeit der Produktion des n-Nonanals und des 18-Formyl-Stearinsäuremethylesters vorgestellt. Diese Berechnungen basieren auf den bisher erzielten Ergebnissen der isomerisierenden Hydroformylierung im Labormaßstab und stellen keine vollwertige Wirtschaftlichkeitsanalyse dar. Dazu müssten alle bisherigen Ergebnisse zunächst einmal im Technikumsmaßstab verifiziert werden. Dies gilt insbesondere für die Annahmen, die im Folgenden bzgl. der Lebenszeit des Katalysatorsystems getroffen werden.



Fall I (Isomerisierung zum unsubstituierten Ende):



Fall II (Isomerisierung zur Esterfunktion):

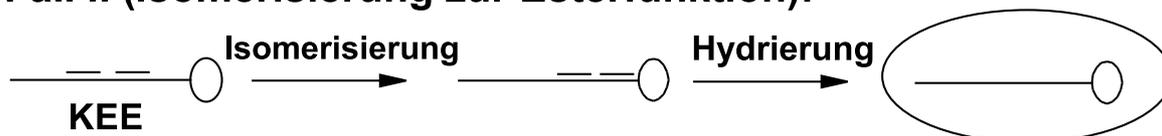


Abbildung 3.44: Dreifache Tandem-Reaktion der isomerisierenden Hydroformylierung von Linolsäureethylester (LEE)

3.9.1 Produktion von n-Nonanal

Bei der Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Produktion von n-Nonanal wurde von einem 4-Octen-Schnitt ausgegangen, der z.B. durch die Homometathese von 1-Penten (vgl. Abschnitt 3.1.1) zugänglich ist. Durch isomerisierende Hydroformylierung dieses Olefinschnitts ist die Produktion von n-Nonanal unter Rhodium/BIPHEPHOS-Katalyse

nach dem folgenden Grundfließbild möglich (vgl. Abb. 3.45).

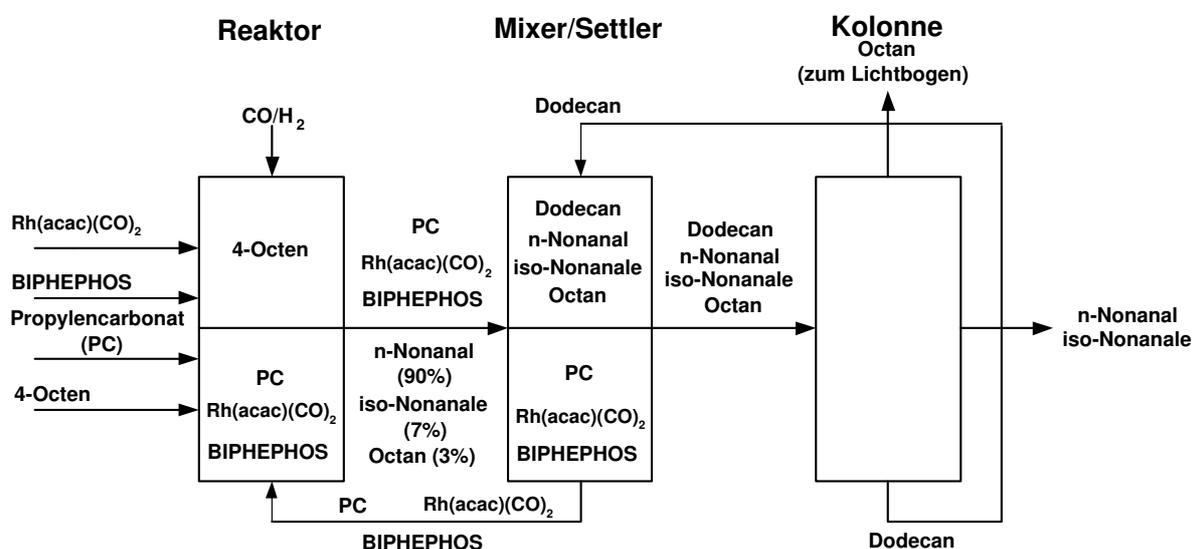


Abbildung 3.45: Grundfließbild eines Prozesses zur Produktion von n-Nonanal aus 4-Octen

Ein potentielles Anwendungsgebiet für das n-Nonanal, welches in einer Reinheit von 93 Gew.-% anfällt, ist in der Riechstoffindustrie zu sehen. Des Weiteren wird der entsprechende Alkohol n-Nonanol bereits seit vielen Jahren erfolgreich zur Synthese von künstlichem Zitronenöl verwendet. Eine Anwendung dieses n-Nonanals zur Synthese von Weichmacheralkoholen ist aufgrund des geringen Verzweigungsgrades nicht wirtschaftlich. Der resultierende Weichmacher hätte eine zu hohe Migrationsrate innerhalb der Polymere. Aus diesem Grund wurde die Anlage für eine Produktionskapazität von rund 10 kt pro Jahr ausgelegt und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses auf Basis des Absatzpreises von n-Nonanal in der Riechstoffindustrie berechnet.

Es wurden die folgenden optimierten Reaktionsparameter für den Prozess gewählt (vgl. Tab. 3.18):

Mit diesen Randbedingungen wurde eine Anlage projiziert (vgl. Abb. 3.46) und die Wirtschaftlichkeitsanalyse durchgeführt.

Beschreibung der Produktionsanlage Die Reaktoren werden über die Ströme 1 - 3 mit Octen, Synthesegas und Propylencarbonat gespeist und diskontinuierlich bei 125 °C gefahren. Freiwerdende Reaktionsenthalpie wird dabei von Wärmetauschern abgeführt.

Tabelle 3.18: Betriebsparameter für den Prozess zur Produktion von n-Nonanal aus 4-Octen

Parameter	Einstellung
Reaktionstemperatur	$T = 125 \text{ °C}$
Druck	$p (\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1) = 10 \text{ bar}$
Reaktionszeit	$t = 3\text{h}$
Rüstzeit	$t = 0.5\text{h}$
$T_{\text{Sumpf/Rektifikation}}$	$T = 200 \text{ °C}$
Temperatur des Octens	$T = 20 \text{ °C}$
Temperaturdifferenz des Kühlwassers	$\Delta T = 15 \text{ °C}$
Rhodiumkonzentration	$c = 0,00366 \text{ mol}_{\text{Rhodium}} \cdot \text{kg}_{\text{Octen}}^{-1}$
BIPHEPHOS-Konzentration	$c = 0,01830 \text{ mol}_{\text{BIPHEPHOS}} \cdot \text{kg}_{\text{Octen}}^{-1}$
Rhodium-Austrag	$10^{-6} \text{ mol}_{\text{Rhodium}} \cdot \text{mol}_{\text{n-Nonanal}}$
Volumenverhältnis Octen : Propylencarbonat	20 : 1
Umsatz (Octen)	100 %
Extraktionsstufen	3
Volumenverhältnis Extraktionsmittel : Feed	1 : 1
Verfügbarkeit pro Jahr	8.000 h
Produktionskapazität	10 kt pro Jahr

Nach einer Verweilzeit von $t = 3\text{h}$ verlässt das Produktgemisch (4) die Reaktoren und strömt durch einen Pufferbehälter in die erste Extraktionsstufe. Dort findet zuerst eine kontinuierliche Vermischung des Produktgemisches mit dem Extraktionsmittelstrom (5) statt. Das so erhaltene Extraktionsgemisch wird kontinuierlich im Wechsel in die Settler gespeist (6), so dass je ein Settler immer befüllt und einer entleert wird und der dritte sich in der Setzphase befindet. Extrakt- und Raffinatphase werden getrennt und dem Pufferbehälter der Rektifikation (7) bzw. der nächsten Extraktionsstufe (8) zugeführt. Mit den Stoffströmen 8 und 12 wird verfahren wie mit 4. Während der letzte Raffinatstrom (16) aus reinem Propylencarbonat über einen Pufferbehälter wieder der Reaktion zugeführt wird, werden die drei Extraktströme (7, 11, 15) in einem Pufferbehälter vereinigt und kontinuierlich der Rektifikation zugeführt (17). Reines Dodecan verlässt mit über 200 °C den Rektifikationssumpf und heizt über einen Wärmetauscher

den Octen-Feed auf. Das Nebenprodukt Octan wird über Kopf abgezogen und kann anschließend durch Verbrennung als Energiequelle für den Prozess dienen. An der Seite ist das Nonanal abzuziehen, welches auskondensiert und anschließend in Tanks für den Abtransport oder die Weiterverarbeitung überführt wird.

Ergebnisse der Wirtschaftlichkeitsanalyse Im Folgenden wird kurz auf die Hauptergebnisse der Wirtschaftlichkeitsanalyse eingegangen. Eine detaillierte Aufstellung aller Anlagenteile und Kostenpunkte ist [99] zu entnehmen. Zuerst wurden alle Kostenpunkte aufaddiert. Als Nächstes wurde ein Maximal-Preis für das Octengemisch berechnet, der einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage für einen Absatzpreis des n-Nonanals von 2,50 €/kg ermöglicht. Der Gesamtkapitalbedarf für die Bereitstellung einer Anlage mit einer Produktionskapazität von 9,3 kt/a beträgt 4.715.134 €.

Für die Anschaffung der Startchemikalien wurde der folgende Kapitalbedarf berechnet (vgl. Tab. 3.19):

Tabelle 3.19: Kapitalbedarf für die Startchemikalien

	Preis [€/kg]	Masse [kg]	Kapitalbedarf [€]
Rhodium	13.500,00	1,5	20.261
BIPHEPHOS	500,00	50,3	25.164
Dodecan	1,50	4.707,0	7.061
Propylencarbonat	1,50	303,3	455
Gesamtkapitalbedarf			52.940

3 Ergebnisse und Diskussion

Für eine Produktionskapazität von 9,3 kt/a wurden die folgenden Kosten für Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe veranschlagt (vgl. Tab. 3.20):

Tabelle 3.20: Kapitalbedarf für Roh-, Hilfs- und Betriebsstoffe

Gut	Preis	Einheit	Menge	Einheit	Kosten p.a. [€]
Octen-Gemisch		€/kg	7.989.120	kg/a	0
Synthesegas	0,067	€/kg	2.137.861	kg/a	143.237
BIPHEPHOS	500	€/kg	1.342	kg/a	671.047
Rhodium (1ppm)	13.500	€/kg	7	kg/a	96.927
Dodecan (1 x p.a.)	1,5	€/kg	4.707	kg/a	7.061
Propylencarbonat (1 x p.a.)	1,5	€/kg	303	kg/a	455
Kühlwasser	0,00008	€/kg	153.589.890	kg/a	12.287
Wasserdampf	0,02	€/kg	6.912.000	kg/a	138.240
Strom	0,04	€/kWh	2.602.800	kWh/a	104.112
Summe					1.173.366

Die gesamten direkten und indirekten Betriebskosten der Anlage belaufen sich auf einen Betrag von 11.183.403 €/a. Bei einem garantierten Absatzpreis des n-Nonanals von 2,50 €/kg ergibt sich eine Umsatzerlös der Anlage von 23.267.139 €/a. Dies bedeutet, dass der "Break-Even-Price" der Anlage weit unterhalb dieser 2,50 €/kg n-Nonanal liegt. In Abbildung 3.47 ist der Kapitalwert der Anlage in Abhängigkeit des Octenpreises dargestellt.

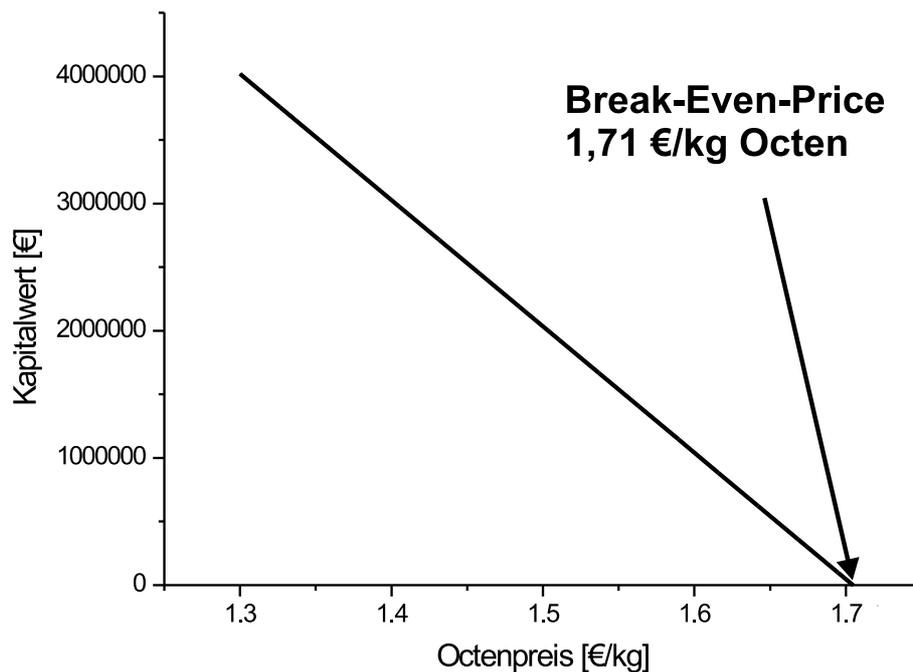


Abbildung 3.47: "Break-Even-Price" des Octens für die Produktion von n-Nonanal in einer Anlage mit einer Produktionskapazität von 9,3 kt/a

Es ergibt sich ein "Break-Even-Price" von 1,71 €/kg Octen. Dies ist der maximale Preis, den ein kg des Octengemischs kosten darf, damit die Anlage wirtschaftlich betrieben werden kann. Daraus ergibt sich eine minimal erforderliche Wertschöpfung von 0,79 €/kg produzierten n-Nonanals.

Der Betrieb dieser Anlage ist unter den genannten Randbedingungen wirtschaftlich. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass noch keine Bedarfsanalyse für die Produktion des

n-Nonanals durchgeführt wurde. Des Weiteren ist zu überprüfen, wie sich eine zusätzliche Produktion von 9,3 kt/a an n-Nonanal auf den Weltmarktpreis auswirken würde. Ein weiteres Problem stellt der Preis des Octengemischs dar. Hierzu liegen keine Daten vor, da ein solcher C₈-Olefinschnitt bisher noch nicht produziert wurde.

3.9.2 Produktion von 18-Formyl-Stearinsäuremethylester

Eine Wirtschaftlichkeitsanalyse für die isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester (ÖME) zum 18-Formyl-Stearinsäuremethylester wurde nicht durchgeführt, da die Turn-Over-Frequency (TOF) des ÖME für das gegebene Katalysatorsystem um den Faktor 100 kleiner ist als die des Octens. Selbst ein zehnmal höherer Absatzpreis als der des Nonanals würde eine Verhundertfachung der Produktionskosten nicht aufwiegen können. Ein weiteres großes Problem stellt der immer noch sehr hohe Hydrierungsanteil von 12% dar. Der dadurch entstehende Stearinsäuremethylester bringt ein großes Problem mit sich, da er die physikalischen Eigenschaften des Produktes, wie z.B. die Viskosität stark beeinflusst. Eine Lösung dieses Hydrierungsproblems könnte durch mizellaren Katalyse gefunden werden. So beschrieb Liu 2003 eine zweiphasiges Reaktionssystem aus Wasser und Oleylalkohol unter Zuhilfenahme eines wasserlöslichen Triarylphosphinoxids [100]. Die Polyetheraggregate bilden dabei im Zweiphasensystem Wasser/Oleylalkohol Mizellen. Die Aldehydausbeute betrug 83% mit einer gemessenen TOF von 70 h⁻¹. Während der Hydroformylierung kam es in starkem Maße zur Isomerisierung, was sich in einer n-Aldehydausbeute von 19 % an der in Abbildung 3.48 dargestellten Verbindung niederschlug.

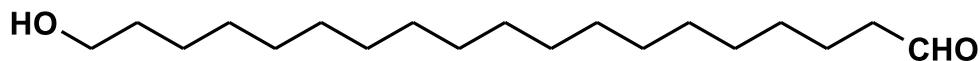


Abbildung 3.48: Durch isomerisierende Hydroformylierung von Oleylalkohol hergestellter n-Aldehyd nach Liu

4 Zusammenfassung

Ziel der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit war die Entwicklung einer Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung ausgehend von internen Olefinen zu linearen Aldehyden (vgl. Abb. 4.1). Eine Hydroformylierung in der Kettenmitte sollte dabei möglichst vermieden werden. Des Weiteren sollten die entwickelten Katalysatoren in einem recyclingfähigen Reaktionssystem effektiv und hochselektiv arbeiten, um den neuesten ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten gerecht zu werden.

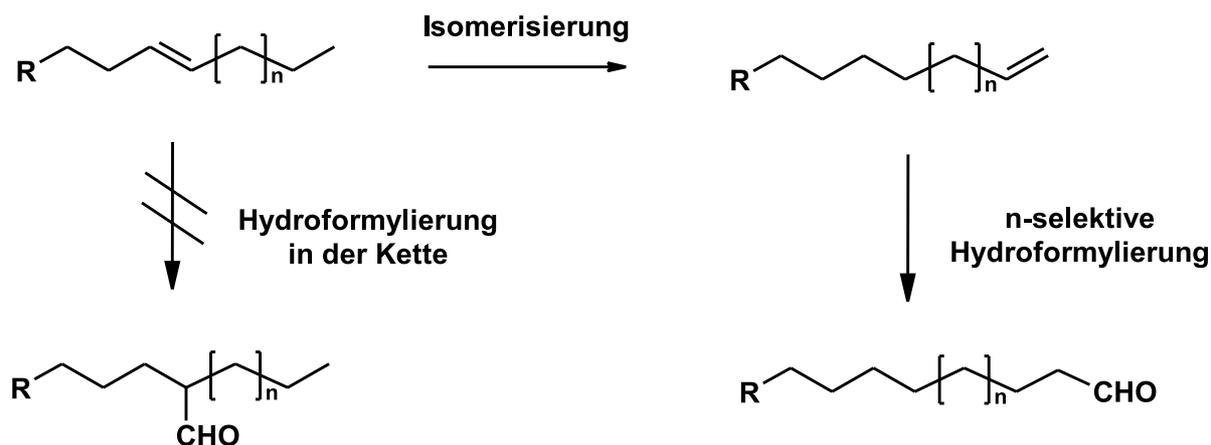


Abbildung 4.1: Isomerisierende Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden

Die internen Olefine sind z.B. durch Metathese von 1-Olefinen zugänglich. Es konnte gezeigt werden, dass die heterogen katalysierte Metathese von 1-Penten zu 4-Octen an einem $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt mit einer Produktselektivität von bis zu 98 % durchgeführt werden kann. Das Katalysatorsystem konnte durch Oxidation im Sauerstoffstrom reaktiviert werden und so über mehrere Monate hinweg ohne Absenkung der Aktivität und Produktselektivität eingesetzt werden.

Die isomerisierende Hydroformylierung von 4-Octen konnte mit einem homogenen Katalysatorsystem aus $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und BIPHEPHOS in Propylencarbonat mit einer Selektivität zum n-Nonanal von 96 % durchgeführt werden (vgl. Abb. 4.2).

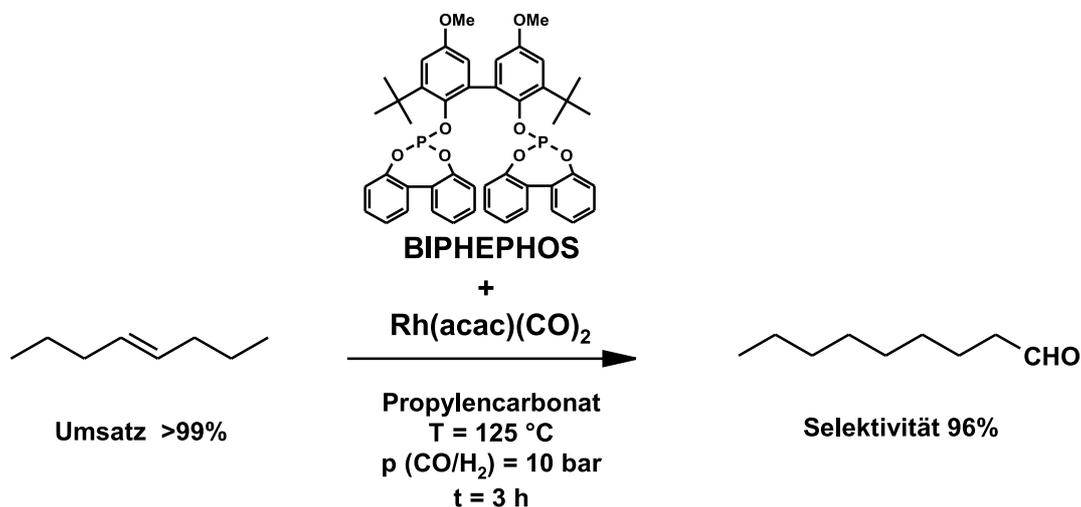


Abbildung 4.2: Isomerisierende Hydroformylierung von 4-Octen zu n-Nonanal

Das Lösungsmittel Propylencarbonat beschleunigt dabei die Isomerisierung, was sich in einer höheren n-Aldehydausbeute äußert. Die Verwendung von Propylencarbonat ermöglicht des Weiteren ein Recycling des homogenen Katalysators durch Anwendung der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik. In einer Serie von fünf Recyclingläufen mit demselben Katalysator konnte die Reaktion ohne messbaren Rückgang von Aktivität und Selektivität durchgeführt werden. Ausgehend von einem n-Octen-reichen C₈-Olefinschnitt ist die Produktion von n-Nonanal für die Riechstoffindustrie wirtschaftlich durchführbar, wenn der Ausgangsstoff nicht teurer als 1,71 €/kg ist.

Durch isomerisierende Hydroformylierung von Fettstoffkomponenten wie z.B. Ölsäurealkylestern oder Linolsäurealkylestern sind die entsprechenden (α,ω)-bifunktionellen Verbindungen zugänglich. Diese können unter anderem als Ausgangsstoffe für oleochemische Polymere dienen (vgl. Abb. 4.3).

5 Experimenteller Teil

5.1 Heterogenkatalysierte Metathese von C₅-Olefinen

5.1.1 Herstellung und Charakterisierung des Re₂O₇/Al₂O₃

Katalysators

Der verwendete Re₂O₇/Al₂O₃-Katalysator wurde durch Imprägnierung einer wässrigen Dioxan-Lösung von Perrheniumsäure auf kalziniertem γ -Aluminiumoxid hergestellt. Dazu wurden die Aluminiumoxid-Tabletten in einem Ofen bei 550 °C 16 h erhitzt und unter Stickstoff abgekühlt. Für die Imprägnierung wurden in einem 500 ml-Einhalskolben 20g γ -Al₂O₃-Trägermaterial und die für die gewünschte Beladung benötigte Menge Perrheniumsäure vorgelegt. Anschließend wurden 300 ml 1,4-Dioxan/Wasser (Vol.-Verhältnis = 9:1) dazugegeben. Der Ansatz wurde erneut 16 h unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter Vakuum abgezogen, bis das Trägermaterial völlig frei von Flüssigkeit war. Anschließend wurde der Katalysatorkontakt in den Reaktor gefüllt und bei 120 °C unter einem Stickstoffstrom von 5 l/h 1 Stunde lang vorgetrocknet. Zur Aktivierung wurde die Temperatur auf 550 °C erhöht und auf einen Volumenstrom von 5 l/h synthetische Luft umgestellt. Nach einer Aktivierung von 16 Stunden wurde der Kontakt im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Gehalt an Rhenium auf der Oberfläche des Trägermaterials wurde durch ICP-Analytik (induktiv gekoppeltes Plasma) überprüft. Dazu wurde der zu untersuchende Katalysator bei 120 °C 2 Stunden im Trockenschrank unter Vakuum von Feuchtigkeit befreit. Anschließend wurde das genaue Gewicht der Probe bestimmt, und die Presslinge zu Pulver zermörsert. Im nächsten Schritt wurden mit 5ml konz. Salzsäure, 0,5 ml konz. Perchlorsäure und 5ml Wasser der Kontakt aufgeschlossen und das Rhenium bei

220 °C vom Aluminiumoxidträger gelöst. Nach Filtration wurde die Lösung durch ICP-Messung (System Iris Intrepid der Firma Thermo Elemental) auf den Rheniumgehalt untersucht. Die Abweichungen der nachgewiesenen Rheniummenge von der ursprünglich gewünschten Menge lagen im Bereich von 0-1 %.

In Abbildung 5.1 sind zwei Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop eines Katalysators mit 5 Gew.-% Rhenium dargestellt.

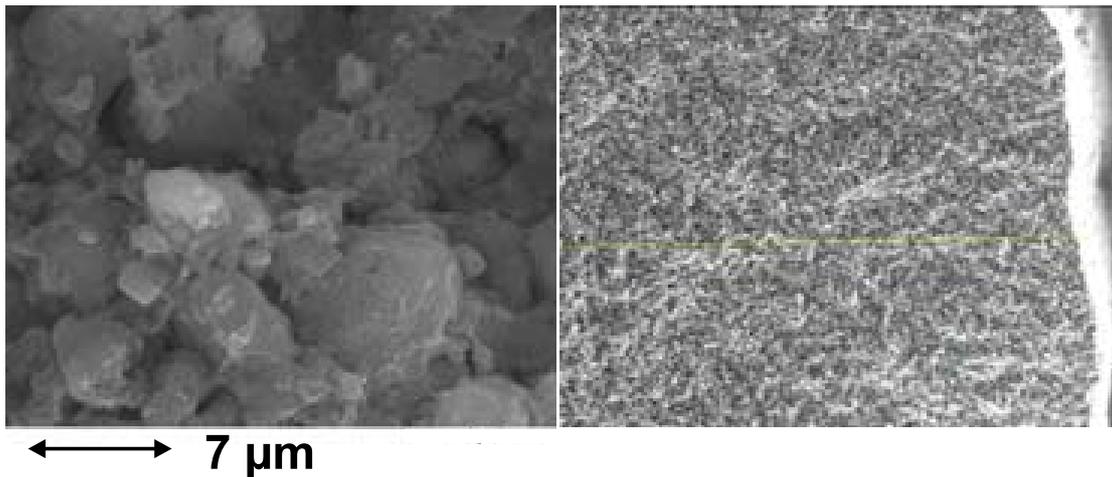


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Aluminiumoxidoberfläche des Metathesekatalysators

Das linke Bild zeigt die Porenstruktur des Aluminiumoxidträgers. Über einen Linescan (rechtes Bild) konnten über eine Länge von ca. 1000 μm der Gehalt an Rhenium gemessen werden. Die Analyse zeigt dabei, dass in den äußeren Schichten punktuell bis zu 20 % Rhenium vorhanden sein kann. In der Mitte des Katalysatorkorns geht die Konzentration erwartungsgemäß gegen Null.

5.1.2 Weitere verwendete Chemikalien

Für die Durchführung der Metatheseexperimente, die Präparation des Metathesekatalysators und für analytische Zwecke wurden die folgenden Kalibriersubstanzen bzw. Edukte verwendet (vgl. Abb. 5.1):

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien für die Metatheseuntersuchungen

Substanz	Reinheit	Lieferant
1-Penten	95 %	Sigma-Aldrich
3-Methyl-1-buten	95 %	Sigma-Aldrich
2-Methyl-1-buten	95 %	Sigma-Aldrich
trans-4-Octen	90+ %	Sigma-Aldrich
2,5-Dimethyl-3-hexen	k.A.	Sigma-Aldrich
2-Methyl-3-hepten	k.A.	Sigma-Aldrich
Stickstoff	99,99 %	Messer-Griesheim
synthetische Luft	20,5 % O ₂ in N ₂	Messer-Griesheim
γ -Aluminiumoxid	k.A.	Degussa AG
Perrheniumsäure	99,99 %	Acros
1,4-Dioxan	99+ %	Acros
Dodecan	99 %	Acros
Verwendetes Trägermaterial		
Bezeichnung		Degussa AG, CPCAT 4/276
Träger		γ -Aluminiumoxid
Geometrie	[mm]	d = 5; h = 5
spez. Oberfläche (BET)	[m ² /g]	270
Stampfdichte	[g/l]	456
Wasseraufnahme	[ml/g]	1,0
Gesamtporenvolumen	[ml/g]	1,07

5.1.3 Beschreibung der Versuchsanlage

Die Metatheseversuche wurden in einem senkrecht errichteten Festbettrohrreaktor durchgeführt (vgl. Abb. 5.2). In dem doppelwandigen Behälter (A) werden die Pentene vorgelegt. Dieser Behälter befindet sich auf einer Waage, um die abgehenden Ströme quantifizieren zu können. Der äußere Mantel wird über einen Kühlkreislauf mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch auf -15 °C temperiert. Da die Siedepunkte der Edukte zwischen 20 und 30 °C liegen, wird so ein vorzeitiges Verdampfen verhindert. Außerhalb des Behälters kann jedoch ein leichtes Verdampfen nicht vermieden werden. Für die Förderung in den Verdampfer (C) wurde eine Schlauchpumpe (B) gewählt, da diese im Gegensatz zu Membranpumpen neben Flüssigkeiten auch Gase fördern können. Der Verdampfer (C) besteht aus einer Heizplatte mit Rührfunktion, auf dem ein Ölbad auf 100 °C beheizt wird. In dieses ist ein 500 ml -Kolben eingehängt, in dem sich ein Rührkern befindet. Die dort hineinfließenden Pentene verdampfen schlagartig und gelangen über eine beheizte Leitung (D) in den Rohrreaktor (E). Dieser hat eine Länge von 500 mm und einen Durchmesser von 24 mm . Über dem Reaktoreinlass ist ein Thermoelement eingeführt, welches die Temperatur innerhalb der Schüttung misst. Der Reaktor kann über die Mantelheizung (D) bis auf 600 °C beheizt werden. Am Reaktorausgang gelangen die Reaktionsprodukte über eine ebenfalls gekühlte Leitung in einen doppelwandigen 50 ml -Kolben. Die flüssigen Komponenten können über die Probenentnahme (G) analysiert werden, die so konzipiert wurde, dass Proben dem kontinuierlichen Produktstrom entnommen werden können.

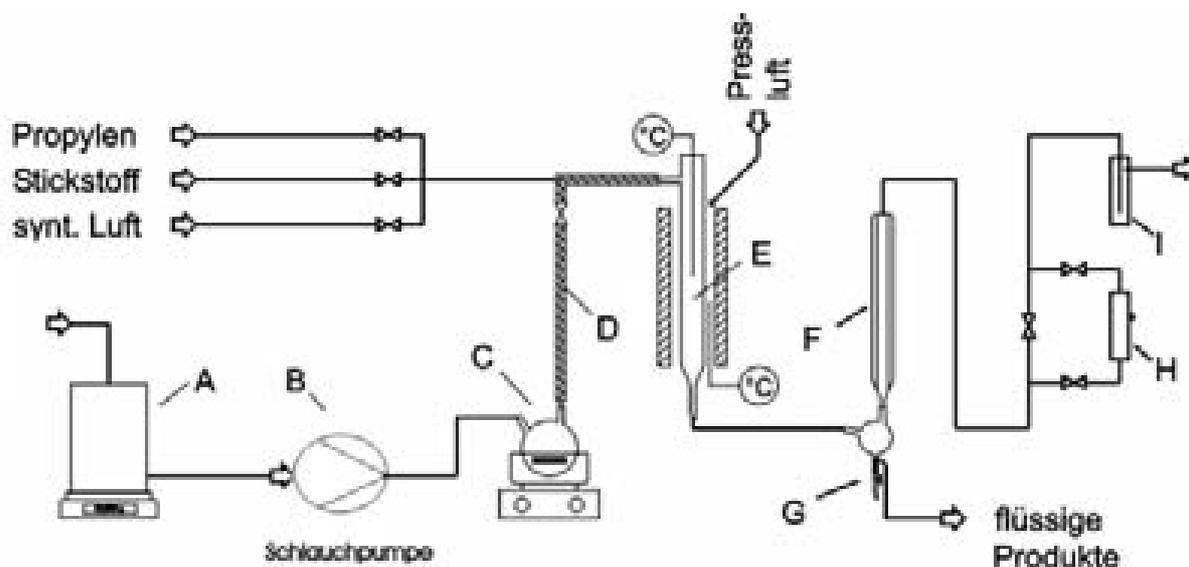


Abbildung 5.2: Schema der Metatheseanlage

5.1.4 Durchführung der Metatheseversuche

Vor jedem Versuch wird die Katalysatorschüttung (6,5 Gew.-% Re_2O_7 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) während eines leichten Stickstoffstromes von 5 l/h auf 550 °C erhitzt. Anschließend wird 1 h bei gleichem Volumenstrom synthetische Luft durch den Reaktor geleitet, um den Katalysator von Rückständen an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sowie polymeren Nebenprodukten zu befreien und ihn somit zu aktivieren. Als nächstes wird wieder auf Stickstoff umgestellt und die äußere Pressluftkühlung eingeschaltet, um den Reaktor auf Reaktionstemperatur abzukühlen. Eine Eduktmenge von 50 g wurde über die Schlauchpumpe direkt aus dem gekühlten Vorratsbehälter in den 100 °C heißen Verdampferkolben gefördert und hier verdampft. Um das Auskondensieren der Pentene zu vermeiden, wird die Verdampfungsleitung, die zum Reaktor führt, ebenfalls auf Reaktionstemperatur erwärmt, jedoch nicht über 100 °C. In Intervallen von 3 bis 4 min wurden Proben genommen, gewogen und gaschromatographisch untersucht. Ebenfalls wurden aus der Gasmaus mit Hilfe einer Gasspritze Proben gezogen, um die flüchtigen Komponenten zu analysieren. Nach vollständiger Verdampfung des Edukts wurde ein leichter Stickstoffstrom durch den Reaktor geleitet und zusätzlich die Temperatur auf

150 °C erhöht.

5.1.5 Analytik

Gaschromatographie (GC)

Die quantitative Analyse erfolgte unter Zuhilfenahme eines kalibrierten Hewlett Packard HP 6890 Gaschromatographen mit Autosampler. Dieser ist mit einem FID-Detektor und einer unpolaren HP-5-Säule (5 % Phenyl-Methyl-Siloxan) ausgerüstet. Die bei der Methode verwendeten Kenngrößen sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: GC-Methode für die quantitative Analytik der Metatheseexperimente

Kenngröße	HP5-Säule			
Geometrie	30 m x 320 μm x 0,25 μm			
Verdampfertemperatur	275 °C			
Trägergas	Stickstoff			
Injektionsvolumen	1 μl			
Splitverhältnis	100:1			
Detektor	FID / 250 °C			

Flussgeschwindigkeit		Rate	Fluss	Halten
		[ml/min]	[ml/min]	[min]
	Start	-	1	2
	Rampe 1	0,5	0,5	14
	Rampe 2	1	2	12
Temperaturprogramm		$\Delta\text{T} / \Delta\text{t}$	T_{max}	Halten
		[°C/min]	[°C]	[min]
	Start	-	35	10
	Rampe 1	10	80	3
	Rampe 2	25	140	1
	Rampe 3	10	180	1

Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS)

Für die qualitative Analytik wurde ein Gaschromatograph mit HP-5-MS-Säule und MS-Detektor (Ionisationsenergie = 70 eV) verwendet. Die bei der Methode verwendeten Kenngrößen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: GC-Methode für die qualitative Analytik der Metatheseeexperimente

Kenngröße	HP5MS-Säule			
Geometrie	30 m x 250 μm x 0,25 μm			
Verdampftemperatur	275 °C			
Trägergas	Helium			
Flussgeschwindigkeit	0,9 ml/min			
Injektionsvolumen	1 μl			
Splitverhältnis	45:1			
Detektor	FID/MSD / 300 °C			

Temperaturprogramm		$\Delta T / \Delta t$	T_{max}	Halten
		[°C/min]	[°C]	[min]
	Start	-	40	2
	Rampe 1	10	90	0
	Rampe 2	25	140	1
	Rampe 3	10	180	1

5.1.6 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Die Charakterisierung der Produkte wurde ausschließlich mittels GC-MS durchgeführt, da die entstehenden Produktgemische sehr komplex und dementsprechend schwer zu trennen sind.

trans-4-Octen: m/z (%) [Bruchstück]

112 (34,4) [M⁺]; **97** (1,5) [M⁺-CH₃]; **83** (23,9) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (29,0) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)]; **56** (38,8) [M⁺-(CH)-(CH₂)₂-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

***cis-4-Octen:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (36,1) [M⁺]; **97** (1,8) [M⁺-CH₃]; **83** (22,6) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (36,0) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)]; **56** (46,0) [M⁺-(CH)-(CH₂)₂-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

***trans-2,5-Dimethyl-3-hexen:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (17,3) [M⁺]; **97** (4,6) [M⁺-CH₃]; **82** (0,5) [M⁺-(CH₃)₂]; **69** (100) [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (37,7) [M⁺-(CH)₂-(CH₃)₂].

***cis-2,5-Dimethyl-3-hexen:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (16,7) [M⁺]; **97** (4,0) [M⁺-CH₃]; **82** (0,6) [M⁺-(CH₃)₂]; **69** (100) [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (47,7) [M⁺-(CH)₂-(CH₃)₂].

***trans-2-Methyl-3-hepten:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (23,4) [M⁺]; **97** (9,4) [M⁺-CH₃]; **83** (6,4) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (100) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)], [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (53,3) [M⁺-(CH)-(CH₂)₂-(CH₃)], [M⁺-(CH)₂-(CH₃)₂].

***cis-2-Methyl-3-hepten:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (21,4) [M⁺]; **97** (8,5) [M⁺-CH₃]; **83** (6,6) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (100) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)], [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (54,6) [M⁺-(CH)-(CH₂)₂-(CH₃)], [M⁺-(CH)₂-(CH₃)₂].

***trans-3-Methyl-3-hepten:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (21,2) [M⁺]; **97** (1,4) [M⁺-CH₃]; **83** (50,4) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (6,5) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)]; **56** (9,9) [M⁺-(CH)-(CH₂)₂-(CH₃)], [M⁺-(C-CH₃)-(CH₂)-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

***cis-3-Methyl-3-hepten:* m/z (%) [Bruchstück]**

112 (13,4) [M⁺]; **97** (2,8) [M⁺-CH₃]; **83** (21,0) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (14,4) [M⁺-(CH₂)₂-(CH₃)]; **56** (22,0) [M⁺-(C-CH₃)-(CH₂)-(CH₃)], [M⁺-(C-CH₃)-(CH₂)-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

trans-2,4-Dimethyl-3-hexen: m/z (%) [Bruchstück]

112 (23,2) [M⁺]; **97** (16,1) [M⁺-CH₃]; **83** (80,6) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (18,9) [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (11,9) [M⁺-(C-CH₃)-(CH₂)-(CH₃)], [M⁺-(CH)-(CH-CH₃)-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

cis-2,4-Dimethyl-3-hexen: m/z (%) [Bruchstück]

112 (23,2) [M⁺]; **97** (15,1) [M⁺-CH₃]; **83** (88,5) [M⁺-(CH₂)-(CH₃)]; **69** (20,0) [M⁺-(CH)-(CH₃)₂]; **56** (11,7) [M⁺-(C-CH₃)-(CH₂)-(CH₃)], [M⁺-(CH)-(CH-CH₃)-(CH₃)]; **55** (100) [M⁺-57].

5.2 Isomerisierende Hydroformylierung

5.2.1 Herstellung des n-Octengemisches

Zur Herstellung des Octengemisches wurden 0,0258 g (0,1 mmol) Rh(acac)(CO)₂ zu 200 ml 1-Octen gegeben. Die Isomerisierung erfolgte dann bei 125 °C und 5 bar Synthesegasdruck über einen Zeitraum von 4 h. Anschließend wurden die Octene bei Normaldruck und 125 °C abdestilliert. Der Vorlauf von 10 ml wurde verworfen ebenso wie der Rückstand in der Blase, in dem sich das Rhodium und die entstandenen Nonanale befanden. So konnte ein Octengemisch im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer gaschromatographischen Reinheit von 99+% erzeugt werden. Die Zusammensetzung des Octengemisches ist in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Zusammensetzung des n-Octengemisches

n-Octen	Anteil [Gew.-%]
1-Octen	2
2-Octen	11
3-Octen	28
4-Octen	59

5.2.2 Synthese des Chelatliganden BIPHEPHOS

Die Synthese des chelatisierenden Biphosphitliganden BIPHEPHOS erfolgte dreistufig nach einer Vorschrift von Cuny und Buchwald [62].

1. Stufe In der ersten Stufe erfolgt die oxidative Kupplung von zwei Molekülen 3-tert-Butyl-4-Hydroxyanisol zum entsprechenden Kupplungsprodukt, wie in Abbildung 5.3 dargestellt [101, 102].

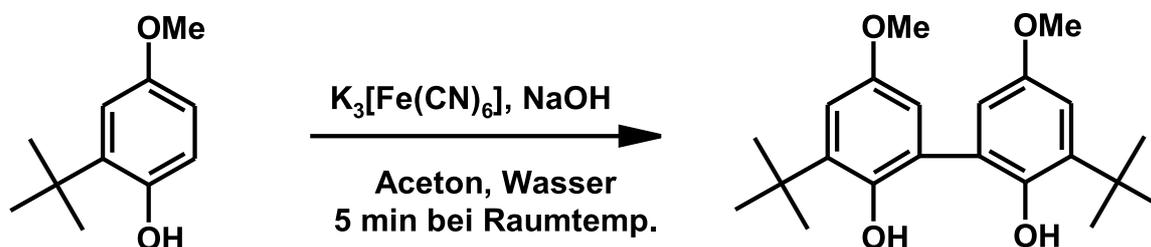


Abbildung 5.3: Synthese des 3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-Dimethoxy-biphenol-2,2'-diols

Zu diesem Zweck wird eine Lösung von 49,6 g $K_3[Fe(CN)_6]$ und 6 g NaOH in 300 ml Wasser zu einer Lösung von 27,0 g 3-tert-butyl-4-Hydroxyanisol in 300 ml Aceton gegeben und 5 min lang intensiv geschüttelt. Als nächstes werden 1500 ml Wasser hinzu gegeben und 3 mal mit 300 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden noch einmal mit 300 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert. Anschließend wird das Chloroform im Rotationsverdampfer abgezogen. Es verbleiben 24g eines gelblichen Feststoffs, der wie folgt aufbereitet wird:

1. Aufnahme in 60 ml Methanol
2. Abfiltrieren des nun weißen Feststoffs über eine Nutsche
3. Waschen des Feststoffs mit wenig Methanol
4. Trocknen im Vakuum.

Es bleiben 20,4 g weißer Feststoff, der einen Schmelzpunkt von 228 °C hat.

2. Stufe Zur Synthese der zweiten Komponente wird eine Lösung von 56,2 g 2,2'-Biphenol in 102 ml Phosphortrichlorid 2h lang unter Rückfluss erhitzt (vgl. Abb. 5.4).

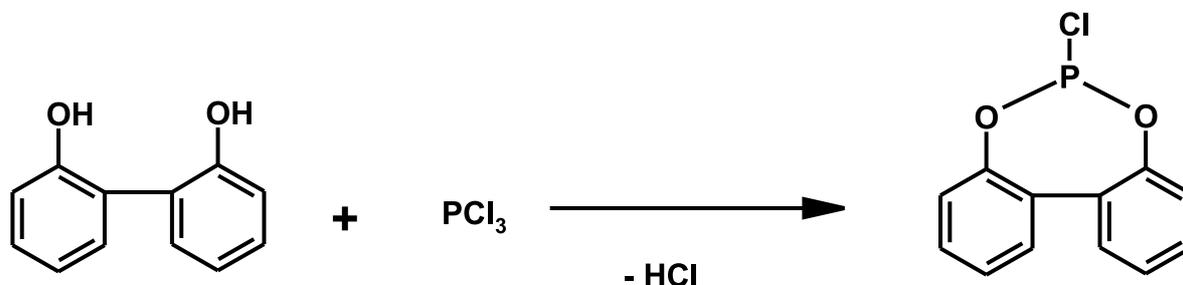


Abbildung 5.4: Synthese des 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorodichloridits

Dabei setzt nach kurzer Zeit starke HCl Entwicklung ein, die ca. 20 min andauert. Zur Aufarbeitung des Produkts wird zunächst der PCl₃ Überschuss abdestilliert. Danach wird das Produkt im Vakuum abdestilliert. Es werden ca. 60 g eines leicht gelblichen Öls erhalten, welches aufgrund seiner leichten Hydrolysierbarkeit unverzüglich zur Synthese der dritten Stufe weiterverwendet werden sollte.

3. Stufe Zur Synthese des BIPHEPHOS werden 13 g des aus der Synthesestufe 2 gewonnenen 1,1'-Biphenyl-2,2'-diyl-phosphorodichloridits in 2 ml Toluol mit Trockeneis und Isopropanol auf -35 °C gekühlt. Innerhalb von 20 min wird eine Lösung aus 9 g 3,3'-Di-tert-butyl-5,5'-Dimethoxy-Biphenol-2,2'-Diol und 16 ml Triethylamin in 80 ml Toluol (abs.) zugetropft (vgl. Abb. 5.5). Das Reaktionsgemisch wird dann 12 h lang gerührt und aufgetaut. Zur Aufarbeitung werden 50 ml Wasser hinzu gegeben, der weiße Feststoff abgesaugt und nochmals mit Wasser gewaschen. Abschließend wird das Produkt im Vakuum getrocknet und mit wenig Acetonitril digeriert. Als Ausbeute erhält man 8 g eines weißen Pulvers mit einer Zersetzungstemperatur von 170 °C. Zur Gewährleistung der gleichbleibenden Qualität der verschiedenen BIPHEPHOS-Chargen wurden jeweils ³¹P-, ¹³C- und ¹H-NMR Spektren vermessen. Die Signale entsprachen denen der Literatur [62]. Des Weiteren wurde jeweils ein Vergleichsexperiment (isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen) durchgeführt.

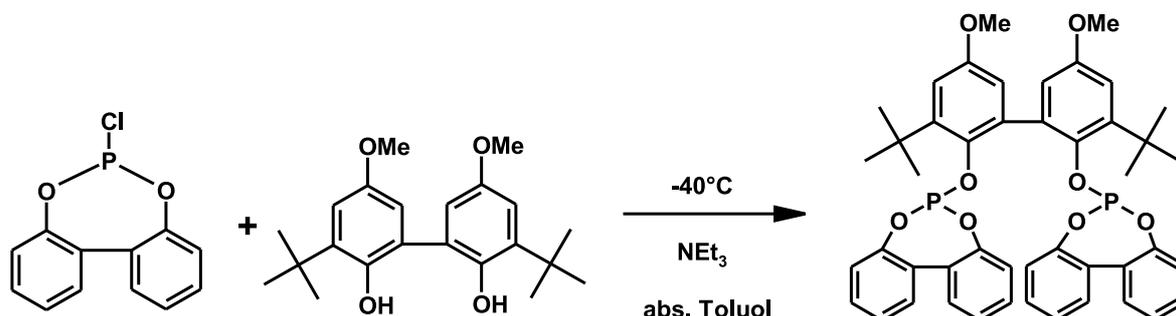


Abbildung 5.5: Synthese des BIPHEPHOS

5.2.3 Weitere verwendete Chemikalien

Für die Untersuchungen zur isomerisierenden Hydroformylierung wurden die folgenden Chemikalien verwendet (vgl. Tab. 5.5)

Tabelle 5.5: Verwendete Chemikalien für die Hydroformylierungsexperimente

Substanz	Reinheit	Lieferant
1-Octen	99+%	Acros
trans-4-Octen	90+%	Sigma-Aldrich
2,2'-Biphenol	99+%	Sigma-Aldrich
3-tert.-butyl-4-Hydroxyanisol	k.A.	Sigma-Aldrich
Butylencarbonat	k.A.	Jeffersol
O-Acylphosphit	99 %	OXENO
Dimethylencarbonat	99 %	Fluka
Dodecan	99 %	Acros
Kohlenmonoxid	3,7	BASF
Wasserstoff	5	Messer-Griesheim
Synthesegas	99,9 % (Prüfgas)	BASF
n-Nonanal	98 %	Sigma-Aldrich
Ölsäuremethylester	92 % C18:1	Cognis
Linolsäureethylester	81 % C18:2	Cognis
Undecensäuremethylester	98 % C11:1	Cognis

Tabelle 5.5: Fortsetzung

Substanz	Reinheit	Lieferant
Phosphortrichlorid	98 %	Acros
Propylencarbonat	99,5 %	Acros
Rh(acac)(CO) ₂	39,65 Gew.-% Rhodium	Umicore
Toluol	p.A.	Acros
Crotonsäureethylester	98 %	Sigma-Aldrich
Sorbinsäureethylester	98 %	Sigma-Aldrich

5.2.4 Aufbau der Messapparatur

In Abbildung 5.6 ist der Aufbau der Versuchsanlage dargestellt. Über ein Combi-Flow-System der Firma Bronkhorst High-Tech BV konnten sowohl Druck als auch Durchfluss gemessen werden. Je nach Einstellung werden vom digitalen Auswerte- und Steuersystem (DAS) Druck oder Durchfluss am Regelventil V1 geregelt. Die Messdaten werden digitalisiert und über den Flow Bus online zu einem Personal Computer (PC) weitergeleitet. Der Anschluss des Flow Bus an den PC erfolgt über die serielle Schnittstelle. Auf dem PC befindet sich die Software FlowDDE, die die Messdaten per DDE (Dynamic Data Exchange) an das Tabellenkalkulationsprogramm Microsoft Excel weiterleitet. Die Durchflussmessung basiert auf dem Prinzip des Wärmetransports und ist somit unabhängig vom Druck bzw. der Dichte des gemessenen Gases. Die Messung ist für alle (nicht korrosiven) Gase geeignet. Geeicht ist das Messgerät auf Ethylen, der Messwert lässt sich aber mit Hilfe der jeweiligen Wärmekapazitäten auf andere Gase umrechnen. Der Drucksensor besteht aus einer piezoresistiven Messbrücke auf der Oberfläche eines Silicium-Kristalls. Dieser ist durch eine Metallmembran vom Gasraum abgeschirmt und mit einem Öl als Druckmittler umgeben. Beide Sensoren geben ein Signal von 0-5 V ab, welche in 0 bis 100 %-Werte (bzw. 0-32000 bei der digitalen Darstellung) des vom Hersteller vorgegeben Messbereichs umgerechnet werden. Bei der hier verwendeten Ausführung waren dies für den Drucksensor 0-30 bar Überdruck und 0-125 g/min Ethylen am Durchflusssensor. Sowohl für die Bestimmung der Gaslöslichkeiten als auch für die Durchführung der Hydroformylierungsexperimente wurde ein Parr-Druckreaktor

vom Typ 4561 mit einem Bombenvolumen von 300 ml verwendet. Der Einsatzbereich dieses Reaktors liegt bei maximal 207 bar und 350 C. Der Reaktor ist zur Sicherheit mit einer Berstscheibe ausgerüstet. Zur Messung der Temperaturen von Gas und Flüssigkeit ist der Reaktorkopf mit zwei Thermoelementen ausgestattet. Zur Drucküberwachung ist ein Manometer mit einem Druckbereich von 0-207 bar angebracht. Die Beheizung des Reaktors erfolgt über einen externen Heizmantel; die Rührerwelle wird über eine externe Kühlung vor Überhitzung geschützt.

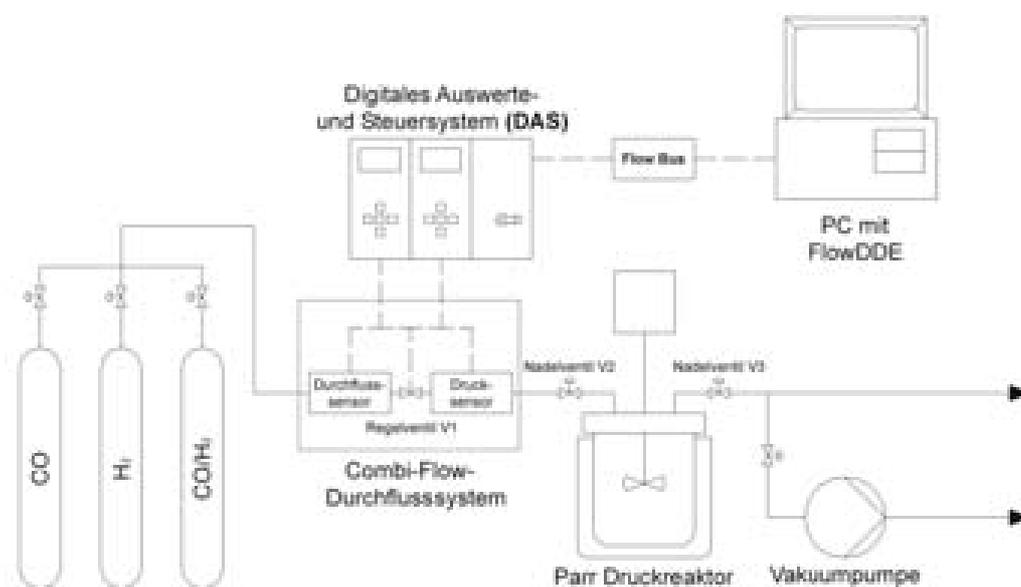


Abbildung 5.6: Aufbau der Messapparatur für die Hydroformylierungsexperimente

5.2.5 Bestimmung der Gaslöslichkeiten mittels der Differenzdruckmethode

Zur Ermittlung der Gaslöslichkeiten über die Differenzdruckmethode wurden 230 ml des zu vermessenden Lösungsmittels in den Reaktor gefüllt und dieser dann verschlossen. Anschließend wurde der Reaktor kurz evakuiert, um die vorhandene Luft zu entfernen, andererseits aber nicht zuviel Lösungsmittel zu verdampfen. Am DAS wurde der gewünschte Druck eingestellt und der Reaktor mit dem Gas gefüllt. Sobald der Druck erreicht war, wurde das Steuerventil V1 geschlossen und der Rührer auf die maximale Drehzahl von 1600 UPM gestellt. Nach 1,5 min wurde keine Druckabnahme mehr verzeichnet und der Rührer abgeschaltet. Danach konnte die Messung bei höherem Druck wiederholt werden. Dabei wurden Messpunkte bei 1,2,4,8,12,16,20,25 und 30 bar aufgenommen. Die ermittelten Druckdifferenzen wurden mittels des idealen Gasgesetzes in die entsprechenden Stoffmengen des gelösten Gases umgerechnet.

5.2.6 Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen

Vor jedem Versuch wurde die gesamte Apparatur jeweils dreimal mit Argon gespült und evakuiert. Der Katalysator, das Edukt und der Ligand wurden eingewogen und dann im schwachen Argongegenstrom in ein Schlenkgefäß überführt. Daraufhin wurden 40 ml des Lösungsmittels in einem Standzylinder eingewogen. Die zur Einwaage benutzten Gefäße wurden mit dem Lösungsmittel gespült und dieses dann in das Schlenkgefäß gegeben. Dieses wurde über einen Teflonschlauch mit dem Probenentnahmeventil des Reaktors verbunden und durch den im Reaktor vorherrschenden Unterdruck in den Reaktor überführt. Der Rührer wurde auf die gewünschte Umdrehungszahl gestellt (800 UPM bei Versuchen mit Toluol und 1200 UPM bei Propylencarbonat als Lösungsmittel) und der Thermostat auf die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt, die nach einer Aufwärmphase von ca. 30-45 min erreicht wurde. Die Reaktion wird durch Aufpressen des Gases gestartet.

5.2.7 Analytik

Gaschromatographie (GC)

Die quantitative Analyse erfolgte unter Zuhilfenahme eines kalibrierten Hewlett Packard HP 6890 Gaschromatographen mit Autosampler. Dieser ist mit einem FID-Detektor und einer unpolaren HP-5-Säule (5% Phenyl-Methyl-Siloxan) ausgerüstet. Die bei der Methode verwendeten Kenngrößen sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6: GC-Methode für die quantitative Analytik der Hydroformylierungsexperimente

Kenngröße		HP5-Säule		
Geometrie		30 m x 320 μm x 0,25 μm		
Verdampfertemperatur		275 $^{\circ}\text{C}$		
Trägergas		Stickstoff		
Injektionsvolumen		1 μl		
Splitverhältnis		100:1		
Detektor		FID / 250 $^{\circ}\text{C}$		

Flussgeschwindigkeit		Rate	Fluss	Halten
		[ml/min]	[ml/min]	[min]
	Start	-	1	2
	Rampe 1	0,5	0,5	14
	Rampe 2	1	1,5	12
Temperaturprogramm		$\Delta\text{T}/\Delta\text{t}$	T_{max}	Halten
		[$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	[$^{\circ}\text{C}$]	[min]
	Start	-	35	10
	Rampe 1	10	80	3
	Rampe 2	25	140	1
	Rampe 3	25	300	5

Zur Bestimmung des Octangehalts wurde ein baugleicher Gaschromatograph mit einer polaren Innowax-Säule verwendet. Die Methoden-Parameter sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Tabelle 5.7: GC-Methode für die quantitative Analytik der Hydroformylierungsexperimente (Octanbestimmung)

Kenngröße		Innowax-Säule		
Geometrie		30 m x 250 μm x 0,25 μm		
Verdampfertemperatur		250 °C		
Trägergas		Helium		
Flussgeschwindigkeit		35 cm/s		
Injektionsvolumen		1 μl		
Splitverhältnis		45:1		
Detektor		FID / 300 °C		

Temperaturprogramm		$\Delta\text{T} / \Delta\text{t}$	T_{max}	Halten
		[°C/min]	[°C]	[min]
	Start	-	40	2
	Rampe 1	10	90	0
	Rampe 2	25	140	1
	Rampe 3	10	180	1
	Rampe 4	10	240	5

Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS)

Für die qualitative Analytik bei den Hydroformylierungsexperimenten wurde die gleiche Gerätekonfiguration wie bei der Analytik der Metatheseexperimente verwendet (siehe Abschnitt 5.1.5).

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Zur Strukturaufklärung und Produktcharakterisierung wurden ^1H - (400 MHz) und ^1H - (101 MHz)-breitbandentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren mit einem Advance DRX-400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Zusätzlich wurden einige ^{13}C -DEPT-NMR-Spektren zur Ermittlung der Multiplizitäten und ein 2D-NMR-Spektrum (COSY) zur Bestimmung der ^1H , ^{13}C -Korrelationen vermessen. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet.

Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP)

Die Metallgehalte bei den Recyclingversuchen wurden mit einem ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) Gerät der Firma Thermo Elemental bestimmt. Die Proben wurden zuerst mit Hilfe eines Mikrowellengeräts sauer (H_2SO_4 und HNO_3) aufgeschlossen und so in die wässrige Form gebracht, die zur Vermessung im Plasma nötig ist. Dazu wurde im Mikrowellenaufschlussgerät das folgende Temperaturprogramm gefahren (vgl. Tab. 5.8):

Tabelle 5.8: Temperaturprogramm beim Mikrowellenaufschluss

T_1 [°C]	T_2 [°C]	Δt [min]
Raumtemperatur	80	5
80	80	10
80	180	10
180	180	15
180	Raumtemperatur	35

5.2.8 Isolierung der oleochemischen Hydroformylierungsprodukte

Die oleochemischen Hydroformylierungsprodukte wurden zweimal hintereinander säulen-chromatographisch aufgetrennt. Es wurden jeweils 50 g NP-Kieselgel (Normal-Phase) verwendet und zunächst eine Probenmenge von 900 mg mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 3 /1 eluiert, was zu einer Trennung von Edukten und Produkten führte. Danach wurde mit einem Verhältnis von 97/3 das Produktgemisch weiter aufgetrennt. Die Flecken auf den Dünnschichtchromatogrammen wurden mit einer schwefelsauren wässrigen Vanillinlösung angefärbt und auf diese Weise sichtbar gemacht. Durch diese Vorgehensweise konnten reine Produkte zur Vermessung von NMR-Spektren der n-Aldehyde erhalten werden.

5.2.9 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

n-Nonanal

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

142 (0,1) [M⁺]; **127** (0,1) [M⁺ - CH₃]; **99** (0,1) [M⁺-CHO-CH₂]; **85** (5,7) [M⁺ - CHO-(CH₂)₂]; **71** (3,2) [M⁺ - CH₃-(CH₂)₄]; **57** (100) [M⁺ - CH₃-(CH₂)₅].

¹H-NMR (400 MHz):

$\delta = 0,85$ ppm (t, 3H, CH₃-CH₂-); $\delta = 0,88 - 1,32$ ppm (m, 10H, -CH₂-);

$\delta = 1,56 - 1,63$ ppm (q, 2H, -(CH₂)₂-CHO); $\delta = 2,37 - 2,41$ ppm (td, 2H, -CH₂-CHO);

$\delta = 9,73$ ppm (t, 1H, -CHO).

¹³C-NMR (100 MHz):

$\delta = 13,65$ ppm (CH₃-CH₂-); $\delta = 20,47 - 23,54$ ppm (m, -CH₂-);

$\delta = 27,57 - 31,51$ ppm (-CH₂-CH₂-CHO); $\delta = 43,6$ ppm (-CH₂-CHO);

$\delta = 201,93$ ppm (-CHO).

n-hydroformylierter 10-Undecensäuremethylester

(11-Formyl-Undecensäuremethylester)

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

228 (0,03) [M⁺]; **213** (0,0) [M⁺ - CH₃]; **197** (3,2) [M⁺ - OCH₃]; **185** (16,3) [M⁺ - CH₂COH]; **171** (1,2) [M⁺ - (CH₂)₂COH]; **169** (0,2) [M⁺ -COOCH₃]; **157** (5,2) [M⁺ - (CH₂)₃COH].

¹H-NMR (400 MHz):

$\delta = 9,70$ ppm (t, 1H, -CHO); $\delta = 3,60$ ppm (s, 3H, -O-CH₃);

$\delta = 2,42$ ppm (td, 2H, -CHO-CH₂); $\delta = 2,31$ ppm (t, 2H, -CH₂-COOCH₃);

$\delta = 1,41 - 1,8$ ppm (m, 16 H, -CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz):

$\delta = 202,8$ ppm (CHO); $\delta = 174$ ppm (COOMe);

$\delta = 51,5$ ppm (CH₃O-); $\delta = 43,9$ ppm (CH₂-CHO);

$\delta = 34,1$ ppm (CH₂-COOMe); $\delta = 23,1-32,0$ ppm (-CH₂-).

n-hydroformylierter Ölsäuremethylester (18-Formyl-Stearinsäuremethylester)

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

326 (0,03) [M⁺]; **283** (8,8) [M⁺ - CH₂-CHO]; **255** (2,8) [M⁺ - (CH₂)₃-CHO]; **251** (6,0) [M⁺ - O - COOCH₃]; **227** (2,8) [M⁺ - (CH₂)₅-CHO]; **199** (3,0) [M⁺ - (CH₂)₇-CHO]; **183** (0,3) [M⁺ - COOCH₃-(CH₂)₆]; **143** (8,3) [M⁺ - (CH₂)₁₁-CHO].

¹H-NMR (400 MHz):

$\delta = 9,70$ ppm (t, 1H, -CHO); $\delta = 3,60$ ppm (s, 3H, -O-CH₃);

$\delta = 2,42$ ppm (td, 2H, -CHO-CH₂); $\delta = 2,30$ ppm (t, 2H, -CH₂-COOCH₃);

$\delta = 1,40 - 2,10$ ppm (m, 30H, -CH₂-).

¹³C-NMR (100 MHz):

$\delta = 202,8$ ppm (CHO); $\delta = 174$ ppm (COOMe); $\delta = 51,4$ ppm (CH₃O-);

$\delta = 43,9$ ppm (CH₂-CHO); $\delta = 34,1$ ppm (CH₂-COOMe); $\delta = 23,1-31,9$ ppm (-CH₂-).

n-hydroformylierter und hydrierter Linolsäureethylester

(18-Formyl-Stearinsäureethylester)

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

340 (0,06) [M⁺]; **297** (0,61) [M⁺-CH₂-CHO]; **269** (10,6) [M⁺-(CH₂)₃-CHO]; **265** (1) [M⁺-O-COOCH₂CH₃]; **241** (1,63) [M⁺-(CH₂)₅-CHO]; **213** (8,65) [M⁺-(CH₂)₇-CHO]; 157 (56) [M⁺-(CH₂)₁₁-CHO].

¹H-NMR (400 MHz):

$\delta = 9,70$ ppm (t, 1H, -CHO); $\delta = 3,98$ ppm (q, 2H, -O-CH₂CH₃);

$\delta = 2,42$ ppm (td, 2H, -CHO-CH₂); $\delta = 2,30$ ppm (t, 2H, -CH₂-COOCH₂CH₃);

$\delta = 1,40 - 2,10$ ppm (m, 30H, -CH₂-); $\delta = 1,20$ ppm (t, 3H, -O-CH₂CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz):

$\delta = 202,8$ ppm (CHO); $\delta = 174$ ppm (COOMe); $\delta = 60,3$ ppm (CH₃CH₂-O-);

$\delta = 43,9$ ppm (CH₂-CHO); $\delta = 34,1$ ppm (CH₂-COOCH₂CH₃);

$\delta = 23,1-31,9$ ppm (-CH₂-); $\delta = 14,2$ ppm (CH₃CH₂-O-).

Ein **2D-NMR-Spektrum** (COSY) des 18-Formyl-Stearinsäureethylesters befindet sich im Anhang auf Seite 139.

hydroformylierter Crotonsäureethylester

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

116 (32,7) [M⁺ -CO]; **101** (36,8) [M⁺ -CHO-CH₂]; **99** (43) [M⁺ -OCH₂CH₃]; **87** (7,2) [M⁺ -CHO-CH₂-CH₂]; **73** (100) [M⁺ -CHO-CH₂-CH₂-CH₂]; **71** (12,6) [M⁺ -COOCH₂-CH₃]; **57** (14,4) [M⁺-CH₂-COOCH₂-CH₃].

hydrierter Crotonsäureethylester

GC-MS: m/z (%) [Bruchstück]

116 (18) [M⁺]; **101** (6) [M⁺ -CH₃]; **73** (26) [M⁺ -CH₃CH₂CH₂]; **71** (100) [M⁺ -O-CH₂CH₃].

6 Anhang

6.1 Betriebsanweisung Gaslöslichkeitsapparatur

6.1.1 Aufbau der Anlage

Die Messapparatur (vgl. Abb. 5.6 auf Seite 127), die zur Durchführung der Hydroformylierungsexperimente und zur Bestimmung der Gaslöslichkeiten verwendet wurde, bestand aus den folgenden Bauteilen:

1. Gasflaschen mit den zu vermessenden Gasen
2. Gasverteilerblock
3. Durchfluss- und Druckmessgerät vom Typ Combi-Flow der Fa. Bronkhorst
4. Digitale Auswerte- und Steuerbox Serien-Nr. M0206482G Fa. Bronkhorst
5. 3x 9-polige sub-D-Stecker-Verbindungskabel
6. 1x RJ45-Verbindungskabel
7. PC mit installierter FlowDDE-Software und Excel mit Makro zur Datenerfassung
8. Parr-Druckreaktor (Nr.1)
9. Thermostat Parr 4842
10. Vakuumpumpe
11. 2x Druckschlauch

6.1.2 Anlagenvorbereitung

Sollte sich am Gaseinlass des Reaktors ein Tauchrohr befinden, so muss dieses unbedingt entfernt werden. Zunächst wird die Anlage mit Ausnahme des Reaktors entsprechend der Zeichnung (vgl. Abb. 5.6 auf Seite 127) zusammengebaut. Da die Messung sehr empfindlich auf Leckagen reagiert, muss zunächst eine Dichtigkeitsüberprüfung durchgeführt werden.

6.1.3 Vorbereitung der Messung

1. Nach dem Hochfahren des PCs wird zuerst das Programm FlowDDE gestartet.
2. Über den Befehl Open Communication im Menu Communication wird die Datenerfassung aktiviert.
3. Excel starten und Arbeitsmappe mit Makro öffnen. Die Aufforderung Makros aktivieren und Daten übernehmen jeweils mit Ja quittieren. Sollte Excel vor FlowDDE gestartet worden sein, muss Excel geschlossen und erneut gestartet werden, da es sonst zu Kommunikationsproblemen zwischen FlowDDE und Excel kommen kann. Die Datei sollte jetzt unter einem neuen Namen abgespeichert werden, da sonst alte Daten überschrieben werden können.
4. Am DAS wird der Kippschalter auf Durchflussregelung gestellt und an der linken Steuerbox (Durchflussregelung) Setpoint Zero eingestellt. (Pfeil nach unten, Pfeil einmal nach rechts; Return).
5. Der Reaktor wird mit 230 ml der zu vermessenden Flüssigkeit gefüllt, verschlossen und die Druckleitung angeschlossen.
6. Der Gasverteilerblock wird mit dem zu messenden Gas gespült.
7. Nun wird die gesamte Anlage bis zum Regelventil V1 über das Gasauslassventil V3 evakuiert. Besonders bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln sollte dies kurzzeitig nur so lange durchgeführt werden, bis sich keine Luft mehr im Reaktor befindet.
8. Ventil V3 schließen.
9. Temperatur am Thermostaten einstellen.
 - a. Sollte die rote Kontrollleuchte unter der Anzeige leuchten, muss auf der Rückseite des Thermostaten der Sicherungsschalter gedrückt werden, sonst ist keine Temperaturregelung möglich.
 - b. Die kleine Kontrollleuchte am Druckschalter Auto/Man muss aus sein, sonst befindet sich der Thermostat im manuellen Betrieb. Um diesen auf Temperaturautomatik zu schalten diesen 2 mal betätigen.
10. Rührer einschalten (ca. 800 UPM).
11. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, Rührer ausschalten.

6.1.4 Durchführung der Messung

1. Im Excel-Sheet gewünschte Anzahl der Messdaten und damit Messdauer eingeben. Dabei sollte bedacht werden, dass sich das Makro nicht mehr stoppen lässt, sobald es einmal gestartet wurde. Als sinnvoll hat sich bei einer Messung bis zu 30 bar 30 min, d.h. 1800 Messpunkte erwiesen.
2. Nadelventil V2 öffnen.
3. Gewünschten Druck einstellen. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten:
 - a. Druckregelung auf gewünschten Druck einstellen (Pfeil rauf bzw. runter an linker Steuerbox) Kippschalter auf Druckreglung stellen.
 - b. Druckregelung auf Setpoint Zero. Ventil öffnen, indem man an der Durchflussregelung Setpoint Max und den Kippschalter auf Durchflussregelung einstellt. Warten bis sich der gewünschte Druck eingestellt hat, dann Kippschalter auf Druckregelung stellen. Variante a hat den Vorteil i.A. schneller den gewünschten Druck zu erreichen, schwingt aber über den eingestellten Druck hinaus, Variante b dauert länger.
4. Rührer auf maximale Drehzahl stellen und warten bis der Druck konstant bleibt (ca. 2 min).
5. Rührer abschalten und etwa 1 min warten bis sich die Flüssigkeit beruhigt hat.
6. Messung bei höherem Druck wiederholen, indem man bei Punkt 2. fortfährt.

6.1.5 Kalibrierung der Anlage

Vor der ersten Messung ist es erforderlich, das Gasvolumen über der Flüssigphase, bzw. das Reaktorvolumen genau zu ermitteln. Es hat sich hier als sinnvoll erwiesen, eine Gas/Flüssigkeitskombination zu vermessen, deren Löslichkeitsverhalten bereits aus der Literatur bekannt ist. Durch Umformung des idealen Gasgesetzes nach V_G lässt sich das Gasvolumen zuverlässig ermitteln.

6.1.6 Auswertung der Messung

Die Auswertung der Messung erfolgt nach folgender Methode:

$$\Delta n_G = \frac{\Delta p V_G}{RT}$$

$$x(p) = \frac{\Delta n_G}{n_{Fl}}$$

Δn_G Anzahl Mole gelöstes Gas

Δp Druckdifferenz vor und nach Einschalten des Rührers

V_G Gasvolumen

R allg. Gaskonstante

T Temperatur in Kelvin

$x(p)$ Molenbruch Gaslöslichkeit

n_{Fl} Anzahl Mole Flüssigkeit

6.1.7 Wichtige Hinweise

100 % Messwert des Messfühlers entsprechen 5V bzw. einem digitalen Wert von 32000 in der Excel-Tabelle. Dabei entspricht 100 % Messwert beim Druckmesser 30 bar und 125 mg/min Ethylen (bei einem Vordruck von 35 bar Konversionsfaktor 0,4947 gegenüber Luft). Das Reaktorvolumen mit Druckschlauch sind 355 ml.

6.2 Korrelations NMR des n-hydroformylierten und hydrierten Linolsäureesters

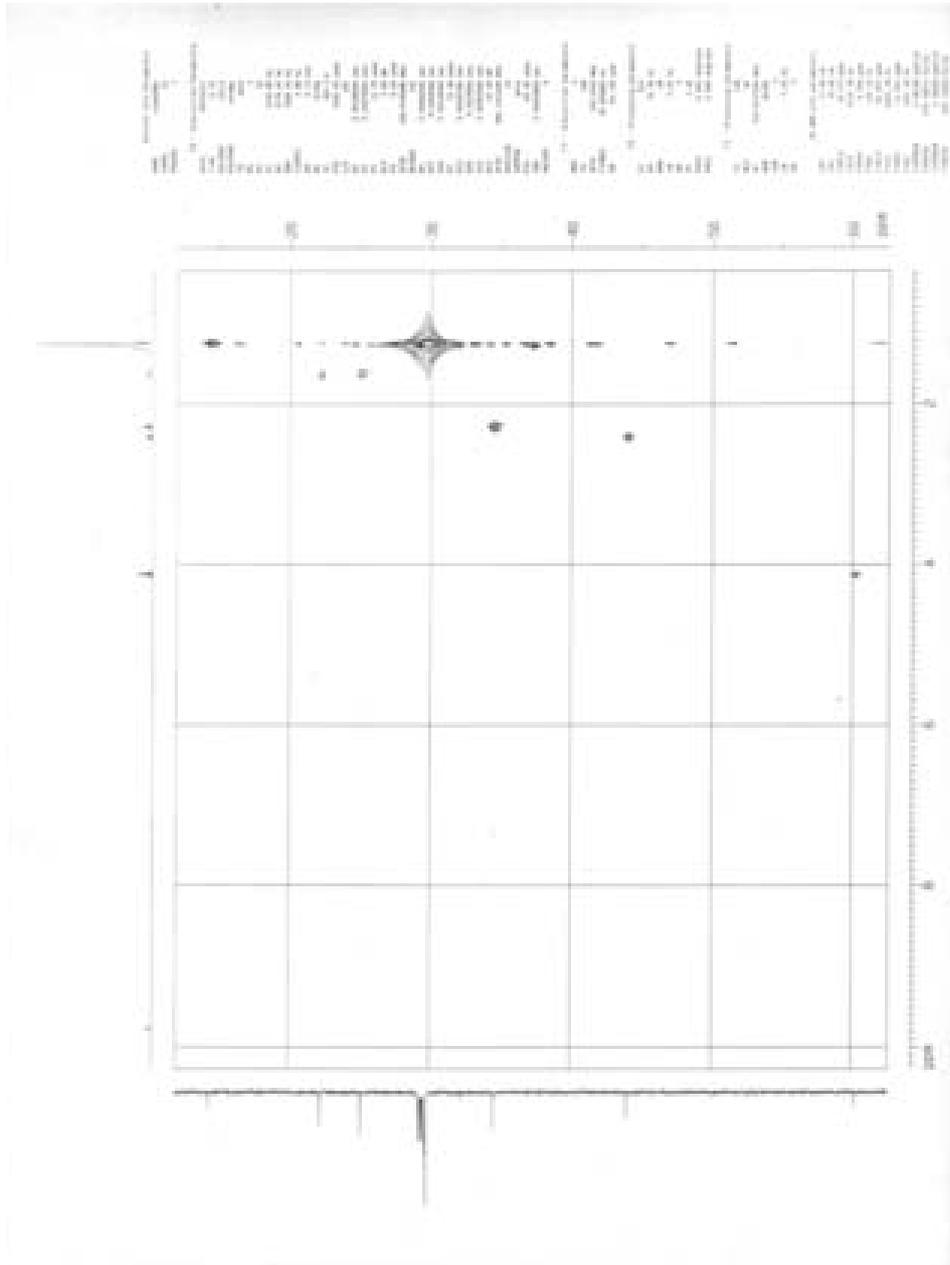


Abbildung 6.1: 2D-NMR des 18-Formyl-Stearinsäureethylesters

6.3 Foto des modifizierten PARR-Druckreaktors



Abbildung 6.2: Foto des modifizierten PARR-Druckreaktors

6.4 Foto der Metatheseanlage



Abbildung 6.3: Foto der Metatheseanlage

Literaturverzeichnis

- [1] B. Cornils, W. A. Herrmann und M. Rasch; *Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse*, Angew. Chem. (1994), 106, 2219-2238.
- [2] F. Vahrenholt; *Innovation und Umweltschutz*, Chem.-Ing.-Tech. (1999), 71, 193-198.
- [3] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, *Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen*, Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien Heft XXVIII, Kölle Druck GmbH, Hannover (2003).
- [4] M. Eissen, J. Metzger, E. Schmidt, und U. Schneidewind; *10 Jahre nach "Rio" - Konzepte zum Beitrag der Chemie zu einer nachhaltigen Entwicklung*, Angew. Chem. (2002), 114, 402-425.
- [5] J. Müssig, G. Schnüber, I. Schellenberg, K. Kabrodt; *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe*, 1. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg (1998).
- [6] Europäische Patentanmeldung der OXENO Olefinchemie GmbH; *EP 1 099 677 A1*, (2000).
- [7] T. Kawai, H. Goto, Y. Yamazaki und T. Ishikawa; *Metathesis of n-Alkenes over a CsNO₃-Re₂O₇ / Al₂O₃ catalyst*, J. Mol. Catal. (1988), 46, 157-172.
- [8] R. Lai, M. Naudet und E. Ucciani; *I. Étude Préliminaire de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle*, Rev. Fr. Corps Gras (1966), 13, 737-745.
- [9] R. Lai, M. Naudet und E. Ucciani; *II. Étude Préliminaire de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle*, Rev. Fr. Corps Gras (1968), 15, 15-21.

- [10] R. Lai; *Quelques aspects actuels de la lipochemie: Obtention de dérivés bifonctionnels*, Rev. Fr. Corps Gras (1970), 17, 455-466.
- [11] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser; *Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis*, J. Mol. Catal. A: Chemical (2003), 206, 179-184.
- [12] U. Onken, A. Behr; *Chemische Prozesskunde - Lehrbuch der Technischen Chemie - Band 3*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1. Auflage (1996).
- [13] B. Kamm, M. Kamm; *Biobasierte industrielle Produkte und Raffinerie-Systeme - Ein Weg in die industrielle Zukunft des 21. Jahrhunderts ?*, Universität Potsdam (2001).
- [14] S. Mann; *Nachwachsende Rohstoffe*, Ulmer Verlag, Stuttgart (1998).
- [15] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten; *Nachwachsende Rohstoffe - Projektdokumentation 1993-1996*, Köllen Druck + Verlag GmbH, Bonn (1997).
- [16] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR); *Workshop "Nachwachsende Rohstoffe - Von der Forschung zum Markt"*, tangram documents, Rostock (1998).
- [17] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J. Metzger, M. Klaas, H. Schäfer, M. Schneider; *Neue Synthesen mit Ölen und Fetten als nachwachsende Rohstoffe für die chemische Industrie*, Angew. Chem. (2000), 112, 2292-2310.
- [18] G. Knothe, J. Derksen; *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*, AOCS-Press, Illinois (1999).
- [19] F. Gunstone, R. Hamilton; *Oleochemical Manufacture and Applications*, CRC-Press, Sheffield (2001).
- [20] A. Behr, F. Naendrup, D. Obst; *The synthesis of silicon oleochemicals by hydrosilylation of unsaturated fatty acid derivatives*, Eur. J. Lipid Sci. Technol. (2002), 104, 161-166.

- [21] A. Behr, F. Naendrup, D. Obst; *Platinum-Catalysed Hydrosilylation of Unsaturated Fatty Acid Esters*, Adv. Synth. Catal. **(2002)**, 344, 1142-1145.
- [22] A. Behr, C. Fängewisch; *Rhodium-catalysed synthesis of branched fatty compounds in temperature-depending solvent systems*, J. Mol. Catal. A: Chemical **(2003)**, 197, 115-126.
- [23] J. Weitkamp; *Katalyse*, Chem.-Ing.-Tech. **(2003)**, 75, 151-155.
- [24] B. Cornils, W.A. Herrmann; *Applied Catalysis with Organometallic Compounds*, 2. Aufl., Bd. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim **(2002)**.
- [25] J. Weitkamp, R. Gläser in: *Winnacker-Küchler: Chemische Technik - Prozesse und Produkte*, (Eds: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz), 5. Aufl., Bd. 1, **(2004)**, Wiley-VCH, Weinheim, Kapitel 5 "Katalyse", 645-718.
- [26] G. Sunley, D. Watson; *High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium. The Cativa - process for the manufacture of acetic acid*, Catalysis Today **(2000)**, 58, 293-307.
- [27] H. Jones; *The Cativa - Process for the Manufacture of Acetic Acid*, Platinum Metals Rev. **(2000)**, 44, 94-105.
- [28] A. Behr; *Anwendungsmöglichkeiten der homogenen Übergangsmetallkatalyse in der Fettchemie*, Fat. Sci. Technol. **(1990)**, 10, 375-387.
- [29] A. Hassan und S. Richter; *Kreislaufführung von verbrauchten Katalysatoren in der chemischen Industrie*, Chem.-Ing.-Tech. **(2002)**, 74, 219-227.
- [30] M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken; *Chemische Reaktionstechnik - Lehrbuch der Technischen Chemie*, Bd. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York **(1987)**.
- [31] A. Behr, N. Döring, S. Durowicz, B. Ellenberg, C. Kozik, C. Lohr und H. Schmidke; *Selektive Härtung mehrfach ungesättigter Fettsäuren in der Flüssigphase*, Fat. Sci. Technol. **(1993)**, 1, 2-11.

- [32] A. Behr und H. Schmidke; *Selektive Hydrierung ungesättigter Modellverbindungen mit solvensstabilisierten Palladium-Kolloidkatalysatoren*, Chem.-Ing.-Tech. (1993), 65, 568-569.
- [33] R. Grubbs; *Handbook of Metathesis*, Volume 1 of 3, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [34] H. Beyer und W. Walter; *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1988).
- [35] R. Banks, G. Bailey; *Olefin Disproportionation - A new catalytic Process*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1964), 3, 170-173.
- [36] M. Rouhi; *Olefin Metathesis: Big-Deal Reaction*, C & EN, 23rd December (2002).
- [37] S. Connon, S. Blechert; *Jüngste Entwicklungen bei der gekreuzten Olefinmetathese*, Angew. Chem. (2003), 115, 1944-1968.
- [38] J. Mol; *Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts*, Catalysis Today (1999), 51, 289-299.
- [39] M. Chabanas, C. Copéret, J. Basset; *Re-based Heterogeneous Catalysts for Olefin Metathesis Prepared by Surface Organometallic Chemistry: Reactivity and Selectivity*, Chem. Eur. J. (2003), 9, 971-975.
- [40] R. Banks; *Industrial aspects of the disproportionation reaction*, Ind. Eng. Chem. (1980), 76, 765-772.
- [41] N. Calderon, H. Chen, K. Scott; *Olefin Metathesis - A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons*, Tetrahedron Lett. (1967), 34, 3327-3329.
- [42] C. Bradshaw, E. Howman, L. Turner; *Olefin Dismutation: Reaction of Olefins on Cobalt Oxide - Molybdenum Oxide - Alumina*, J. Catal. (1967), 7, 269-276.
- [43] Phillips Petroleum Company; *Triolefin Process*, Hydrocarbon Process. (1967), 46, 232.

- [44] G. Protzmann, K.-D. Wiese; *Status and Future Aspects of Industrial Hydroformylation*, Erdöl, Erdgas, Kohle (2001), 117, 235-240.
- [45] R. Heck, D. Breslow; *Mechanism of the Hydroformylation of Olefins*, Chem. Ind. (1960), 467.
- [46] R. Heck, D. Breslow; *The reaction of Cobalt Hydrotetracarbonyl with Olefins*, J. Am. Chem. Soc. (1961), 83, 4023.
- [47] W. Herrmann, B. Cornils; *Metallorganische Homogenkatalyse - Quo vadis?*, Angew. Chem. (1997), 109, 1074-1095.
- [48] D. Vogt; *Regio- und enantioselektive Funktionalisierung und Dimerisierung von Olefinen - Neue Liganden für katalytische C-C-Verknüpfungen*, Habilitationsschrift der RWTH Aachen, Aachen (1998).
- [49] F. Ancillotti, M. Lami, M. Marchionna; *Hydroformylation of linear butenes with the $PtCl_2(cod)/SnCl_2$ catalytic system promoted by $P(OPh)_3$* , J. Mol. Catal. (1991), 66, 37-50.
- [50] L. Dahlenburg, S. Mertel; *Chiral chelate phosphanes XI. Application of cyclopentane-based C_2 chiral bis(phosphane) ligands $C_5H_8(PR_2)_2$ to Pt-Sn-catalyzed styrene hydroformylation*, J. Organomet. Chem. (2001), 630, 221-243.
- [51] R. Paciello, M. Röper; *Structure-activity relationship for chelating phosphite ligands used in rhodium-catalyzed hydroformylations*, J. Mol. Catal. A: Chemical (1999), 143, 85-97.
- [52] P. van Leeuwen, C. Claver; *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (2000).
- [53] C. Tolman, W. Seidel; *Formation of Three-Coordinate Nickel(0) Complexes by Phosphorus Ligand Dissociation of NiL_4* , J. Am. Chem. Soc. (1974), 96, 53-60.
- [54] C. Dielemann, P. Kamer, J. Reek, P. van Leeuwen; *Xantphite: A new Family of Ligands for Catalysis. Application in the Hydroformylation of Alkenes*, Helvetica Chimica Acta (2001), 84, 3269-3280.

- [55] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin und New York (1995).
- [56] H. Klein; *Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden - Neue Katalysatoren und Mehrphasensysteme*, Dissertation an der Universität Rostock, Rostock (2002).
- [57] C. Masters; *Homogeneous Transition-metal Catalysis - A gentle art*, Chapman and Hall, London und New York (1981).
- [58] Deutsche Patentanmeldung von Henkel; *DE 2 049 937*, (1970).
- [59] G. Long, W. Weitz; *A study of the Mechanism of Iron Carbonyl-Catalyzed Isomerization of 1-Pentene in the Gas Phase Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. (2000), 122, 1431-1442.
- [60] K. Shih, R. Angelici; *Iron-Carbonyl Isomerization of Olefin Esters to Their α,β -unsaturated Esters: Methyl Oleate and other Examples*, J. Org. Chem. (1996), 61, 7784-7792.
- [61] United States Patent der Union Carbide Corporation; *US 4 769 498*, (1988).
- [62] G. Cuny, S. Buchwald; *Practical, High-Yield, Regioselective, Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Functionalized α -Olefins*, J. Am. Chem. Soc. (1993), 115, 2066-2068.
- [63] Deutsche Patentanmeldung von BASF; *Patent DE 10 101 939 A1*, (2002).
- [64] Deutsche Patentanmeldung von BASF; *Patent DE 10 046 026 A1*, (2002).
- [65] Deutsche Patentanmeldung von Oxeno; *Patent DE 10 053 272 A1*, (2002).
- [66] Deutsche Patentanmeldung von Celanese; *Patent DE 10 108 474 A1*, (2002).
- [67] Deutsche Patentanmeldung von Celanese; *Patent DE 10 108 475 A1*, (2002).
- [68] Deutsche Patentanmeldung von Celanese; *Patent DE 10 108 476 A1*, (2002).

- [69] L. van der Veen, P. Kamer, P. van Leeuwen; *Neuartige Rhodiumkatalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden*, *Angew. Chem.* (1999), 111, 349-351.
- [70] L. van der Veen, P. Kamer, P. van Leeuwen; *New Phosphacyclic Diphosphines for the Rhodium-Catalyzed Hydroformylation*, *Organometallics* (1999), 18, 4765-4777.
- [71] L. van der Veen, P. van Leeuwen; *Unraveling the bite angle effect*, *CATTECH* (2002), 6, 116-120.
- [72] D. Selent, W. Baumann, R. Kempe, A. Spannenberg, D. Röttger, K.-D. Wiese, A. Börner; *Reactions of a Hydroxy Phosphonite Ligand in the Coordination Sphere of Rhodium(I)*, *Organometallics* (2003), 22, 4265-4271.
- [73] D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner; *Rhodiumkatalysierte Isomerisierung/Hydroformylierung interner Octene mit neuartigen Phosphorliganden*, *Angew. Chem.* (2001), 113, 1739-1741.
- [74] D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger, A. Börner; *Neuartige oxyfunktionalisierte Phosphonitliganden für die Hydroformylierung isomerer n-Olefine*, *Angew. Chem.* (2000), 112, 1694-1696.
- [75] R. Jackstell, H. Klein, M. Beller, K.-D. Wiese, D. Röttger; *Synthesis of Pyrrolyl-, Indolyl-, and Carbazolylphosphanes and Their Catalytic Application as Ligands in the Hydroformylation of 2-Pentene*, *Eur. J. Org. Chem.* (2001), 3871-3877.
- [76] H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller; *Hoch selektive Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden*, *Angew. Chem.* (2001), 113, 3505-3508.
- [77] A. Behr, W. Keim; *Katalysatorrückführung bei homogenkatalysierten Reaktionen*, *Erdöl, Erdgas, Kohle* (1987), 103, 126-130.
- [78] D. Cole-Hamilton; *Homogeneous Catalysis - New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling*, *Science* (2003), 299, 1702-1706.

- [79] P. van Leeuwen, A. Sandee, J. Reek, P. Kamer; *Xantphos-based, silica-supported, selective, and recyclable hydroformylation catalysts: a review*, J. Mol. Catal. A: Chemical (**2002**), 182-183, 107-123.
- [80] Z. Li, Q. Peng, Y. Yuan; *Aqueous phosphine-Rh complexes supported on non-porous fumed-silica nanoparticles for higher olefin hydroformylation*, Appl. Catal. A: General (**2003**), 239, 79-86.
- [81] L. Xiaozhong, L. Hongmei, K. Fanzhi; *Polyether phosphine oxide induced phase separable homogeneous catalysis for hydroformylation of higher olefins*, J. Organomet. Chem. (**2002**), 664, 1-4.
- [82] L. Xiaozhong, L. Hongmei, Z. Jin; *Polyether phosphite for hydroformylation of higher olefins in non-aqueous systems and catalyst recovery*, J. Organomet. Chem. (**2002**), 654, 83-90.
- [83] H. Gao, R. Angelici; *Hydroformylation of 1-Octene under Atmospheric Pressure Catalyzed by Rhodium Carbonyl Thiolate Complexes Tethered to Silica*, Organometallics (**1998**), 17, 3063-3069.
- [84] D. Bryant, M. Kilner; *Hydroformylation studies Using Nafion supported rhodium based homogeneous catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chemical (**2003**), 193, 83-88.
- [85] A. Seen; *Nafion: an excellent support for metal-complex catalysts*, J. Mol. Catal. A: Chemical (**2001**), 177, 105-112.
- [86] H. Dijkstra, N. Ronde, G. van Klink, D. Vogt, G. van Koten; *Application of a homogeneous Dodecakis(NCN-Pd^{II}) Catalyst in a Nanofiltration Membrane Reactor under continuous reaction conditions*, Adv. Synth. Catal. (**2003**), 345, 364-369.
- [87] H. Dijkstra, N. Ronde, G. van Klink, D. Vogt, G. van Koten; *Shape persistent nanosize organometallic complexes: Synthesis and Application in a nanofiltration membrane reactor*, J. Org. Chem. (**2003**), 68, 675-685.
- [88] R. Sablong, U. Schlotterbeck, D. Vogt, S. Mecking; *Catalysis with soluble hybrids of highly branched macromolecules with palladium nanoparticles in a continuously operated membrane reactor*, Adv. Synth. Catal. (**2003**), 345, 333-338.

- [89] A. Behr; *Katalysatorrückführung mit der Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik*, Henkel-Referate (1995), 31, 31-37.
- [90] J. Gmehling, B. Kolbe; *Thermodynamik*, VCH-Verlag (1992).
- [91] A. Behr, N. Toslu; *Einphasige und zweiphasige Reaktionsführung der Hydrosilylierung*, Chem.-Ing.-Tech. (1999), 71, 490-493.
- [92] A. Behr, C. Fängewisch; *Temperaturgesteuerte Lösungsmittelsysteme - Ein Konzept zum Recycling homogener Übergangsmetallkatalysatoren*, Chem.-Ing.-Tech. (2001), 73, 874-878.
- [93] F. Rossi, K. Pitzer, R. Arnett; *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Carnegie Press (1953).
- [94] C. Young, R. Cargill; *IUPAC Solubility Data Series*, Volume 5/6 Hydrogen, Pergamon Press, Oxford (1990).
- [95] R. Desphande, R. Chaudari, H. Delmas; *Kinetics of Hydroformylation of 1-Octene Using [Rh(cod)Cl]₂-TPPTS Complex Catalyst in an Two-Phase System in the Presence of a Cosolvent*, Ind. Eng. Chem. Res. (1996), 35, 3927-3933.
- [96] US Patentanmeldung von Oxeno; *Patent US 6 433 242 B1*, (2002).
- [97] A. Bernas, N. Kumar, D. Murzin, *Isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts*, Applied Catalysis A: General (2003), 245, 257-275.
- [98] P. Pertici, V. Ballantini, G. Virtulli, *Naphthalene-cycloocta-1,5-diene ruthenium(0) as efficient catalytic precursor for the isomerization of methyl linoleate under mild conditions*, J. Mol. Catal. A: Chemical (1998), 144, 7-13.
- [99] G. Henze, *Hydroformylierung - Wirtschaftlichkeit und Recyclingkonzepte*, Diplomarbeit an der Universität Dortmund (2004).
- [100] Z. Jin, X. Liu, F. Kong, *Polyether triaryl oxides for hydroformylation of oleyl alcohol in micellar catalysis*, Catal. Commun. (2003), 4(3), 129-133.

- [101] Y. Butsugan, M. Muto, K. Saito, *Structures of Autoxidation Products of 2-tert.-butyl-4-methoxyphenol in Aqueous Alkaline Solutions*, J. Org. Chem. (**1989**), 54, 4215-4217.
- [102] F. Hewgill, L. Hewitt, *Oxidation of Alkoxyphenols. Part X. The Reaction of 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dimethoxy-3,3'-di-*t*-butylbiphenyl with Lead Tetraacetate*, J. Chem. Soc. (C) (**1967**), 726-730.