

Selektivhydrierung von 1,3-Butadien an mit ionischen Fluiden beschichteten heterogenen Katalysatoren

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Theresa Barth (geb. Mangartz)

aus

Offenbach am Main

Erstgutachter:

Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Peter Wasserscheid

Tag der mündlichen Prüfung:

31.05.2016

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth

2016

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Doktervater Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der es mir ermöglichte unter ausgezeichneten Arbeitsbedingungen auf diesem interessanten Themengebiet promovieren zu dürfen. Vielen Dank für die Freiheiten bezüglich des Schwerpunktes der Arbeit, das in mich gesetzte Vertrauen und die hervorragende Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Peter Wasserscheid danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dr. Wolfgang Korth gilt ein besonderer Dank. Von seinem umfassenden Wissen und reichen Erfahrungsschatz konnte ich stets profitieren und aus den vielen Gesprächen und Diskussionen neue Ideen ableiten. Vielen Dank auch für die zahlreichen Korrekturen von Artikeln, Postern, Präsentationen und der vorliegenden Arbeit.

Ein herzliches Dankeschön gilt den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls, Birgit Brunner und Jörg Gerchau. Durch ihre Hilfsbereitschaft und Erfahrung bei technischen oder analytischen Problemen war es überhaupt möglich, zügige Messungen und neue Ideen durchzuführen.

Einen wichtigen Beitrag zum Erstellen dieser Arbeit haben meine Kollegen geleistet. Die stete Diskussionsbereitschaft, Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima haben so manche Durststrecke abgekürzt oder wenigstens verschönert.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Susanne Fritschi und Kevin Glowienka bedanken. Es war mir eine Ehre mit euch das Büro 1.08 teilen zu dürfen. Herrn Johannes Schäffer möchte ich dafür danken, dass er die SCILL-Arbeitsgruppe so kompetent erweitert hat.

Weiterhin bedanke ich mich bei Lukas Häcker, der als studentische Hilfskraft und auch im Rahmen seiner Masterarbeit einen wertvollen Beitrag zu meiner Doktorarbeit geleistet hat. Auch bei Alexander Moser und Christopher Hartmann möchte ich mich für ihre Hilfe in Form von einer Masterarbeit bzw. Studienarbeit bedanken.

Meinen Eltern danke ich im Besonderen. Sie haben nie an mir und meinen Entscheidungen gezweifelt und mich in jeder Lebenslage unterstützt und mir beiseite gestanden.

Meinem Mann Benjamin möchte ich danken, dass er in der anstrengenden Zeit des Zusammenschreibens mein Fels in der Brandung war und auch immernoch ist. Danke, dass es dich und unsere Tochter gibt, ihr macht das Leben lebenswert.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften

Mangartz, T. *, Häcker, L., Korth, W., Kern, C., Jess, A.: Selective hydrogenation of 1,3-butadiene: improving the selectivity to butene using a solid Pd-catalyst with an ionic liquid layer (SCILL), *Oil Gas European Magazine* 40 (2014) 2, 84-90.

Tagungsbeiträge

Korth, W., Mangartz, T. *, Jess, A.: *Selective gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene using the SCILL-system* (Poster), EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Newport, Wales, 05.08.2012 - 10.08.2012.

Mangartz, T. *, Korth, W., Jess, A.: *Selective gas phase hydrogenation of 1,3-butadiene using a solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL)* (Poster), Congress on Ionic Liquids (COIL-5), Vilamoura, Portugal, 21.04.2013 - 25.04.2013.

Mangartz, T. *, Korth, W., Jess, A.: *Hydrierung von 1,3-Butadien in der Gasphase mittels SCILL (Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer)* (Poster), Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 06.05.2013 - 08.05.2013.

Mangartz, T. *, Korth, W., Kern, C., Jess, A.: *Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene from Crude C₄ Cracker Stream with a Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL): DSC and Solubility Study* (Posterpreis), DGMK Conference - New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining, Dreden, 09.10.2013 - 11.10.2013.

Mangartz, T. *, Häcker, L., Korth, W., Kern, C., Jess, A.: *Selective Hydrogenation of 1,3-butadiene: improving the selectivity to butene with a Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)* (Poster), 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.03.2014 - 14.03.2014.

Mangartz, T. *, Häcker, L., Schäffer, J., Korth, W., Kern, C., Jess, A.: *Selektive Hydrierung von 1,3-Butadien mit einem Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL): Einfluss von aktiver Komponente und ionischer Flüssigkeit auf Aktivität und Selektivität* (Poster), Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 28.04. - 30.04.2014.

* Jetzt: Barth, T.

Mangartz, T. *, Korth, W., Jess, A.: *Selective hydrogenation of 1,3-butadiene: improving the selectivity with a solid catalyst with ionic liquid layer* (Poster), Green Solvents Conference, Dresden, 19.10 - 22.10.2014.

Barth, T., Korth, W., Jess, A.: *Supported ionic liquids in heterogeneous catalysis - a promising approach* (Vortrag), Congress on Ionic Liquids (COIL-6), Jeju, Südkorea, 16.06.2015 – 20.06.2015.

* Jetzt: Barth, T.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Hintergrund	3
2.1 Hydrierung von 1,3-Butadien	3
2.1.1 Industrielle Bedeutung von 1,3-Butadien und Buten	3
2.1.2 Industrielle Hydrierung von 1,3-Butadien.....	5
2.1.3 Reaktionsmechanismus der 1,3-Butadien-Hydrierung.....	7
2.1.4 Adsorption der Edukte an Palladium	9
2.1.4.1 Adsorption von Wasserstoff.....	9
2.1.4.2 Adsorption der Olefine an Palladium.....	10
2.1.5 Konkurrenz zwischen Hydrierung und Isomerisierung.....	11
2.1.5.1 Horiuti-Polanyi-Mechanismus	11
2.1.5.2 π -Allyl-Mechanismus	12
2.1.6 Katalysatorkonzepte für die Hydrierung von 1,3-Butadien	13
2.1.6.1 Variation der aktiven Komponente	13
2.1.6.2 Einfluss von Additiven auf die selektive Hydrierung	15
2.1.6.3 Einfluss des Trägermaterials auf die selektive Hydrierung.....	17
2.2 Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)	17
2.2.1 Ionische Flüssigkeiten	17
2.2.2 Beschichtung heterogener Katalysatoren mit ILs	18
2.2.3 Charakterisierung der SCILL-Katalysatoren.....	22
2.3 Effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogen katalysierten Reaktionen	23
3 Ziel und Umfang der Untersuchungen.....	31
4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung	33
4.1 Katalysatorherstellung	33
4.1.1 Herstellung der verwendeten heterogenen Katalysatoren	33
4.1.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten.....	34
4.1.3 Herstellung der SCILL-Katalysatoren	36
4.1.4 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren.....	36

4.2	Thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit und der beschichteten Katalysatoren	36
4.3	Gasphasenhydrierung von 1,3-Butadien	39
4.3.1	Anlagenaufbau und Durchführung der Hydrierversuche	39
4.3.1.1	Aufbau des Rohrreaktors und der GC-Analytik	39
4.3.1.2	Versuchsdurchführung	40
4.3.2	Versuchsauswertung	41
4.3.2.1	Messgrößen und daraus abgeleitete Größen	41
4.3.2.2	Reaktionskinetische Auswertung der Hydrierversuche	42
4.4	Löslichkeits- und Sorptionsmessungen in der Magnetschwebewaage	44
4.4.1	Aufbau und Messprinzip der Magnetschwebewaage	44
4.4.2	Durchführung und Auswertung der Löslichkeitsversuche	45
4.4.3	Durchführung und Auswertung der Adsorptionsversuche	46
4.5	Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP]	48
4.6	Messung der Wechselwirkungen zwischen den Reaktionsgasen und dem aktiven Metall (Wasserstofftitration)	50
4.7	Messung der Wechselwirkungen von Träger/Metall und ionischer Flüssigkeit	51
5	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Katalysatoren	55
5.1.1	Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten	55
5.1.1.1	Dampfdruck und thermische Stabilität reiner ILs	55
5.1.1.2	Thermische Stabilität geträgerter ionischer Flüssigkeiten	58
5.1.2	Eigenschaften der verwendeten unbeschichteten und beschichteten Katalysatoren	60
5.1.2.1	Träger, Metallgehalt und Dispersion des Metalls	60
5.1.2.2	BET-Oberfläche und Porenvolumen reiner und beschichteter heterogener Katalysatoren	61
5.2	Kinetische Untersuchungen am unbeschichteten Katalysator	64
5.2.1	Aktivität und Selektivität der 1,3-Butadienhydrierung des unbeschichteten Katalysators	64
5.2.2	Intrinsische Reaktionskinetik der Butadienhydrierung am unbeschichteten Katalysator	68
5.2.2.1	Formalkinetischer Potenzansatz zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik	68

5.2.2.2	Weitere Modelle zur Beschreibung der Reaktionsrate der Butadienhydrierung am unbeschichteten Katalysator.....	72
5.2.3	Einfluss des inneren Stofftransports bei der Hydrierung von 1,3-Butadien.....	78
5.3	Untersuchungen am SCILL-Katalysator	80
5.3.1	Aktivität und Selektivität des SCILL-Katalysators.....	80
5.3.2	Hydrierung des Zwischenprodukts (Buten-Isomere)	83
5.3.3	Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die 1,3-Butadienhydrierung.....	85
5.3.3.1	Einfluss des Porenfüllgrades α	85
5.3.3.2	Variation der ionischen Flüssigkeit.....	88
5.3.4	Einfluss des Trägermaterials auf die Hydrierung von 1,3-Butadien	93
5.3.5	Einfluss der aktiven Komponente	96
5.3.6	Reaktionskinetik der Butadienhydrierung am SCILL-Katalysator	99
5.3.6.1	Formalkinetischer Potenzansatz zur Beschreibung der Hydrierung von 1,3-Butadien am SCILL-Katalysator	100
5.3.6.2	Ansatz nach Langmuir Hinshelwood	102
5.3.6.3	Ansatz nach Langmuir Hinshelwood unter Berücksichtigung der Gaslöslichkeit in der ionischen Flüssigkeit.....	104
5.4	Vergleich beider Katalysatorsysteme: unbeschichteter Katalysator vs. SCILL-Katalysator.....	104
5.5	Ergänzende Untersuchungen und Schlussfolgerungen	107
5.5.1	Löslichkeit der Reaktionsgase in ionischen Flüssigkeiten	107
5.5.1.1	Temperaturabhängige Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in [DMIM][DMP].....	107
5.5.1.2	Temperaturabhängige Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in [C ₄ MIM][DMP].....	112
5.5.1.3	Temperaturabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP]	114
5.5.2	Adsorption der Reaktionsgase auf unbeschichteten Katalysatoren und SCILL-Katalysatoren.....	114
5.5.2.1	Experimentelle Bestimmung der Adsorption von 1,3-Butadien und Buten auf einem unbeschichteten Katalysator und SCILL-Katalysator (Messungen in der Magnetschwebewaage)	114
5.5.2.2	Experimentell bestimmte Adsorption von Wasserstoff auf einem unbeschichteten Katalysator und SCILL-Katalysator (Titrationsmessungen).....	121
5.5.3	Adsorptive Affinität zwischen Katalysator und ionischer Flüssigkeit	123
5.5.3.1	Variation der ionischen Flüssigkeit.....	124

5.5.3.2 Einfluss des Trägers auf die adsorptiven Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit	125
5.5.3.3 Einfluss der aktiven Komponente auf die adsorptiven Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit	127
5.5.4 Fazit zum SCILL-Effekt	129
6 Zusammenfassung und Fazit	131
7 Summary	137
Literaturverzeichnis	143
A Messwerte der Hydrierung von 1,3-Butadien	153
A.1 Messwerte der Versuchsreihen am unbeschichteten Katalysator	153
A.2 Messwerte der Versuchsreihen am SCILL-Katalysator	155
B Graphen zur Ermittlung der temperaturabhängigen Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe in der IL	166
C Daten der ¹H-NMR Messungen der synthetisierten ILs und 1-Alkylimidazole	167
D Veränderung der Butenselektivität über α	169
E Messdaten zur Ermittlung der temperaturabhängigen Löslichkeit von Wasserstoff in der [DMIM][DMP]	171
F Ergänzungen zur Berechnung des Thiele-Moduls	172

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barret, Joyner, Halenda
[C ₁ MIM][DMP]	1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat
[C ₄ MIM][DMP]	1-Butyl-3-methylimidzoliumdimethylphosphat
[C ₆ MIM][DMP]	1-Hexyl-3-methylimidzoliumdimethylphosphat
[C ₈ MIM][DMP]	1-Octyl-3-methylimidzoliumdimethylphosphat
[C ₁₀ MIM][DMP]	1-Decyl-3-methylimidzoliumdimethylphosphat
CVT	Chemische Verfahrenstechnik
DCM	Dichlormethan
[DMIM][DMP]	1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HREELS	High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
ICP-OES	Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry
IFP-Prozess	Institut Français du Pétrole
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic liquid)
IRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LH	Langmuir-Hinshelwood
MFC	Mass flow controller
MTBE	Methyl-tert-butylether
MSW	Magnetschwebewaage
NEXAFS/ XANES	near-edge x-ray absorption fine structure
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
RTIL	Room temperature ionic liquids
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SCILL	Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer
SHP-Prozess	Prozess zur selektiven Hydrierung, Hüls AG

Silica	Silicagel (SiO ₂)
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SMSI	Strong metal-support interaction
TG	Thermogavimetrie
TPD	Temperature programmed desorption
TPR	Temperature programmed reduction
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy

Indizes (hoch- und tiefgestellt)

0	vor einem bestimmten Ereignis, zum Zeitpunkt $t = 0$
BET	Brunauer, Emmet, Teller
ch	charakteristisch
eff	effektiv
ein	Einlass, am Eingang
ex	extern
final	am Ende
ges	gesamt
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
Kat	Katalysator
pore,0	Pore im unbeschichteten Zustand
i	Komponente i
j	Komponente j
m	tiefgestellt: massenbezogen hochgestellt: Reaktionsordnung
n	hochgestellt: Reaktionsordnung
P	Partikel
S	Schicht
schein	scheinbar

Symbole (lateinische Buchstaben)

A_i	Ausbeute der Komponente i	-
A	Fläche	m^2
b	Dicke	m
C_{BET}	BET-Konstante	-
d	Durchmesser	m
E_A	Aktivierungsenergie	$J mol^{-1}$
K_i	Adsorptionskonstante der Komponente i	je nach Darstellung
$k_{H,pc}$	Henry-Koeffizient	$m^3 Pa mol^{-1}$
k_m	Reaktionskonstante	Je nach Darstellung
$k_{m,0}$	Präexponentieller Faktor	Je nach Darstellung
L	Länge	m
M	molare Masse	$kg mol^{-1}$
m	Masse	kg
m_i	Masse der Komponente i	kg
n	Stoffmenge	mol
N_A	Avogadro-Konstante	mol^{-1}
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	Pa
p_R	Druck bei Reaktionsbedingungen	Pa
p_{ref}	Referenzdruck	Pa
p_s	Sättigungsdampfdruck	Pa
Q	Adsorptionseenthalpie	$J mol^{-1}$
R	universelle Gaskonstante	$J mol^{-1} K^{-1}$
S	Selektivität	-
s_{IL}	Schichtdicke der IL	m
r	Radius	m
r	Reaktionsrate	$mol kg^{-1} s^{-1}$
T	Temperatur	K
T_i	Temperatur der Komponente i	K
T_R	Temperatur bei Reaktionsbedingungen	K
T^0	Standardtemperatur 298 K	K
U	Umsatz	-
V	Volumen	m^3

\dot{V}_i	Volumenstrom der Komponente i	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
Sh	Sherwood-Zahl	-

Symbole (griechische Buchstaben)

α	Porenfüllgrad	-
β	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
ε	Porosität	-
$\Delta_{\text{verd}}H_i$	Verdunstungsenthalpie der Komponente i	J mol^{-1}
η	Porennutzungsgrad	-
ρ	Dichte	kg m^{-3}
τ'	modifizierte Verweilzeit	kg s m^{-3}
Φ	Thiele-Modul	-

1 Einleitung

In der chemischen Industrie, vor allem in der Feinchemie, sind selektive Hydrierungen ein wichtiger Prozessschritt zur Weiterverarbeitung von Grundchemikalien. Neben der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden wie Acrolein, Crotonaldehyd und Citral, Zimtaldehyd sowie Alkinen (Acetylen) spielt in der Petrochemie insbesondere die selektive Hydrierung von Alkadienen und Aromaten eine wichtige Rolle [1]. Hierbei soll die Reaktion so geführt werden, dass regioselektiv nur eine der funktionellen Gruppen im Molekül hydriert wird. Neben der Hydrierung von Benzol und 1,3-Cyclooctadien ist die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten sowohl in der Industrie als auch von akademischer Seite Gegenstand der Forschung. Das Reaktionsschema der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien ist in Abb. 1-1 gezeigt.

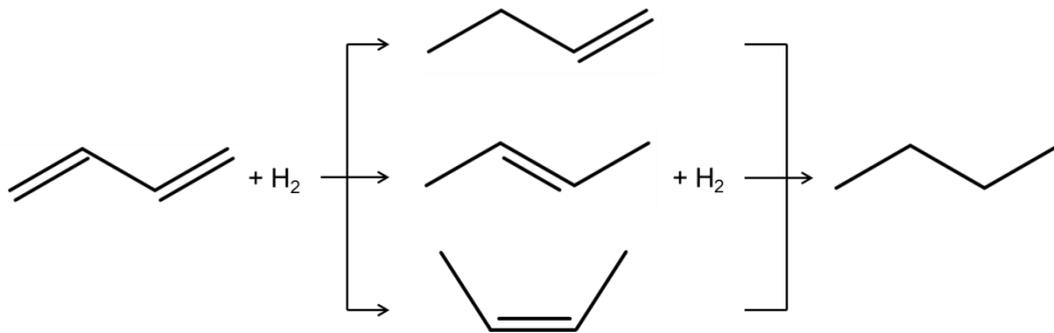


Abb. 1-1: Reaktionsschema der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien mit den Zwischenprodukten 1-Buten, *trans*-Buten und *cis*-Buten. Endprodukt der Hydrierung ist Butan.

1,3-Butadien fällt als Nebenprodukt beim Steamcracken von Naphtha zur Herstellung von Ethen und Propen oder Cracken von Schweröl nach dem FCC-Verfahren an. Betrachtet man die Produktverteilung eines Naphtha-Streamcrackers, so bestehen ca. 8 Gew.-% des Produktstroms aus der C₄-Fraktion (siehe Abb. 1-2, linkes Kuchendiagramm). Diese wiederum besteht v.a. aus 1,3-Butadien, den Buten-Isomeren und Butan (Abb. 1-2, rechtes Kuchendiagramm), wobei die vollständige Trennung der einzelnen Komponenten aufgrund azeotroper Gemische sowie ähnlicher Siedepunkte der Komponenten der C₄-Fraktion nicht durch einfache Destillation möglich ist.

1,3-Butadien selbst ist ein wichtiger Rohstoff für Polymerisierungsreaktionen (Homo- und Copolymerisation); allerdings müssen zur Weiterverarbeitung der im C₄-Schnitt enthaltenen Butene auch Spuren von 1,3-Butadien selektiv hydriert werden, da diese v.a. bei der Polymerisation der Butene unerwünschte Verzweigungen im Polymer verursachen. Außerdem ist

es bei geringer 1,3-Butadienausbeute (z.B. beim Steamcracken unter milden Bedingungen bzw. dem katalytischen Spalten (FCC-Verfahren)) möglich, durch die selektive Hydrierung zu den Buten-Isomeren eine kostenintensive Extraktivdestillation zu umgehen und das Wertprodukt Buten zu erhalten.

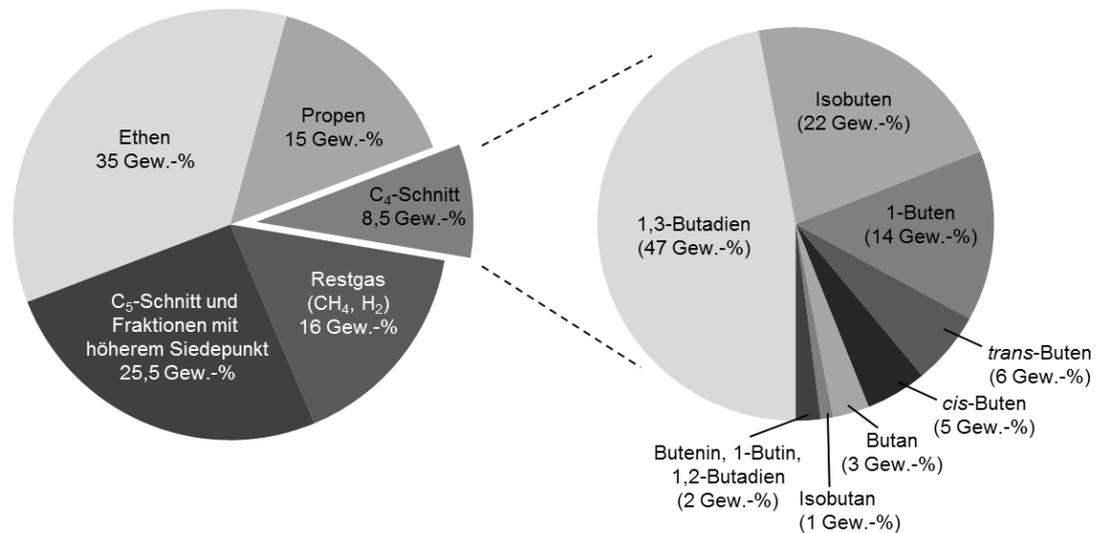


Abb. 1-2: Produktverteilung eines Naphtha Steamcrackers (links) und die Zusammensetzung des C₄-Schnittes unter harschen Spaltbedingungen (T > 900 °C) [2].

Ein weiteres industrielles Konzept zur Entfernung des Alkadiens aus dem C₄-Schnitt ist, neben der Extraktivdestillation, vor allem die selektive Hydrierung. Verfahren, die technisch angewendet werden, sind beispielsweise der SHP- oder der IFP-Prozess [3]. Bei beiden Prozessen wird Palladium als aktive Komponente verwendet, dessen Selektivität zu den Buten-Isomeren beispielsweise mit CO oder Promotoren verbessert wird. Trotz elaborierter industrieller Prozesse ist das Potential die Selektivität zu den Butenen zu erhöhen, d.h. die Folgereaktion (Butanbildung) zu unterdrücken, und aber auch die Isomerisierung der Butene (von 1-Buten zum thermodynamisch stabileren 2-Buten) zu verhindern, immer noch sehr groß.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher mit einem neuartigen Katalysatorsystem, bei dem die innere Oberfläche eines porösen heterogenen Katalysators mit einer ionischen Flüssigkeit beschichtet wird (SCILL – Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer, Näheres in Kap. 2.2). Durch die dünne Schicht der ionischen Flüssigkeit ist es möglich, die Selektivität der Hydrierung von 1,3-Butadien positiv zu beeinflussen. Neben der Charakterisierung des SCILL-Katalysators und der Bestimmung der Reaktionskinetik liegt das Augenmerk dieser Arbeit aber auch auf der Aufklärung des Funktionsprinzips des so genannten SCILL-Katalysators.

2 Hintergrund

2.1 Hydrierung von 1,3-Butadien

2.1.1 Industrielle Bedeutung von 1,3-Butadien und Buten

1,3-Butadien

1,3-Butadien ist das industriell wichtigste der C₄- und C₅-Diolefine mit zwei konjugierten Doppelbindungen. Neben der Verwendung zur Herstellung von Polybutadien [4] eignet sich 1,3-Butadien auch als Copolymer für zahlreiche ungesättigte Monomere (z.B. SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk) [2].

Hergestellt wird 1,3-Butadien hauptsächlich durch die Spaltung von Naphtha oder höheren Erdölschnitten im Steamcracker-Verfahren, dessen eigentliche Hauptzielprodukte Ethen und Propen sind [4]. Wird die Produktverteilung eines herkömmlichen Crack-Prozesses von Naphtha betrachtet, so entfallen ca. 9 Gew.-% auf den C₄-Schnitt. Dieser wiederum enthält zwischen 45 und 50 % 1,3-Butadien. Tabelle 2-1 gibt die Zusammensetzung der C₄-Schnitte eines industriellen Steamcrackers bei unterschiedlichen Betriebsparametern wieder.

Eine einfache Abtrennung von 1,3-Butadien aus dem C₄-Schnitt (siehe Tabelle 2-1) ist durch eine konventionelle Destillation nicht möglich, da die Siedetemperaturen aller Komponenten in einem sehr engen Bereich liegen (z.B. $T_{\text{Siede,1-Buten}} = -6\text{ °C}$ und $T_{\text{Siede,1,3-Butadien}} = -4\text{ °C}$) und 1,3-Butadien mit Butan zudem ein Azeotrop bildet [4]. Neben altbewährten chemischen Trennmethode für niedrige Butadiengehalte (Exxon, Komplexbildung von 1,3-Butadien mit $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OAc}$ [2, 4]) hat sich vor allem die selektive Extraktivdestillation mit Hilfe von im Vergleich zu 1,3-Butadien hochsiedenden polaren Lösungsmitteln durchgesetzt; je ungesättigter der Kohlenwasserstoff, desto besser löst er sich in dem polaren Lösemittel. Zusätzlich wird dadurch auch die Flüchtigkeit von 1,3-Butadien erniedrigt. Die hauptsächlich verwendeten Lösungsmittel sind Aceton, Furfurol, Acetonitril, Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon [4].

Eine untergeordnete Rolle spielt die Herstellung von 1,3-Butadien durch die Dehydrierung von n-Butan oder n-Buten. Dieser Prozess wird nur angewendet, wenn die Preisdifferenz zwischen Ausgangsmaterial (n-Butan bzw. n-Buten) und 1,3-Butadien groß genug ist [4].

2.1 Hydrierung von 1,3-Butadien

Tabelle 2-1: Zusammensetzung der C₄-Schnitte aus dem Steamcracking von Naphtha und dem katalytischen Cracken von Schweröl in Gew.-% [2].

Spaltprodukte	Steamcracker		Katalytisches Cracken (FCC) mit Zeolith
	T < 800 °C, Verweilzeit: 1 s	T ≈ 900 °C, Verweilzeit: ca. 0,5 s	
1,3-Butadien	26	47	0,5
Isobuten	32	22	15
1-Buten	20	14	12
trans-2-Buten	7	6	12
cis-2-Buten	7	5	11
Butan	4	3	13
Isobutan	2	1	37
Vinylacetylen			
Ethylacetylen	} ₂	} ₂	} ₋
1,2-Butadien			

Buten

Butene (1-, *trans*-, *cis*- und Isobuten) sind C₄-Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung. Auch sie werden, wie Butadien, hauptsächlich als Nebenprodukt aus unterschiedlichen Crack-Verfahren erhalten. Die Weltproduktion an Butenen lag 2008 bei etwa 48 Mio. t [5].

Isobuten wird hauptsächlich mit Methanol zu MTBE umgesetzt; der Ether wird Ottokraftstoffen beigemischt, um die Klopfestigkeit des Benzins zu erhöhen.

Die n-Butene sind neben ihrer Verwendung als Ausgangsmaterial für Polymere (v.a. 1-Buten zur Herstellung von linearem Polybutylen (z.B. LLDPE, linear low-density polyethylene)) und Copolymere vor allem ein wichtiger Bestandteil für die Synthese chemischer Zwischenprodukte; hierzu zählen vor allem die Hydratisierung der n-Butene zu 2-Butanol, die Hydroformylierung zu C₅-Aldehyden und Alkoholen sowie die Oxidation der n-Butene zu Maleinsäureanhydrid [2].

2.1.2 Industrielle Hydrierung von 1,3-Butadien

Die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien spielt eine wichtige Rolle bei der Veredelung des C₄-Schnitts, da wie bereits erwähnt das Diolefin in der Weiterverarbeitung von Buten, vor allem bei der Polymerisierung, als Katalysatorgift wirkt. Außerdem ist 1,3-Butadien nicht oxidationsstabil und kann spontan polymerisieren [6]. Abhängig vom 1,3-Butadiengehalt und dem gewünschten Wertprodukt (1,3-Butadien oder Buten) ergeben sich mehrere Möglichkeiten (siehe Abb. 2-1, gestrichelte Linien), in welchem Verfahrensschritt der Aufarbeitung des C₄-Schnitts 1,3-Butadien hydriert wird.

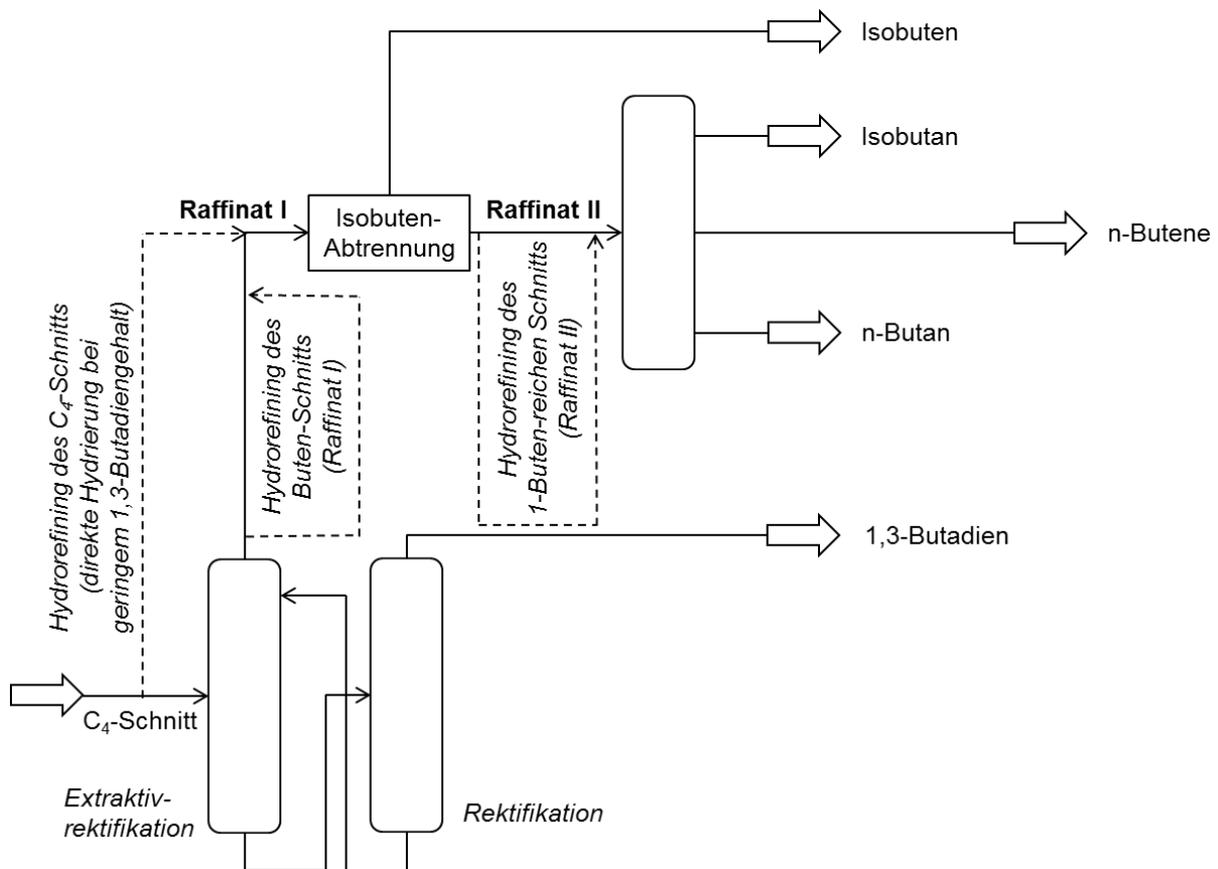


Abb. 2-1: Aufarbeitung des C₄-Schnitts nach *Baerns et al.* [7], zusätzlich dazu die drei möglichen Prozessschritte der 1,3-Butadienhydrierung (gestrichelte Linien).

Hydrorefining des C₄-Schnitts (keine Extraktion des 1,3-Butadiens)

Da 1,3-Butadien und Butan ein Azeotrop bilden und die Siedepunkte des gesamten C₄-Schnittes sehr nahe beieinander liegen, wird 1,3-Butadien (normalerweise) via Extraktivdestillation vom C₄-Schnitt abgetrennt. Ist im C₄-Schnitt jedoch wenig 1,3-Butadien vorhanden (z.B. beim Cracken von Erdgaskondensaten [2]) und die Isolierung wirtschaftlich nicht rentabel, so kann 1,3-Butadien (wie auch Spuren von Butenin) direkt zum Wertprodukt Buten

hydriert werden, wobei die Hydrierung (Folgereaktion) zu Butan möglichst vermieden werden sollte.

Hydrorefining des Buten-Schnitts (Raffinat 1)

Der Buten-Schnitt (Raffinat 1) wird nach der Extraktivdestillation des 1,3-Butadiens weiterbehandelt. Um die Ausbeute und Reinheit der Butene zu erhöhen, muss das restliche 1,3-Butadien (ca. 1 %) im Olefin-Schnitt hydriert werden.

Hydrorefining des 1-Buten-reichen Schnitts (Raffinat 2)

Nach der Extraktivdestillation von 1,3-Butadien muss auch das Isobuten abgetrennt werden. Wegen der fast identischen Siedepunkte ist die Auftrennung von 1-Buten und Isobuten durch eine Rektifikation wirtschaftlich nicht möglich. Die Abtrennung des Isobutens erfolgt über einen Umweg: Isobuten wird zu tert-Butanol und anschließend mit Methanol zu MTBE umgesetzt, welches als Kraftstoffadditiv verwendet wird. Wie im Falle des „Raffinat 1“ muss auch das restliche 1,3-Butadien in „Raffinat 2“ hydriert werden, um den erforderlichen Reinheitsgrad zu erreichen. Eine weitere Herausforderung dieses Prozessschrittes ist, neben der Vermeidung von Butan, die Vermeidung der Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten, da 1-Buten für die Polymerisierung zu Polybutylen benötigt wird. [3]

Industrielle Verfahren

Nach der 1,3-Butadienextraktion enthält das Raffinat 1 noch bis zu 1 % 1,3-Butadien. Ein beispielhafter Prozess zur Verringerung des 1,3-Butadiengehalts auf unter 10 ppm ist die selektive Hydrierung durch den von der Hüls AG entwickelten SHP-Prozess. Das Verfahren wird in der Flüssigphase in einem adiabatisch betriebenen Reaktor bei etwa 30 °C durchgeführt, wobei der benötigte Wasserstoff im flüssigen C₄-Schnitt gelöst ist. Um die Readsorption der Butene zu verhindern und damit die Folgereaktion zu Butan sowie die Isomerisierung der 1-Butene zu unterdrücken, wird dem Eduktstrom Kohlenmonoxid im ppm-Bereich zugegeben. [1]

Wird das 1,3-Butadien direkt aus dem unbehandelten C₄-Schnitt hydriert, muss aufgrund der stark exothermen Reaktion vor allem für eine ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt werden. Um die Hydrierwärme (ca. 120 kJ mol⁻¹ pro H₂) abzuführen, wird das 1,3-Butadien in einer Reihe von Rieselbettreaktoren hydriert, wobei nach jedem Reaktor ein Teil des Produkts über einen Wärmetauscher gekühlt und zurückgeführt wird. Die Anzahl der in Reihe geschalteten Reaktoren, die Rückführrate und der Wasserstoffpartialdruck hängen vom Butadiengehalt des Ausgangsstoffes und dem gewünschten Restgehalt an Butadien ab.

Eine weitere Möglichkeit ist die Reduzierung des Butadiensgehalt in 1 bis 2 Stufen auf 1 % und eine nachfolgende Behandlung des C₄-Stroms mittels des SHP-Verfahrens. [1]

2.1.3 Reaktionsmechanismus der 1,3-Butadien-Hydrierung

1965 veröffentlichten *Bond et al.* eine Studie über die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien [8]. Die Autoren untersuchten die Hydrierung an Übergangsmetallen der VIII. Nebengruppe (Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt). Dabei zeigte sich, dass vor allem Palladium als Katalysator Buten sehr selektiv bildet während die anderen untersuchten Metalle zur Bildung von Butan führten. Kinetische Untersuchungen an Palladium zeigten für 1,3-Butadien eine negative und für Wasserstoff eine positive Reaktionsordnung; diese Daten legen nahe, dass das Dien deutlich stärker an der aktiven Oberfläche adsorbiert als Wasserstoff und folglich die Bedeckung mit 1,3-Butadien höher ist als die Bedeckung mit Wasserstoff. Außerdem hat das Dien eine höhere freie Adsorptionsenergie als die Butene und kann daher diese von der Oberfläche verdrängen [9]; dies ist der eigentliche Grund für die Verwendung von Palladium in der Hydrierung von 1,3-Butadien.

Weiterhin zeigt die erst bei einem 1,3-Butadienumsatz von 80 % einsetzende Folgehydrierung zu Butan, dass die Readsorption der gebildeten Butene im Vergleich zum stärker adsorbierenden Dien sehr langsam oder vernachlässigbar ist [8]. Die geringe Readsorption bzw. starke Desorption der Butene wird zudem durch die niedrige Oberflächenbedeckung von Wasserstoff durch das stark adsorbierende 1,3-Butadien befördert - die Desorption von Buten ist im Vergleich zur Butanbildung favorisiert [8]. Außerdem wurde gezeigt, dass die Butanbildung bei höheren Temperaturen sinkt. Entweder ist die Rate der Buten-Desorption dann größer als die Reaktionsrate für die Hydrierung oder die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche sinkt durch die erhöhten Temperaturen.

Die Bildung der Buten-Isomere wurde durch eine 1,2- (1-Buten) bzw. 1,4-Addition (*trans*- und *cis*-Buten) des Wasserstoffs mittels Deuteriumversuchen erklärt [9 - 11]. In Abb. 2-2 ist der vollständige Reaktionsmechanismus der 1,3-Butadienhydrierung nach *Bond, Wells* und *Phillipson* dargestellt [10 - 12]; die Wechselwirkungen zwischen den C=C-Doppelbindungen erfolgen hier über π -Bindungen zum Metall. Wichtig hierbei ist auch, dass 1,3-Butadien sowohl in der Syn-Konformation (Abb. 2-2, rechter Reaktionspfad) als auch in der Anti-Konformation (Abb. 2-2, linker Reaktionspfad) vorliegen kann. In der Gasphase (bei RT) liegt 1,3-Butadien vor allem in der Syn-Konformation vor (Faktor 20 verglichen mit der Anti-Konformation), folglich ist die direkte Chemisorption dieser Strukturen stark bevorzugt und die Geometrie wird auch bei der Addition des ersten Wasserstoffatoms beibehalten.

Das gesamte Reaktionsschema lässt sich in drei maßgebliche Mechanismen einteilen [12]:

Mechanismus 1:

Im ersten Mechanismus adsorbiert das 1,3-Butadien in seiner Anti-Konformation mit einer di- π Bindung (I, IA). Zwischen den adsorbierten Spezies I und III kann sich über II auch ein Gleichgewicht einstellen. Über die teilhydrierten Spezies VIII und IV kann sowohl *trans*-2-Buten als auch 1-Buten gebildet werden.

Mechanismus 2:

Der Ablauf von Mechanismus 2 ist sehr einfach. 1,3-Butadien adsorbiert über eine π -Bindung auf dem aktiven Metall. Das adsorbierte 1,3-Butadien (II) wird dann sukzessive über die Butenyl-Spezies (V) zur Buten-Spezies hydriert (XI). Im letzten Schritt desorbiert das gebildete 1-Buten.

Mechanismus 3:

In Mechanismus 3 adsorbiert das 1,3-Butadien in der Syn-Konformation auf dem aktiven Metall. Es bilden sich di- π - bzw. tetra- σ -Spezies (III), π_4 -Spezies (IIIA) oder $\pi_3\sigma$ -Spezies (IIIB) aus. Danach wird auch hier eine sukzessive Hydrierung des adsorbierten 1,3-Butadiens über die Butenyl-Spezies VII und IX angenommen. Aus diesen Butenyl-Spezies entsteht sowohl das adsorbierte 1-Buten (XI) als auch das adsorbierte *cis*-2-Buten (XII). Im letzten Schritt werden die gebildeten Butene schließlich desorbiert.

Diese drei Mechanismen können jedoch nicht isoliert betrachtet werden, da sich die adsorbierten Spezies IV, V und VI durch eine kurzzeitige Desorption und eine Drehung um die C-C-Achse ineinander umwandeln. So lässt sich die Bildung aller drei Buten-Isomere mit den drei genannten Mechanismen beschreiben.

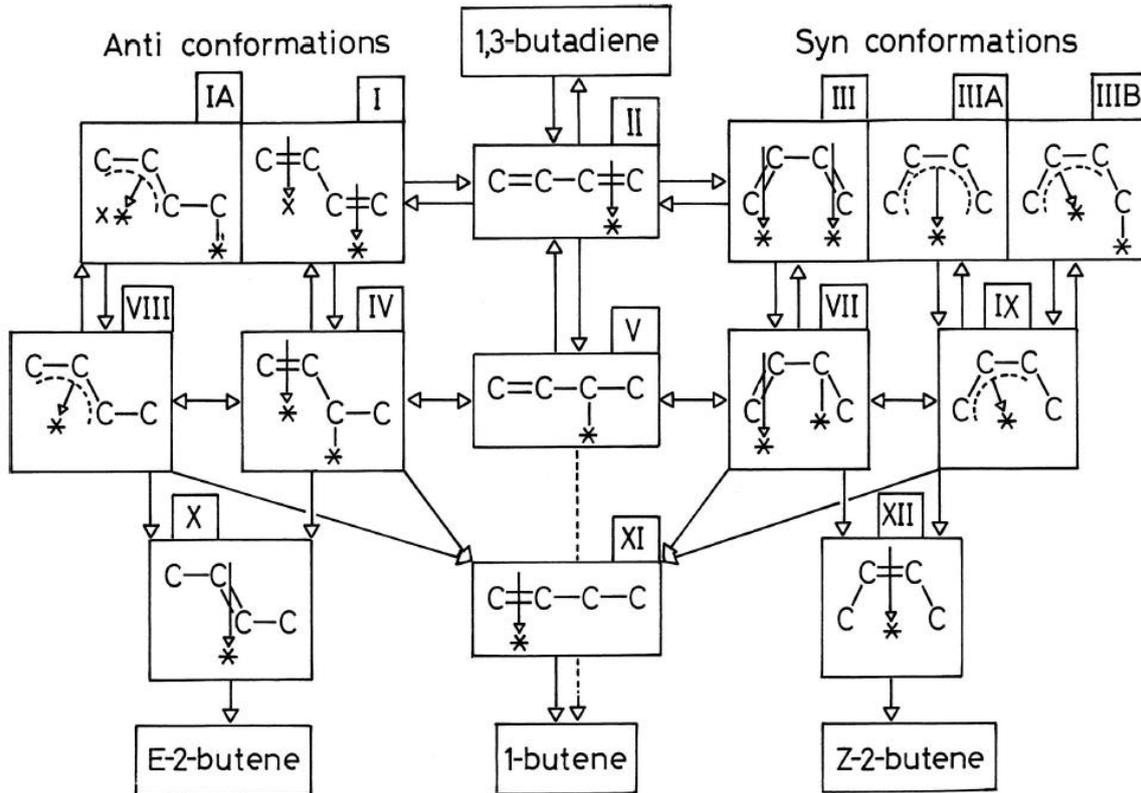


Abb. 2-2: Reaktionsmechanismus der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien mit Mechanismus 1, Mechanismus 2 und Mechanismus 3 [12].

2.1.4 Adsorption der Edukte an Palladium

Untersuchungen zum Hydriermechanismus von 1,3-Butadien zu den Buten-Isomeren haben gezeigt, dass beide Komponenten, sowohl Wasserstoff als auch das Olefin, an der Katalysatoroberfläche adsorbieren müssen, wobei der Wasserstoff dissoziiert. Dementsprechend kann die Hydrierung von 1,3-Butadien durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben werden (reaktionskinetische Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood siehe Kapitel 2.3).

2.1.4.1 Adsorption von Wasserstoff

Die Adsorption des Wasserstoffs an Palladium erfolgt in zwei Teilschritten. Der eigentlichen Chemisorption ist eine Physisorption vorgelagert:



Die Physisorption wird durch reine Van-der-Waals-Kräfte bewirkt und ist vollständig reversibel; die Bindungsenergie liegt hier bei ca. 15 kJ/mol [13]. Im zweiten Teilschritt geht der

physisorbierte Wasserstoff in den chemisorbierten Zustand (*) über (siehe Abb. 2-3). Der Wasserstoff dissoziiert und bildet zwei stabile Wasserstoff-Metall Bindungen aus (Bindungsenergie 80 - 120 kJ/mol). Die Dissoziation ist stark von der relativen Position der Potentialkurven für die Physisorption abhängig (siehe Abb. 2-3, Kurve (1) bzw. (2)): Liegt der Schnittpunkt der zwei Kurven (2) unter der Nulllinie so findet eine spontane Dissoziation statt. Liegt er oberhalb der Nulllinie (1) so muss eine Aktivierungsenergie überwunden werden. Bei Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Übergangsmetallen (z.B. Pd) ist die spontane Dissoziation die Regel und wird durch den hohen Haftungskoeffizienten („sticking probability“, schnelle Aufnahme von Wasserstoff) beschrieben. Die Adsorptionsenthalpie für Wasserstoff auf einem Übergangsmetall liegt typischerweise in einem Bereich von 60 bis 120 kJ/mol. [13]

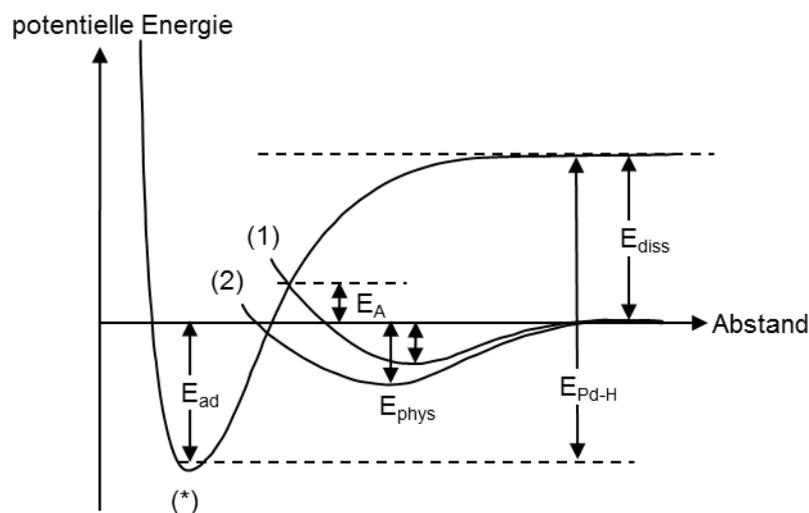


Abb. 2-3: Eindimensionales Lennard-Jones-Diagramm für die Adsorption von diatomaren Molekülen (H₂) auf Palladium [13].

2.1.4.2 Adsorption der Olefine an Palladium

In ihrer Studie zur Hydrierung von Alkadienen postulierten *Bond et al.* bereits, dass 1,3-Butadien eine höhere Adsorptionsenthalpie auf Palladium besitzt als die Butene und diese somit von der aktiven Oberfläche verdrängt werden. Außerdem hat sich gezeigt, dass die starke Adsorption der Diolefine die Wasserstoffbedeckung auf der aktiven Oberfläche senkt. Dies trifft im Fall der Butenhydrierung nicht zu [8]. *Ouchaib et al.* gelang es, das Verhältnis der Adsorptionskonstanten von 1,3-Butadien zu Buten auf Palladium und Platin bestimmen. Es hat sich gezeigt, dass dieses Verhältnis für Palladium um ein 12-faches größer ist als das für Platin; 1,3-Butadien kann also Buten von einer Palladiumoberfläche verdrängen. Dieser Befund wird als der eigentliche Grund für die hohe Selektivität zu den Butenen auf Palladium

angesehen und kann die Ergebnisse erklären [14]. Der Arbeitsgruppe um *Gaube* gelang es, die Adsorptionsisothermen von 1-Buten und 1,3-Butadien auf einer Pd-Folie aufzunehmen, wobei die stärkere Adsorption von 1,3-Butadien die Annahmen von *Bond et al.* bestätigen. Weiter konnte gezeigt werden, dass sich eine mit 1,3-Butadien bedeckte Oberfläche durch die Zugabe von 1-Buten nicht ändert. Im umgekehrten Fall ist 1,3-Butadien aber sehr wohl in der Lage, 1-Buten von der Oberfläche zu verdrängen [15].

Wird die Adsorption von 1,3-Butadien und 1-Buten auf Pt(111), Pd(111) und Pd(110) mit UPS, NEXAFS und HREELS untersucht, so zeigt sich, dass sowohl 1-Buten als auch 1,3-Butadien bei Raumtemperatur auf Pt(111) di- σ -gebunden vorliegen. Dies spricht dafür, dass die beiden Olefine nahezu gleiche Adsorptionenthalpien aufweisen. Daher ist bezogen auf die Hydrierung von 1,3-Butadien die Folgereaktion zu Butan auf Platin möglich [16].

Auf Pd(111) liegt 1-Buten sowohl di- σ - als auch π -gebunden vor, während im Vergleich dazu 1,3-Butadien nur di- π -gebunden vorliegt. Es macht allerdings keinen Unterschied, ob 1-Buten di- σ - oder π -gebunden ist, da die Adsorptionsstärke im Vergleich zu 1,3-Butadien in beiden Fällen nur halb so groß ist [17]. Daher ist bei einer kompetitiven Adsorption von 1-Buten und 1,3-Butadien das Dien begünstigt, was durch die hohe Butenselektivität an Pd bestätigt wird [16].

2.1.5 Konkurrenz zwischen Hydrierung und Isomerisierung

Solange 1,3-Butadien im Überschuss vorliegt, kann gebildetes Buten auf Palladium nicht adsorbieren und somit weder zu Butan hydrieren noch isomerisieren. Ist der Bedeckungsgrad von 1,3-Butadien jedoch gering, so kann Buten adsorbieren und hierdurch sowohl die Hydrierung zu Butan als auch die Isomerisierung erfolgen. Neben einer Doppelbindungsverschiebung (z.B. 1-Buten zu trans-2-Buten) findet auch eine cis/trans-Isomerisierung statt; Bond et al. und Meyer et al. konnten zeigen, dass es sich hierbei um einen zweistufigen Mechanismus handelt [9, 18]. Zur Deutung der experimentellen Daten werden im Wesentlichen die zwei nachfolgend vorgestellten Mechanismen zur Isomerisierung und Hydrierung der Butene diskutiert.

2.1.5.1 Horiuti-Polanyi-Mechanismus

Der Horiuti-Polanyi-Mechanismus (Abb. 2-4) wurde bereits im Jahre 1934 aufgestellt und berücksichtigt die Chemisorption sowohl des ungesättigten Kohlenwasserstoffs als auch des Wasserstoffs (mit vorgelagerter Physisorption) an der katalytischen Oberfläche. Weiterhin

2.1 Hydrierung von 1,3-Butadien

wird auch die schrittweise stattfindende Anlagerung des Wasserstoffs an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs berücksichtigt [19].

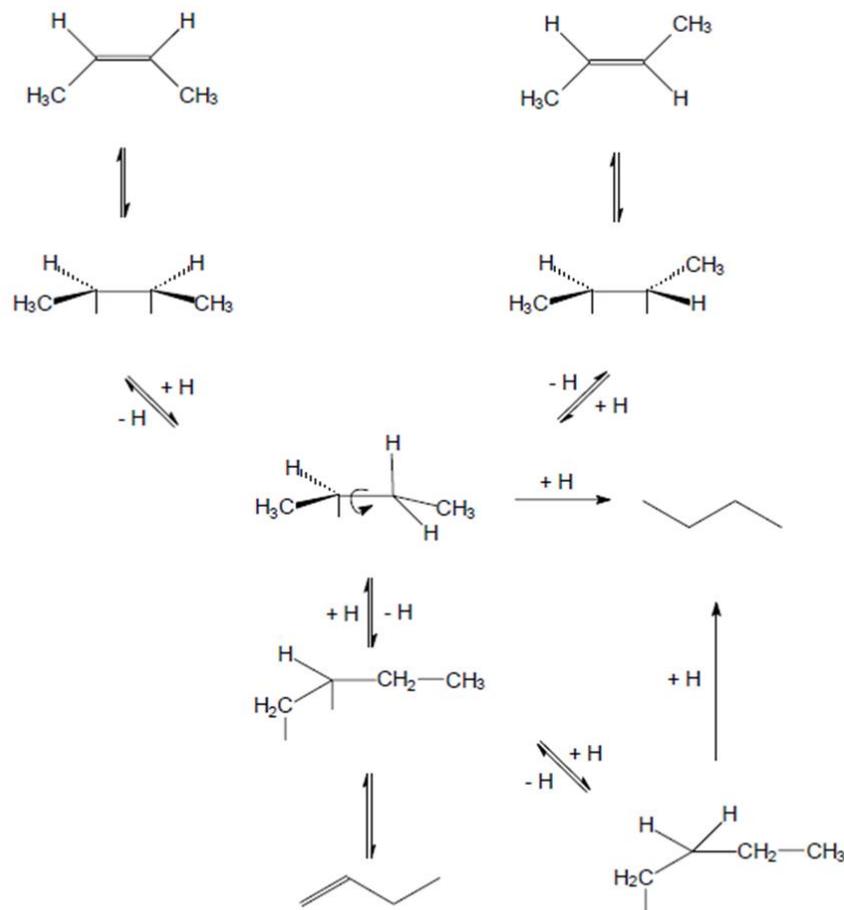


Abb. 2-4: Mechanismus der Isomerisierung und Hydrierung der Butene nach Horiuti und Polanyi [20].

Die Butene adsorbieren unter Bildung von di- σ -Bindungen mit der Metalloberfläche des Katalysators. Durch die Addition eines Wasserstoffatoms entsteht zunächst eine teilhydrierte Spezies. Ausgehend von dieser Spezies kann nun entweder eine direkte *cis/trans*-Isomerisierung oder auch eine Verschiebung der Doppelbindung stattfinden. Wird ein Wasserstoffatom wieder abgespalten, so kann eines der isomeren Butene gebildet werden. Wird ein weiteres Wasserstoffatom addiert, ist die Hydrierung abgeschlossen und Butan entstanden.

2.1.5.2 π -Allyl-Mechanismus

Bei dem π -Allyl-Mechanismus handelt es sich auch um einen zweistufigen Mechanismus [21]. Im Falle der Hydrierung von n-Buten wird das Olefin im ersten Schritt unter Ausbildung der di- σ Zwischenstufe am Katalysator adsorbiert. Im Unterschied zum Horiuti-Polanyi-Mechanismus wird im zweiten Schritt kein Wasserstoff addiert, sondern, im Gegenteil, elimi-

niert. Dadurch entsteht eine π -allylische Zwischenstufe, die über drei Kohlenstoffatome delokalisiert ist. Wird ein Wasserstoff addiert (also die Rückbildung des π -Allylsystems), bildet sich wiederum ein Olefin. Bei der Addition von zwei Wasserstoffatomen, gleichbedeutend mit der Hydrierung, entsteht Butan. Bei diesem Mechanismus ist eine direkte cis/trans-Isomerisierung nicht möglich, da die Zwischenstufen sich nicht frei drehen können. Die Isomerisierung kann nur über einen Umweg stattfinden. Dafür muss ausgehend vom π -Allylsystem erst wieder ein Wasserstoff addiert werden, um den C₄-Körper umzulagern; danach wird wieder ein Wasserstoff eliminiert.

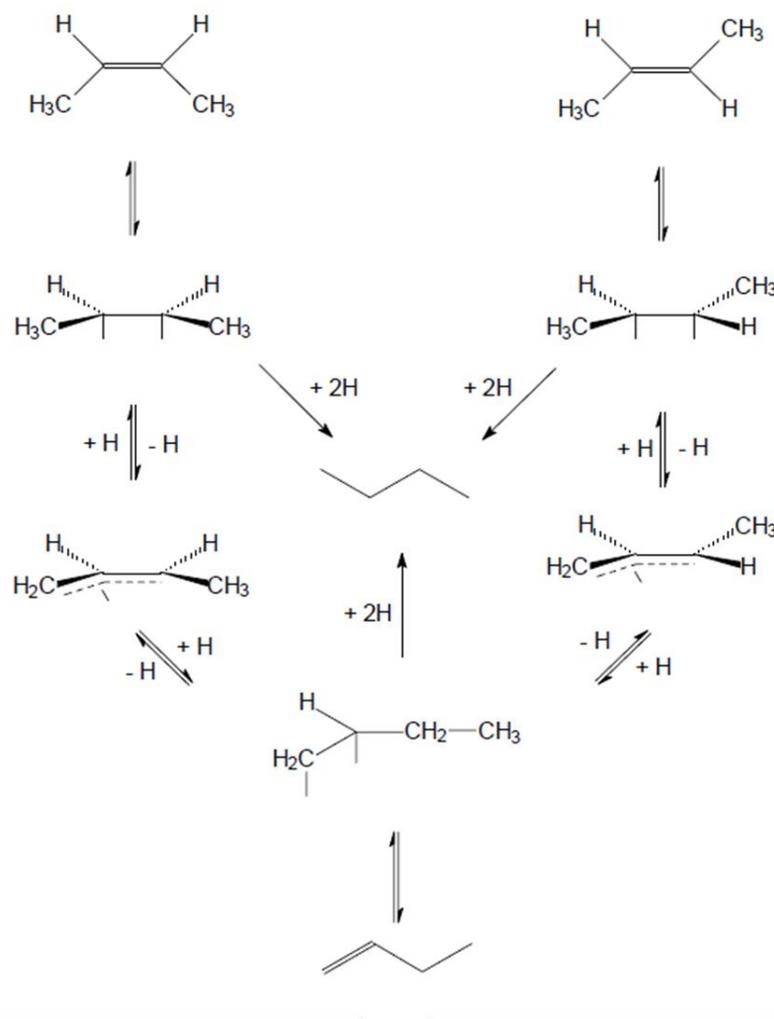


Abb. 2-5: π -Allyl-Mechanismus der Isomerisierung und Hydrierung der Butene [20].

2.1.6 Katalysatorkonzepte für die Hydrierung von 1,3-Butadien

2.1.6.1 Variation der aktiven Komponente

Bond et al. konnten in ihren umfangreichen Studien zeigen, dass Palladium das am besten geeignete Übergangsmetall für die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien ist [8, 10, 11, 23]; allerdings nimmt hier die Selektivität zu den gewünschten Butenen ab, wenn das Verhältnis

von Monoolefin zu Diolefin sehr hoch ist [24]. Daher werden auch weiterhin andere Metalle und bimetallische Katalysatoren als Alternativen untersucht.

Nachdem die Platinmetalle (Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt) eingehend untersucht worden sind [8, 10], wurden von *Phillipson et al.* auch die erste Übergangsmetallreihe der Gruppe VIII untersucht (Fe, Co und Ni) [9]. Durch die hohe Butenselektivität (aber geringe Aktivität) dieser Metalle war es möglich, einen Mechanismus für die Hydrierung von 1,3-Butadien aufzustellen, der in erweiterter Form in Kap. 2.1.3 in Abb. 2-2 dargestellt ist.

Neben *Phillipson et al.* untersuchten auch *Okamoto et al.* in den 1980er Jahren die Hydrierung von 1,3-Butadien an verschiedenen Nickelkatalysatoren. Hier wurden jedoch keine geträgerten Systeme sondern Vollkontaktkatalysatoren getestet. Dazu gehörten Nickel-Bor-Verbindungen, Raney-Nickel, oxidiertes Nickel, Nickel-Phosphor-Verbindungen und mit H₂S behandeltes Nickel [25]. Die Autoren kamen zu dem Ergebnis, dass die Verteilung der Butene durch die jeweilige Elektronendichte des Nickels und dem von *Phillipson et al.* [11] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu erklären sei.

Neben den klassisch als katalytisch aktiv geltenden Metallen wurden weiterhin geträgerte Goldkatalysatoren für die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien getestet [26, 27]. Um typische Prozessbedingungen nachzustellen, sollte 1,3-Butadien in Gegenwart eines Alkens (hier Propen) im Überschuss hydriert werden [26]. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass Gold auch in Gegenwart von Alkenen sehr selektiv 1,3-Butadien zu den Buten Isomeren hydriert. Als Grund hierfür wird, wie bei Palladium, die stärkere Adsorptionsenthalpie von 1,3-Butadien im Vergleich zu Propen genannt. Eine weitere Ursache für die hohe Butenselektivität der untersuchten Goldkatalysatoren ist der Umstand, dass die Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten in einem anderen Temperaturbereich stattfindet als die Hydrierung von Buten zu Butan.

Koepfel et al. untersuchten die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien unter Prozessbedingungen, die den technischen Verfahren sehr nahe waren (0,5 - 3 mol-% 1,3-Butadien, 4 mol-% H₂ bei Temperaturen zwischen 100 und 240 °C), auf SiO₂ geträgerten Kupferkatalysatoren [28]. Die Ergebnisse zeigen, dass auch Kupfer als sehr selektiver Katalysator für diese Hydrierung eingesetzt werden kann. Die Bildung von Butan konnte unter diesen Bedingungen nicht detektiert werden; die Verteilung der Butene beläuft sich auf ca. 65 % 1-Buten und 35 % 2-Buten, wobei das *cis/trans* Verhältnis der 2-Butene bei ca. 1 liegt.

Bimetallische Katalysatoren (Legierungen)

Für heterogene Katalysatoren, in denen nur ein Metall (meistens geträgert) verwendet wird, hat sich Pd als selektivste aktive Komponente herausgestellt. Ausgehend von Palladium haben sich Arbeitsgruppen mit Legierungen und bimetallischen Katalysatoren beschäftigt, um Akti-

vität sowie Selektivität der 1,3-Butadienhydrierung zu steigern; ein vielversprechender Ansatz ist hier die Verwendung von bimetallic Pd-Au-Katalysatoren [24, 27, 29, 30]. *Krauth et al.* beobachteten, dass die Zugabe von Gold zwar die Bildung von 1-Buten bei niedrigen 1,3-Butadienumumsätzen unterdrückt, aber bei hohen Umsätzen 1-Buten bevorzugt gebildet wird; der Anteil an Butan verringerte sich im Vergleich zu auf SiO₂ geträgerten Pd-Systemen [29] und die Folgereaktion zu Butan wird erst bei hohen Umsätzen des Diolefins beobachtet [29, 31]. Insgesamt kann mit Pd-Au-Katalysatoren die Aktivität gesteigert werden [27]. *Piccolo et al.* untersuchten Pd-Au-Einkristalloberflächen (Pd₇₀Au₃₀(111) und (110), Pd(111) und Au(111)); die Aktivität der getesteten Katalysatoren steigt dabei in der Reihenfolge: 0 ~ Au(111) < Pd-Au(111) < Pd-Au(110) < Pd(111). Des Weiteren ist auf Pd-Au(111) die Butanbildung deutlich geringer als auf Pd(111) Oberflächen. Die Autoren vermuten in Gegenwart von Gold eine stärkere Desorption der Butene und damit einhergehend die Unterdrückung der Hydrierung zu Butan [24].

Durch einen mit Thallium modifizierten Palladiumkatalysator ist es *Ohnishi et al.* gelungen, die Folgereaktion zu Butan zu unterdrücken, jedoch verschiebt sich auch die Selektivität zu *trans*-Buten, das hier als Hauptprodukt entsteht [32]. Weitere Untersuchungen wurden mit Pd-Cu-Katalysatoren durchgeführt [33 - 35]. Selbst bei Vollumsatz bleibt die Selektivität zu den Butenen bei 1. Außerdem wird durch die Legierung die Aktivität des Katalysators gesteigert, obwohl die Anzahl an zugänglichen Pd-Partikeln sinkt. Die Autoren begründen dies mit einem positiven Liganden Effekt [34]. *Cooper et al.* zeigten zusätzlich zur Steigerung der Selektivität, dass die Deaktivierungsrate aufgrund von Koksablagerungen durch den Zusatz von Kupfer gesenkt wird [35]. Auch Pd-Ni-Katalysatoren erhöhen die Selektivität zu 1-Buten und unterdrücken die Folgereaktion zu Butan [36, 37].

2.1.6.2 Einfluss von Additiven auf die selektive Hydrierung

Schwefel

Der Einfluss von Schwefel auf die selektive Hydrierung an Nickelkatalysatoren wurde von *George et al.* untersucht [38]. Nickelkatalysatoren (und auch Kobaltkatalysatoren) für die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien werden in zwei Kategorien eingeteilt [39]: Katalysatoren nach Typ A katalysieren vor allem die Bildung von 1-Buten. Hier wird die 1,2-Addition des Wasserstoffs bevorzugt und die teilhydrierten Spezies sind auf der Oberfläche hauptsächlich σ - oder di- π gebunden. Katalysatoren mit einem Typ B Verhalten bilden hauptsächlich 2-Buten, wobei hier die 1,4-Addition von Wasserstoff bevorzugt ist und die teilhydrierte Spezies vor allem π -allylisch auf der Oberfläche gebunden vorliegt. *George et al.* konnten zeigen,

dass Verunreinigungen mit Schwefel, Phosphor, Arsen, Selen oder Halogenen (Brom und Chlor) Typ A Katalysatoren in Typ B Katalysatoren (sowohl Nickel als auch Kobalt) umwandeln [38].

Kohlenmonoxid

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Selektivität zu den Butenen ist die Zugabe von Kohlenmonoxid [40, 41]. *Furukawa et al.* konnten zeigen, dass bei der Hydrierung von 1,3-Butadien in einem C₄-Schnitt die Isomerisierung des schon vorhandenen 1-Butens und die Hydrierung zu Butan an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren durch die Zugabe von CO verhindert wird. Wurde bei CO-Konzentrationen von 5 - 20 mol-% CO in H₂ schon die Folgereaktion zu Butan unterdrückt, so wurden ca. 30 mol-% CO in H₂ benötigt, um auch die Isomerisierung von 1-Buten zu unterdrücken; bei zu hohen CO-Konzentrationen konnte 1,3-Butadien nicht mehr vollständig umgesetzt werden. Die Autoren berichten, dass der Effekt des Kohlenmonoxids reversibel ist und begründeten den positiven Einfluss des CO auf die 1,3-Butadienhydrierung mit der Adsorption von CO auf den aktiven Zentren, wodurch zwar die Adsorption der Butene verhindert wird, während 1,3-Butadien weiterhin adsorbieren kann [40]. In einer weiteren Veröffentlichung beschreiben dieselben Autoren den Einfluss von CO auf die Hydrierung von 1,3-Butadien zu 1-Buten für unterschiedliche Metalle [42]. Die Hydrierung von 1,3-Butadien in der Flüssigphase auf Pd/Al₂O₃-Katalysatoren mit CO als Additiv zeigt hier, dass bei Temperaturen unter 100 °C nur Butene gebildet werden. CO verhindert, wie bereits weiter oben in diesem Abschnitt beschrieben, die Readsorption der gebildeten Butene. Die Reihenfolge der Adsorptionsstärke auf Palladium ist wie folgt: 1,3-Butadien > CO > Buten. Oberhalb von 110 °C wurde sowohl das entstandene 1-Buten isomerisiert, als auch Butan gebildet. Die Autoren begründen diese Ergebnisse mit einer abnehmenden Wechselwirkung zwischen CO und Palladium mit steigender Temperatur [42].

Yardimci et al. konnten in ihrer Studie zeigen, dass auch Rhodium auf MgO sehr selektiv 1,3-Butadien hydrierten, wenn es gezielt mit CO vergiftet wird [43]. Rhodium ist eigentlich nicht selektiv hinsichtlich der Bildung der Butene [8]; jedoch ergeben sich für MgO-geträgerte Rh-Katalysatoren mit CO-Liganden hohe Butenselektivitäten ($S_{\text{Butene}} > 99\%$ einem Butadienumsatz von bei 97 %) [43].

Der Effekt der konkurrierenden Adsorption von CO und Buten wird auch in industriell durchgeführten Verfahren ausgenutzt. Ein Beispiel hierfür ist der SHP-Prozess (siehe 2.1.2) [1].

2.1.6.3 Einfluss des Trägermaterials auf die selektive Hydrierung

Auch der Träger spielt für die Aktivität einer Reaktion eine große Rolle [6]. Dies wurde von *Qi et al.* für die Hydrieraktivität von Aceton auf Pt-Ni-bimetallischen Katalysatoren getragen auf γ -Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂, nachgewiesen [44]. Auch *Wang et al.*, die die Hydrierung von 1,3-Butadien untersuchten, beobachteten, dass oxidisches Trägermaterial einen großen Einfluss auf die Aktivität des eingesetzten Metalls (Pt, Ni, Pt-Ni) hat. Unabhängig von dem verwendeten Metall lag die Aktivität der auf Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren deutlich über der auf TiO₂ erzielten Aktivität [45]. Betrachtet man Al₂O₃, so ist die Hydrieraktivität von der vorliegenden Modifikation (α - oder γ -Al₂O₃) unabhängig [46]. Im Gegensatz dazu ist die Hydrierung von 1,3-Butadien auf Pt-Ni-bimetallischen Katalysatoren auf ZrO₂ abhängig von der inneren Oberfläche; niedrige innere Oberflächen (20–30 m²/g) und hohe innere Oberflächen (100–200 m²/g) zeigen unterschiedliche Aktivität. Die Aktivität des Katalysators mit höherer innerer Oberfläche ist ca. 20-fach geringer im Vergleich zum Katalysator mit der geringeren inneren Oberfläche. Die Autoren begründen dies mit starken Wechselwirkungen des Metalls mit dem hochoberflächigen Träger (SMSI, strong metal-support interaction) [46].

2.2 Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)

In diesem Kapitel wird das in der Arbeit verwendete Katalysatorsystem, ein "Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)", vorgestellt. In Kapitel 2.2.1 werden ionische Flüssigkeiten näher erläutert und in Kapitel 2.2.2 wird auf die Beschichtung eines heterogenen Katalysators mit einer ionischen Flüssigkeit eingegangen. Neben dem SCILL-System und dessen Anwendung in der Forschung werden auch kurz ähnliche Katalysatorsysteme angesprochen. Das letzte Kapitel (2.2.3) klärt Begrifflichkeiten wie den Porenfüllgrad α und die theoretisch berechnete Monolage, die wichtige Kenngrößen von SCILL-Systemen darstellen.

2.2.1 Ionische Flüssigkeiten

Obwohl ionische Flüssigkeiten (ILs) schon seit Jahrzehnten bekannt sind - [EtNH₃][NO₃] wurde bereits 1914 entdeckt und hat einen Schmelzpunkt von ca. 14 °C - so sind sie doch erst in den letzten 20 Jahren zunehmend in den Blickpunkt der Wissenschaft gerückt [47]. Neben der anfänglichen Verwendung von ILs in elektrochemischen Bereichen hat sich gezeigt, dass ionische Fluide großes Potential als Lösungsmittel, Reaktions- und Extraktionsmedium haben und auch in mechanischen Prozessen als Arbeitsmedium (Kompressoren) eingesetzt werden können [48].

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die im Allgemeinen aus einem organischen Kation (z.B. N,N-Dialkylimidazolium oder N-Alkylphosphonium) und einem polyatomaren Anion (z.B. $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{BF}_4]^-$) aufgebaut sind. Laut Definition liegt der Schmelzpunkt unter $100\text{ }^\circ\text{C}$, wobei die meisten in der Literatur beschriebenen ionischen Flüssigkeiten bereits bei Raumtemperatur flüssig sind (RTILs, Room Temperature Ionic Liquids) [48]. Durch das große Spektrum an Kombinationsmöglichkeiten von Anion und Kation ist es möglich, gewünschte physikalische und chemische Eigenschaften der IL einzustellen. Zu den wichtigsten physikalischen Eigenschaften der ILs gehören neben der elektrischen Leitfähigkeit die thermische und chemische Stabilität. Diese ist jedoch auch stark von der verwendeten IL und ihrer Reinheit abhängig [49]. Weitere Eigenschaften, die dazu geführt haben, dass ILs sowohl in der Forschung als auch in der Industrie breites Interesse geweckt haben, sind der sehr niedrige Dampfdruck und die durch eine günstige Wahl von Anion und Kation einstellbare Löslichkeit von organischen bzw. anorganischen Komponenten. Letztere Eigenschaft ist vor allem in Zwei- oder auch Dreiphasensystemen gewünscht. Dies macht man sich z.B. in der mehrphasigen homogenen Katalyse zu Nutze. Hier wird die Löslichkeit des Katalysators in der ionischen Flüssigkeit dazu genutzt, um den Katalysator zu immobilisieren und mithin einen Ausstrag zu verhindern bzw. das Problem der Abtrennung des homogenen Katalysators von der Produktphase zu umgehen. Die IL kann neben ihrer Rolle als Lösungsmittel zugleich aber auch als Katalysator dienen. Außerdem können ionische Flüssigkeiten auch die Selektivität und Aktivität eines heterogenen Katalysators beeinflussen; dies ist (wie nachfolgend erläutert) durch eine Beschichtung des heterogenen Katalysators mit einer IL in einfacher Weise möglich.

2.2.2 Beschichtung heterogener Katalysatoren mit ILs

Der vielleicht wichtigste Grund dafür, dass ILs sowohl im akademischen Bereich als auch in der Industrie breiten Zuspruch gefunden haben, ist ihr geringer Dampfdruck [48]. Neben der Anwendung als Reaktionsmedium oder (homogener) Katalysator werden daher auch verschiedene geträgerte Katalysatorkonzepte erforscht und angewendet.

Supported Ionic Liquid Phase (SILP)

Das wohl bekannteste Konzept einer immobilisierten IL ist der SILP-Katalysator (Supported Ionic Liquid Phase) [50, 51]. Hierbei handelt es sich um einen homogenen Katalysator, der in einer ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegt. Die IL wiederum ist auf einem inerten Träger aufgebracht. Hierdurch ist es möglich, die Vorteile der homogenen Katalyse (spezifischer, selek-

tiver Katalysator, milde Reaktionsbedingungen) mit denen der heterogenen Katalyse (einfache Abtrennung von Katalysator und Produkt) zu vereinen.

Außerdem wurden von *Mikkola et al.* Systeme untersucht, bei denen entweder die IL katalytisch aktiv ist oder weitere, von den typischen homogenen Katalysatoren abweichende katalytisch aktive Spezies wie Übergangsmetallsalze, Komplexe oder sogar Enzyme in der IL gelöst sind [52].

Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)

Ionische Flüssigkeiten wurden schon ab 2003 von *Hardacre et al.* als Lösemittel für heterogene Katalysatoren verwendet [53 - 55]. Bei einem SCILL-Katalysator jedoch wird die IL nicht als Lösemittel verwendet, sondern als dünne Schicht auf die innere Oberfläche des heterogenen Katalysators aufgebracht. Dadurch war es möglich, die eingesetzte Menge der IL zu minimieren und die Eigenschaften eines heterogenen Katalysators beizubehalten.

Das Patent zu dem in dieser Arbeit untersuchten SCILL-Katalysatorkonzept wurde 2007 von *Jess, Korth* und *Etzold* eingereicht und ist nun im Besitz der Clariant (früher: Süd-Chemie) [56]. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines SCILL-Katalysators am Beispiel der Hydrierung von 1,3-Butadien ist in Abb. 2-6 dargestellt.

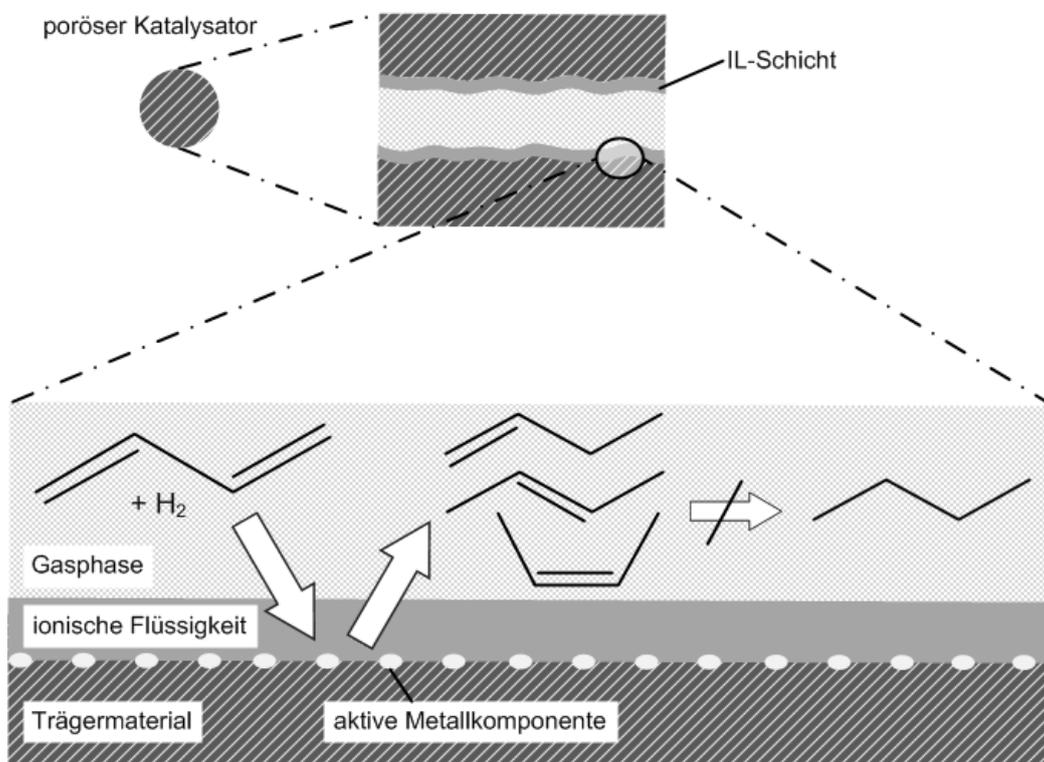


Abb. 2-6: Schematische Darstellung eines SCILL-Katalysators und dessen Funktionsprinzip am Beispiel der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien.

Ziel dieser Beschichtung ist es, die Selektivität einer Reaktion zu verbessern; dies gilt insbesondere für Folgereaktionen. Eine offensichtlich naheliegende Möglichkeit besteht darin, die IL so zu wählen, dass die Löslichkeit des Edukts bzw. der Edukte die Löslichkeit der Zwischenprodukte (deutlich) überwiegt. So ist es möglich, die effektive Konzentration des Edukts an der aktiven Oberfläche zu erhöhen und die möglichen Folgereaktionen durch eine niedrige Konzentration des gewünschten Zwischenprodukts an der katalytisch aktiven Komponente zu verringern. Ein weiterer durch die Löslichkeit der Edukte gesteuerter Effekt lässt sich am Beispiel der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien verdeutlichen: Bei der Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten spielt der Wasserstoffpartialdruck eine große Rolle. Bei (im Vergleich zu 1,3-Butadien bzw. Buten) hohen H_2 -Partialdrücken ist die Folgereaktion zu Butan (an Palladium) unvermeidlich. Durch die schlechte Löslichkeit von Wasserstoff in ILs [57, 58] wird die effektive H_2 -Konzentration am aktiven Zentrum gesenkt und damit auch die Aktivität des Systems; die Selektivität zum Intermediat steigt indes an. Ein weiterer Einfluss der IL auf die Selektivität einer heterogen katalysierten Reaktion wird als co-katalytischer Effekt bezeichnet, zuerst erwähnt von *Kernchen et al.* [59]. Weitere Arbeitsgruppen, die sich mit der Beschichtung von heterogenen Katalysatoren und deren Wirkungsweise beschäftigen, berichten ebenfalls über diesen Einfluss [60, 61]; der Begriff Co-Katalysator ist allerdings wenig spezifisch und deutet eher an, dass der SCILL-Effekt bisher noch nicht ausreichend verstanden ist. Das SCILL-Konzept wurde erstmals von *Kernchen* bzw. *Jess et al.* [62, 63] vorgestellt. Hier wurde der Einfluss eines mit einer IL (1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfat, [BMIM][OcSO₄]) beschichteten kommerziellen Nickelkatalysators auf die selektive Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien (COD) zu Cycloocten (COE) und Cyclooctan (COA) untersucht. Die Hydrierexperimente wurden in der Flüssigphase in einem absatzweise betriebenen Autoklaven durchgeführt. *Kernchen et al.* konnten zeigen, dass die Beschichtung des heterogenen Katalysators mit der ionischen Flüssigkeit zu einer Verbesserung der Selektivität des Zwischenprodukts COE führt. Die maximale Ausbeute ohne IL-Beschichtung lag bei etwa 40 % COE, wohingegen mit dem beschichteten Katalysator eine Ausbeute von ca. 70 % erreicht werden konnte. Die Autoren führen diesen selektivitätssteigernden Effekt zum einen auf eine Verschiebung der effektiven Konzentrationen an der aktiven Komponente zurück (hohe Konzentration des Edukts, geringe Konzentration des Zwischenprodukts) und zum anderen auf eine veränderte (Re)Adsorption des Cyclooctens an den aktiven Ni-Zentren (co-katalytischer Effekt der IL).

Die Arbeitsgruppe um *Claus* untersuchte vor allem den Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf die selektive Hydrierung von Citral (siehe Abb. 2-7), welches aufgrund seiner unter-

schiedlichen Doppelbindungen (eine C=O Doppelbindung, zwei C=C Doppelbindungen) sehr geeignet erscheint um den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren/Materialien auf die Selektivität zu untersuchen [61, 64 - 69]. Arras *et al.* [61, 66, 67] konnten in diskontinuierlichen Flüssigphasenversuchen zeigen, dass die Selektivität zum Zwischenprodukt Citronellal (Hydrierung einer C=C-Bindung) durch einen SCILL-Katalysator (Pd/SiO₂ bzw Pd/C) mit Dicyanamidbasierten ILs stark ansteigt und auch die Folgehydrierung zu Citronellol bzw. 3,7-dimethyloctan-1-ol unterbunden werden kann. Im Vergleich dazu konnten auf [NTf₂]⁻ basierende ionische Flüssigkeiten an Ru/Al₂O₃ Katalysatoren die Selektivität zu Geraniol und Nerol (Hydrierung der C=O-Bindung) steigern [64]. N₂-Physisorptionsmessungen nach den Hydrierversuchen von Citral in der Flüssigphase zeigten, dass der Katalysator auch in-situ, also durch reine Zugabe des Katalysators, des Lösemittels und der IL beschichtet werden kann. Aufgrund der erfolgreichen Ergebnisse wurde die diskontinuierliche selektive Hydrierung von Citral auch in einem kontinuierlich arbeitenden Rieselbettreaktor durchgeführt. Auch hier zeigten die experimentellen Daten vielversprechende Selektivitäten [69].

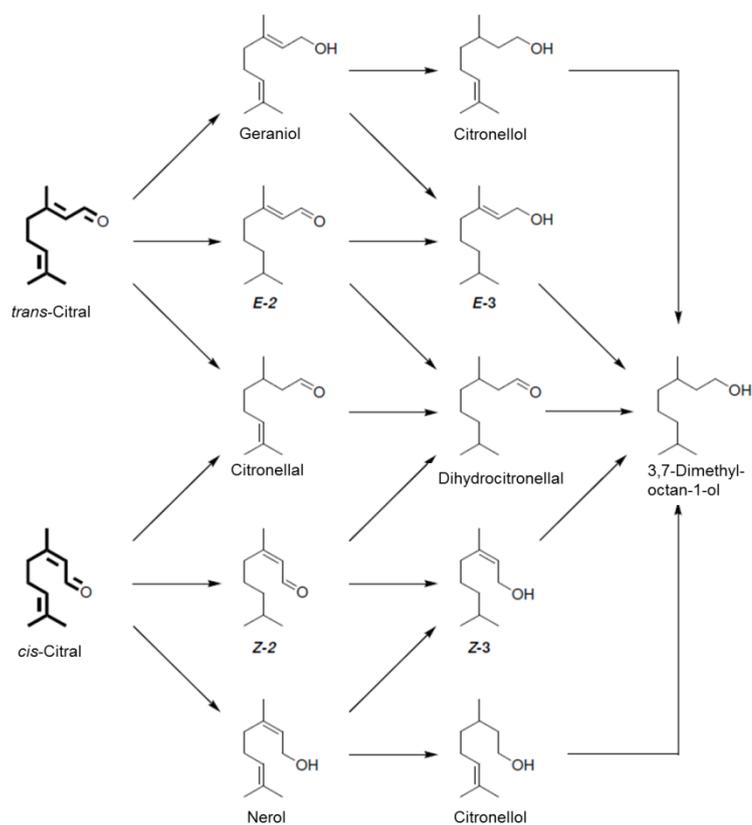


Abb. 2-7: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Citralhydrierung, *E*- bzw. *Z*-3,7-Dimethyl-2-octenal (*E*-2 bzw. *Z*-2), *E*- bzw. *Z*-3,7-Dimethyl-2-octen-1-ol (*E*-3 bzw. *Z*-3) nach [70].

Da die reinen Löslichkeitseinflüsse der (unterschiedlichen) Edukte und Zwischenprodukte die Selektivitätssteigerungen durch einen SCILL-Katalysator nicht hinreichend erklären [59],

müssen weitere Ansätze zur Klärung des Funktionsprinzips von ILs auf heterogenen Katalysatoren untersucht werden.

Knapp et al. untersuchten den Einfluss einer ionischen Flüssigkeit (1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-trifluoromethan-sulfonat, (BDiMIm)) auf einem Pt/SiO₂ Katalysator. Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen (XANES/EXAFS) führten zu dem Ergebnis, dass die IL sowohl mit dem Träger (SiO₂) als auch mit der aktiven Komponente (Pt) wechselwirkt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass eine vollständige Beschichtung des Katalysators mit IL die Oxidation von Platin verhindert [71].

Arras et al. untersuchten Pd-SCILL Katalysatoren auf der Basis von [NTf₂]⁻ und [DCA]⁻ Anionen mittels ICP-OES, TPR und Titration sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES/EXAFS), XPS und dynamischer Differenzkalorimetrie [72]. Das zentrale Ergebnis dieser ausführlichen Studie ist, dass die Wasserstoffaufnahme und die Adsorptionswärme am Katalysator sinken, wenn dieser mit einer ionischen Flüssigkeit beschichtet ist. Die Änderungen in den Adsorptionseigenschaften von Wasserstoff ähneln dem Verhalten von bimetallic Katalysatoren. Diese Ergebnisse werden durch weitere XPS Messungen unterstützt. *Steinrück et al.* konnten durch IR-Messungen (IRAS) zeigen, dass [BMIM][NTf₂] in der Lage ist, auf Palladiumnanopartikeln chemisorbiertes Kohlenmonoxid von der Oberfläche zu verdrängen. Dies deutet darauf hin, dass die IL bei SCILL-Katalysatoren die aktiven Zentren ähnlich modifiziert wie spezifische Liganden in der homogenen Katalyse [60].

2.2.3 Charakterisierung der SCILL-Katalysatoren

Wichtige Parameter zur Charakterisierung der SCILL-Katalysatoren sind die spezifische Oberfläche A_{BET} (bezogen auf die Masse m_{Kat} des unbeschichteten Katalysators), das Porenvolumen V_{Pore} sowie der Porendurchmesser d_{Pore} (bzw. die Porenradienverteilung) und der Porenfüllgrad α des beschichteten Katalysators.

Der Porenfüllgrad α ergibt sich aus dem Verhältnis des Volumens der eingesetzten IL zum Porenvolumen des unbeschichteten Katalysators. Das Porenvolumen lässt sich aus dem spezifischen Porenvolumen $V_{\text{Pore},0}$ (in $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) und der Masse des eingesetzten Katalysators berechnen.

$$\alpha = \frac{V_{\text{IL}}}{V_{\text{Pore},0} \cdot m_{\text{Kat}}} \quad (2-2)$$

Der Porenfüllgrad selbst gibt allerdings keinen Aufschluss darüber, ob die innere Oberfläche des Trägers vollständig von der ionischen Flüssigkeit bedeckt ist. Hierfür wird über ein vereinfachtes Modell der Porenfüllgrad für eine theoretische Monolage berechnet. Für die Mole-

külgröße des Ionenpaars wird aufgrund fehlender Daten vereinfachend angenommen, dass sich z.B. für die IL 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat ([DMIM][DMP]) ein Würfel mit der Kantenlänge von 0,67 nm bildet; das Volumen eines Ionenpaars berechnet sich aus:

$$V_{\text{Ionenpaar}} = \frac{m_{IL}}{\rho_{IL} \cdot N_A} \quad (2-3)$$

Über diese Formel ist es möglich den „planaren“ Platzbedarf der IL zu berechnen.

$$A_{\text{Ionenpaar,planar}} = \left(\frac{m_{IL}}{\rho_{IL} \cdot N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2-4)$$

Ausgehend von der inneren Oberfläche (A_{BET}) des Trägermaterials kann errechnet werden, wie viele Mol IL „nebeneinander“ auf die Oberfläche passen.

$$n_{IL} = \frac{A_{BET}}{A_{\text{Ionenpaar,planar}} \cdot N_A} \quad (2-5)$$

Über die molare Masse und die Dichte der IL ist es wiederum möglich, V_{IL} für eine theoretische Monolage auszurechnen. Dieses Volumen der IL kann in die Formel für den Porenfüllgrad (Gleichung (2-2)) eingesetzt werden. Da das Porenvolumen $V_{\text{Pore},0}$ des Trägermaterials bekannt ist, lässt sich der für eine theoretische Monolage benötigte Porenfüllgrad α berechnen.

Diese theoretische Monolage wurde gewählt, um die Oberfläche vollständig mit IL bedecken zu können und die Menge der IL möglichst gering zu halten.

Durch die Beschichtung der heterogenen Katalysatoren ändern sich das Porenvolumen, die innere Oberfläche und der mittlere Porendurchmesser der Ausgangsmaterialien. Das Porenvolumen und die innere Oberfläche sinken ab, der mittlere Porendurchmesser steigt hingegen an. Dies liegt vor allem daran, dass die Beschichtung nicht ideal ist. Kleine Poren werden verstopft oder für die N_2 -Physisorption unzugänglich.

2.3 Effektive Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogen katalysierten Reaktionen

Die heterogene Katalyse ist ein Zusammenspiel von unterschiedlichen chemischen und physikalischen Prozessen. Neben der eigentlichen chemischen Reaktion hängt die Reaktionsrate auch von der Zugänglichkeit der aktiven Zentren in der porösen Struktur des Katalysators ab. Eine schematische Darstellung der einzelnen Reaktionsschritte zeigt Abb. 2-8.

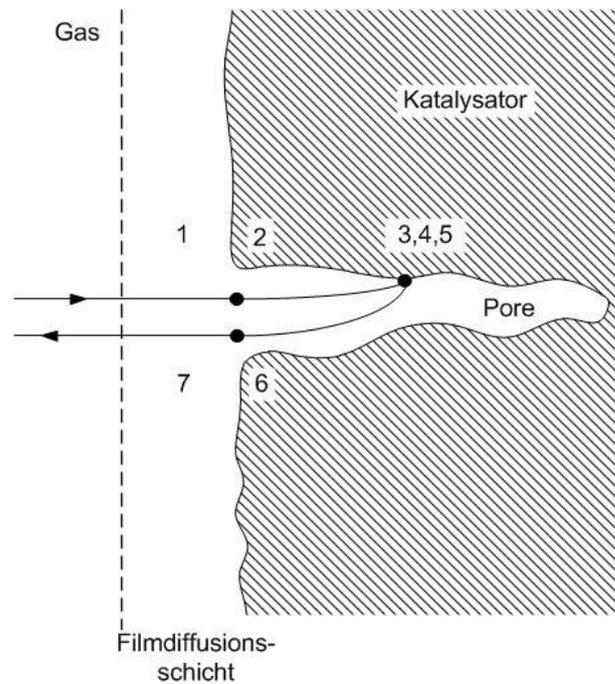


Abb. 2-8: Schritte einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion nach [5]

- Schritt 1: Filmdiffusion der Edukte aus der Gasphase durch die Grenzschicht an die externe Oberfläche des Partikels
- Schritt 2: Diffusion der Edukte in die Poren (Porendiffusion)
- Schritt 3: Adsorption der Edukte auf der inneren Oberfläche des Katalysators
- Schritt 4: Oberflächenreaktion der adsorbierten Edukte zum adsorbierten Produkt
- Schritt 5: Desorption des Produkts von der inneren Oberfläche in die Poren
- Schritt 6: Diffusion des Produkts durch das Porennetzwerk an die äußere Oberfläche
- Schritt 7: Diffusion des Produkts durch die Grenzschicht in die Gasphase

Um den zeitlichen Verlauf einer Reaktion zu beschreiben, werden unterschiedliche Modelle verwendet. Diese Modelle können auch ohne Kenntnis der genauen Abläufe am Katalysator den Reaktionsverlauf hinreichend beschreiben. Neben einfachen Potenzansätzen werden auch komplexere Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood verwendet.

Bei einfachen Potenzansätzen der Form

$$r_m = k_m(T) \cdot c_i^m \cdot c_j^n \quad (2-6)$$

wird die katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_m(T)$ und die Konzentration der Eingangsstoffe (c_i) beschrieben.

Der Einfluss der Konzentration der jeweiligen Komponente auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird über die Reaktionsordnungen (m und n) berücksichtigt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_m(T)$ beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktion; nach *Arrhenius* gilt folgender exponentieller Zusammenhang:

$$k_m(T) = k_{m,0} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2-7)$$

Weitere Ansätze zur Beschreibung der Reaktionskinetik basieren auf einem Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood. Hier müssen beide Komponenten, im Falle der selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien sind dies 1,3-Butadien und Wasserstoff, an der aktiven Oberfläche adsorbieren, um reagieren zu können.

$$r = \frac{(\text{kinetischer Term})(\text{Potentialterm})}{(\text{Adsorptionsterm})^n} \quad (2-8)$$

Der kinetische Term beinhaltet die Geschwindigkeitskonstante und meist auch die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der zu adsorbierenden Stoffe [7]. Der Potentialterm beschreibt die Triebkraft der Reaktion, d.h. die Eingangskonzentrationen der Edukte mit ggf. einem Exponenten ungleich 1 und bei reversiblen Reaktionen einen Term, der die Rückreaktion berücksichtigt. Der Adsorptionsterm berücksichtigt die Bedeckung der katalytisch aktiven Oberfläche mit den Reaktanten und die daraus resultierende Hemmung der Reaktion. Der Exponent n entspricht der Anzahl an Oberflächenplätzen, die für die Reaktion benötigt werden (siehe Gleichung (2-8)). [7]

Für eine bimolekulare Reaktion, bei der beide Komponenten als adsorbierte Spezies vorliegen müssen, ergibt sich folgender Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r = \frac{k(T) \cdot c_i \cdot c_j}{(1 + K_i(T) \cdot c_i + K_j(T) \cdot c_j)^2} \quad (2-9)$$

Unabhängig von der Wahl des reaktionskinetischen Ansatzes ist zu beachten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion exponentiell mit der Temperatur ansteigt, während der Diffusionskoeffizient der einzelnen Reaktanten jedoch (bei Gasphasenreaktionen) nur um den Faktor $T^{1,5}$ zunimmt. Dies kann zu einem Konzentrationsgradienten innerhalb des Katalysatorpartikels führen.

Die daraus resultierende Reaktionsgeschwindigkeit wird als effektive Reaktionsgeschwindigkeit ($r_{m,\text{eff}}$) bezeichnet (siehe Abb. 2-9) und kann durch drei charakteristische Temperaturbereiche beschrieben werden:

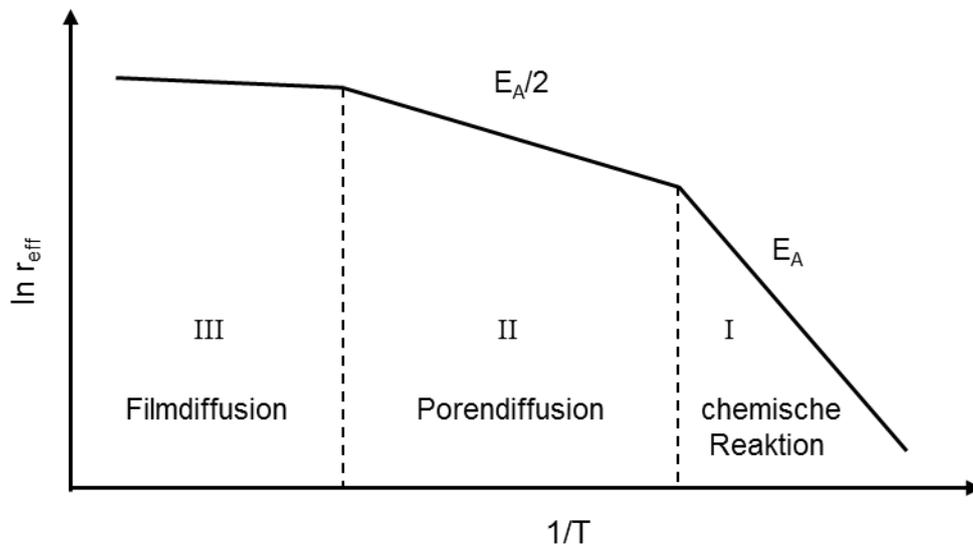


Abb. 2-9: Arrheniusdiagramm für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit für die drei Temperaturbereiche, kontrolliert durch die chemische Reaktion (I), die Porendiffusion (II) und die Filmdiffusion (III).

Temperaturbereich I:

Die Temperaturen sind (vergleichsweise) „niedrig“. Die chemische Reaktion ist so langsam, dass keine Stofftransportlimitierungen vorliegen und sich über den Katalysatorpartikel kein Konzentrationsgradient ausbildet. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird nur durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach Arrhenius (intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit).

Temperaturbereich II:

Mit steigender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion deutlich zu. Die Diffusion in den Poren beeinflusst nun die effektive Rate der Reaktion. Da die Edukte nicht schnell genug diffundieren, reagieren diese schon vor Erreichen des Partikelzentrums ab und es bildet sich ein Konzentrationsgradient im Inneren des Katalysatorpartikels aus. Der Porennutzungsgrad η berücksichtigt, dass durch den Konzentrationsgradienten nicht mehr die vollständige Katalysatoroberfläche zur Verfügung steht.

$$k_{m,eff} = \eta \cdot k_m \quad (2-10)$$

Der Porennutzungsgrad kann für jede Partikelgeometrie über das Thiele-Modul Φ berechnet werden:

$$\eta = \frac{\tanh \Phi}{\Phi} \quad (2-11)$$

Handelt es sich um eine irreversible Reaktion mit einer Reaktionsordnung n ungleich Null so berechnet sich das Thiele-Modul wie folgt:

$$\Phi = \frac{V_P}{A_{P,ex}} \sqrt{\left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{k_m \rho_P c_{A,S}^{n-1}}{D_{A,eff}}} \quad (2-12)$$

Das Verhältnis von Partikelvolumen zu äußerer Oberfläche wird auch charakteristische Länge (l_{ch}) genannt.

Bei einem Schalenkatalysator ist die katalytisch aktive Komponente nur in einer dünnen äußeren Schicht mit der Schichtdicke b_s zu finden. Folglich darf die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_m(T)$ auch nur auf die Masse dieser katalytisch aktiven Schicht bezogen werden.

$$k'_m(T) = \frac{m_P}{m_S} \cdot k_m(T) \approx \frac{V_P}{V_S} \cdot k_m(T) \quad (2-13)$$

Für das Verhältnis von Partikelvolumen V_P zu Schalenvolumen V_S ergibt sich für eine Kugel

$$\frac{V_P}{V_S} = \left[1 - \left(1 - \frac{b_S}{r_P}\right)^3\right]^{-1} \quad (2-14)$$

Durch diesen Ausdruck lässt sich die charakteristische Länge wie folgt ausdrücken:

$$l_{ch} = \frac{V_S}{A_P} = \left[1 - \left(1 - \frac{b_S}{r_P}\right)^3\right] \cdot \frac{r_P}{3} \quad (2-15)$$

Für das Thielemodul Φ' einer Reaktion zweier Komponenten i, j (mit der Annahme $c_{j,ein} = \text{konst.}$) ergibt sich für einen Schalenkatalysator folgender Ausdruck:

$$\Phi' = \left[1 - \left(1 - \frac{b_S}{r_P}\right)^3\right]^{0,5} \cdot \frac{r_P}{3} \cdot \left[\frac{(m+1)}{2} \cdot \frac{k_m(T) \cdot c_{j,ein}^n \cdot \rho_{schein} \cdot c_i^{m-1}}{D_{ij,eff}}\right] \quad (2-16)$$

Temperaturbereich III:

Bei sehr hohen Temperaturen ist die chemische Reaktion im Vergleich zur Diffusion so schnell, dass das Edukt schon an der äußeren Oberfläche abreagiert und die Konzentration im Partikel und an der äußeren Oberfläche quasi Null ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nun der Stofftransport durch die Grenzschicht zur äußeren Oberfläche. Die effekti-

ve Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird in diesem Temperaturbereich wie folgt berechnet:

$$k_{m,eff} = \beta \cdot A_m \quad (2-17)$$

Der Stoffübergangskoeffizient β kann über die Sherwood-Zahl ermittelt werden:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_i}{l_{ch}} \quad (2-18)$$

Über den gesamten Temperaturbereich kann die effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Reaktion erster Ordnung folgendermaßen berechnet werden:

$$k_{m,eff} = \left[\frac{1}{\beta \cdot A_m} + \frac{1}{\eta \cdot k_m} \right]^{-1} \quad (2-19)$$

Besonderheit der Reaktionskinetik bei SCILL-Katalysatoren

Werden SCILL-Katalysatoren (siehe auch Kap. 2.2) verwendet, müssen im Vergleich zu Abb. 2-8 weitere Schritte berücksichtigt werden (Schritt 3* & Schritt 5*, siehe Abb. 2-10). Schritt 1 & 2 und Schritt 6 & 7 bleiben unverändert (siehe Abb. 2-10). Auch die eigentliche Reaktion (Schritt 4) sollte sich bei der theoretischen Betrachtung eines SCILL-Katalysators nicht verändern.

Schritt 3*: Lösen der Edukte in der ionischen Flüssigkeit und zusätzlich Diffusion zur aktiven Komponente (was bei einer geringen Schichtdicke der IL aber meist keinen Einfluss hat).

Schritt 3: Adsorption der Edukte auf der inneren Oberfläche des Katalysators. Hier muss beachtet werden, dass es zwischen der IL und den Edukten zu einer konkurrierenden Adsorption an der aktiven Komponente kommen kann.

Schritt 4: Oberflächenreaktion der adsorbierten Edukte zum adsorbierten Produkt

Schritt 5: Desorption des Produkts von der inneren Oberfläche in die IL. Aufgrund einer konkurrierenden Adsorption von IL und Produkt, kann die Desorption des Produkts bevorzugt sein.

Schritt 5*: Diffusion durch die IL-Schicht (meist ohne Einfluss – siehe Schritt 3*).

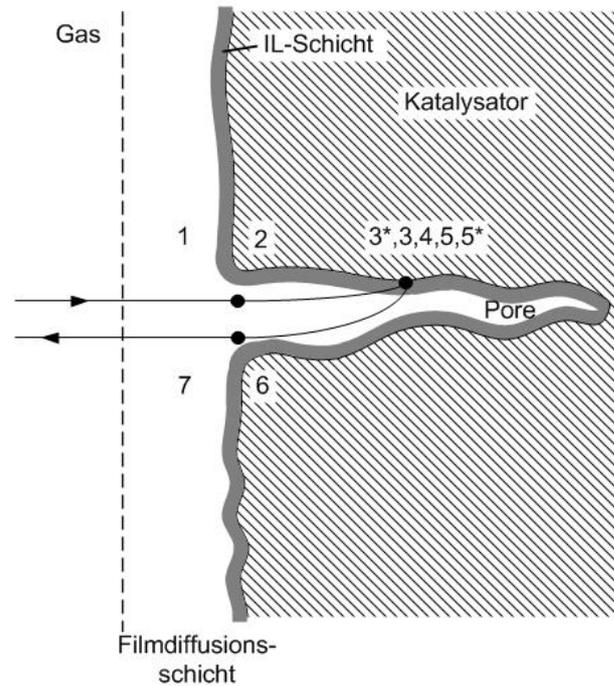


Abb. 2-10: Schritte einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion nach [17] unter Berücksichtigung einer IL-Schicht.

Bei dem um eine IL erweiterten Modell einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion handelt es sich nur um eine theoretische Betrachtung; zum Beispiel ist die Terminologie der Löslichkeit bei extrem dünnen IL-Schichten natürlich umstritten, d.h. die Beschreibbarkeit etwa durch einen Henry-Koeffizienten verliert dann (vermutlich) ihre Gültigkeit.

3 Ziel und Umfang der Untersuchungen

Durch die hohe Anzahl an Veröffentlichungen zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird deutlich, dass bei den aktuell existierenden Katalysatorsystemen noch Verbesserungspotential vorhanden ist. Neben einer Erhöhung der Ausbeute besteht das große Ziel vor allem in der Steigerung der Selektivität zu den gewünschten Zwischenprodukten. Vor diesem Hintergrund befasst sich diese Arbeit damit, ein neues Katalysatorkonzept, den Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL), hinsichtlich seines Potentials zur selektiven Hydrierung von 1,3-Butadien in der Gasphase zu testen.

Kernchen konnte in seiner Doktorarbeit zeigen, dass durch die Beschichtung eines heterogenen Katalysators mit einer ionischen Flüssigkeit bei der Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien in der Flüssigphase die Selektivität zum Zwischenprodukt deutlich gesteigert wird [59].

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, das Konzept des SCILL-Katalysators von der Flüssigphase auf die Gasphase zu übertragen und die Wirkung der ionischen Flüssigkeit auf die Selektivität besser zu verstehen. Als Reaktion wurde die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien gewählt, da es sich um eine sowohl akademisch als auch industriell relevante Hydrierreaktion handelt.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung des beschichteten Katalysators und der Stabilität der verwendeten ionischen Flüssigkeiten. Außerdem wurde der unbeschichtete Katalysator bezüglich seiner Aktivität und Selektivität untersucht und es wurden kinetische Messungen durchgeführt, um das unbeschichtete System mit dem SCILL-Katalysator vergleichen zu können. Im zweiten (umfangreicheren) Teil der Arbeit wurde der Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die Hydrierreaktion untersucht. So wurde der Porenfüllgrad verändert, um experimentell zeigen zu können, bei welchen Beschichtungsgraden die Selektivität beeinflusst wird und ab welchem Beschichtungsgrad die Selektivität keine Änderung mehr erfährt. Des Weiteren wurde die IL graduell variiert; hier wurde vor allem der Einfluss des Kations näher betrachtet, da spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, dass vor allem das Kation mit der Aktivkomponente des heterogenen Katalysators wechselwirkt [60]. Um den Einfluss der IL auf die Hydrierung genauer zu untersuchen, wurden auch die Zwischenprodukte (Buten-Isomere) am SCILL-Katalysator hydriert, d.h. anstelle von Butadien als Edukte eingesetzt.

Um das Funktionsprinzip eines SCILL-Katalysators aufzuklären, wurde auch die aktive Komponente variiert. Als Standard-Aktivkomponente diente hier Palladium, da dieses Übergangsmetall für seine hohe Selektivität zu Buten bekannt ist. Grund hierfür ist, dass 1,3-Butadien das gebildete Buten (Isomere) von der aktiven Oberfläche verdrängen kann und so-

mit die Folgereaktion zu Butan bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken und niedrigen 1,3-Butadienumständen verhindern kann [17]. Wenn die ionische Flüssigkeit die Adsorption des 1,3-Butadiens an der aktiven Komponente erlaubt, aber die Adsorption des Butens durch die IL an der Oberfläche verhindert, so ließe sich die hohe Selektivität des SCILL-Katalysators durch die konkurrierende Adsorption von 1,3-Butadien, IL und Buten erklären. Hierzu wurden Untersuchungen mit Platin als Aktivkomponente durchgeführt, da hier die Adsorptionsenthalpie von 1,3-Butadien der von Buten entspricht.

Bezüglich des Funktionsprinzips eines SCILL-Katalysators wurden außerdem noch folgende spezielle Untersuchungen durchgeführt. Zum einen wurden die Wechselwirkungen zwischen der IL und dem Träger bzw. der ionischen Flüssigkeit und der Aktivkomponente untersucht. Zum anderen wurden Sorptionsmessungen (H_2 , 1,3-Butadien und Buten) an unbeschichteten und beschichteten Katalysatoren durchgeführt. Ziel hierbei war es, Unterschiede in der Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffaufnahme der unbeschichteten und der SCILL-Katalysatoren auszumachen und das Funktionsprinzip eines SCILL-Katalysators aufzuklären.

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

In diesem Kapitel wird die Herstellung der verwendeten Katalysatoren beschrieben. Neben der Synthese der unbeschichteten Katalysatoren (Kap. 4.1.1) wird auch die Beschichtung eines Katalysators zu einem SCILL-Katalysator (Kap. 4.1.3) und dementsprechend die Synthese der verwendeten ionischen Flüssigkeiten (Kap.4.1.2) aufgezeigt. In Kapitel 4.2 wird das Vorgehen zur Untersuchung der thermischen Stabilität der IL und des SCILL-Katalysators vorgestellt. Die für die Hydrierversuche verwendete Anlage wird in Kapitel 4.3.1 vorgestellt. Die Versuchsauswertung und die verwendeten formalkinetischen Berechnungen werden in Kapitel 4.3.2 zusammengefasst. Des Weiteren werden die Messmethoden zur Gaslöslichkeit in einer IL (Kap. 4.4.2 und Kap. 4.5) und zur Bestimmung der Wechselwirkungen zwischen den C₄-Kohlenwasserstoffen und dem verwendeten Träger (mit und ohne IL) behandelt (Kap. 4.4.3). In den letzten zwei Abschnitten dieses Kapitels werden die Messmethoden, die zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Wasserstoff (bzw. CO) und dem aktiven Metall (Kap. 4.6) sowie der IL und dem Trägermaterial bzw. dem Katalysator eingesetzt wurden, vorgestellt (Kap. 4.7).

4.1 Katalysatorherstellung

4.1.1 Herstellung der verwendeten heterogenen Katalysatoren

Für den Großteil der Versuche wurde ein kommerziell erhältlicher und in der Industrie eingesetzter industrieller Katalysator der Firma Clariant (SC-MK-70) verwendet; dabei handelte es sich um einen Pd-Schalenkatalysator (0,3 Gew.-% Pd, Partikeldurchmesser: 1,3 mm, Schalendicke: 300 µm) mit γ -Al₂O₃ als Trägermaterial (Charakterisierung siehe Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6), der auch aufgemahlen ($d_{\text{Partikel}} < 150\mu\text{m}$) eingesetzt wurde um mögliche Stofftransportlimitierung untersuchen zu können. Um jeweils nur den Einfluss des Trägers (γ -Al₂O₃ bzw. SiO₂) bzw. der aktiven Komponente (Pd oder Pt) zu untersuchen, wurden weitere Katalysatoren mittels Nassimprägnierung [73] selbst hergestellt.

Bevor die Nassimprägnierung durchgeführt werden kann, müssen die Trägermaterialien für mindestens 24 h im Trockenofen bei 110 °C gelagert werden. Der Precursor der jeweiligen aktiven Komponente (Hexachloridoplatin(IV)-säure für Pt-Katalysatoren bzw. Palladiumnitrat für Pd-Katalysatoren) wird in einem wässrigen bzw. organischen Lösemittel gelöst und zu dem getrockneten Träger gegeben. Dann wird das Lösemittel bei geringem Unterdruck langsam entfernt. Hierbei wird die Precursorlösung zunehmend vom Trägermaterial aufgesaugt. Nachdem das Lösemittel vollständig entfernt wurde, bleibt der Precursor auf der inne-

ren Oberfläche des Trägers zurück. Anschließend wird der Precursor mit Luft bei max. 350 °C kalziniert. Nach dem Kalzinierungsprozess bleibt das Metall als Oxid auf dem Träger zurück. Um den aktiven Katalysator zu erhalten, wird das Metalloxid abschließend mit Wasserstoff reduziert.

Der Katalysator wird nun mit ICP-OES-Messungen (PerkinElmer, ICP-OES Optima 7300 DV) auf seinen Metallgehalt untersucht. Zusätzlich werden alle Katalysatoren mit Wasserstoff titriert, um die Dispersion zu bestimmen (Micromeritics, Autochem II 2920). Die verwendeten Trägermaterialien, Metallsalze, Kalzinierungs- und Reduktionsbedingungen sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Tabelle 4-1: Verwendete Precursor zur Katalysatorherstellung sowie die Kalzinierungs- und Reduktionsbedingungen

Trägermaterial	Aktivkomponente	verwendeter Precursor	Lösemittel	Kalzinierungsbedingungen	Reduktionsbedingungen
Al ₂ O ₃	Pt	H ₂ PtCl ₆ · 6 H ₂ O	H ₂ O	Luft, 1 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h	10 % H ₂ in N ₂ , 2 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h
SiO ₂	Pd	Pd(NO ₃) ₂	Aceton	Luft, 1 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h	10 % H ₂ in N ₂ , 2 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h
Al ₂ O ₃	Pd	Pd(NO ₃) ₂	Aceton	Luft, 1 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h	10 % H ₂ in N ₂ , 2 K min ⁻¹ , T _{max} = 350 °C, 4 h

4.1.2 Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Die in dieser Arbeit vornehmlich verwendeten ionischen Flüssigkeiten 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat ([DMIM][DMP]) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat ([BMIM][DMP]) wurden von der Firma IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH bezogen.

Um eine kontrollierte Variation der ionischen Flüssigkeiten in den Hydrierversuchen zu gewährleisten, wurden mehrere ILs am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik in Zusammenarbeit mit Herrn L. Häcker im Rahmen seiner Masterarbeit synthetisiert [74]. Um möglichst eindeutige Schlussfolgerungen über den Einfluss der IL-Schicht auf den SCILL-Katalysatoren ableiten zu können, wurde die Leitstruktur der Standard-IL [DMIM][DMP] beibehalten und nur eine Seitenkette des Kations gezielt verändert. Von der Standard-IL ausgehend wurden folgende 1-Alkyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat ILs synthetisiert:

- 1-Hexyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat, [C₆MIM][DMP]
- 1-Octyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat, [C₈MIM][DMP]
- 1-Decyl-3-methylimidazoliumdimethylphosphat, [C₁₀MIM][DMP]

Die Synthese der jeweiligen Dialkylimidazoliumdimethylphosphate erfolgt in zwei Syntheseschritten. Zuerst wird das gewünschte Alkylimidazol synthetisiert. Dieses wird anschließend mit Trimethylphosphat alkyliert; es entsteht die gewünschte ionische Flüssigkeit.

Die Synthese des gewünschten Alkylimidazols wird nach einer von *Eßer* beschriebenen Methode durchgeführt [75]. Hier wird eine bestimmte Menge 1-H-Imidazol mit 1,10 eq. des jeweiligen 1-Bromalkans und 1,50 eq. Kaliumhydroxid umgesetzt. Die Kaliumhydroxid-Pellets werden in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührfisch in VE-Wasser aufgelöst. Anschließend wird das 1-H-Imidazol zugegeben und für 1,5 h gerührt. Dann wird der Dreihalskolben in einem Ölbad auf 70 °C erwärmt und das Bromalkyl mittels eines Tropftrichters langsam zugetropft. Die Lösung wird für 72 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei allmählich das Kaliumbromid ausfällt. Über dem Feststoff befinden sich nun zwei Phasen, die wässrige Phase und die organische Phase. Das entstandene Kaliumbromid wird abfiltriert, die organische Phase mit Dichlormethan (DCM) extrahiert und mittels eines Scheidetrichters von der wässrigen Phase getrennt. Die organische Phase wird im Vakuum (1 - 3 mbar) fraktionierend destilliert; der Siedepunkt des Alkylimidazols wird der Literatur entnommen und mit dem experimentellen Wert verglichen [76]. Vor dem Alkylimidazol wird nur eine weitere Fraktion über Kopf erhalten (H₂O und DCM).

Anschließend wird die ionische Flüssigkeit durch die Reaktion zwischen dem bereits synthetisierten 1-Alkylimidazol mit Trimethylphosphat nach der Methode von *Kuhlmann et al.* synthetisiert [77]. Hierzu wird das jeweilige 1-Alkylimidazol in einen 250 mL Schlenkkolben inklusive Rührfisch eingewogen und mit Argon inertisiert. Der Kolben wird anschließend in einem Ölbad auf 80 °C erwärmt und gerührt. Der Kolben wird mit einem Tropftrichter versehen; nun wird eine äquimolare Menge Trimethylphosphat über den Tropftrichter unter Argonatmosphäre langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 24 h gerührt, um einen voll-

ständigen Umsatz des Trimethylphosphats zu gewährleisten. Mögliche Verunreinigungen (mit höherem Dampfdruck als die IL) der entstandenen IL werden im Rotationsverdampfer abgezogen.

Die IL und die jeweiligen Zwischenstufen werden im NMR auf ihre Reinheit überprüft. Die Werte sind im Anhang C gegeben.

4.1.3 Herstellung der SCILL-Katalysatoren

Vor der Beschichtung der Katalysatoren mit einer ionischen Flüssigkeit muss die aktive Komponente im reduzierten Zustand vorliegen. Für die Herstellung eines SCILL-Katalysators mit einem festgelegten Porenfüllgrad α wird sowohl die benötigte IL (Berechnung siehe Kapitel 2.2.3) als auch der reduzierte Katalysator entweder als ganzer Partikel oder in Pulverform abgewogen. Der Wassergehalt der IL wird mittels Karl-Fischer-Titration (KF Coulometer 831, *Metrohm*) bestimmt und bei der Einwaage berücksichtigt. Die ionische Flüssigkeit wird in Dichlormethan gelöst und in einen Rundkolben gegeben. Nachfolgend wird der Katalysator hinzugefügt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer unter milden Bedingungen (625 mbar, 30 °C, 1 - 2 h) destilliert. Um letzte Lösemittelreste zu entfernen, wird der Druck für weitere 1 bis 2 h am Rotationsverdampfer auf 5 mbar reduziert. Der Katalysator ist nach dem Beschichtungsverfahren rieselfähig. REM-Messungen von Katalysatorpartikeln aus vorherigen Studien [59] zeigten, dass die gesamte IL z.B. bei einem Porenfüllgrad von 15 % an der inneren Oberfläche der Partikel physisorbiert vorliegt, da an der äußeren Oberfläche keine IL nachgewiesen werden konnte.

Die hergestellten SCILL-Katalysatoren (Pd und Pt) zeigten nach Lagerung an Luft keine Aktivitätsverluste. Daher wurde auf eine Lagerung unter Inertgas verzichtet.

4.1.4 Charakterisierung der verwendeten Katalysatoren

Der Metallgehalt der Katalysatoren wurde mittels ICP-OES (PerkinElmer, ICP-OES Optima 7300 DV) ermittelt, die Dispersion wurde via Titration (Micromeritics, Autochem II 2920) und die innere Oberfläche wurde (auch für die SCILL-Katalysatoren) durch N₂-Physisorptionsanalyse bestimmt (Micromeritics, Gemini 2360 Surface Area Analyzer).

4.2 Thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit und der beschichteten Katalysatoren

Für die industrielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten und SCILL-Katalysatoren ist es maßgeblich, den Dampfdruck der IL sowie deren thermisches Zersetzungsverhalten zu ken-

nen. Die Dampfdruckdaten wurden im Rahmen einer anderen Arbeit [78] in der Arbeitsgruppe Jess ermittelt, die Daten zur thermischen Zersetzung der ionischen Flüssigkeit wurden im reinen Zustand und geträgert auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mittels Thermogravimetrie ermittelt. Die Messmethodik hierfür wurde am Lehrstuhl CVT entwickelt [78 - 84].

Versuchsdurchführung

Die Messungen zur thermischen Zersetzung der reinen und geträgerten IL wurden in einer horizontalen Thermowaage (Exstar 6300, Hitachi High-Tech) durchgeführt, wobei die Massenänderung als Funktion der Temperatur aufgezeichnet wird. Es wurden jeweils reine ILs und SCILL-Systeme gemessen, wobei jede Probe mit zwei unterschiedlichen Trägergasen (N_2 und He) vermessen wurde, um Überlagerungseffekte von Verdunstung und Zersetzung der IL ausschließen bzw. aufzeigen zu können. Um zu verhindern, dass der Wassergehalt in der IL (die möglichst wasserfrei vorliegen sollte) während der Probenvorbereitung steigt, werden die jeweiligen Proben vor der Messung konditioniert (von RT auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 2 h). Das gesamte Messprogramm fasst Tabelle 4-2 zusammen.

Tabelle 4-2: Messprogramm der thermogravimetrischen Messungen zur Stabilität der ILs

Trägergas	Volumenstrom [ml min ⁻¹]	Heizrampe [K min ⁻¹]	T _{max} [°C]	Haltezeit [h]
Helium	100	2	80	2
		10	40	-
		2	600	-
Stickstoff	100	2	80	2
		10	35	-
		2	600	-

Versuchsauswertung

Zur Auswertung und Modellierung der thermischen Zersetzung von ILs wird die Massenverlustrate durch ein kinetisches Modell erster Ordnung beschrieben. Genauere Details zur Auswertung sind in [85] zu finden.

$$-\frac{dm_i}{dt} = k_{\text{Zersetzung}}(T) \cdot m_i \quad (4-1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Zersetzung folgt dabei der Gleichung von Arrhenius:

$$k_{Zersetzung}(T) = k_{Zersetzung,0} \cdot e^{\left(-\frac{E_{A,Zersetzung}}{R \cdot T}\right)} \quad (4-2)$$

Da die thermogravimetrischen Messungen sowohl mit He als auch mit N₂ den gleichen Verlauf zeigen, kann der Massenverlust für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten auf einen reinen Zersetzungsprozess zurückgeführt werden. Die Parameter $k_{Zersetzung,0}$ (Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung) und $E_{A,Zersetzung}$ („Aktivierungsenergie“ der Zersetzung) werden mittels des Gauß-Newton-Verfahrens bestimmt.

Ausgehend von der Umsatzgleichung für eine Reaktion 1. Ordnung in einem absatzweise betriebenen Rührkessel

$$U = 1 - e^{-k_{Zersetzung,0} \cdot e^{-\frac{E_{A,Zersetzung}}{R \cdot T_{max,Zersetzung}} \cdot t}} \quad (4-3)$$

und durch Auflösen nach $T_{max,Zersetzung}$ erhält man folgenden Term:

$$T_{max,Zersetzung} = \frac{E_{A,Zersetzung}}{R} \left(-\ln \left(\frac{-\ln(1 - U)}{k_{Zersetzung,0} \cdot t} \right) \right)^{-1} \quad (4-4)$$

Mit Gleichung (4-4) lässt sich die maximale Betriebstemperatur bestimmen, bei der z.B. nur 5 % der IL pro Jahr durch thermische Belastung zersetzt werden.

4.3 Gasphasenhydrierung von 1,3-Butadien

4.3.1 Anlagenaufbau und Durchführung der Hydrierversuche

4.3.1.1 Aufbau des Rohrreaktors und der GC-Analytik

Die Hydrierversuche wurden in einem Rohrreaktor (Edelstahl, innerer Durchmesser: 14 mm) mit einer Edelstahlfritte zur Platzierung des heterogenen Katalysators durchgeführt. Das Fließbild der Anlage ist in Abb. 4-1 zu sehen.

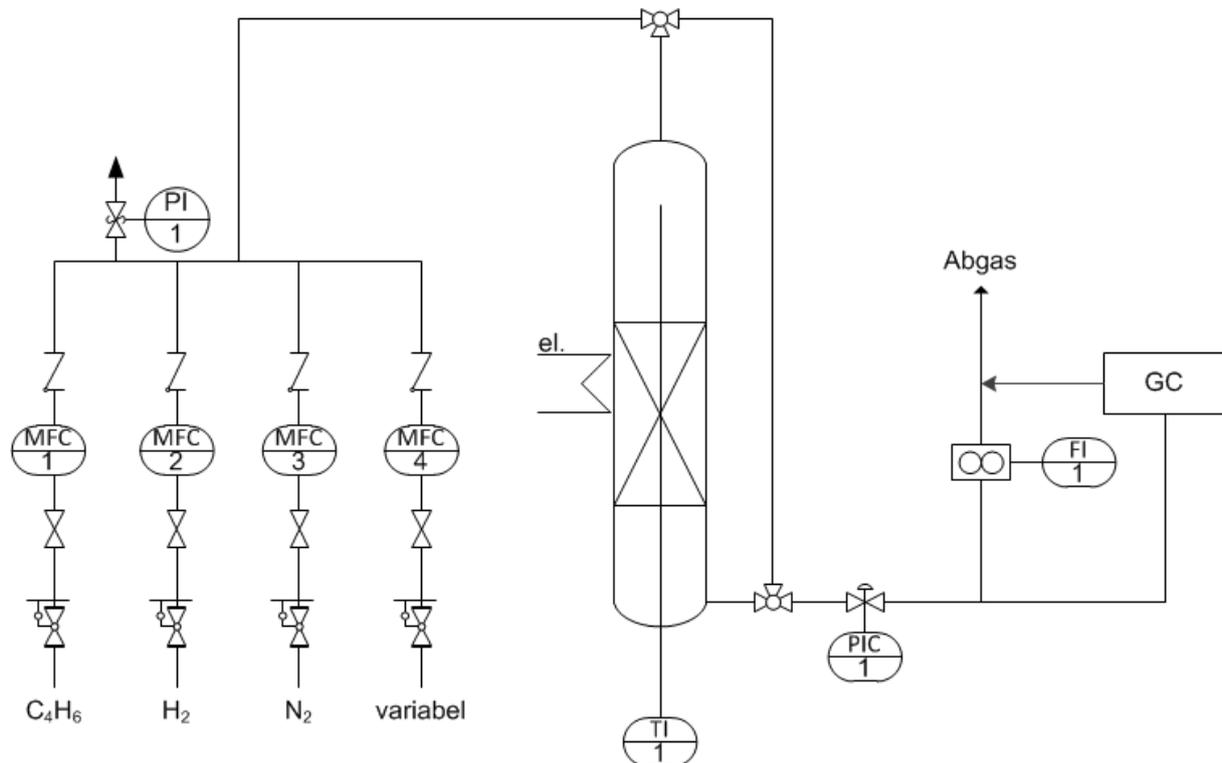


Abb. 4-1: Anlagenfließbild der Versuchsanlage zur katalytischen Hydrierung von 1,3-Butadien

Mit Hilfe von Massendurchflussreglern können Wasserstoff, 1,3-Butadien und Stickstoff (als Inertgas) und deren Mischungen zudosiert werden. Außerdem lässt sich durch einen vierten Massendurchflussregler ein weiteres Gas variabel einspeisen (evtl. Buten). Die Gase werden entweder über den Reaktor und damit über die Katalysatorschüttung oder durch den Bypass geleitet. Der eingestellte Gasstrom wird bei jedem Versuch mit einem Seifenblasenströmungsmesser am Ausgang des Reaktors überprüft.

Die Reaktortemperatur wird durch eine elektrische Heizung eingestellt ($RT - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) und kann durch ein Thermoelement in einem axialen Thermoelementführungsrohr (Edelstahl, äußerer Durchmesser: 3 mm) auf Höhe der Katalysatorschüttung kontrolliert werden. Der Betriebsdruck lässt sich durch einen Hinterdruckregler (Back-Pressure-Ventil) zwischen Umge-

4.3 Gasphasenhydrierung von 1,3-Butadien

bungsdruck und 15 bar einstellen, die Versuche wurden aber, wenn dies nicht ausdrücklich erwähnt wird, bei 1 bar betrieben. Die Produktzusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Gasstrom wird online mit einem Gaschromatograph (Varian LHA, Modell CP-3800), der mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet ist, analysiert. Die genauen Einstellungen des GCs sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.

Tabelle 4-3: GC-Parameter zur Analyse der Gasproben der Hydrierung von 1,3-Butadien mit dem Varian LHA, Modell CP-3800

Hersteller, Bezeichnung	Varian, LHA CP-3800
Trägergas	He 4.6
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Vorsäule mit Rückspülung	CP-Sil5CB 12,5 m x 0,32 mm x 1,2 µm
Trennsäule	Al ₂ O ₃ /NaSO ₄ 50 m x 0,53 mm x 10 µm
Split	1:60
Säulenvordruck	12,4 psi
Temperaturprogramm	<i>Start:</i> 5 min bei 120 °C <i>Rampe 1:</i> 1,0 °C/min bis 126 °C <i>Rampe 2:</i> 60 °C/min bis 155 °C
Injektionsvolumen der Probenschleife	40 µL,
Auswertungssoftware	Galaxie CDS Version 1.9

4.3.1.2 Versuchsdurchführung

Der Katalysator wird ex situ reduziert und nach Einwaage der für den Versuch benötigten Menge in den Reaktor eingefüllt. Nach Befüllen des Reaktors wird ein Drucktest mit N₂ durchgeführt, um mögliche Leckagen auszuschließen. Danach werden die Gase über den Bypass geleitet und die Volumenströme eingestellt; diese werden im Abgasstrom mit einem Seifenblasenströmungsmesser überprüft und evtl. angepasst. Nach Einstellen der Volumenströme wird eine Bypass-GC-Messung durchgeführt, um die Reinheit des eingesetzten Kohlenwasserstoffs zu überprüfen. Anschließend werden die Gase vom Bypass auf den Reaktor umgeleitet und die Solltemperatur eingestellt. Ist die Solltemperatur im Festbett erreicht, kann die online-Messung gaschromatographisch erfolgen. Es werden mindestens drei Messungen durchgeführt, die im Abstand von ca. 12 min (Länge der GC-Methode inklusive Abkühlen des Ofens) erfolgen. Nach Beendigung des Versuchs wird der Reaktor für ca. 20 min mit N₂

gespült (ca. 50 l h⁻¹), um die restlichen Reaktionsgase zu entfernen. Wird der Katalysator für weitere Versuche verwendet, so wird der N₂-Spülstrom wieder vom Reaktor auf Bypass umgeschaltet und der Katalysator unter N₂-Atmosphäre im Reaktor gelagert.

4.3.2 Versuchsauswertung

4.3.2.1 Messgrößen und daraus abgeleitete Größen

Zu den Messgrößen der Hydrierversuche gehören der Betriebsdruck der Anlage, der Volumenstrom der jeweils verwendeten Gase (N₂, H₂, 1,3-Butadien) und der Gesamtvolumenstrom (\dot{V}_{ges}) bei Umgebungsbedingungen, die Masse des Katalysators sowie die Temperatur in der Katalysatorschüttung. Ausgehend von diesen Messgrößen lassen sich weitere Größen für die Versuchsauswertung ableiten:

Gesamtvolumenstrom

Um Änderungen des Gesamtvolumenstroms bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen zu berücksichtigen, muss der Volumenstrom bei den aktuellen Prozessbedingungen (T₁, p₁) nach dem idealen Gasgesetz wie folgt berechnet werden:

$$\dot{V}_1 = \dot{V}_2 \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{p_2}{p_1} \quad (4-5)$$

Modifizierte Verweilzeit

Bei der modifizierten Verweilzeit geht die Masse des eingesetzten Katalysators in die Berechnung mit ein. Dadurch wird eine bessere Vergleichbarkeit unterschiedlicher heterogener Katalysatoren erreicht; hierbei ist zu beachten, dass sich die modifizierte Verweilzeit auf die Gesamtmasse des Katalysators bezieht und nicht auf den Anteil der aktiven Komponente. Bei den verwendeten SCILL-Katalysatoren bezieht sich die Verweilzeit nur auf die Masse des unbeschichteten Katalysators, d.h. ohne die IL.

$$\tau' = \frac{m_{Kat}}{\dot{V}_{ges}(T_R, p_R)} \quad (4-6)$$

Umsatzgrad

Die Chromatogramme der Reaktionsgase sind die Basis der Auswertung der kontinuierlichen Gasphasenhydrierung von 1,3-Butadien. Aufgrund der sehr ähnlichen Korrekturfaktoren von Butan, Buten und 1,3-Butadien wurden zur Auswertung der Daten jeweils die Flächenanteile

der einzelnen Peaks F_i an der Gesamtfläche F_{ges} verwendet. So gilt beispielsweise für den Umsatz von 1,3-Butadien:

$$U_{\text{Butadien}} = \frac{c_{\text{Butadien,ein}} - c_{\text{Butadien}}}{c_{\text{Butadien,ein}}} = \frac{F_{\text{Butadien,ein}} - F_{\text{Butadien}}}{F_{\text{Butadien,ein}}} \quad (4-7)$$

U_{Butadien} gibt den Umsatz von 1,3-Butadien an. $F_{\text{Butadien,ein}}$ stellt den Flächenanteil des 1,3-Butadiens der Bypassmessung dar, F_{Butadien} ist der Wert nach der Reaktion.

Ausbeute und Selektivität

Die Ausbeute wird durch das (molare) Verhältnis von (real) gewonnenem Produkt zu der theoretisch maximal möglichen Produktmenge ausgedrückt (Gleichung (4-8)). Der Index i entspricht hier den möglichen Produkten 1-, *trans*- und *cis*-Buten sowie Butan:

$$A_i = \frac{F_i - F_{i,\text{ein}}}{F_{\text{Butadien,ein}}} \quad (4-8)$$

Um die Selektivität einer Reaktion auszudrücken, wird das Verhältnis von gebildeter Menge i zu umgesetzter Menge 1,3-Butadien berechnet (Gleichungen (4-9) und (4-10)):

$$S_i = \frac{A_i}{U_{\text{Butadien}}} \quad (4-9)$$

$$S_i = \frac{F_i - F_{i,\text{ein}}}{F_{\text{Butadien,ein}} - F_{\text{Butadien}}} \quad (4-10)$$

4.3.2.2 Reaktionskinetische Auswertung der Hydrierversuche

Formalkinetische Auswertung durch Potenzansätze

Formalkinetische Potenzansätze werden verwendet, um die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion zu beschreiben. Der eigentliche bei der Reaktion ablaufende Mechanismus ist für die mathematische Beschreibung nicht relevant; trotzdem können oftmals auch komplexe Reaktionen mit einem solchen Ansatz beschrieben werden.

Ausgangsgleichung ist die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{m,A}$ (Gleichung (4-11)), bzw. die Änderung der Eingangskonzentration des Stoffes A über die modifizierte Verweilzeit τ' :

$$r_{m,A} = -\dot{V}_{ges} \cdot \frac{dc_A}{dm_{Kat}} = -\frac{dc_A}{d\tau'} \quad (4-11)$$

Ein formalkinetischer Potenzansatz für eine Reaktion mit zwei Edukten hat folgende Form:

$$r_{m,A} = k_{m,A}(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (4-12)$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{m,A}$ zu beschreiben, wird die Arrhenius-Gleichung verwendet:

$$k_{m,A}(T) = k_{m,0,A} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (4-13)$$

Einsetzen der Gleichungen (4-7), (4-6) und (4-12) in (4-11) ergibt nach Integration in den Grenzen von Null bis U_{BD} und Null bis τ' folgenden Ausdruck für $k_{m,A}(T)$ ($m \neq 1$, $n \neq 1$):

$$k_{m,A}(T) = \frac{(1 - U_A)^{(1-m)} - 1}{(m - 1) \cdot c_{A,ein}^{(m-1)} \cdot c_B^n \cdot \tau'} \quad (4-14)$$

Geht der Umsatz gegen 0, so kann in Gleichung (4-12) die Konzentration der Edukte gleich der Eingangskonzentration gesetzt werden ($c_A = c_{A,ein}$ und $c_B = c_{B,ein}$). Wird dieser Ausdruck integriert und die Konzentration des Stoffes A durch den Umsatz (siehe Gleichung (4-7)) ausgedrückt, so ergibt sich folgender Term:

$$U_A = k_{m,A}(T) \cdot \tau' \cdot c_{A,ein}^{m-1} \cdot c_{B,ein}^n \quad (\text{für } U_A \rightarrow 0) \quad (4-15)$$

Logarithmieren überführt die Gleichung in eine Geradengleichung und somit können die Ordnungen der Reaktion über die Steigung der Geraden bestimmt werden (y-Achse: $\ln U_A$, x-Achse: $\ln(c_{A,ein})$ bzw. $\ln(c_{B,ein})$; Steigung der Geraden: $(m-1)$ bzw. n)

$$\ln U_A = \ln(k_{m,A}(T) \cdot \tau' \cdot c_{B,ein}^n) + (m - 1) \cdot \ln(c_{A,ein}) \quad (4-16)$$

$$\ln U_A = \ln(k_{m,A}(T) \cdot \tau' \cdot c_{A,ein}^{m-1}) + n \cdot \ln(c_{B,ein}) \quad (4-17)$$

Reaktionskinetische Auswertung über Langmuir-Hinshelwood Ansätze

Werden zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood verwendet, so ist neben der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{m,A}(T)$ auch die Adsorption der Edukte mit einer oder mehrerer Adsorptionskonstanten $K(T)$ zu berücksichtigen (siehe Gleichung (4-18)). Wird nur die Adsorption eines Edukts berücksichtigt, so kann $k_{m,A}(T)$ und $K(T)$ durch lineare Regression ermittelt werden (siehe Gleichung (4-19)).

$$r = \frac{k_{m,A}(T) \cdot c_A \cdot c_B}{(1 + K_A(T) \cdot c_A)^2} \quad (4-18)$$

Für kleine Umsätze können in Gleichung (4-18) die Eingangskonzentrationen verwendet werden. Eine Umformung ergibt dann:

$$\sqrt{\frac{\tau \cdot c_{B, \text{ein}}}{U_A}} = \frac{1}{\sqrt{k_{m,A}(T)}} + \frac{K_A(T)}{\sqrt{k_{m,A}(T)}} \cdot c_{A, \text{ein}} \quad (\text{für } U_A \rightarrow 0) \quad (4-19)$$

$$K(T) = K_0 \cdot e^{\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (4-20)$$

Wird die linke Seite der Gleichung (4-19) gegen die Konzentration $c_{A, \text{ein}}$ aufgetragen, so können $k_{m,A}(T)$ aus dem y-Achsenabschnitt und $K_A(T)$ aus der Steigung ermittelt werden. Aus den jeweiligen temperaturabhängigen Konstanten lassen sich die Häufigkeitsfaktoren $k_{m,0}$ und K_0 sowie auch die Aktivierungsenergie E_A (Gleichung (4-13)) und die Adsorptionenthalpie Q (Gleichung (4-20)) berechnen. Zur Lösung komplexerer reaktionskinetischer Ansätze wurden numerische Lösungsverfahren angewendet. Hauptsächlich wurde im Rahmen dieser Arbeit die Solver-Funktion von Excel genutzt. Hier ist es möglich, das Gauß-Newton-Verfahren anzuwenden.

4.4 Löslichkeits- und Sorptionsmessungen in der Magnetschwebewaage

4.4.1 Aufbau und Messprinzip der Magnetschwebewaage

Die verwendete Magnetschwebewaage (MSW) der Firma Rubotherm ermöglicht eine Messung von Gewichtsänderungen unabhängig von Druck und Temperatur im Probenraum. Der schematische Aufbau der MSW ist in Abb. 4-2 abgebildet. Abb. 4-2 zeigt den Vorteil einer

MSW: die Wägeeinheit ist von dem Probenraum durch einen Elektromagnet bzw. einen Permanentmagnet auf Probenraumseite getrennt.

Der Elektromagnet auf Seite der Wägeeinheit hält den Schwebemagneten (Permanentmagnet, Sensorkern und Messlastabkopplung) in einem freien Schwebезustand. So ist die eigentliche Wägeeinheit von der zu messenden Probe bzw. dem Probenraum berührungsfrei getrennt und erlaubt Messbedingungen (p, T, Messmedien), die mit einer rein gravimetrischen Waage nicht möglich sind. Der Probenraum kann sowohl durch eine Vakuumpumpe evakuiert werden als auch durch einen weiteren Eingang mit Gas beaufschlagt werden. Des Weiteren können definierte Drücke oder Temperaturen (z.B. durch eine Heizmanschette) eingestellt werden.

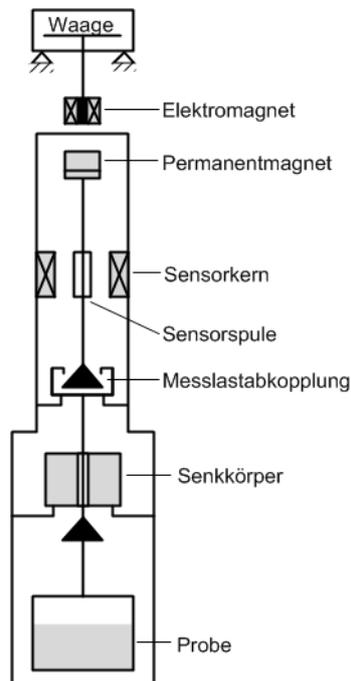


Abb. 4-2: Schematischer Aufbau der Magnetschwebewaage (Rubotherm)

4.4.2 Durchführung und Auswertung der Löslichkeitsversuche

Durchführung der Löslichkeitsversuche

Zur Messung der Löslichkeit unterschiedlicher Gase in der zu vermessenden ionischen Flüssigkeit wurde der Probentiegel der MSW mit einer bekannten Menge IL befüllt (Füllhöhe: 1 cm) und in die Waage eingebaut. Um die IL von Wasser oder anderen Unreinheiten zu reinigen, wurde der Probenraum bei 70 °C über mehrere Tage evakuiert bis keine Massenabnahme mehr zu detektieren war. Anschließend wurde die gewünschte Temperatur im Probenraum eingestellt. Nachdem sich die gewählte Temperatur konstant eingestellt hatte, wurde das Messprogramm gestartet und das Messgas (Butadien, Buten und Butan) in den Probenraum gefördert, bis sich ein Druck von ca. 1,4 bar eingestellt hatte. Das Messgas löst sich in der

ionischen Flüssigkeit und bewirkt so lange eine Zunahme der Probenmasse, bis sich ein Gleichgewicht einstellt.

Auswertung der Löslichkeitsversuche

Das Löslichkeitsverhalten von Gasen in Flüssigkeiten wird nach dem Henry-Gesetz beschrieben (mit $c_{i, \text{gelöst}}$ in mol m^{-3} und Henry-Koeffizient $k_{H,pc}$ in $\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$):

$$k_{H,pc}(T) = \frac{p_i}{c_{i, \text{gelöst}}} \quad (4-21)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten kann durch eine Variante der van't-Hoff-Gleichung wiedergegeben werden:

$$k_{H,pc}(T) = k_{H,pc}(T^\theta) \cdot e^{-C \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right)} \quad (4-22)$$

Eine Linearisierung dieser Gleichung erlaubt es, den Henry-Koeffizienten bei Standardtemperatur ($T^\theta = 298 \text{ K}$) aus dem y-Achsenabschnitt abzulesen (Gleichung (4-23)). Die Konstante C ergibt sich aus der Steigung.

$$\ln k_{H,pc}(T) = \ln k_{H,pc}(T^\theta) - C \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right) \quad (4-23)$$

Neben der Henry-Koeffizienten wurden auch die Diffusionskoeffizienten der Gase in der IL ermittelt. Diese wurden nach Gleichung (4-24) unter Annahme einer eindimensionalen Diffusion in einer Platte bestimmt [5, 86].

$$\frac{m_A}{m_{A, \text{final}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-\pi^2 \left(n+\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{D_{AB}t}{l^2}\right)} \quad (4-24)$$

m_A ist die gemessene Massenzunahme zur Zeit t , $m_{A, \text{final}}$ ist die final gemessene Masse, wenn die Komponente A im Gleichgewichtszustand in der Probe gelöst ist. D_{AB} ist der Diffusionskoeffizient des Gases A in der Flüssigkeit B, l ist die Höhe der Flüssigkeit B im Probentiegel.

4.4.3 Durchführung und Auswertung der Adsorptionsversuche

Durchführung der Adsorptionsversuche

Die Probenvorbereitung zur Messung der Gasadsorption auf den verwendeten Katalysatoren (Trägern) in der MSW wurde wie folgt durchgeführt: Eine bekannte Menge Katalysator (unbeschichteter Katalysator bzw. SCILL-Katalysator) wurde in den Probentiegel der MSW ge-

geben. Um den Einfluss von (flüchtigen) Unreinheiten zu minimieren, wurde die Probenkammer bei 70°C so lange evakuiert, bis keine Massenänderung mehr detektiert werden konnte. Danach wurde die Messapparatur auf Raumtemperatur abgekühlt und die Messung gestartet (der Probenraum war weiterhin evakuiert). Im Bereich von $p = 0$ bar (eigentlich 10^{-3} mbar) bis $p = p_s$ des zu messenden Gases wurden mehrere Drücke angefahren, bis sich jeweils ein konstantes Massesignal eingestellt hatte. Wurde das Verhältnis von p/p_s ungefähr 1 erreicht, wurde die Messung in umgekehrter Reihenfolge (d.h. stufenweise Absenkung des Drucks) durchgeführt. Auf diesem Weg konnten sowohl die Adsorptionsisotherme als auch Desorptionsisotherme des Gases auf dem Träger/Katalysator in einem Versuch gemessen werden.

Auswertung der Adsorptionsversuche

Zur Auswertung der Adsorptionsversuche muss die auftriebskorrigierte Masse verwendet werden. Die Massenänderung aufgrund der Adsorption des Probengases auf dem Trägermaterial (und auch Löslichkeit in der IL) wird auf die eingewogene Katalysatormasse bezogen, wobei beim SCILL-Katalysator nur die Masse des unbeschichteten Katalysators (ohne IL) berücksichtigt wird.

$$\text{Beladung } C_4 \left[\frac{g_{C_4}}{g_{\text{Katalysator}}} \right] = \frac{m_{(p < p_s)} - m_{(p=0)}}{m_{\text{Katalysator}}} \quad (4-25)$$

Soll die Beladung des C_4 -Kohlenwasserstoffs von der massenbezogenen Größe auf den Beladungsgrad θ umgerechnet werden, so ist die Kenntnis von zwei Größen erforderlich: 1) Die innere Oberfläche des Katalysators (A_{BET}) und 2) der Platzbedarf des zu adsorbierenden Moleküls ($A_{C_4\text{-Molekül}}$). Die innere Oberfläche des Katalysators wurde durch N_2 -Physisorptionsanalyse bestimmt, der Platzbedarf des zu adsorbierenden Moleküls wurde mit Hilfe der folgenden theoretischen Annahmen berechnet:

- 1,3-Butadien und Buten haben einen ähnlichen Platzbedarf.
- Das Molekül liegt planar auf der Oberfläche.
- Der Platzbedarf wird durch die Van-der-Waals-Radien des Moleküls bestimmt.

Ausgehend davon wurde die Struktur von Butadien inklusive der van-der-Waals-Radien gezeichnet. Unter Verwendung der berechneten Bindungslängen kann der Platzbedarf eines Moleküls auf einer Oberfläche abgeschätzt werden (Abb. 4-3). Für 1,3-Butadien und damit auch annäherungsweise für Buten ergibt sich ein Platzbedarf von $A_{C_4\text{-Molekül}} = 0,42 \text{ nm}^2$. Auch ausgehend von der Struktur ergibt sich eine „Molekülhöhe“ von 0,34 nm.

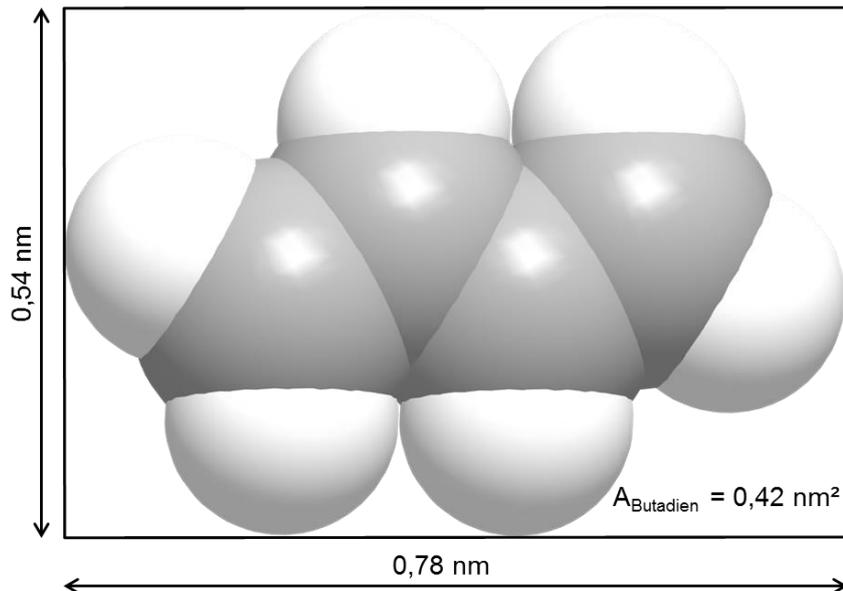


Abb. 4-3: Theoretische Berechnung des (planaren) Platzbedarfs von auf einer Oberfläche adsorbierten 1,3-Butadienmolekül. Die Berechnung der Molekülgröße wurde ausgehend von den Bindungswinkeln und Bindungslängen von 1,3-Butadien durchgeführt unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien (Kalottenmodell). Zur Berechnung des Platzbedarfs wurde das Molekül vereinfachend ein Rechteck angenommen.

Der Beladungsgrad θ berechnet sich nun wie folgt:

$$\theta = \frac{\text{Beladung } C_4}{\frac{A_{BET} \cdot M_{C_4}}{A_{C_4\text{-Molekül}} \cdot N_A}} \quad (4-26)$$

Die molare Masse für den jeweiligen Kohlenwasserstoff wird durch M_{C_4} gekennzeichnet, N_A entspricht der Avogadro-Konstante von $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

4.5 Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP]

Durch das geringe Molekulargewicht von Wasserstoff ist die Messung der Löslichkeit in einer IL mit einer Magnetschwebewaage nicht möglich. Um jedoch die Löslichkeit von Wasserstoff und deren Temperaturabhängigkeit abschätzen zu können, wurde ein anderer, sehr einfacher Versuchsaufbau gewählt. Die Messwerte sind zwar durch viele Fehlerquellen nicht uneingeschränkt belastbar, der Trend der Temperaturabhängigkeit durch die Vergleichbarkeit unter den Versuchen ist jedoch gegeben.

Versuchsaufbau

Bei dem Versuchsaufbau handelt es sich um einen Autoklaven mit einem Fassungsvermögen von 250 ml, der durch einen Magnetrührer und einen Rührfisch gerührt werden kann. Durch einen Gaseinlass kann ein Gas, in diesem Fall Wasserstoff, aufgegeben bzw. auch Vakuum angelegt werden. Zur Messung der Temperatur ist ein Thermoelement mit Thermoelementführungsrohr angebracht, welches kurz vor dem Reaktorboden endet. Der Reaktor wird mit einer Heizmanschette beheizt. Zur Probennahme wurde ein Steigrohr eingebaut; dieses kann durch ein Nadelventil verschlossen werden. Das Nadelventil am Probenauslass ist mit einem Adapter für Einwegspritzen ausgestattet.

Durchführung

Der Rührkessel wird soweit mit IL gefüllt, dass das Steigrohr mindestens 2 cm mit Flüssigkeit bedeckt ist. Der restliche Probenraum wird evakuiert und danach mit H_2 beaufschlagt (ca. 10 bar). Dies wird dreimal wiederholt, um sicherzustellen, dass nur Wasserstoff im Probenraum vorliegt. Das System wird auf die gewünschte Temperatur erwärmt und 20 bar H_2 aufgegeben. Daraufhin wird das System 24 h bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gerührt, um das Lösungsgleichgewicht von H_2 in der IL zu gewährleisten.

Probennahme

Pro gewähltem Temperaturwert wurden mindestens 8 Proben entnommen, um einen Mittelwert bestimmen zu können. Zur Probenentnahme wurden 1 ml Einwegspritzen auf den Adapter des Steigrohres gesteckt; zu beachten ist hierbei, dass der Stempel nicht festgehalten werden darf. Das Nadelventil zwischen Einwegspritze und Rührkessel wird geöffnet und der Druck im Reaktor drückt die Probe (IL und der in dieser gelösten Wasserstoff) in die Einwegspritze. Bei Umgebungsdruck und Temperatur gast der Wasserstoff aus der IL aus und schiebt den Stempel weiter heraus. Die erste Probe wurde jeweils verworfen, da das Totvolumen zwischen Nadelventil und Einwegspritze erst gefüllt werden muss.

Auswertung

Zur Versuchsauswertung werden zum einen das Gesamtvolumen (Stand des Stempels der Einwegspritzen) und zum anderen das von der IL eingenommene Volumen abgelesen. Mit der Annahme, dass das gesamte „Gasvolumen“ durch das Ausgasen von Wasserstoff verursacht wird, kann die Löslichkeit des Wasserstoffs in der IL berechnet werden.

$$V_{H_2} = V_{Gesamt,Spritze} - V_{IL} \quad (4-27)$$

Das Wasserstoffvolumen kann durch das ideale Gasgesetz bei Umgebungsbedingungen in die Stoffmenge n_{H_2} und schließlich in die H_2 -Konzentration in der ionischen Flüssigkeit umgerechnet werden:

$$c_{H_2 \text{ in IL}} = \frac{n_{H_2}}{V_{IL}} \quad (4-28)$$

Mit der Konzentration von Wasserstoff in der IL lässt sich der temperaturabhängige Henry-Koeffizient berechnen (siehe Kapitel 4.4.2).

4.6 Messung der Wechselwirkungen zwischen den Reaktionsgasen und dem aktiven Metall (Wasserstofftitration)

Die Wasserstofftitration wurde in einer Autochem II 2920 (*Micromeritics*) durchgeführt, um die Wasserstoffaufnahme der einzelnen Katalysatoren zu ermitteln. Vor den Versuchen wurden die Katalysatoren in einem Wasserstoff-/Argonstrom (10 % H_2 in Argon, Rampe: 10 K min^{-1} , $T_{\max} = 350 \text{ °C}$, Haltezeit: 1 h, Volumenstrom: $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) reduziert. Erst danach wurden die SCILL-Katalysatoren mit der jeweiligen IL beschichtet, da sich die IL bei den für die Reduktion notwendigen Temperaturen zersetzt.

Insgesamt wurde bei jeweils drei Temperaturen mit Wasserstoff titriert, die Anzahl der Pulse lag bei 20 mit einem Abbruchkriterium bei drei gleichen Peaks. Die Einwaage liegt bei allen Katalysatoren bei ca. 0,06 g, wobei hier immer der Katalysator ohne IL betrachtet wird. Das Messprogramm ist in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Messprogramm der Wasserstofftitration

Versuch	Bedingungen
TPR	10 % H ₂ in Argon, Rampe: 10 K min ⁻¹ , T _{max} = 150 °C, Haltezeit: 1 h, 20 cm ³ min ⁻¹ (NTP)
TPD 1	Argon, Rampe: 10 K min ⁻¹ , T _{max} = 150 °C, Haltezeit: 1 h, 20 cm ³ min ⁻¹ (NTP)
Titration 1	T = 50 °C, Trägergas: Argon, 20 cm ³ min ⁻¹ (NTP), Probenschleife: H ₂ , 30 cm ³ min ⁻¹ (NTP), V _{Probenschleife} : 498,3 µL, N _{Pulse} = 20
TPD 2	siehe TPD 1
Titration 2	T = 75 °C, restl. Bedingungen: siehe Titration 1
TPD 3	siehe TPD 1
Titration 3	T = 100 °C, restl. Bedingungen: siehe Titration 1
TPD 4	siehe TPD 1

4.7 Messung der Wechselwirkungen von Träger/Metall und ionischer Flüssigkeit

Im folgenden Kapitel werden Messungen zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Träger bzw. Metall und ionischer Flüssigkeit beschrieben. Der Großteil der Versuche wurde im Rahmen einer Studienarbeit von Herrn Christopher Hartmann [87] durchgeführt.

Aufbau und Messprinzip des Stickstoffanalysators

Zur Messung des N₂-Stoffmengenanteils wird ein Stickstoffanalysator (Modell 9000NS) der Firma ANTEK Industries verwendet. Bei diesem Messprinzip wird die gesamte Probenmatrix im Argonstrom verdampft und unter Zugabe von Sauerstoff bei Temperaturen über 1000 °C verbrannt. Der chemisch gebundene Stickstoff reagiert zunächst zu Stickstoffmonoxid. Dieses wiederum wird im weiteren Verlauf im Ozonisorator mit Ozon zu metastabilem Stickstoffdioxid umgesetzt. Beim Zerfall des NO₂ wird ein Photon mit einer charakteristischen Wellenlänge emittiert (Chemielumineszenz), welches von einem Photomultiplier detektiert wird. Diese emittierten Photonen sind proportional zur Stickstoffmenge in der Probe. Da Imidazolium-basierte ILs Stickstoff enthalten, eignet sich diese Messmethode, um den IL-Gehalt in Lösungen bestimmen zu können.

Versuchsdurchführung

Für die Messungen der Wechselwirkungen zwischen ionischer Flüssigkeit und Katalysator (Metall/Träger) in der Flüssigphase wird eine definierte Menge ionischer Flüssigkeit in einen 50 ml Messkolben eingewogen, wobei 100 ppm Stickstoff pro Probe möglichst nicht überschritten werden sollen, da sonst die Messabweichungen des ANTEK-Analysegeräts zu groß werden. Der Messkolben wird bis zur Ringmarke mit Dichlormethan (DCM) gefüllt. Auch diese Menge wird auf der Feinwaage eingewogen, um die Konzentration an Stickstoff bzw. IL im Lösemittel möglichst genau berechnen zu können. Nach Zugabe eines Rührfischs wird der Kolben für 1h bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer gerührt (siehe Abb. 4-4). Danach wird ca. 1 ml der Lösung in eine Glasviole abgefüllt und der Stickstoffgehalt der Blindprobe analysiert.

Nach Messung der Blindprobe wird eine definierte Menge Katalysator (reiner Träger oder mit Aktivkomponente) in den Messkolben gegeben. Die Probe wird ein weiteres Mal für 1 h gerührt. Danach wird der Magnetrührer ausgeschaltet, damit der Katalysator sich absetzen kann. Aus der Lösung wird ein wiederum ca. 1 ml Probe entnommen und der Stickstoffgehalt gemessen. Bei hohem Schwebekörperanteil in den Proben wird ein Feststofffilter für die Einwegspritzen verwendet. Insgesamt werden alle Proben mindestens dreimal vermessen und der Mittelwert gebildet.

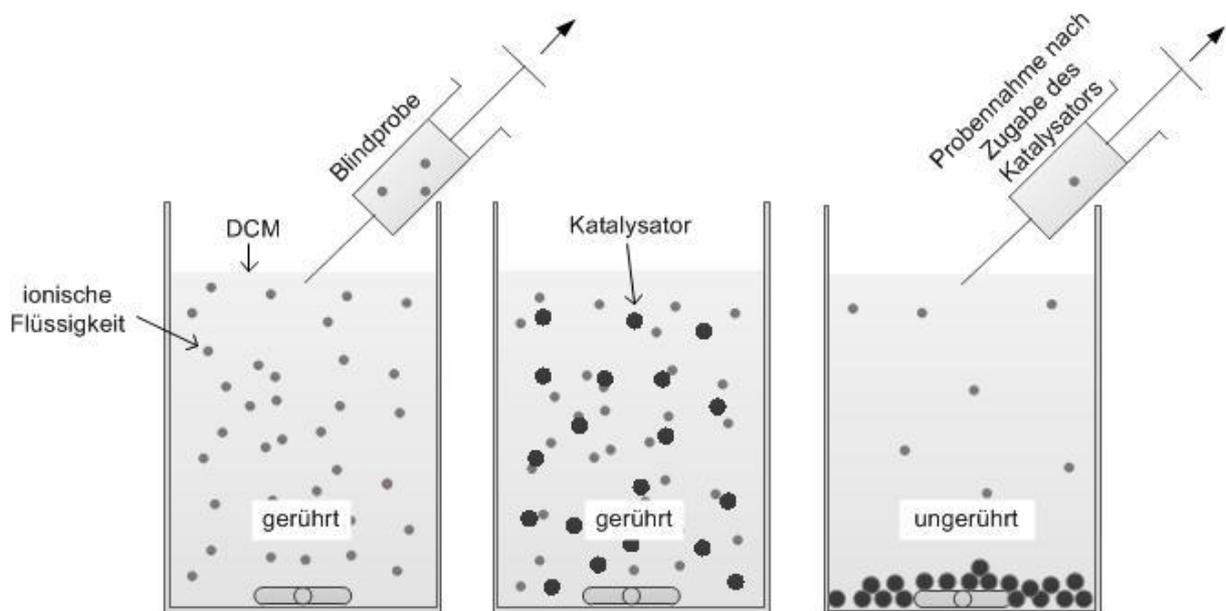


Abb. 4-4: Schematische Darstellung der Versuchsdurchführung zur Messung der Wechselwirkungen zwischen IL und Träger bzw. IL und Aktivkomponente.

Versuchsauswertung

Die prozentuale Änderung zwischen dem N₂-Gehalt der Blindprobe und der Probe nach Zugabe des Katalysators wird mit der eingewogenen IL-Masse multipliziert (siehe Gleichung (4-29), Dividend). Die Menge wird auf die eingewogene Masse Katalysator bezogen. Das entspricht folglich der Masse IL, die auf dem Katalysator adsorbiert ist. Durch eine einfache Umrechnung und die Oberfläche des Katalysators kann von g_{IL}/g_{Katalysator} auf mol_{IL}/m² geschlossen werden. Werden die Messdaten nicht auf den gesamten Katalysator sondern auf eine aktive Komponente bezogen, so muss neben der molaren Masse auch die Dispersion des Metalls berücksichtigt werden, um nur die für die IL zugänglichen Metallatome mit einzubeziehen.

$$m_{IL,Ads} = \frac{\frac{m_{N,0} - m_{N,1}}{m_{N,0}} \cdot m_{IL,0}}{m_{Kat}} \quad (4-29)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Katalysatoren

5.1.1 Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

5.1.1.1 Dampfdruck und thermische Stabilität reiner ILs

In Abb. 5-1 ist der Dampfdruck von drei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten dargestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um die IL [DMIM][DMP], die in dieser Arbeit hauptsächlich untersucht wurde, und zum anderen zum Vergleich um die ILs [BMIM][Ntf₂] und [EMIM][MeSO₃], deren Dampfdruckverhalten oberhalb und unterhalb der Dimethylphosphat-IL liegt. Die Messungen wurden unter Hochvakuum (ca. 10⁻⁵ Pa) sowohl in einer Vakuum-TG als auch in einer Magnetschwebewaage durchgeführt [78, 88].

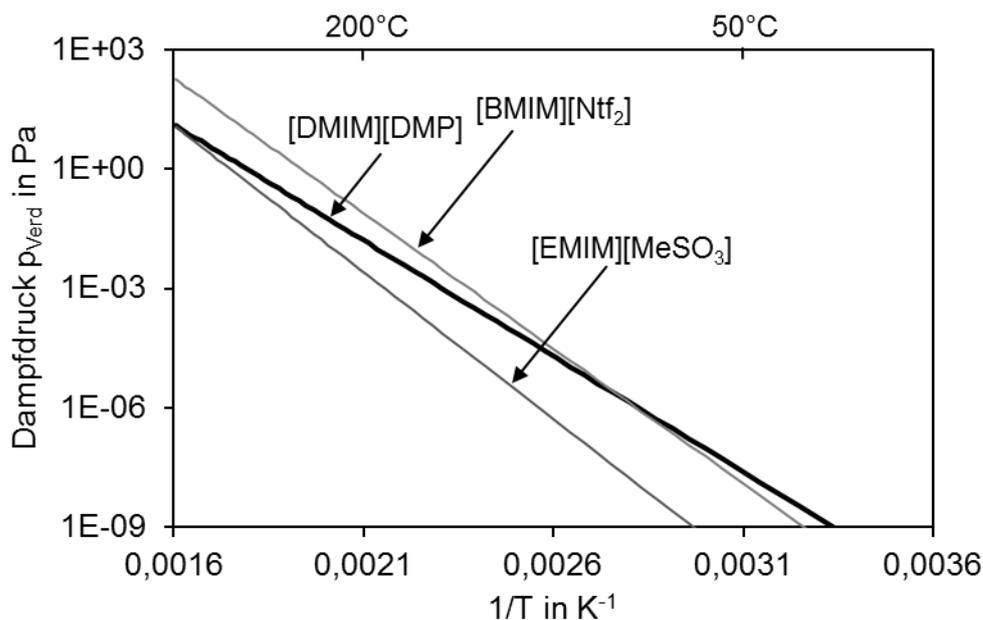


Abb. 5-1: Gemessener Dampfdruck der IL [DMIM][DMP]; zusätzlich dazu sind die Dampfdrücke von zwei weiteren ILs ([BMIM][Ntf₂] und [EMIM][MeSO₃]) als Vergleich dargestellt. Daten aus [78, 88]. Die gemessenen Parameter sind in Tabelle 5-1 aufgelistet.

Der Dampfdruck einer ionischen Flüssigkeit kann nach Gleichung (5-1) berechnet werden; die Parameter zur Berechnung des Dampfdruckes sind in Tabelle 5-1 gegeben.

$$\frac{p_{verd,i}}{p_{ref}} = C_{verd,i} \cdot e^{\left(-\frac{\Delta_{verd}H_i}{R \cdot T}\right)} \quad (5-1)$$

5.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Katalysatoren

In Gleichung (5-1) entspricht $p_{ref} = 1 \text{ Pa}$ dem Referenzdruck, der Entropiefaktor ist mit $C_{verd,i}$ wiedergegeben und die Verdampfungsenthalpie ist mit $\Delta_{verd}H_i$ gekennzeichnet.

Tabelle 5-1: Parameter des Dampfdrucks von ionischen Flüssigkeiten (experimentelle Daten aus Messungen in der TG-Analyse und in der Magnetschwebewaage) [88].

Ionische Flüssigkeit	C_{verd} in Pa	$\Delta_{verd}H$ in kJ mol^{-1}	p_{verd} in Pa bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$
[DMIM][DMP]	$2,6 \cdot 10^{10}$	111,3	$2,65 \cdot 10^{-8}$
[EMIM][MeSO ₄]	$7,5 \cdot 10^{12}$	141,0	$1,21 \cdot 10^{-10}$
[BMIM][Ntf ₂]	$1,4 \cdot 10^{13}$	130,0	$1,35 \cdot 10^{-8}$

Publikationen haben gezeigt, dass der Dampfdruck einer geträgerten IL deutlich unter dem Dampfdruck der reinen ionischen Flüssigkeit liegt [80, 85]; wird z.B. von einem System ausgegangen, in dem ein poröses Trägermaterial mit einem Porenfüllgrad von 20 % mit einer IL beschichtet ist, so erniedrigt sich der Dampfdruck um ca. 20 %.

Für den technischen Einsatz eines SCILL-Katalysators ist es natürlich unerlässlich zu wissen, wie lange die ionische Flüssigkeit auf dem Katalysator verbleibt. Um berechnen zu können, wie viel IL in einem industriellen Reaktor, der mit einem SCILL-Katalysator beschickt wird, durch reine Verdunstung innerhalb eines Jahres (8000 Betriebsstunden) verloren geht, werden Betriebsbedingungen gewählt, die typisch für heterogen katalysierte Verfahren sind: Die Leerrohrverweilzeit beträgt ca. 1 s, die Festbettschüttung besitzt eine Höhe von 10 m und einen Durchmesser von 1 m und die Schüttdichte beträgt $\rho_{Sch} = 0,6$. (Die scheinbare Dichte des verwendeten Katalysators (SC-MK-70, Clariant) liegt bei 1010 kg m^{-3} .)

In Tabelle 5-2 sind die Massenverluste einer IL durch reine Verdunstung bei verschiedenen Temperaturen in einem hypothetischen industriellen Reaktor angegeben.

Tabelle 5-2: Abschätzung des IL-Verlusts ([DMIM][DMP]) für einen SCILL Katalysator in einem industriellen Reaktor (nur) über die Verdunstung. Annahmen für den industriellen Reaktor: Höhe der Schüttung $h = 10$ m, Durchmesser der Schüttung $d = 1$ m, Leerrohrverweilzeit $\tau_{\text{Leerrohr}} = 1$ s, Schüttdichte $\rho_{\text{Schütt}} = 0,6$, scheinbare Dichte des Katalysators $\rho_{\text{schein}} = 1010 \text{ kg m}^{-3}$, Prozessdruck $p = 1$ bar, Massenverhältnis bei einem Porenfüllgrad von 0,16: $m_{\text{IL}}/m_{\text{Kat}} = 0,145$.

Temperatur in °C	p_{verd} in Pa bei 50 °C	p_{verd}	$m_{\text{IL,Verlust}}$ pro Jahr in g	IL Verlust pro Jahr in ppm
		in Pa bei 50 °C um den Po- renfüllgrad 0,16 durch Be- schichtung verringert [80]		
30	$1,72 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	0,029	0,042
50	$2,65 \cdot 10^{-8}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	0,416	0,603
70	$2,97 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$	4,385	6,354

Wird nur von der reinen Verdunstung ausgegangen, so liegt der Massenverlust der IL auch bei erhöhten Prozesstemperaturen (70 °C) unter 10 ppm pro Jahr und kann damit vernachlässigt werden.

Zur Berechnung der thermischen Stabilität der reinen IL wurden Messungen in einer horizontalen Thermowaage durchgeführt und hieraus die kinetischen Parameter für eine Zersetzung 1. Ordnung bestimmt. Die Häufigkeitsfaktoren k_0 und die jeweilige Aktivierungsenergie E_A für die ILs [DMIM][DMP] und [C₄MIM][DMP] zeigt Tabelle 5-3. In Abb. 5-2 sind die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Zersetzung}}$ in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen; zusätzlich ist die maximale Betriebstemperatur, bei der nur 5 % der IL pro Jahr thermisch zersetzt werden, eingetragen.

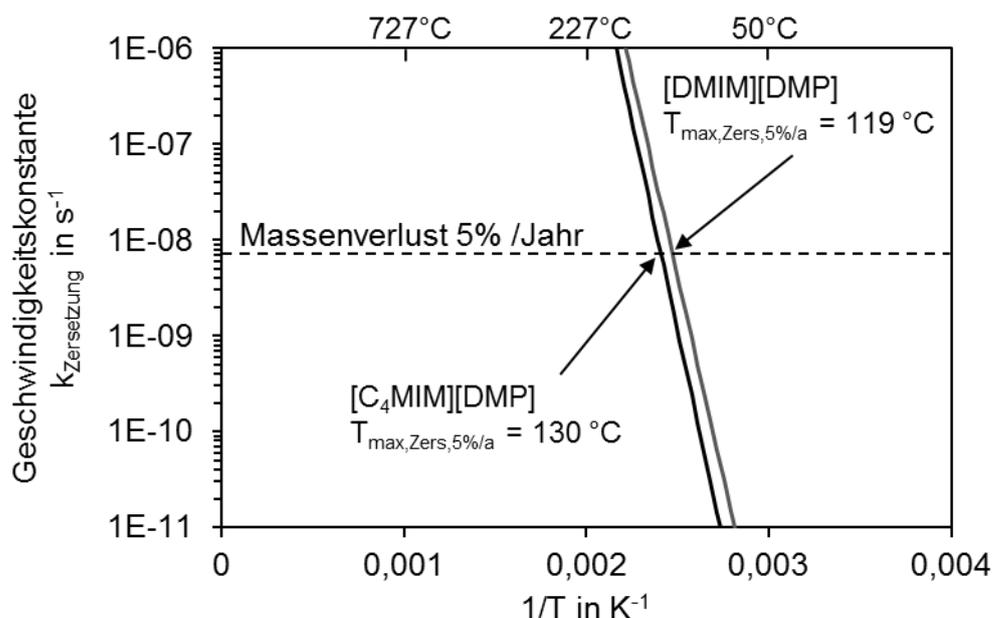


Abb. 5-2: Geschwindigkeitskonstante der thermischen Zersetzung für [DMIM][DMP] und [C₄MIM][DMP]. Die horizontale Linie stellt die Geschwindigkeitskonstante für einen Massenverlust von 5 Gew.-% durch thermische Zersetzung für die industrielle Anwendung pro Jahr dar. Die maximale Anwendungstemperatur, um 5 Gew.-% Massenverlust nicht zu überschreiten, liegt für [DMIM][DMP] bei 119 °C und für [C₄MIM][DMP] bei 130 °C.

Wird ein Massenverlust von 5 % durch thermische Zersetzung pro Jahr toleriert, so liegt die maximale Betriebstemperatur für [C₄MIM][DMP] bei 130 °C und für [DMIM][DMP] bei 119 °C.

Tabelle 5-3: Parameter der thermischen Zersetzung der reinen IL bestimmt für eine Kinetik 1. Ordnung aus Zersetzungsversuchen in der horizontalen Thermowaage für [DMIM][DMP] und [C₄MIM][DMP].

	kinetische Parameter	
	[DMIM][DMP]	[C ₄ MIM][DMP]
Zersetzung	$k_0 = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$k_0 = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
	$E_A = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$	$E_A = 167 \text{ kJ mol}^{-1}$

5.1.1.2 Thermische Stabilität geträgerter ionischer Flüssigkeiten

Wird die thermische Stabilität einer geträgerten IL im Vergleich zu einer reinen IL betrachtet, so lässt sich eine deutliche Verringerung der maximalen Betriebstemperatur erkennen (siehe Abb. 5-3, die zugehörigen kinetischen Parameter sind in Tabelle 5-4 gegeben). So sinkt die

Maximaltemperatur für einen Massenverlust von 5 Gew.-% IL bei [DMIM][DMP] von 119 °C (reine IL) auf ca. 50 °C (IL geträgert auf Al₂O₃). Im Falle eines Porenfüllgrads von 0,16 (berechnete Monolage IL auf dem Trägermaterial) verringert sich dieser nach einem Jahr auf einen Wert von α von 0,152. Hydrierversuche im Rohrreaktor haben gezeigt, dass auch ein Porenfüllgrad von 0,15 die gewünschte Selektivität zu den Butenen liefert ($S_{\text{Butene}} = 1$) und kein Unterschied zu $\alpha = 0,16$ in der Butanbildung zu erkennen ist. Trotzdem wurde in den Hydrierversuchen stets ein Porenfüllgrad von 0,16 verwendet, da sich bei diesem Wert für α eine theoretische Monolage auf dem Träger ausbilden kann.

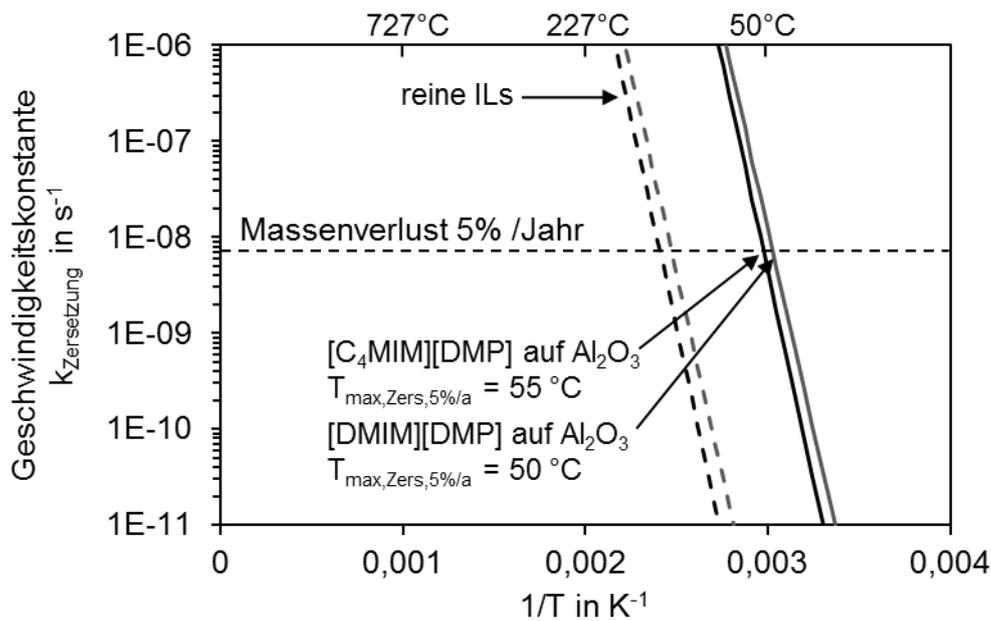


Abb. 5-3: Geschwindigkeitskonstante der thermischen Zersetzung für [DMIM][DMP] und [C₄MIM][DMP] auf γ -Al₂O₃. Der Porenfüllgrad liegt bei $\alpha = 0,16$ für [DMIM][DMP] und bei 0,165 für [C₄MIM][DMP]. Die horizontale Linie stellt die Geschwindigkeitskonstante für 5 Gew.-% Massenverlust durch die thermische Zersetzung für die industrielle Anwendung pro Jahr dar. Die maximale Anwendungstemperatur, um 5 Gew.-% Massenverlust nicht zu überschreiten, liegt für [DMIM][DMP] auf γ -Al₂O₃ bei 50 °C und für [C₄MIM][DMP] auf γ -Al₂O₃ bei 55 °C. Zusätzlich dazu sind die Geschwindigkeitskonstanten für die thermische Zersetzung der reinen ILs gegeben (gestrichelte Linien, siehe auch Abb. 5-2).

5.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Katalysatoren

Tabelle 5-4: Parameter der thermischen Zersetzung der geträgerten IL bestimmt unter der Annahme für eine Kinetik 1. Ordnung aus Zersetzungsversuchen in der horizontalen Thermowaage (Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$).

	kinetische Parameter	
	[DMIM][DMP]	[C ₄ MIM][DMP]
Zersetzung	$k_0 = 1,4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$	$k_0 = 6,4 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$
	$E_A = 160 \text{ kJ mol}^{-1}$	$E_A = 167 \text{ kJ mol}^{-1}$

5.1.2 Eigenschaften der verwendeten unbeschichteten und beschichteten Katalysatoren

5.1.2.1 Träger, Metallgehalt und Dispersion des Metalls

Die Eigenschaften der Trägermaterialien der verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 5-5 angegeben. Der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger wurde von Clariant zur Verfügung gestellt, der SiO_2 -Träger (*Roth*) war am Lehrstuhl CVT vorhanden.

Tabelle 5-5: Eigenschaften der verwendeten Träger

Parameter	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2 (Silica 60, <i>Roth</i>)
Geometrie Partikel (d_p)	1,3 mm	< 250 μm
Geometrie aufgemahlen (d_p)	< 150 μm	-
scheinbare Dichte (ρ_{schein})	1010 kg m^3	nicht bestimmt
BET-Oberfläche	170 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	485 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
mittlerer Porendurchmesser	17 nm	6 nm
Porosität (ϵ)	0,72	n. b.

Für die Untersuchungen mit Palladium als katalytisch aktives Hydriermetall wurde ein kommerziell erhältlicher Pd-Schalenkatalysator der Firma Clariant (SC-MK-70, Benennung in dieser Arbeit auch Pd/ Al_2O_3) verwendet; das Trägermaterial des Katalysators der Clariant ist dem in der Arbeit verwendeten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ identisch. Mit dem gleichen Trägermaterial wurde für die Untersuchung mit Platin als aktiver Komponente durch Nassimprägnierung ein Katalysator mit 0,3 Gew.-% des Edelmetalls und einer Dispersion von 80 % synthetisiert (siehe Tabelle 5-6).

Tabelle 5-6: Metallgehalt und Dispersion der verwendeten Katalysatoren.

Name	Träger	Aktive Komponente	Metallgehalt	Dispersion	Dicke der Schale
SC-MK-70					
bzw.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Palladium	0,3 Gew.-%	80 %	300 μm
Pd/Al₂O₃					
Pt/Al₂O₃	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Platin	0,3 Gew.-%	80 %	-
Pd/SiO₂	SiO ₂	Palladium	0,3 Gew.-%	80 %	-

5.1.2.2 BET-Oberfläche und Porenvolumen reiner und beschichteter heterogener Katalysatoren

Um den Einfluss der IL auf die innere Oberfläche des kommerziellen Pd-Katalysators zu untersuchen, wurden die innere Oberfläche sowie das Porenvolumen (siehe Kap. 4.1.4) für unterschiedliche Porenfüllgrade durch eine N₂-Physisorptionsanalyse bestimmt und nach der BET- bzw. BJH-Methode ausgewertet.

Das kumulative Porenvolumen der unterschiedlich beschichteten Katalysatoren über den Porendurchmesser ist in Abb. 5-4 gezeigt, während die normierte kumulative Oberfläche in Abb. 5-5 dargestellt ist. Wie erwartet, nehmen sowohl das kumulative Porenvolumen als auch die Oberfläche mit steigendem Porenfüllgrad α ab, wobei ein deutlicher Einbruch bei $\alpha = 0,2$ zu erkennen ist. Der unbeschichtete Katalysator besitzt ein Gesamtporenvolumen von 0,747 cm³ g⁻¹ und seine BET-Oberfläche beträgt 170 m² g⁻¹.

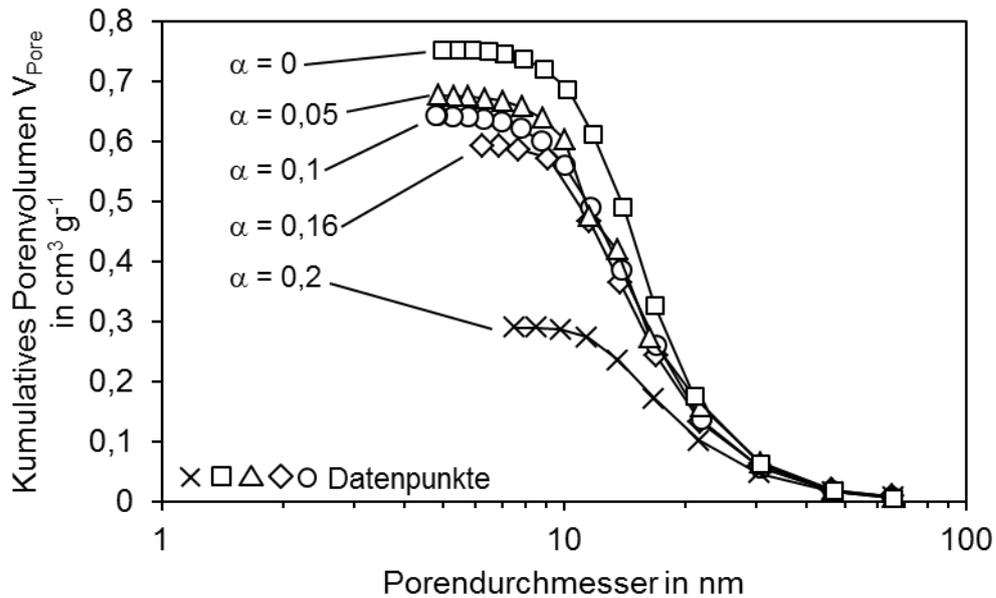


Abb. 5-4: Kumulatives Porenvolumen des verwendeten Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalysators mit unterschiedlichen Porenfüllgraden α (0 - 0,2), jeweils bezogen auf die Masse des reinen Katalysators (ohne IL), 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant), IL [DMIM][DMP].

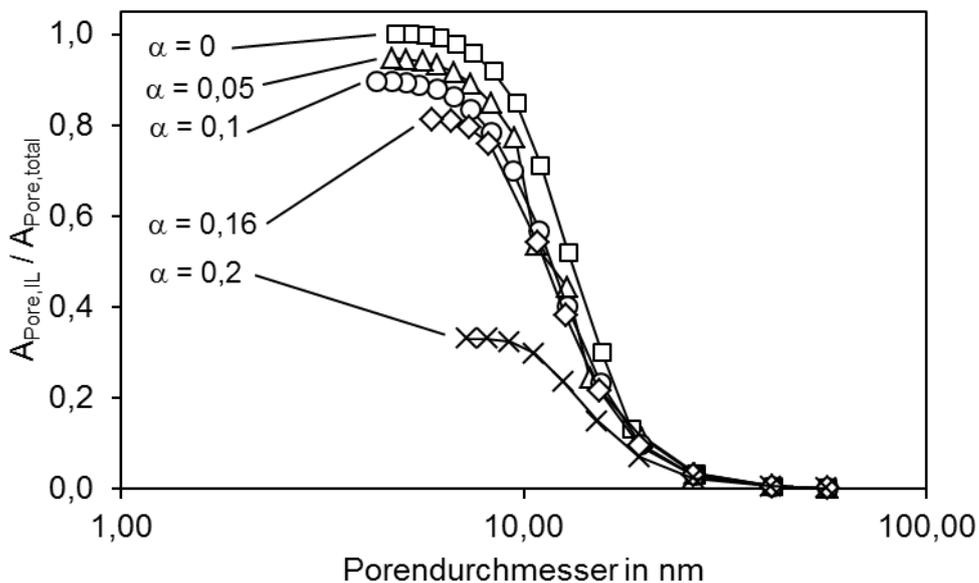


Abb. 5-5: Normierte kumulative Oberfläche des Katalysators bei verschiedenen Porenfüllgraden α (0 - 0,2), jeweils bezogen auf die Masse des reinen Katalysators (ohne IL), 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant), IL [DMIM][DMP].

Unter der Annahme, dass die ionische Flüssigkeit auf der inneren Oberfläche des Katalysators homogen verteilt ist, kann für jeden verwendeten Katalysator der Porenfüllgrad α für eine

theoretische Monolage der IL für den jeweiligen Träger berechnet werden. Für den Standardkatalysator ergibt sich ein Porenfüllgrad α von 0,16 (siehe Kap. 2.2.3).

Mit Hilfe geometrischer Betrachtungen [59] lässt sich der Porenfüllgrad wie folgt formulieren:

$$\alpha \cdot V_{Pore,0} = V_{IL} = V_{Pore,0} - V_{Pore,IL} \quad (5-2)$$

$$\Rightarrow \frac{\pi}{4} \cdot (d_{Pore,0}^2 - d_{Pore,IL}^2) \cdot L_{Pore} = \alpha \cdot \frac{\pi}{4} d_{Pore,0}^2 \cdot L_{Pore} \quad (5-3)$$

Der Index „Pore, 0“ repräsentiert den Durchmesser bzw. das Porenvolumen des unbeschichteten Katalysators und der Index „Pore, IL“ bezieht sich auf den Durchmesser bzw. auf das Porenvolumen nach der Beschichtung mit der IL. L_{Pore} bezeichnet die Länge der Poren, wobei bei dieser vereinfachten Betrachtung die Änderung der Porenlänge durch die Beschichtung vernachlässigt wird. Auflösen von Gleichung (5-3) nach $d_{Pore,IL}$ führt zu Gleichung (5-4):

$$d_{Pore,IL} = d_{Pore,0} \cdot \sqrt{1 - \alpha} \quad (5-4)$$

Für die Schichtdicke ergibt sich dann:

$$s_{IL} = \frac{d_{Pore,0} - d_{Pore,IL}}{2} = \frac{d_{Pore,0} \cdot (1 - \sqrt{1 - \alpha})}{2} \quad (5-5)$$

Unter der Annahme, dass die Poren nicht gekrümmt sind und sich die Länge der Poren durch die Beschichtung nicht verändert, gilt:

$$A_{Pore,IL} = A_{Pore,0} \cdot \sqrt{1 - \alpha} \quad (5-6)$$

$$V_{Pore,IL} = V_{Pore,0} \cdot (1 - \alpha) \quad (5-7)$$

Werden die inneren Oberflächen der Poren A_{BET} und die Porenvolumina V_{Pore} nach Gleichung (5-6) bzw. (5-7) berechnet und graphisch als Funktion von α aufgetragen (siehe Abb. 5-6), so zeigt sich vor allem bei höheren Porenfüllgraden eine deutliche Abweichung zu den gemessenen Werten. Dies kann vor allem auf die inhomogene Verteilung der IL zurückgeführt werden: Poren mit kleinem Durchmesser werden gefüllt, nicht beschichtete Poren werden durch die IL verschlossen bzw. sind für den Stickstoff (BET-Analyse) unzugänglich. Dieser Effekt

ist bei der Auftragung der BET-Oberfläche (Abb. 5-6, rechter Graph) über den Porenfüllgrad deutlicher ausgeprägt, da für kleine Poren das Verhältnis zwischen Oberfläche zu Volumen große Werte annimmt.

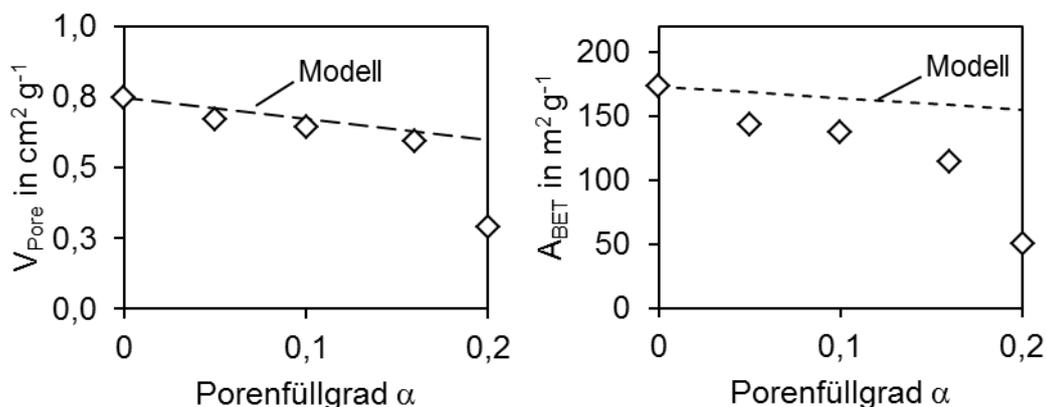


Abb. 5-6: Vergleich von A_{BET} und V_{Pore} mit einem vereinfachten Beschichtungsmodell, jeweils bezogen auf die Masse des reinen Katalysators (ohne IL), 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$.

5.2 Kinetische Untersuchungen am unbeschichteten Katalysator

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Hydrierversuche von 1,3-Butadien am unbeschichteten Katalysator (ohne IL) vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 5.2.1 werden die Aktivität und Selektivität des verwendeten Palladiumkatalysators beschrieben. Das darauf folgende Kapitel (Kap. 5.2.2) beschreibt die Reaktionskinetik des unbeschichteten Katalysators. Neben einem formalkinetischen Potenzansatz werden auch weitere Ansätze (nach Langmuir-Hinshelwood) verwendet, um die Reaktionsrate zu beschreiben. Das letzte Kapitel dieses Abschnittes gibt die Ergebnisse zum Einfluss des inneren Stofftransports auf die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien am Grobkorn unter Annahme eines formalkinetischen Potenzansatzes wieder (Kap. 5.2.3).

5.2.1 Aktivität und Selektivität der 1,3-Butadienhydrierung des unbeschichteten Katalysators

Palladium zeigt bezogen auf die Selektivität zu den Buten-Isomeren von allen Übergangsmetallen die besten Ergebnisse [8], jedoch gibt es auch hier noch ein großes Verbesserungspotenzial. So ist die Selektivität stark vom 1,3-Butadienumsatz abhängig, da bei hohen Umsätzen des Diolefins die gebildeten Butene nicht mehr vom 1,3-Butadien von der Oberfläche verdrängt werden können. Dies führt zu einem Einbruch der Buten-Selektivität aufgrund der zunehmenden Bildung von Butan. Außerdem weist die Buten-Selektivität eine starke Abhän-

gigkeit vom Wasserstoffpartialdruck auf, d.h. bei hohen Wasserstoffpartialdrücken setzt die Folgereaktion zu Butan früher ein, da genug adsorbierter Wasserstoff auf der aktiven Oberfläche/auf dem Katalysator vorhanden ist. Ist der Wasserstoffpartialdruck bzw. das Verhältnis von $p_{H_2}/p_{Butadien}$ jedoch zu klein, wird der Katalysator reversibel deaktiviert; die gesamte aktive Oberfläche ist mit 1,3-Butadien bedeckt, dadurch kann der Wasserstoff nicht im ausreichenden Maße adsorbieren und es findet keine Hydrierung statt.

Abb. 5-7 zeigt den Umsatz von 1,3-Butadien über der modifizierten Verweilzeit, wie er in dieser Arbeit erhalten wurde. Das Verhältnis von $p_{H_2}/p_{Butadien}$ liegt mit einem Wert von 50 sehr hoch, wurde aber gewählt, um einen besseren Vergleich mit dem SCILL-Katalysator zu ermöglichen (Kap. 5.3.1).

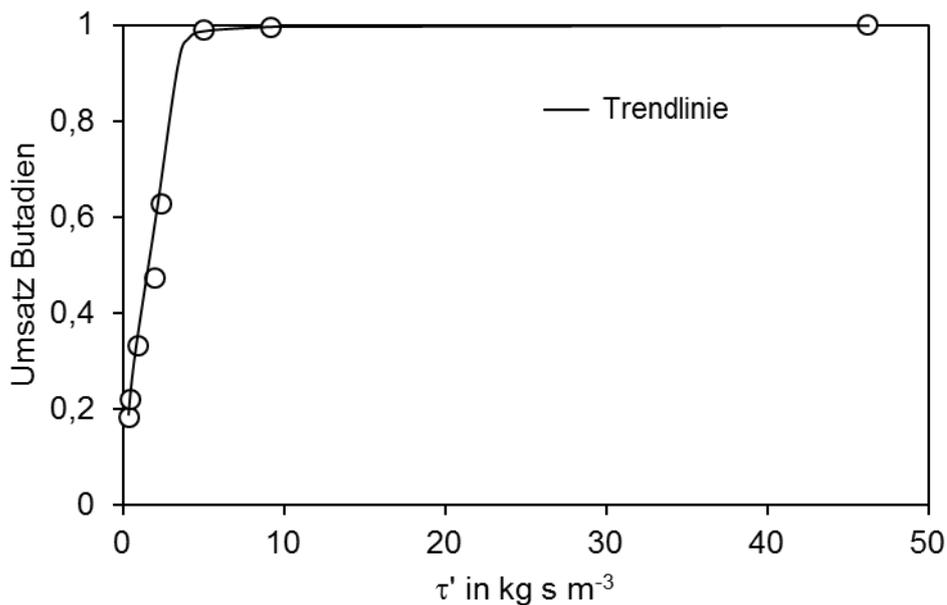


Abb. 5-7: Umsatz von 1,3-Butadien über die modifizierte Verweilzeit am unbeschichteten Katalysator (SC-MK-70, Clariant) ($p_{H_2}/p_{Butadien} = 50$, $p_{ges} = 1$ bar, $p_{Butadien} = 18,7$ mbar, $p_{H_2} = 0,981$ bar, $m_{Kat} = 0,0161 - 0,708$ g, $d_{Partikel} = 1,3$ mm, Schalenkatalysator, $\tau' = 0,4 - 46$ kg s m^{-3} , 50 °C).

In Abb. 5-8 ist jeweils die Selektivität zu Butan und zu Buten (Summe der Buten-Isomere) in Abhängigkeit vom Umsatz an 1,3-Butadien dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Umsatz des Diolefins die Selektivität zu den Buten-Isomeren stetig abnimmt, da verstärkt die Folgehydrierung zu Butan einsetzt. Bei dem industriell angestrebten annähernden Vollumsatz von 1,3-Butadien entsteht an diesem unbeschichteten Katalysator unter den verwendeten Bedingungen nur Butan. Die genaue Verteilung der Butene ist in Abb. 5-9 dargestellt. Unter Verwendung dieses Katalysators entsteht (neben Butan) aus thermodynamischen Gründen hauptsächlich *trans*-Buten; für eine industrielle Anwendung wäre 1-Buten als Produkt deutlich interessanter, da dies als Ausgangsstoff für Polybutylen verwendet wird.

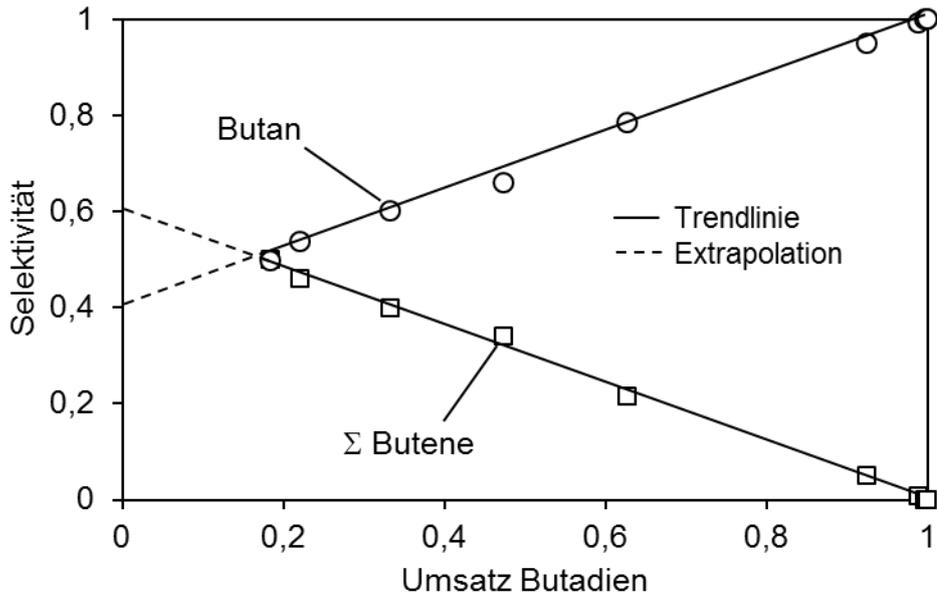


Abb. 5-8: Selektivität der Butene (als Summe der Buten-Isomere) und des Butans über den Umsatz von 1,3-Butadien an einem 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 Katalysator (SC-MK-70, Clariant) ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18,7$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,981$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,0161 - 0,708$ g, $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, Schalenkatalysator, $\tau' = 2 - 50$ kg s m^{-3} , 50 °C).

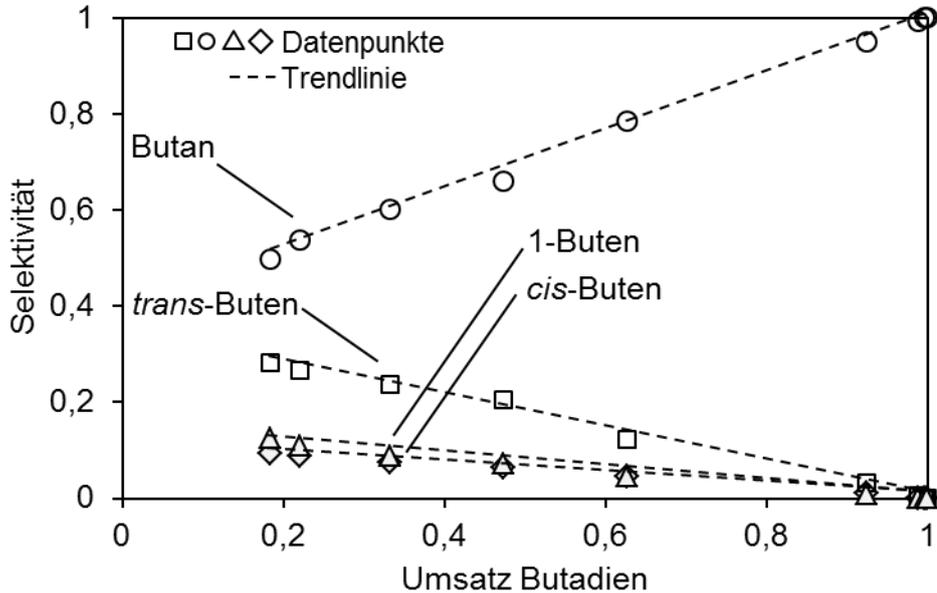


Abb. 5-9: Selektivität der einzelnen Buten-Isomere und des Butans über den Umsatz von 1,3-Butadien an einem 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 Katalysator (SC-MK-70, Clariant) ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18,7$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,981$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,0161 - 0,708$ g, $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, Schalenkatalysator, $\tau' = 2 - 50$ kg s m^{-3} , 50 °C).

Abb. 5-10 zeigt die Verteilung der einzelnen Buten-Isomere in Bezug auf die Gesamtmenge der Butene als Funktion des Umsatzes. Es wird deutlich, dass bei hohen Umsätzen die anteili-

ge Menge an *trans*-Buten auf Kosten von 1-Buten und *cis*-Buten ansteigt (neben der Hydrierung zu Butan). Das liegt an der Isomerisierungs-Aktivität des Pd-Katalysators. So werden entstandenes *cis*-Buten sowie 1-Buten am Palladium in Gegenwart von Wasserstoff (Kap. 2.1.5) zu dem thermodynamisch stabileren *trans*-Buten isomerisiert.

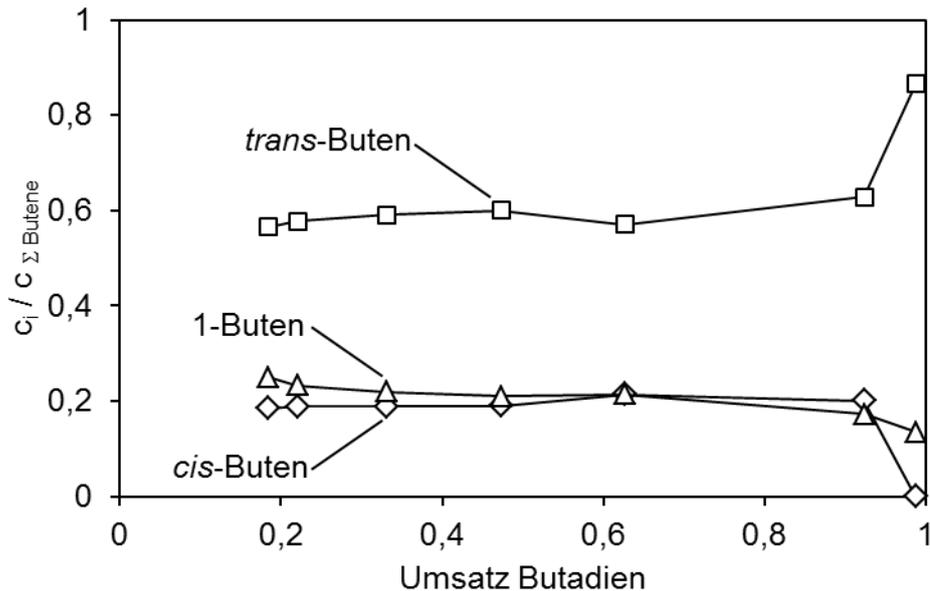


Abb. 5-10: Konzentration der Buten-Isomere 1-Buten, *cis*-Buten und *trans*-Buten bezogen auf die gesamte entstandene Menge der Butene in Abhängigkeit vom 1,3-Butadienumsatz. Versuchsbedingungen siehe Abb. 5-8.

Industriell wird die selektive Hydrierung bei $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}}$ -Verhältnissen weit unterhalb von 50 durchgeführt. Normalerweise wird der Wasserstoffpartialdruck so gewählt, dass dieser maximal zehnmal so groß ist wie der 1,3-Butadienpartialdruck. Wird allerdings dieses Partialdruckverhältnis im Versuchsreaktor eingestellt, ist eine stetige Deaktivierung des Katalysators und damit Absinken des 1,3-Butadienumsatzes zu beobachten, die durch Verkokungsprozesse verursacht werden, was an der Massenbilanz der Kohlenwasserstoffe (also der „Wiederfindungsrate“ des Kohlenstoffs) deutlich wird (Abb. 5-11). Durch fehlende Analytik war es bei diesem Versuch nicht möglich, den gebildeten Koks durch Abbrennen zu quantifizieren.

Deutlich ist auch, dass bereits bei einem Umsatz an 1,3-Butadien von 40 % die Selektivität zu Butan trotz des niedrigen Wasserstoffpartialdrucks bei hohen Werten von ca. 50 % liegt.

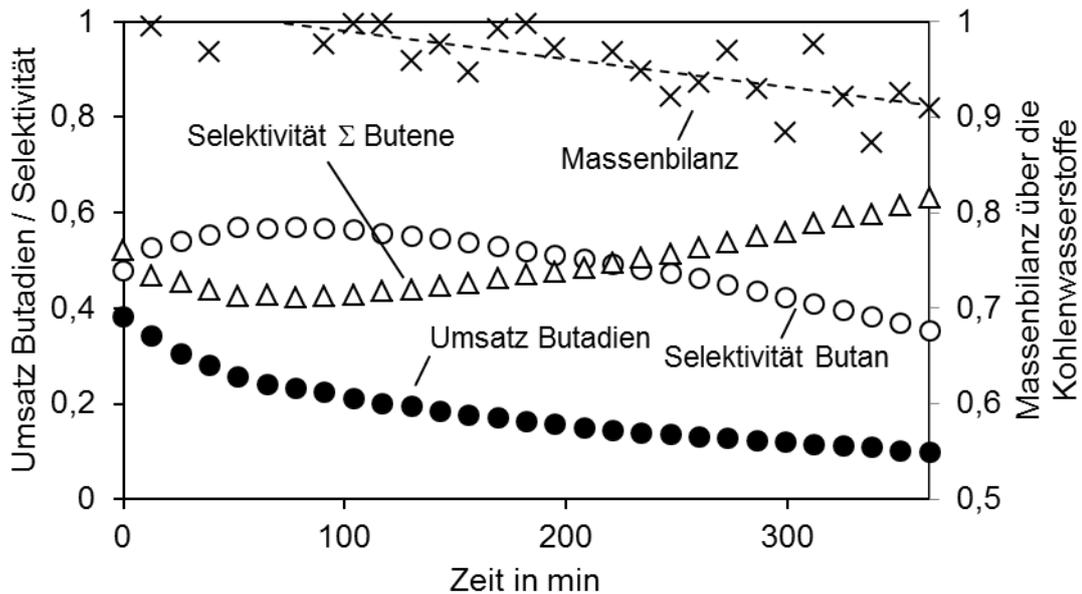


Abb. 5-11: Umsatz von 1,3-Butadien und Selektivität zu Buten (als Summe der Butene) bzw. zu Butan über die Dauer des Versuches (linke Ordinate). Zusätzlich dazu die Massenbilanz über die Kohlenwasserstoffe (rechte Ordinate) ($p_{H_2}/p_{\text{Butadien}} = 1$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = p_{H_2} = 8,3$ mbar, $p_{N_2} = 0,983$ bar, $\tau' = 11,4$ kg s m⁻³, $m_{\text{Kat}} = 1,036$ g, $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, Schalenkatalysator, 0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant), 50 °C).

5.2.2 Intrinsische Reaktionskinetik der Butadienhydrierung am unbeschichteten Katalysator

5.2.2.1 Formalkinetischer Potenzansatz zur Bestimmung der intrinsischen Reaktionskinetik

Zur einfachen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von 1,3-Butadien wird ein Potenzansatz verwendet (siehe Gleichung (5-8)).

$$r_{m,BD} = k_{m,BD}(T) \cdot c_{BD}^m \cdot c_{H_2}^n \quad (5-8)$$

Zur Bestimmung der jeweiligen Reaktionsordnung für das Diolefin bzw. den Wasserstoff wurde der 1,3-Butadienvolumenstrom bzw. der Wasserstoffvolumenstrom variiert und der Fehlvolumenstrom mit Stickstoff ausgeglichen. Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen wurden die Reaktionsordnungen (m und n , siehe Gleichung (5-8)) des kinetischen Ansatzes bestimmt.

Um die Aktivierungsenergie und den Stoßfaktor zu ermitteln, wurde eine Versuchsreihe bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt; die experimentellen Daten wurden in einem Arrheniusplot aufgetragen und entsprechend ausgewertet.

Der Gesamtdruck lag bei allen Versuchen bei 1 bar, die modifizierte Verweilzeit betrug $0,43 \text{ kg s m}^{-1}$.

Einfluss der Eduktkonzentration

Stellt man den Umsatz als Funktion der H_2 -Konzentration in einer doppeltlogarithmischen Auftragung dar, kann aus der Steigung die Reaktionsordnung graphisch ermittelt werden (Herleitung siehe Kapitel 4.3.2.2). Während sich für die Wasserstoffkonzentration eine Reaktionsordnung von 1 ergibt (siehe Abb. 5-12), zeigt die Ordnung von 1,3-Butadien eine starke Abhängigkeit von der H_2 -Konzentration (siehe Abb. 5-13).

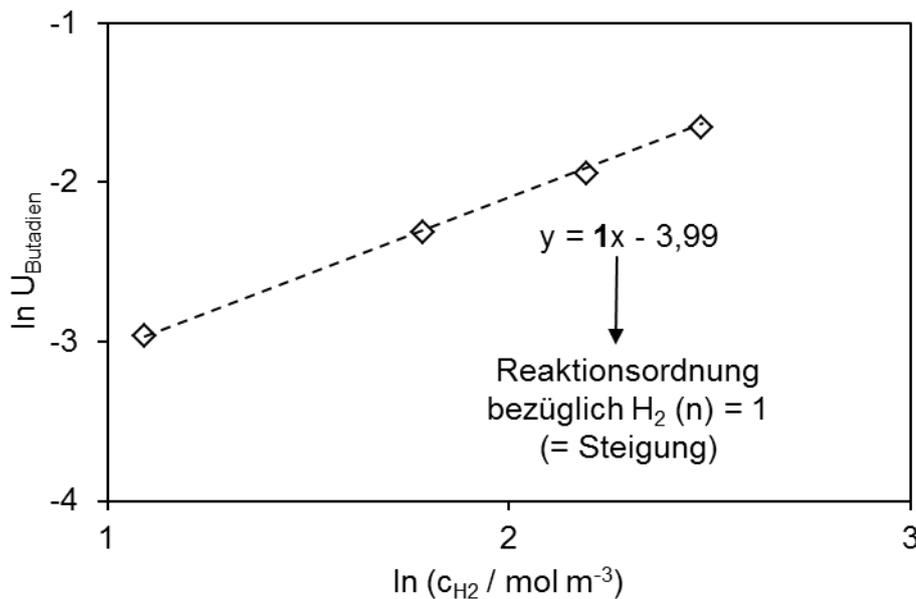


Abb. 5-12: Doppeltlogarithmische Auftragung des 1,3-Butadienumsatzes über der Konzentration von Wasserstoff bei 50°C zur graphischen Ermittlung der Reaktionsordnung von Wasserstoff (n); SC-MK-70 (*Clariant*) ($p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 3,2 \text{ mbar}$, $\tau' = 0,43 \text{ kg s m}^{-3}$, $d_{\text{Partikel}} < 150 \mu\text{m}$).

Der starke Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Ordnung von 1,3-Butadien zeigt, dass der gewählte reaktionskinetische Ansatz (Potenzansatz) die Komplexität des Reaktionssystems nur unzureichend beschreibt. Bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken kann das vorhandene 1,3-Butadien die Adsorption von Wasserstoff auf der aktiven Komponente verhindern (konkurrierende Adsorption), was eine negative Ordnung für 1,3-Butadien zur Folge hat [8]. Bei hohen Wasserstoffpartialdrücken spielt auf Grund der hohen Wasserstoffbedeckung der Katalysatoroberfläche die konkurrierende Adsorption nur eine unbedeutende Rolle. Für

die Hydrierung von 1,3-Butadien ist stets ausreichend Wasserstoff auf der aktiven Oberfläche adsorbiert und die Reaktionsordnung für 1,3-Butadien nimmt einen positiven Wert an.

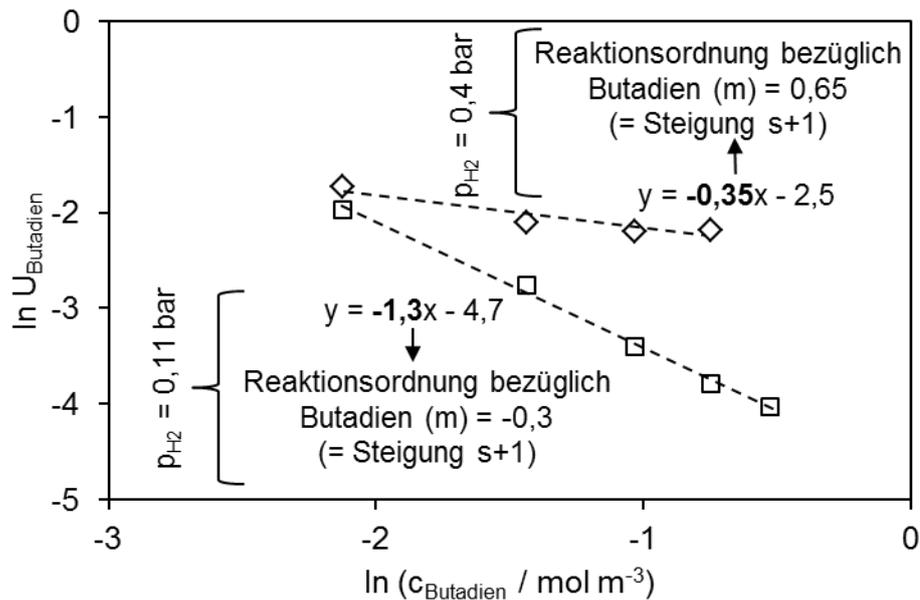


Abb. 5-13: Doppeltlogarithmische Auftragung des 1,3-Butadienumsatzes über der Konzentration von 1,3-Butadien bei 50°C zur graphischen Ermittlung der Reaktionsordnung von 1,3-Butadien (m); die Ordnung des Diolefins ist abhängig vom Wasserstoffpartialdruck (SC-MK-70 (*Clariant*), 1 bar, $\tau' = 0,43 \text{ kg s m}^{-3}$, $d_{\text{Partikel}} < 150 \text{ }\mu\text{m}$).

Einfluss der Temperatur

Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, wurden die Versuchsreihen, in denen die Temperatur variiert wurde, ($p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $\tau' = 0,43 \text{ kg s m}^{-3}$, $m = 0,65$, $n = 1$, bei $p_{\text{H}_2} = 0,4 \text{ bar}$) ausgewertet. Werden die Daten als Arrhenius-Diagramm aufgetragen, können aus der Gleichung der Ausgleichsgeraden die Aktivierungsenergie E_A (73 kJ mol^{-1}) und der Stoßfaktor $k_{m,0}$ ($5,76 \cdot 10^9 (\text{m}^3)^{1,65} \text{ mol}^{-0,65} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$) abgelesen werden.

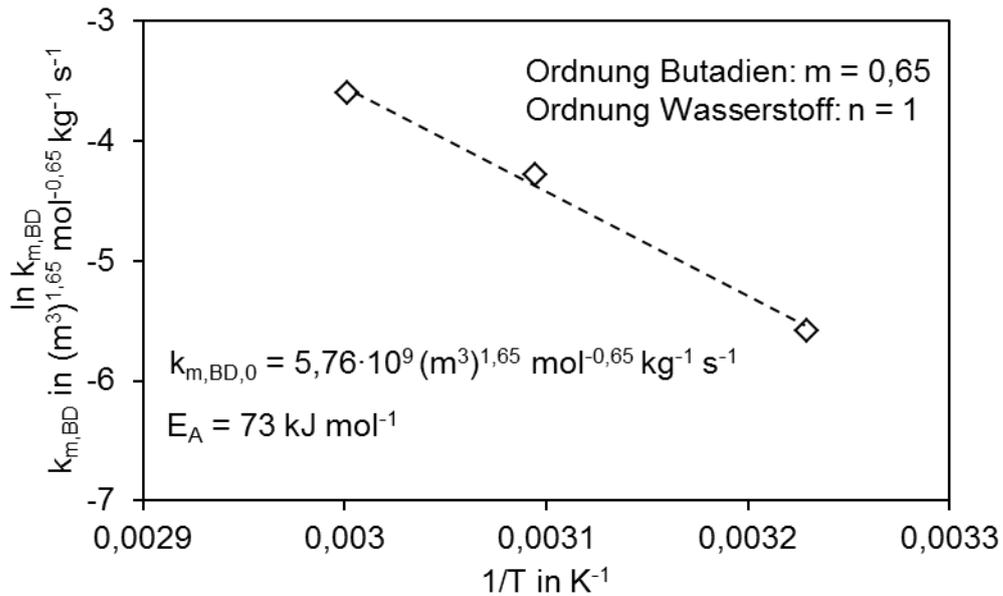


Abb. 5-14: Arrheniusdiagramm zur Ermittlung des Stoßfaktors $k_{m,BD,0}$ und der Aktivierungsenergie E_A bei der Hydrierung von 1,3-Butadien (SC-MK-70 (*Clariant*), $p_{ges} = 1$ bar, $p_{H_2} = 0,4$ bar, $p_{Butadien} = 3,2$ mbar, Rest: N_2 , $\tau' = 0,43$ kg s m^{-3} , $d_{Partikel} < 150$ μm).

Vergleich von Modell und experimentellen Daten

Die Güte der Modellierung der Reaktionsrate mit dem ausgewählten Potenzansatz ($m = 0,65$, $n = 1$) ist in Abb. 5-15 wiedergegeben. In dem Paritätsdiagramm wird die experimentell bestimmte Reaktionsrate als Funktion der modellierten Rate graphisch dargestellt. Wie auch schon in Abb. 5-13 deutlich wird, kann der Potenzansatz die Hydrierung von 1,3-Butadien auf Grund der Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes, nur bedingt beschreiben. Die Abweichung zwischen Modell und experimentell ermittelten Daten sind deutlich größer als 20 % und weisen eine große Streuung auf. Aus diesem Grund wurden weitere Modelle untersucht, um die Reaktionsrate besser beschreiben zu können.

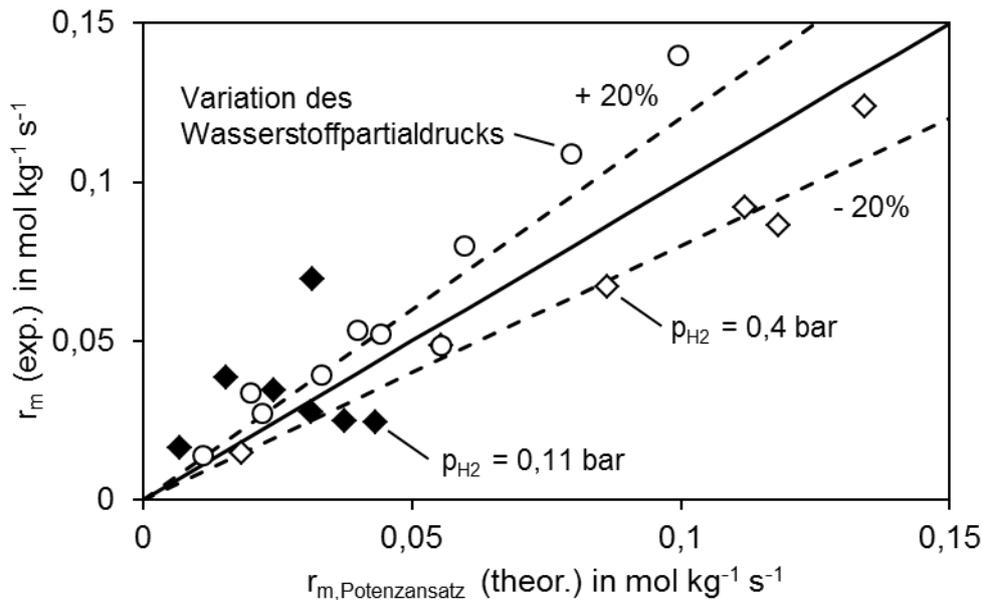


Abb. 5-15: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte des kinetischen Potenzansatzes ($m = 0,65$; $n = 1$, $E_A = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$, $k_{m,0} = 5,76 \cdot 10^9 \text{ (m}^3\text{)}^{1,65} \text{ mol}^{-0,65} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Versuchsparameter sind im Anhang, Tab. A - 3 gegeben.

5.2.2.2 Weitere Modelle zur Beschreibung der Reaktionsrate der Butadienhydrierung am unbeschichteten Katalysator

Wie in Abb. 5-13 zu sehen, ist die mit einem Potenzansatz bestimmte Ordnung von 1,3-Butadien stark vom Wasserstoffpartialdruck abhängig. So gilt der Potenzansatz jeweils nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen (v.a. p_{H_2}). Verschiedene Veröffentlichungen zeigen aber, dass die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien nach einem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus abläuft, wobei 1,3-Butadien und Wasserstoff um die Adsorptionsstellen konkurrieren. 1,3-Butadien kann bei einem hohen Bedeckungsgrad die Adsorption von Wasserstoff verhindern.

Ansatz nach Göbel, Weimer und Gaube [15]

Die Arbeitsgruppe um Gaube untersuchte 1994 die selektive Hydrierung von 1,3-Cyclooctadien [15, 89]. Da die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien analog zur Hydrierung von 1,3-Cyclooctadien verläuft, wurde der reaktionskinetische Ansatz von Göbel *et al.* [15] zur Beschreibung der Versuche verwendet.

$$r = k \cdot c_{H_2} + k' \cdot r \cdot \frac{c_{H_2}}{k_2'' + c_{Butadien}} \quad (5-9)$$

Der erste Term in Gleichung (5-9) ($k \cdot c_{H_2}$) beschreibt den Grenzfall der Hydrierrate bei hoher Konzentration des Diolefins, d.h. bei dichter Belegung der Oberfläche mit 1,3-Butadien. Der zweite Teil der Gleichung gibt an, dass im Zuge der Reaktion zusätzlich Wasserstoff aktiviert werden kann. (Durch die Reaktion wird die dichte Belegung der Oberfläche mit 1,3-Butadien „aufgelockert“.)

Wird dieser Ansatz nach r aufgelöst, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$r = \frac{k \cdot c_{H_2}}{1 - k' \cdot \frac{k \cdot c_{H_2}}{k'' + c_{Butadien}}} \quad (5-10)$$

Für die Messdaten ergeben sich nach der Modellierung folgende Parameter:

Tabelle 5-7: Parameter für den reaktionskinetischen Ansatz nach Göbel *et al.*

Parameter		
$k(T)$	$k_0 = 1,11 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$Q = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$
$k'(T)$	$k'_0 = 9 \cdot 10^5 \text{ kg s m}^{-3}$	$Q' = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$
$k''(T)$	$k''_0 = 1 \cdot 10^7 \text{ mol m}^{-3}$	$Q'' = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$

Das Paritätsdiagramm in Abb. 5-16 zeigt wie im vorherigen Fall, dass auch dieser reaktionskinetische Ansatz die vorhandenen Messdaten nicht in geeigneter Weise beschreibt.

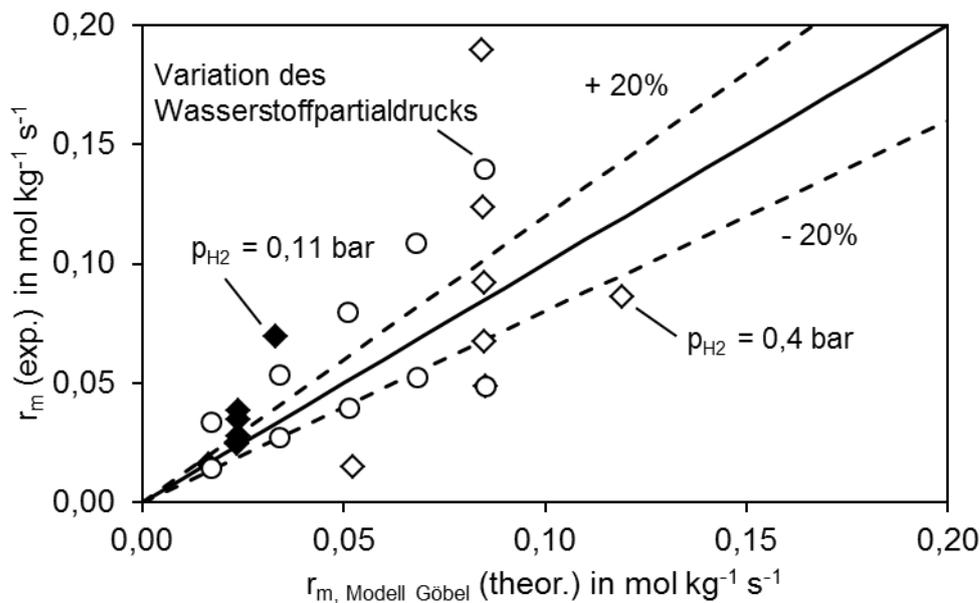


Abb. 5-16: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte des reaktionskinetischen Ansatzes nach Göbel *et al.* zur Beschreibung der eigenen Messwerte. Die Versuchsparameter sind im Anhang (Tab. A - 3) gegeben.

Erweiterter Langmuir-Hinshelwood Ansatz

Um der Adsorption der Substrate auf dem Katalysator und dem Einfluss der Wasserstoffkonzentration Rechnung zu tragen, wurde ein um das Verhältnis von $c_{\text{Butadien}}/c_{\text{H}_2}$ erweiterter Langmuir-Hinshelwood Ansatz gewählt:

$$r = \frac{k_m(T) \cdot K_{\text{H}_2}(T) \cdot K_{\text{BD}}(T) \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{BD}}}{(1 + K_{\text{H}_2}(T) \cdot c_{\text{H}_2} + K_{\text{BD}}(T) \cdot \frac{c_{\text{BD}}}{c_{\text{H}_2}})^2} \quad (5-11)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist in Gleichung (5-12), die der Adsorptionskonstanten für Wasserstoff und 1,3-Butadien ist in Gleichung (5-13) angegeben.

$$k_m(T) = k_{m,0} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (5-12)$$

$$K_{\text{H}_2}(T) = K_{\text{H}_2,0} \cdot e^{-\frac{Q_{\text{H}_2}}{R \cdot T}}, \quad K_{\text{BD}}(T) = K_{\text{BD},0} \cdot e^{-\frac{Q_{\text{BD}}}{R \cdot T}} \quad (5-13)$$

Führt man die Größen $k(T)$ und $K(T)$ ein, für die gilt:

$$k(T) = \frac{k_m(T) \cdot K_{\text{BD}}(T)}{K_{\text{H}_2}(T)}, \quad K(T) = \frac{K_{\text{BD}}(T)}{K_{\text{H}_2}(T)} \quad (5-14)$$

und setzt voraus, dass der zweite Summand im Nenner sehr viel größer als 1 ist, was aufgrund der hohen Werte für $K(T)$ möglich ist, folgt:

$$r = \frac{k(T) \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{BD}}}{(c_{\text{H}_2} + K(T) \cdot \frac{c_{\text{BD}}}{c_{\text{H}_2}})^2} \quad (5-15)$$

Die Parameter für den erweiterten Langmuir-Hinshelwood Ansatz sind in Tabelle 5-8 gegeben. Zur Veranschaulichung der Temperaturabhängigkeit sind die Arrhenius-Diagramme für $k(T)$ und $K(T)$ nach Gleichung (5-15) in Abb. 5-17 dargestellt.

Tabelle 5-8: Parameter für den erweiterten reaktionskinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood.

	Parameter	
chemische Reaktion	$k_{m,0} = 5,4 \cdot 10^7$	$E_A = 56,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
Adsorption	$K_{H_2,0} = 8,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$Q_{H_2} = -6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$K_{BD,0} = 2,8 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$Q_{BD} = -11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
Vereinfachung		
$k(T)$	$k_0 = 1,83 \cdot 10^9 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A = 52 \text{ kJ mol}^{-1}$
$K(T)$	$K_0 = 33,91 \text{ mol m}^{-3}$	$Q_{\text{ges}} = -4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

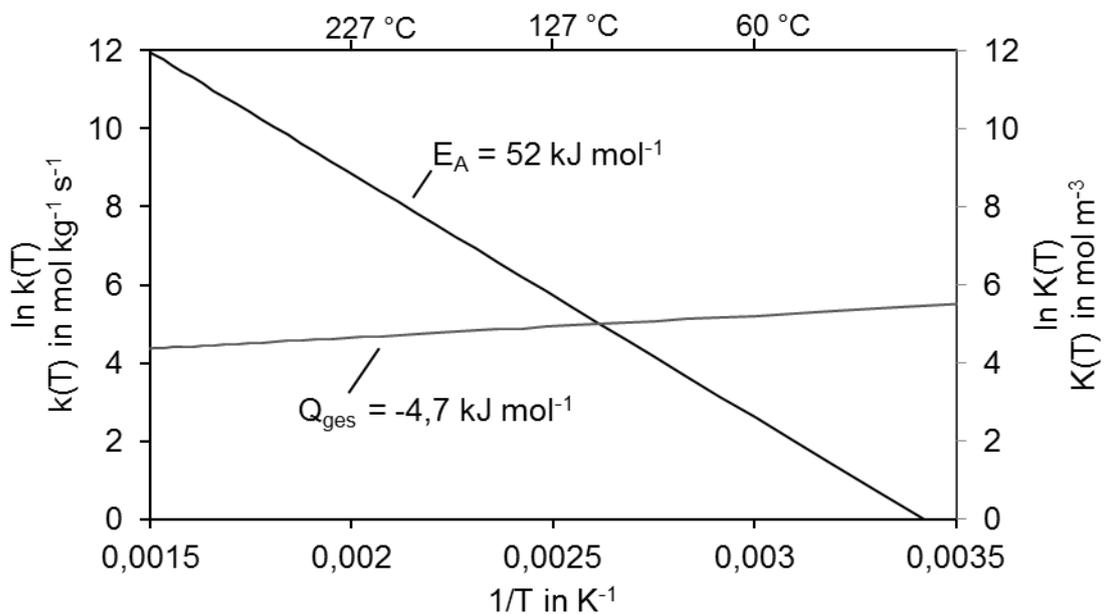
**Abb. 5-17:** Temperaturabhängigkeit von $k(T)$ und $K(T)$ des vereinfachten Langmuir-Hinshelwood Ansatzes zur Beschreibung der Reaktionskinetik.

Abb. 5-18 zeigt die Reaktionsrate in Anhängigkeit der 1,3-Butadienkonzentration für das erweiterte Langmuir-Hinshelwood Modell sowie den oben diskutierten Potenzansatz. Wie bereits gezeigt, bildet der Potenzansatz (Modell 1) die experimentellen Daten nur ungenügend ab, wo hingegen das erweiterte LH-Modell „LH erweitert“ auch den Einfluss der Wasserstoffkonzentration berücksichtigt.

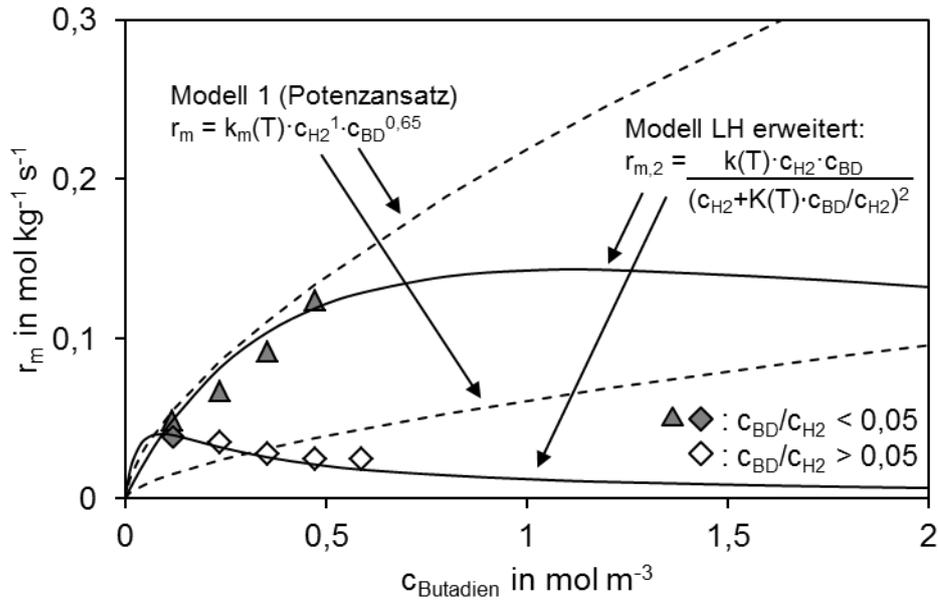


Abb. 5-18: Experimentelle Daten und verwendete Modelle (für den erweiterten Langmuir-Hinshelwood Ansatz und den Potenzansatz) der Reaktionsrate der 1,3-Butadienumsetzung in Abhängigkeit der Konzentration an 1,3-Butadien. Der Potenzansatz beschreibt die Reaktionsrate unzureichend, wenn das Verhältnis $c_{BD}/c_{H_2} < 0,05$ ist. Das Modell nach Langmuir-Hinshelwood berücksichtigt die (*konkurrierende*) Adsorption von 1,3-Butadien und Wasserstoff auf Palladium (Versuchsbedingungen: SC-MK-70 (*Clariant*), 50 °C, $m_{Kat} = 39,8$ mg, $d_{Partikel} < 63$ μ m, $\tau' = 0,43$ kg s m^{-3} , $p_{ges} = 1$ bar, **Raute:** $p_{Butadien} = 3,2 - 15,8$ mbar, **$p_{H_2} = 0,1$ bar**, Rest: N_2 , **Dreieck:** $p_{Butadien} = 3,2 - 15,8$ mbar, **$p_{H_2} = 0,4$ bar**, Rest: N_2).

Wird jedoch die Reaktionsrate über der Wasserstoffkonzentration aufgetragen (Abb. 5-19), können die Messwerte durch diesen erweiterten Langmuir-Hinshelwood Ansatz auch nicht genau beschrieben werden. Für eine 1,3-Butadienkonzentrationen von 0,12 mol m^{-3} (Abb. 5-19, Dreieck) flacht der Verlauf der Rate ab. Für höhere 1,3-Butadienkonzentrationen von 0,3 mol m^{-3} (Raute) kann der erweiterte Langmuir-Hinshelwood Ansatz nur zu Beginn die Rate in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration darstellen. Als Vergleich ist auch der Verlauf, der sich aus dem Potenzansatz ergibt (Modell 1), dargestellt. Dieser beschreibt den Verlauf der Rate über der Wasserstoffkonzentration tendenziell zufriedenstellend, liegt aber bei hohen 1,3-Butadienkonzentrationen (Raute) deutlich unterhalb der Messwerte.

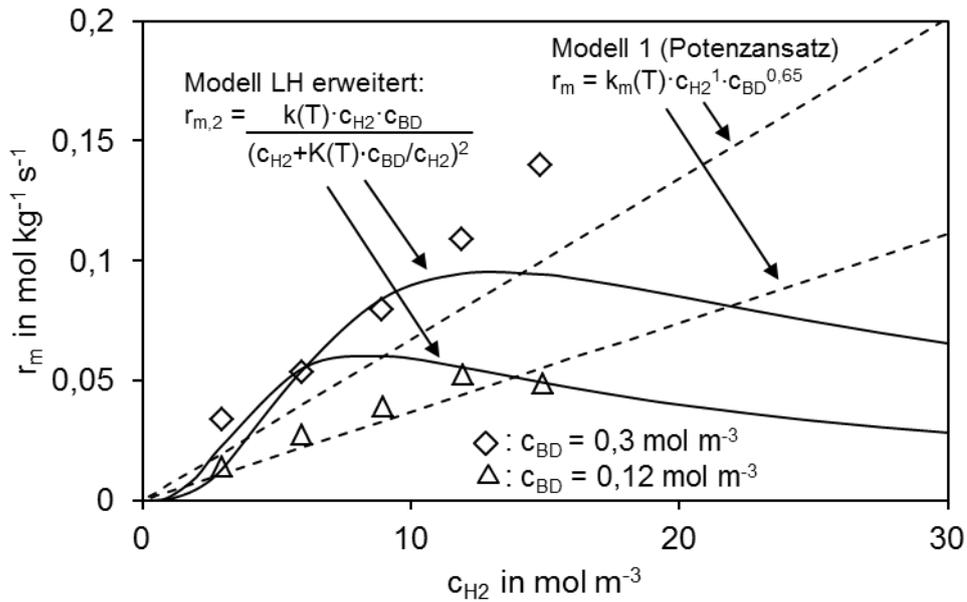


Abb. 5-19: Experimentelle Daten und Modell (für den erweiterten Langmuir-Hinshelwood Ansatz und den Potenzansatz) der Reaktionsrate der 1,3-Butadienumsetzung in Abhängigkeit der Konzentration an Wasserstoff. Der Potenzansatz sowie der erweiterte Langmuir-Hinshelwood Ansatz beschreiben die Reaktionsrate nur hinreichend (Versuchsbedingungen: SC-MK-70 (*Clariant*), 50 °C, $m_{\text{Kat}} = 39,8 \text{ mg}$, $d_{\text{Partikel}} < 63 \mu\text{m}$, $\tau' = 0,43 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, **Raute:** $p_{\text{Butadien}} = 8 \text{ mbar}$, $p_{H_2} = 0,08 - 0,4 \text{ bar}$, Rest: N_2 , **Dreieck:** $p_{\text{Butadien}} = 3,2 \text{ mbar}$, $p_{H_2} = 0,08 - 0,4 \text{ bar}$, Rest: N_2).

Zur Bewertung des reaktionskinetischen Ansatzes nach Modell „LH erweitert“ wird auch hier die experimentell bestimmte Rate als Funktion der theoretisch berechneten Rate dargestellt (Paritätsdiagramm). Der Ansatz nach „LH erweitert“ kann die Messwerte über einen großen Bereich sehr gut abbilden. Die Abweichungen liegen deutlich unter denen des Potenzansatzes (siehe Abb. 5-15). Auch wenn das Modell „LH erweitert“ bei der Abbildung der Rate über die Wasserstoffkonzentration Schwächen zeigt, so stellt es doch den für diese Messdaten passendsten Ansatz dar.

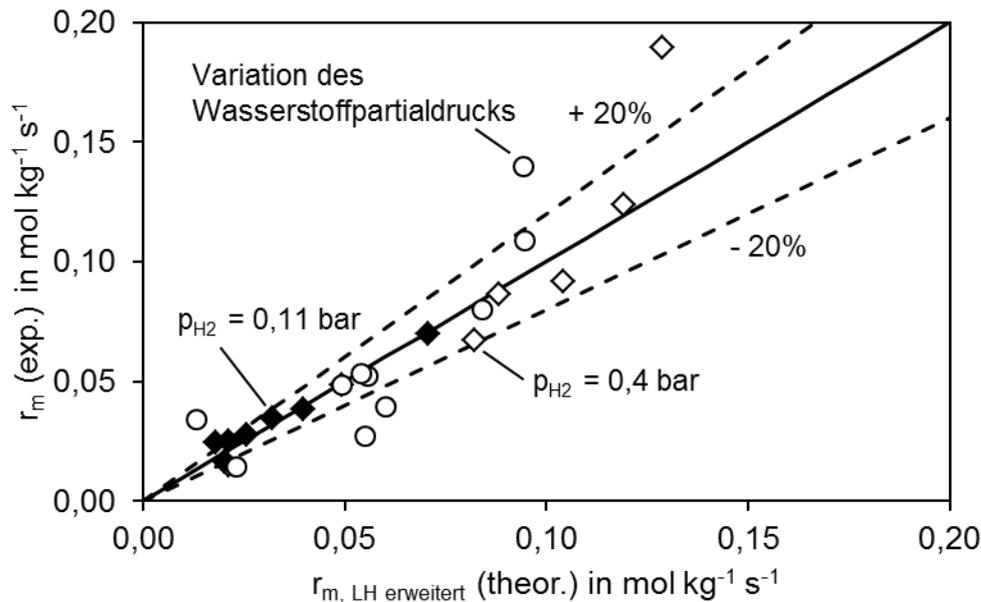


Abb. 5-20: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte des verwendeten erweiterten reaktionskinetischen Ansatzes nach Langmuir-Hinshelwood. Die Versuchsparameter sind im Anhang, Tab. A - 3 gegeben.

5.2.3 Einfluss des inneren Stofftransports bei der Hydrierung von 1,3-Butadien

Abb. 5-21 spiegelt den Einfluss der Porendiffusion auf die Reaktionsrate bei der Umsetzung von 1,3-Butadien wieder. Die Auswertung ist nur im Bereich $c_{\text{BD}}/c_{\text{H}_2} < 0,05$ gültig, da in diesem Bereich der Potenzansatz, der hier die Grundlage zur Berechnung des Thiele-Moduls für einen kugelförmigen Schalenkatalysator (nach Gleichung (2-16)) bildet, zur Beschreibung der Reaktionsrate verwendet werden kann (Ordnung 1,3-Butadien: $m = 0,65$, Ordnung Wasserstoff: $n = 1$, siehe Abb. 5-18). Schon ab Temperaturen von mehr als 0°C beeinflusst die Porendiffusion die effektive Reaktionsrate, mit der Folge, dass der Porennutzungsgrad kleiner 1 wird und sich ein Konzentrationsgradient innerhalb der aktiven Katalysatorschicht ausbildet.

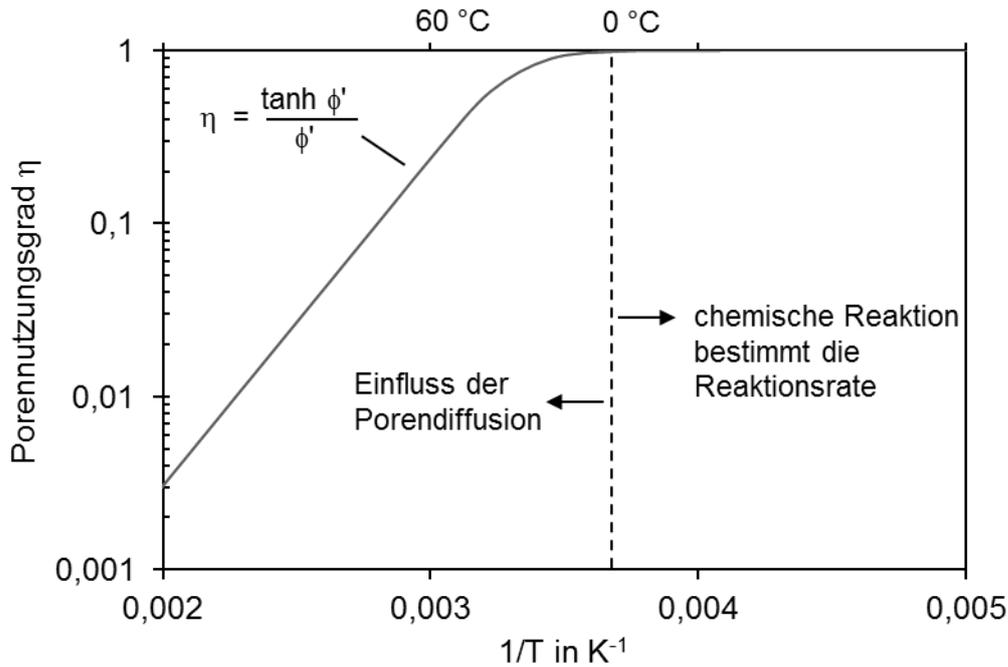


Abb. 5-21: Einfluss der Porendiffusion bei der Hydrierung von 1,3-Butadien (Schalenkatalysator Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant); Ordnung 1,3-Butadien: $m = 0,65$; Ordnung Wasserstoff: $n = 1$ ($p_{\text{ges}} = 1$ bar, $\varepsilon_{\text{Pore}} = 0,72$, $\tau_{\text{Pore}} = 1,68$, $D_{\text{Butadien,eff}} = 2,86 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, weitere Daten zur Berechnung des Thiele-Moduls siehe Anhang F).

Zur Bestimmung der intrinsischen Kinetik (Kap. 5.2.2.1) wurde daher der Schalenkatalysator aufgemahlen (Partikel $< 150 \mu\text{m}$). Abb. 5-22 zeigt sowohl den Verlauf des intrinsischen und des effektiven Modells als auch die zugehörigen Messpunkte für die Hydrierung von 1,3-Butadien. Während die Reaktionsrate des Schalenkatalysators im Temperaturbereich von 35–75 °C maßgeblich durch die Porendiffusion limitiert wird ($\eta = 0,58 - 0,13$), zeigt die Porendiffusion des fein gemahlene Katalysators noch keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit; diese wird somit nur durch die chemische Reaktion bestimmt.

Insgesamt lässt sich der Reaktionsverlauf im Grobkorn gut durch das Wechselspiel von chemischer Reaktion und dem inneren Stofftransport beschreiben. Dies zeigt, dass der äußere Stofftransport bei den vermessenen Temperaturen nur eine vernachlässigbar kleine Rolle spielt.

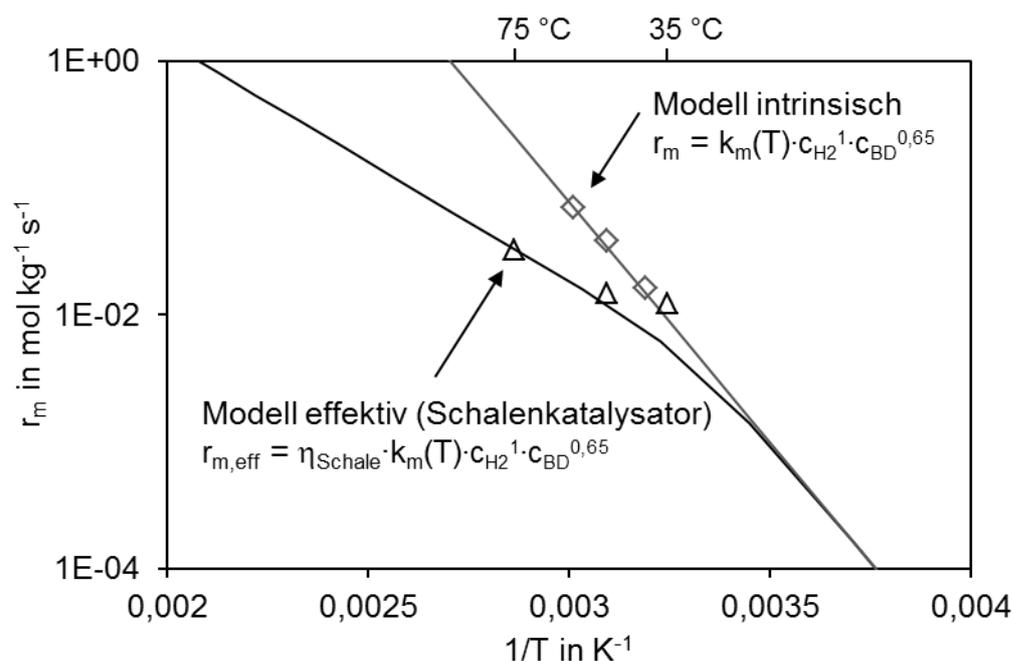


Abb. 5-22: Experimentelle Daten und Modell (Potenzansatz, $m = 0,65$, $n = 1$) der Reaktionsrate der Hydrierung von 1,3-Butadien in Abhängigkeit der Temperatur. Beim intrinsischen Modell liegt der Porennutzungsgrad bei 1 (SC-MK-70 (*Clariant*), $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 99,9$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,9$ bar, Messdaten intrinsisch: $d_{\text{Partikel}} < 150$ μm , Messdaten effektiv: $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, weitere Daten zur Berechnung siehe Anhang F).

5.3 Untersuchungen am SCILL-Katalysator

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Hydrierung von 1,3-Butadien an SCILL-Katalysatoren vorgestellt. Zur Einordnung der Aktivität und der Selektivität werden in Kapitel 5.3.1 die Ergebnisse des Standard-SCILL-Katalysators gezeigt (0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 mit [DMIM][DMP] beschichtet). Um die hohe Selektivität zu den Buten-Isomeren zu verstehen, wurden an diesem SCILL-Katalysator auch die Zwischenprodukte (Buten-Isomere) hydriert (also als Edukte eingesetzt). Die Ergebnisse hierfür sind in Kap. 5.3.2 dargestellt. Zur genaueren Untersuchung der IL-Beschichtung wurden sowohl der Porenfüllgrad der IL als auch die ionische Flüssigkeit selbst variiert (Kap. 5.3.3). Weitere Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und ionischer Flüssigkeit bzw. aktiver Komponente und IL sind in Kap. 5.3.4 und Kap. 5.3.5 dargestellt. Abschließend wird in Kapitel 5.3.6 auch die formale Reaktionskinetik eines SCILL-Katalysators untersucht.

5.3.1 Aktivität und Selektivität des SCILL-Katalysators

In Abb. 5-23 ist der Umsatz von 1,3-Butadien (linke Ordinate) bzw. die Selektivität der Reaktion (rechte Ordinate) über die modifizierte Verweilzeit am Standard-SCILL-Katalysator

($\alpha = 0,16$) wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gesamtselektivität zu den Buten-Isomeren (Quadrat) über dem gesamten Bereich konstant bleibt, auch wenn der Vollumsatz von 1,3-Butadien erreicht wird und prinzipiell nur noch die Zwischenprodukte (Buten-Isomere) im Reaktionsgemisch vorhanden sind. Dies bedeutet gleichzeitig, dass die Folgehydrierung zu Butan nicht eintritt (Kreissymbole in Abb. 5-23).

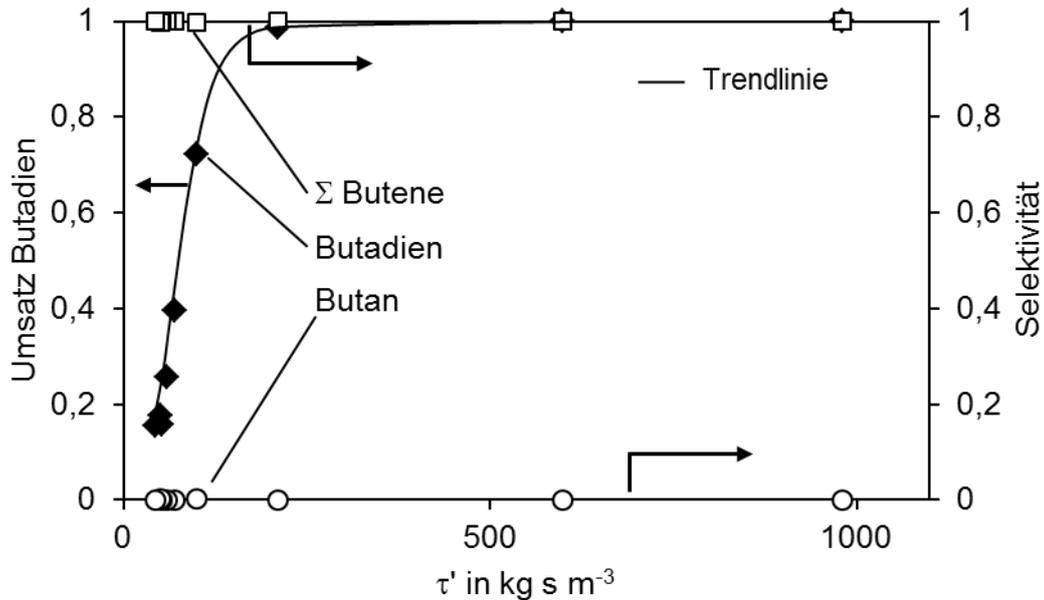


Abb. 5-23: Umsatz von 1,3-Butadien (linke Ordinate) bzw. Selektivität der Butene angegeben als Summenselektivität und Butan (rechte Ordinate) über die modifizierte Verweilzeit (Versuchsbedingungen: 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 100$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,99 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 1 - 6,75 \text{ g}$, $\tau' = 40 - 1000 \text{ kg s m}^{-3}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Auch die Verteilung der einzelnen Buten-Isomere bleibt über dem gesamten Umsatzbereich von 1,3-Butadien konstant (siehe Abb. 5-24), wobei sich die Anteile der Isomere zu 60 % auf 1-Buten und ca. 40 % auf *trans*-Buten verteilen. *cis*-Buten wird nur in geringem Maße gebildet (< 5 %). Auch in dieser Darstellung wird wieder ersichtlich, dass im gesamten Umsatzspektrum Butan nur in verschwindend geringen Mengen gebildet wird (Kreissymbol, Abb. 5-24).

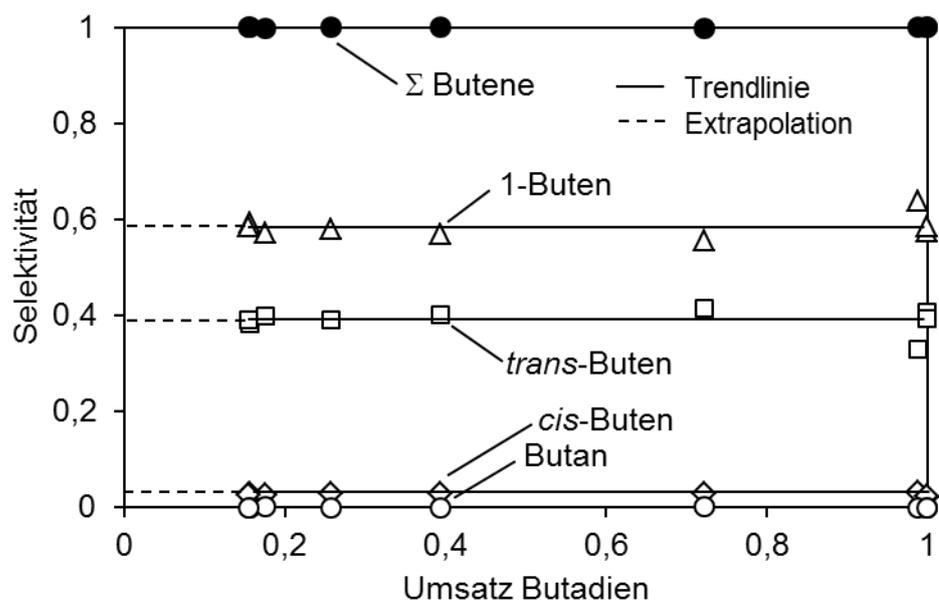


Abb. 5-24: Produktverteilung der Butene und Butan über den Umsatz von 1,3-Butadien an einem SCILL-Katalysator (0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 , (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 100$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,99 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 1 - 6,75 \text{ g}$, $\tau' = 40 - 1000 \text{ kg s m}^{-3}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Wird ein SCILL-Katalysator (0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 , [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$) zur Hydrierung von 1,3-Butadien verwendet und die Temperatur variiert, so zeigt sich ein ungewöhnlicher Temperaturverlauf (siehe Abb. 5-25). Im Temperaturbereich zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ steigt die Reaktionsrate bzw. der Umsatz, wie erwartet, mit wachsender Temperatur. Bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ wird ein Maximum erreicht und mit weiter steigender Temperatur nimmt der Umsatz wieder ab. Dieser Effekt ist reversibel und zeigt auch keine Hysterese; eine genaue Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden, aber vermutlich spielt die IL hier eine große Rolle. Neben der temperaturabhängigen Löslichkeit der Edukte – die Löslichkeit von Wasserstoff steigt mit der Temperatur wobei die Löslichkeit der C_4 -Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur sinkt – ist auch die temperaturabhängige Adsorption der IL bzw. der Reaktionsgase auf der aktiven Komponente ein möglicher Grund für das Maximum, das in diesem Falle bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt.

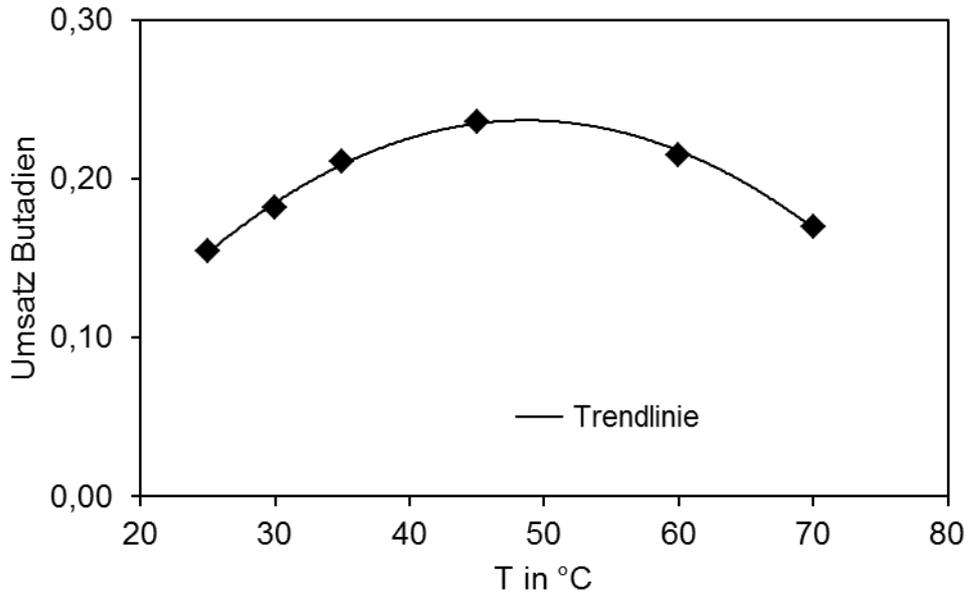


Abb. 5-25: „Temperaturkuriosum“ des SCILL-Katalysators; aufgetragen ist der Umsatz Butadien über die Temperatur in °C. Das Maximum liegt bei ca. 50 °C, unabhängig davon ob die Temperatur erhöht oder abgesenkt wird (0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 60$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,98$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,22$ g, $\tau' = 8,8 - 8,9$ kg s m⁻³, T = 25 - 70 °C).

5.3.2 Hydrierung des Zwischenprodukts (Buten-Isomere)

Schon die ersten Versuche mit dem Standard-SCILL-Katalysator ([DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, 0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃, Kap. 5.3.1) haben gezeigt, dass bei der Hydrierung von 1,3-Butadien die Folgehydrierung der entstandenen Butene zu Butan auch bei Vollumsatz von 1,3-Butadien (fast) vollständig unterbunden wird.

Um einen Einfluss des in der IL-Phase verbliebenen 1,3-Butadiens auf die Selektivität ausschließen zu können, wurden die Zwischenprodukte (1-Buten, *trans*-Buten und *cis*-Buten) direkt, also in Abwesenheit von 1,3-Butadien, hydriert. Hierfür wurde die Verweilzeit so hoch gewählt ($\tau = 980$ kg s m⁻³, fünffache Verweilzeit im Vergleich zu der für einen vollständigen 1,3-Butadienumsatz), dass ein vollständiger Umsatz des hypothetischen Diolefins gewährleistet war und das Wasserstoff/Buten-Verhältnis variiert. Bei der Hydrierung von 1-Buten (Abb. 5-26) wurde bei einem hohen Wasserstoff zu 1,3-Butadien Verhältnis ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{BD}} = 100$) ein maximaler Umsatz von 1,2 % gemessen, wobei neben der Hydrierung zu Butan auch die thermodynamisch stabileren *trans*- und *cis*-Buten entstehen. Die Hydrierung von *trans*-Buten (siehe Abb. 5-27) unter gleichen Bedingungen führte zu einem Umsatz von 0,6 %. Auch hier entstehen neben Butan die Buten-Isomere 1-Buten und *cis*-Buten.

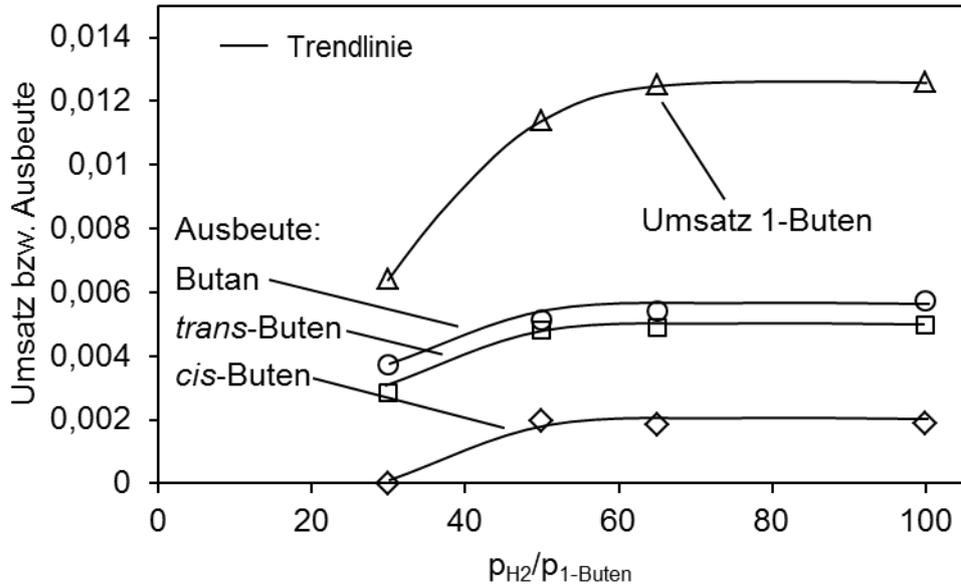


Abb. 5-26: Hydrierung von 1-Buten an einem SCILL-Katalysator in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes (30°C, 0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $\tau' = 980 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{H_2}/p_{1\text{-Buten}} = 30 - 100$, $p_{1\text{-Buten}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{H_2} = 0,3 - 1 \text{ bar}$, Fehlvolu-
lumenstrom mit N₂ aufgefüllt, $m_{\text{Kat}} = 13,5 \text{ g}$).

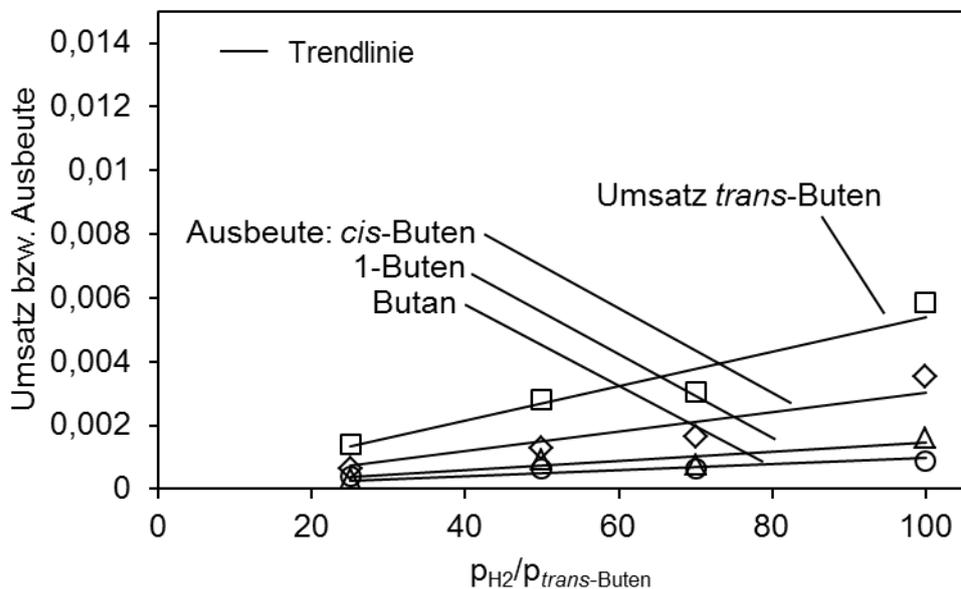


Abb. 5-27: Hydrierung von *trans*-Buten an einem SCILL-Katalysator in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdruckes (30°C, 0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $\tau' = 980 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{H_2}/p_{\text{trans-Buten}} = 25 - 100$, $p_{\text{trans-Buten}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{H_2} = 0,25 - 1 \text{ bar}$, Fehlvolu-
lumenstrom mit N₂ aufgefüllt, $m_{\text{Kat}} = 13,5 \text{ g}$).

Im Gegensatz dazu konnte *cis*-Buten unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder zu Butan noch zu den Buten-Isomeren umgesetzt werden. Der Vollständigkeit halber wurde auch

iso-Buten (kein Zwischenprodukt der 1,3-Butadienhydrierung) hydriert; aber auch bei *iso*-Buten konnte keine Hydrierung zu *iso*-Butan festgestellt werden.

Diese sehr niedrigen bzw. vernachlässigbaren Umsätze bei diesen doch sehr harschen Bedingungen (hohe Verweilzeit, hoher Wasserstoffpartialdruck) deuten an, dass die IL-Beschichtung auf einem SCILL-Katalysator nicht nur eine reine Diffusions- bzw. Löslichkeitsbarriere darstellt.

Um dies zu zeigen, wurde die Löslichkeit von 1,3-Butadien und von Buten in der IL [DMIM][DMP] gemessen (siehe Kap. 5.5.1). Auch wenn sich 1,3-Butadien besser in der IL löst als Buten (Faktor 3,5 bei $T = 50\text{ °C}$), so ist Buten doch in einer **nicht** zu vernachlässigenden Menge in der ionischen Flüssigkeit vorhanden. Würde daher nur die Löslichkeit die Selektivität der Hydrierreaktion beeinflussen, so sollten die Butene unter den gewählten Reaktionsbedingungen (hohe Verweilzeit, hoher Wasserstoffpartialdruck) in einem deutlich höheren Maße zu Butan hydriert werden (nähere Diskussion im Kap. 5.5.1.1).

Eine Möglichkeit, die Selektivitätssteigerung durch eine IL-Beschichtung besser zu erklären, ist die Annahme einer konkurrierenden Adsorption zwischen 1,3-Butadien, IL und den Butenen an der aktiven Oberfläche des Katalysators. Entsprechende Untersuchungen werden im Kap. 5.5 vorgestellt.

5.3.3 Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die 1,3-Butadienhydrierung

In dem folgenden Kapitel wird der Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die 1,3-Butadienhydrierung besprochen. Neben dem Effekt des Porenfüllgrades (Kap. 5.3.3.1) wird auch der Einfluss der Seitenkette des Kations der ionischen Flüssigkeit (Kap. 5.3.3.2) untersucht. Die Versuche zur Variation der Alkylkette des Imidazoliumkations wurden im Rahmen einer Masterarbeit von Herrn Lukas Häcker [74] durchgeführt.

5.3.3.1 Einfluss des Porenfüllgrades α

Der Porenfüllgrad α ist definiert als Verhältnis des Volumens der zugegebenen IL zum Volumen aller Poren (Gleichung (5-16))

$$\alpha = \frac{V_{IL}}{V_{pore}} \quad (5-16)$$

Dieser α -Wert lässt allerdings noch keinen Rückschluss auf die Schichtdicke der IL zu. Unter der Annahme, dass die ionische Flüssigkeit bei der Beschichtung eine gleichmäßige Schicht auf der inneren Oberfläche des Katalysators bildet, kann nach [59] der Porenfüllgrad berechnet werden, der einer Beschichtung der gesamten inneren Oberfläche mit ionischer Flüssigkeit

mit einer Monolage entspricht (siehe Kap. 2.2.3). Im Falle des verwendeten Standard-Katalysators (0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃, SC-MK-70, *Clariant*) und der IL [DMIM][DMP] entspricht die theoretisch berechnete Monolage einem Porenfüllgrad von $\alpha = 0,16$. Werte größer als 0,16 führen, wie schon in Kap. 5.1.2.2 gezeigt, zu einer Flutung der Poren und mit hin zu einer dickeren Diffusionsschicht, die von den Reaktionspartnern „durchwandert“ werden muss. Dieser Effekt ist bei den Hydrierversuchen in dem Versuchsreaktor (siehe Abb. 5-28) deutlich zu sehen; die Aktivität des Katalysators sinkt mit steigendem Porenfüllgrad aufgrund der zunehmenden Diffusionsschicht und der Verringerung der zugänglichen Phasengrenze zwischen der Gasphase und dem (SCILL-) Katalysator. Bei dem unbeschichteten Katalysator ($\alpha = 0$) muss von einem Porennutzungsgrad kleiner 1 ausgegangen werden (siehe Kap. 5.2.3), im Vergleich dazu wurde für den SCILL-Katalysator mit der theoretischen Monolage ($\alpha = 0,16$) eine Variation des Partikeldurchmessers durchgeführt und kein Unterschied in der Aktivität festgestellt (siehe Kap. 5.3.6). Hier liegt der Porennutzungsgrad folglich bei $\eta = 1$.

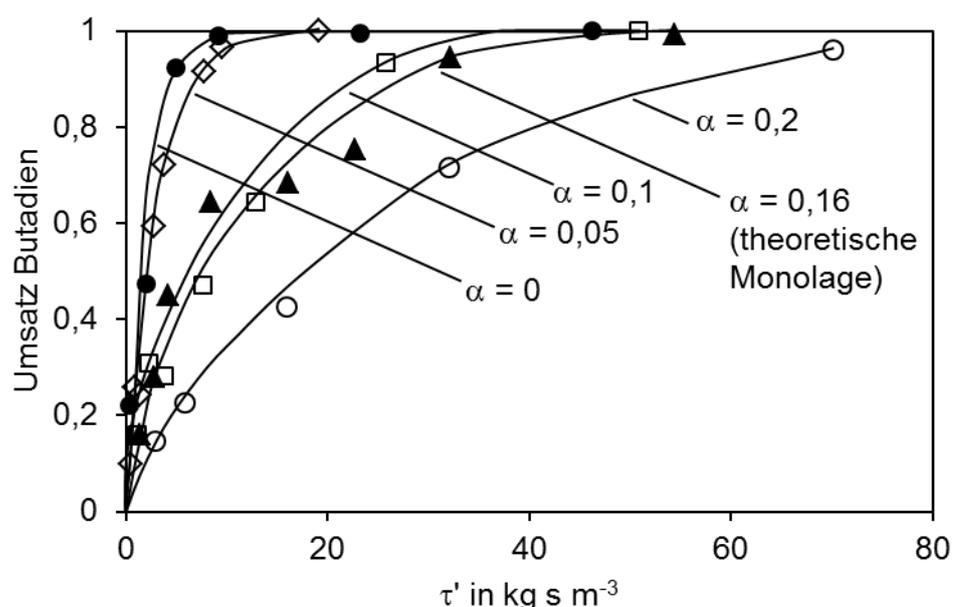


Abb. 5-28: Umsatz 1,3-Butadien über die modifizierte Verweilzeit τ' für verschiedene Porenfüllgrade, wobei $\alpha = 0,16$ der theoretisch berechneten Monolage entspricht (0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$, 50 °C, $\tau = 0,4 - 70$ kg s m⁻³, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 20$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,98$ bar, $m_{\text{Kat}} = 0,016 - 1$ g).

Betrachtet man die Selektivität der Hydrierreaktion bei Vollumsatz von 1,3-Butadien (quadratische Symbole, siehe Abb. 5-29), ist der Effekt der IL deutlich zu erkennen. Beim Katalysator ohne IL ($\alpha = 0$) führt die katalytische Hydrierung bei Vollumsatz von 1,3-Butadien nur zu

Butan. Mit zunehmendem Porenfüllgrad, also wachsender IL-Beschichtung, tauchen nun auch Butene im Umsatzspektrum auf. Ist der α -Wert für die theoretisch berechnete Monolage ($\alpha = 0,16$) erreicht, unterbleibt auch bei Vollumsatz des 1,3-Butadiens die Hydrierung zu Butan (siehe Abb. 5-29). Ein höherer Porenfüllgrad führt daher zu keiner Verbesserung der Selektivität, aber zu einer Verringerung der Aktivität (vgl. Abb. 5-28). Eine genaue Verteilung der Butene über den Porenfüllgrad ist in Anhang D dargestellt.

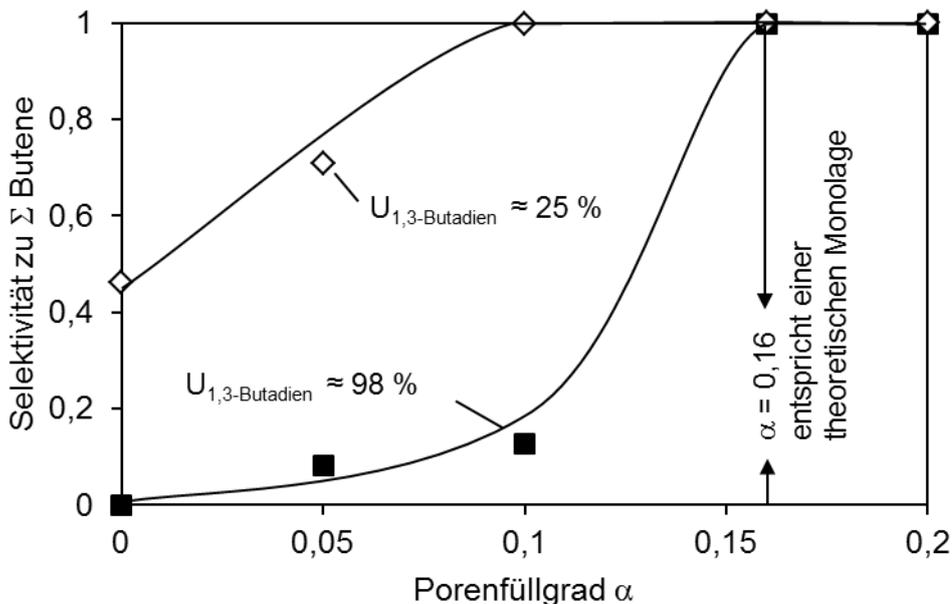


Abb. 5-29: Selektivität zu der Summe der Butene (1-, *trans*- und *cis*-Buten) für unterschiedliche Porenfüllgrade α bei Umsätzen zwischen 0,96 und 1 (Quadrat) bzw. 0,22 und 0,28 (Raute), wobei $\alpha = 0,16$ der theoretisch berechneten Monolage entspricht (0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$, 50 °C, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{Butadien}} = 20$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,98$ bar. **Quadrat:** $\tau = 9 - 70$ kg s m^{-3} , $m_{\text{Kat}} = 0,3 - 1$ g, $U_{\text{Butadien}} = 0,96 - 1$; **Raute:** $\tau = 0,38 - 5,9$ kg s m^{-3} , $m_{\text{Kat}} = 16 - 92$ mg, $U_{\text{Butadien}} = 0,22 - 0,28$).

Bei niedrigeren Umsätzen von 1,3-Butadien zeigen bereits geringere Porenfüllgrade einen positiven Einfluss auf die Selektivität (Raute, siehe Abb. 5-29, genaue Verteilung der Butene siehe Anhang D). Da aber im technischen Bereich vor allem der Vollumsatz von 1,3-Butadien relevant ist (siehe Kap. 2.1.2), bietet sich ein Beschichtungsgrad von $\alpha = 0,16$ an. Anzumerken ist hier, dass bereits bei Porenfüllgraden kurz unterhalb von 0,16 ($\alpha \approx 0,15$) auch bei Vollumsatz des Diolefins kein Butan gebildet wird. Da die Selektivität bei $\alpha = 0,16$ (Vollumsatz 1,3-Butadien) einen maximalen Wert annimmt und dieser Porenfüllgrad dem benötigten Volumen für eine vollständig ausgebildete Monolage entspricht, wird dieser Porenfüllgrad als

Schwellenwert für die hochselektive 1,3-Butadienhydrierung ohne Hydrierung zu Butan verwendet.

5.3.3.2 Variation der ionischen Flüssigkeit

Der Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die Aktivität und die Selektivität der Hydrierung wurde ebenfalls untersucht. Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss des Kations auf die Hydrierreaktion zu untersuchen. Da die Löslichkeit allein die Selektivitätssteigerung zu den Buten-Isomeren nicht erklärt (siehe Kap. 5.3.2), führten weitere Überlegungen dazu, dass die ionische Flüssigkeit, ebenso wie die Olefine und der Wasserstoff, und die Katalysatoroberfläche adsorptiv miteinander wechselwirken. Unter der Annahme, dass die Wechselwirkungen für jede Komponente unterschiedlich sind, konkurrieren die Reaktanten um die Plätze auf dem Katalysator. Somit sollte letztlich die konkurrierende Adsorption zwischen der IL, den Einsatzstoffen und den Zwischenprodukten für die hohe Selektivität verantwortlich sein. Das heißt, dass eine stetige Verringerung der adsorptiven Wechselwirkungen zwischen der ionischen Flüssigkeit und der Katalysatoroberfläche die Hydrierreaktion zu Butan wieder ermöglicht.

Um diese These zu prüfen, sollte die Adsorptionsfähigkeit der IL auf dem Katalysator sukzessive vermindert werden. Daher wurde ausgehend von der IL [DMIM][DMP] eine Methylgruppe des Dimethylimidazoliumkations gegen längere Alkylketten ausgetauscht; die Seitenkette wurde stufenweise von C₁ bis C₁₀ verlängert (siehe Tabelle 5-9). Mit steigender Alkylkette sollten folglich höhere Aktivitäten, aber auch geringere Butenselektivitäten festzustellen sein.

Es wurden fünf verschiedene ionische Flüssigkeiten untersucht, wobei das Anion nicht variiert wurde. Da die theoretisch berechnete Monolage von der Molekülgröße und damit von den Seitenketten des Kations abhängt, wurde der Porenfüllgrad für die jeweilige IL berechnet (siehe Tabelle 5-9). Zur anschaulicheren Darstellung wird die standardmäßig verwendete IL [DMIM][DMP] nun als [C₁MIM][DMP] bezeichnet.

Tabelle 5-9: Werte zur Ermittlung des Porenfüllgrades für eine theoretische Monolagen-Bedeckung des Katalysators mit der entsprechenden ionischen Flüssigkeit

IL	M_{IL} [g mol ⁻¹]	ρ_{IL} [g cm ⁻³]	$k_{\text{Würfel}}$ [nm]	$d_{\text{Pore},0}$ [nm]	α
[C ₁ MIM][DMP]	222,18	1,27	0,66	17,2	0,16
[C ₄ MIM][DMP]	264,26	1,18	0,72	17,2	0,165
[C ₆ MIM][DMP]	292,35	1,11	0,76	17,2	0,175
[C ₈ MIM][DMP]	320,41	1,08	0,79	17,2	0,18
[C ₁₀ MIM][DMP]	348,47	1,06	0,82	17,2	0,185

Der Einfluss der Seitenkette des Kations auf die Aktivität ist in Abb. 5-30 dargestellt. Als Referenz ist auch der unbeschichtete Katalysator mit aufgezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass der SCILL-Katalysator mit der IL [C₁MIM][DMP] die geringste Aktivität und der SCILL-Katalysator mit der IL [C₁₀MIM][DMP] die höchste Aktivität zeigt. Der SCILL-Katalysator mit der höchsten Aktivität besitzt also auch längste Seitenkette am Kation.

Die Aktivität der SCILL-Katalysatoren mit den C₄, C₆ und C₈-Alkylsubstituierten ILs liegt demgemäß zwischen C₁ und C₁₀, wobei allerdings nicht die erwartete Reihenfolge C₄ < C₆ < C₈ auftritt, sondern C₆-Substitution zu der geringsten Aktivität führt und die C₄- und C₈-Substitution zu vergleichbaren Aktivitäten führt. Die Gründe hierfür konnten nicht bestimmt werden, möglich aber ist, dass Wägeungenauigkeiten beim Beschichtungsvorgang zu der (möglichen) Verschiebung in der Aktivität geführt haben. Wie in Abb. 5-28 (Kapitel 5.3.3.1) zu sehen, hat der Porenfüllgrad neben der Wahl der IL auch einen großen Einfluss auf die Aktivität, so können evtl. geringe Wägeungenauigkeiten diese Verschiebung der Reihenfolge verursachen. Außerdem wurden [C₆MIM][DMP], [C₈MIM][DMP] und [C₁₀MIM][DMP] selbst synthetisiert, wobei [C₄MIM][DMP] von Iolitec bezogen wurde. Diese IL besitzt möglicherweise eine leicht höhere Reinheit, welche sich auf die Aktivität des Katalysators auswirkt und dadurch nicht die erwartete Reihenfolge der Aktivität gefunden wird. Klammert man die kommerziell erworbene IL aus der Betrachtung aus, so ist die Tendenz klar zu erkennen: Je länger die Seitenkette des Kations, desto aktiver ist der SCILL-Katalysator für die Hydrierung von 1,3-Butadien.

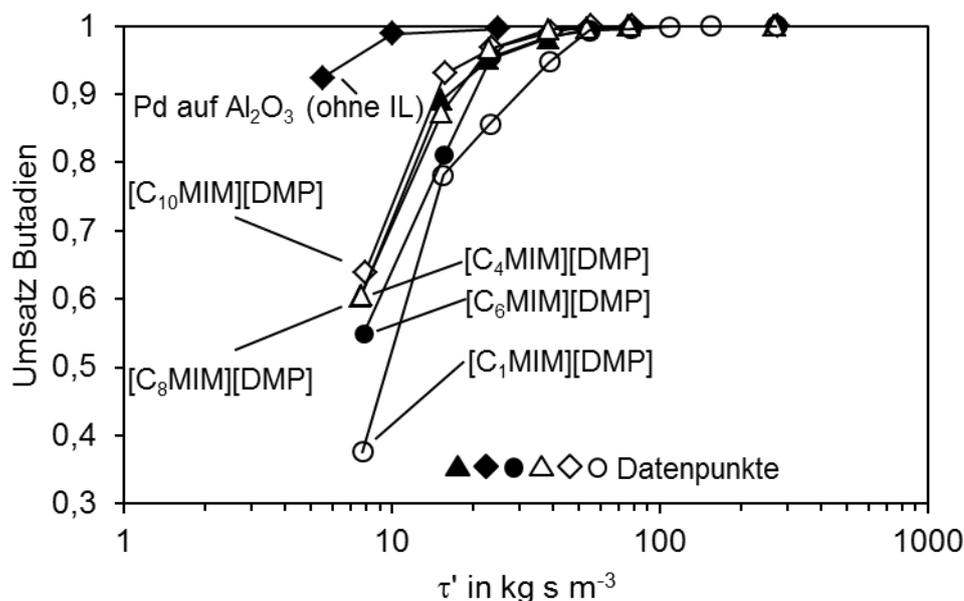


Abb. 5-30: Umsatz von 1,3-Butadien über die modifizierte Verweilzeit für unterschiedliche Pd-SCILL-Katalysatoren; variiert wurde eine Seitenkette des Kations von C_1 bis C_{10} ($50\text{ }^\circ\text{C}$, 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3\text{ mm}$, ILs $[\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_6, \text{C}_8$ und $\text{C}_{10}\text{MIM}][\text{DMP}]$, $\alpha = 0$ bzw. $0,16 - 0,185$, $m_{\text{Kat}} = 0,193 - 4,632\text{ g}$, $p_{\text{ges}} = 1\text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 18,7\text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,981\text{ bar}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$).

Um die Temperaturabhängigkeit der Aktivität zu untersuchen, wurde die Temperatur für die unterschiedlichen SCILL-Katalysatoren variiert (siehe Abb. 5-31). Der Verlauf des $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{DMP}]$ -SCILL-Katalysators wurde schon in Kapitel 5.3.6.1 erörtert. Die anderen SCILL-Katalysatoren ($\text{C}_4\text{-C}_{10}$) zeigen kein temperaturabhängiges Maximum, wobei die Steigung mit steigender Temperatur aber abflacht. Dies könnte mehrere Gründe haben. Die erste Möglichkeit ist, dass wie beim $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{DMP}]$ -SCILL-Katalysator die Löslichkeit von Wasserstoff mit der Temperatur steigt und die Löslichkeit des C_4 -Kohlenwasserstoff mit der Temperatur sinkt (siehe Abb. 5-25). Nur liegt bei den länger-kettigen Kationen evtl. der „Schnittpunkt“ der Löslichkeiten nicht wie bei $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{DMP}]$ bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, sondern bei höheren, nicht gemessenen Reaktionstemperaturen. Ein Hinweis dazu ist die Löslichkeit der C_4 -Kohlenwasserstoffe in $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{DMP}]$ (siehe Kapitel 5.5.1.2). Hier ist die Löslichkeit von z.B. 1,3-Butadien deutlich höher als in $[\text{C}_1\text{MIM}][\text{DMP}]$. Fraglich ist jedoch, in wie weit bei einer Monolage IL von Löslichkeit gesprochen werden kann. Wenn nicht die Löslichkeit (v.a. von H_2) die Abflachung des Umsatzes mit der Temperatur bewirkt, so muss auch die temperaturabhängige Adsorption der IL auf der aktiven Komponente in Betracht gezogen werden.

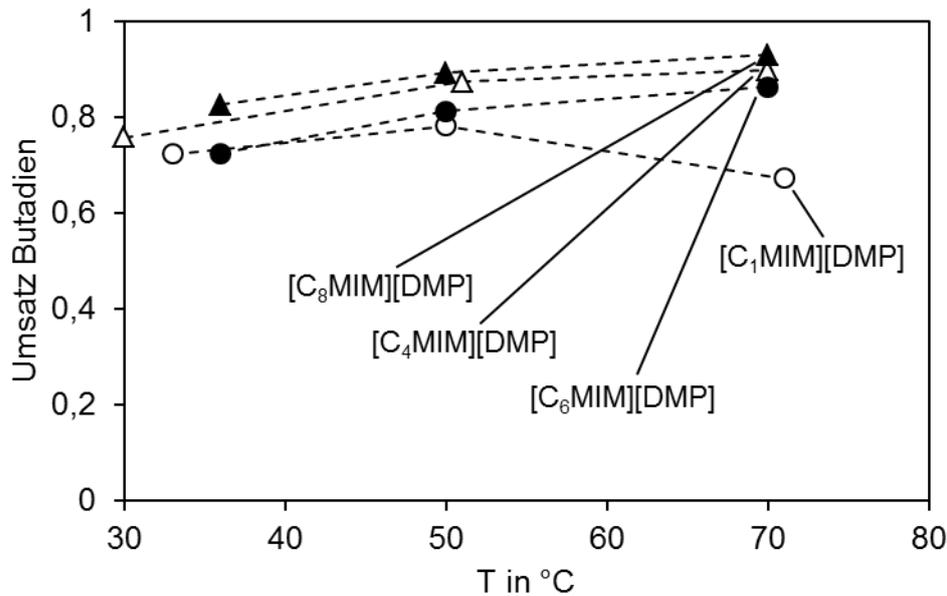


Abb. 5-31: Hydrierung von 1,3-Butadien an SCILL-Katalysatoren im Temperaturbereich von 30 °C bis 71 °C (0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, ILs: [C₁, C₄, C₆, C₈ und C₁₀MIM][DMP], $\alpha = 0,16 - 0,185$, $m_{\text{Kat}} = 0,193 - 4,632$ g, $\tau = 20$ kg s m⁻³, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18,7$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,981$ bar, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$).

In Abb. 5-32 ist die Selektivität zu den einzelnen Buten-Isomeren über die modifizierte Verweilzeit für die zwei ILs [C₁MIM][DMP] und [C₁₀MIM][DMP] aufgetragen. Betrachtet man nur diese Isomere, so ist praktisch kein Unterschied in der Selektivitätsverteilung festzustellen. Selbst bei Vollumsatz (und höheren Verweilzeiten) liegt die Selektivität zu 1-Buten bei beiden SCILL-Katalysatoren bei ca. 60 % und zu *trans*-Buten bei ca. 40 %.

Betrachtet man hingegen die Selektivität zu Butan als Funktion der Verweilzeit, so ist hier ein deutlicher Trend zu erkennen. Bei 1,3-Butadienumsätzen unter 100 % liegt die Selektivität zu Butan bei allen SCILL-Katalysatoren unter 1 %. Wobei aber hier schon zu erkennen ist, dass die Butanbildung von der Seitenkettenlänge des Kations abhängig ist; je länger die Seitenkette des Kations, desto mehr Butan wird gebildet. Modifizierte Verweilzeiten, die höher liegen, als für einen Vollumsatz benötigt wird, zeigen diesen Trend noch deutlicher auf. Bei der Hydrierung von 1,3-Butadien mit dem SCILL-[C₁MIM][DMP]-Katalysator liegt die Butanselektivität bei sehr hohen Verweilzeiten unter 0,5 %. Die SCILL-Katalysatoren mit den längeren Seitenketten in 1-Position des Imidazoliumkations (C₄-C₈) weisen unter diesen Bedingungen bereits eine Butanselektivität von ca. 1 % auf. Der SCILL-Katalysator mit der längsten Seitenkette am Kation [C₁₀MIM][DMP] zeigt zudem die höchste Butanselektivität; bei modifizierten Verweilzeiten, die einem fünffachen Vollumsatz entsprechen würden, liegt die Selektivität zu Butan bei 2,5 %. Auch wenn die Butanselektivität immer noch sehr gering ist, so

zeigt sich doch der Einfluss der Länge der Alkylseitenkette in 1-Position am Kation. Dies spricht dafür, dass die Wechselwirkungen zwischen IL und aktiver Komponente für die Aktivität und die Selektivität ausschlaggebend sind. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen IL und aktiver Komponente (kurze Seitenkette am Kation der IL), desto geringer ist die Aktivität des SCILL-Katalysators. Die Selektivität für die Hydrierung von 1,3-Butadien zu Buten ist für kurze Alkylseitenketten in 1-Position somit besser im Vergleich zu einer langen Seitenkette.

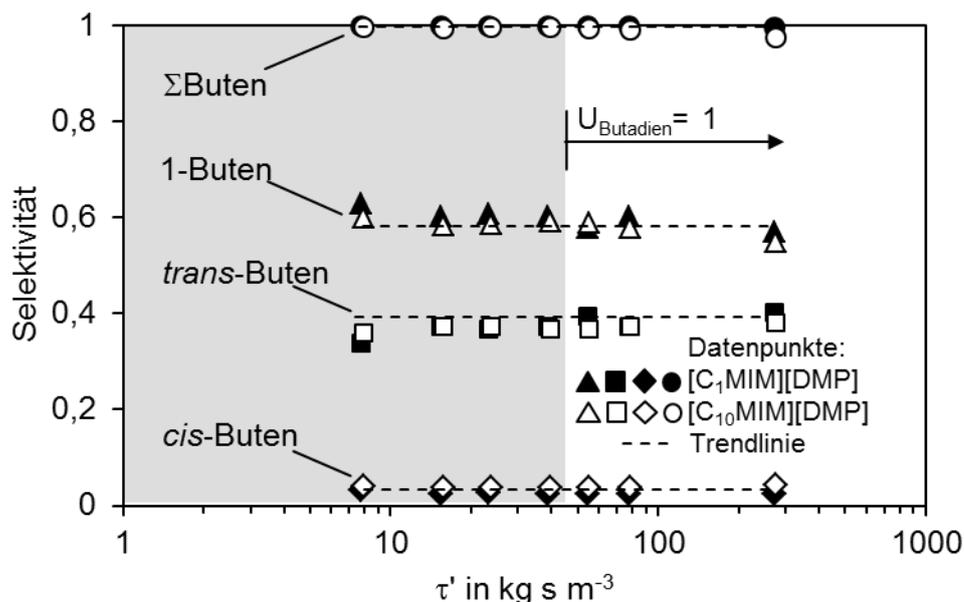


Abb. 5-32: Selektivität zu den Butenen über der modifizierten Verweilzeit; beispielhaft sind nur [DMIM][DMP] und [C₁₀MIM][DMP] aufgezeigt, da die anderen ILs die gleiche Selektivität zeigen (50 °C, 0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant), $d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, ILs [C₁ und C₁₀MIM][DMP], $\alpha = 0,16$ bzw. 0,185, $m_{\text{Kat}} = 0,193 - 4,632$ g, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18,7$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,981$ bar, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$).

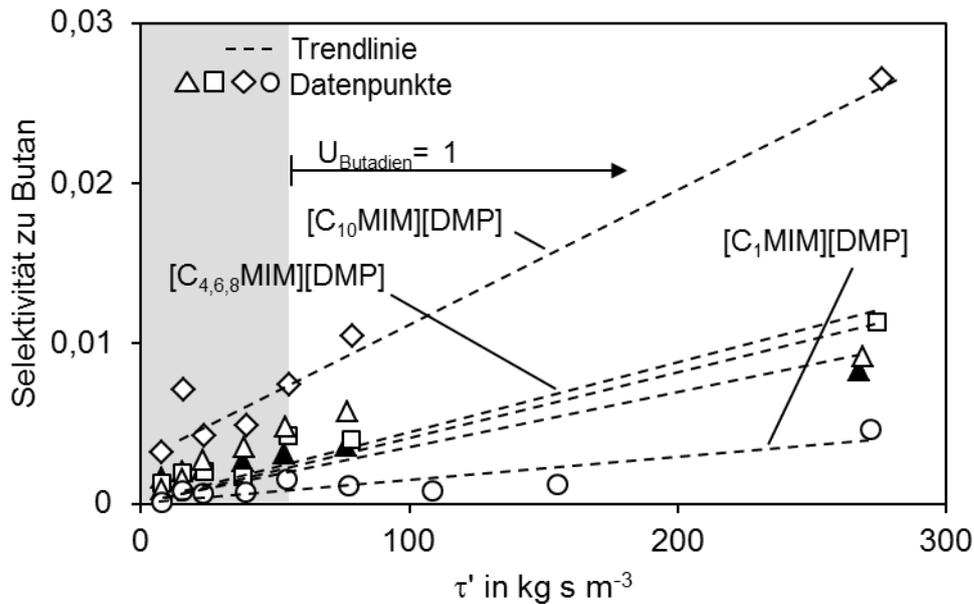


Abb. 5-33: Selektivität zu Butan über die modifizierte Verweilzeit; für Umsätze unter 1 liegt die Selektivität zu Butan unter 1 % (50 °C, 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma-Al_2O_3$ (SC-MK-70, Clariant), $d_{Partikel} = 1,3\ mm$, ILS $[C_1$ und $C_{10}MIM][DMP]$, $\alpha = 0,16$ bzw. $0,185$, $m_{Kat} = 0,193 - 4,632\ g$, $p_{ges} = 1\ bar$, $p_{Butadien} = 18,7\ mbar$, $p_{H_2} = 0,981\ bar$, $p_{H_2}/p_{Butadien} = 50$).

Betrachtet man die Butanbildung der SCILL-Katalysatoren bei 70 °C (keine Abbildung, da der Trend ähnlich ist wie in Abb. 5-33), so ist diese geringer als bei 50 °C. Dieser Effekt wurde auch schon in der Literatur für nicht IL-haltige Katalysatoren beschrieben. Als Begründung wird hierfür angeführt, dass mit steigender Temperatur die Desorptionsgeschwindigkeit der Butene die Hydrierungsrate der Butene quasi „überholt“ [8].

5.3.4 Einfluss des Trägermaterials auf die Hydrierung von 1,3-Butadien

Neben der ionischen Flüssigkeit wurde auch der Träger variiert, um zu untersuchen, ob die Selektivitätssteigerung ein Zusammenspiel von Träger, IL und Aktivkomponente ist. Neben dem Standardkatalysator (SC-MK-70, Clariant, 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma-Al_2O_3$, Schalenkatalysator) wurde ein Palladiumkatalysator auf SiO_2 als Trägermaterial hergestellt (Charakterisierung siehe Tabelle 5-6), der eine sehr ähnliche Beladung und Dispersion wie der Standardkatalysator aufweist, jedoch im Vergleich zu dem Schalenkatalysator von Clariant eine homogene Pd-Verteilung aufweist. Da bei beiden Katalysatorsystemen nur die SCILL-Varianten verglichen werden, kann bei beiden von einem Porennutzungsgrad von 1 ausgegangen werden (siehe Kap. 5.3.6). Um den SiO_2 -Katalysator als SCILL-Katalysator testen zu können, wurde auch hier die theoretische Monolage berechnet (Kapitel 2.2.3); durch die unterschiedliche Porenstruktur ergibt sich hier ein Porenfüllgrad von $\alpha = 0,5$.

Wie in Abb. 5-34 deutlich zu sehen, ist die Aktivität des SiO_2 -SCILL-Katalysators geringer als die des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -SCILL-Katalysators. Verschiedene frei zugängliche Pd-Oberflächen können für diesen Unterschied nicht als alleinige Ursache herangezogen werden, da Titrationsmessungen eine vergleichbare Dispersion der Palladiumpartikel von ca. 80 % ergaben (siehe Tabelle 5-6). Eine mögliche Erklärung für den Unterschied in der Aktivität ist zum einen die Beschichtung. Ein weiterer Grund für die unterschiedliche Aktivität der Pd-Katalysatoren mit unterschiedlichem Trägermaterial kann, laut Literatur, an der aktiven Oberfläche liegen, da die Ausbildung aktiver Oberflächen von den Trägermaterialien abhängig sein kann; so ist bekannt, dass Trägermaterialien als strukturelle Promotoren fungieren und die Bildung aktiver Oberflächen fördern können [90]. Wang *et al.* untersuchten den Effekt von oxidischen Trägermaterialien auf die Hydrierung von 1,3-Butadien und stellten fest, dass die Aktivität auf Al_2O_3 deutlich höher ist als bei den weiteren getesteten oxidischen Trägern (v.a. TiO_2) [45].

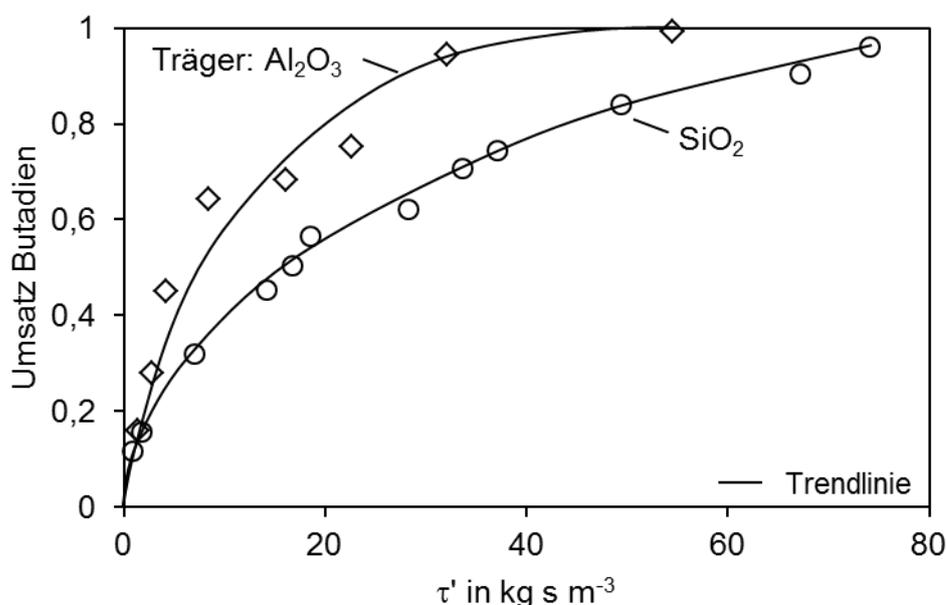


Abb. 5-34: Umsatz von 1,3-Butadien über die modifizierte Verweilzeit, Vergleich zweier Trägermaterialien (SiO_2 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 0,3 Gew.-% Pd auf SiO_2 (selbst synthetisiert, homogene Pd-Verteilung, $d_{\text{Partikel}} < 250 \mu\text{m}$) bzw. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant, Schalenkatalysator, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,5$ bzw. $0,16$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,86 - 74 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 27 - 580 \text{ mg}$.

Betrachtet man die Selektivität des SiO_2 -SCILL-Katalysators (Abb. 5-35), so ist auch hier - wie beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Abb. 5-36) - keine bzw. nur eine sehr geringe Butanbildung über dem gesamten Umsatzspektrum von 1,3-Butadien zu erkennen. Ein deutlicher Unterschied ist in der Verteilung der Butene zu erkennen. Wird bei dem Standardkatalysator (0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, Abb. 5-36) ca. 60 % 1-Buten und ca.

40 % *trans*-Buten gebildet, so ändert sich beim SiO₂-Katalysator die Selektivität innerhalb der Butene zu ca. 52 % 1-Buten, 42 % *trans*-Buten und 6 % *cis*-Buten.

Eine genaue Begründung für die Änderung der Selektivität kann hier nicht gegeben werden. Möglich ist, dass unterschiedliche SMSI-Effekte („strong metal support interaction“ [46]) die Reaktionswege (siehe Abb. 2-2) beeinflussen.

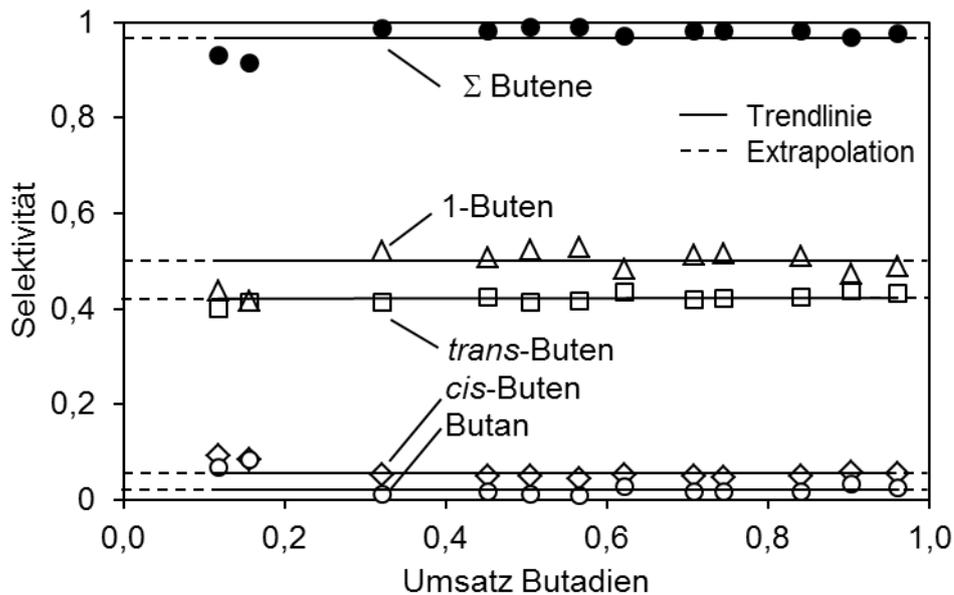


Abb. 5-35: Selektivität der Butene und des Butans über den Umsatz von 1,3-Butadien an einem Pd-SiO₂-SCILL-Katalysator (0,3 Gew.-% Pd auf SiO₂ (selbst synthetisiert, homogene Pd-Verteilung), $d_{\text{Partikel}} < 250 \mu\text{m}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,5$, 50 °C, $\tau = 0,86 - 74 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 27 - 580 \text{ mg}$).

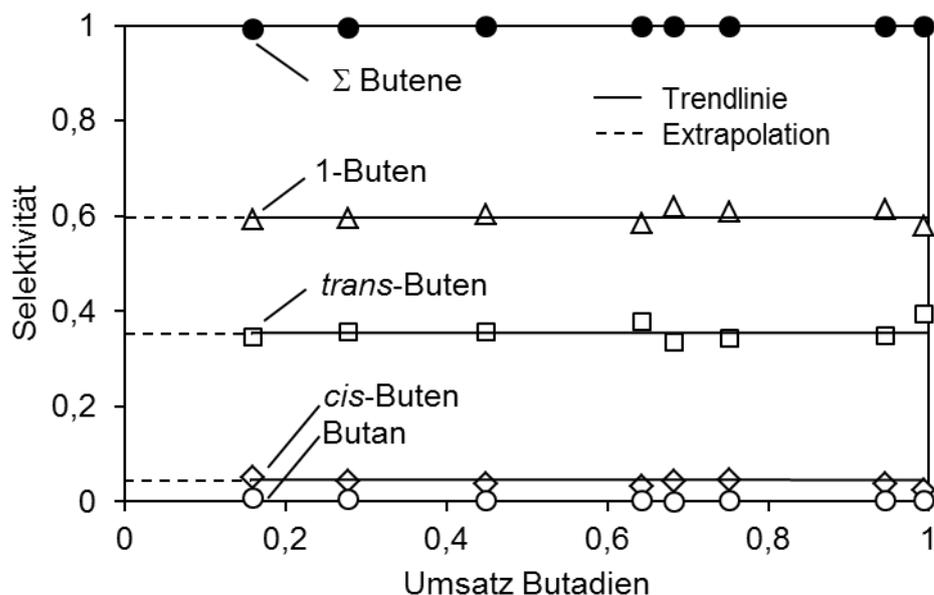


Abb. 5-36: Selektivität der Butene und des Butans über den Umsatz von 1,3-Butadien an einem Pd- γ -Al₂O₃-SCILL-Katalysator (0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃, (SC-MK-70, Clariant, Schalenkatalysator), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1,4 - 55 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 43 - 710 \text{ mg}$).

5.3.5 Einfluss der aktiven Komponente

Diese Versuche wurden im Rahmen der Masterarbeit von Herrn Lukas Häcker [74] durchgeführt.

Einen großen Einfluss auf die Selektivität der Hydrierreaktion hat die Wahl der aktiven Komponente. Dies wurde auch schon in mehreren Publikationen gezeigt [8]. Für die Übergangsmetalle hat sich gezeigt, dass bei der Hydrierung von 1,3-Butadien mit Palladium die höchsten Butenselektivitäten erreicht werden. Als Begründung werden die unterschiedlichen Adsorptionsmechanismen und stabilisierten Übergangszustände angeführt [16, 17]. Unter der Annahme, dass 1,3-Butadien auf Palladium stärker adsorbiert als Buten, Buten auf Platin die gleiche Adsorptionsstärke wie 1,3-Butadien besitzt und ein Pd-SCILL-Katalysator die Adsorption von Buten aufgrund der IL-Schicht verhindert, müsste ein Pt-SCILL-Katalysator folgende Ergebnisse zeigen:

- **Hypothese 1:** Die IL verhindert die Adsorption von 1,3-Butadien und Buten, d.h. die Aktivität des Pt-SCILL-Katalysators ist gleich Null bzw. vernachlässigbar klein.
- **Hypothese 2:** 1,3-Butadien und Buten können gleichermaßen adsorbieren, d.h. die IL fungiert nicht mehr als Barriere. Der Katalysator sollte aktiv sein und sowohl Buten als auch Butan bilden.

In Abb. 5-37 ist neben den SCILL-Katalysatoren auch die Aktivität der unbeschichteten Platin bzw. Palladiumkatalysatoren (Charakterisierung siehe Tabelle 5-6, beim Pd-Katalysator handelt es sich um den Schalenkatalysator von Clariant, der Pt-Katalysator wurde selbst synthetisiert und weist eine homogene Pt-Verteilung auf) gezeigt. Beide Katalysatoren sind ohne die IL-Schicht sehr aktiv. Sobald der Katalysator mit IL beschichtet ist, unterscheiden sich die Ergebnisse jedoch deutlich (Abb. 5-37). Die Aktivität des Pd-SCILL-Katalysators sinkt zwar im Vergleich zum unbeschichteten Katalysator ab (Kapitel 5.3.3.1), er zeigt aber immer noch eine erhebliche Aktivität; Vollumsatz wird bei einer modifizierten Verweilzeit von 50 kg s m^{-3} erreicht. Der Pt-SCILL-Katalysator hingegen zeigt nur noch eine sehr geringe Aktivität. Bei einer Verweilzeit von 500 kg s m^{-3} liegt der 1,3-Butadienumsatz unter 3,5 %.

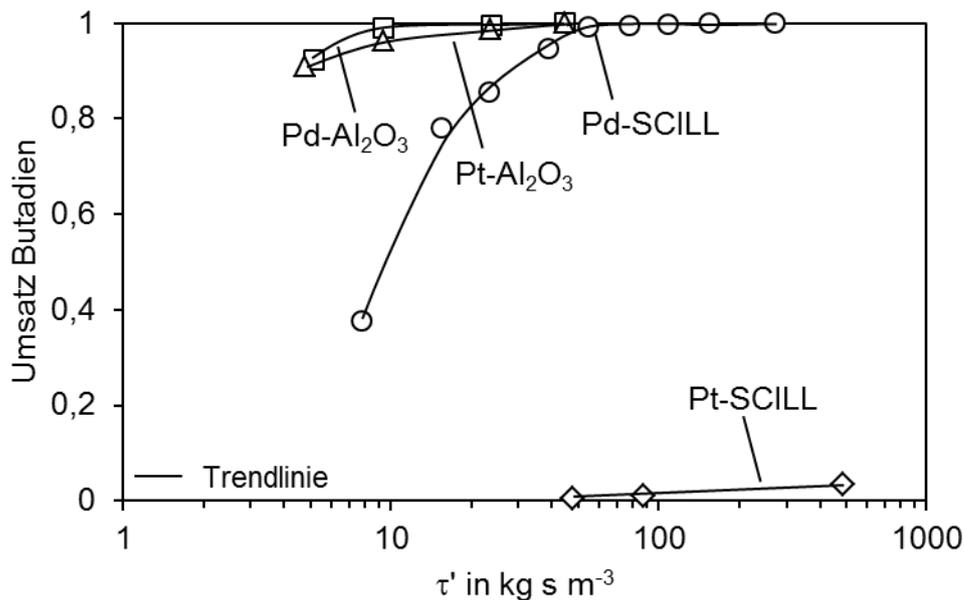


Abb. 5-37: Umsatz von 1,3-Butadien über die modifizierte Verweilzeit, Pd- und Pt-Katalysatoren unbeschichtet und beschichtet im Vergleich. (**Pd- Al_2O_3** : 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant, Schalenkatalysator), **Pt- Al_2O_3** : 0,3 Gew.-% Pt auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (selbst synthetisiert, homogene Pt-Verteilung), **Pd-SCILL**: 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant, Schalenkatalysator), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, **Pt-SCILL**: 0,3 Gew.-% Pt auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (selbst synthetisiert, homogene Pt-Verteilung), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$; 50°C , $\tau = 5 - 290 \text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 20 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 0,19 - 3,34 \text{ g}$, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$).

Betrachtet man die Selektivität, so sind auch hier deutliche Unterschiede zwischen beiden Metallen zu sehen (Abb. 5-38 bzw. Abb. 5-39). Der Pd-SCILL-Katalysator zeigt eine konstante Selektivität im gesamten Umsatz- bzw. Verweilzeitspektrum. Vollumsatz wird bei einer Verweilzeit von 50 kg s m^{-3} erreicht; die höchste Verweilzeit liegt hier bei 250 kg s m^{-3}

und die Folgereaktion zu Butan tritt nicht ein. Im Vergleich dazu ist die hohe Selektivität des Pt-SCILL-Katalysators zu Butan als deutlich schlechter zu bewerten. Bei einem 1,3-Butadienumsatz von nur 3,5 % ($\tau = 500 \text{ kg s m}^{-3}$) liegt die Selektivität zu Butan schon bei 10 %.

Hypothese 1 wurde somit durch diese Versuche bestätigt. Zum einen verhindert die IL am Pt-SCILL-Katalysator die Adsorption von 1,3-Butadien und Buten, was an der vernachlässigbar geringen Aktivität des Pt-SCILL-Katalysators ersichtlich wird. Zum anderen wird bei den geringen Umsätzen (unter 3,5 % bei sehr hohen Verweilzeiten) auch Butan ($S_{\text{Butan}} > 10 \%$) gebildet. Folglich wird auf dem Pt-SCILL-Katalysator von der geringen Menge an C₄-Kohlenwasserstoffen, die trotz IL adsorbieren, sowohl 1,3-Butadien als auch Buten umgesetzt.

Diese Ergebnisse unterstützen die These, dass die IL als Adsorptionsbarriere wirken kann. Im Falle des Pd-SCILL-Katalysators kann 1,3-Butadien adsorbieren und die IL verdrängen, Buten hingegen wird durch die IL an der Adsorption an Pd gehindert.

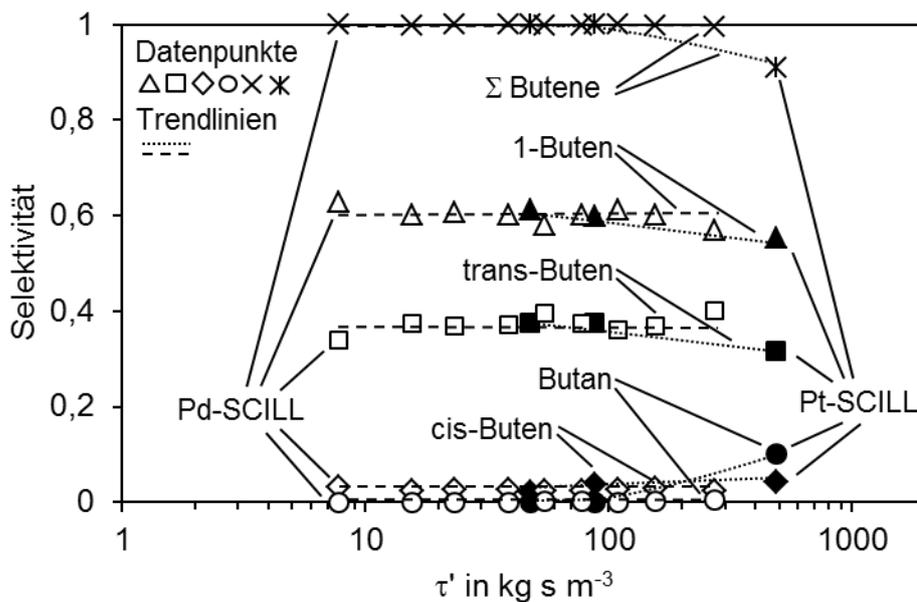


Abb. 5-38: Selektivität im Vergleich – hier nur Pt-SCILL und Pd-SCILL. Maximaler Umsatz des Pd-SCILL-Katalysators liegt bei 1, der des Pt-SCILL-Katalysators bei 0,035 (0,3 Gew.-% Pd bzw. Pt auf γ -Al₂O₃, IL: [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p = 1 \text{ bar}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$).

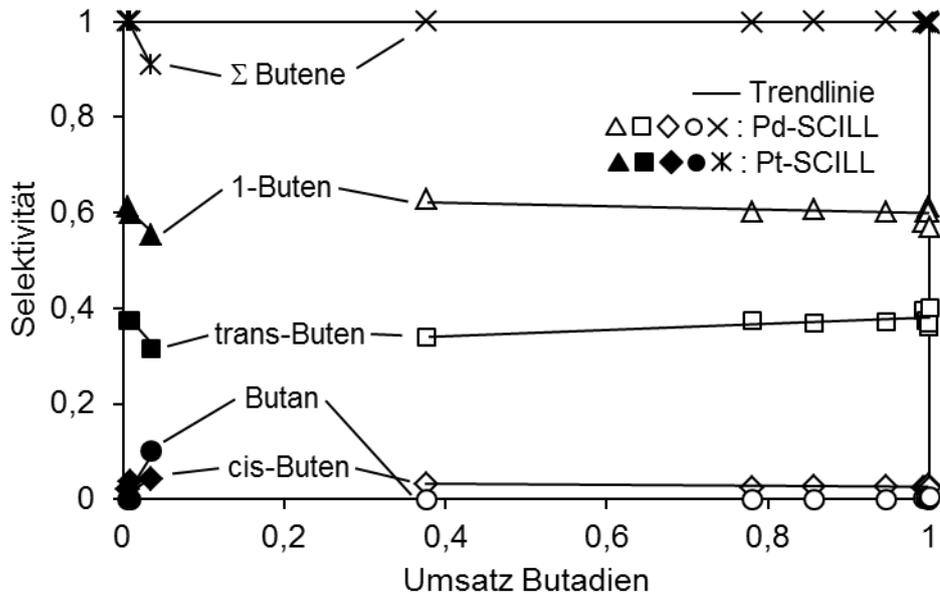


Abb. 5-39: Selektivität der Hydrierung von 1,3-Butadien über den Umsatz von 1,3-Butadien für die beiden verwendeten SCILL-Katalysatoren (Pt-SCILL und Pd-SCILL). Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5-37.

5.3.6 Reaktionskinetik der Butadienhydrierung am SCILL-Katalysator

In diesem Kapitel wird die Reaktionskinetik der Hydrierung von 1,3-Butadien am SCILL-Katalysator genauer betrachtet und passende Modelle zu ihrer Beschreibung gesucht.

Die aufgemahlten SCILL-Katalysatorpartikel ($d_{\text{Partikel}} < 150\mu\text{m}$) zeigten im Vergleich zu den ganzen Partikeln ($d_{\text{Partikel}} = 1,3\text{ mm}$, Schalenkatalysator SC-MK-70, *Clariant*) keinen Unterschied in der Aktivität (siehe Tabelle 5-10). Daher wurden die weiteren Versuche am Grobkorn durchgeführt, da davon ausgegangen werden kann, dass keine Film- oder Porendiffusionslimitierung vorliegt.

Tabelle 5-10: Zur Bestimmung des Einflusses der Porendiffusion wurden jeweils der SCILL-Katalysator am ganzen Katalysatorpartikel (Schalenkatalysator, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$) und der SCILL-Katalysator mit aufgemahlene Partikeln ($d_{\text{Partikel}} < 150 \text{ }\mu\text{m}$) bezüglich ihrer Aktivität untersucht. Versuchsbedingungen: 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 (SC-MK-70, *Clariant*), $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$ bzw. $< 150 \text{ }\mu\text{m}$, IL: [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 100$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,99 \text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 1,6 - 2,8 \text{ g}$, $\tau' = 60 - 100 \text{ kg s m}^{-3}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

$\tau \text{ [kg s m}^{-3}\text{]}$	Umsatz	Umsatz
	Schalenkatalysator $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$	aufgemahlene Partikel $d_{\text{Partikel}} < 150 \text{ }\mu\text{m}$
60	0,26	0,27
70	0,39	0,39
100	0,72	0,74

5.3.6.1 Formalkinetischer Potenzansatz zur Beschreibung der Hydrierung von 1,3-Butadien am SCILL-Katalysator

Zur einfachen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit der 1,3-Butadienhydrierung an einem SCILL-Katalysator wurde zunächst ein Potenzansatz verwendet. Die Versuche erfolgten analog zur Bestimmung der Reaktionsordnung am unbeschichteten Katalysator (Kap. 5.2.2.1).

Anhand der Konzentrationsabhängigkeiten der beiden Einsatzgase auf den 1,3-Butadienumsatz sollten die Reaktionsordnungen bezüglich Diolefin und H_2 ermittelt werden. Für 1,3-Butadien ergibt sich eine Ordnung vom $m = 0,75$ (siehe Abb. 5-40).

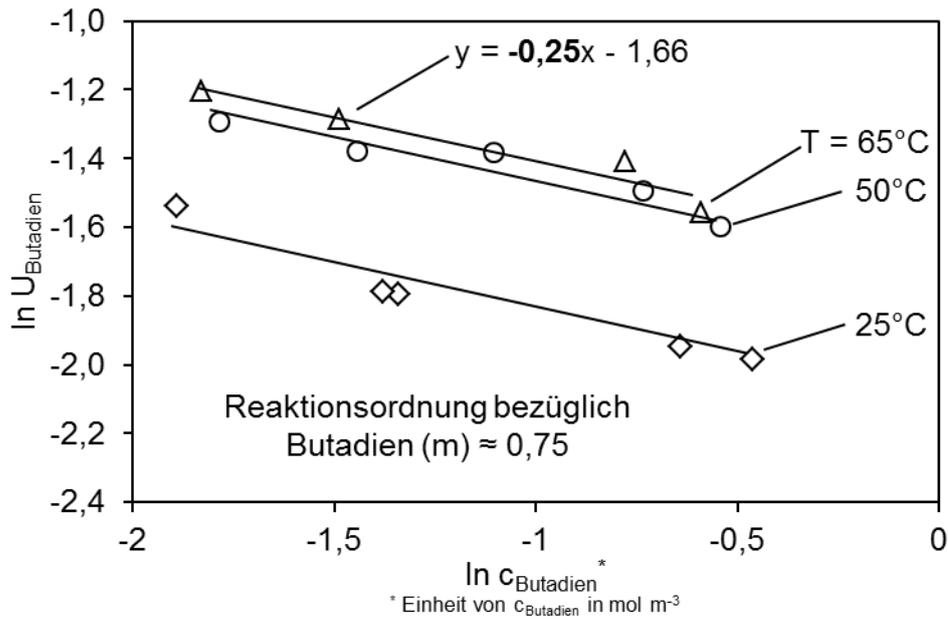


Abb. 5-40: Doppeltlogarithmische Auftragung des 1,3-Butadienumsatzes über der Konzentration des Diolefins bei drei verschiedenen Temperaturen zur graphischen Ermittlung der Reaktionsordnung von 1,3-Butadien (m) (0,3 Gew.-% Pd auf γ - Al_2O_3 (SC-MK-70, Clariant), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, 25 - 65 °C, $\tau = 5,6 - 6,7 \text{ kg s m}^{-3}$ (bei Reaktionsbedingungen), $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 3,8 - 16 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 984 \text{ mbar}$, $m_{\text{Kat}} = 0,22 \text{ g}$, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$).

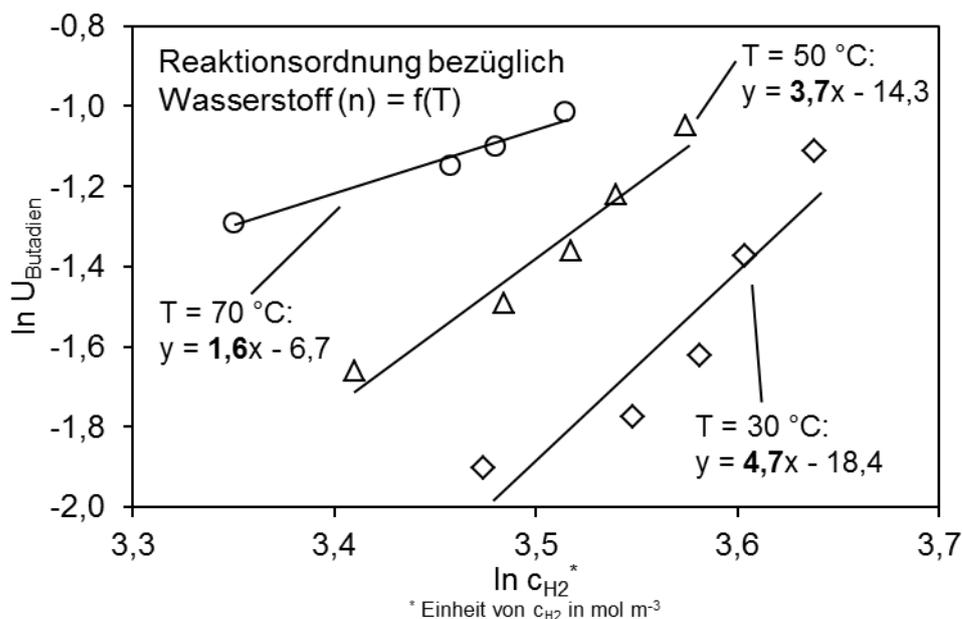


Abb. 5-41: Doppeltlogarithmische Auftragung des 1,3-Butadienumsatzes über der H_2 -Konzentration bei drei verschiedenen Temperaturen zur graphischen Ermittlung der Reaktionsordnung von Wasserstoff (n) (0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SC-MK-70, Clariant), IL [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, 30 - 70 °C, $\tau = 5,6 - 6,8 \text{ kg s m}^{-3}$ (bei Reaktionsbedingungen), $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 12 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 837 - 986 \text{ mbar}$, Rest: N_2 , $m_{\text{Kat}} = 0,22 \text{ g}$, $d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$).

Die Ordnung von Wasserstoff konnte experimentell nicht bestimmt werden, da sich eine starke Temperaturabhängigkeit zeigte ($n = f(T)$, siehe Abb. 5-41). In Tabelle 2-1 sind die Reaktionsordnungen für alle gemessenen Temperaturen dargestellt.

Tabelle 5-11: Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff für alle gemessenen Temperaturen

T in °C	30	40	50	60	70
Reaktionsordnung bzgl. H_2	4,7	4,9	3,7	2,4	1,6

Dieses Phänomen und auch der enorm hohe Wert der Reaktionsordnung konnte nicht endgültig geklärt werden, könnte aber mit der steigenden Löslichkeit von H_2 in der IL zusammenhängen. Auf Grund dieser Temperaturabhängigkeit ist die Beschreibung der Reaktionsrate durch einen einfachen Potenzansatz an einem SCILL-Katalysator nicht möglich.

5.3.6.2 Ansatz nach Langmuir Hinshelwood

Die Kinetik des SCILL-Katalysators wurde mit dem gleichen reaktionskinetischen Ansatz beschrieben, der auch für den unbeschichteten Katalysator verwendet wurde (Kap. 5.2.2.2, Gleichung (5-17)).

$$r = \frac{k(T) \cdot c_{H_2} \cdot c_{BD}}{(c_{H_2} + K(T) \cdot \frac{c_{BD}}{c_{H_2}})^2} \quad (5-17)$$

Die ermittelten Parameter für diesen Ansatz sind in Tabelle 5-12 wiedergegeben.

Tabelle 5-12: Parameter für den zusammengefassten reaktionskinetischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood (Gleichung (5-17)).

Parameter		
$k(T)$	$k_0(T) = 4,5 \cdot 10^2 \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A = 9720 \text{ J mol}^{-1}$
$K(T)$	$K_0(T) = 5,3 \cdot 10^3 \text{ mol m}^{-3}$	$Q_{ges} = 5500 \text{ J mol}^{-1}$

In Abb. 5-42 ist das Paritätsdiagramm zur Beschreibung der Güte dieses reaktionskinetischen Ansatzes dargestellt. Die Graphik verdeutlicht, dass dieses Modell die Versuche für variierende 1,3-Butadienkonzentrationen gut beschreiben. Bei der Variation der Wasserstoffkonzentration streuen die Ergebnisse allerdings sehr stark. Grund hierfür könnte auch hier die temperaturabhängige Löslichkeit des Wasserstoffs in der IL sein (bzw. der Effekt der temperaturabhängigen Ordnung unter Verwendung des Potenzansatzes), da vor allem die Daten bei niedriger Temperatur (30 und 40 °C) außerhalb der 20 %-Fehlergrenze liegen.

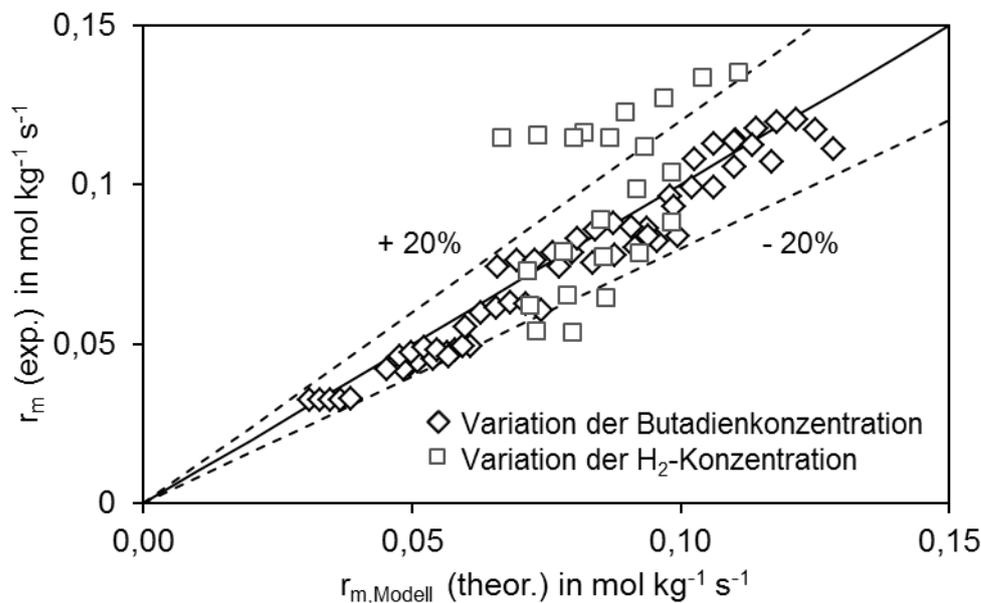


Abb. 5-42: Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte des verwendeten reaktionskinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Reaktionsrate an einem SCILL-Katalysator.

5.3.6.3 Ansatz nach Langmuir Hinshelwood unter Berücksichtigung der Gaslöslichkeit in der ionischen Flüssigkeit

Werden die Gaslöslichkeit von 1,3-Butadien und Wasserstoff in der IL berücksichtigt, so lässt sich nur ein marginaler Unterschied im Vergleich zum Reaktionsansatz nach Gleichung (5-17) feststellen. Hierzu muss erwähnt werden, dass für die Löslichkeit von 1,3-Butadien in der IL die experimentell ermittelten Werte verwendet wurden, wobei für Wasserstoff die Löslichkeit modelliert wurde, da die experimentellen Werte zwar einen steigenden Trend mit der Temperatur zeigen, als quantitative Werte aber nicht belastbar sind (siehe Kap. 5.5.1.3). Da das Paritätsdiagramm keine deutliche Abweichung zu Abb. 5-42 zeigt, wurde hier auf dessen Darstellung verzichtet.

5.4 Vergleich beider Katalysatorsysteme: unbeschichteter Katalysator vs. SCILL-Katalysator

Zum Vergleich der beiden Katalysatorsysteme - dem kommerziellen Katalysator und dem SCILL-Katalysator - wird zur Veranschaulichung eine Versuchsreihe herangezogen, welche die Tendenz für alle anderen Versuche beinhaltet. Abb. 5-8 (Kap. 5.2.1) zeigt, dass die Butanbildung am unbeschichteten Katalysator vor allem bei hohem 1,3-Butadienumsatz unvermeidlich ist. Im Gegensatz dazu wird am SCILL-Katalysator (Kap. 5.3.1, Abb. 5-23) auch bei Verweilzeiten, die höher sind als die, die für den Vollumsatz von 1,3-Butadien benötigt werden, kein bzw. kaum Butan (< 1 %) gebildet. Um die Aktivität beider Katalysatoren direkt vergleichen zu können, zeigt Abb. 5-43 den Umsatz von 1,3-Butadien als Funktion der modifizierten Verweilzeit. Für den SCILL-Katalysator bezieht sich die Masse des Katalysators nur auf den reinen Katalysator; die Masse der IL wird hier nicht betrachtet. Die Aktivität des SCILL-Katalysators liegt bei gleichen Prozessbedingungen (p, T) recht deutlich unter der des unbeschichteten Katalysators. Der Grund hierfür ist die IL-Schicht. Die Messungen zur Adsorption von 1,3-Butadien und 1-Buten auf dem SCILL-Katalysator (aktive Komponente und Träger, Kap. 5.5.2) legen nahe, dass die Löslichkeit der Edukte in der IL nicht als Ursache für die geringere Aktivität herangezogen werden kann. Eher ist die verringerte Aktivität mit einer konkurrierenden Adsorption zwischen der IL und dem 1,3-Butadien am Palladium zu erklären.

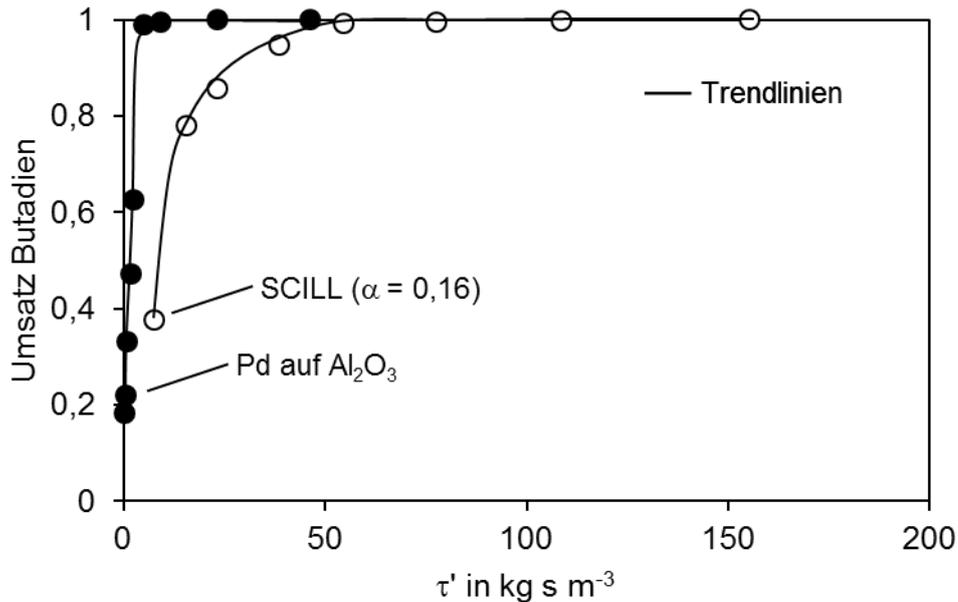


Abb. 5-43: Umsatz von 1,3-Butadien aufgetragen über die modifizierte Verweilzeit τ' für den unbeschichteten Pd-Katalysator (SC-MK-70, Clariant) sowie den SCILL-Katalysator (SC-MK-70, Clariant) beschichtet mit [DMIM][DMP] und einem α von 0,16 ($d_{\text{Partikel}} = 1,3$ mm, Schalenkatalysator, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $p_{\text{Butadien}} = 18,7$ mbar, $p_{\text{H}_2} = 0,981$ bar, 50 °C; **gefüllte Symbole:**, $m_{\text{Kat}} = 0,0161 - 0,708$ g, $\tau' = 0,4 - 46$ kg s m⁻³; **weiße Symbole:** $m_{\text{Kat}} = 0,21 - 3,34$ g, $\tau' = 7,8 - 155$ kg s m⁻³).

Werden die Anteile an 1-Buten und 2-Buten bezogen auf die Gesamtausbeute der Butene betrachtet, so zeigt sich, dass der unbeschichtete Katalysator (Abb. 5-44, gefüllte Symbole) auch bei niedrigem 1,3-Butadienumsatz deutlich mehr 2-Buten produziert (ca. 80 % 2-Buten im Vergleich zu ca. 40 % 2-Buten am SCILL-Katalysator). Bei steigendem Umsatz erhöht sich der 2-Buten Anteil noch, da das entstandene 1-Buten am Katalysator zu dem thermodynamisch stabileren 2-Buten isomerisiert wird. Beim SCILL-Katalysator bleibt die Verteilung der Butene über das gesamte Umsatzspektrum konstant (Abb. 5-44, weiße Symbole). Dabei handelt es sich um eine „kinetisch“ bedingte Verteilung, da sie nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht der Buten-Isomere entspricht.

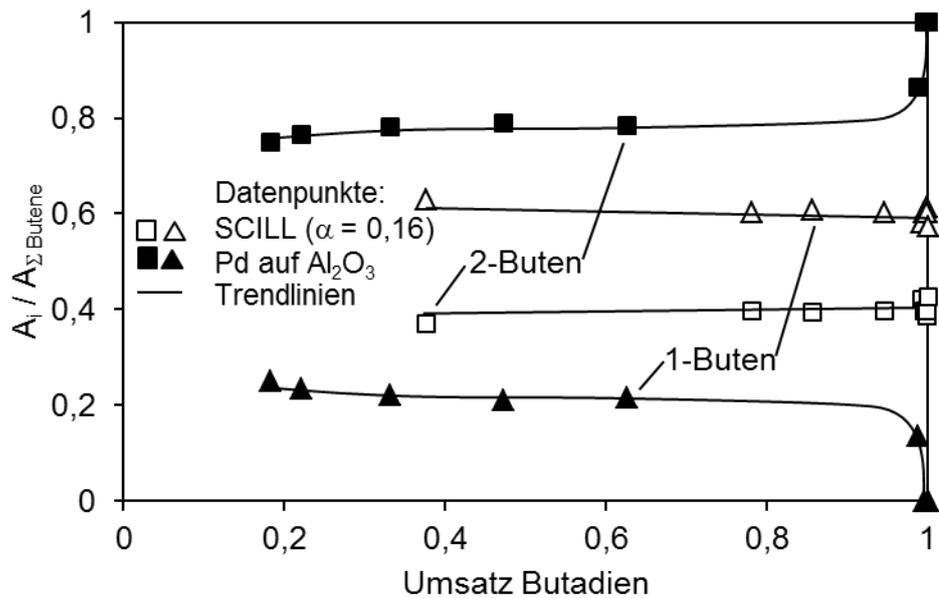


Abb. 5-44: Anteil von 1-Buten bzw. 2-Buten (*cis*- und *trans*-Buten) bezogen auf die gebildete Summe der Butene ($d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 18,7 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,981 \text{ bar}$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$; **Gefüllte Symbole:** unbeschichteter Katalysator (SC-MK-70, Clariant) $m_{\text{Kat}} = 0,0161 - 0,708 \text{ g}$, $\tau' = 0,4 - 46 \text{ kg s m}^{-3}$; **weiße Symbole:** SCILL-Katalysator (SC-MK-70, Clariant, IL [DMIM][DMP]) $m_{\text{Kat}} = 0,21 - 3,34 \text{ g}$, $\tau' = 7,8 - 272 \text{ kg s m}^{-3}$).

Bei einem höherem Partialdruckverhältnis von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 100$ bleibt die Verteilung der Butene am SCILL-Katalysator gleich (Abb. 5-45, weiße Symbole); die IL-Schicht unterdrückt folglich die Fähigkeit des Palladiums, Olefine zu isomerisieren. Am unbeschichteten Katalysator (Abb. 5-45, gefüllte Symbole) setzt bedingt durch den hohen Wasserstoffpartialdruck (Kap. 2.1.5) die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten schon bei niedrigerem 1,3-Butadienumsatz ein.

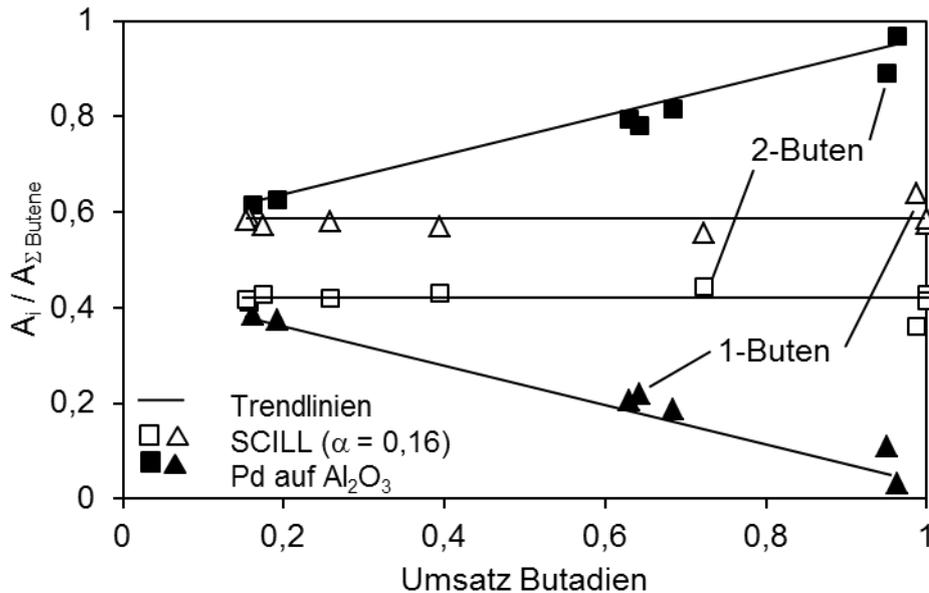


Abb. 5-45: Anteil von 1-Buten bzw. 2-Buten (*cis*- und *trans*-Buten) bezogen auf die gebildete Summe der Butene ($d_{\text{Partikel}} = 1,3 \text{ mm}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 100$, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$, $p_{\text{Butadien}} = 10 \text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,99 \text{ bar}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$; **Gefüllte Symbole:** $m_{\text{Kat}} = 0,12 - 1,61 \text{ g}$, $\tau' = 2,2 - 29 \text{ kg s m}^{-3}$; **weiße Symbole:** $m_{\text{Kat}} = 1,1 - 6,94 \text{ g}$, $\tau' = 40 - 1000 \text{ kg s m}^{-3}$).

5.5 Ergänzende Untersuchungen und Schlussfolgerungen

5.5.1 Löslichkeit der Reaktionsgase in ionischen Flüssigkeiten

5.5.1.1 Temperaturabhängige Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in [DMIM][DMP]

Wird in einem SCILL-System die IL-Schicht so weit verringert, dass nur noch eine zweidimensionale IL-Monolage den Träger bedeckt, so muss der Begriff der Löslichkeit der Reaktionsgase in der ionischen Flüssigkeit, der sich auf dreidimensionale Matrizes bezieht, überdacht werden. In der Regel ist die IL auf dem Träger sorbiert, wobei vor allem das Kation mit der Oberfläche wechselwirkt [88]. Trotz der geringen IL-Schicht kann die Löslichkeit als Ursache für die Steigerung der Butenselektivität nicht ausgeschlossen werden. So könnte auch durch eine sinkende Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL und durch eine zugleich steigende H_2 -Löslichkeit [57] der Temperatureffekt eines SCILL-Katalysators (Abb. 5-25) erklärt werden. Daher wurde die Löslichkeit der C_4 -Kohlenwasserstoffe in der IL in der Magnetschwebewaage gemessen (siehe Abb. 5-46).

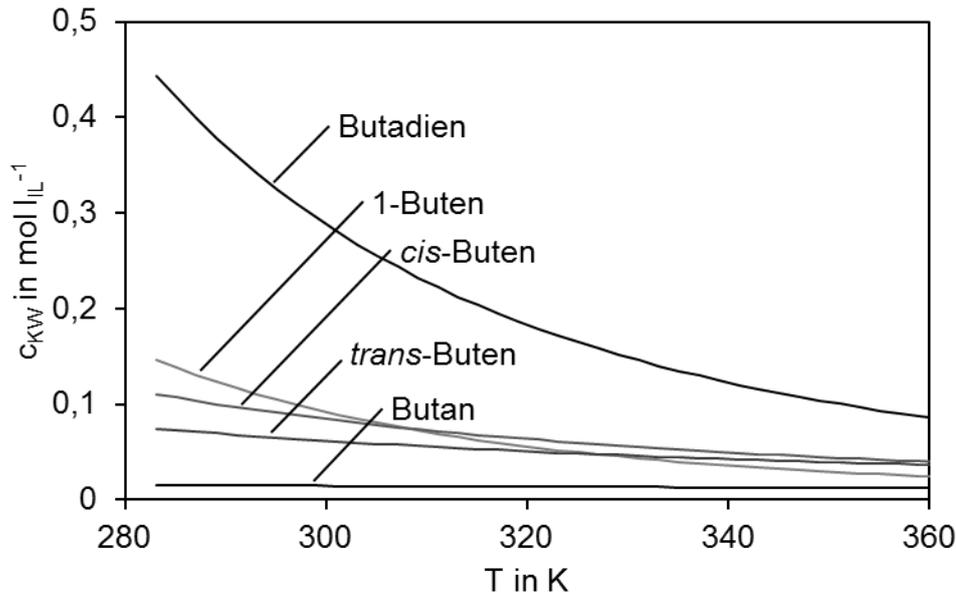


Abb. 5-46: Temperaturabhängige Gaslöslichkeit von 1,3-Butadien, Buten (1-, *trans*- und *cis*-) und Butan in [DMIM][DMP], gemessen in der Magnetschwebewaage und berechnet über die jeweiligen Henry-Koeffizienten und die Temperaturabhängigkeit nach van't-Hoff ($p_{\text{ges}} = p_{\text{C4}} = 1 \text{ bar}$).

Der Henry-Koeffizient wurde nach Gleichung (5-18) berechnet:

$$k_{H,pc}(T) = \frac{p_{KW}}{c_{KW \text{ in IL}}} \quad (5-18)$$

Die Temperaturabhängigkeit kann nach van't Hoff durch Gleichung (5-19) beschrieben werden:

$$k_{H,pc}(T) = k_{H,pc}(T^\theta) \cdot e^{-c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta}\right)} \quad (5-19)$$

Der Henry-Koeffizient, die Konstante C und die Löslichkeit des gemessenen Gases bei 50 °C sind in Tabelle 5-13 gegeben.

Tabelle 5-13: Henry-Koeffizient (bei 298 K) und Konstante C in Abhängigkeit der Temperatur zur Bestimmung der Löslichkeit von C₄-Kohlenwasserstoffen in der IL [DMIM][DMP]. Die Temperaturabhängigkeit wird durch eine modifizierte van't-Hoff-Gleichung beschrieben. T⁰ entspricht der Standardtemperatur von 298 K.

C ₄ -Kohlenwasserstoff	k _{H,pc} (T ⁰), T ⁰ =298 K [l bar mol ⁻¹]	C [K]	Löslichkeit bei 50 °C (p _{Butadien} = p _{ges} = 1 atm) [mol l ⁻¹]
1,3-Butadien	3,3	2177,7	0,171
1-Buten	10,4	2384	0,052
<i>trans</i> -Buten	15,9	942	0,049
<i>cis</i> -Buten	11,5	1355	0,061
Butan	68,8	291	0,013

Die Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe (siehe Abb. 5-46) folgt einer klaren Tendenz: 1,3-Butadien > Buten-Isomere > Butan. Bei 50 °C ist die Löslichkeit von 1,3-Butadien in [DMIM][DMP] 3,5-mal höher als die Löslichkeit von *trans*-Buten. Wird nur die Löslichkeit als Grund für die Selektivitätssteigerung zu den Butenen angesehen, so wird die Reihenfolge der Löslichkeit bestätigt. Die effektive Konzentration der Butene an der Katalysatoroberfläche wird durch die schlechte Löslichkeit in der IL verringert und die Folgereaktion zu Butan kann nur vermindert stattfinden.

Um den theoretischen Einfluss der Löslichkeit auf die Selektivitätssteigerung der betrachteten Reaktion zu berechnen, wurde ein einfaches Modell gewählt unter Berücksichtigung der folgenden Annahmen:

- (1) Bei den Reaktionsschritten von 1,3-Butadien über Buten zu Butan handelt es sich jeweils um eine Reaktion 1. Ordnung (*Butadien* $\xrightarrow{k_1}$ *Buten* $\xrightarrow{k_2}$ *Butan*).
- (2) Das Verhältnis von k₁/k₂ mit Annahme 1. Ordnung wurde aus den Hydrierversuchen des unbeschichteten Katalysators bestimmt und beträgt k₁/k₂ = 0,2.
- (3) Ist nur die Löslichkeit ausschlaggebend für den selektivitätssteigernden Effekt, so muss sich das Verhältnis k₁/k₂ von 0,2 auf 0,7 ändern, da die Löslichkeit von Butadien in der IL (bei 50 °C) um ein 3,5-faches höher ist als Buten.

Die Reaktionsgleichungen wurden aufgestellt und mit Angabe des Verhältnisses k₁/k₂ mittels einer Simulationssoftware (Simulink) berechnet.

In Abb. 5-47 ist der Verlauf der Konzentrationsabnahme von 1,3-Butadien über die auf 99,5 % Umsatz normierte Verweilzeit als gestrichelte Linie dargestellt.

Zusätzlich dazu sind die Ausbeuten von Butan und Buten für die jeweiligen Katalysatoren aufgetragen, wobei $k_1/k_2 = 0,2$ dem unbeschichteten Katalysator entspricht und $k_1/k_2 = 0,7$ das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wiedergibt, wenn **nur** die Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe in der IL die Selektivität beeinflusst.

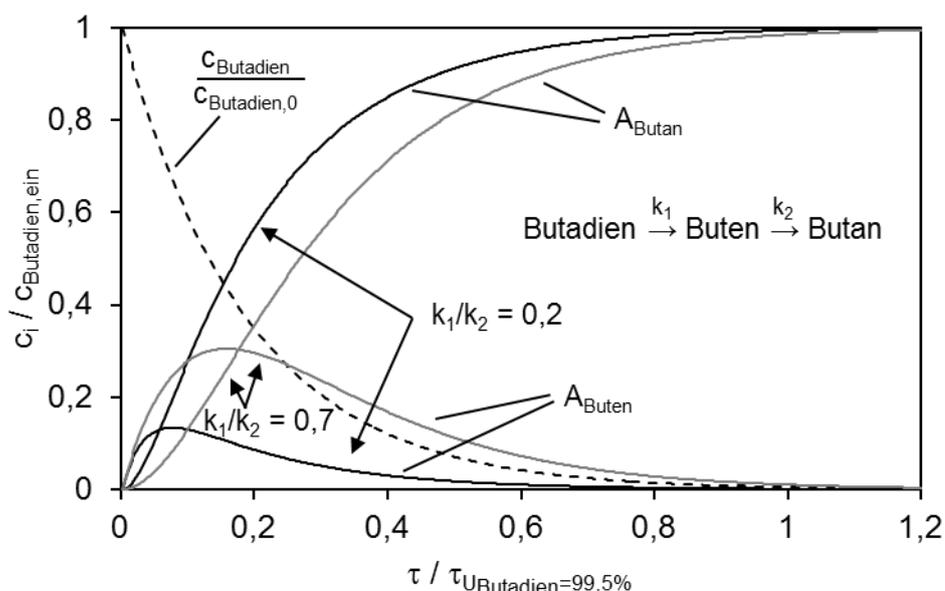


Abb. 5-47: Verlauf der Hydrierung von 1,3-Butadien unter der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung. Die gestrichelte Linie stellt die normierte Abnahme der Konzentration von 1,3-Butadien dar. Die schwarzen Linien entsprechen der Ausbeute zu Buten ($k_1/k_2 = 0,2$). Wird bei einem SCILL-Katalysator nur die Löslichkeit berücksichtigt (bei 50 °C ist die Löslichkeit von 1,3-Butadien in der IL [DMIM][DMP] 3,5-mal größer als Buten), so ergibt sich für $k_1/k_2 = 0,7$.

In Abb. 5-48 ist der gleiche Verlauf gezeigt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit jedoch nur die Ausbeute an Buten aufgetragen ist; zusätzlich zu den beiden in Abb. 5-48 dargestellten Simulationen ist auch der reale (gemessene) Verlauf eines SCILL-Katalysators eingefügt. Diese Abbildung zeigt deutlich, dass der Effekt der Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe in der IL nicht ausschlaggebend für den SCILL-Effekt ist.

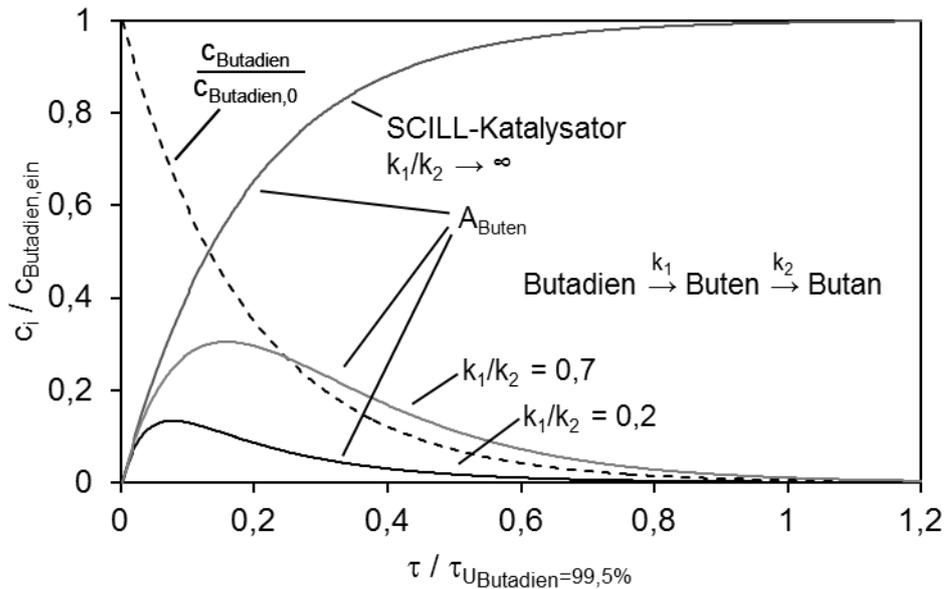


Abb. 5-48: Verlauf der Hydrierung von 1,3-Butadien mit der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung wie in **Abb. 5-47**. Zusätzlich dazu der Verlauf der Ausbeute eines SCILL-Katalysators (50 °C, [DMIM][DMP], $\alpha = 0,16$, $p_{\text{ges}} = 1\text{bar}$).

Auch **Abb. 5-49** verdeutlicht, dass die Löslichkeit nicht der Grund bzw. nicht der ausschlaggebende Effekt für die Selektivitätssteigerung eines SCILL-Katalysators ist. In dieser Abbildung sind die Butenselektivitäten für unterschiedliche k_1/k_2 -Verhältnisse gegen den 1,3-Butadienumsatz aufgetragen, wobei bei $k_1/k_2 = 0,2$ (unbeschichteter Katalysator) zusätzlich Messwerte mit aufgetragen sind (Raute). Zur Verdeutlichung, dass die Löslichkeit der C_4 Kohlenwasserstoffe in der IL nicht die für den SCILL-Katalysator erwartete Selektivitätssteigerung erbringt, sind auch die Messdaten eines SCILL-Katalysators mit aufgetragen (Dreieck).

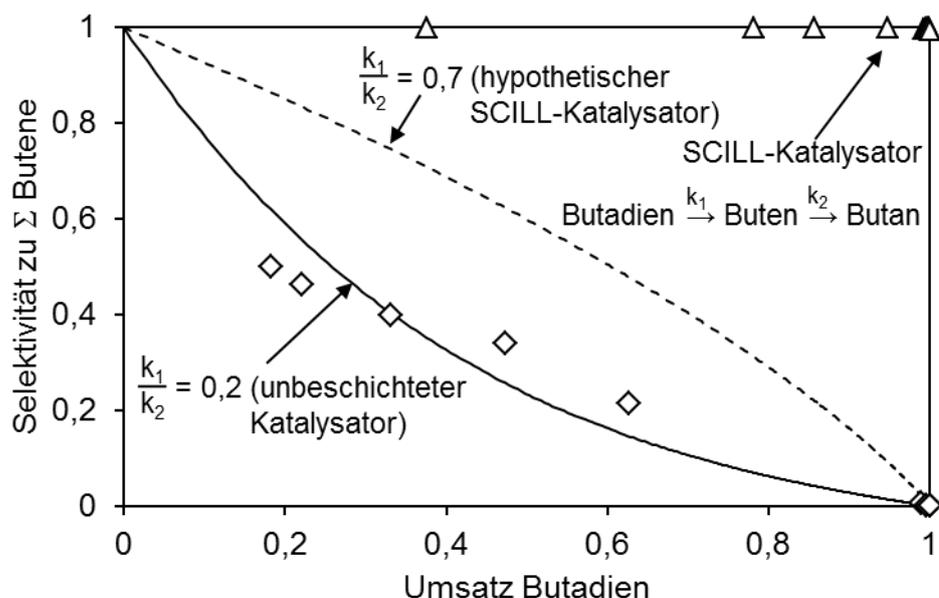


Abb. 5-49: Selektivität zu der Summe der Buten-Isomere aufgetragen über dem Umsatz von 1,3-Butadien für verschiedene Verhältnisse von k_1/k_2 . $k_1/k_2 = 0,2$ entspricht einer Hydrierung von 1,3-Butadien und Buten am unbeschichteten Katalysator (Messdaten: Raute). Bei $k_1/k_2 = 0,7$ ist die Löslichkeit von 1,3-Butadien und Buten in der ionischen Flüssigkeit eingerechnet (50 °C). Um zu verdeutlichen dass die Selektivität zu den Buten-Isomeren des „realen“ SCILL-Katalysators noch deutlich darüber liegt sind zusätzlich die Messwerte eines realen SCILL-Katalysators mit aufgetragen (Dreieck, $S_{\text{Butene}} \approx 1$).

5.5.1.2 Temperaturabhängige Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in [C₄MIM][DMP]

Die Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe wurden auch in [C₄MIM][DMP] experimentell bestimmt (siehe Abb. 5-50 und Tabelle 5-14). 1,3-Butadien, 1-Buten und Butan weisen in [C₄MIM][DMP] höhere Löslichkeiten auf als in [DMIM][DMP]. Die Messergebnisse sind, unter der Annahme, dass eine längere Seitenkette in 1-Position am Imidazoliumkation die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen verbessert, in Übereinstimmung mit der Literatur [58, 91].

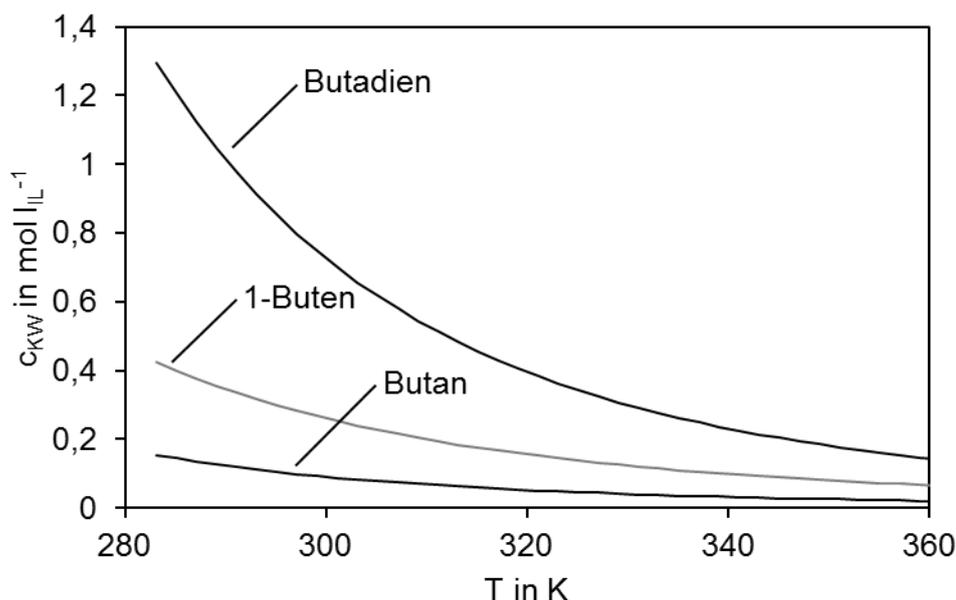


Abb. 5-50: Temperaturabhängige Gaslöslichkeiten von 1,3-Butadien, 1-Buten und Butan in [BMIM][DMP] ($p_{\text{ges}} = p_{\text{C}_4} = 1 \text{ bar}$).

Möglicherweise kann die höhere Aktivität eines SCILL-Katalysators mit [C₄MIM][DMP] als IL im Vergleich zu [DMIM][DMP] durch die verbesserte Löslichkeit erklärt werden (Abb. 5-30). Außerdem könnte die verbesserte Löslichkeit von 1,3-Butadien in [C₄MIM][DMP] mit der Annahme, dass die Wasserstofflöslichkeit in [C₄MIM][DMP] im Vergleich zu [DMIM][DMP] (Kap. 5.5.1.3) entweder gleich bleibt oder steigt, erklären, warum der Temperatureffekt (Abb. 5-31) bei SCILL-Katalysatoren, deren ILs längere Seitenketten am Kation besitzen, nicht bzw. nicht bei niedrigen Temperaturen auftritt.

Tabelle 5-14: Henry-Koeffizient bei 298 K und Konstante C für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von C₄-Kohlenwasserstoffen in der IL [C₄MIM][DMP]. Die Temperaturabhängigkeit wird durch eine modifizierte van't-Hoff-Gleichung beschrieben. T⁰ entspricht der Standardtemperatur von 298 K.

C ₄ -Kohlenwasserstoff	$k_{\text{H,pc}}(T^0), T^0=298 \text{ K}$ [l atm mol ⁻¹]	C [K]	Löslichkeit bei 50 °C ($p_{\text{Butadien}} = p_{\text{ges}} = 1 \text{ atm}$) [mol l ⁻¹]
1,3-Butadien	1,3	2916	0,362
1-Buten	3,6	2462	0,145
Butan	10,4	2670	0,048

5.5.1.3 Temperaturabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP]

Durch die in Kap. 4.5 beschriebene Messmethode konnte nur eine Tendenz bezüglich der Löslichkeit von H_2 in der ionischen Flüssigkeit ermittelt werden (siehe Abb. 5-51), eine quantitative Analyse und damit die Bestimmung der Henry-Konstanten ist mit diesem Messaufbau nicht aussagekräftig, da die Standardabweichung vor allem bei 72 °C sehr hoch ist. Die Messdaten für drei gemessene Temperaturen sind in Anhang E, Tab. E - 1 gegeben.

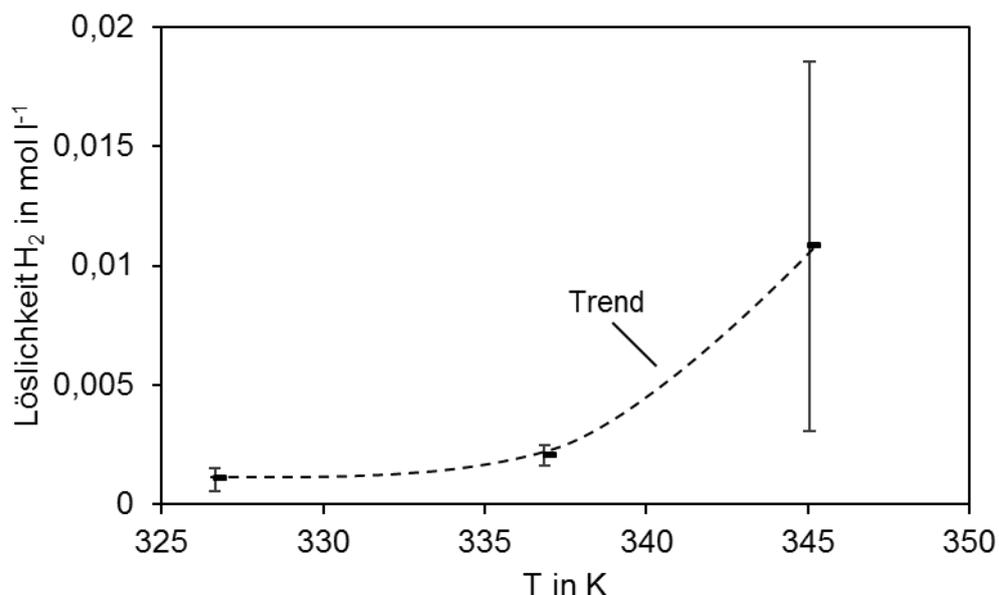


Abb. 5-51: Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP] gemessen bei drei unterschiedliche Temperaturen (53,5, 64 und 72 °C). Der Gesamtdruck entspricht dem Wasserstoffpartialdruck, $p_{H_2} = 13$ bar.

Aus der Temperaturvariation geht jedoch deutlich hervor, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in der IL [DMIM][DMP] mit der Temperatur steigt; dieser Effekt widerspricht der gängigen Meinung über Gaslöslichkeit in der IL, ist aber für H_2 in der Literatur bekannt [57, 92].

5.5.2 Adsorption der Reaktionsgase auf unbeschichteten Katalysatoren und SCILL-Katalysatoren

5.5.2.1 Experimentelle Bestimmung der Adsorption von 1,3-Butadien und Buten auf einem unbeschichteten Katalysator und SCILL-Katalysator (Messungen in der Magnetschwebewaage)

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Adsorption der Reaktionsgase (1,3-Butadien und *trans*-Buten) auf einem unbeschichteten und einem SCILL-Katalysator zu untersuchen. In Abb. 5-52 sind die Sorptionsmessungen von 1,3-Butadien auf beiden getesteten Katalysatorsystemen dargestellt, wobei die weiß ausgefüllten Symbole die Adsorption und die schwarz

ausgefüllten Symbole die Desorption kennzeichnen. In Abb. 5-53 sind die Sorptionsmessungen von *trans*-Buten auf beiden Katalysatorsystemen dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Beladung des Katalysators in $\text{g}_{\text{C}_4}/\text{g}_{\text{Katalysator}}$ über das Verhältnis von eingestelltem Druck über den Satttdampfdruck p_0 der Komponente bei Raumtemperatur ($p_{0,\text{Butadien}} = 2,51 \text{ bar}$, $p_{0,\text{trans-Buten}} = 2,69 \text{ bar}$). Die Menge an 1,3-Butadien bzw. *trans*-Buten, die durch reine Löslichkeit in der IL des SCILL-Katalysators aufgenommen werden kann, ist jeweils als gestrichelte Linie dargestellt.

Wird der SCILL-Katalysator näher betrachtet (siehe Abb. 5-52), so ist zu erkennen, dass die maximale Menge an adsorbiertem 1,3-Butadien deutlich unter dem Wert für den unbeschichteten Katalysator liegt. Dies gilt in gleicher Weise für die Adsorption von *trans*-Buten auf dem SCILL-Katalysator (siehe Abb. 5-53).

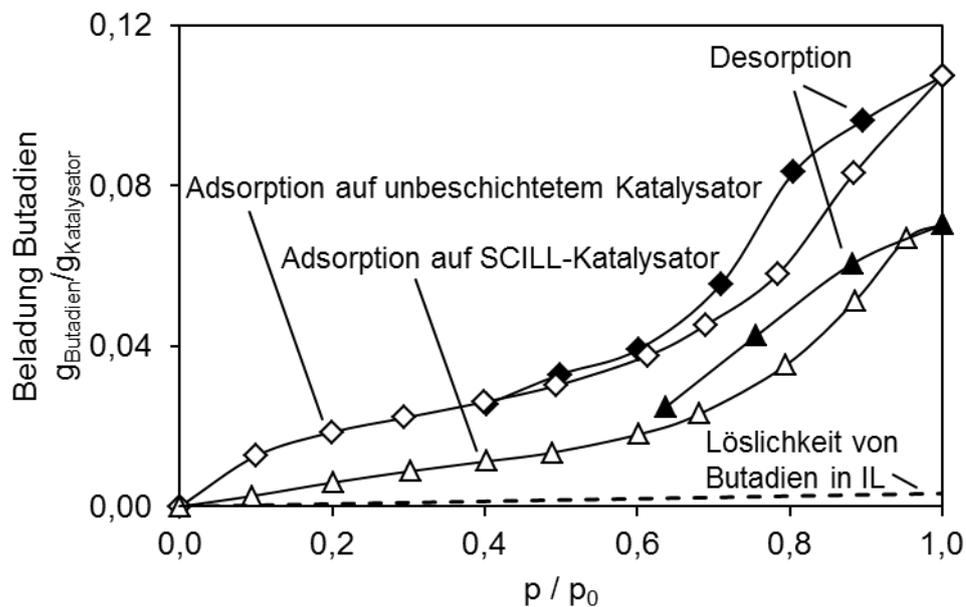


Abb. 5-52: Adsorptions- und Desorptionsisotherme von 1,3-Butadien auf einem unbeschichteten Katalysator (10 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 , *Sigma Aldrich*) und dem SCILL-Katalysator ([DMIM][DMP], $\alpha = 0,38$) bei $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Beladung bezieht sich bei dem SCILL-Katalysator auf die Masse Katalysators ohne IL. Die weiß gefüllten Symbole stellen die Adsorption, die schwarz gefüllten die Desorption dar.

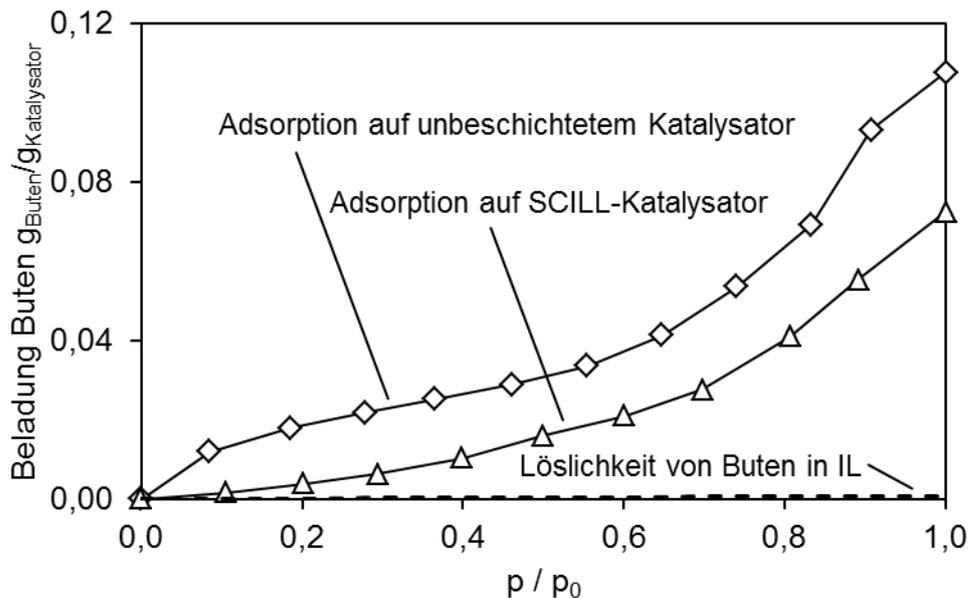


Abb. 5-53: Adsorptionsisotherme von *trans*-Buten auf einem unbeschichteten Katalysator (10 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 , *Sigma Aldrich*) und dem SCILL-Katalysator ([DMIM][DMP], $\alpha = 0,38$) bei 24 °C. Die Beladung bezieht sich für den SCILL-Katalysator auf die Masse Katalysator ohne IL.

Zieht man einen Vergleich zwischen den Adsorptionsisothermen von 1,3-Butadien und Buten auf beiden Katalysatoren (beschichtet und unbeschichtet), so ist zwischen der adsorbierten Menge 1,3-Butadien pro $g_{\text{Katalysator}}$ und der Menge Buten kein Unterschied zu erkennen (siehe Abb. 5-54). Dies liegt daran, dass es sich hierbei vor allem um eine Physisorption auf dem Trägermaterial und nicht um einen Lösungsvorgang handelt. Die Löslichkeit (vgl. Kap. 5.5.1) spielt somit für die Adsorption der Kohlenwasserstoffe auch keine Rolle. Da die Löslichkeitsmessungen gezeigt haben, dass 1,3-Butadien in [DMIM][DMP] 3,5-mal besser löslich ist als Buten (siehe Abb. 5-46), müsste sich dies ansonsten in den Adsorptionsmessungen bemerkbar machen.

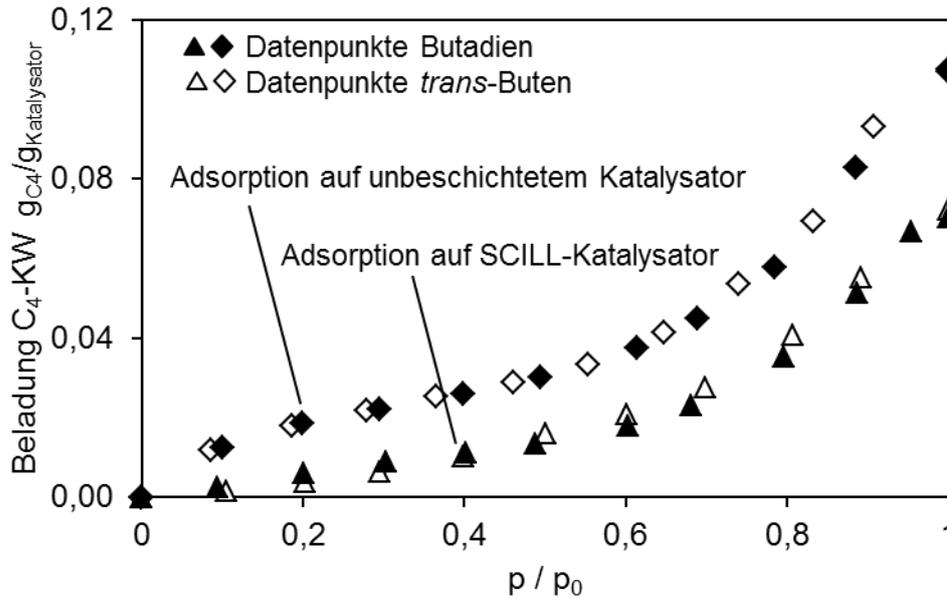


Abb. 5-54: Adsorptionsisotherme von 1,3-Butadien und *trans*-Buten auf einem unbeschichteten Katalysator (10 Gew.-% Pd auf Al₂O₃, *Sigma Aldrich*) und dem SCILL-Katalysator ([DMIM][DMP], $\alpha = 0,38$) bei 24 °C. Die Beladung bezieht sich bei dem SCILL-Katalysator auf die Masse Katalysator ohne IL.

Zur Erklärung der verringerten Adsorption der Reaktionsgase auf dem SCILL-Katalysator wird die BET-Theorie der Multilayer-Adsorption für eine durch die Porengröße begrenzte limitierte Anzahl an Schichten herangezogen [93, 94]. Voraussetzung hierfür ist, dass die Anzahl der Schichten durch n_{\max} begrenzt ist.

$$\theta = \frac{C_{BET} \frac{p_A}{p_A^*} \left[1 - (n_{\max} + 1) \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)^{n_{\max}} + n_{\max} \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)^{n_{\max}+1} \right]}{\left[1 - \frac{p_A}{p_A^*} \right] \left[1 + (C_{BET} - 1) \frac{p_A}{p_A^*} - C_{BET} \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)^{n_{\max}+1} \right]} \quad (5-20)$$

θ beschreibt den relativen Bedeckungsgrad, p_A den aktuellen Druck der Komponente A und p_A^* den Sättigungsdampfdruck der Komponente A. C_{BET} ist die BET-Konstante, die sich aus der Adsorptionenthalpie der Monolayer und der Kondensationenthalpie ergibt:

$$C_{BET} = e^{\frac{-\Delta_{ads}H_{mono} + \Delta_{ads}H_L}{RT}} \quad (5-21)$$

Zur Berechnung von n_{\max} wird Gleichung (5-22) verwendet:

$$n_{max} \approx \frac{\frac{d_{pore}}{2}}{s_{Mono}} - 2 \quad (5-22)$$

In Gleichung (5-22) ist d_{pore} der mittlere Porendurchmesser (gemessen durch Physisorption von N_2) und s_{Mono} die Schichtdicke der Monolage der adsorbierten Komponente. Zu beachten ist hierbei, dass sich der mittlere Porendurchmesser durch die IL-Beschichtung vergrößert, da vor allem kleinere Poren verschlossen werden. So steigt der Porendurchmesser von 9 nm beim unbeschichteten Katalysator auf 12,7 nm beim SCILL-Katalysator; des Weiteren wird durch die Beschichtung mit der IL die zugängliche Oberfläche verkleinert (siehe Tabelle 5-15).

Tabelle 5-15: Oberfläche und mittlerer Porendurchmesser der zwei verwendeten Katalysatoren. Zusätzlich sind die Schichtdicke der Monolage des Adsorbats und die maximale Anzahl an adsorbierten Schichten auf dem jeweiligen Katalysator aufgeführt. Der Katalysator (10 % Pd auf Al_2O_3) wurde von *Sigma Aldrich* bezogen, die Beschichtung für den SCILL-Katalysator wurde standardmäßig durchgeführt. Die berechnete Monolage liegt bei diesem Katalysator bei $\alpha = 0,38$.

	10 % Pd auf Al_2O_3 (<i>Sigma Aldrich</i>)	10 % Pd auf Al_2O_3 (<i>Sigma Aldrich</i>) + [DMIM][DMP], $\alpha = 0,38$ ^{a)}
innere Oberfläche (nach BET)	85 m ² /g	42 m ² /g
mittlerer Porendurchmesser	9 nm	12,7 nm
Schichtdicke der adsorbierten Monolage s_{Mono} ^{b)}	0,34 nm	0,34 nm
maximale Anzahl der adsorbier- ten Schichten n_{max} ^{c)}	11,2	16,7

^{a)} Oberfläche und mittlerer Porendurchmesser (nach BET) des SCILL-Katalysators sind auf die Masse des IL-freien Katalysators bezogen.

^{b)} Berechnung der Schichtdicke entsprechend Kapitel 4.4.3

^{c)} Molekülgröße von 1,3-Butadien berechnet über die geometrische Struktur des Moleküls zzgl. der Van-der-Waals-Radien. Annahme: Das 1,3-Butadien liegt planar auf der Oberfläche (Berechnung $A_{Butadien}$ siehe Kap. 4.4.3). Weitere Vereinfachung: 1,3-Butadien und *trans*-Buten haben ähnliche geometrische Ausmaße.

Werden die Daten für die Modellierung in die BET-Gleichung eingesetzt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten (Abb. 5-55 und Abb. 5-56):

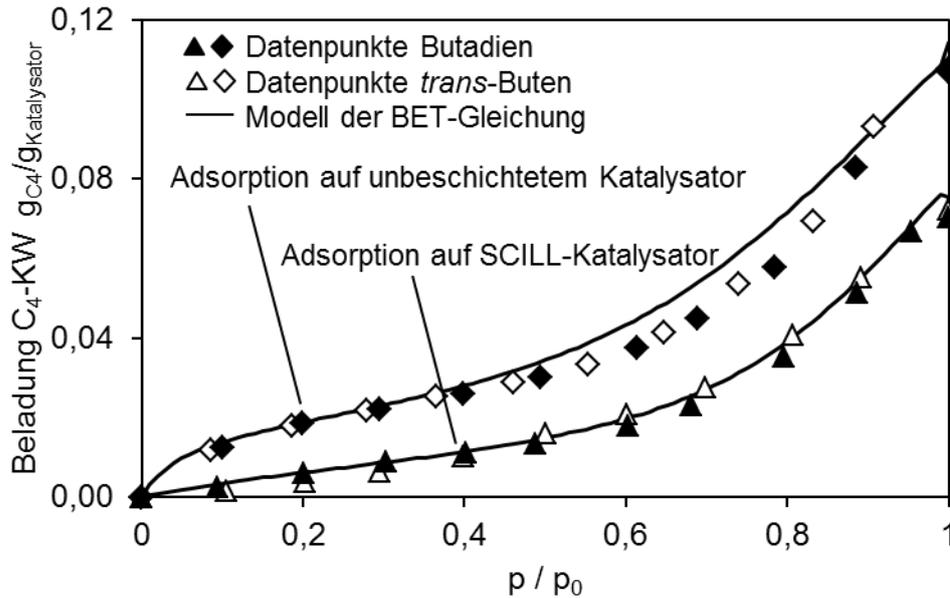


Abb. 5-55: Vergleich der Adsorptionsisothermen von 1,3-Butadien und *trans*-Buten auf dem unbeschichteten und dem SCILL-Katalysator inklusive der modellierten BET-Gleichung mit einer begrenzten Anzahl an Schichten (n_{\max} , siehe Gleichung (5-20)). C_{BET} des unbeschichteten Katalysators liegt bei 20, SCILL-Katalysator: $C_{\text{BET}} = 5$.

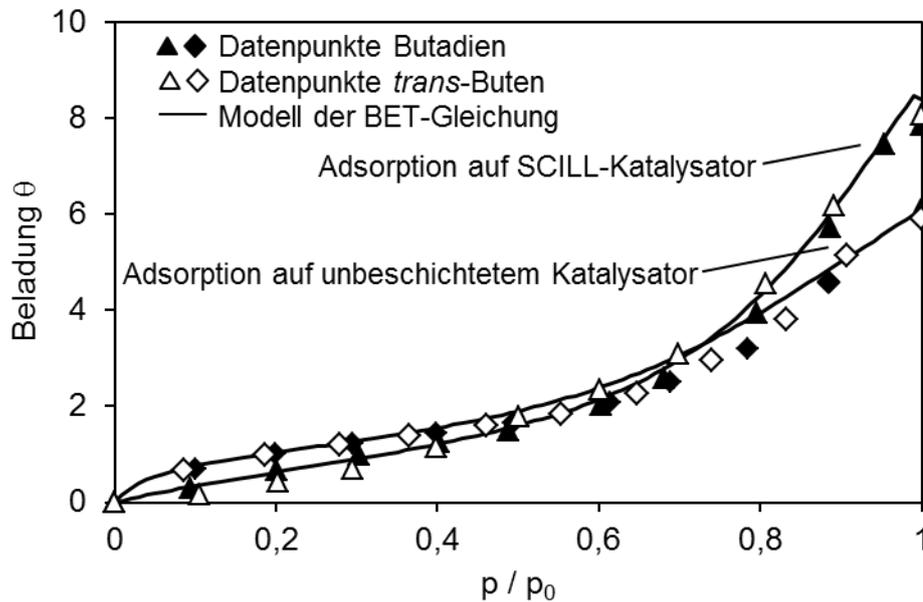


Abb. 5-56: Vergleich der Adsorptionsisothermen von 1,3-Butadien und *trans*-Buten auf einem unbeschichteten und einem SCILL-Katalysator inklusive der modellierten BET-Gleichung mit einer begrenzten Anzahl an Schichten (n_{\max} , siehe Gleichung (5-20)). θ ist der Bedeckungsgrad relativ zur Kapazität der Monolayer. C_{BET} des unbeschichteten Katalysators liegt bei 20, SCILL-Katalysator: $C_{\text{BET}} = 5$.

In beiden Modellen wird jeweils nur die BET-Konstante C_{BET} gefittet. Diese Konstante hat aber nur einen geringen Einfluss auf das gesamte Modell. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 5-57 die Adsorption auf dem SCILL-Katalysator ein weiteres Mal dargestellt, zusätzlich dazu drei Modelle nach der BET-Gleichung mit drei unterschiedlichen C_{BET} -Konstanten ($C_{\text{BET}} = 5, 10$ und 20).

Durch die Kondensationsenthalpie von 1,3-Butadien ($-21,47$ kJ/mol, [81]) ergibt sich nach Gl. (5-21) die Adsorptionsenthalpie der Monolage 1,3-Butadien zu $-28,9$ kJ/mol auf dem unbeschichteten Katalysator und zu $-24,9$ kJ/mol auf dem SCILL-Katalysator. Hierbei ist zu beachten, dass es sich um eine durchschnittliche Adsorptionsenthalpie handelt, da 1,3-Butadien (und Buten) sowohl auf dem Träger als auch auf der aktiven Komponente (10 Gew.-% Pd) adsorbieren.

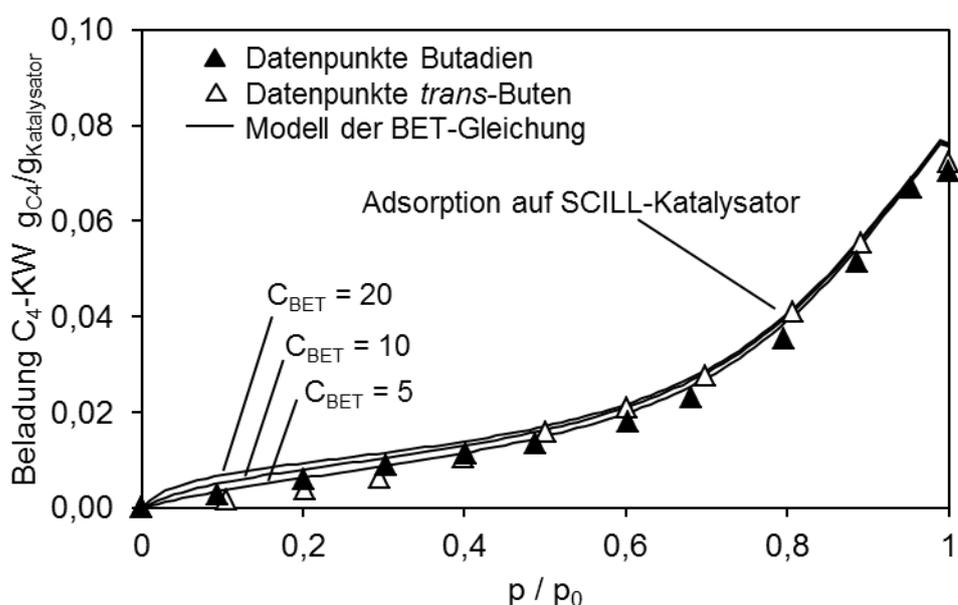


Abb. 5-57: Einfluss der BET-Konstante ($C_{\text{BET}} = 5, 10$ und 20) auf das Modell der BET-Gleichung am Beispiel der Adsorption von 1,3-Butadien und *trans*-Buten auf einem SCILL-Katalysator.

In Abb. 5-55 sind die Adsorptionsisothermen von 1,3-Butadien und *trans*-Buten auf dem unbeschichteten und dem SCILL-Katalysator sowie das jeweilige BET-Modell dargestellt. Im Gegensatz zu Abb. 5-55 ist in Abb. 5-56 der Bedeckungsgrad θ relativ zur Monolage wiedergegeben. Durch diese „Standarddarstellung“ liegt die Adsorption der C_4 -Komponenten mit ca. 8 Monolagen auf dem SCILL-Katalysator deutlich über dem unbeschichteten Katalysator (6 Monolagen). Der Grund hierfür ist der Porendurchmesser. Dieser nimmt durch die Beschichtung mit der ionischen Flüssigkeit von 9 nm auf 12,7 nm zu, da vor allem die kleinen Poren geflutet oder durch die IL unzugänglich gemacht werden.

Die Messungen der Adsorptionsisothermen von 1,3-Butadien und Buten auf dem unbeschichteten und dem SCILL-Katalysator zeigen deutlich (z.B. Abb. 5-52, adsorbierte Menge an 1,3-Butadien im Vergleich zu der durch Löslichkeit aufgenommenen Menge 1,3-Butadien), dass auch hier die Kohlenwasserstofflöslichkeit in der IL nicht der Grund für die Verschiebung der Selektivitäten sein kann. Durch diese Messmethode ist es allerdings nicht möglich, den Unterschied der Adsorption von 1,3-Butadien und Buten auf Palladium hervorzuheben. Dies liegt vor allem daran, dass die Adsorption der beiden Gase auf dem Trägermaterial sehr ausgeprägt und damit nicht vernachlässigbar ist.

5.5.2.2 Experimentell bestimmte Adsorption von Wasserstoff auf einem unbeschichteten Katalysator und SCILL-Katalysator (Titrationsmessungen)

Zur Untersuchung des Einflusses der ionischen Flüssigkeit auf die Adsorption von Wasserstoff wurden sowohl der unbeschichtete Katalysator als auch zwei SCILL-Katalysatoren ([DMIM][DMP] und [C₆MIM][DMP]) herangezogen. Ziel war es, die Adsorption von Wasserstoff durch eine Chemisorptionsanalyse für die unterschiedlichen Katalysatoren zu quantifizieren. *Wörz et al.* stellten fest, dass die Wasserstoffaufnahme durch eine IL deutlich reduziert wird und auch der IL-Gehalt eine deutliche Rolle spielt [69]. Die Autoren führen die reduzierte Aktivität des SCILL-Katalysators zum Teil auf diesen Effekt zurück.

Auch die Variation der IL (Kap. 5.3.3.2) zeigt einen merklichen Trend: Je länger die Seitenkette des Kations ist, desto aktiver ist das SCILL System. Daher wurden neben dem unbeschichteten Katalysator (10 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃, *Sigma-Aldrich*) und dem [DMIM][DMP]-SCILL-Katalysator auch das SCILL-System mit [C₆MIM][DMP] auf 10 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃ (*Sigma-Aldrich*) untersucht. Der Pd-Anteil wurde vom Standardkatalysator (0,3 Gew.-% Pd, SC-MK-70, *Clariant*) auf 10 Gew.-% erhöht, um die eingesetzte Katalysatormenge reduzieren zu können. Der für die Messungen verwendete Katalysator wurde von der Firma *Sigma-Aldrich* bezogen. Die Ergebnisse der Wasserstofftitration sind in Tabelle 5-16 dargestellt.

Tabelle 5-16: Ergebnisse der Wasserstofftitration der drei vermessenen Katalysatoren bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Katalysator	IL	Porenfüllgrad α	$T_{\text{Titration}}$ (°C)	$n_{\text{H}_2, \text{ads}}^c$ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{STP}^d$)
10 % Pd auf Al_2O_3^a	-	-	50	207,6
			75	190,3
			100	173,2
10 % Pd auf Al_2O_3^a	[DMIM][DMP]	0,38 ^b	50	153,2
			75	142,9
			100	138,1
10 % Pd auf Al_2O_3^a	[BMIM][DMP]	0,39 ^b	50	200,7
			75	188,9
			100	176,2

^a Sigma Aldrich^b Entspricht einer theoretisch berechneten Monolage^c Bezogen auf die Masse an Katalysator, ohne IL^d STP: 273,13 K, 1,013 bar

In Abb. 5-58 ist die adsorbierte Stoffmenge an Wasserstoff für den unbeschichteten Katalysator und die zwei SCILL Systeme dargestellt.

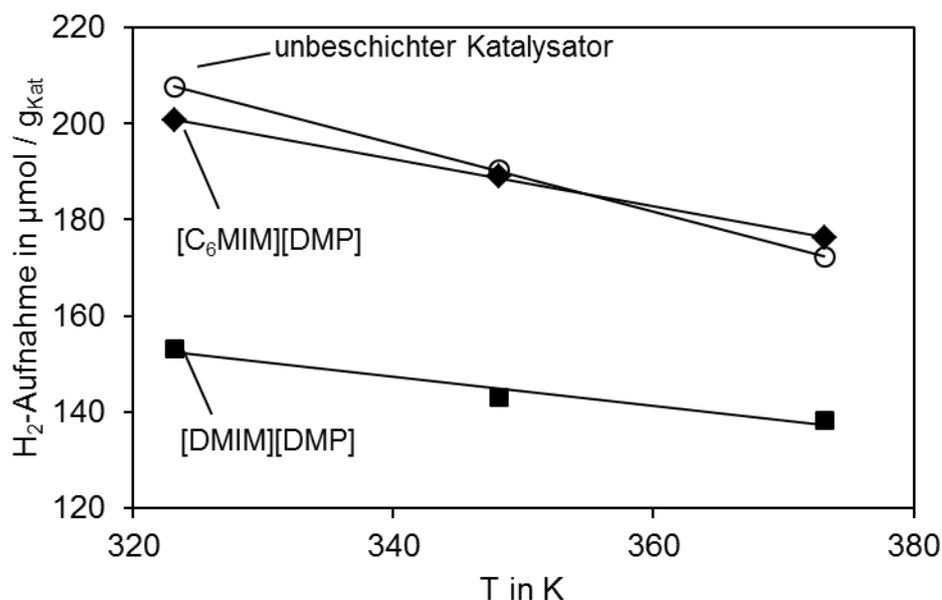
**Abb. 5-58:** Adsorbierte Menge an Wasserstoff auf dem unbeschichteten Katalysator und den zwei SCILL-Katalysatoren ([DMIM][DMP] und [C₆MIM][DMP]). Alle Stoffmengen sind auf 1 g reinen Katalysator ohne IL bezogen.

Abb. 5-58 zeigt, dass auf dem [DMIM][DMP]-Katalysator deutlich weniger Wasserstoff adsorbiert als auf dem unbeschichteten Katalysator; diese Beobachtung wurde auch von *Wörz et al.* und *Arras et al.* gemacht [69, 72]. Die geringere Konzentration an Wasserstoff im Falle des SCILL-Katalysators kann ein Grund für die geringere Hydrieraktivität im Vergleich zum unbeschichteten Katalysator sein. Wird jedoch auch der [C₆MIM][DMP]-Katalysator betrachtet, so kann die Wasserstoffaufnahme aber nicht als einzige Ursache für die verringerte Hydrieraktivität des Katalysators angesehen werden, da der [C₆MIM][DMP]-Katalysator ähnlich viel Wasserstoff adsorbiert wie der unbeschichtete Katalysator, in den Hydrierversuchen jedoch eine geringere Aktivität aufweist (Kapitel 5.3.3.2). Die Reihenfolge der Aktivität als auch der Wasserstoffaufnahme ist wie folgt:

Adsorption von H₂: unbeschichtet = [C₆MIM][DMP]-SCILL > [DMIM][DMP]-SCILL
 Aktivität: unbeschichtet > [C₆MIM][DMP]-SCILL > [DMIM][DMP]-SCILL

Wird die Temperaturabhängigkeit beider SCILL-Katalysatoren im Vergleich zum unbeschichteten Katalysator näher betrachtet, so ist aus Abb. 5-58 ersichtlich, dass die Adsorption von Wasserstoff auf den SCILL-Katalysatoren nicht so stark sinkt wie auf dem unbeschichteten Katalysator. Der Einfluss der IL auf die Adsorption des Wasserstoffs ist hierfür möglicherweise der Grund, eine eindeutige Erklärung konnte jedoch nicht gefunden werden.

5.5.3 Adsorptive Affinität zwischen Katalysator und ionischer Flüssigkeit

Um die Hypothese einer konkurrierenden Adsorption zwischen 1,3-Butadien, IL und Buten festigen zu können, wurde untersucht, ob die ionische Flüssigkeit mit dem Träger bzw. der aktiven Komponente wechselwirkt. Die verwendete Messmethode (siehe Kap. 4.7) kann nicht unmittelbar zwischen Träger und aktiver Komponente unterscheiden. Daher wurde neben der IL auf dem eigentlichen Katalysator (Palladium bzw. Platin) auch das Trägermaterial variiert, um einen Träger zu finden, der möglichst geringe Wechselwirkungen mit der IL zeigt. Bei einem (möglichst) inerten Trägermaterial können die Wechselwirkungen zwischen IL und aktiver Komponente genauer untersucht werden. Hier standen vor allem Palladium und Platin im Fokus der Untersuchungen. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Palladium oder Platin-katalysatoren (ohne IL), 1,3-Butadien auf Palladium stärker adsorbiert als Buten [16, 17]. 1,3-Butadien ist bei Palladiumkatalysatoren folglich in der Lage, Buten von der Oberfläche zu verdrängen und die Folgehydrierung zu Butan zu verhindern. Wird hingegen Platin als aktive Komponente verwendet, können auch die Butene in Gegenwart von 1,3-Butadien zu Butan

hydrieren. Wird nun die Aktivität der Palladium- und Platin-SCILL-Katalysatoren betrachtet (Kap. 5.3.5), so liegt die Vermutung nahe, dass auch die IL mit den unterschiedlichen Metallen auch unterschiedlich stark wechselwirkt.

5.5.3.1 Variation der ionischen Flüssigkeit

In Kapitel 5.3.3.2 wurde gezeigt, dass die Wahl der ionischen Flüssigkeit einen großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Je länger die Seitenkette des Imidazoliumkations, desto aktiver ist auch der Katalysator. Dies liegt möglicherweise daran, dass bei länger werdenden unpolaren Seitenketten die Affinität zwischen Salz und der Katalysatoroberfläche abschwächt und somit auch die Adsorptionsstärke der IL auf dem Träger/Katalysator beeinflusst.

Bei den Versuchen zu den Wechselwirkungen zwischen Katalysator und ionischer Flüssigkeit sollten daher zwei ILs mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge auch Unterschiede in den Wechselwirkungen mit dem Katalysator zeigen. In Abb. 5-59 sind die Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen ILs und dem Hydrierkatalysator (0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 , selbst synthetisiert, homogene Pd-Verteilung) dargestellt, indem die Stoffmenge der aufgenommenen IL bezogen auf die Masse des Katalysators über die Konzentration der IL in der Flüssigphase (im Gleichgewicht) aufgetragen ist. Die Messmethodik ist in Kapitel 4.7 dargestellt. Wie erwartet zeigt die IL mit der längeren Kation Seitenkette ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{DMP}]$) schwächere Wechselwirkungen mit dem Katalysator (Träger und Aktivkomponente) im Vergleich zu $[\text{DMIM}][\text{DMP}]$. Dies spiegelt sich auch in Form einer höheren Aktivität für $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{DMP}]$ in den Hydrierversuchen (Kapitel 5.3.3.2) wieder.

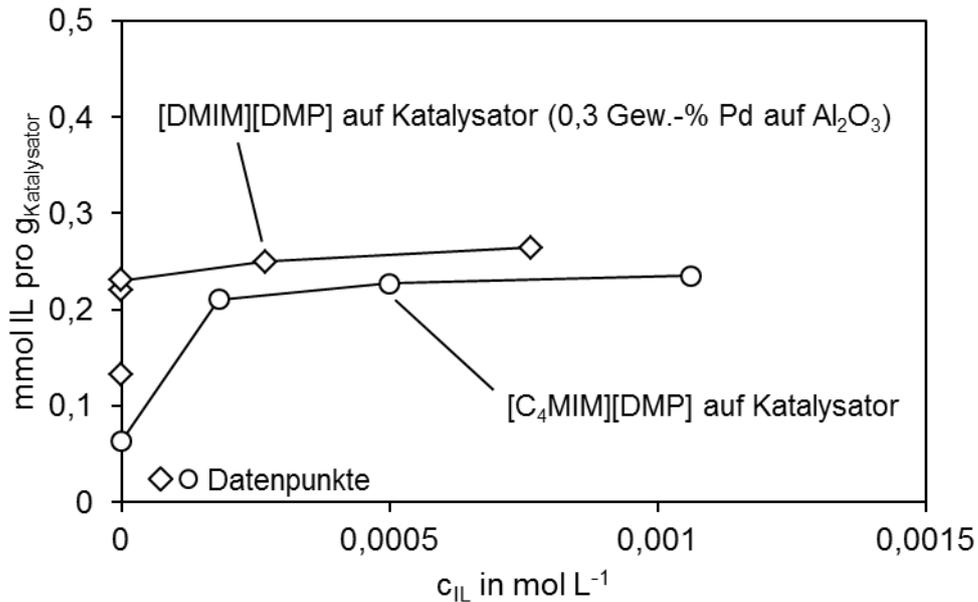


Abb. 5-59: Wechselwirkungen zweier ILs mit dem Hydrierkatalysator. Aufgetragen ist die molare Beladung des Katalysators über die Konzentration der IL im Gleichgewicht.

5.5.3.2 Einfluss des Trägers auf die adsorptiven Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit

Das Trägermaterial wurde, wie bereits im obigen Text angedeutet, mit dem Ziel variiert, einen Träger zu finden, der eine möglichst geringe Affinität gegenüber der IL [DMIM][DMP] zeigt. Neben dem eigentlichen Träger für den Standardkatalysator (γ -Al₂O₃) wurden auch SiO₂ und Aktivkohle getestet (siehe Abb. 5-60). [DMIM][DMP] wechselwirkt sowohl mit γ -Al₂O₃ als auch mit SiO₂; zwischen dem Aktivkohlematerial und der IL konnte keine Wechselwirkung festgestellt werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Aktivkohle auch als Adsorptionsmittel für Lösemittel (DCM) verwendet wird. Das würde bedeuten, dass das DCM stärker mit der Aktivkohle wechselwirkt als die IL und somit vom Träger keine IL adsorbiert (sondern nur DCM) wird.

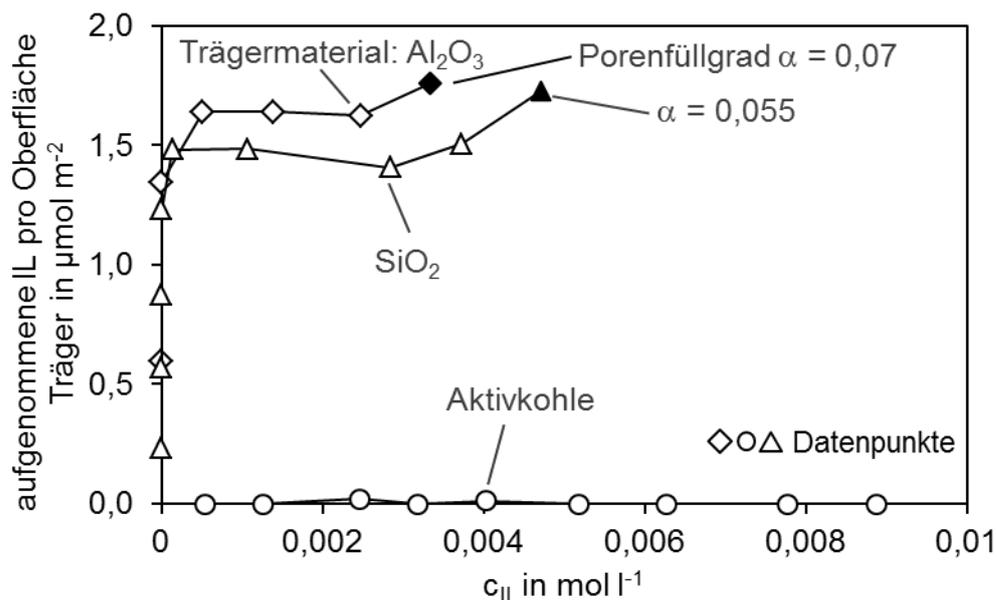


Abb. 5-60: Wechselwirkung von [DMIM][DMP] mit unterschiedlichen Trägermaterialien (γ -Al₂O₃, SiO₂ und Aktivkohle). Aufgetragen ist die molare Beladung bezogen auf die Oberfläche des Trägers über die IL-Konzentration im Gleichgewicht. Für die schwarzen Messpunkte wurden die Träger nach dem Versuch abfiltriert und das kumulative Porenvolumen (BET-Methode) bestimmt.

Bei den in Abb. 5-60 rot markierten Messpunkten (γ -Al₂O₃ und SiO₂) wurde der Porenfüllgrad aus der bekannten Menge der adsorbierten IL berechnet. Zusätzlich dazu wurde der beschichtete Träger nach der Messung abfiltriert und das Porenvolumen via N₂-Physisorptionsanalyse bestimmt. Diese Analyse wurde durchgeführt, um zu überprüfen, ob die aus der Sorptionsmessung erhaltene Masse an IL wirklich auf dem Trägermaterial vorhanden ist und mit dem berechneten Porenfüllgrad übereinstimmt.

In Abb. 5-61 ist das kumulative Porenvolumen für unterschiedliche Porenfüllgrade auf γ -Al₂O₃ und zusätzlich der Verlauf, der in den Sorptionsmessungen bestimmt wurde, dargestellt. Für γ -Al₂O₃ wurde ein Porenfüllgrad von 0,07 berechnet; dies entspricht für dieses Trägermaterial ca. einer halben theoretischen Monolage, mit der die IL den Träger ohne Abrotieren des Lösemittels beschichtet. Im Vergleich mit dem berechneten α -Wert von 0,07 entspricht das kumulative Porenvolumen (Abb. 5-61) eher bei einem Porenfüllgrad von 0,1.

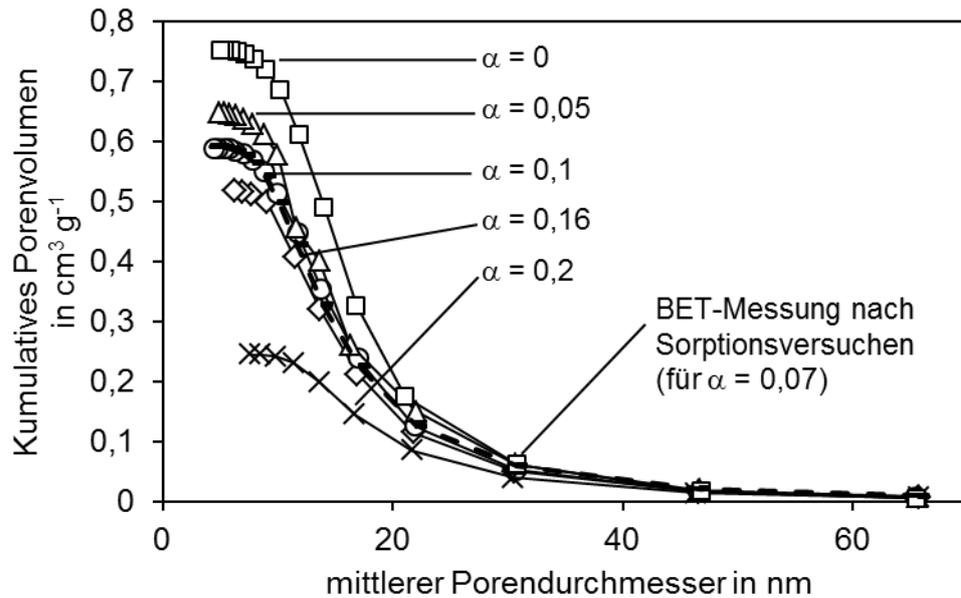


Abb. 5-61: Kumulatives Porenvolumen des verwendeten Pd- γ -Al₂O₃ Katalysators (SC-MK-70, Clariant) unbeschichtet und mit unterschiedlichen Porenfüllgraden α , jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators (mit IL), 0,3 Gew.-% Pd auf Al₂O₃, IL: [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$, zusätzlich BET-Messungen eines Katalysators (selbst synthetisiert, homogene Pd-Verteilung, gleicher Träger wie SC-MK-70) nach Sorptionsmessungen via Stickstoffanalysator.

Diese Abweichung ist für Sorptionsmessung, die N₂-Physisorptionsmessung und das verbleibende DCM-IL-Gemisch in den Poren nach Abfiltrieren jedoch im Rahmen der Messungengenauigkeit. Prinzipiell kann angenommen werden, dass die Messmethode die Bestimmung der Affinität zwischen IL und Träger erlaubt und die IL sowohl mit γ -Al₂O₃ als auch mit SiO₂ wechselwirkt.

5.5.3.3 Einfluss der aktiven Komponente auf die adsorptiven Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit

Wie im vorherigen Kapitel dargestellt, zeigt Aktivkohle keine Affinität gegenüber der IL (siehe Abb. 5-60). Werden nun Messungen mit einer Aktivkomponente auf Aktivkohle durchgeführt, so kann die gemessene Adsorption der IL auf die reine Aktivkomponente bezogen werden. Abb. 5-62 zeigt die Messergebnisse für reine Aktivkohle, Pt auf Aktivkohle und Pd auf Aktivkohle jeweils bezogen auf die eingewogene Masse an Katalysator.

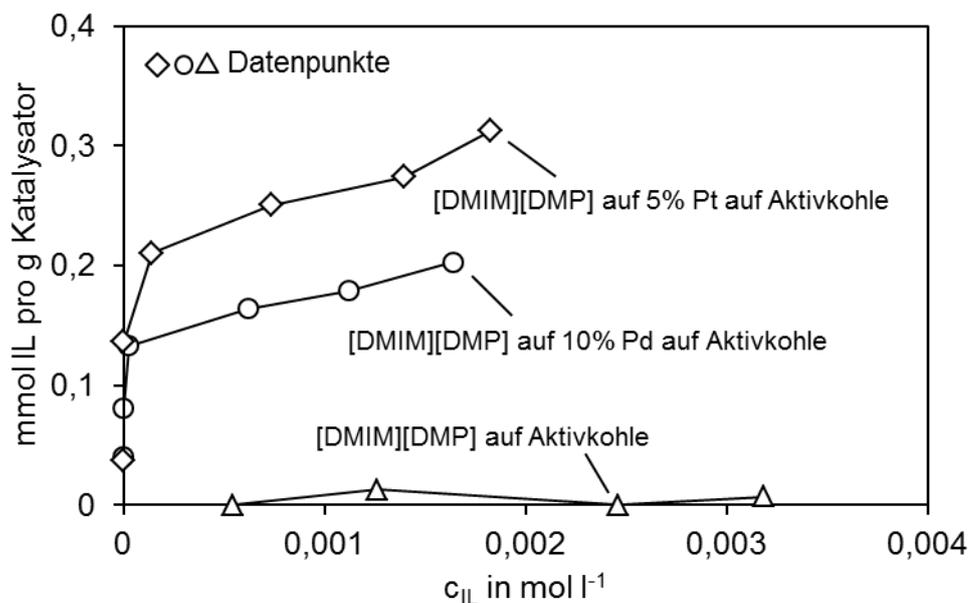


Abb. 5-62: Wechselwirkung der IL [DMIM][DMP] mit reiner Aktivkohle, Pt auf Aktivkohle und Pd auf Aktivkohle. Aufgetragen ist die vom Katalysator aufgenommene molare Menge IL (massenbezogen) über die Konzentration der IL im Gleichgewicht.

In Abb. 5-63 sind die Ergebnisse bezogen auf die Stoffmenge von Pd bzw. Pt gezeigt. Die Dispersion, d.h. die Anzahl der für die IL zugänglichen Menge (in mol) wurde hier berücksichtigt. Die ionische Flüssigkeit zeigt eine deutlich höhere Affinität zu Platin als zu Palladium. Der maximal gemessene Beladungsgrad liegt für Platin bei 1,6 Mol IL pro Mol Platin. Im Vergleich dazu entspricht die maximale gemessene Beladung für Palladium nur $\frac{1}{4}$ der Beladung von Platin (0,4 Mol IL pro Mol Pd). Im Zusammenhang mit den Hydrierversuchen von 1,3-Butadien an Pd-SCILL- und Pt-SCILL-Katalysatoren kann dieser Versuch die geringe Aktivität des Pt-SCILL-Katalysators erklären (Kapitel 5.3.5). Die adsorptiven Wechselwirkungen zwischen IL und Platin sind im Vergleich zur Adsorption von 1,3-Butadien und Buten deutlich stärker. Die IL wirkt gleichsam als Adsorptionsbarriere für beide Olefine. Betrachtet man die adsorptiven Wechselwirkungen zwischen der IL und Palladium, so sind diese im Vergleich zu Platin deutlich kleiner; die Sorptionsstärke scheint nach den experimentellen Befunden zwischen derjenigen von 1,3-Butadien und Buten zu liegen. Dies würde die Aktivität des Pd-SCILL-Katalysators in Bezug auf die Bildung von Buten erklären. Das gebildete Buten wiederum wird durch die IL verdrängt; die Folgereaktion zu Butan kann nicht mehr stattfinden.

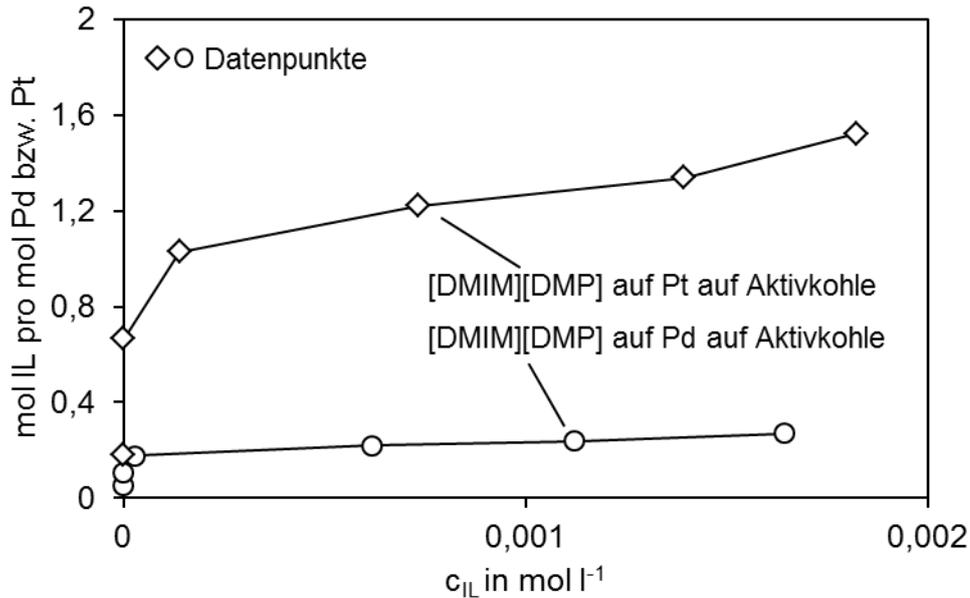


Abb. 5-63: Wechselwirkung der IL [DMIM][DMP] mit der reinen Aktivkomponente (Pt und Pd). Als Trägermaterial wurde Aktivkohle verwendet. Die Messungen entsprechen denen in Abb. 5-62, sind jedoch auf die zugängliche Stoffmenge an Palladium bzw. Platin bezogen.

5.5.4 Fazit zum SCILL-Effekt

Durch die Hydrierversuche im Rohrreaktor und die zusätzlichen Untersuchungen des SCILL-Katalysators hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL die hohen Selektivitäten zu den Butenen für diesen SCILL-Katalysator nicht erklären kann. Vielmehr muss von einer konkurrierenden Adsorption von 1,3-Butadien, der IL und den Butenen ausgegangen werden. Die IL erfüllt folglich einen ähnlichen Effekt, wie dies für CO in Kap. 2.1.6.2 beschrieben wurde, mit dem Vorteil, dass die IL nicht kontinuierlich zugeführt werden muss, sondern sorptiv auf dem Katalysator geträgert verbleibt. So sind auf einem Pd-SCILL-Katalysator zwar die Adsorption von 1,3-Butadien und die Hydrierung zu den Buten-Isomeren möglich, aber das gebildete Buten wird durch die IL von der Aktivkomponente verdrängt und eine Folgehydrierung zu Butan findet nicht statt.

6 Zusammenfassung und Fazit

Die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien ist ein wichtiger Schritt in der Aufbereitung des C₄-Schnittes aus dem Steamcracker. Neben einem möglichst vollständigen Umsatz des Diolefins wird bei diesem Prozess eine möglichst hohe Selektivität zu den wertvollen Butenen bzw. eine möglichst geringe Butanbildung durch eine Folgehydrierung angestrebt. Industriell werden hauptsächlich Palladium-Katalysatoren mit unterschiedlichen Promotoren verwendet. Auch wenn mit diesen Katalysatoren bei mittleren Umsätzen gute Selektivitäten zu den Buten-Isomeren erreicht werden, so sind die Selektivitäten bei hohen Umsätzen von 1,3-Butadien nicht zufriedenstellend; mithin werden Katalysatoren gesucht, die gerade bei hohen Umsätzen von 1,3-Butadien ebenfalls sehr hohe Buten-Selektivitäten liefern.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, einen sogenannten SCILL-Katalysator (**S**olid **C**atalyst with **I**onic **L**iquid **L**ayer), d.h. einen heterogenen Katalysator, dessen innere Oberfläche mit einer ionischen Flüssigkeit (IL) beschichtet ist, hinsichtlich seiner Hydrieraktivität und der Selektivität zu den Buten-Isomeren in der Gasphase zu untersuchen. Die Versuche wurden in einem isothermen Festbett-Rohrreaktor durchgeführt. Der Prozessdruck lag bei 1 bar und der Temperaturbereich zwischen 25 und 75 °C.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Beschichtung des verwendeten kommerziellen heterogenen Katalysators (0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃, SC-MK-70, *Clariant*) mit der IL 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat ([DMIM][DMP]) eine herausragende Steigerung der Selektivität zu den Buten-Isomeren bewirkt; so wird selbst bei Vollumsatz von 1,3-Butadien fast ausschließlich Buten gebildet; die Selektivität zu Butan liegt unter 1 %.

Um das Funktionsprinzip des SCILL-Katalysators aufzuklären, wurden neben Versuchen zur Aktivität und Selektivität auch Untersuchungen zur Löslichkeit der Reaktionsgase (1,3-Butadien, Buten-Isomere, Butan und Wasserstoff) in der IL durchgeführt. Außerdem wurden die Wechselwirkungen zwischen dem Träger, der Aktivkomponente und der IL untersucht.

Der unbeschichtete Pd-Kontakt und der SCILL-Katalysator wurden auf ihre **Aktivität und Selektivität** für die 1,3-Butadienhydrierung untersucht. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der unbeschichtete Katalysator zwar sehr aktiv, aber bei den gewählten Prozessbedingungen (hoher H₂-Überschuss) keine gewünscht hohe Selektivität zu den Buten-Isomeren besitzt. Bei hohen Umsätzen des Diolefins bildet sich am Katalysator hauptsächlich Butan. Innerhalb der Buten-Isomere wird aufgrund der Isomerisierungsaktivität des (unbeschichteten) Pd-Katalysators hauptsächlich 2-Buten gebildet. Die **Reaktionskinetik** am unbeschichteten Katalysator kann mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben werden.

Der SCILL-Katalysator mit [DMIM][DMP] weist demgegenüber eine geringere Aktivität auf, ist aber außerordentlich selektiv hinsichtlich der Butene. Selbst bei Vollumsatz von 1,3-Butadien werden nur diese Primärprodukte gebildet, eine Folgehydrierung zu Butan findet an diesem SCILL-Katalysator nur in sehr geringem Maße statt. Die Butenfraktion selbst teilt sich in ca. 60 % 1-Buten und 40 % 2-Buten auf, wobei bei den 2-Butenen hauptsächlich *trans*-Buten gebildet wird. Isomerisierungsreaktionen können an dem SCILL-Katalysator praktisch nicht beobachtet werden. Auch beim SCILL-Katalysator lässt sich die **Reaktionskinetik** mittels eines Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes beschreiben.

Um die **Stabilität der IL-Beschichtung** zu bestimmen, wurde sowohl der Dampfdruck der reinen IL [DMIM][DMP] als auch die thermische Zersetzung der geträgerten IL (γ -Al₂O₃ als Trägermaterial) bestimmt. Wird von einer typischen heterogen katalysierten Reaktion in einem industriellen Reaktor ausgegangen, so ist der Massenverlust der IL durch Verdampfung vernachlässigbar gering. Bei der thermischen Belastung der IL zeigt sich ein anderes Bild: Ein Massenverlust der reinen IL [DMIM][DMP] von z.B. 5 % pro Jahr wird erst bei einer Temperatur von etwa 120 °C erreicht; wird die IL allerdings auf dem Katalysator geträgert (SCILL-System), so verringert sich die maximale Betriebstemperatur für den gleichen Zersetzungsgrad auf 50 °C. Diese Temperatur sollte also einer industriell durchgeführten selektiven Hydrierung nicht überschritten werden.

Die kinetischen Untersuchungen bezüglich des **Einflusses der ionischen Flüssigkeit** auf den SCILL-Katalysator lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Mit steigendem Porenfüllgrad α sinkt die Aktivität des SCILL-Katalysators, wobei aber die Selektivität zu den Buten-Isomeren bis zu einem Wert von etwa 16 % deutlich ansteigt. Bei diesem Porenfüllgrad von 16 % - dies entspricht etwa einer theoretischen Monolage - wird auch bei Vollumsatz von 1,3-Butadien kein Butan mehr gebildet.
- Wird eine Seitenkette in 1-Position des Kations von C₁ hin zu C₄, C₆, C₈ und C₁₀ variiert, so steigt die Aktivität. Die Selektivität bleibt dabei weitgehend unverändert bei $S_{Buten} = 1$. Wird jedoch die Butanselektivität bei extrem langen Verweilzeiten betrachtet, bei denen Butadien bereits vollständig umgesetzt worden ist, so steigt hier die Butanselektivität mit der Seitenkettenlänge des Kations. Der Grund für die steigende Aktivität und die (geringfügig) steigende Butanselektivität ist die sinkende Affinität zwischen der IL und der aktiven Komponente (Palladium) durch die höhere Molekülgröße der IL.

Die Ergebnisse zur **Variation des Trägermaterials** und der **aktiven Komponente** von Palladium zu Platin können wie folgt zusammengefasst werden:

- Wird anstelle von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ SiO_2 als Trägermaterial verwendet, so ist bezüglich der Selektivität zu den Buten-Isomeren kein größerer Unterschied zu erkennen, d.h. bei beiden SCILL-Katalysatoren wird praktisch kein Butan gebildet. Wird jedoch die Verteilung innerhalb der Butene betrachtet, so ist eine Verschiebung zu beobachten. Am Standard-SCILL-Kontakt (IL: [DMIM][DMP], 0,3 Gew.-% Pd auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SC-MK-70, *Clariant*) wird unabhängig vom Umsatz 1-Buten mit einer Selektivität von 60 % gebildet, der Rest verteilt sich auf 37 % *trans*-Buten und 3 % *cis*-Buten. Im Vergleich dazu entsteht am SiO_2 -SCILL-Kontakt 50 % 1-Buten, 42 % *trans*-Buten und 8 % *cis*-Buten; die Produktverteilung ist in beiden Fällen unabhängig vom Umsatz bzw. der Verweilzeit. Diese Änderung der Zusammensetzung der Butenfraktion kann nur auf unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Träger und Aktivmetall zurückgeführt werden.
- Werden zwei Katalysatoren mit unterschiedlichem Aktivmetall (Pd bzw. Pt) mit einer IL beschichtet, so ergibt sich bezüglich der Aktivität und Selektivität folgendes Bild: Wie bereits beschrieben ist der **Pd**-SCILL-Katalysator (Standard-SCILL-Katalysator, *Clariant*) recht aktiv und zeigt eine ausgeprägte Selektivität zu den Buten-Isomeren. Der **Pt**-SCILL-Katalysator zeigt allerdings nur eine sehr geringe Hydrieraktivität, obwohl er im unbeschichteten Zustand eine ähnliche Aktivität wie das Pd-System zeigte. Bei sehr hohen Verweilzeiten wurde nur ein maximaler Umsatz von 4 % erreicht, wobei die Butanselektivität dann schon bereits 10 % beträgt. Diese Versuche und die Werte der Adsorptionenthalpien geben Aufschluss über die Funktionsweise des SCILL-Katalysators: Am unbeschichteten Pd-Katalysator ist die Adsorptionenthalpie von 1,3-Butadien deutlich höher als die der Butene; 1,3-Butadien kann also die entstehenden Butene von der Oberfläche des Katalysators verdrängen, was zu einer hohen Butenselektivität führt. Beim Platin-Kontakt sind die Adsorptionenthalpien von 1,3-Butadien und Buten gleich. Folglich nimmt bei der Hydrierung von 1,3-Butadien die Selektivität zu den Butenen ab. Beschichtet man den Katalysator mit einer ionischen Flüssigkeit, so verhindert die IL am Pd-SCILL-Katalysator nur die Adsorption der Butene, 1,3-Butadien kann weiterhin adsorbieren. Am Pt-SCILL-Katalysator behindert die IL aber sowohl die Adsorption von 1,3-Butadien als auch die von Buten; die IL wirkt hier als Adsorptionsbarriere. Für diese These sprechen auch die Versuche zur Hydrierung der Buten-Isomere, da die Buten-Isomere an einem Pd-SCILL-Katalysator nur im sehr geringen Maße zu Butan umgesetzt bzw. isomerisiert werden.

Die ergänzenden **Untersuchungen zur Adsorption** ergeben folgendes Bild:

- Die Löslichkeit der C₄-Komponenten in [DMIM][DMP] und [C₄MIM][DMP] wurden in einer Magnetschwebewaage gemessen und zeigen eine deutliche Tendenz: 1,3-Butadien ist in der IL besser löslich als die Buten-Isomere und weitaus löslicher als Butan. Dies führte zunächst zu dem naheliegenden Schluss, dass die im Vergleich zu den Butenen höhere Löslichkeit des Diolefins die Selektivitätssteigerung erklärt. Ein einfaches kinetisches Modell, welches die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL berücksichtigt, kann dies jedoch nicht belegen. Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL sollte nur zu einer relativ geringen Steigerung der Butenselektivität führen und kann damit die sehr deutliche Selektivitätssteigerung auf praktisch 100 % nicht erklären.
- Die Wasserstofflöslichkeit in der IL steigt mit zunehmender Temperatur; dies deckt sich mit den Angaben in der Literatur.
- Das Adsorptionsverhalten von 1,3-Butadien und Buten auf dem unbeschichteten Katalysator und einem SCILL-Katalysator zeigt, dass die verringerte Adsorption beider Komponenten auf einem SCILL-Katalysator vor allem auf die reduzierte innere Oberfläche zwischen der Gasphase und dem Katalysatorsystem zurückzuführen ist. Die adsorbierte Menge an Kohlenwasserstoffen übersteigt deutlich die Menge, die aufgrund der reinen Löslichkeit in der vorhandenen IL am SCILL-Katalysator erwartet wird. Auch das ist ein Indiz, dass die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL nur im sehr geringen Maße für den selektivitätssteigernden Effekt verantwortlich ist. Bei diesen in der Magnetschwebewaage durchgeführten Adsorptionsmessungen kann durch die ausgeprägte Adsorption auf dem Träger γ -Al₂O₃ nicht zwischen der Adsorption des Diolefins auf Palladium und Buten auf Palladium unterschieden werden.
- Die Titrationsmessungen von Wasserstoff zeigen, dass auf dem Standard-SCILL-Katalysator (IL: [DMIM][DMP], 0,3 Gew.-% Pd auf γ -Al₂O₃, SC-MK-70, *Clariant*) 20 % weniger Wasserstoff adsorbiert wird als auf dem unbeschichteten Katalysator. Die Zugänglichkeit von Wasserstoff an einen SCILL-Katalysator kann daher nicht (der einzige) Grund für die verringerte Aktivität des SCILL-Katalysators sein, da auf einem SCILL-Katalysator mit [C₆MIM][DMP] sogar gleich viel Wasserstoff adsorbiert wie auf dem unbeschichteten Katalysator, wohingegen die Aktivität dieses SCILL-Katalysators deutlich unter der des unbeschichteten Katalysators liegt.
- Messungen zur Adsorption von zwei verschiedenen ILs auf dem Katalysator zeigen, dass beide ILs mit dem Katalysator wechselwirken, wobei die Wechselwirkung von

[DMIM][DMP] stärker ist als die von [C₄MIM][DMP]. Dieses Verhalten kann die verminderte Aktivität der SCILL-Kontakte recht gut erklären: Der SCILL-Katalysator mit [C₄MIM][DMP] ist deshalb deutlich aktiver als der mit [DMIM][DMP], da die Reaktanten H₂ und 1,3-Butadien die schwächer mit dem Katalysator wechselwirkende IL [C₄MIM][DMP] besser von der aktiven Oberfläche verdrängen können.

- Die Adsorption der IL [DMIM][DMP] wurde auf unterschiedlichen Trägermaterialien (Al₂O₃, SiO₂ und Aktivkohle, jeweils ohne Aktivmetall) gemessen, um ein Material zu finden, das keine bzw. eine möglichst geringe Affinität zur IL zeigt. Bei Aktivkohle wurde praktisch keine Adsorption festgestellt. Bei der Beschichtung von Aktivkohle mit Pd und Pt zeigte sich dann, dass die IL deutlich stärker mit Pt wechselwirkt als mit Pd. Dies kann die sehr geringe Aktivität des Pt-SCILL-Katalysators erklären.

Fazit

SCILL-Katalysatoren weisen ein großes Potential auf, die Selektivität von Hydrierreaktionen zu den jeweils gewünschten Zwischenprodukten deutlich zu verbessern. Von Vorteil ist dabei, dass mit diesen neuartigen Katalysatorsystemen keine reaktorseitigen Veränderungen durchgeführt werden müssen und mithin bestehende Reaktoren und Anlagen verwendet werden können. Auch wenn die Aktivität der SCILL-Katalysatoren im Vergleich zu den unbeschichteten Katalysatoren im Falle der Hydrierung von 1,3-Butadien zurückgeht, sollte der Effekt bzw. der entscheidende Vorteil der extrem hohen Butenselektivität von nahe 100 % diesen Nachteil mehr als kompensieren.

7 Summary

The crude C₄ fraction obtained from the steam cracking unit contains considerable amounts of 1,3-butadiene; however, the content of this compound varies depending on the cracker feed. Thus, when the content of and/or the demand for this compound is low, the presence of 1,3-butadiene is unwanted due to complicating further separation processing of the C₄ fraction downstream. In industry, selective hydrogenation of 1,3-butadiene to butene is the process of choice to eliminate the diolefin and, at the same time, gain a valuable C₄ product (butene isomers). In technical application, heterogeneous palladium catalysts with different promoters are primarily used; these catalysts achieve high butene selectivity at moderate 1,3-butadiene conversion, but at (desired) high conversion, butane selectivity increases steadily at the expense of the butene isomers. Thus, research concentrates on developing catalysts that provide high butene selectivity at almost full conversion of 1,3-butadiene.

Hence, the present work deals with the objective to test and understand so-called SCILL catalysts for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene since they are highly promising to satisfy the challenge of high butene selectivity at nearly full conversion. A SCILL catalyst is a heterogeneous catalyst of which the inner surface is coated with a thin layer of ionic liquid, thus the acronym SCILL for “Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer”.

At first, the SCILL catalysts were tested with respect of activity and selectivity in an isothermal tubular fixed bed reactor in the gas phase. The operating pressure was 1 bar and the temperature range was 25 to 75 °C.

The experiments revealed an outstanding improvement in butene selectivity with a commercial heterogeneous Pd catalyst (0.3 wt% Pd on γ -Al₂O₃, SC-MK-70, *Clariant*) coated with the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium dimethyl phosphate ([DMIM][DMP]). Even at full conversion, the selectivity to butene is below 1 %.

Furthermore, to understand the remarkable change in selectivity towards the intermediate, the solubility of the reaction gases in the ionic liquid was measured, and, in addition, the adsorption of 1,3-butadiene and butene on the uncoated and the SCILL catalyst as well as the interactions of the ionic liquid with the heterogeneous catalyst were investigated.

For the hydrogenation of 1,3-butadiene, the **activity and selectivity** were investigated for both, the uncoated and the SCILL catalyst. Regarding the uncoated catalyst, the experiments revealed high activity, but at the chosen reaction conditions selectivity to the butene isomers was poor; at high 1,3-butadiene conversion, the main product was butane. Within the butene isomers, mainly 2-butene was formed corresponding to the thermodynamic equilibrium. With

the experimental data, the **reaction kinetic** was modeled using an extended Langmuir-Hinshelwood rate equation.

In contrast to the uncoated catalyst, the SCILL catalyst, coated with [DMIM][DMP], exhibited lower hydrogenation **activity** but exceptional butene **selectivity**. Even at full conversion of 1,3-butadiene, the consecutive reaction to butane occurred only to a minor degree ($S_{\text{Butane}} < 1\%$). The butene isomers split into approx. 60 % 1-butene and 40 % 2-butene, whereas in the 2-butene fraction mainly *trans*-2-butene was formed. Isomerization of the individual butenes happened only to a very small extent. Here, too, the **reaction kinetic** was modeled using the same extended Langmuir-Hinshelwood rate equation as for the uncoated catalyst.

For estimating the **stability of the ionic liquid** coating, the vapor pressure and the thermal decomposition of the neat ionic liquid [DMIM][DMP] were identified, and the thermal decomposition of this IL coated on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was determined. Supposing that a typical heterogeneously catalyzed reaction runs in an industrial setup, the mass loss of the IL caused by mere evaporation is negligibly low. According to the thermal stability data, the bulk IL can be exposed to 119 °C to prevent a loss in mass of 5 % per year. In contrast, for the SCILL catalyst, 5 % mass loss due to decomposition were already achieved at 50 °C, thus the maximum operating temperature of the SCILL catalyst dropped down by about 70 °C. However, 50 °C are found to be in the temperature range of the industrial hydrogenation process. When starting with an initial pore filling degree (α) of 0.16, it decays to $\alpha = 0.152$ after one year. However, experimental data showed that even α of 0.15 provides high butene selectivity and nearly no formation of butane.

The experimental results concerning the **influence of the ionic liquid** coating on the hydrogenation reaction can be summarized as follows:

- The pore filling degree α has a great impact on activity and selectivity on the hydrogenation reaction. By increasing α , the activity of the SCILL catalyst decreases, whereas the selectivity to the butene isomers increases. A pore filling degree of 0.16, which equals a theoretical monolayer, is sufficient to avoid butane formation at full conversion of 1,3-butadiene.
- When varying the alkyl side chain of the N,N-dialkylimidazolium cation from C_1 via C_4 , C_6 , C_8 to C_{10} , activity of the SCILL catalyst increases. However, selectivity to butene isomers remains nearly unchanged ($S_{\text{butene}} \approx 1$). Nevertheless, a closer look into the selectivity to butane at residence times higher than needed for full conversion reveals that extending the alkyl chain length increases butane formation. The enhancing

activity and the (marginally) increasing selectivity to butane with the length of one side chain of the cation is caused by decreasing affinity of the ionic liquid to the active component (palladium) due to the bigger molecular size of the IL (cation).

The following results were obtained by varying the **support** and the **active component**:

- SiO₂ as support yields nearly identical selectivity to butene isomers as γ -Al₂O₃; both SCILL catalysts almost completely prevent the formation of butane. However, they differ in the distribution of butene isomers: When using a SCILL catalyst with γ -Al₂O₃ as support, the selectivity to 1-butene is constant with approx. 60 %, whereas the selectivity to 1-butene decreases to 50 % for SiO₂ as support. Nevertheless, for both catalysts, the distribution of butenes is independent of conversion or modified residence time. The different results with regard to the 1-butene selectivity can be ascribed to different interactions between support and active metal (SMSI effect, strong metal support interaction, [44])
- SCILL catalysts consisting of Pd and Pt, respectively, as active metals but coated with the same IL [DMIM][DMP] differ in activity as well as selectivity. The Pd-SCILL-catalyst shows rather nice activity and exhibits a quite good selectivity to butene. In contrast, the Pt-SCILL-catalyst is barely active. However, both uncoated catalysts (Pd and Pt) are comparably active. Using the Pt-SCILL-catalyst, at high residence times, a conversion of only 3.5 % was achieved. Additionally, the selectivity to butane is already 10 %. Considering adsorption enthalpies of 1,3-butadiene and butene on both metals, this series of experiments can explain the operating principle of SCILL catalysts: Without ionic liquid, the adsorption enthalpy of 1,3-butadiene on Pd is distinctively higher compared to butene (and isomers). Consequently, 1,3-butadiene not only pushes the formed butenes away from the active surface but hampers the olefin to adsorb again on the metal. Thus, for the Pd catalyst, a high selectivity to the butenes follows. In contrast, the adsorption enthalpies for 1,3-butadiene and butene on Platinum are identical, which leads to low butene selectivity on a Pt catalyst. Coating the Pd catalyst with the ionic liquid leads to an adsorption barrier: 1,3-butadiene can still adsorb while the ionic liquid prevents adsorption of butene. For the Pt-SCILL-catalyst, the ionic liquid acts as an adsorption barrier for 1,3-butadiene as well as butene. Experimental results on the hydrogenation of butene isomers support this assumption: The butene isomers are barely hydrogenated to butane when using the Pd-SCILL-catalyst.

To elucidate the impact of the ionic liquid on the Pd catalyst and the hydrogenation reaction further experiments were conducted and revealed the following:

- The solubility of all C₄ components in [DMIM][DMP] was measured in a magnetic suspension balance. As a result, the solubility of 1,3-butadiene in [DMIM][DMP] is higher compared to the butene isomers. That is, the effective concentration of 1,3-butadiene at the active component increases in comparison to the uncoated catalyst. Nevertheless, a simple kinetic model, considering the differences in solubility, provides evidence that this effect can by far not explain the shift in selectivity when using a SCILL catalyst.
- The temperature dependency of the solubility of hydrogen in the IL [DMIM][DMP] was measured and accords with the literature [55, 80]: The higher the temperature, the more hydrogen is dissolved in ionic liquid.
- The adsorption data of 1,3-butadiene and butene on an uncoated and a SCILL catalyst shows that the reduced adsorption of both components on the SCILL catalyst can be explained by the reduced inner surface between gas phase and catalyst. Furthermore, the adsorbed amount of ionic liquid distinctively exceeds the amount that can be dissolved in the ionic liquid due to mere solubility. This is further evidence that solubility in the IL explains the shift in selectivity only to a minor degree. Note that these adsorption measurements cannot distinguish between the adsorption of the diolefin and the olefin due to the distinct adsorption of both components on the support (γ -Al₂O₃).
- Chemisorption measurements of hydrogen with uncoated Pd-catalysts and Pd-SCILL-catalysts ([DMIM][DMP]) showed that the hydrogen uptake is only 20 % lower for the SCILL catalyst compared to the uncoated one. Accessibility of hydrogen on the SCILL catalyst used cannot (entirely) be the reason for the diminished hydrogenation activity: A SCILL catalyst coated with [C₆MIM][DMP] shows the same hydrogen uptake as the uncoated catalyst whereas the hydrogenation activity of the SCILL catalyst is lower.
- Adsorption experiments of two different ILs ([DMIM][DMP] and [C₄MIM][DMP]) on the catalyst (0.3 wt-% Pd on Al₂O₃) indicate that the two ILs interact with the catalyst; however, the interactions of [DMIM][DMP] with the catalyst are more pronounced than the interactions of [C₄MIM][DMP]. This behavior allows to explain the reduced activity of the SCILL catalysts: The SCILL catalyst with [C₄MIM][DMP] is more active than the SCILL catalyst with [DMIM][DMP]. One explanation is that H₂

and 1,3-butadiene can more easily replace [C₄MIM][DMP], which shows lower interactions of the IL with the active surface.

Furthermore, different materials were investigated to find a support that shows no interaction with the ionic liquid. Reason for this series of experiments was to measure the interactions only between ionic liquid and active metal (Pd, Pt). The results revealed that the IL [DMIM][DMP] shows stronger interactions with Pt than with Pd – Thus, the very low activity of the Pt-SCILL-catalyst can be explained.

Conclusion

SCILL catalysts show high potential to increase the selectivity to intermediate products in consecutive hydrogenation reactions. A major advantage of these catalysts is that, for industrial purpose, existing reactor setups can be used. Although the activity of a SCILL catalyst for the hydrogenation of 1,3-butadiene is lower in comparison to the commercially used catalyst, the outstanding advantage is the tremendously high selectivity to the intermediate butene isomers.

Literaturverzeichnis

- [1] Baerns, M., *Basic Principles in Applied Catalysis*. Springer Series in Chemical Physics, Vol.75. Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**. DOI: 10.1007/978-3-662-05981-4.
- [2] Weissermel, K., Arpe, H.-J., *Industrial organic chemistry*. WILEY-VCH, Weinheim, **2003**.
- [3] Cerveny, L. (Hrsg.), *Catalytic Hydrogenation*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, **1986**.
- [4] Ullmann, F. (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [5] Jess, A., Wasserscheid, P., *Chemical Technology: An Integrated Textbook*. WILEY-VCH, Weinheim, **2013**.
- [6] Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [7] Baerns, M., *Technische Chemie*. WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [8] Bond, G. C., Webb, P. B., Winterbottom, J. M., *The Hydrogenation of Alkadienes. Part I. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by the Noble Group VIII Metals*. J. Chem. Soc. (A) (**1965**), 3218-3227.
- [9] Meyer, E.F., Burwell, R.L., *The Reaction between Deuterium and 1-Butyne, 1,2-Butadiene, and 1,3-Butadiene on Palladium on Alumina Catalyst*. J. Am. Chem. Soc. **85** (**1963**), 2881-2887.
- [10] Wells, P. B., Bates, A. J., *The Hydrogenation of Alkadienes, Part II. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by Rhodium, Palladium, Iridium, and Platinum Wires*. J. Chem. Soc. (A) (**1968**), 3065-3069.
- [11] Phillipson, J. J., Wells, P. B., Wilson, G. R., *The hydrogenation of Alkadienes. Part III. The Hydrogenation of Buta-1,3-diene Catalysed by Iron, Cobalt, Nickel and Copper*. J. Chem. Soc. (A) (**1969**), 1351-1363.
- [12] Geoffrey C. Bond, *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*. Springer Science+Business Media, Inc., New York, **2005**.
- [13] Paál, Z., *Hydrogen effects in catalysis: Fundamentals and practical applications*. Chemical industries, Vol.31. Dekker, New York u. a., **1988**.

- [14] Ouchaib, T., Massardier, J., Renouprez, A., *Competitive hydrogenation of butadiene and butene on palladium and platinum catalysts*. J. Catal. 2 (1989), 517-520. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90180-2.
- [15] Göbel, S., Weimer, C., Gaube, J., *Untersuchung der Sorption von 1,3-Butadien und Butenen zur Interpretation der selektiven Butadien-Hydrierung*. Chem. Ing. Tech. 66 (1994), 189-192.
- [16] Tourillon, G., Cassuto, A., Jugnet, Y., Massardier, J., Bertolini, J. C., *Buta-1,3-diene and but-1-ene chemisorption on Pt(III), Pd(III), Pd(II0) and Pd50Cu50(III) as studied by UPS, NEXAFS and HREELS in relation to catalysis*. Trans. Faraday Soc. 92 (1996), 4835-4841.
- [17] Bertolini, J. C., Cassuto, A., Jugnet, Y., Massardier, J., Tardy, B., Tourillon, G., *A comparative study of 1,3-butadiene and 1-butene chemisorbed on Pt(111), and Pd(111)*. Surf. Sci. 1 (1996), 88-96. DOI: 10.1016/0039-6028(95)01025-4.
- [18] Bond, G.C., Turkevich, J., *The Reaction of Propylene with Deuterium over a Platinum Catalyst*. Trans. Faraday Soc. 49 (1953), 281-291.
- [19] Horiuti, I., Polanyi, M., *Echange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts*. Trans. Faraday Soc. 30 (1934), 1164-1172.
- [20] Wuchter, N., *Hydrierung von 1,3-Butadien und Hydroisomerisierung der Folgeprodukte n-Butene an Pd/Al₂O₃-Schalenkatalysatoren*, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2000.
- [21] Gault, F., *The catalytic exchange with deuterium of polymethylcyclopentanes on metal films. Evidence for π -bonded intermediates*. J. of Catal. 3 (1962), 255-274. DOI: 10.1016/0021-9517(62)90054-4.
- [22] Ledoux, M. J., Gault, F. G., Bouchy, A., Roussy, G., *Reactions of n-butenes on palladium films. Evidence for π -allylic species*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 0 (1978), 2652. DOI: 10.1039/f19787402652.
- [23] Bates, A. J., Leszczynski, Z. K., Phillipson, J. J., Wells, P. B., Wilson, G. R., *The hydrogenation of alkadienes. Part IV. The reaction of buta-1,3-diene with deuterium catalysed by rhodium, palladium, and platinum*. J. Chem. Soc. A 0 (1970), 2435-2441. DOI: 10.1039/J19700002435.

- [24] Piccolo, L., Piednoir, A., Bertolini, J.-C., *Pd–Au single-crystal surfaces: Segregation properties and catalytic activity in the selective hydrogenation of 1,3-butadiene*. Surf. Sci. 1-3 (2005), 169-181. DOI: 10.1016/j.susc.2005.07.005.
- [25] Okamoto, Y., *Surface state and catalytic activity and selectivity of nickel catalysts in hydrogenation reactions IV. Electronic effects on the selectivity in the hydrogenation of 1,3-butadiene*. J. of Catal. 1 (1982), 173-182. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90020-3.
- [26] Hugon, A., Delannoy, L., Louis, C., *Supported gold catalysts for selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of an excess of alkenes*. Gold Bull 2 (2008), 127-138. DOI: 10.1007/BF03216590.
- [27] Hugon, A., Delannoy, L., Krafft, J.-M., Louis, C., *Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene in the Presence of an Excess of Alkenes over Supported Bimetallic Gold–Palladium Catalysts*. J. Phys. Chem. C 24 (2010), 10823-10835. DOI: 10.1021/jp100479b.
- [28] Koepfel, R. A., Wehrli, J. T., Wainwright, M. S., Trimma, D. L., Cant, N. W., *Selective hydrogenation of C4-alkynes over a copper on silica catalyst*. Appl. Catal. A: Gen. 1 (1994), 163-177. DOI: 10.1016/0926-860X(94)80340-4.
- [29] Krauth, A.C., Bernstein, G.H., Wolf, E.E., *Novel microfabricated Pd-Au/SiO₂ bimetallic model catalysts for the hydrogenation of 1,3-butadiene*. Catal Lett 45 (1997), 177-186.
- [30] Kolli, N. E., Delannoy, L., Louis, C., *Bimetallic Au–Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties*. J. of Catal. (2013), 79-92. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.09.022.
- [31] Guzzi, L. (Hrsg.), *New frontiers in catalysis*. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [32] Ohnishi, R., Suzuki, H., Ichikawa, M., *Selectivity controlling in the hydrogenation of 1,3-butadiene on TI-modified Pd catalyst*. Catal. Lett. (Catalysis Letters) 33 (1995), 341-348.
- [33] Furlong, B. K., Hightower, J. W., Chan, T. Y.-L., Sarkany, A., Guzzi, L., *1,3-Butadiene selective hydrogenation over Pd/alumina and CuPd/alumina catalysts*. Appl. Catal. A: Gen. 1 (1994), 41-51. DOI: 10.1016/0926-860X(94)80157-6.

- [34] Lianos, L., Debauge, Y., Massardier, J., Yugnet, Y., Bertolini, J.C., *1,3-butadiene hydrogenation on Pd50Cu50 single crystals*. Catal. Lett. (Catalysis Letters) 44 (1997), 211-216.
- [35] Cooper, A., Bachiller-Baeza, B., Anderson, J. A., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., *Design of surface sites for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene on Pd nanoparticles: Cu bimetallic formation and sulfur poisoning*. Catal. Sci. Technol. 5 (2014), 1446. DOI: 10.1039/c3cy01076g.
- [36] Hou, R., Yu, W., Porosoff, M. D., Chen, J. G., Wang, T., *Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on PdNi bimetallic catalyst: From model surfaces to supported catalysts*. J. of Catal. (2014), 1-10. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.04.015.
- [37] Hou, R., Porosoff, M. D., Chen, J. G., Wang, T., *Effect of oxide supports on Pd–Ni bimetallic catalysts for 1,3-butadiene hydrogenation*. Appl. Catal. A: Gen. (2015), 17-23. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.11.001.
- [38] George, M., Moyes, R., Ramanarao, D., Wells, P., *The influence on selectivity of the environment of catalyst sitesII. Modification of cobalt and nickel hydrogenation catalysts by the action of sulfur and other nonmetals*. J. of Catal. 3 (1978), 486-497. DOI: 10.1016/0021-9517(78)90354-8.
- [39] Grant, J., *The hydrogenation of alkadienes VII. 1,2-Butadiene hydrogenation catalyzed by two forms of nickel*. J. of Catal. 2 (1976), 213-220. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90255-4.
- [40] Furukawa, Y., Yokogawa, A., Yokomizo, T., Komatsu, Y., *Study on the Selective Hydrogenation of Butadiene in C4-Hydrocarbon Fraction (Part 2)*. Bull. Jpn Petr. Inst. 15 (1973), 64-70.
- [41] Boitiaux, J.P., Cosyns, J., Martino, G., *Additives Effects in the Selective Hydrogenation of unsaturated Hydrocarbons*. Stud. in Surf. Sci. and Catal. (1982), 355-368.
- [42] Furukawa, Y., Yokomizo, T., Fujii, K., Komatsu, Y., *Study on the Selective Hydrogenation of Butadiene in C4-Hydrocarbon Fraction*. Bull. Jpn Petr. Inst. 15 (1973), 71-78.
- [43] Yardimci, D., Serna, P., Gates, B. C., *A Highly Selective Catalyst for Partial Hydrogenation of 1,3-Butadiene: MgO-Supported Thodium Clusters Selectively Poisoned with CO*. ChemCatChem 4 (2012), 1547-1550.

- [44] Qi, S., Cheney, B. A., Zheng, R., Lonergan, W. W., Yu, W., Chen, J. G., *The effects of oxide supports on the low temperature hydrogenation activity of acetone over Pt/Ni bimetallic catalysts on SiO₂, γ -Al₂O₃ and TiO₂*. Appl. Catal. A: Gen. 1-2 (2011), 44-49. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.11.023.
- [45] Wang, T., Mpourmpakis, G., Lonergan, W. W., Vlachos, D. G., Chen, J. G., *Effect of oxide supports in stabilizing desirable Pt–Ni bimetallic structures for hydrogenation and reforming reactions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 29 (2013), 12156. DOI: 10.1039/c3cp44688c.
- [46] Lonergan, W. W., Wang, T., Vlachos, D. G., Chen, J. G., *Effect of oxide support surface area on hydrogenation activity: Pt/Ni bimetallic catalysts supported on low and high surface area Al₂O₃ and ZrO₂*. Appl. Catal. A: Gen. 1-2 (2011), 87-95. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.09.007.
- [47] Welton, T., *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. Chem. Rev. 8 (1999), 2071-2084. DOI: 10.1021/cr980032t.
- [48] Wasserscheid, P., Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. WILEY-VCH, Hoboken, 2008.
- [49] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D., *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*. Appl. Catal. A: Gen. 373 (2010), 1-56.
- [50] Haumann, M., Riisager, A., *Hydroformylation in Room Temperature Ionic Liquids (RTILs): Catalyst and Process Developments*. Chem. Rev. 4 (2008), 1474-1497. DOI: 10.1021/cr078374z.
- [51] Riisager, A., Wasserscheid, P., van Hal, R., Fehrmann, R., *Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts*. J. of Catal. 2 (2003), 452-455. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00223-9.
- [52] Mikkola, J.-P., Virtanen, P., Karhu, H., Salmi, T., Murzin, D. Y., *Supported ionic liquidscatalysts for fine chemicals: citral hydrogenation*. Green Chem. 2 (2006), 197-205. DOI: 10.1039/B508033A.
- [53] Anderson, K., Goodrich, P., Hardacre, C., Rooney, D. W., *Heterogeneously catalysed selective hydrogenation reactions in ionic liquids*. Green Chem. 4 (2003), 448. DOI: 10.1039/b305633c.

- [54] Hardacre, C., Mullan, E., Rooney, D., Thompson, J., *Use of a rotating disc reactor to investigate the heterogeneously catalysed oxidation of cinnamyl alcohol in toluene and ionic liquids*. J. of Catal. 2 (**2005**), 355-365. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.03.014.
- [55] Hardacre, C., Mullan, E. A., Rooney, D. W., Thompson, J. M., Yablonsky, G. S., *Comparison of mass transfer effects in the heterogeneously catalysed hydrogenation of phenyl acetylene in heptane and an ionic liquid*. Chem. Eng. Sci. 21 (**2006**), 6995-7006. DOI: 10.1016/j.ces.2006.07.020.
- [56] Jess, A., Korth, W., Etzold, B., *Mit einer ionischen Flüssigkeit beschichteter poröser heterogener Katalysator* DE102006019460 A1, **2007**.
- [57] Raeissi, S., Peters, C. J., *Understanding temperature dependency of hydrogen solubility in ionic liquids, including experimental data in [bmim][Tf 2 N]*. AIChE J. 11 (**2012**), 3553-3559. DOI: 10.1002/aic.13742.
- [58] Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V., Costa Gomes, Margarida F., *Influence of the Cation on the Solubility of CO₂ and H₂ in Ionic Liquids Based on the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion*. J. Solution Chem. (Journal of Solution Chemistry) 8 (**2007**), 967-979. DOI: 10.1007/s10953-007-9159-9.
- [59] Kernchen, U., *Verbesserung der Selektivität fester Katalysatoren durch die Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten - Untersuchungen am Beispiel der Hydrierung von 1,5-Cyclooctadien*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2008**.
- [60] Steinrück, H.-P., Libuda, J., Wasserscheid, P., Cremer, T., Kolbeck, C., Laurin, M., Maier, F., Sobota, M., Schulz, P. S., Stark, M., *Surface Science and Model Catalysis with Ionic Liquid-Modified Materials*. Adv. Mater. 22-23 (**2011**), 2571-2587. DOI: 10.1002/adma.201100211.
- [61] Arras, J., Steffan, M., Shayeghi, Y., Claus, P., *The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral*. Chem. Comm. (Chemical Communications) 34 (**2008**), 4058. DOI: 10.1039/b810291k.
- [62] Kernchen, U., Etzold, B., Korth, W., Jess, A., *Verbesserung der Selektivität fester Katalysatoren durch die Beschichtung mit ionischen Flüssigkeiten – Untersuchungen am Beispiel der Hydrierung von Cyclooctadien*. Chem. Ing. Tech. 6 (**2007**), 807-819. DOI: 10.1002/cite.200700016.
- [63] Jess, A., Korth, W., Etzold, B., *Mit einer ionischen Flüssigkeit beschichteter poröser heterogener Katalysator* WO 2007/124896, **2007**.

- [64] Arras, J., Ruppert, D., Claus, P., *Supported ruthenium catalysed selective hydrogenation of citral in the presence of [NTf₂]⁻ based ionic liquids*. Appl. Catal. A: Gen. 371 (2009), 73-77.
- [65] Arras, J., Steffan, M., Claus, P., *Hydrogenation of citral using ionic liquids as bulk solvents or as supported ionic liquid layers*. VDI-Berichte Nr. 2039, VDI Verlag, (2008), 109-114.
- [66] Arras, J., Steffan, M., Shayeghi, Y., Ruppert, D., Claus, P., *Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers*. Green Chem. 5 (2009), 716. DOI: 10.1039/b822992a.
- [67] Claus, P., Arras, J., Ruppert, D., *Einfluss ionischer Flüssigkeiten mit funktionalisierten Kationen auf die palladiumkatalysierte Flüssigphasenhydrierung von Citral*. Chem. Ing. Tech. 12 (2009), 2007-2011. DOI: 10.1002/cite.200900085.
- [68] Steffan, M., Lucas, M., Brandner, A., Wollny, M., Oldenburg, N., Claus, P., *Selective Hydrogenation of Citral in an Organic Solvent, in a Ionic Liquid, and in Substance*. Chem. Eng. Technol. 4 (2007), 481-486. DOI: 10.1002/ceat.200600286.
- [69] Wörz, N., Arras, J., Claus, P., *Continuous selective hydrogenation of citral in a trickle-bed reactor using ionic liquid modified catalysts*. Appl. Catal., A: Gen. 391 (2011), 319-324. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.06.025.
- [70] Arras, J., *Wirkungsweise ionischer Flüssigkeiten auf Metall/Träger-Katalysatoren für die Hydrierung von Citral*, Doktorarbeit, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2010.
- [71] Knapp, R., Jentys, A., Lercher, J. A., *Impact of supported ionic liquids on supported Pt catalysts*. Green Chem. 5 (2009), 656. DOI: 10.1039/b901318k.
- [72] Arras, J., Paki, E., Roth, C., Radnik, J., Lucas, M., Claus, P., *How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption*. J. Phys. Chem. C 23 (2010), 10520-10526. DOI: 10.1021/jp1016196.
- [73] Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), *Preparation of Solid Catalysts*. WILEY-VCH, Weinheim, 1999.

- [74] Häcker, L., *Untersuchungen zum Einfluss von Katalysator und ionischer Flüssigkeit auf die selektive Hydrierung von 1,3-Butadien*, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2014**.
- [75] Eßer, J., *Tiefentschwefelung von Mineralölfractionen durch Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2006**.
- [76] Pernak, J., Feder-Kubis, J., Cieniecka-Rosonkiewicz, A., Fischmeister, C., Griffin, S. T., Rogers, R. D., *Synthesis and properties of chiral imidazolium ionic liquids with a (1R,2S,5R)-(?)-menthoxyethyl substituent*. *New J. Chem.* 6 (**2007**), 879. DOI: 10.1039/b616215k.
- [77] Kuhlmann, E., Himmler, S., Giebelhaus, H., Wasserscheid, P., *Imidazolium dialkylphosphates? a class of versatile, halogen-free and hydrolytically stable ionic liquids*. *Green Chem.* 3 (**2007**), 233. DOI: 10.1039/b611974c.
- [78] Heym, F., *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2014**.
- [79] Seeberger, A., Andresen, A.-K., Jess, A., *Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 41 (**2009**), 9375-9381. DOI: 10.1039/b909624h.
- [80] Heym, F., Korth, W., Thiessen, J., Kern, C., Jess, A., *Evaporation and Decomposition Behavior of Pure and Supported Ionic Liquids under Thermal Stress*. *Chem. Ing. Tech.* (**2015**), n/a. DOI: 10.1002/cite.201400139.
- [81] Heym, F., Korth, W., Etzold, B.J.M., Kern, C., Jess, A., *Determination of Vapor Pressure and Thermal Decomposition using Thermogravimetric Analysis*. *Thermochem. Acta* (**akzeptiert 2015**).
- [82] Heym, F., Kern, C., Thiessen, J., Jess, A., *Pore volume and surface area of supported ionic liquid systems*.
- [83] Heym, F., Etzold, Bastian J. M., Kern, C., Jess, A., *Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum*. *Green Chem.* 6 (**2011**), 1453. DOI: 10.1039/c0gc00876a.
- [84] Heym, F., Etzold, Bastian J. M., Kern, C., Jess, A., *An improved method to measure the rate of vaporisation and thermal decomposition of high boiling organic and ionic*

- liquids by thermogravimetric analysis*. Phys. Chem. Chem. Phys. 38 (2010), 12089. DOI: 10.1039/c0cp00097c.
- [85] Heym, F., *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*. EHV, Bremen, 2014.
- [86] Crank, J., *The mathematics of diffusion*. Clarendon Pr, Oxford, 1986.
- [87] Hartmann, C., *Untersuchung der Wechselwirkungen von ionischen Fluiden mit porösen Träger- und Katalysatormaterialien*, Studienarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2014.
- [88] Fehrmann, R., Riisager, Anders, Haumann, Marco (Hrsg.), *Supported Ionic Liquids*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2014.
- [89] Hass, T., Gaube, J., *Selective hydrogenation: Kinetic investigation of 1,3-cyclooctadiene and cyclooctene hydrogenation*. Chem. Eng. Technol. 1 (1989), 45-53. DOI: 10.1002/ceat.270120109.
- [90] Tourillon, G., Cassuto, A., Jugnet, Y., Massardier, J., Bertolini, J. C., *Buta-1,3-diene and but-1-ene chemisorption on Pt(111), Pd(111), Pd(110) and Pd50Cu50(111) as studied by UPS, NEXAFS and HREELS in relation to catalysis*. Faraday Trans. 23 (1996), 4835. DOI: 10.1039/ft9969204835.
- [91] Hong, G., Jacquemin, J., Deetlefs, M., Hardacre, C., Husson, P., Costa Gomes, M. F., *Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion*. Fluid Phase Equilib. 1 (2007), 27-34. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.05.002.
- [92] Jacquemin, J., Husson, P., Majer, V., Padua, A. A., Costa Gomes, Margarida F., *Thermophysical properties, low pressure solubilities and thermodynamics of solvation of carbon dioxide and hydrogen in two ionic liquids based on the alkylsulfate anion*. Green Chem. 9 (2008), 944. DOI: 10.1039/b802761g.
- [93] Allen, T., *Particle size measurement*. Chapman and Hall, London, 1981.
- [94] Lowell, S., Shields, J. E., *Powder surface area and porosity*. Powder technology series. Chapman & Hall, London, 1991.
- [95] Probst, K., Wohlfahrt, K., *Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen*. Chem. Ing. Tech. 7 (1979), 737-739. DOI: 10.1002/cite.330510710.

- [96] Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., *Molecular theory of gases and liquids*. Wiley, New York, **1967**.

A Messwerte der Hydrierung von 1,3-Butadien

A.1 Messwerte der Versuchsreihen am unbeschichteten Katalysator

Tab. A - 1: Messwerte zu Kapitel 5.2.1 (Übersicht über Aktivität und Selektivität des unbeschichteten Katalysators Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant)).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _B D [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}	S _{tr-BE}	S _{1-BE}	S _{cis-BE}	S _{BA}
0,38	0,981	18,7	1	0,016	50	0,183	0,283	0,125	0,092	0,497
0,48	0,981	18,7	1	0,016	50	0,221	0,267	0,108	0,087	0,538
0,99	0,981	18,7	1	0,016	50	0,332	0,234	0,088	0,075	0,601
1,98	0,981	18,7	1	0,016	50	0,473	0,204	0,071	0,064	0,661
2,36	0,981	18,7	1	0,099	50	0,627	0,123	0,046	0,046	0,785
5,03	0,981	18,7	1	0,193	50	0,989	0,006	0,001	0	0,993
9,16	0,981	18,7	1	0,293	50	0,9959	0	0	0	1
46,27	0,981	18,7	1	0,708	50	1	0	0	0	1

Tab. A - 2: Messwerte zu Kapitel 5.2.1 (Deaktivierung des unbeschichteten Katalysators (Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant)) bei p_{H2}/p_{Butadien} ≈ 1).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [mbar]	p _B D [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD} Startwert	S _{tr-BE} Startwert	S _{1-BE} Startwert	S _{cis-BE} Startwert	S _{BA} Startwert
11,4	8,02	8,25	1	1,036	50	0,38	0,25	0,18	0,09	0,48

Tab. A - 3: Messwerte zu Kapitel 5.2.2 (Intrinsische Reaktionskinetik des unbeschichteten Katalysators (Pd/Al₂O₃, (SC-MK-70, *Clariant*)), d_{Partikel} < 150 μm).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{BD} [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}
0,428	0,395	15,81	1	0,0398	50	0,138
0,429	0,396	12,69	1	0,0398	50	0,112
0,430	0,398	9,55	1	0,0398	50	0,111
0,431	0,399	6,39	1	0,0398	50	0,122
0,433	0,401	3,20	1	0,0398	50	0,176
0,452	0,401	3,20	1	0,0398	35	0,054
0,420	0,401	3,20	1	0,0398	60	0,313
0,433	0,112	3,20	1	0,0398	50	0,14
0,432	0,112	6,39	1	0,0398	50	0,063
0,430	0,111	9,55	1	0,0398	50	0,033
0,429	0,111	12,69	1	0,0398	50	0,023
0,428	0,111	15,82	1	0,0398	50	0,018
0,435	0,110	3,22	1	0,0398	40	0,057
0,431	0,115	3,19	1	0,0398	60	0,26
0,433	0,40	3,20	1	0,0398	50	0,176
0,433	0,62	3,20	1	0,0398	50	0,190
0,433	0,24	3,20	1	0,0398	50	0,143
0,433	0,16	3,20	1	0,0398	50	0,099
0,433	0,08	3,20	1	0,0398	50	0,051
0,431	0,4	7,97	1	0,0398	50	0,202
0,431	0,319	7,97	1	0,0398	50	0,158
0,431	0,239	7,97	1	0,0398	50	0,116
0,431	0,159	7,97	1	0,0398	50	0,078
0,431	0,079	7,97	1	0,0398	50	0,049

A.2 Messwerte der Versuchsreihen am SCILL-Katalysator

Tab. A - 4: Messwerte zu Kapitel 5.3.1 (Übersicht über Aktivität und Selektivität des SCILL-Katalysators, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{Bd} [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}	S _{tr-BE}	S _{1-BE}	S _{cis-BE}	S _{BA}
44	0,99	10	1	1,2	35	0,154	0,392	0,586	0,026	0
50	0,99	10	1	1,35	35	0,175	0,399	0,571	0,026	0,002
52	0,99	10	1	1,4	35	0,157	0,384	0,593	0,028	0
60	0,99	10	1	1,62	35	0,257	0,391	0,581	0,029	0
70	0,99	10	1	1,9	35	0,395	0,401	0,569	0,029	0
100	0,99	10	1	2,7	35	0,722	0,415	0,555	0,028	0,001
210	0,99	10	1	5,67	35	0,988	0,331	0,639	0,030	0
600	0,99	10	1	4,1	35	0,999	0,406	0,574	0,021	0
980	0,99	10	1	6,75	35	1	0,393	0,585	0,022	0

Tab. A - 5: Messwerte zu Kapitel 5.3.1 (Übersicht über Aktivität und Selektivität des SCILL-Katalysators, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$, Temperaturvariation).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{Bd} [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}
8,8	0,982	18	1	0,22	25	0,153
8,8	0,982	18	1	0,22	30	0,182
8,8	0,982	18	1	0,22	35	0,211
8,8	0,982	18	1	0,22	45	0,236
8,8	0,982	18	1	0,22	60	0,215
8,8	0,982	18	1	0,22	70	0,170

Tab. A - 6: Messwerte zu Kapitel 5.3.2 (Hydrierung des Zwischenprodukts 1-Buten am SCILL-Katalysator, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$, $\tau' = 980 \text{ kg s m}^{-3}$).

p_{H_2} [bar]	$P_{1\text{-BE}}$ [mbar]	p_{ges} [bar]	m_{Kat} [g]	T_{Kat} [°C]	$U_{1\text{-BE}}$	$S_{\text{tr-BE}}$	$S_{\text{cis-BE}}$	S_{BA}
0,3	10	1	13,5	30	0,0126	0,39	0,15	0,46
0,5	10	1	13,5	30	0,0125	0,39	0,15	0,46
0,65	10	1	13,5	30	0,0114	0,42	0,17	0,45
0,99	10	1	13,5	30	0,006	0,43	0	0,57

Tab. A - 7: Messwerte zu Kapitel 5.3.2 (Hydrierung des Zwischenprodukts *trans*-Buten am SCILL-Katalysator, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$, $\tau' = 980 \text{ kg s m}^{-3}$).

p_{H_2} [bar]	$P_{\text{tr-BE}}$ [mbar]	p_{ges} [bar]	m_{Kat} [g]	T_{Kat} [°C]	$U_{\text{tr-BE}}$	$S_{1\text{-BE}}$	$S_{\text{cis-BE}}$	S_{BA}
0,25	10	1	13,5	30	0,0014	0,23	0,48	0,28
0,5	10	1	13,5	30	0,0028	0,32	0,46	0,23
0,7	10	1	13,5	30	0,0031	0,25	0,53	0,22
0,99	10	1	13,5	30	0,0058	0,27	0,6	0,15

Tab. A - 8: Messwerte zu Kapitel 5.3.3.1 (Einfluss des Porenfüllgrades α auf Aktivität und Selektivität der Hydrierung von 1,3-Butadien, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), $p_{\text{ges}} = 1$ bar, $T = 50$ °C).

Porenfüllgrad	τ' [kg s m ⁻³]	p_{H_2} [bar]	p_{BD} [mbar]	m_{Kat} [g]	U_{BD}	$S_{\text{tr-BE}}$	$S_{\text{1-BE}}$	$S_{\text{cis-BE}}$	S_{BA}
$\alpha = 0$									
	0,38	0,981	18,7	0,016	0,183	0,283	0,125	0,092	0,497
	1,98	0,981	18,7	0,016	0,473	0,204	0,071	0,064	0,661
	9,16	0,981	18,7	0,293	0,995	0	0	0	1
	23,23	0,981	18,7	0,708	1	0	0	0	1
	46,27	0,981	18,7	0,708	1	0	0	0	1
$\alpha = 0,05$									
	0,474	0,98	20	0,0148	0,099	0,433	0,329	0,118	0,120
	0,948	0,98	20	0,0148	0,259	0,362	0,252	0,093	0,293
	1,396	0,98	20	0,0436	0,242	0,346	0,412	0,076	0,166
	2,791	0,98	20	0,0436	0,594	0,409	0,214	0,108	0,268
	3,861	0,98	20	0,1206	0,722	0,423	0,199	0,134	0,244
	7,723	0,98	20	0,1206	0,916	0,158	0,061	0,064	0,717
	9,624	0,98	20	0,1503	0,965	0,107	0,035	0,047	0,811
	19,211	0,98	20	0,0,3	1	0,048	0,012	0,021	0,919
$\alpha = 0,1$									
	1,15	0,98	20	0,036	0,159	0,377	0,513	0,069	0,041
	2,31	0,98	20	0,036	0,309	0,379	0,508	0,064	0,049
	3,84	0,98	20	0,12	0,282	0,345	0,597	0,054	0,003
	7,68	0,98	20	0,12	0,470	0,343	0,601	0,051	0,005
	12,90	0,98	20	0,403	0,645	0,36	0,586	0,053	0,001
	25,81	0,98	20	0,403	0,933	0,36	0,590	0,048	0,003
	50,84	0,98	20	0,794	1	0,08	0,018	0,029	0,873
$\alpha = 0,16$									
	1,38	0,98	20	0,043	0,16	0,347	0,593	0,052	0,007
	2,75	0,98	20	0,043	0,279	0,355	0,595	0,043	0,006
	4,19	0,98	20	0,131	0,449	0,358	0,604	0,036	0,002
	8,39	0,98	20	0,131	0,643	0,379	0,586	0,033	0,003
	16,07	0,98	20	0,504	0,683	0,336	0,62	0,043	0,001
	22,67	0,98	20	0,708	0,753	0,345	0,61	0,044	0,001

Anhang

	32,15	0,98	20	0,504	0,945	0,348	0,613	0,037	0,002
	54,46	0,98	20	1,47	0,993	0,395	0,579	0,024	0,002
<hr/>									
$\alpha = 0,2$									
	2,95	0,98	20	0,092	0,147	0,359	0,572	0,057	0,011
	5,89	0,98	20	0,092	0,226	0,365	0,565	0,053	0,017
	16,01	0,98	20	0,5	0,425	0,343	0,611	0,044	0,001
	32,01	0,98	20	0,5	0,716	0,354	0,607	0,038	0,001
	70,11	0,98	20	1,095	0,960	0,368	0,593	0,038	0,001
<hr/>									

Tab. A - 9: Messwerte zu Kapitel 5.3.3.2 (Variation der ionischen Flüssigkeit, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, Clariant), p_{ges} = 1 bar, T = 50 °C).

Katalysator	τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{BD} [mbar]	m _{Kat} [g]	U _{BD}	S _{tr-BE}	S _{1-BE}	S _{cis-BE}	S _{BA}
[C ₁ MIM]									
[DMP]									
$\alpha = 0,16$									
	7,76	0,981	18,7	0,213	0,376	0,339	0,629	0,031	0
	15,51	0,981	18,7	0,213	0,373	0,373	0,602	0,024	0,001
	23,27	0,981	18,7	0,360	0,857	0,368	0,606	0,026	0,001
	38,78	0,981	18,7	0,586	0,947	0,373	0,602	0,025	0,001
	54,46	0,981	18,7	0,865	0,993	0,395	0,579	0,024	0,002
	77,56	0,981	18,7	1,221	0,996	0,373	0,602	0,024	0,001
	108,58	0,981	18,7	1,689	0,999	0,361	0,612	0,026	0,001
	155,12	0,981	18,7	3,382	1	0,368	0,602	0,029	0
	271,46	0,981	18,7	3,336	1	0,402	0,571	0,023	0,005
[C ₄ MIM]									
[DMP]									
$\alpha = 0,165$									
	7,68	0,981	18,7	0,208	0,606	0,377	0,596	0,025	0,001
	15,32	0,981	18,7	0,208	0,873	0,392	0,585	0,023	0,002
	23,05	0,981	18,7	0,346	0,966	0,403	0,571	0,023	0,003
	53,78	0,981	18,7	0,601	0,996	0,402	0,569	0,025	0,005
	76,83	0,981	18,7	1,326	1	0,399	0,571	0,025	0,006
	268,92	0,981	18,7	4,632	1	0,41	0,548	0,33	0,009
[C ₆ MIM]									
[DMP]									
$\alpha = 0,175$									
	7,84	0,981	18,7	0,237	0,549	0,37	0,596	0,032	0,001
	15,68	0,981	18,7	0,237	0,811	0,384	0,584	0,029	0,002
	23,51	0,981	18,7	0,481	0,955	0,383	0,588	0,028	0,002
	38,01	0,981	18,7	1,264	0,985	0,386	0,583	0,03	0,002
	54,86	0,981	18,7	0,481	0,994	0,383	0,583	0,03	0,004
	78,38	0,981	18,7	1,264	0,999	0,379	0,589	0,028	0,004
	274,31	0,981	18,7	3,411	1	0,397	0,562	0,03	0,011

[C₈MIM]

[DMP]

$\alpha = 0,18$

7,64	0,981	18,7	0,279	0,604	0,365	0,603	0,03	0,002
15,28	0,981	18,7	0,279	0,892	0,383	0,588	0,028	0,002
22,91	0,981	18,7	0,279	0,951	0,390	0,582	0,027	0,002
38,19	0,981	18,7	0,279	0,982	0,413	0,559	0,025	0,003
53,47	0,981	18,7	0,811	0,996	0,391	0,582	0,025	0,003
76,38	0,981	18,7	1,164	1	0,383	0,589	0,025	0,004
267,33	0,981	18,7	4,113	1	0,396	0,568	0,028	0,008

[C₁₀MIM]

[DMP]

$\alpha = 0,185$

7,93	0,981	18,7	0,254	0,639	0,359	0,598	0,04	0,003
15,77	0,981	18,7	0,254	0,930	0,374	0,582	0,036	0,007
23,65	0,981	18,7	0,410	0,968	0,373	0,587	0,037	0,004
39,41	0,981	18,7	0,897	0,991	0,367	0,591	0,037	0,005
55,18	0,981	18,7	0,897	0,999	0,367	0,588	0,037	0,007
78,83	0,981	18,7	1,293	1	0,374	0,578	0,038	0,01
275,9	0,981	18,7	4,450	1	0,382	0,550	0,042	

Tab. A - 10: Messwerte zu Kapitel 5.3.4 (Einfluss des Trägermaterials auf die Hydrierung von 1,3-Butadien, $p_{\text{ges}} = 1$ bar).

Katalysator	τ' [kg s m ⁻³]	p_{H_2} [bar]	p_{BD} [mbar]	m_{Kat} [g]	T_{Kat} [°C]	U_{BD}	$S_{\text{tr-BE}}$	$S_{\text{I-BE}}$	$S_{\text{cis-BE}}$	S_{BA}
Pd-SCILL										
Al ₂ O ₃ ,										
$\alpha = 0,16$										
	1,38	0,98	20	0,043	50	0,16	0,347	0,593	0,052	0,007
	2,75	0,98	20	0,043	50	0,279	0,355	0,595	0,043	0,006
	4,19	0,98	20	0,131	50	0,449	0,358	0,604	0,036	0,002
	8,39	0,98	20	0,131	50	0,643	0,379	0,586	0,033	0,003
	16,07	0,98	20	0,504	50	0,683	0,336	0,62	0,043	0,001
	22,67	0,98	20	0,708	50	0,753	0,345	0,61	0,044	0,001
	32,15	0,98	20	0,504	50	0,945	0,348	0,613	0,037	0,002
	54,46	0,98	20	1,47	50	0,993	0,395	0,579	0,024	0,002
Pd-SCILL										
SiO ₂										
$\alpha = 0,5$										
	0,86	0,98	19,6	0,027	50	0,117	0,400	0,439	0,092	0,069
	1,73	0,98	19,6	0,027	50	0,156	0,414	0,417	0,085	0,084
	7,07	0,98	19,6	0,221	50	0,320	0,415	0,522	0,051	0,012
	14,15	0,98	19,6	0,221	50	0,452	0,425	0,509	0,049	0,017
	16,81	0,98	19,6	0,525	50	0,504	0,415	0,525	0,049	0,011
	18,54	0,98	19,6	0,579	50	0,565	0,417	0,530	0,044	0,009
	28,30	0,98	19,6	0,221	50	0,622	0,437	0,483	0,053	0,027
	33,62	0,98	19,6	0,525	50	0,708	0,42	0,512	0,050	0,018
	37,08	0,98	19,6	0,579	50	0,744	0,422	0,515	0,046	0,017
	49,44	0,98	19,6	0,579	50	0,840	0,424	0,51	0,049	0,017
	67,24	0,98	19,6	0,525	50	0,903	0,438	0,474	0,056	0,032
	74,15	0,98	19,6	0,579	50	0,960	0,432	0,488	0,055	0,024

Tab. A - 11: Messwerte zu Kapitel 5.3.5 (Einfluss der aktiven Komponente auf die selektive Hydrierung an einem SCILL-Katalysator, $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$)

Katalysator	τ' [kg s m ⁻³]	p_{H_2} [bar]	p_{BD} [mbar]	m_{Kat} [g]	T_{Kat} [°C]	U_{BD}	$S_{\text{tr-BE}}$	$S_{\text{I-BE}}$	$S_{\text{cis-BE}}$	S_{BA}
Pd/Al ₂ O ₃	5,03	0,981	18,7	0,193	50	0,924	0,031	0,009	0,01	0,951
	9,16	0,981	18,7	0,293	50	0,995	0	0	0	1
	23,23	0,981	18,7	0,708	50	1	0	0	0	1
	46,27	0,981	18,7	0,708	50	1	0	0	0	1
Pt/Al ₂ O ₃	5	0,981	18,7	0,199	50	0,911	0,01	0,008	0,002	0,979
	9,41	0,981	18,7	0,199	50	0,962	0,006	0,005	0	0,989
	23,84	0,981	18,7	0,199	50	0,987	0,001	0,001	0	0,998
	44,65	0,981	18,7	0,713	50	1	0	0	0	1
Pd-SCILL										
Al ₂ O ₃ ,										
$\alpha = 0,16$										
	7,76	0,981	18,7	0,213	50	0,376	0,339	0,629	0,031	0
	15,51	0,981	18,7	0,213	50	0,373	0,373	0,602	0,024	0,001
	23,27	0,981	18,7	0,360	50	0,857	0,368	0,606	0,026	0,001
	38,78	0,981	18,7	0,586	50	0,947	0,373	0,602	0,025	0,001
	54,46	0,981	18,7	0,865	50	0,993	0,395	0,579	0,024	0,002
	77,56	0,981	18,7	1,221	50	0,996	0,373	0,602	0,024	0,001
	108,58	0,981	18,7	1,689	50	0,999	0,361	0,612	0,026	0,001
	155,12	0,981	18,7	3,382	50	1	0,368	0,602	0,029	0
	271,46	0,981	18,7	3,336	50	1	0,402	0,571	0,023	0,005
Pt-SCILL										
Al ₂ O ₃ ,										
$\alpha = 0,16$										
	47,68	0,981	18,7	0,638	50	0,006	0,374	0,611	0,021	0
	87,39	0,981	18,7	0,638	50	0,009	0,374	0,600	0,037	0
	289,11	0,981	18,7	2,998	50	0,035	0,315	0,554	0,042	0,1

Tab. A - 12: Messwerte zu Kapitel 5.3.6 (Reaktionskinetik des SCILL-Katalysators, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$, Variation des 1,3-Butadienpartialdrucks)

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{BD} [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}
6,89	0,96	15,6	1	0,218	25	0,137
6,44	0,96	6,48	1	0,218	25	0,166
6,46	0,96	6,24	1	0,218	25	0,167
6,44	0,96	3,75	1	0,218	25	0,214
6,48	0,96	13,07	1	0,218	25	0,143
6,46	0,96	9,29	1	0,218	25	0,198
6,77	0,96	15,6	1	0,218	30	0,156
6,33	0,96	6,48	1	0,218	30	0,181
6,35	0,96	6,24	1	0,218	30	0,180
6,34	0,96	3,75	1	0,218	30	0,219
6,37	0,96	13,07	1	0,218	30	0,150
6,36	0,96	9,29	1	0,218	30	0,207
6,66	0,96	15,6	1	0,218	35	0,163
6,23	0,96	6,48	1	0,218	35	0,187
6,25	0,96	6,24	1	0,218	35	0,186
6,23	0,96	3,75	1	0,218	35	0,222
6,27	0,96	13,07	1	0,218	35	0,157
6,25	0,96	9,29	1	0,218	35	0,210
6,56	0,96	15,6	1	0,218	40	0,165
6,13	0,96	6,48	1	0,218	40	0,193
6,15	0,96	6,24	1	0,218	40	0,197
6,13	0,96	3,75	1	0,218	40	0,226
6,17	0,96	13,07	1	0,218	40	0,164
6,15	0,96	9,29	1	0,218	40	0,220
6,45	0,96	15,6	1	0,218	45	0,179
6,03	0,96	6,48	1	0,218	45	0,201
6,05	0,96	6,24	1	0,218	45	0,209
6,04	0,96	3,75	1	0,218	45	0,231
6,07	0,96	13,07	1	0,218	45	0,170
6,10	0,96	15,6	1	0,218	45	0,193

Anhang

6,08	0,96	4,51	1	0,218	45	0,246
6,08	0,96	6,35	1	0,218	45	0,231
6,02	0,96	12,89	1	0,218	45	0,191
6,06	0,96	9,3	1	0,218	45	0,224
6,01	0,96	8,89	1	0,218	45	0,221
6,00	0,96	15,6	1	0,218	50	0,202
5,98	0,96	4,51	1	0,218	50	0,274
5,99	0,96	6,35	1	0,218	50	0,252
5,93	0,96	12,89	1	0,218	50	0,225
5,92	0,96	8,89	1	0,218	50	0,251
5,91	0,96	15,6	1	0,218	55	0,209
5,89	0,96	4,51	1	0,218	55	0,287
5,90	0,96	6,35	1	0,218	55	0,264
5,84	0,96	12,89	1	0,218	55	0,238
5,83	0,96	8,89	1	0,218	55	0,263
5,82	0,96	15,6	1	0,218	60	0,213
5,80	0,96	4,51	1	0,218	60	0,300
5,81	0,96	6,35	1	0,218	60	0,275
5,75	0,96	12,89	1	0,218	60	0,244
5,74	0,96	8,89	1	0,218	60	0,274
5,74	0,96	15,6	1	0,218	65	0,211
5,72	0,96	4,51	1	0,218	65	0,300
5,72	0,96	6,35	1	0,218	65	0,277
5,67	0,96	12,89	1	0,218	65	0,245
5,66	0,96	8,89	1	0,218	65	0,275
5,65	0,96	15,6	1	0,218	70	0,203
5,63	0,96	4,51	1	0,218	70	0,292
5,64	0,96	6,35	1	0,218	70	0,271
5,58	0,96	12,89	1	0,218	70	0,237
5,57	0,96	8,89	1	0,218	70	0,269

Tab. A - 13: Messwerte zu Kapitel 5.3.6 (Reaktionskinetik des SCILL-Katalysators, Pd/Al₂O₃ (SC-MK-70, *Clariant*), IL: [DMIM][DMP], Porenfüllgrad $\alpha = 0,16$, Variation des Wasserstoffpartialdrucks).

τ' [kg s m ⁻³]	p _{H2} [bar]	p _{BD} [mbar]	p _{ges} [bar]	m _{Kat} [g]	T _{Kat} [°C]	U _{BD}
6,54	0,906	9,62	1	0,218	30	0,197
6,65	0,813	9,62	1	0,218	30	0,149
6,39	0,958	9,62	1	0,218	30	0,329
6,30	0,926	9,62	1	0,218	30	0,253
6,75	0,876	9,62	1	0,218	30	0,169
6,33	0,906	9,62	1	0,218	40	0,221
6,44	0,813	9,62	1	0,218	40	0,153
6,18	0,958	9,62	1	0,218	40	0,342
6,10	0,926	9,62	1	0,218	40	0,276
6,54	0,876	9,62	1	0,218	40	0,184
6,14	0,906	9,62	1	0,218	50	0,256
6,24	0,813	9,62	1	0,218	50	0,190
5,99	0,958	9,62	1	0,218	50	0,350
5,91	0,926	9,62	1	0,218	50	0,295
6,34	0,876	9,62	1	0,218	50	0,225
5,95	0,906	9,62	1	0,218	60	0,293
6,05	0,813	9,62	1	0,218	60	0,238
5,81	0,958	9,62	1	0,218	60	0,362
5,73	0,926	9,62	1	0,218	60	0,319
5,78	0,906	9,62	1	0,218	70	0,317
5,88	0,813	9,62	1	0,218	70	0,275
5,64	0,958	9,62	1	0,218	70	0,363
5,56	0,926	9,62	1	0,218	70	0,333

B Graphen zur Ermittlung der temperaturabhängigen Löslichkeit der C₄-Kohlenwasserstoffe in der IL

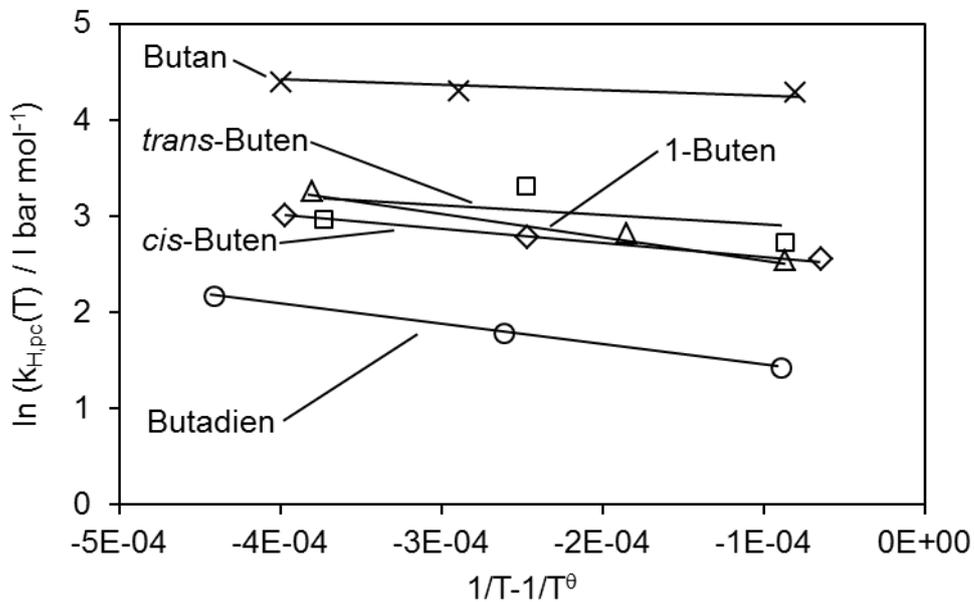


Abb. B - 1: Messwerte der temperaturabhängigen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL [DMIM][DMP] in der Auftragung der linearisierten Van't Hoff Gleichung ($T^0 = 298$ K).

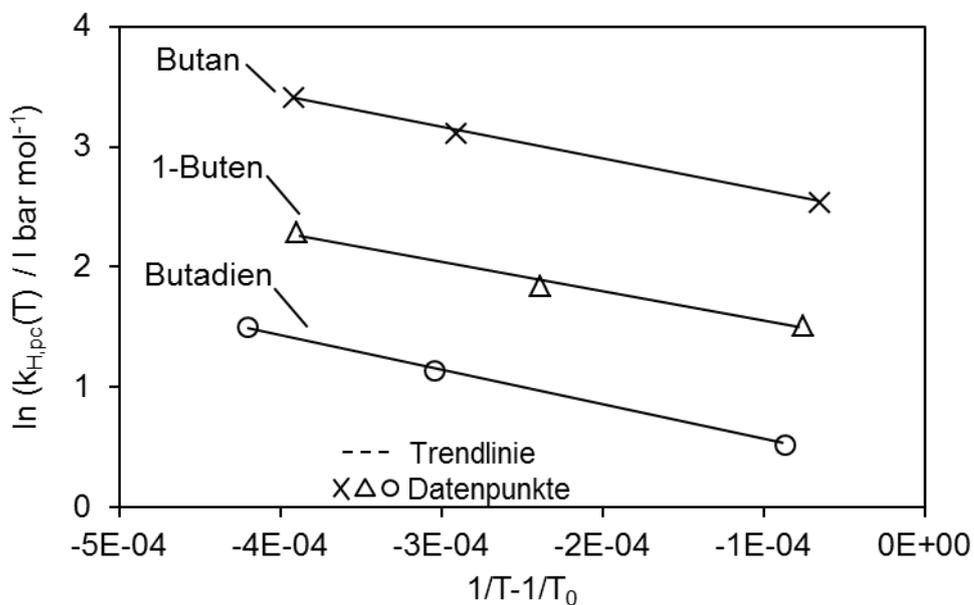


Abb. B - 2: Messwerte der temperaturabhängigen Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in [BMIM][DMP] in der Auftragung der linearisierten Van't Hoff Gleichung ($T^0 = 298$ K).

C Daten der $^1\text{H-NMR}$ Messungen der synthetisierten ILs und 1-Alkylimidazole

1-Hexylimidazol:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, [ppm]) $\delta_{\text{H}} = 0,85$ (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,25 (6H, s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,68 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,94 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6,88 (1H, s, NCHCHN), 7,15 (1H, s, NCHCHN), 7,61 (1H, s, NCHN)

1-Hexyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphat ($[\text{C}_6\text{MIM}][\text{DMP}]$):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, [ppm]) $\delta_{\text{H}} = 0,85$ (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,26 (6H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,77 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,27 (6H, d, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$), 3,87 (3H, s, NCH_3), 4,17 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,75 (1H, s, NCHCHN), 7,82 (1H, s, NCHCHN), 9,41 (1H, s, NCHN)

1-Octylimidazol:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, [ppm]) $\delta_{\text{H}} = 0,85$ (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,23 (10H, s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,68 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,93 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6,87 (1H, s, NCHCHN), 7,15 (1H, s, NCHCHN), 7,60 (1H, s, NCHN)

1-Octyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphat ($[\text{C}_8\text{MIM}][\text{DMP}]$):

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, [ppm]) $\delta_{\text{H}} = 0,86$ (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,25 (10H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,78 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,28 (6H, d, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$), 3,87 (3H, s, NCH_3), 4,17 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7,76 (1H, s, NCHCHN), 7,83 (1H, s, NCHCHN), 9,47 (1H, s, NCHN)

1-Decylimidazol:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{d}^6\text{-DMSO}$, [ppm]) $\delta_{\text{H}} = 0,85$ (3H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,19 (14H, s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,77 (2H, m, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3,91 (2H, t, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6,86 (1H, s, NCHCHN), 7,15 (1H, s, NCHCHN), 7,64 (1H, s, NCHN)

1-Decyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphat ([C₁₀MIM][DMP]):

¹H-NMR (500 MHz, d⁶-DMSO, [ppm]) δ_H = 0,86 (3H, t, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,25 (14H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 1,78 (2H, m, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 3,32 (6H, d, P(OCH₃)₂), 3,86 (3H, s, NCH₃), 4,15 (2H, t, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 7,72 (1H, s, NCHCHN), 7,79 (1H, s, NCHCHN), 9,20 (1H, s, NCHN)

D Veränderung der Butenselektivität über α

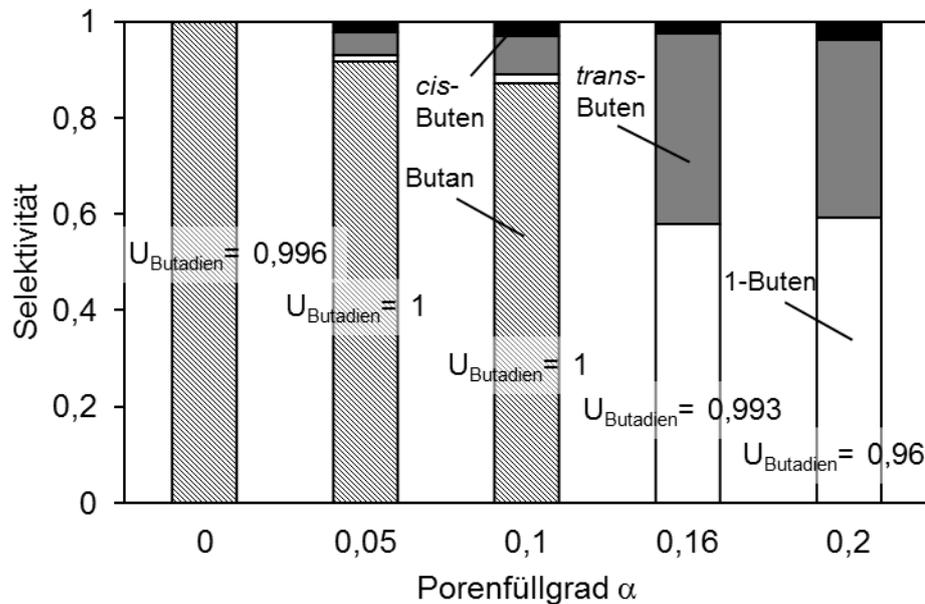


Abb. D - 1: Selektivität zu den Buten Isomeren und Butan für unterschiedliche Porenfüllgrade α bei Umsätzen zwischen 0,96 und 1, wobei $\alpha = 0,16$ dem theoretisch berechnetem Monolage entspricht. 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 (SC-MK-70, Clariant), IL: [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 9 - 70\text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1\text{ bar}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{Butadien}} = 20\text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98\text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 0,3 - 1\text{ g}$, $U_{\text{Butadien}} = 0,96 - 1$.

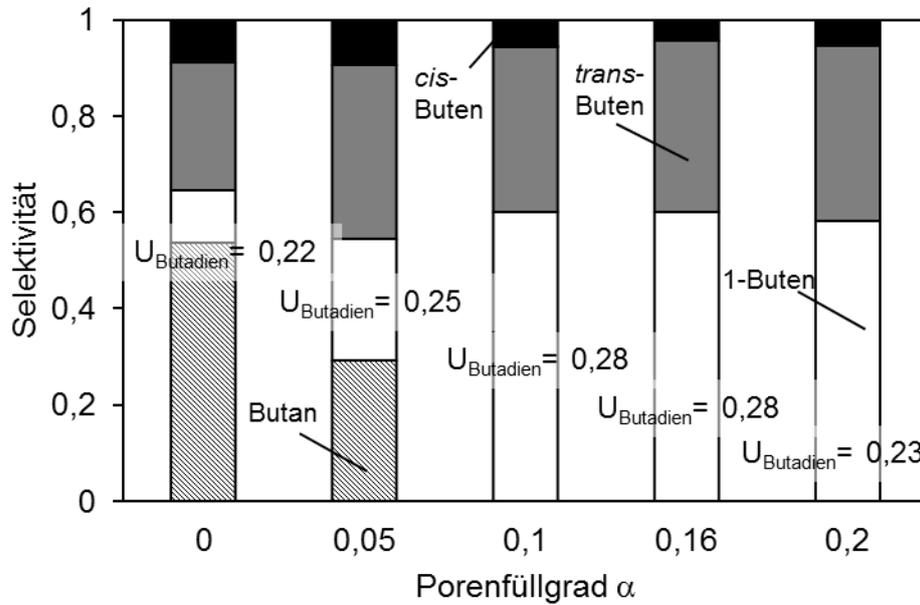


Abb. D - 2: Selektivität zu den Buten-Isomeren und Butan für unterschiedliche Porenfüllgrade α bei Umsätzen zwischen 0,22 und 0,28, wobei $\alpha = 0,16$ dem theoretisch berechnetem Monolage entspricht. 0,3 Gew.-% Pd auf Al_2O_3 (SC-MK-70, Clariant), IL: [DMIM][DMP], $\alpha = 0 - 0,2$, $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,38 - 5,9\text{ kg s m}^{-3}$, $p_{\text{ges}} = 1\text{ bar}$, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{Butadien}} = 50$, $p_{\text{Butadien}} = 20\text{ mbar}$, $p_{\text{H}_2} = 0,98\text{ bar}$, $m_{\text{Kat}} = 16 - 92\text{ mg}$, $U_{\text{Butadien}} = 0,22 - 0,28$.

E Messdaten zur Ermittlung der temperaturabhängigen Löslichkeit von Wasserstoff in der [DMIM][DMP]

Tab. E - 1: Messdaten zur Bestimmung der temperaturabhängigen Löslichkeit von Wasserstoff in [DMIM][DMP] ($p_{\text{ges}} = p_{\text{H}_2} = 13 \text{ bar}$)

T [°C]	V _{ges} [mL]	V _{IL} [mL]	V _{Gas} [mL]
71,9	1	0,9	0,1
71,9	1	0,9	0,1
71,9	0,9	0,6	0,3
71,9	0,9	0,6	0,3
71,9	1	0,9	0,1
63,7	1	0,94	0,06
63,7	1	0,96	0,04
63,7	1	0,96	0,04
63,7	1	0,96	0,04
63,7	1	0,94	0,06
53,5	1	0,97	0,03
53,5	1	0,98	0,02
53,5	1	0,99	0,01
53,5	1	0,96	0,04

F Ergänzungen zur Berechnung des Thiele-Moduls

Formelzeichen	Berechnet nach	
d_P aufgemahlen	150 μm	
r_P	$6,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	
b_s	$3 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	
ρ_{Schein}	1010 kg m^{-3}	
$\varepsilon_{\text{Pore}}$	0,72	
τ_{Pore}	1,69	$\tau_{\text{Pore}} = (2 - \varepsilon_{\text{Pore}})^{m+1} \cdot \varepsilon_{\text{Pore}}^{1-m}, m = 1,05$ [95]
$D_{\text{BD,H2,N2}}$	$1,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Abschätzung nach [96] für Isobutan
$D_{\text{BD,Knudsen}}$	$1,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{BD,Knudsen}} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_{\text{KWST}}}}$
D_{Pore}	$6,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{Pore}} = \left(\frac{1}{D_{\text{BD,H2,N2}}} + \frac{1}{D_{\text{BD,Knudsen}}} \right)^{-1}$
$D_{\text{BD,eff}}$	$2,86 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{BD,eff}} = \frac{\varepsilon_{\text{Pore}}}{\tau_{\text{Pore}}} \cdot D_{\text{Pore}}$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Theresa Barth geb. Mangartz
Geburtsdatum: 06.07.1986
Geburtsort: Offenbach am Main
Nationalität: deutsch

Berufstätigkeit

02/2012-08/2015 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Chemische
Verfahrenstechnik (CVT), Universität Bayreuth
(Lehrstuhlinhaber: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess)

Studium

10/2011 Hochschulabschluss als Diplom-Ingenieur
05/2011-10/2011 Diplomarbeit am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT)
der Friedrich-Alexander-Universität, Campus Busan, Südkorea
Thema: „Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalyzed Hydro-
formylation“
10/2006-10/2011 Studium der Umweltingenieurwissenschaft (Werkstoff- und
Verfahrenstechnik) an der Universität Bayreuth mit dem
Schwerpunkt Energietechnik

Schulbildung

06/2006 Abitur
09/1997-06/2006 Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Aschaffenburg