



Timo Koch (Autor)

Oligomerisierung von 1,3-Butadien und Hydroformylierung höherer Olefine zu Oligoaldehyden

Timo Johannes Koch

Oligomerisierung von 1,3-Butadien und
Hydroformylierung höherer Olefine zu
Oligoaldehyden



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1088>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

I. Inhaltsverzeichnis

I.	Inhaltsverzeichnis	I
II.	Abbildungsverzeichnis	V
III.	Tabellenverzeichnis	IX
IV.	Abkürzungsverzeichnis	XII
1	Einleitung und Überblick	1
1.1	Projektüberblick vom Butadien zum Polyaldehyd	1
1.2	Aufgabenstellung	3
1.2.1	Herstellung von Oligobutadien über anionische Polymerisation	3
1.2.2	Hydroformylierung höherer Olefine	4
2	Oligomerisierung von 1,3-Butadien	7
2.1	Polymerisation von 1,3-Butadien	7
2.1.1	Butadien als Grundchemikalie in der industriellen Chemie	7
2.1.2	Polymerisation von 1,3-Butadien	8
2.1.3	Planung einer Pilotanlage zur Synthese von flüssigen Butadienoligomeren	9
2.2	Aufgabenstellung	10
2.3	Planung, Bau und Inbetriebnahme der Polymerisationsanlage	11
2.3.1	Erkenntnisse aus der Oligomerisierung im Labormaßstab	12
2.3.2	Thermodynamische Berechnungen	13
2.3.3	Reaktionskalorimetrie	15
2.3.4	Konstruktionsplanung	17
2.4	Anlagensicherheitskonzept	27
2.4.1	Gefährdungsbeurteilung	27
2.4.2	Konzeption für den sicheren Betrieb	30
2.5	Betrieb der Pilotanlage zum Scale-up und Aufarbeitung von Butadienoligomeren	34
2.5.1	Herstellung der Oligomere in der Pilotanlage	34
2.5.2	Entwicklung und Untersuchung von Aufarbeitungsprozeduren zur Aufreinigung der Oligomere	38
2.6	Produktcharakterisierung und Produktalterung	40
2.6.1	Überblick der Produkteigenschaften	41
2.6.2	NMR	42
2.6.3	Gel Permeations Chromatographie	44

2.6.4	Viskosimetrie	45
2.7	Zusammenfassung	48
3	Selektive Hydroformylierung höherer Olefine in überkritischem Kohlendioxid	50
3.1	Hydroformylierung und $scCO_2$ als Reaktionsmedium	50
3.1.1	Hydroformylierung	50
3.1.2	Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium	55
3.2	Hydroformylierung von höherer α -Olefine	57
3.2.1	Immobilisierungskonzepte auf fester Phase	58
3.2.2	Entwicklung eines Zweiphasenkonzeptes zur substratselektiven Hydroformylierung	65
3.2.3	Methoden zur Katalysatorpräparation und Immobilisierung	67
3.2.4	Von der Hydroformylierung einzelner Olefine zur selektiven Umsetzung in Mischungen	73
3.2.5	Zusammenfassung	96
3.3	Hydroformylierung von Butadienoligomeren	98
3.3.1	Einsatz CO_2 -philer Katalysatoren zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren und anschließende Produktaufreinigung mit $scCO_2$	98
3.3.2	Versuche zur Hydroformylierung von Butadienoligomeren mit CO_2 -löslichen Katalysatoren	100
3.3.3	Optimierung der Reaktionsbedingungen	102
3.3.4	Extraktion des Katalysators mit überkritischem Kohlendioxid	106
3.3.5	Eigenschaften der Oligoaldehyde	107
3.3.6	Zusammenfassung	110
4	Zusammenfassung und Ausblick	112
4.1	Upscaling der Butadienoligomerisation	112
4.2	Hydroformylierung längerkettiger Olefine	113
4.2.1	Substratselektive Hydroformylierung höherer α -Olefine	114
4.2.2	Hydroformylierung von Butadienoligomeren	116
5	Experimenteller Teil	118
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik	118
5.2	Chemikalien und Einsatzstoffe	118
5.3	Geräte und Equipment	119
5.3.1	Bauteile und Baugruppen der Polymerisationsanlage	119
5.3.2	Hochdruckautoklaven und Equipment	123
5.4	Analytik	126
5.4.1	Gaschromatographie	126
5.4.2	GPC	127

5.4.3	Viskosimetrie	127
5.4.4	NMR	128
5.4.5	Densitometrie	128
5.4.6	Karl-Fischer Titration	128
5.4.7	ICP	128
5.5	Reaktionskalorimetrie	129
5.5.1	Apparatur	129
5.5.2	Experimente mit dem Reaktionskalorimeter	129
5.6	Synthesen	130
5.6.1	Synthese von metasulfo­niertem Triphenylphosphin (TPPTS)	130
5.6.2	Synthese von [HRh(CO)(TPPTS) ₃]	131
5.6.3	Imprägnierung des Trägermaterials mit Katalysatorkomplex	132
5.6.4	Synthese des perfluorierten Liganden 4-H ² F ⁶ -TPP	134
5.7	Oligomerisierung von 1,3-Butadien	136
5.7.1	Laborsynthese im 1 L Maßstab	136
5.7.2	Synthese von Butadienoligomeren in der Pilotanlage	137
5.7.3	Synthese 1	137
5.7.4	Synthese 2	140
5.7.5	Synthese 3	141
5.7.6	Synthese 4	143
5.8	Katalyseexperimente zur Hydroformylierung	145
5.8.1	Hydroformylierung im Zweiphasensystem	145
5.8.2	Hydroformylierung der Butadienoligomere	149
6	Literatur	153
7	Anhang	160
7.1	Mathematischer Anhang	160
7.1.1	Berechnung der Kühlflächen	160
7.1.2	Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten α_i für die Tauscher W_2 und W_3	161
7.1.3	Berechnung der Kühlleistung	162
7.2	Betriebsanweisung	164
7.2.1	Vorbereitende Maßnahmen	164
7.2.2	Anlage in Betriebsbereitschaft versetzen	169
7.2.3	Reaktion starten und beenden	179
7.2.4	Reaktionslösung in den Destillationskessel überführen	180
7.2.5	Gesamtventilliste und Fließschema der Duckluftversorgung	181
7.3	Übersicht aller in der Arbeit aufgeführten Katalyseexperimente	184

7.3.1	Experimente mit Butadienoligomeren	184
7.3.2	Experimente mit dem Zweiphasensystem	185
7.4	Lebenslauf	188