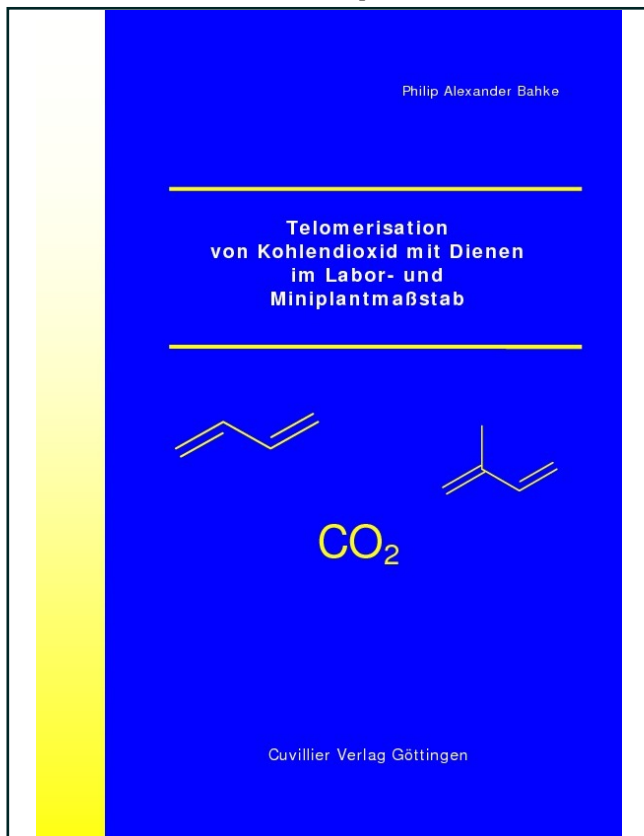




Philip Alexander Bahke (Autor)
**Telomerisation von Kohlendioxid mit Dienen im
Labor- und Miniplantmaßstab**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2196>

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>

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung | 1 |
| 2 | Allgemeiner Teil | 3 |
| 2.1 | Der Rohstoff Kohlendioxid | 3 |
| 2.1.1 | Bedeutung für das Klima | 3 |
| 2.1.2 | Kohlendioxid als C ₁ -Baustein in der Chemie | 9 |
| 2.2 | Diene als Edukte für die Feinchemie | 13 |
| 2.2.1 | Telomerisationen mit Butadien | 13 |
| 2.2.1.1 | Telomerisation von Butadien mit Wasser | 14 |
| 2.2.1.2 | Telomerisation von Butadien mit Ammoniak | 14 |
| 2.2.1.3 | Telomerisation von Butadien mit Alkoholen | 15 |
| 2.2.2 | Telomerisationen mit Isopren und Piperylen | 15 |
| 2.3 | Vergleich der homogenen und heterogenen Katalyse | 16 |
| 2.3.1 | Grundlagen der heterogenen Katalyse | 16 |
| 2.3.2 | Grundlagen der homogenen Katalyse | 16 |
| 2.4 | Telomerisation von Kohlendioxid mit Dienen | 17 |
| 2.4.1 | Palladium-katalysierte homogene Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid | 18 |
| 2.4.1.1 | Betrachtung der Nebenprodukte | 21 |
| 2.4.1.2 | Einfluss der Reaktionstemperatur | 22 |
| 2.4.1.3 | Einfluss des Lösungsmittels | 22 |
| 2.4.1.4 | Einsatz in der Miniplant | 23 |
| 2.4.2 | Palladium-katalysierte heterogenisierte Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid | 24 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.4.3 | Palladium-katalysierte Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid in überkritischem Kohlendioxid | 25 |
| 2.4.4 | Rhodium-katalysierte homogene Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid | 25 |
| 2.4.5 | Telomerisation von Isopren mit Kohlendioxid | 26 |
| 2.4.6 | Miniplant zur Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid . . . | 27 |
| 2.4.7 | Beschreibung der Miniplant | 28 |
| 2.4.8 | Einsatzmöglichkeiten des δ -Lactons | 29 |
| 2.5 | Thermodynamische Grundlagen | 31 |
| 2.5.1 | Berechnung der freien Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten | 31 |
| 2.5.2 | Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten | 32 |
| 2.5.2.1 | Zustandsgleichungen | 33 |
| 2.5.2.2 | Thermodynamisches Gleichgewicht | 34 |
| 2.5.2.3 | Berechnung des Dampfdrucks | 35 |
| 2.5.2.4 | Azentrischer Faktor | 35 |
| 2.5.2.5 | Mischungsregeln | 36 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 39 |
| 3.1 | Thermodynamische Betrachtung der Reaktion von Butadien mit Kohlendioxid zum δ -Lacton | 39 |
| 3.1.1 | Betrachtung der freien Reaktionsenthalpien | 39 |
| 3.1.2 | Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten K_a | 41 |
| 3.2 | Untersuchungen zur Löslichkeit von Butadien und Kohlendioxid in verschiedenen Lösungsmitteln | 43 |
| 3.2.1 | Modellierung der Löslichkeiten | 43 |
| 3.2.1.1 | Bestimmung der Wechselwirkungsparameter | 43 |
| 3.2.1.2 | Ternäre Phasengleichgewichte | 46 |
| 3.2.1.3 | Bewertung der Ergebnisse | 48 |
| 3.3 | Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid mit dem Katalysatorsystem $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ in CH_3CN | 50 |
| 3.3.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen im Labormaßstab | 50 |
| 3.3.2 | Reduktion der Verweilzeit | 51 |
| 3.3.3 | Variation der Reaktionstemperatur | 51 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.3.4 | Variation der Katalysatormenge | 52 |
| 3.3.5 | Variation des Katalysator/Ligand-Verhältnisses | 54 |
| 3.3.6 | Kombination aus der Variation der Katalysator-Einwaage und des Katalysator/Ligand-Verhältnisses | 56 |
| 3.3.7 | Einfluss des Eduktverhältnisses Butadien zu Kohlendioxid | 56 |
| 3.3.8 | Recyclereihen im Labormaßstab | 61 |
| 3.3.8.1 | Durchführung | 61 |
| 3.3.8.2 | Ergebnis der Recyclereihe | 62 |
| 3.3.8.3 | Stabilitäten von Katalysator und Ligand | 64 |
| 3.3.9 | Einsatz in der Miniplant | 66 |
| 3.3.9.1 | Reaktorneubau für die Miniplant | 66 |
| 3.3.9.2 | Diskussion der Phase I | 69 |
| 3.3.9.3 | Diskussion der Phase II | 70 |
| 3.3.9.4 | Diskussion der Phase III | 70 |
| 3.3.10 | Bewertung des kontinuierlichen Versuches | 71 |
| 3.4 | Telomerisation mit dem Katalysatorsystem Pd(acac) ₂ /PPh ₃ in anderen Lösungsmitteln | 71 |
| 3.4.1 | Einsatz von linearen Carbonaten | 72 |
| 3.4.2 | Einsatz von zyklischen Carbonaten | 73 |
| 3.4.2.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen im Labormaßstab | 73 |
| 3.4.2.2 | Einsatz der zyklischen Lösungsmittel in katalytischen Men- gen | 74 |
| 3.4.2.3 | Variation der Temperatur | 75 |
| 3.4.2.4 | Variation des Eduktverhältnisses | 78 |
| 3.4.2.5 | Untersuchungen zur thermischen Abtrennung der Lösungs- mittel | 81 |
| 3.4.3 | Einsatz von Lösungsmittelkombinationen | 81 |
| 3.4.3.1 | Kombination von Ethylencarbonat mit Propylencarbonat | 81 |
| 3.4.3.2 | Kombination von Ethylencarbonat mit Butylencarbonat | 82 |
| 3.4.4 | Einsatz von hochsiedenden zyklischen Carbonaten | 84 |
| 3.4.4.1 | Anforderungen an die Lösungsmittel | 84 |
| 3.4.4.2 | Viskositätsmessung der Lösungsmittel | 85 |
| 3.4.4.3 | Stabilitätsuntersuchungen der Lösungsmittel | 87 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4.4.4 | Untersuchungen zur thermischen Abtrennung der Lösungsmittel | 87 |
| 3.4.4.5 | Optimierung der Reaktionsbedingungen im Labormaßstab | 91 |
| 3.5 | Bestimmung und Vergleich der Kinetiken in den verschiedenen Lösungsmitteln im Miniplantmaßstab | 94 |
| 3.5.1 | Kinetikmessung in Acetonitril | 94 |
| 3.5.2 | Kinetikmessung in Ethylencarbonat | 95 |
| 3.5.3 | Kinetikmessung in Propylencarbonat | 96 |
| 3.5.4 | Kinetikmessung in Butylencarbonat | 97 |
| 3.5.5 | Vergleich der Bildungsgeschwindigkeiten zum δ -Lacton | 99 |
| 3.6 | Untersuchungen zum Mechanismus der Reaktion von Butadien mit Kohlendioxid | 101 |
| 3.6.1 | Nachweis der Reversibilität der Reaktionen | 101 |
| 3.6.2 | Bildung der Ester | 101 |
| 3.7 | Wirtschaftlichkeitsanalyse zur Herstellung des δ -Lactons | 103 |
| 3.7.1 | Annahmen | 104 |
| 3.7.2 | Investitionskosten | 105 |
| 3.7.3 | Betriebskosten | 107 |
| 3.7.3.1 | Rohstoffkosten | 107 |
| 3.7.3.2 | Energiekosten | 107 |
| 3.7.3.3 | Personalkosten | 108 |
| 3.7.3.4 | Weitere direkte Betriebskosten | 108 |
| 3.7.4 | Indirekte Betriebskosten | 108 |
| 3.7.5 | Wirtschaftlichkeitsanalyse | 108 |
| 3.8 | Telomerisation von Butadien mit Kohlendioxid mit dem Katalysatorsystem Rhodium/Ligand in CH_3CN | 112 |
| 3.8.1 | Optimierung der Reaktionsbedingungen im Labormaßstab | 112 |
| 3.8.1.1 | Reproduktion von Literaturergebnissen | 112 |
| 3.8.1.2 | Einsatz ionischer Rhodium-Komplexe | 113 |
| 3.8.2 | Diskussion der Scale-up Möglichkeit | 113 |
| 3.9 | Telomerisation von Isopren mit Kohlendioxid | 114 |
| 3.9.1 | Reproduktion von Literaturergebnissen | 114 |
| 3.9.2 | Optimierung unter Variation der Katalysatoren und Liganden | 114 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | Zusammenfassung | 118 |
| 5 | Experimenteller Teil | 124 |
| 5.1 | Verwendete Chemikalien | 124 |
| 5.2 | Analytik | 126 |
| 5.2.1 | GC-FID | 126 |
| 5.2.2 | GC-MS | 129 |
| 5.2.3 | Wasserbestimmung nach Karl-Fischer | 129 |
| 5.3 | Synthesen | 129 |
| 5.3.1 | Synthese von Essigsäure-4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylester (Glycerincarbonataacetat, GCA) | 129 |
| 5.3.2 | Synthese von Propionsäure-4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylester (Glycerincarbonatpropionat, GCP) | 130 |
| 5.3.2.1 | Synthese mit Schwefelsäure | 130 |
| 5.3.2.2 | Synthese ohne Schwefelsäure | 131 |
| 5.3.2.3 | Einfluss von Tripropionin auf die Telomerisation | 133 |
| 5.3.2.4 | Umsetzung mit Propionsäurechlorid und Pyridin | 134 |
| 5.3.3 | Synthese von Buttersäure-4-(2-Oxo-1,3-dioxolanyl)-methylester (Glycerincarbonatbutyrat, GCB) | 136 |
| 5.3.3.1 | Einstufige Synthese | 136 |
| 5.3.3.2 | Einfluss von Tributyrin auf die Telomerisation | 138 |
| 5.3.3.3 | Zweistufige Synthese | 140 |
| 5.3.3.4 | Umsetzung mit Buttersäurechlorid und Pyridin | 141 |
| 5.3.4 | Synthese von 1,4-bis(Dicyclohexylphosphan)butan | 142 |
| 5.3.5 | Synthese von Rhodiumbisethylenacetylacetonat | 143 |
| 5.3.5.1 | Synthese von Di- μ -chloro-tetrakis-(ethylen)-di-rhodium (I) | 143 |
| 5.3.5.2 | Synthese von 2,4-acetylacetonato-bis-(ethylen)-rhodium (I) | 144 |
| 5.4 | Produktcharakterisierung | 144 |
| 5.4.1 | Isolierung und Charakterisierung der Ester und Säuren aus der Telomerisation | 144 |
| 5.4.2 | Charakterisierung der hochsiedenden Carbonate | 146 |
| 5.5 | Versuchsdurchführung | 147 |
| 5.5.1 | Labormaßstab | 147 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.5.2 | Miniplantmaßstab | 149 |
| 5.5.2.1 | Reaktortopfbau | 149 |
| 5.5.2.2 | Sicherheitshinweise | 150 |
| 5.5.2.3 | Schutzmaßnahmen | 152 |
| 5.5.2.4 | Inbetriebnahme | 152 |
| 5.5.3 | Bestimmung der Wechselwirkungsparameter | 153 |
| 5.5.4 | Löslichkeitsberechnung mit ASPEN PLUS | 155 |
| 5.5.5 | Anlagengesamtvolumen | 155 |
| 5.5.6 | Implementierung der Messwerterfassung HP VEE | 156 |
| 6 | Anhang | 157 |
| 6.1 | Berechnung der thermodynamischen Daten | 157 |
| 6.1.1 | Auswahl der Methoden | 157 |
| 6.1.2 | Stoffdatensimulation der Produkte aus der Telomerisation von Butadien mit CO ₂ | 159 |
| 6.1.3 | Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie | 160 |
| 6.1.4 | Thermodynamik der Reaktion von Isopren mit CO ₂ | 162 |
| 6.2 | Berechnung der Löslichkeiten | 163 |
| 6.2.1 | Auswahl der Methoden | 163 |
| 6.2.2 | Vergleich des pT -Verhaltens mit Literaturwerten | 166 |
| 6.3 | Messung der Viskosität | 167 |
| 6.4 | Kalibrierungsdaten der Steuergeräte | 169 |
| 6.4.1 | Mass-Flow-Controller Kohlendioxid | 169 |
| 6.4.2 | Mass-Flow-Controller Butadien | 170 |
| 6.4.3 | Fallfilmverdampfer D 2 | 171 |
| 6.4.4 | Kurzwegverdampfer D 3 | 171 |
| 6.4.5 | Niedertemperaturthermostat KT 1 | 172 |
| 6.5 | Kontinuierlicher Miniplantversuch | 173 |
| 6.6 | Kostenabschätzung | 174 |
| 6.7 | Instrumenten- und Apparateliste der Miniplant | 175 |
| 6.8 | Programm und visuelle Oberfläche von HP VEE | 178 |