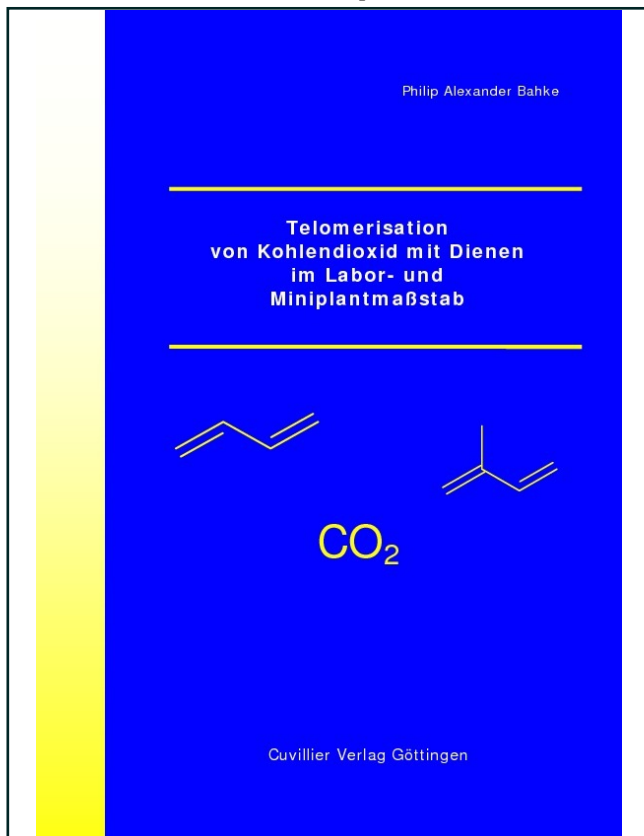




Philip Alexander Bahke (Autor)
**Telomerisation von Kohlendioxid mit Dienen im
Labor- und Miniplantmaßstab**



<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 Buta- dien 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