

# **Epoxidierung von Cycloocten mit perrhenatbasierten Ionischen Flüssigkeiten als mizellaren Katalysatoren**

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

von  
Dipl.-Chem. Johannes Schäffer  
aus  
Prien am Chiemsee

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Peter Wasserscheid
Tag der mündlichen Prüfung:	27.04.2018

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik  
Universität Bayreuth  
2018



*It is true, that a little philosophy inclineth man's mind to atheism;  
but depth in philosophy bringeth men's minds about to religion.*

(Francis Bacon)

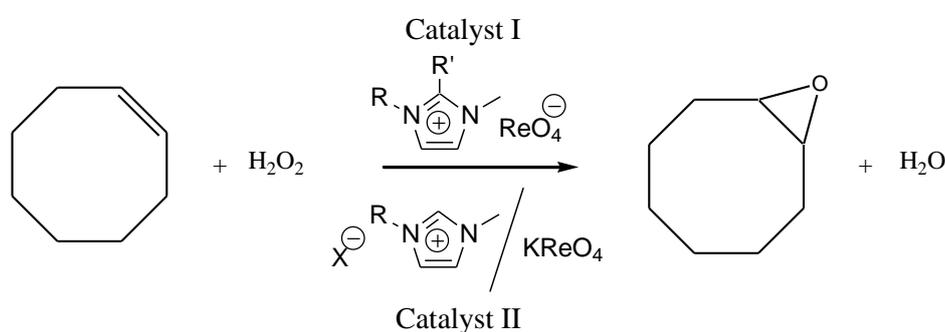
Meinen Eltern,  
meiner Frau Bettina und  
meinen Kindern Anton, Theresa und Clara



## Summary

It is an aim of green chemistry to reduce the use of volatile organic compounds (VOCs) as solvents in chemical reactions. One way to achieve this aim is to utilise water as an alternative solvent. In order to ensure sufficient solubility of organic reactants in water, solubilising agents can be employed, which form micelles in aqueous solution and thus can solubilise hydrophobic compounds. These solubilisers enhance the reaction rate like catalysts do, which is why they are called micellar catalysts.

This study focusses on the biphasic epoxidation of cyclooctene with novel perrhenate-based alkyimidazolium ionic liquids (ILs) as catalysts and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. Here, cyclooctene is employed as a model substrate for technically important epoxidation reactions:



It was the primary objective of this thesis to understand the underlying mechanism of catalysis and to develop an appropriate kinetic model. The activity of the perrhenate ILs relies on the formation of micelles in the aqueous phase. Based on this knowledge, synthesis of the catalytic system was greatly simplified by using commercially available surface-active ILs in combination with inorganic perrhenate salts instead of perrhenate ILs. These systems can also be described by the previously developed kinetic model. The influence of different parameters was systematically screened by variation of the surfactant IL. In view of a technical application, a continuous bench-top reaction setup was developed and applied for the micellar-catalysed epoxidation of cyclooctene.

### Epoxidation with perrhenate ionic liquid catalysts

Perrhenate-based 1,2-dialkyl-3-methylimidazolium ILs exhibit considerable activity as catalysts in cyclooctene epoxidation. In comparison with these IL catalysts, experiments with inorganic perrhenate salts suggested that the choice of the IL cation is crucial for the catalytic performance. Highest activity was observed for imidazolium cations with a methyl group in C2 position and a longer alkyl chain length (eight and more C atoms) in N position.

To gain further insight into the underlying mechanism, the composition of the phases of the reaction mixture was analysed. The IL catalysts are not soluble in the cyclooctene phase whereas they are moderately soluble in water and very well in aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ . From the solubility data it is inferred that the reaction takes place in the aqueous phase.

Moreover, the catalytic ILs lead to an increase in the concentration of cyclooctene in the aqueous phase and hence act as solubilisers as could be shown by extraction of the saturated aqueous phase at room temperature. The amount of solubilised cyclooctene markedly depends on the length of the alkyl chain in N position, with octyl and dodecyl substituents increasing the cyclooctene concentration by a factor of ca. 100 and 1000, respectively. This finding is explained by the formation of micelles and gives reasons for the higher activity of perrhenate ILs compared to inorganic perrhenate salts.

As a proof for micelle formation, the critical micelle concentration (CMC) of the most active IL (1,2-dimethyl-3-octylimidazolium perrhenate, [OMMIM]ReO<sub>4</sub>) was determined by means of two different methods: Both solubilisation of cyclooctane (instead of cyclooctene) and the reaction rate as a function of IL concentration gave a characteristic trend for micelles, with very low values below the CMC and a steep linear increase above the CMC. By extrapolation of the two concentration ranges the CMC (point of intersection of both tangents) was determined to be 0,11 and 0,15 mol L<sup>-1</sup>, depending on the method applied.

In addition, a series of kinetic experiments was carried out for [OMMIM]ReO<sub>4</sub> as catalyst. Mass transfer limitation was excluded under the chosen reaction conditions by variation of the reaction temperature (Arrhenius plot) and of the stirring rate. In the kinetic models, the formation of micelles is accounted for by correction of the catalyst concentration with the value of the CMC. For cyclooctene and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kinetic orders of 1 and 2, respectively, were determined. A simple power rate law gives a good representation of initial reaction rates but fails at higher conversion and for dilution of the organic phase with cyclooctane. A Michaelis-Menten kinetic model with non-competitive inhibition with regard to cyclooctane compensates for these shortcomings, achieving modeled conversions with deviations of less than 20 % from the measurements.

### **Combination of surface-active ionic liquids and perrhenate salts as epoxidation catalysts**

The perrhenate ILs used as catalysts in epoxidation were further improved by combining surface-active ionic liquids (surfactant ILs) with inorganic perrhenate salts. This improvement both avoids the tedious and impurity-prone synthesis by using ILs that are commercially available or easily accessible by synthesis and facilitates the assessment of the influence of perrhenate anion and surfactant cation separately.

Feasibility of the approach was demonstrated by the combination of [OMIM]BF<sub>4</sub> with KReO<sub>4</sub> which even outperformed the analogous perrhenate IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> by a factor of 3. Here, the activity relies entirely on the combination of salt and surfactant, each of them being far less active in comparative catalytic runs.

The previously developed kinetic model was also applied to the catalytic system [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub>. To this end, CMCs were determined from the solubilisation of cyclooctene, from the reaction rate and additionally from bubble pressure tensiometry. The model works well for equimolar concentrations of surfactant IL and catalyst salt. By variation of NaReO<sub>4</sub> with constant IL concentration, a maximal TOF of 6.6 h<sup>-1</sup> was determined for NaReO<sub>4</sub> with [OMIM]BF<sub>4</sub> (0.3 h<sup>-1</sup> without IL).

The influence of choice of surfactant IL on the catalytic activity was studied by varying the alkyl chain length ( $C_6$  to  $C_{12}$ ), the nature of the surfactant counterion ( $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $TfO^-$ ), and the nature of the surfactant (cationic vs. anionic). As expected, the use of anionic surfactants (sodium dodecyl sulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium octyl sulfate) resulted in lower conversions compared to cationic surfactants due to repulsive interactions between the perrhenate anion and the negatively charged head of the surfactant at the micellar interface. In the case of  $BF_4^-$  ILs, longer alkyl chain lengths in N position lead to an increasing activity which can be rationalised by the decrease of CMC. With same alkyl chain length, the activity increases in the order  $Cl^- < TfO^- < BF_4^-$ . An increase in alkyl chain length exhibits the same trend for  $Cl^-$  as for  $BF_4^-$ , but results in decreasing activity for  $TfO^-$ .

For all ILs under investigation, three phases were observed at medium conversion degrees during the reaction. The conversion range for formation of the third phase strongly depends on the surfactant IL employed and the length of the alkyl chain. This is supposed to be due to the formation of an IL and product-rich microemulsion phase. At high and low conversion, only two phases were observed in the reaction mixture. Following the classification of microemulsion systems proposed by Winsor, we infer that during the reaction, a conversion-dependent phase inversion occurs from a micellar aqueous phase with excess organic phase (Winsor I system) to a microemulsion with both organic and aqueous excess phases (Winsor III) to finally yield a micellar organic phase with excess aqueous phase (Winsor II).

The role of the counterion was studied in detail for  $[OMIM]BF_4$  and  $[OMIM]Cl$ . Cross-over experiments with  $[OMIM]ReO_4$  and the respective potassium salt showed that the catalytically active (micellar) species is formed in situ irrespective of the salts used. The large difference in activity is rationalised by an equilibrium that establishes between the ions adsorbed at the micellar interface according to the pseudophase ion exchange (PIE) model and by an inhibiting effect from  $Cl^-$  reported in the literature.

The TOF with regard to  $ReO_4^-$  decreases markedly at higher concentrations of the IL  $[OMIM]BF_4$ , i. e. when used as solvent. This shows nicely that micellar catalysis enables an increase in catalyst efficiency and an efficient use of the IL  $[OMIM]BF_4$  as a solvent or surfactant, respectively. This is why it is a promising alternative for a sustainable reaction design in water as solvent. Moreover, combination of surfactant ILs with other inorganic salts offers a new way for a simple screening of other anions with respect to their catalytic activity. Preliminary experiments showed that  $[OMIM]Cl$  and  $Na_2WO_4$  are very active epoxidation catalysts and give good prospects for further optimisation.

### **Development of a continuous lab-scale epoxidation setup**

To study the continuous epoxidation, a lab-scale continuous epoxidation setup was developed comprising a loop reactor, which was designed and supplied in cooperation with Fluitec mixing + reaction solutions AG (Neftenbach, Switzerland). Here, static mixers allow for a good dispersion of the organic in the continuous aqueous phase. The phases are separated by gravity in a separator. The miniplant enables discontinuous, semicontinuous and continuous mode of operation.

First results in discontinuous and semicontinuous operation have shown the feasibility of the micellar-catalytic epoxidation of cyclooctene with [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> in the loop reactor. The measured reaction rates are comparable to those obtained in batch experiments. However, the reaction rate decreased by far faster than expected which was due to the undesired decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The effective reactor volume was estimated from a comparison between reaction rates in the loop and batch reactors. Epoxidation in the loop reactor is currently investigated in more detail within the framework of the cooperative research project *Hydrophobic ionic liquids as micellar catalysts for the epoxidation of olefins* (together with the research group of M. Cokoja, TU Munich, start in June 2017) funded by the German Research Foundation.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung der vorliegenden Dissertation unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein Dank meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess, der mir diese Arbeit durch die Aufnahme an seinem Lehrstuhl ermöglicht hat und der bei fachlichen Fragen ebenso wie bei persönlichen Anliegen immer ein offenes Ohr hatte. Insbesondere für sein Vertrauen in meine Arbeit und die Freiheit bei der Ausgestaltung meines Promotionsthemas bin ich sehr dankbar.

Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Peter Wasserscheid danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und für fruchtbare Denkanstöße im Rahmen der Seminare in Pruggern, die dank seiner Expertise im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten sehr bereichernd waren.

Bei Dr. Wolfgang Korth möchte ich mich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit „von Chemiker zu Chemiker“ bedanken, die von den ersten (überraschenden) Ergebnissen bis hin zur Vorkorrektur („Durchkorthen“) der Arbeit reichte. In den zahlreichen Diskussionen habe ich ihn als Gesprächspartner und Ratgeber schätzen gelernt.

Ein besonderer Dank gilt den beiden technischen Mitarbeitern am Lehrstuhl, Birgit Brunner und Jörg Gerchau, die durch ihre tatkräftige Unterstützung und in ihrer liebenswerten und hilfsbereiten Art zahlreiche Probleme u. a. im Bereich der chemischen Analytik und bei Fragen der technischen Umsetzung aus dem Weg geräumt haben. Sie waren für mich sowohl kompetente Ansprechpartner als auch geschätzte Gesprächspartner, die regen Anteil nicht nur an meiner Arbeit, sondern auch an meiner Familie genommen haben. Unser Anton wird die individuelle Betreuung sicher nie vergessen!

Für die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl CVT möchte ich mich bei meinen (ehemaligen) Kollegen bedanken. Besondere Erwähnung verdienen die treuen Mitglieder der Kaffeegrunde und meine Bürokollegen. Insbesondere meine langjährigen Bürokollegen Johannes Claußnitzer, Theresa Barth und Kevin Glowienka haben durch konstruktiven fachlichen und bereichernden persönlichen Austausch zur Qualität der Arbeit und zu einer hervorragenden Atmosphäre im „Mausbüro“ beigetragen. Meinem Nachfolger Bastian Zehner bin ich für die gemeinsame Arbeit am Schlaufenreaktor dankbar. Bei Jacqueline bedanke ich mich für die Katalysatorcharakterisierung.

Den Studenten Markus Schrauder, Franziska Auer, Fabian „Bomba“ Kirstner, Magdalena Wandinger und Alexander Duerksen danke ich für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten. Monika Alber hat mit ihrer hervorragenden Masterarbeit einen großen Beitrag geleistet.

Den Mitarbeitern der Universität in den Werkstätten (mechanische Werkstatt, Glasbläserei), in den Bibliotheken, in der Chemikalienausgabe und in der Zentralen Analytik bin ich für Ihre Zuverlässigkeit und Unterstützung dankbar.

Für die gute und produktive Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen Kooperationspartnern: Dr. Mirza Cokoja und seinen Mitarbeitern (Dr. M. Anthofer, Dr. M. Wilhelm, Dr. Robert Reich) vom Lehrstuhl für Anorganische und Metallorganische Chemie der TU München bin ich für die Bereitstel-

lung der eingesetzten Perrhenatkatalysatoren und für die fruchtbaren Telefonate und Besprechungen dankbar. Alain Georg und seinen Mitarbeitern von der Fluitec AG bin ich für die gemeinsame Entwicklung des Schlaufenreaktors und dessen kostenlose Bereitstellung zu Dank verpflichtet. Marcel Schmidt von der TU Berlin (Gruppe Prof. Dr. R. Schomäcker) danke ich für die durchgeführten CMC-Messungen und für den guten wissenschaftlichen Austausch auf Konferenzen.

Größter Dank gilt meinen Eltern Christine und Rupert Schäffer. Sie haben mir nicht nur die lange Ausbildung ermöglicht, sondern mich auch die ganze Zeit über vorbehaltlos unterstützt. Neben der Sicherheit, die sie mir gaben und geben, verdanke ich Ihnen meine kritische und hinterfragende Grundhaltung, die zumal in Zeiten alternativer Fakten unerlässlich ist.

Bei meinen Schwiegereltern Dr. Maria und Dr. Hans Peter Klein bedanke ich mich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung, u. a. bei unseren Umzügen oder bei der Kinderbetreuung, die mir den Besuch von Konferenzen erleichtert hat.

Schließlich bedanke ich mich von Herzen bei meiner geliebten Frau Bettina und meinen drei Kindern Anton, Theresa und Clara für ihre Geduld bei der Entstehung des „Buches“ (Anton). Sie sind mir eine ständige Quelle neuer Kraft und sorgen dafür, dass ich die wichtigsten Dinge im Leben nicht aus dem Blick verliere.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Fachzeitschriften oder als Tagungsbeiträge veröffentlicht:

### **Beiträge in Fachzeitschriften**

Schäffer, J.; Zehner, B.; Korth, W.; Cokoja, M.; Jess, A., *Kinetic model of two-phase epoxidation with ionic liquids as micellar catalysts*. Chemical Engineering and Technology, DOI: 10.1002/ceat.201800399.

Schäffer, J.; Alber, M.; Korth, W.; Cokoja, M.; Jess, A., *Ionic Liquids as Micellar Agents in Perrhenate-catalysed Olefin Epoxidation*. ChemistrySelect 2 (2017), 11891-11898.

Cokoja, M.; Reich, R. M.; Wilhelm, M. E.; Kaposi, M.; Schäffer, J.; Morris, Danny S.; Münchmeyer, C. J.; Anthofer, M. H.; Markovits, I. I. E.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A.; Jess, A.; Love, J. B., *Olefin Epoxidation in Aqueous Phase Using Ionic-Liquid Catalysts*. ChemSusChem 9 (2016), 1773-1776.

### **Beiträge auf Tagungen**

#### **Vorträge**

Schäffer J., Alber M., Korth W., Cokoja M., Jess A., *Surface-active ionic liquids in the micellar catalytic epoxidation of cyclooctene*. 3rd International Symposium on Green Chemistry, 16.-19. Mai 2017, La Rochelle (Frankreich).

Schäffer J., Korth W., Jess A., Reich R., Cokoja M., *The best of both worlds: Joining solvent properties of water and ionic liquids in micellar catalytic epoxidation*. 8th Green Solvents Conference, 16.-19. Oktober 2016, Kiel.

#### **Posterbeiträge**

Schäffer J., Korth W., Jess A., Cokoja M., *Mizellar-katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysator*. Jahrestreffen Reaktionstechnik, 22.-24. Mai 2017, Würzburg.

Schäffer J., Alber M., Korth W., Cokoja M., Jess A., *Promoting the catalytic activity of perrhenate for epoxidation in micellar ionic liquid media*. 3rd International Symposium on Green Chemistry, 16.-19. Mai 2017, La Rochelle (Frankreich).

Schäffer J., Korth W., Jess A., Cokoja M., *Stofftransporteffekte in der Epoxidierung von Cycloocten mit ionischen Flüssigkeiten als Katalysator*. Jahrestreffen Reaktionstechnik, 02.-04. Mai 2016, Würzburg.

Schäffer J., Alber M., Korth W., Jess A., Cokoja M., *Promoting the catalytic activity of perrhenate for epoxidation in micellar ionic liquid media*. 50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15.-17. März 2017, Weimar.

Schäffer J., Korth W., Jess A., Cokoja M., *Phasentransferkatalyse oder mizellare Katalyse? Einblicke in die perrhenatkatalysierte Epoxidierung von Cycloocten*. 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.-18. März 2016, Weimar.

Schäffer J., Korth W., Jess A., Wilhelm M., Cokoja M., *Perrhenate-containing ionic liquids as catalysts in olefin epoxidation: activity, kinetics and reaction engineering*. European Symposium on Chemical Reaction Engineering (ESCRE), 27. - 30. Oktober 2015, Fürstenfeldbruck.

Schäffer J., Korth W., Jess A., Anthofer M., Wilhelm M., Cokoja M., *Perrhenat-haltige ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren in der Olefinepoxidierung: Löslichkeit, thermische Stabilität und Kinetik*. 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.-13. März 2015, Weimar.

Schäffer J., Korth W., Jess A., Anthofer M., Cokoja M., *Solubility of perrhenate-containing ionic liquids and its influence on catalytic performance in liquid two-phase olefin epoxidation*. 7th Green Solvents Conference, 19.-22. Oktober 2014, Dresden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Summary</b> .....	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1 Epoxidierung von Olefinen</b> .....	<b>3</b>
2.1.1 Definition und Bedeutung im industriellen Kontext .....	3
2.1.2 Konventionelle industrielle Epoxidierungsverfahren .....	4
2.1.3 Katalysatorsysteme .....	8
2.1.4 Neue Entwicklungen und Verfahren in der Epoxidierung .....	12
<b>2.2 Ionische Flüssigkeiten (ILs)</b> .....	<b>13</b>
2.2.1 Definition, Aufbau und Stoffeigenschaften .....	13
2.2.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Epoxidierung .....	15
2.2.3 Ionische Flüssigkeiten als Katalysator .....	17
<b>2.3 Mizellare Katalyse</b> .....	<b>18</b>
2.3.1 Tenside, Mizellen und Eigenschaften von Mizellen .....	18
2.3.2 Definition der mizellaren Katalyse und phänomenologische Einordnung .....	23
2.3.3 Anwendungsgebiete der mizellaren Katalyse .....	25
2.3.4 Ionische Flüssigkeiten als Tenside in der mizellaren Katalyse .....	26
<b>2.4 Kinetische Modelle in der mizellaren Katalyse</b> .....	<b>30</b>
2.4.1 Mizellare Katalyse in einer Phase .....	30
2.4.2 Mizellare Katalyse in zwei Phasen .....	34
<b>3 Zielsetzung und Umfang der Arbeit</b> .....	<b>39</b>
<b>4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1 Katalytische Experimente im diskontinuierlichen Reaktor</b> .....	<b>43</b>
4.1.1 Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Epoxidierung .....	43
4.1.2 Versuchsdurchführung für die diskontinuierliche Epoxidierung .....	45
4.1.3 Versuchsauswertung für die diskontinuierliche Epoxidierung .....	45

4.1.3.1	Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute.....	46
4.1.3.2	Berechnungen für die kinetische Modellierung.....	47
4.1.3.3	Bestimmung der H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Zersetzung .....	49
<b>4.2</b>	<b>Katalytische Experimente im Schlaufenreaktor .....</b>	<b>50</b>
4.2.1	Versuchsaufbau bei der Epoxidierung im Schlaufenreaktor .....	50
4.2.2	Durchführung und Auswertung der Experimente im Schlaufenreaktor .....	52
<b>4.3</b>	<b>Zusammensetzung der an der Reaktion beteiligten Phasen .....</b>	<b>53</b>
4.3.1	Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten .....	53
4.3.1.1	Binäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten.....	53
4.3.1.2	Ternäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten.....	54
4.3.2	Solubilisierung des organischen Edukts in mizellarer wässriger Phase .....	56
4.3.3	Analyse der Zusammensetzung der Phasen unter Reaktionsbedingungen.....	57
<b>5</b>	<b>Versuchsergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>Epoxidierung mit perhenatbasierten ionischen Flüssigkeiten.....</b>	<b>59</b>
5.1.1	Einfluss der Alkylkettenlänge des Kations.....	59
5.1.1.1	Katalytische Aktivität und Selektivität.....	59
5.1.1.2	Bestimmung und Zusammensetzung der Reaktionsphase.....	62
5.1.2	Mizellen als Ursprung der katalytischen Aktivität .....	70
5.1.3	Kinetische Beschreibung durch ein modifiziertes enzymkinetisches Modell .....	76
5.1.3.1	Vorüberlegungen zur Modellbildung .....	76
5.1.3.2	Untersuchungen zum Einfluss des Stofftransports .....	77
5.1.3.3	Beschreibung über einen formalkinetischen Potenzansatz.....	80
5.1.3.4	Beschreibung durch ein an die Enzymkinetik angelehntes Modell.....	86
5.1.3.5	Grenzen des gewählten Modells.....	92
<b>5.2</b>	<b>Epoxidierung unter Verwendung von anorganischen Perrhenatsalzen und oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten.....</b>	<b>94</b>
5.2.1	Epoxidierung mit [OMIM]BF <sub>4</sub> als Tensid-IL.....	94
5.2.2	Kinetik der Epoxidierung mit NaReO <sub>4</sub> als Katalysator und [OMIM]BF <sub>4</sub> als Tensid-IL .....	97

5.2.2.1 Übertragung des enzymkinetischen Modells auf das System [OMIM]BF <sub>4</sub> /NaReO <sub>4</sub> .....	97
5.2.2.2 Einfluss nichtäquimolarer Konzentrationen von [OMIM]BF <sub>4</sub> und NaReO <sub>4</sub> .....	102
5.2.3 Katalytische Aktivität mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten als Tenside .....	108
5.2.3.1 Vorüberlegungen zur Auswahl der verwendeten Salze und ionischen Flüssigkeiten.....	108
5.2.3.2 [OMIM]BF <sub>4</sub> im Vergleich zu anionischen Tensiden.....	109
5.2.3.3 Einfluss der Alkylkettenlänge bei Tetrafluoroborat-ILs.....	110
5.2.3.4 Einfluss der Anionen der Tensid-ILs.....	112
5.2.3.5 Emulsionsbildung und Phasenverhalten .....	113
5.2.3.6 Ursprung der unterschiedlichen Aktivität von [OMIM]Cl und [OMIM]BF <sub>4</sub> .....	116
5.2.3.7 Vergleich zwischen [OMIM]BF <sub>4</sub> als Tensid und als Lösungsmittel .....	119
5.2.4 Entwicklung einer Methode zum Screening weiterer katalytisch aktiver Anionen.....	120
<b>5.3 Abschließender Vergleich der untersuchten Katalysatorsysteme.....</b>	<b>123</b>
<b>5.4 Epoxidierung im Schlaufenreaktor .....</b>	<b>125</b>
5.4.1 Anlagen- und Reaktorkonzept.....	125
5.4.2 Verweilzeitverhalten des Schlaufenreaktors .....	126
5.4.3 Epoxidierung mit [OMIM]BF <sub>4</sub> /NaReO <sub>4</sub> im Schlaufenreaktor .....	131
5.4.4 Konzept zur kontinuierlichen Epoxidierung im Schlaufenreaktor .....	135
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>137</b>
<b>Abkürzungen, Indizes und Symbole.....</b>	<b>143</b>
<b>Literatur.....</b>	<b>147</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>161</b>
A.1 Beschreibung der Analysengeräte und Messmethoden.....	161
A.2 Ergänzungen zu den experimentellen Methoden.....	163
A.3 Verwendete Chemikalien .....	165
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>169</b>



# 1 Einleitung

Bei der Entwicklung neuer oder der Verbesserung bestehender Verfahren in der technischen Chemie ist die Nachhaltigkeit von Prozessen inzwischen oberste Prämisse und zugleich eine große Herausforderung. Einen Leitfaden dafür bieten die zwölf Prinzipien der „grünen Chemie“, die von Anastas und Warner im Jahr 2000 vorgeschlagen wurden und als ersten Punkt die Vermeidung von Abfällen auf-führen [1]. Zur Beurteilung chemischer Prozesse hinsichtlich ihrer Abfallproduktion ist der von Shel-don eingeführte E-Faktor (von engl. *environmental factor*) ein etabliertes Maß, das als das Verhältnis aus der Masse der Abfallprodukte zur Masse des gewünschten Produkts definiert ist [2]; der E-Faktor sollte demnach einen möglichst geringen Wert annehmen. Mit Werten zwischen 5 und 100 ist er in der Feinchemie und pharmazeutischen Chemie besonders hoch, was u. a. auf den hohen Lösungsmittelbe-darf in diesen beiden Bereichen zurückzuführen ist. Die Vermeidung konventioneller flüchtiger orga-nischer Chemikalien (*volatile organic compounds*, VOCs) als Lösungsmittel ist deshalb ein zentrales Ziel, das zur Verringerung des Abfallaufkommens beitragen soll.

In der homogenen Katalyse ist die Verwendung geeigneter Lösungsmittel allerdings unerlässlich. Ins-besondere die Zweiphasenkatalyse, die die Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Selektivitäten und Aktivitäten, niedrige Reaktionstemperaturen) mit denen der heterogenen Katalyse (gute Abtrennung von Katalysator und Produkt) verbindet, hängt empfindlich von der Wahl der Lösungsmittel ab [3 - 5]. Aus diesem Grund konzentriert sich die Forschung darauf, Alternativen für konventionelle Lösungs-mittel zu finden.

Im Sinne einer nachhaltigen Chemie stellt Wasser ein ideales Lösungsmittel dar: Es ist ungiftig, nicht brennbar, birgt keine Umweltrisiken und die Aufbereitung von Wasser ist gut untersucht und etabliert. Entsprechend zahlreich sind die Ansätze zur Verwendung von Wasser als Lösungsmittel in der Kata-lyse [6]. Ein immanentes Problem ist dabei allerdings in vielen Fällen die geringe Löslichkeit der or-ganischen Edukte (und häufig auch des Katalysators) in Wasser, was zu niedrigen Reaktionsraten füh-ren kann, die das Verfahren unwirtschaftlich machen.

Als Alternative zu den technisch etablierten Lösungsmitteln haben sich ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) herausgestellt, die seit den 1990er Jahren intensiv erforscht werden [7, 8]. Ein erheblicher Vorteil von ILs, die oft schon bei Raumtemperatur flüssige Salze sind, ist die Flexibilität ihrer physi-kalisch-chemischen Eigenschaften (wie der Polarität), die sich leicht über chemische Modifikationen an Kation oder Anion einstellen lassen. Dadurch lassen sich die Lösungsmittelleigenschaften zumin-dest theoretisch beliebig gut für die jeweilige Anwendung abstimmen. Mit ihrer zunehmenden Ver-breitung sind aber auch ihre oft wenig nachhaltigen Syntheserouten, z. B. über silberhaltige Salze oder halogenierte Vorstufen, sowie ihre Ökotoxizität ins Bewusstsein der Wissenschaft gerückt [9].

Ein Ansatz der jüngeren Zeit, um die Vorteile von Wasser und ILs als Lösungsmittel zu verbinden, ist die mizellare Katalyse. Diese Form der Katalyse beruht darauf, dass ionische und nichtionische Tensi-de in wässriger Umgebung Aggregate, sogenannte Mizellen, ausbilden, die im Idealfall den Ablauf

einer Reaktion in Wasser als Lösungsmittel beschleunigen. Obwohl ILS viele der für Tenside typischen Eigenschaften, wie den Aufbau aus hydrophoben und hydrophilen Bestandteilen und die Oberflächenaktivität, aufweisen, beschränkt sich ihre Verwendung in der Mizellaren Katalyse bisher auf nur sehr wenige Beispiele [10 - 13].

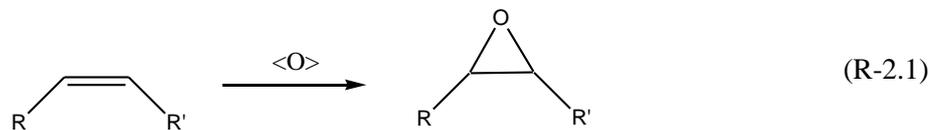
Ziel ist es deswegen, das bisher überschaubare Wissen zur Mizellaren Katalyse mit ionischen Flüssigkeiten zu erweitern. Im Rahmen dieser Arbeit steht dabei nicht die physikalisch-chemische Charakterisierung der verwendeten ILS, sondern die konkrete Anwendung auf eine technisch wichtige katalytische Fragestellung und deren reaktionstechnische Umsetzung im Vordergrund. Die perhenat-katalysierte Epoxidierung von Cycloocten mit  $H_2O_2$ , einem nachhaltigen Oxidationsmittel [14], diente dabei als Modellreaktion für die industriell bedeutende Epoxidierung unpolarer höherer Olefine.

## 2 Stand der Forschung

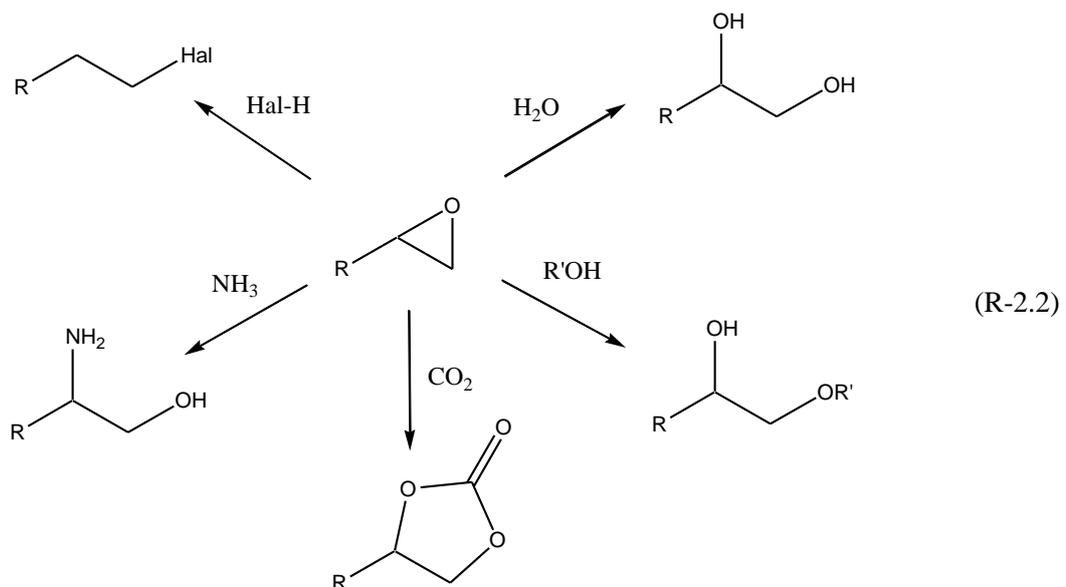
### 2.1 Epoxidierung von Olefinen

#### 2.1.1 Definition und Bedeutung im industriellen Kontext

Neben der Hydroformylierung ist die Epoxidierung eine wichtige industrielle Möglichkeit der Sauerstofffunktionalisierung von Olefinen [15]. Dabei wird ein Sauerstoffatom unter Bildung eines Dreirings an die Doppelbindung des Olefins addiert; das gebildete Produkt wird als Epoxid oder Oxiran bezeichnet (Gleichung (R-2.1)).



Die große Ringspannung und die Polarität des Dreirings haben zur Folge, dass Epoxide im Allgemeinen hochreaktiv, sehr toxisch, teilweise leichtentzündlich und explosiv sind sowie häufig nur unter aufwendigen Sicherheitsmaßnahmen gehandhabt werden können. Die hohe Reaktivität begründet, warum Epoxide v.a. als Intermediate in der Herstellung einer Vielzahl weiterer Produkte Verwendung finden. Eine Auswahl möglicher Folgereaktionen zeigt das Reaktionsschema (R-2.2) am Beispiel eines terminalen Epoxids [15].



Die beiden wichtigsten technischen Vertreter der Gruppe der Epoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid mit weltweiten Produktionskapazitäten von 18 Mt/a bzw. 8 Mt/a (Stand 2009) [16]. Nur ein verschwindend geringer Anteil der Gesamtproduktion entfällt auf die direkte Nutzung der Epoxide, v.a. für Insektizide und in der Sterilisation [17]. Ihre industrielle Bedeutung verdanken sowohl Ethylen-

oxid als auch Propylenoxid ihren Folgeprodukten: Mehr als drei Viertel der Produktion an Ethylenoxid dienen der Herstellung von Ethylenglycolen, die ihrerseits zu einem großen Anteil zu Polymeren wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyurethanen und Polyestern weiterverarbeitet werden. Außerdem werden aus Ethylenoxid durch Behandlung mit Aminen Ethanolamine (5 %) und durch Ethoxylierung Detergentien (9 %) und Glycoether (3 %) produziert [4]. Der größte Anteil an Propylenoxid findet mit mehr als 60 % Verwendung in der Herstellung von Polypropylenglycol und von Polyurethanen; weitere wichtige Produkte sind Propylenglycole und Glycoether.

Neben Ethylenoxid und Propylenoxid gibt es eine Reihe weiterer Epoxide, die in der industriellen Praxis v.a. Bedeutung in der Spezial- und Feinchemie haben. Dies geht u. a. aus der umfangreichen Patentliteratur zu diesem Gebiet hervor. Ein guter Überblick über industriell relevante Epoxide, sowie deren Edukt, Herstellungsverfahren und industrielle Endprodukte findet sich mit weiteren Referenzen in [18].

Diese Epoxide lassen sich nach dem Grad der Funktionalisierung und Reaktivität in drei Gruppen einteilen: Epoxide auf der Basis langkettiger  $\alpha$ -Olefine (typischerweise mit Kettenlängen von mehr als acht C-Atomen), die wegen der endständigen Doppelbindung besonders reaktionsträge sind, werden zum einen direkt als Stabilisatoren für halogenierte Kohlenwasserstoffe, als Reaktivverdünner, als Modifizierer in der Formulierung von Epoxidharzen oder in der Formulierung von Beschichtungsmaterialien [15] verwendet, zum anderen kommen sie überwiegend als Edukt in der Synthese von Tensiden zum Einsatz.

Die zweite Gruppe der Epoxide ist von verzweigten, cyclischen oder aromatischen Olefinen abgeleitet. Diese Epoxide haben Bedeutung in der Synthese von Natur- und Arzneistoffen sowie in Spezialanwendungen wie z. B. als Stabilisatoren. Von besonderer Bedeutung ist dabei das Styroloxid, eines der reaktivsten Epoxide, das v.a. als Comonomer, als Vernetzer und als Weichmacher in Epoxidharzen Anwendung findet [19].

Funktionalisierte Epoxide, deren wichtigste Vertreter Glycidol (2,3-Epoxypropanol) und epoxidierte Fettsäuren sind, bilden die dritte Gruppe. Glycidol als das kleinste funktionalisierte Epoxid zeichnet sich durch eine hohe Reaktivität (auch mit sich selbst) aus und dient als Synthesebaustein in der Herstellung von Tensiden, Kunstharzen und Arzneimitteln [20]. Epoxidierte Fettsäuren, v.a. epoxidiertes Sojabohnenöl, das ein Gemisch der C<sub>18</sub>-Fettsäuren Linolsäure, Linolensäure und Ölsäure darstellt, haben große Bedeutung als Weichmacher und Stabilisatoren in chlorhaltigen Polymeren, wie beispielsweise Polyvinylchlorid (PVC) [21]. Sie gelten als wichtige Bausteine im Aufbau einer nachhaltigen Chemiewirtschaft, die auf nachwachsenden Rohstoffen basiert, sodass zu erwarten ist, dass ihre Bedeutung in Zukunft noch weiter zunimmt [22].

### 2.1.2 Konventionelle industrielle Epoxidierungsverfahren

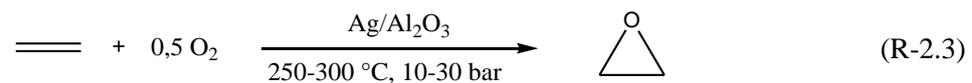
Nach der Entdeckung von Ethylenoxid durch den französischen Chemiker Wurtz im Jahr 1859 wurde bereits in den 1920er Jahren der erste industrielle Prozess zu dessen Herstellung von der Union Carbide Corporation (UCC) entwickelt [17]. Während die Herstellung zunächst auf dem Chlorhydrinpro-

zess beruhte, führten die Untersuchungen zur silberkatalysierten Direktoxidation von Ethylen mit Sauerstoff durch Lefort in den 1930er Jahren zur Entwicklung eines Prozesses, der schon 1937 ebenfalls von UCC kommerzialisiert wurde. Dieses Verfahren hat die Chlorhydrinroute in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts verdrängt, sodass Ethylenoxid heute ausschließlich über Direktoxidation in Anlagen mit Kapazitäten von mehreren 100 000 t/a produziert wird [17].

Im Gegensatz zu Ethylenoxid ist es für andere bedeutende Epoxide bis heute nicht gelungen, kommerzielle Prozesse zur Direktoxidation mit molekularem Sauerstoff zu entwickeln. Problematisch ist hierbei die hohe Reaktivität des gebildeten Oxiranrings und des der Doppelbindung benachbarten C-Atoms, das in den meisten Olefinen vorhanden ist und zur weiteren Oxidation bis hin zur Totaloxidation führt. Um hohe Selektivitäten zu erreichen, wurden im Laufe des vergangenen Jahrhunderts mehrere alternative industrielle Verfahren entwickelt, die sich zumeist hinsichtlich der verwendeten Oxidationsmittel und der entstehenden Koppel- bzw. Abfallprodukte unterscheiden und neben der Direktoxidation im Folgenden vorgestellt werden.

### Direktoxidation von Ethen

Die industriell durchgeführte Direktoxidation von Ethen läuft an einem Silber-Katalysator ab:

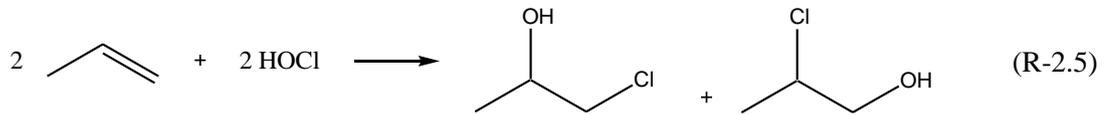
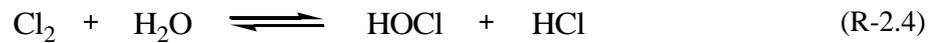


Die Exothermie der Reaktion ( $\Delta H = -105 \text{ kJ/mol}$ ) erfordert eine sorgfältige Wärmeabfuhr und eine Begrenzung des Umsatzes je Reaktordurchgang auf etwa 10 %. Technisch wird dies durch die Verwendung von Rohrbündelreaktoren gewährleistet. Zusätzlich setzen die unerwünschte Folgereaktion des gebildeten Epoxids mit  $\text{O}_2$  bzw. die Totaloxidation von Ethen Wärme frei. Wegen des spezifischen Aktivierungsmechanismus von  $\text{O}_2$  durch Silber, nach dem nur molekular adsorbierter Sauerstoff zum gewünschten Reaktionsprodukt führt, ist die Selektivität auf unter 80 % beschränkt. Während die älteren Verfahren auf der Verwendung von Luft beruhen und typischerweise Selektivitäten zwischen 65 und 75 % erreichen, verwenden neuere Verfahren fast ausschließlich reinen Sauerstoff mit Selektivitäten von bis zu 80 %. Um eine Betriebsweise außerhalb der explosiven Grenzen sicherzustellen, wird zusätzlich zu 6 bis 8 Vol.-%  $\text{O}_2$  und 20 bis 30 Vol.-% Ethen in den neueren Anlagen Methan, Ethan oder  $\text{CO}_2$  als Inertgas im Kreis geführt [17].

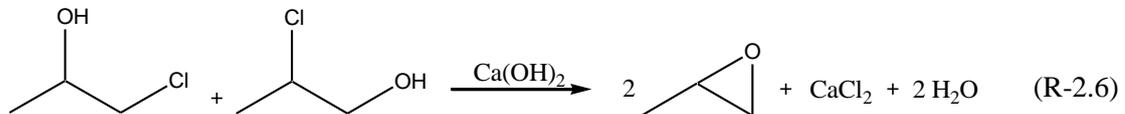
### Chlorhydrinverfahren

Obwohl das Chlorhydrinverfahren das älteste industrielle Verfahren zur Epoxidierung ist, beruht bis heute noch etwa die Hälfte der Propylenoxidproduktion auf diesem Verfahren [4]. Es handelt sich dabei um ein zweistufiges Verfahren, das aus Chlorhydrinierung und anschließender Dehydrochlorierung besteht. Exemplarisch wird das Verfahren hier für Propen erläutert, es kommt aber auch bei höheren Homologen zum Einsatz [15]. Im ersten Verfahrensschritt wird bei 35 bis 50 °C und 2 bis 3 bar  $\text{HOCl}$ , das in wässriger Lösung nach Gleichung (R-2.4) mit  $\text{Cl}_2$  im Gleichgewicht steht, an die olefini-

sche Doppelbindung addiert (Gleichung (R-2.5)), wobei die beiden Chlorhydrinisomere in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden:



In der abschließenden Dehydrochlorierung (Gleichung (R-2.6)) erfolgt bei 25 °C der Ringschluss zum Epoxid unter Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder  $\text{NaOH}$ , das zum einen das Chloratom aus dem Chlorhydrin bindet und zum anderen die gebildete Salzsäure aus dem vorgelagerten Gleichgewicht neutralisiert.



Zwar ermöglicht die Epoxidierung über die Chlorhydrinroute hohe Selektivitäten mit bis zu 90 % (bezogen auf Propylen), allerdings sind der überstöchiometrische Bedarf an  $\text{Cl}_2$  (ca. 1,5 kg  $\text{Cl}_2$  pro kg Epoxid), die große Menge an gebildetem Chloridsalz in wässriger Lösung, das wirtschaftlich nicht weiter verwendbar ist, und die gebildeten chlorierten Nebenprodukte Gründe dafür, dass diese Technologie bei Neuanlagen keine Verwendung mehr findet und bei Altanlagen lediglich bei integrierten Prozessen zur  $\text{Cl}_2$ -Herstellung noch wirtschaftlich ist [4, 17, 23].

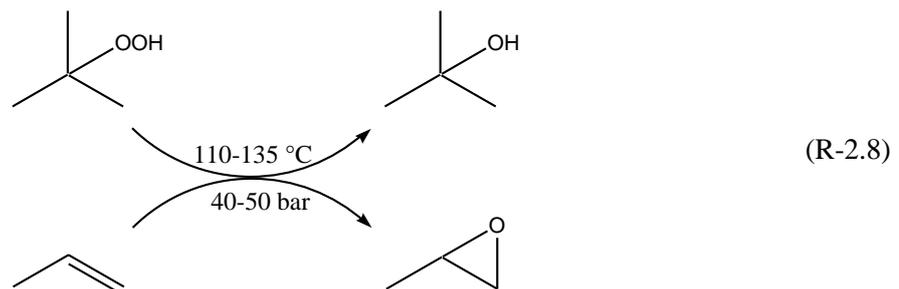
### Indirekte Oxidation mit Hydroperoxiden (Oxiran-Verfahren)

Als Alternative zur vorgenannten Chlorhydrinroute wurden Verfahren entwickelt, bei denen organische Peroxide den Sauerstoff auf die olefinische Doppelbindung übertragen. Der große Vorteil dieser Verfahren ist es, dass sie ohne stöchiometrische Mengen an Chlor und Salz auskommen und in vielen Fällen wieder Luft bzw. reiner Sauerstoff als Primäroxidationsmittel verwendet werden kann. Da allerdings in diesem Fall mindestens stöchiometrisch organische Koppelprodukte anfallen, hängt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich vom Markt für diese Koppelprodukte ab. Etwa 50 % des Weltbedarfs an Propylenoxid werden über die indirekte Oxidation mit Hydroperoxiden gedeckt, wobei lediglich zwei Verfahren unter der Bezeichnung Oxiran-Verfahren zum industriellen Einsatz kommen. Je nach Verfahren wird als weiteres Edukt entweder Isobutan eingesetzt, das als Koppelprodukt tert-Butanol liefert, oder Ethylbenzol, das als Koppelprodukt über die Zwischenstufe 1-Phenylethanol zu Styrol umgesetzt wird. Je nach Koppelprodukt fallen etwa 2,5 kg Styrol bzw. 2,1 kg tert-Butanol pro kg Propenoxid an [17]. Beispielhaft wird die indirekte Oxidation im Folgenden unter Verwendung von Isobutan erläutert [4].

Zunächst wird Isobutan mit reinem Sauerstoff bei Temperaturen von 120 bis 140 °C und Drücken von 25 bis 35 bar in flüssiger Phase zum entsprechenden Hydroperoxid umgewandelt (Gleichung (R-2.7)).



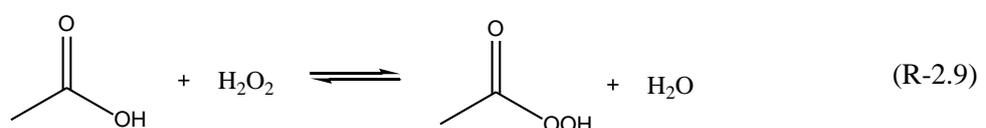
Im zweiten Reaktionsschritt, der bei 110 bis 135 °C und 40 bis 50 bar ebenfalls in flüssiger Phase abläuft, reagiert das Olefin nach Gleichung (R-2.8) mit dem Hydroperoxid zu Propenoxid und zum Koppelprodukt. Als Katalysatoren kommen meist Mo-, V- oder Ti-basierte Katalysatoren zum Einsatz. In diesem Verfahren werden Selektivitäten von etwa 90 % bei Propenumsätzen von ca. 10 % je Reaktordurchgang erreicht.



Neben diesem zweistufigen Prozess besteht auch die Möglichkeit, beide Verfahrensschritte zu integrieren, wobei die vorgelagerte Bildung des Hydroperoxids bereits in Anwesenheit von Propen erfolgt. Da bei Verwendung von Isobutan ein Teil des gebildeten Hydroperoxids spontan zum Alkohol zerfällt, fällt das Koppelprodukt tert-Butanol in jedem Fall überstöchiometrisch an. Für die Verwendung des Koppelprodukts bieten sich mehrere Alternativen: So kann tert-Butanol neben der Verwendung als Alkohol zum Isobuten dehydratisiert, durch Dehydratisierung und anschließende Oxidation mit O<sub>2</sub> zu Methacrylsäure umgesetzt oder unter Einwirkung von Methanol zu Methyl-tert-Butylether umgewandelt werden, welcher Verwendung als Ottokraftstoffkomponente hat. Durch eine anschließende Hydrierung von Isobuten zum Isobutan lässt sich tert-Butanol alternativ auch im Kreis führen [4, 17, 23, 24].

### Epoxidierung mit organischen Persäuren (Prileschajew-Reaktion)

Eine weitere Ausführung der indirekten Oxidation stellt die Epoxidierung mit organischen Persäuren dar. Diese Variante wird als Prileschajew-Reaktion bezeichnet und findet weite Anwendung u. a. in der technischen Epoxidierung von langkettigen oder cyclischen (unpolaren) Olefinen und ungesättigten Fettsäuren [15, 25, 26, 27]. Im ersten Verfahrensschritt wird die organische Persäure üblicherweise unter Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei Temperaturen von 20 bis 80 °C nach Gleichung (R-2.9) gebildet. Durch Zugabe von Schwefelsäure kann die Einstellung des Gleichgewichts katalysiert werden.



Um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben, wird die Reaktion meist mit der organischen Säure als Lösungsmittel durchgeführt. Durch Neutralisation der Schwefelsäure und zusätzliche Zugabe von  $\text{NaCO}_3$  kann die Selektivität der Epoxidierung erhöht werden. Alternativ gibt es auch die Möglichkeit, die gebildete Persäure durch Extraktion mit einem geeigneten Lösemittel vor der Zugabe zum Olefin aufzureinigen.

Im zweiten Schritt (analog Gleichung (R-2.8)) erfolgt die Übertragung des O-Atoms von der Persäure auf das Olefin über einen bicyclischen Übergangszustand unter Bildung des Epoxids und Rückbildung der Säure bei erhöhter Temperatur. Beide Schritte lassen sich auch hier in einem Schritt durchführen. Eine gute Temperaturkontrolle ist in jedem Fall erforderlich, da sich organische Persäuren beim Erhitzen explosionsartig zersetzen können. Die Zersetzung kann auch in Gegenwart von Metallen oder Reduktionsmitteln eintreten, sodass mit möglichst geringen Persäurekonzentrationen gearbeitet werden sollte.

Entscheidend für hohe Ausbeuten und Selektivitäten ist zudem die richtige Wahl der organischen Säure. Weit verbreitet ist die Verwendung von Ameisen- und Essigsäure, es wird aber auch der Einsatz von Propionsäure oder aromatischen Persäuren beschrieben [15]. Eine Chlorierung der organischen Säuren erhöht die Reaktivität dank des elektronenziehenden Effekts des Halogensubstituenten weiter. Zudem kommen je nach Edukt verschiedene organische Lösungsmittel, wie z. B. aliphatische Alkane oder chlorierte Lösemittel, zum Einsatz [28]. Trotz der offensichtlichen Nachteile wie den hohen Anforderungen an die Sicherheit und dem hohen Bedarf an organischen Säuren konnte dieses Verfahren bisher nicht durch einen nachhaltigeren Ansatz ersetzt werden.

Technisch wird dieses Verfahren in einem absatzweise betriebenen Rührkessel [26] oder kontinuierlich in einer Rührkesselkaskade [25] durchgeführt, wobei durch geschickte Anordnung der Rührkessel und hohe Wasserstoffperoxidkonzentrationen gute Ausbeuten an Epoxid bei gleichzeitig guter Nutzung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzielt werden können.

### 2.1.3 Katalysatorsysteme

Da die vorgestellten industriellen Verfahren allesamt mit Nachteilen, wie der Produktion stöchiometrischer Koppelprodukte, niedrigen Selektivitäten oder der Verwendung chlorierter Lösungsmittel, einhergehen, ist die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme in der industriellen und akademischen Forschung nach wie vor von lebhaftem Interesse. Diese sollen nach Möglichkeit bei milden Bedingungen arbeiten, hohe Selektivitäten gewährleisten, die Verwendung eines günstigen Oxidationsmittels (idealerweise  $\text{O}_2$ ) bei gleichzeitiger Vermeidung stöchiometrischer Neben- oder Abfallprodukte erlauben und somit den Anforderungen an eine nachhaltige Chemie („grüne Chemie“) Rechnung tragen. Entsprechend umfangreich ist die vorhandene Literatur zur katalytischen Epoxidierung von Olefinen. Für einen umfassenden Überblick sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur und dortige Referenzen verwiesen [16, 18, 29 - 35].

Die in der Literatur vorgeschlagenen Katalysatorsysteme können grob nach folgenden Gesichtspunkten kategorisiert werden:

- Art der Katalyse
- Aktivkomponente
- Edukt
- Oxidationsmittel
- Lösungsmittel

Nachfolgend wird auf diese Aspekte eingegangen werden.

### Art der Katalyse

Sowohl in der Literatur als auch in der industriellen Praxis finden sich heterogene und homogene Katalysatoren für die Epoxidierung. Heterogene Katalysatoren zeichnen sich dabei durch ihre leichte Abtrennung vom Produkt und ihre meist geringeren Herstellungskosten aus, homogene Katalysatoren zeigen oft höhere Aktivitäten und Selektivitäten [32]. Die Wahl der Art des Katalysators hängt u. a. von den Prozessparametern ab: So verwendet Shell im zweiten Schritt des Oxiran-Verfahrens mit Ethylbenzol einen heterogenen Ti/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, während ARCO einen homogenen Mo-Katalysator nutzt [33]. Eine Weiterentwicklung der homogenen Katalyse stellt die Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse dar (Abbildung 2.1, links) [3].



Zweiphasenkatalyse (mit Produktextraktion)

Phasentransferkatalyse

**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Zweiphasenkatalyse mit Produktextraktion und der Phasentransferkatalyse im Vergleich (K: Katalysator, K\*: aktivierter Katalysatorkomplex, P: Produkt). Das Edukt ist hier der Einfachheit halber nicht dargestellt; in der Regel besteht die organische Phase (grau) während der Reaktion aus einer Mischung aus Edukt und Produkt.

Dabei wird der Katalysator in der einen Phase („Katalysatorphase“) immobilisiert, während das Produkt am Ende der Reaktion eine separate Phase („Produktphase“) bildet und somit die Abtrennung des Produkts bzw. die Rückführung des Katalysators erleichtert wird. Ein Beispiel für ein Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem im industriellen Umfeld ist die Prileschajew-Epoxidierung: Hier liegen das Oxidationsmittel H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und die organische Säure in der wässrigen Phase vor, während Edukt und Produkt

eine eigene Phase bilden, die nach der Reaktion abgetrennt werden kann. Eine Sonderform der Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse stellt die Phasentransferkatalyse dar (Abbildung 2.1, rechts). Der Phasentransferkatalysator ist in beiden Phasen ausreichend löslich, um als Vermittler zwischen beiden Phasen, meist einer wässrigen und einer organischen Phase, wirken zu können [36]. Im Falle der Epoxidierung überführt der Phasentransferkatalysator das aktivierte Oxidationsmittel in die organische Eduktphase, in der es unter Bildung des Epoxids abreagiert. Ein inhärentes Problem dieser Form der Katalyse ist die anschließende Abtrennung des Produkts, da der Katalysator in beiden Phasen wenigstens begrenzt löslich sein muss. Ein wichtiges Beispiel der Phasentransferkatalyse in der Epoxidierung ist das Venturello-Ishii-System, das auf der Kombination eines phasentransferaktiven Tetraalkylammoniumkations  $R^1R^2R^3R^4N^+$  mit dem Polyoxowolframat  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  und  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel basiert [37, 38]. Um das Problem der Abtrennung zu beheben, können die Polyoxowolframat-Katalysatoren auf Ionentauschern immobilisiert werden [39].

### Aktivkomponenten

Die meisten heterogenen und homogenen Katalysatoren enthalten als Aktivkomponenten Metalle wie V, Mo, W, Ti, Mn, Fe und Re [31]. Bei heterogenen Katalysatoren finden sich zudem Systeme, die Ag, Au oder Cu enthalten [30]. Daneben gibt es eine Reihe organischer metallfreier Katalysatoren, deren Anwendung aber auf die asymmetrische Synthese von Spezialchemikalien beschränkt ist [40]. Ein prominentes Beispiel eines heterogenen Katalysators, der inzwischen auch industrielle Bedeutung besitzt, ist das Titan-Silicalit TS-1 [41]. Dieses ermöglicht die Epoxidierung von Propen mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel in hohen Selektivitäten; ein Nachteil ist die schnelle Desaktivierung des Katalysators. Von der Vielzahl der vorgeschlagenen homogenen Katalysatoren soll hier nur auf wolfram- und rheniumbasierte Systeme eingegangen werden, da diese für die vorliegende Arbeit von Relevanz sind. Die größte Gruppe der homogenen Katalysatoren stellen die Polyoxometallate [42]. Ihr bekanntester Vertreter ist das bereits erwähnte Venturello-System, ein Polyoxowolframat. Entscheidende Vorteile dieser Katalysatoren sind die Bildung der aktiven Spezies, die in vielen Fällen in situ aus kommerziell einfach zugänglichen Salzen erfolgt, und die Verwendung von  $H_2O_2$  als Oxidans. Meist sind allerdings chlorierte Lösungsmittel eine Voraussetzung für eine gute Aktivität, was einen Nachteil darstellt; zudem sind die sauren Polyoxometallate ungeeignet für die Herstellung säurelabiler Epoxide. Eine Weiterentwicklung zur Vermeidung organischer Lösungsmittel stellt das lösungsmittelfreie Noyori-System dar, bei dem  $Na_2WO_4/NH_2CH_2PO_3H_2$  als Katalysator und das Ammoniumsalz  $[CH_3(n-Octyl)_3N]HSO_4$  als Phasentransferreagens in 30 %  $H_2O_2$  fungieren [43]. Von Jacobs et al. wurde ein Katalysatorsystem vorgeschlagen, das eine Kombination aus den Systemen von Venturello und Noyori darstellt und auch die Synthese säurelabiler Epoxide in guten Selektivitäten ermöglicht [44]. Auch P-freie Systeme, die lediglich auf der Zugabe von Phasentransferreagentien zu  $Na_2WO_4$  und  $H_2WO_4$  beruhen, wurden in der Literatur vorgestellt [45].

Während es für Wolfram eine Reihe verschiedener Katalysatoren gibt, beschränkt sich im Falle von Rhenium seit der Entdeckung der katalytischen Aktivität von Methyltrioxorhenium (MTO) durch

Herrmann et al. [46] die Forschung im Wesentlichen auf Vorschläge zur Verbesserung dieses Systems. Das ursprüngliche System basierte auf der Epoxidierung mit wasserfreiem  $\text{H}_2\text{O}_2$  in tert-Butanol oder Tetrahydrofuran (THF), da das saure MTO in Gegenwart von Wasser die Folgereaktion zum Diol katalysiert. Die Verwendung von wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde durch die Zugabe einer Base wie Pyridin oder Pyrazol im Überschuss ermöglicht [33]. Wie beim vorgenannten Venturello-System beschrieben, besitzt auch MTO den großen Nachteil, dass für viele Anwendungen der Einsatz chlorierter Lösemittel notwendig ist, um eine hohe Aktivität zu erreichen. Für die technische Verwendung von MTO wurden bereits Vorschläge gemacht [47], allerdings steht v.a. der hohe Preis bzw. Aufwand bei der Herstellung und die relativ schnelle Desaktivierung von MTO durch Zersetzung zur wenig aktiven Perrheniumsäure ( $\text{HReO}_4$ ) einer technischen Anwendung entgegen.  $\text{HReO}_4$  zeigt nur in Anwesenheit von arsenbasierten Additiven eine Aktivität in der Epoxidierung; die anorganischen Salze der Perrheniumsäure (Perrhenate) galten lange als katalytisch inaktiv [48]. Erst 2013 konnten Markovits et al. [49] zeigen, dass Perrhenate als Anionen ionischer Flüssigkeiten in Kombination mit Alkylimidazoliumkationen die Epoxidierung von Olefinen katalysieren (vgl. Kap. 2.2.3). Für die Verwendung von Re in heterogenen Epoxidierungskatalysatoren sind nur wenige Beispiele bekannt [50, 51].

### **Edukt**

Wegen seiner enormen Bedeutung als Plattformchemikalie konzentrieren sich viele Untersuchungen zu neuartigen Katalysatorsystemen auf die Epoxidierung von Propen. Darüber hinaus wird Propen oft als Testsubstrat zur Beurteilung der Selektivität eingesetzt, da Propenoxid in Gegenwart von Wasser leicht eine Ringöffnung zum entsprechenden Diol unterläuft. Langkettige  $\alpha$ -Olefine dienen in vielen Studien der Einschätzung der Aktivität eines Katalysators, da diese Gruppe in besonderem Maße reaktionsträge, aber dennoch technisch sehr bedeutend ist [43]. Weitere Edukte, die in Katalysatorstudien eingesetzt werden, sind wegen ihrer technischen Relevanz Styrol und ungesättigte Fettsäuren. Als Modellsubstrat kommt häufig (wie auch in der vorliegenden Arbeit) Cycloocten zum Einsatz, weil es bei Reaktionsbedingungen flüssig vorliegt und sich durch vergleichsweise hohe Reaktivität und Selektivität auszeichnet [48].

### **Oxidationsmittel**

Die Aktivität eines Katalysators hängt in vielen Fällen entscheidend von der Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels ab. Die Katalysatorentwicklung zielt vielfach auf die Verwendung von  $\text{O}_2$  als Primäroxidationsmittel ab [52]. Zahlreiche Untersuchungen konzentrieren sich daneben auf die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel, das zwar relativ teuer ist, aber als einziges Nebenprodukt das unter dem Gesichtspunkt der Entsorgung unproblematische Wasser liefert [31, 53]. Aus diesem Grund gilt  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch als nachhaltiges bzw. grünes Oxidationsmittel [14, 54]. Eine Möglichkeit, wasserfreies  $\text{H}_2\text{O}_2$  einzusetzen, stellt sein Addukt mit Harnstoff dar; dadurch kann für manche Katalysatoren die Hydrolyse des Epoxidrings unterbunden oder wenigstens eingeschränkt werden. Des Weiteren dienen auch organische Peroxide und wässrige Lösungen von  $\text{NaOCl}$  als Oxidantien, die allerdings wegen ihrer stöchiometrischen Nebenprodukte vermieden werden sollten.

## Lösungsmittel

Um bei der homogen-katalytischen Epoxidierung den Katalysator zusammen mit dem Oxidationsmittel und dem organischen Edukt in Lösung zu bringen, werden Lösungsmittel benötigt. Häufig gewählte Lösungsmittel sind polare organische Verbindungen wie z. B. niedere Alkohole, Acetonitril, Dimethylformamid oder chlorierte organische Chemikalien. Bei der Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse werden Lösungsmittel eingesetzt, um die Löslichkeit des organischen Edukts in der Katalysatorphase zu erhöhen. Vor allem Phasentransferkatalysatoren, wie z. B. das Venturello-System [37], benötigen als organische Phase oft chlorierte Lösungsmittel, um einen ausreichenden Transport der Phasentransferreagentien in die organische Eduktphase zu gewährleisten. Als Alternative zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln, die u. a. wegen ihrer Flüchtigkeit und negativer Auswirkungen auf die Umwelt in der Kritik stehen, werden auch ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Epoxidierung untersucht [29, 53, 55]. Zudem finden sich in der Forschung Ansätze, die neben Wasser auf weitere Lösungsmittel verzichten und somit als lösungsmittelfrei bezeichnet werden. Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die bereits erwähnte Methode von Noyori et al. [43].

### 2.1.4 Neue Entwicklungen und Verfahren in der Epoxidierung

Wegen der großen Produktionskapazität ist das dringlichste Anliegen der Forschung zu neuen Katalysatoren und Verfahren die Verbesserung der Propenepoxidierung. Insbesondere die direkte Epoxidierung von Propen mit Sauerstoff wäre wünschenswert, da dies mit erheblichen Einsparungen bei den Kosten des Oxidationsmittels und einer Unabhängigkeit vom Markt für das jeweilige Koppelprodukt einherginge. Mehrere Firmen haben in den letzten Jahren Verfahren für eine katalytische Direktoxidation mit  $O_2$  entwickelt, die allerdings bisher nicht kommerzialisiert wurden [16, 17]. In der akademischen Forschung werden v.a. Ansätze von Au-modifizierten Ti/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren verfolgt [30, 56]; auch die Verwendung von Polyoxometallaten als Trägermaterial wurde vorgeschlagen [57].

2003 kommerzialisierte Sumitomo Chemical in Japan einen Prozess mit einer Kapazität von 200 000 t/a, der auf einer Verbesserung der indirekten Oxidation mit Hydroperoxiden basiert: Anstelle von Ethylbenzol dient Cumol als Co-Edukt, das in einer vorgelagerten Oxidation mit  $O_2$  zum Cumylhydroperoxid oxidiert wird, welches als Sauerstoffträger fungiert. Das Koppelprodukt Cumylalkohol kann durch Hydrogenolyse zum Cumol rückgeführt werden, sodass der katalytische Zyklus geschlossen ist und neben Propylenoxid kein weiteres Produkt anfällt [16].

Eine bedeutende Entwicklung der letzten Jahre ist das sogenannte HPPO-Verfahren (*Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide*), das auf der Verwendung von wässrigem  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel basiert. Prozesse dazu wurden sowohl von BASF/Dow als auch Evonik/Uhde entwickelt und kommerzialisiert. Die bis dato größte Anlage mit einer Kapazität von 300 000 t/a wurde von BASF/Dow 2008 in Antwerpen in Betrieb genommen; wegen des enormen Bedarfs an  $H_2O_2$  ist die Integration einer  $H_2O_2$ -Produktion vor Ort wirtschaftlich sinnvoll [16]. Die Produktion nach dem Prozess von Evonik/Uhde wurde 2009 in Ulsan, Südkorea, mit einer Jahreskapazität von 100 000 t aufgenommen. Beide Verfahren verwenden Methanol als Lösungsmittel, arbeiten mit Festbettreaktoren, die als Katalysator Ti-

Silicalit enthalten, und werden bei erhöhtem Druck und Temperaturen unter 100 °C betrieben; die Ausbeuten bezüglich des eingesetzten Propens betragen etwa 95 % [4, 16]. Neben der Direktoxidation mit O<sub>2</sub> und der indirekten Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden auch elektrochemische bzw. biochemische Varianten der Epoxidierung diskutiert, auf die hier nicht näher eingegangen wird [17].

Neben der umfangreichen Literatur zur Epoxidierung von Propen finden sich in der Patentliteratur auch Verbesserungen zur Epoxidierung terminaler und cyclischer Olefine, was deren industrielle Bedeutung belegt [58 - 61]. Viele Patente befassen sich dabei mit der Verbesserung der Katalysatorsysteme, wie z. B. von Phasentransferkatalysatoren auf Basis von Polyoxometallaten. Einen interessanten Ansatz, um einen Phasentransferkatalysator aus der organischen Produktphase zurückzugewinnen, beschreiben Meier et al. [61]: Sie schlagen die Verwendung von Membranen in den Reaktorwänden zur Nanofiltration der organischen Produktphase und zur Rückgewinnung der Phasentransferreagentien auf Basis von tertiären oder quaternären Ammoniumsalzen vor. Ein neues Verfahren zur Epoxidierung terminaler, wenig wasserlöslicher Olefine wird in [59] beschrieben. Dieses beruht auf der Verwendung eines wasserlöslichen Mn-Komplexes, der dadurch in der wässrigen Phase immobilisiert wird. Die eigentliche Reaktion findet daher in der wässrigen Katalysatorphase statt. Eine hohe Reaktionsrate wird durch eine gute Dispersion der organischen Phase in der wässrigen Phase durch Rühren, mittels Cosolventien, Phasentransferreagentien oder durch den Einsatz von Tensiden wie Triton X-100 gewährleistet. Das gebildete Epoxid wird in die organische Phase extrahiert, wodurch eine Weiterreaktion zum Diol verhindert und hohe Selektivitäten ermöglicht werden. Durch die Immobilisierung des Katalysators in der wässrigen Phase wird die Aufarbeitung der organischen Produktphase deutlich erleichtert bzw. kann sogar ganz entfallen.

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten (ILs)

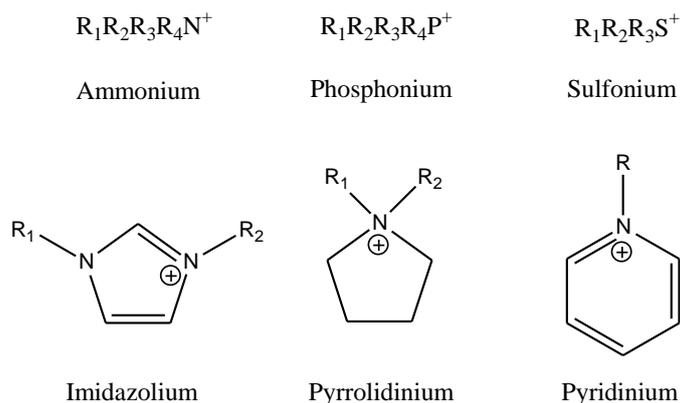
### 2.2.1 Definition, Aufbau und Stoffeigenschaften

Als ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) werden Salze mit sehr niedrigem Schmelzpunkt bezeichnet, die oft schon bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. Die häufig zitierte Definition, wonach ILs Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C sind, ist zunächst willkürlich und keine Definition im engeren Sinne, sondern dient vielmehr als Einteilungshilfe [7, 62]. Am häufigsten findet sich die Bezeichnung „ionische Flüssigkeiten“ im Zusammenhang mit ihrer Verwendung als alternative Lösungsmittel in der Chemie. In der Tat finden sich in der Literatur alternative Bezeichnungen für ionische Flüssigkeiten, die je nach ihrem Anwendungsgebiet ein und dieselbe chemische Substanz beschreiben. Einige Beispiele für Bezeichnungen, die sich zumindest teilweise mit der o. g. Definition von ILs überschneiden, sind Salzschnmelzen (engl. *molten salts*), flüssige organische Salze oder ionische Tenside (engl. *ionic surfactants*).

Ionische Flüssigkeiten bestehen aus organischen Kationen und anorganischen oder organischen Anionen. Typische Grundbausteine für Kationen sind Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Imidazolium,

Pyrrolidinium oder Pyridinium, die durch Funktionalisierung – meist mit unterschiedlichen Alkylresten – modifiziert werden (vgl. Abbildung 2.2) [8]. Als Anionen dienen häufig anorganische Ionen, u. a. Halogenide (v.a.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), Dicyanamid ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ), Hexafluorophosphat ( $\text{PF}_6^-$ ), Tetrafluoroborat ( $\text{BF}_4^-$ ), Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ( $\text{NTf}_2^-$ ) oder Trifluormethansulfonat (Triflat,  $\text{OTf}^-$ ), es finden aber auch organische Anionen wie z. B. Alkylsulfate ( $\text{RSO}_4^-$ ) und Carboxylate ( $\text{RCOO}^-$ ) Verwendung [7]. Die Kombinationsmöglichkeiten aus Kationen und Anionen einerseits und die fast beliebige Funktionalisierung v.a. der Kationen andererseits erlaubt die Synthese einer enorm hohen Zahl möglicher ILs und macht sie in ihrem Einsatz so flexibel und vielseitig.

Die Herstellung von ILs erfolgt in der Regel entweder über direkte Quaternisierungsreaktionen oder einen indirekten Anionenaustausch [63]. Halogenide und Alkylsulfate erhält man durch Quaternisierung, wobei z. B. ein (funktionalisiertes) Imidazol mit einem halogenierten Alkan oder einem Dialkylsulfat umgesetzt wird. Die Synthese von ILs mit anderen Anionen erfolgt meistens über einen Anionenaustausch (Metathese), wobei als Vorläufer die entsprechende Halogenid-IL eingesetzt wird und der Anionenaustausch häufig durch Zugabe eines Na- oder Ag-Salzes mit dem gewünschten Anion erreicht wird.



**Abbildung 2.2:** Weit verbreitete Kationen ionischer Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch Eigenschaften aus, die von ihrem Aufbau aus Ionen herühren und zu ihrer Anwendung in unterschiedlichen Forschungsbereichen geführt haben. Um die Bandbreite der Verwendungsmöglichkeit zu verdeutlichen, werden einige der herausragenden Eigenschaften hier kurz erläutert:

- *Gute Löslichkeit von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen unterschiedlicher Polarität:* Aufgrund ihrer einstellbaren Polarität und Hydrophobizität erfreuen sich ionische Flüssigkeiten großer Beliebtheit in der Verwendung als Lösungsmittel in der Chemie, v.a. in der Katalyse [8, 64, 65]. Die gute und oft auch selektive Löslichkeit von Gasen macht ILs für die Gaswäsche interessant [66]. Ihr amphiphiler Charakter hat in den letzten Jahren zu zunehmendem Interesse an ILs als Tensiden geführt.

- *Hohe Leitfähigkeit:* Die hohe Leitfähigkeit und der Aufbau aus Ionen eröffnet zahlreiche Möglichkeiten für eine Anwendung in der Elektrochemie [67].
- *Hohe Wärmekapazität und thermische Stabilität:* Die hohe Wärmekapazität und hohe thermische Stabilität vieler ionischer Flüssigkeiten macht sie zu Kandidaten für thermische Anwendungen, z. B. als Wärmeüberträger [68].
- *Sehr niedriger Dampfdruck:* Aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks gelten ILs in ihrem Einsatz als sichere und umweltfreundliche Lösungsmittel und als gute Alternativen zu konventionellen leichtflüchtigen organischen Lösungsmitteln im Sinne einer „grünen Chemie“ [1, 62, 69]. In den letzten Jahren ist allerdings zunehmend die (Öko-)Toxizität und die eingeschränkte Stabilität mancher ILs, z. B. von  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -basierten ILs in Gegenwart von Wasser und protischen organischen Verbindungen (z. B. Alkoholen), ins Blickfeld der Forschung gerückt [9, 70].

In den folgenden Kapiteln wird insbesondere auf die Verwendung von ILs als Lösungsmittel in der Epoxidierung (Kapitel 2.2.2), als Katalysatoren (Kapitel 2.2.3) und als Tenside (Kapitel 2.3.4) genauer eingegangen.

### 2.2.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Epoxidierung

Ihre einstellbare Polarität und Hydrophobizität, die daraus resultierende gute Löslichkeit von sowohl unpolaren als auch sehr polaren bzw. ionischen Stoffen, der verschwindend geringe Dampfdruck sowie die thermische und chemische Stabilität zeichnen ionische Flüssigkeiten aus. Daher rührt ihre hohe Beliebtheit als Alternative für die konventionellen organischen Lösungsmittel in der Katalyse, was zahlreiche Übersichtsartikel und Bücher zu diesem Thema belegen [7, 8, 64, 65]. Beispiele finden sich für alle Arten organischer Reaktionen, wie z. B. Substitutionsreaktionen, Eliminierungen, Additionsreaktionen, säure- oder basekatalysierten Reaktionen, Hydrierungen oder Oxidationen. In diesem Kapitel wird die Darstellung auf eine Sonderform der Oxidationen, die Olefinepoxidierung, beschränkt, da diese Reaktion Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist. Aus demselben Grund werden wie schon in Kapitel 2.1.3 hauptsächlich Arbeiten mit W- oder Re-basierten Katalysatoren aufgenommen. Einen umfassenden Überblick über Oxidationen und im Speziellen Epoxidierungen in ILs bieten [29, 35, 53, 55, 64, 71, 72].

Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Solvens kann die IL unterschiedliche Aufgaben übernehmen [71]: Sie kann lediglich zur Verbesserung der Löslichkeit des Katalysators oder des oft sehr unpolaren organischen Edukts genutzt werden, ohne direkt in das Reaktionsgeschehen einzugreifen. Sie kann darüber hinaus aber auch als Cokatalysator oder als Ligand bzw. Ligandvorstufe auftreten und so die Aktivität des eigentlichen Katalysators als Synergieeffekt steigern. Schließlich kann eine IL sogar selbst als Katalysator dienen; dieser Fall wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.3 genauer

erläutert. Oft ist die Abgrenzung zwischen den einzelnen Fällen allerdings schwierig oder aus der Literatur erst überhaupt nicht ersichtlich.

So zeigten Liu et al., dass sich in Abhängigkeit von der verwendeten IL die katalytisch aktive Spezies des Venturello-Systems unterschiedlich schnell ausbildet [73]. Während in der Epoxidierung von Cycloocten sowohl mit [BMIM]PF<sub>6</sub> als auch mit [BMIM]NTf<sub>2</sub> sehr hohe Ausbeuten erzielt werden konnten, werden in [BMIM]BF<sub>4</sub> nur Spuren des Edukts bei zudem schlechter Selektivität umgesetzt. Die Bildung des aktiven Venturello-Komplexes [PO<sub>4</sub>{W(O)(O)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> wurde über <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die ILs haben in diesem Fall unterschiedlich starken Einfluss auf die Bildung der aktiven Spezies aus dem Vorläufer; sie nehmen allerdings keinen Einfluss auf die katalytische Umsetzung des Olefins, wie durch Kontrollexperimente in Acetonitril nachgewiesen wurde, bei denen direkt der katalytisch aktive Venturello-Komplex eingesetzt wurde.

Für die Epoxidierung von Cyclohexen konnten Karakhanov et al. 2013 zeigen, dass die Wahl der IL entscheidend für hohe Umsätze und Ausbeuten ist. Sie testeten verschiedene ILs in ihrem zweiphasigen Reaktionssystem, das aus Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Phosphorsäure, dem Phasentransferagens [CH<sub>3</sub>(octyl)<sub>3</sub>N]Cl (Aliquat 336), wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und IL bestand, und fanden mit der IL [Et<sub>3</sub>NH]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> die besten Ergebnisse. Die Autoren führen den Effekt auf eine Verbesserung der Eduktlöslichkeit in der Katalysatorphase zurück.

Ein bekanntes Beispiel für eine Epoxidierung, bei der die IL als Lösungsmittel in einer homogenen Reaktion eingesetzt wird, wurde von Owens und Abu-Omar im Jahr 2000 veröffentlicht [74]. Sie beschrieben erstmals die Epoxidierung verschiedener Olefine und Allylalkohole mit CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub> (MTO) als Katalysator in der IL [EMIM]BF<sub>4</sub> mit dem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Harnstoff-Addukt als Oxidationsmittel und beobachteten hohe Umsätze und Selektivitäten. Mit wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde das entsprechende Diol als Hauptprodukt gefunden. Abu-Omar et al. haben zudem die Kinetik und den Mechanismus der MTO-katalysierten Epoxidierung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten ([EMIM]BF<sub>4</sub>, [BMIM]BF<sub>4</sub>, n-Butylpyridinium-BF<sub>4</sub>, [BMIM]NO<sub>3</sub>, [BMIM]OTf) untersucht und festgestellt, dass v. a. das Anion einen Einfluss auf die Reaktionsrate ausübt [75]. NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>- und PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-basierte ILs wurden ebenfalls schon für die Epoxidierung mit MTO eingesetzt [76].

Mit Re als Aktivmetall wurde neben MTO lediglich die Verwendung von Perrhenatsalzen, die bis dahin als weitgehend katalytisch inaktiv angesehen worden waren, in ILs untersucht. Durch den Einsatz von Imidazolium-ILs gelang Markovits et al. für ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> eine Steigerung der katalytischen Aktivität [49]. Der Effekt hängt allerdings stark von der eingesetzten IL und dem Kation des Perrhenatsalzes ab: Die größte Steigerung wurde für [OMIM]BF<sub>4</sub> in Verbindung mit KReO<sub>4</sub> beobachtet, die Verwendung von NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> anstelle von KReO<sub>4</sub> führte nur zu geringfügig höheren Umsätzen im Vergleich zum perrhenatfreien Experiment. Bei Verwendung von [OMIM]NTf<sub>2</sub> als Lösungsmittel wurden in allen Fällen schlechtere Ergebnisse erhalten als mit Wasser. Die Autoren begründen dies mit der schlechteren Löslichkeit der Perrhenatsalze in [OMIM]NTf<sub>2</sub>.

Bei den aufgeführten Beispielen sowie bei weiteren Beispielen aus der Literatur mit anderen Aktivmetallen fällt auf, dass in vielen Fällen  $\text{BF}_4^-$ - und  $\text{PF}_6^-$ -basierte ionische Flüssigkeiten zum Einsatz kommen [29, 35, 55]. Die Wahl wird dabei meist mit der nichtkoordinierenden Natur des Anions begründet. In Anbetracht der geringen Hydrolysestabilität beider Anionen [70] ist diese Wahl durchaus kritisch zu sehen. Einer Anwendung dieser ILs im technischen Maßstab dürfte die mehrfach beschriebene (und sehr problematische) Bildung von HF in wässriger Umgebung entgegenstehen.

### 2.2.3 Ionische Flüssigkeiten als Katalysator

Wie im vorhergehenden Kapitel erläutert wurde, ist eine dogmatische Abgrenzung der Funktion einer ionischen Flüssigkeit zwischen Lösungsmittel und Katalysator nicht immer klar und auch nicht zielführend. Die Zahl der Fälle, in denen ILs als Katalysatoren auftreten, ist gegenüber der bloßen Verwendung als Lösungsmittel deutlich geringer. Im Folgenden sollen einige repräsentative Beispiele vorgestellt werden.

Das wohl bekannteste Beispiel, bei dem ILs sowohl als Lösungsmittel als auch als Katalysatoren verwendet werden, sind Friedel-Crafts-Alkylierungen, die bisher von Lewis-Säuren wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  katalysiert werden. Boon et al. beschrieben erstmals 1986 die Friedel-Crafts-Alkylierung mithilfe von sauren Chloroaluminat-ILs [77]. Von Chevron wurde in den vergangenen Jahren ein industrieller Prozess auf der Basis dieser Technologie entwickelt und für fünf Jahre in einer Demonstrationsanlage getestet, der nun unter der Bezeichnung ISOALKY von der Honeywell UOP kommerzialisiert wird und voraussichtlich bis 2020 in Salt Lake City in Betrieb gehen wird [78]. Die ionische Flüssigkeit ersetzt dabei Schwefelsäure oder Flusssäure als Katalysator.

Ein weiteres Beispiel, bei dem das IL-Anion katalytisch aktiv ist, wurde 2001 von Brown et al. publiziert: Sie synthetisierten durch Metathese aus  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  die IL  $[\text{BMIM}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ , die die Dehydrobromierung von 2-Bromketonen katalysiert [79]. Ebenso finden sich Fälle, bei denen das IL-Kation die Rolle des Katalysators übernimmt [71], auf die hier aber nicht weiter eingegangen wird.

Für die Olefinepoxidierung wurden mehrere Katalysatoren entwickelt, die auf einer Kombination von Polyoxowolframaten mit IL-Kationen beruhen [35]. Qiao et al. variierten das Anion  $[\text{W}_2\text{O}_{11}]^{2-}$  mit Imidazoliumkationen verschiedener Seitenkettenlängen und testeten die Katalysatoren in der Epoxidierung von Cycloocten [80]. Der beste Katalysator  $[\text{DoIM}][\text{W}_2\text{O}_{11}]$  zeigte auch im lösungsmittelfreien System sehr gute Umsätze. Der amphiphile Charakter, der auf der Dodecyl-Seitenkette beruht, offenbart sich im Phasenverhalten während der Reaktion: Nach einer dreiphasigen Anfangsphase bildet sich zunächst eine Emulsion aus, die sich im weiteren Verlauf wieder in zwei Phasen aufspaltet. Zum Abschluss der Reaktion fällt der Katalysator als gelber Niederschlag wieder aus der Reaktionslösung aus.

Ein weiteres interessantes System stellten 2009 Lui et al. vor [81]. Es beruht auf einem Gemisch aus drei Pyridinium-basierten ionischen Flüssigkeiten (Ionic Liquid Composition, ILC), wobei eine IL das katalytisch aktive Venturello-Polyoxowolframat als Anion enthält und die anderen beiden  $\text{BF}_4^-$ -ILs

formal als Lösungsmittel dienen. Dieses System ermöglicht zum einen die Verwendung von wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zum anderen ist es durch das abgestimmte Gemisch mehrerer amphiphiler ILs zur Umsetzung sowohl hydrophober als auch hydrophiler Olefine geeignet.

Der Ansatz, katalytische Anionen mit IL-Kationen zu neuen ionischen Flüssigkeiten mit katalytischer Aktivität zu kombinieren, konnte von Markovits et al. auch erfolgreich auf das bereits erwähnte  $\text{ReO}_4^-$  übertragen werden [49]. Die Autoren synthetisierten durch Ionenaustausch  $[\text{BMIM}]\text{ReO}_4$ ,  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  und  $[\text{DoMIM}]\text{ReO}_4$  und setzten diese ILs als Lösungsmittel für die Epoxidierung von Cycloocten mit verschiedenen Oxidationsmitteln ein. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten, wobei im Falle von  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  bei äquimolarem Einsatz von Cycloocten und IL bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  bereits nach etwa 1 h Vollumsatz mit Selektivitäten  $> 99\%$  erreicht wurden. Neben Cycloocten wurden u. a. auch Cyclohexen, Styrol und 1-Octen als Substrate eingesetzt. Durch IR-spektroskopische Untersuchungen wurde zudem gezeigt, dass die Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  am  $\text{ReO}_4^-$  über einen sogenannten Outer-Sphere-Mechanismus, d. h. ohne direkte Beteiligung des Rhenium-Atoms, abläuft.

Vor Beginn der vorliegenden Arbeit konnte überdies in Versuchen beim Kooperationspartner (Gruppe von M. Cokoja, TU München) nachgewiesen werden, dass die Cyclooctenepoxidierung auch durch Einsatz der ILs in katalytischen Mengen (5 mol%) in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  möglich ist [82].

## 2.3 Mizellare Katalyse

*Das Konzept der mizellaren Katalyse ist von zentraler Bedeutung für diese Arbeit. Bevor in Kapitel 2.3.2 auf die Definition der mizellaren Katalyse und ihre Unterscheidung von anderen katalytischen Konzepten eingegangen wird, werden zunächst in Kapitel 2.3.1 die Grundlagen hierfür gelegt, indem der Begriff der Mizellen, ihr Aufbau aus Tensiden und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften erläutert werden. Im Kapitel 2.3.3 werden Anwendungsgebiete der mizellaren Katalyse vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf mizellar-katalytischen Ansätzen für die Epoxidierung liegt. Auch ionische Flüssigkeiten können sich wie Tenside verhalten und Mizellen bilden; der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Tenside insbesondere in der mizellaren Katalyse widmet sich das Kapitel 2.3.4.*

### 2.3.1 Tenside, Mizellen und Eigenschaften von Mizellen

Tenside sind grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- oder Grenzflächen Adsorptionsschichten ausbilden oder in Volumenphasen zu Mizellen aggregieren können [83]. Sie werden auch als Detergentien, Amphiphile oder Surfactants (von engl. *surface-active compounds*) bezeichnet; je nach Anwendung finden sich auch die Begriffe Emulgator oder Netzmittel. Ihre Grenzflächenaktivität beruht auf ihrem amphiphilen Charakter, d. h. sie sind aus einem unpolaren, hydrophoben Teil („Schwanz“) und einem polaren, hydrophilen Teil („Kopf“) aufgebaut. Kategorisiert werden die Tenside nach der Ladung ihrer Kopfgruppe, wobei man kationische, anionische, amphotere (zwitterioni-

sche) und nichtionische Tenside unterscheidet. Eine Übersicht über die Tenside gibt Tabelle 2.1 [83, 84].

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die verschiedenen Arten von Tensiden mit Beispielstrukturen sowie typischen Vertretern.

<i>Art des Tensids</i>	<i>Beispielstruktur</i>	<i>Typische Gruppen</i>
Kationtenside	$R(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	Alkylammoniumsalze, Alkylpyridiniumsalze
Aniontenside	$R\text{-OSO}_3^-$	Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Carboxylate (Seifen)
Amphotenside	$R\text{-NH}_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$	N-Alkylglycine, N-Alkylbetaine
Nichtionische Tenside	$R\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{-H}$	Alkylpolyglykolether (Brij), Alkylphenolpolyglykolether (Triton)

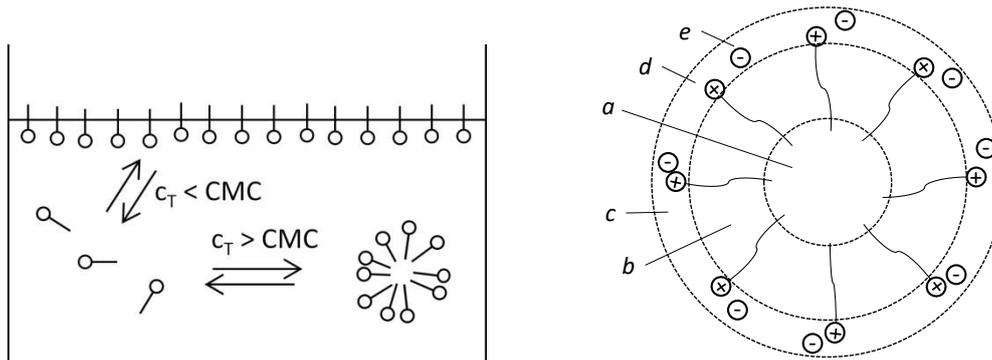
Da im Rahmen dieser Arbeit fast ausschließlich kationische Tenside zum Einsatz kamen, beschränkt sich die weitere Darstellung auf diese Tensidgruppe.

Neben ihrer Eigenschaft, sich an Grenzschichten anzulagern, zeichnen sich Tenside dadurch aus, dass sie in Lösung ab einer bestimmten Konzentration, die u. a. von ihrer chemischen Struktur abhängt, Mizellen bilden. Mizellen sind Aggregate von zehn bis zu mehreren tausend Tensidionen bzw. -molekülen, die sich spontan in Lösung ausbilden. Dabei bilden in wässrigem Medium die polaren Kopfgruppen die Mizelloberfläche, die auch als Sternschicht bezeichnet wird, während sich die unpolaren Schwanzgruppen zum Mizellkern hin ausrichten [83, 85].

### **Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC)**

Die Konzentration, ab der sich einzelne Tensidmonomere zu Mizellen zusammenlagern, wird als kritische Mizellbildungskonzentration (engl. *critical micelle concentration*, CMC) bezeichnet. Abbildung 2.3 veranschaulicht den Prozess der Mizellbildung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration: Bei niedriger Konzentration bildet sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen Tensidmonomeren in Lösung und den an der Grenzfläche adsorbierten Tensidmonomeren aus. Wird die CMC überschritten, so sind die Grenzfläche mit adsorbierten Monomeren und die Lösung mit freien Tensidmonomeren abgesättigt. Aus diesem Grund bilden sich bei Konzentrationen oberhalb der CMC Mizellaggregate aus, die im dynamischen Gleichgewicht mit Tensidmonomeren in Lösung und an der Grenzfläche stehen.

Der schematische Aufbau einer Kugelmizelle ist ebenfalls in Abbildung 2.2 gezeigt. Typische CMC-Werte in Wasser liegen für ionische Tenside in Konzentrationsbereichen zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , für nichtionische Tenside bei vergleichbarer Alkylkettenlänge etwa um den Faktor 10 bis 100 niedriger. Die CMC eines Tensids hängt wesentlich, aber nicht nur von der chemischen Struktur dieses Tensids ab, also von der Wahl der Kopfgruppe und von der Kettenlänge der hydrophoben Gruppe.



**Abbildung 2.3:** Mizellbildung in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration nach [83] und schematischer Aufbau einer Kugelmizelle aus Mizellkern (a), lamellarer Schicht (b), Sternschicht (c), Tensidionen (d) und Gegenionen (e).

Bei logarithmischer Auftragung der CMC gegen die Zahl  $n$  der  $\text{CH}_2$ -Gruppen in der Alkylkette erhält man nach Gleichung (2.1) einen linearen Zusammenhang mit den stoffspezifischen Konstanten  $A$  und  $B$ , der zur Abschätzung der CMC anderer Tenside verwendet werden kann [86]:

$$\lg(\text{CMC}) = nA + B \quad (2.1)$$

Weitere wichtige Einflussfaktoren auf die CMC eines ionischen Tensids sind neben der Tensidstruktur [83, 86]:

- Art des Lösungsmittels bzw. Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches
- Art, Größe und Valenz des Gegenions
- Ionenstärke der Lösung
- Temperatur

Neben Wasser kommen auch andere polare Lösungsmittel, wie z. B. Glycole, in Betracht. Grundsätzlich ist das Verhalten von Tensiden in anderen polaren Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen qualitativ ähnlich wie in Wasser, die Werte für die CMC können – ebenso wie beispielsweise die Löslichkeit des Tensids in dem verwendeten Lösungsmittel – allerdings deutlich von der in Wasser abweichen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlormethan oder Benzol bilden sich inverse Mizellen, d. h. die polaren Kopfgruppen bilden den Mizellkern.

Wie alle Elektrolyte liegen Tenside in wässriger Lösung wenigstens zu einem Teil dissoziiert vor. Der Einfluss des Gegenions auf die CMC richtet sich v. a. nach dem Dissoziationsgrad des Tensids. Grundsätzlich beeinflussen stark dissoziierende Gegenionen, wie z. B. Halogenide, die CMC-Werte eher wenig. Gegenionen mit großem Radius und daher schlechter Solvatisierung in Wasser neigen dazu, an der Mizelloberfläche zu verbleiben und liegen undissoziiert vor. Dadurch schirmen sie die Ladung der Kopfgruppe ab, sodass die elektrostatische Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Kopfgruppen abnimmt. Dies führt dazu, dass sich früher Mizellen ausbilden und die CMC erniedrigt wird. Aus dem gleichen Grund führt eine Erhöhung der Ionenstärke in der Lösung durch die weitere Zugabe von Elektrolyten ebenfalls zu einer Absenkung der CMC. Ähnlich wie bei den Gegenionen

hängt der Einfluss des verwendeten Elektrolyten stark von seiner chemischen Natur (Ionenradius, Valenz, Neigung zur Dissoziation) ab. Bei Anwesenheit verschiedener Gegenionen kann es zudem zu einem Ionenaustausch kommen [87].

Der Einfluss der Temperatur auf die CMC ist im Allgemeinen gering. Mit steigender Temperatur nimmt für viele Tenside die Löslichkeit in Wasser zu, sodass die Mizellbildung erst bei höheren Konzentrationen eintritt (vgl. Abbildung 2.3). Eine Erhöhung der Temperatur um 50 K entspricht dabei in der Regel einer Erhöhung der CMC um etwa 30 % [83]. Allerdings beobachtet man bei einigen Tensiden eine Mizellbildung erst bei höheren Temperaturen. Dies rührt daher, dass die Löslichkeit des Tensids in Wasser bei niedrigen Temperaturen unterhalb der CMC liegt. Erst bei der Temperatur, bei der die Tensidlöslichkeit die CMC erreicht, tritt Mizellbildung auf. Diese Temperatur wird als Krafft-Temperatur bzw. Krafft-Punkt bezeichnet.

### **Aufbau von Mizellen und Modellvorstellungen**

Die Bildung von Mizellen läuft spontan ab, d. h. die Aggregation von Tensidteilchen ist thermodynamisch begünstigt [83]. Das ist zunächst verwunderlich, da bei der Bildung von Aggregaten aus Einzelteilchen die Entropie scheinbar abnimmt. Tatsächlich ist die Bildung von Mizellen aber immer mit einem Entropiegewinn verbunden. Dies lässt sich über eine „Entsolvatisierung“ der einzelnen Tensidmoleküle veranschaulichen, bei der Wassermoleküle, die die Tensidmonomere solvatisieren und sich daher in einer festen Anordnung insbesondere um die hydrophoben Molekülteile des Tensids befinden, durch die Mizellbildung frei werden. Die Entropiezunahme durch Bildung „freier“ Wassermoleküle überwiegt dabei die Entropieabnahme durch Aggregation der einzelnen Tensidmoleküle, sodass die Mizellbildung thermodynamisch begünstigt ist. Zur thermodynamischen Beschreibung der Mizellbildung wurden zwei Modelle entwickelt, die in vielerlei Hinsicht komplementär sind und auch für die Diskussion chemischer Eigenschaften von Mizellen Anwendung finden.

Das *Massenwirkungsmodell* beruht auf der Vorstellung, dass Mizellen schrittweise durch Assoziation aus Tensideinzelmolekülen aufgebaut werden. Es stehen somit Einzelmoleküle und Assoziat im chemischen Gleichgewicht, das sich durch eine Gleichgewichtskonstante beschreiben lässt. Diese Vorstellung ist analog zur Komplexbildung in der anorganischen Chemie und entspricht direkt dem in Abbildung 2.3 dargestellten Schema.

Das *Phasenseparationsmodell* (oder *Pseudophasenmodell*) betrachtet die neu gebildeten Mizellen als separate Phasen. Dieser Begriff ist in diesem Zusammenhang aber problematisch, da die Mizellen keine eigentlichen Phasen im Sinne der makroskopischen Definition von Phasen nach Gibbs sind. Aus diesem Grund werden Mizellen nach dem Phasenseparationsmodell meist als Mikro- oder Pseudophasen bezeichnet. Die thermodynamischen Grundlagen für mehrphasige Systeme werden nach dem Phasenseparationsmodell analog auf mizellare Pseudophasen übertragen.

In Abhängigkeit von Konzentration und Struktur der Tensidmoleküle können die Mizellen unterschiedliche Formen und Größen annehmen [84]. Wird die CMC überschritten, bilden sich zunächst Kugelmizellen aus, deren theoretischer Radius maximal den Wert der gestreckten Alkylkettenlänge

annehmen kann. Nimmt die Konzentration an Tensid weiter zu, nehmen die Mizellen entweder Stäbchen- oder Scheibenform an (sogenannte Stäbchenmizellen oder Scheibchen- bzw. Diskenmizellen). Auch in diesem Fall wird die Ausdehnung der Mizellen wenigstens in einer Richtung durch die Länge der Alkylkette beschränkt. Darüber hinaus neigen Tenside, die ihrer Struktur nach z. B. wegen einer großen Kopfgruppe eher kegelförmig sind, zur Bildung von Kugelmizellen neigen, während zylinderförmige Tenside die Bildung von Stäbchen- oder Scheibchenmizellen bevorzugen.

### **Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration**

Zum Nachweis von Mizellen finden sich in der Literatur [83, 86, 88] verschiedene Ansätze, die in direkte und indirekte Nachweismethoden eingeteilt werden können. Bei den direkten Methoden bestimmt man die Größe der Mizellen aus der Messung einer physikalischen Größe. Hierzu zählen Methoden, die z. T. auch in der Bestimmung der Größe kolloidaler Feststoffpartikel eingesetzt werden, wie z. B. Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), dynamische (DLS) und statische Lichtstreuung (SLS), elektronenmikroskopische Gefrierbruchtechniken (Cryo-TEM) und die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie. Wesentlich häufiger findet man aber die Anwendung indirekter Nachweise zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration. Zur CMC-Bestimmung macht man sich dabei zunutze, dass sich viele der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittelvolumens und der Grenzfläche unerwartet stark über einen geringen Konzentrationsbereich ändern, sobald die Mizellbildung einsetzt. Als indirekte Methoden eignen sich dazu u. a. die Messungen der folgenden Größen:

- (Äquivalent-)Leitfähigkeit
- Grenzflächen- und Oberflächenspannung
- Osmotischer Druck
- Dichte
- Farbstoffsolubilisierung

Während die Änderung der Volumeneigenschaften auf die Gegenwart von Mizellen zurückzuführen ist, hängt die Änderung der Grenzflächeneigenschaften mit der zunehmenden Absättigung der Grenzfläche mit Tensidmonomeren zusammen (vgl. Abbildung 2.3). Dies soll am Beispiel der beiden am häufigsten angewandten Methoden, der Messung der Äquivalentleitfähigkeit und der Messung der Oberflächenspannung, verdeutlicht werden. Die Äquivalentleitfähigkeit nimmt bis zur CMC nach dem Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch zunächst linear ab; wird die CMC überschritten, fällt die Äquivalentleitfähigkeit deutlich ab, da die Ionenbeweglichkeit der in der Mizelle aggregierten Tensidionen erheblich geringer als die der freien Tensidionen ist. Die Oberflächenspannung hingegen erreicht bei Überschreiten der CMC wegen der vollständigen Absättigung der Grenzfläche ihr Minimum und ändert sich bei höheren Tensidkonzentrationen nur noch unwesentlich.

Zwei weitere Eigenschaften von Mizellen, die von großer Bedeutung für diese Arbeit sind und zur Bestimmung der CMC herangezogen werden können, sind die Katalyse in Mizellen und die Solubilisierung hydrophober Stoffe durch Mizellen. Auf die Katalyse in Mizellen wird im folgenden Kapitel

2.3.2 näher eingegangen. Unter der Solubilisierung oder Solubilisation versteht man die Fähigkeit von Mizellen, im Lösungsmittel eigentlich unlösliche (meist hydrophobe) Substanzen in Lösung zu bringen [83, 84]. Die Menge des in einer Tensidlösung gelösten Stoffes nimmt dabei linear mit der Konzentration des Tensids zu, sobald die CMC erreicht wird. Ein Großteil der technischen Anwendungen von Tensiden lässt sich auf diese zentrale Eigenschaft zurückführen, z. B. die Verwendung in Waschmitteln, Kosmetika und Pharmazeutika, aber auch für Extraktionen. Die Solubilisierungskapazität  $\kappa$  (auch Solubilisierungseffizienz) gibt die Stoffmenge des gelösten Stoffes pro Mol Tensid an:

$$\kappa = \frac{S_{\text{ges}} - S_w}{c_T - \text{CMC}} \quad (2.2)$$

Hier bezeichnet  $S_{\text{ges}}$  die gesamte Löslichkeit des Fremdstoffes in der wässrigen Tensidlösung,  $S_w$  die Löslichkeit in reinem Wasser und  $c_T$  die Gesamtkonzentration des Tensids in der Lösung.

Nach dem Pseudophasenmodell werden die solubilisierten Fremdstoffe in der mizellaren Pseudophase gelöst, wobei die Polarität der Fremdstoffe ihre Position in der Mizelle bestimmt: Sehr unpolare Stoffe werden im Mizellkern gelöst, sehr polare Stoffe dagegen in der Sternschicht. Die Aufnahme der Fremdmoleküle nimmt zusätzlich Einfluss auf die Größe und Struktur der Mizelle. Dies äußert sich häufig in einer messbaren Verringerung der CMC in Gegenwart von Fremdstoffen. Die Affinität der Mizelle für den Fremdstoff wird durch den mizellaren Verteilungskoeffizienten  $K_M$  angegeben, der analog zum Nernstschen Verteilungskoeffizienten für zwei flüssige Phasen definiert ist (Gl. (2.3)).

$$K_M = \frac{c_M}{c_w} \quad (2.3)$$

Hier ist  $c_M$  die Konzentration des Fremdstoffes in der mizellaren Pseudophase und  $c_w$  dessen Konzentration in der wässrigen Pseudophase.

### 2.3.2 Definition der mizellaren Katalyse und phänomenologische Einordnung

Wird eine Reaktion durch die Anwesenheit von Mizellen beschleunigt, spricht man von mizellarer Katalyse [89 - 91]. Nach Morawetz lassen sich drei Typen der mizellaren Katalyse unterscheiden [92]:

- Das Tensid, das die Mizellen ausbildet, ist gleichzeitig Edukt der Reaktion.
- Die Reaktionsrate wird durch die Wechselwirkung von Edukten und Mizelle (günstig) beeinflusst.
- Die Mizelle selbst enthält katalytisch aktive Komponenten und ist deswegen Katalysator.

In der Literatur werden der erste und dritte Fall eher selten beschrieben; die meisten Beispiele mizellarer Katalyse lassen sich der zweiten Gruppe zuordnen. Die günstige Wechselwirkung kann dabei auf unterschiedlichen Effekten beruhen [93]: Zunächst ist die Dielektrizitätskonstante der Mizelle niedriger als diejenige von Wasser, was den Ablauf organischer Reaktionen begünstigt. Außerdem kann der Übergangszustand der Reaktion durch die Mizelle stabilisiert werden, sodass die Aktivierungsenergie

der Reaktion abnimmt. Schließlich kann die Solubilisierung hydrophober Edukte in der Mizelle zu einer erheblichen lokalen Konzentrationserhöhung führen, sodass bimolekulare Reaktionen zwischen hydrophoben und hydrophilen Reaktanten an der Mizellgrenzfläche besonders effektiv ablaufen können.

Die Beteiligung von Mizellen an der Katalyse führt dazu, dass eine eindeutige Zuordnung zur homogenen oder heterogenen Katalyse schwierig ist. Zwar liegt die Tensidlösung makroskopisch als homogene (klare) Phase vor, was für eine Zuordnung zur homogenen Katalyse spräche, allerdings handelt es sich bei Mizellen um Tensidaggregate, die Kolloidcharakter haben und die mikroskopisch in Zusammensetzung und Eigenschaften stark von ihrer Umgebung, dem Lösungsmittel, abweichen. Nach dem Pseudophasenmodell ist also eine Zuordnung zur heterogenen Katalyse ebenfalls denkbar. Aus diesem Grund wird die mizellare Katalyse gemeinhin auch als *mikroheterogene Katalyse* bezeichnet [88] und die Mizellen werden hier entsprechend als „Nanoreaktoren“ aufgefasst [94].

Zu unterscheiden ist die mizellare Katalyse zudem von der Phasentransferkatalyse. Auch wenn viele Phasentransferkatalysatoren eine strukturelle Ähnlichkeit mit mizellbildenden Tensiden aufweisen, z. B. mehrfach-substituierte Ammoniumionen, so ist der Mechanismus der Phasentransferkatalyse doch deutlich von dem der mizellaren Katalyse zu unterscheiden: Bei der Phasentransferkatalyse beschleunigt der Katalysator die Reaktion, indem er einen Reaktanden aus der wässrigen Phase in die organische Phase transportiert und dort abreagieren lässt [36]. Entsprechend ist für die Aktivität des Phasentransferkatalysators – anders als für Tenside in der mizellaren Katalyse – auch keine Mindestkonzentration erforderlich. Da die Mizellen allerdings durch die Solubilisierung hydrophober Eduktmoleküle in wässriger Phase als Lösungsvermittler für die organische Phase fungieren, werden solche Zweiphasensysteme in der Literatur gelegentlich als inverse Phasentransferkatalyse bezeichnet [90].

Bei vielen mizellaren Systemen beschränkt die Solubilisierungskapazität der hydrophoben Edukte die Reaktionsrate in wässriger Lösung. Ein Ansatz, um diesem Nachteil zu begegnen, ist die Verwendung von Mikroemulsionen als Reaktionsmedium [95, 96]. Mikroemulsionen unterscheiden sich von Tensidlösungen v. a. durch die Zugabe einer weiteren organischen Komponente, die als Cotensid wirkt und eine makroskopisch homogene Lösung zwischen wässriger und organischer Phase ermöglicht. Dadurch können wesentlich größere Mengen der organischen Phase in der wässrigen Phase solubiliert werden, die dann als Nanophasen oder Nanotröpfchen mit Größen zwischen 10 und 200 nm vorliegen. Mikroskopisch dient entweder die wässrige oder organische Phase als kontinuierliche Phase; entsprechend werden Öl-in-Wasser- (o/w-Emulsion) oder Wasser-in-Öl-Emulsionen (w/o-Emulsion) unterschieden [83]. In der Literatur wird allerdings nicht immer exakt zwischen der Katalyse in mizellarem Medium und in Mikroemulsionen unterschieden. Dies ist einerseits nicht immer möglich, weil sich die Begriffe teilweise überschneiden, andererseits ist eine dogmatische Unterscheidung im Sinne der Katalyse in vielen Fällen auch nicht zielführend.

### 2.3.3 Anwendungsgebiete der mizellaren Katalyse

Das Konzept der mizellaren Katalyse wurde bereits erfolgreich auf die Durchführung vieler organischer Reaktionen wie Hydrierungen, Oxidationen, Reduktionen, Aldolreaktionen, Metathesen o. ä. angewandt. Übersichtsartikel und Bücher, die einen guten Überblick über die getesteten Reaktionen bieten, finden sich in [88 - 91, 94, 95, 97].

Der größte Vorteil der mizellaren Katalyse ist neben einer Beschleunigung der Reaktionsrate gegenüber ihrer Durchführung in herkömmlichen Lösungsmitteln v. a. in der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für organische Reaktionen zu sehen. Dies ist eines der großen Ziele einer nachhaltigen Chemiewirtschaft, da Wasser viele Vorteile hinsichtlich der Sicherheit bei der Prozessentwicklung bietet und zudem ein auch in der Natur allgegenwärtiges, kostengünstiges Lösungsmittel ist [1]. Entsprechend umfangreich ist die Literatur zu organischen Synthesen in wässrigem Milieu [6, 98, 99]. Durch die Vermeidung konventioneller organischer Lösungsmittel in der Synthese kann die schlechte Abfallbilanz vieler Prozesse, die mit dem E-Faktor [2, 100] beurteilt werden kann, v. a. in der Feinchemie deutlich verbessert werden. Dass die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel nicht nur von akademischem Interesse ist, beweisen auch die Investitionen vieler großer Hersteller in die Forschung zu mizellaren Reaktionsmedien. Ein Leuchtturmprojekt zur Entwicklung wasserbasierter kontinuierlicher Produktionsverfahren ist das Kooperationsprojekt *Novartis-MIT Center for Continuous Manufacturing* zwischen dem Massachusetts Institute of Technology (MIT) und dem Schweizer Pharmakonzern Novartis, das auf zehn Jahre angelegt ist und von Novartis mit 65 Mio. \$ finanziert wird [101]. Die Verwendung von Designer-Tensiden in bestehenden oder neuen Prozessen führt dabei zu einer Reduktion der Kosten sowie des Abfallaufkommens, zu einer Verbesserung der Prozesse bei mildereren Reaktionsbedingungen und zu verbesserten Ausbeuten [102].

Auf eine ausführliche und allgemeine Darstellung organischer Reaktionen in mizellarem Milieu wird an dieser Stelle verzichtet; es sei auf die o. g. Literatur verwiesen. Im Folgenden soll die Darstellung auf literaturbekannte Systeme zur Epoxidierung in mizellaren Medien beschränkt werden, von denen bisher erst sehr wenige Beispiele bekannt sind. Unterscheiden lassen sich hier zwei Konzepte, die nachfolgend vorgestellt werden.

Beim ersten Ansatz werden porphyrinbasierte Metallkatalysatoren in Mizellen in Lösung gebracht; die Mizellen wirken dabei als Nanoreaktoren, die den Reaktionsraum für die Reaktion zwischen Katalysator, unpolarem Olefin und Oxidationsmittel zur Verfügung stellen. Über dieses Konzept wurde 1998 erstmals von Monti et al. berichtet [103]. Die Autoren untersuchten drei Mn-basierte Porphyrine in der Epoxidierung in wässriger Lösung unter Zugabe des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) bzw. des nichtionischen kommerziellen Tensids Brij 35. Als Oxidationsmittel diente Natriumhypochlorid (NaOCl). In Abhängigkeit der gewählten Katalysator-Tensid-Kombination wurden in der Epoxidierung von 1-Octen, Cyclohexen und Cycloocten sehr unterschiedliche Ausbeuten und Selektivitäten beobachtet, wobei in vielen Fällen das mizellare Katalysatorsystem bessere Ergebnisse lieferte als Lösungsmittelgemische (Wasser/Ethanol, Wasser/Dioxan). Dieses System ließ sich

auch erfolgreich auf die Epoxidierung von Styrol übertragen [104]. Eine Anwendung des Konzepts mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel und porphyrinbasierten Pt- bzw. Ru-Katalysatoren war ebenfalls erfolgreich [105, 106]. Eine Besonderheit bei den Arbeiten von Lu et al. [106] ist die Tatsache, dass anstelle von Tensiden amphiphile Polymere (Polymermizellen) verwendet wurden. Dies erleichtert insbesondere die Rückgewinnung der Mizellen durch Ultrafiltration. Allerdings haben alle genannten Untersuchungen gemein, dass sie mit einem großen Lösungsmittelüberschuss arbeiten, um die Olefine vollständig in Lösung zu bringen; eine systematische Untersuchung zur Verwendung dieses Systems in der Zweiphasenkatalyse, d. h. mit separater organischer Phase, konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Heijnen et al. haben ein Prozess zur Epoxidierung von Propen auf Basis von Porphyrinbasierten Mn-Katalysatoren vorgeschlagen; Kernstück ist ein Epoxidierungsreaktor, der mit einer Membran versehen ist, sodass Produkt und Wasser durch Ultrafiltration abgezogen werden können, während der in Mizellen gelöste Katalysator im Reaktor verbleibt [107, 108]. Die Autoren schlagen ein Reaktorvolumen von  $10 \text{ m}^3$  für eine Jahresproduktion von 150 000 t vor.

Das zweite Konzept beruht auf der Verwendung von ionischen Tensiden, die ein katalytisch aktives Gegenion enthalten (engl. *reactive ion surfactants*). Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass das Tensid zwei Funktionen in sich vereint: Es bildet zum einen Mizellen und stellt damit den Reaktionsraum für die Epoxidierung zur Verfügung, zum anderen enthält das Tensid gleichzeitig den Katalysator, sodass kein separater Katalysator zugegeben werden muss. Zwei Arbeitsgruppen untersuchten die Epoxidierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone in wässriger Lösung, wobei als Tensid und Katalysator Cetyltrimethylammoniumhydroxid bzw. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in Gegenwart von Basen verwendet wurde [109 - 112]. Yao und Richardson haben im Jahr 2000 berichtet, dass wasserlösliche Olefine in Gegenwart von Hydrogencarbonat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  epoxidiert werden können [113]. Um dieses Katalysatorsystem auch auf wasserunlösliche Olefine anwenden zu können, mussten die Autoren auf Mischungen von Wasser und Acetonitril zurückgreifen. Alternativ bietet sich auch die Funktionalisierung kationischer Tenside mit Hydrogencarbonat als reaktivem Gegenion an. Dieses System wurde von den Autoren auch erfolgreich auf die Oxidation von Arylsulfiden angewandt [114]. In derselben Publikation wurde die Oxidation von Arylsulfiden ausführlich kinetisch untersucht, allerdings nur in sehr hohen Verdünnungen.

### 2.3.4 Ionische Flüssigkeiten als Tenside in der mizellaren Katalyse

Ihrem Aufbau nach können viele ionische Flüssigkeiten entsprechend der Definition in Kapitel 2.3.1 als ionische Tenside angesehen werden: Sie sind aus Ionen aufgebaut, wobei entweder das Kation oder das Anion in der Regel über (wenigstens) eine längere Alkylkette verfügt. Es ist daher zu erwarten, dass ILs in wässriger Lösung Tensideigenschaften besitzen und insbesondere Mizellen bilden.

In der Tat beschäftigen sich viele Studien in der Literatur mit der Bildung von Mizellen aus ionischen Flüssigkeiten. Eine grundlegende Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Blesic et al. [115]. Die Autoren konnten zeigen, dass 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Salze mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und Gegenionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ) Mizellen bilden, indem sie wässrige Lösungen dieser ILs zur

CMC-Bestimmung mit den drei folgenden Methoden untersuchten: Messung der Grenzflächenspannung durch Analyse der Tropfenform, Fluoreszenzspektroskopie mit Pyren und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Es zeigte sich, dass erst ILs mit Alkylresten, die mehr als acht C-Atome besitzen, ein für Tenside typisches Verhalten zeigen, während sich ILs mit kürzeren Alkylketten wie einfache Salze verhalten. In Kombination mit dem kommerziellen Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) können ILs mit langen Alkylketten Mischmizellen ausbilden. Neben Chloriden [11, 115 - 120] wurden insbesondere die Bromide [11, 121 - 123] und die Tetrafluoroborate [119, 120, 122, 124 - 126] untersucht. Eine häufig verwendete Messmethode ist neben der Messung der Leitfähigkeit und der Oberflächenspannung die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC). Einen Überblick über gemessene CMC-Werte und die verwendeten Messmethoden für Chloride, Bromide und Tetrafluoroborate von verschiedenen 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Salzen gibt Tabelle 2.2. In Abbildung 2.4 sind die CMC-Werte gemäß Gleichung (2.1) aufgetragen.

1-Alkyl-3-Methylimidazolium-ILs sind die am intensivsten untersuchten Tensid-ILs; es finden sich aber auch Studien zu ILs mit anderen Kationen wie z. B. Pyridiniumsalze [127]. Systematische Untersuchungen zu anionischen IL-Tensiden finden sich fast ausschließlich zu Octylsulfaten [118, 119].

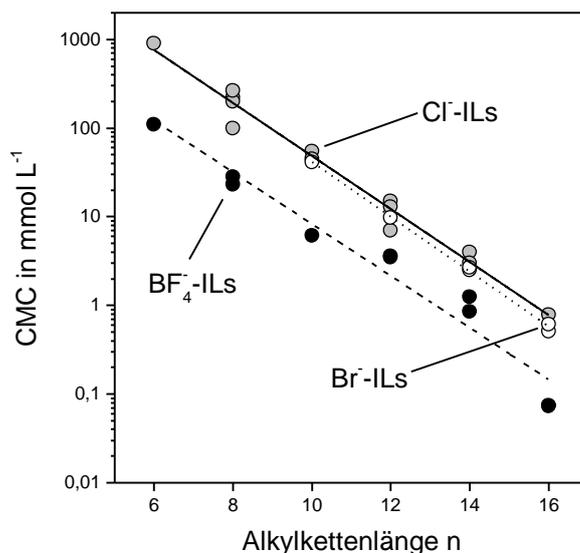
Die meisten Publikationen, die sich mit den Tensideigenschaften von ILs befassen, begnügen sich mit einer ausführlichen Analyse ihrer Thermodynamik. Obwohl ILs weite Verbreitung als Lösungsmittel gefunden haben, ist ihre Verwendung in der mizellaren Katalyse bisher erst wenig untersucht.

Desset et al. verwendeten 2007 verschiedene 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-ILs als Tenside für die Hydroformylierung höherer Olefine ( $\text{C}_6$  bis  $\text{C}_{10}$ ) mit Rh/TPPTS-Katalysatoren und beobachteten eine deutliche Erhöhung der Katalysatoraktivität im Vergleich zum tensidfreien System [13, 128]. Allerdings führen die Autoren die Verbesserung hauptsächlich auf eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung und damit eine bessere Emulsionsbildung bei der Zugabe von IL zurück. Bei der Hydroformylierung von 1-Octen unter Zugabe von [OMIM]Br fanden die Autoren, dass die gemessene TOF bei Konzentrationen oberhalb der CMC über einen weiten Konzentrationsbereich an [OMIM]Br linear ansteigt. Dies spricht für eine Beteiligung von Mizellen, da sich die Grenzflächenspannung bei Konzentrationen oberhalb der CMC nicht mehr wesentlich verändert.

2012 führten Bica et al. erstmals Diels-Alder-Reaktionen in wässrigen IL-Lösungen als mizellarem Medium durch [10]. Als Tenside dienten in diesem Fall 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumchloride mit Kettenlängen zwischen acht und zwölf C-Atomen. Längere Kettenlängen führten dabei zu höheren Reaktionsraten, was mit der zunehmend niedrigeren CMC und somit der größeren Zahl an Mizellen begründet wird. Erstaunlicherweise waren die verwendeten ILs in dieser Reaktion besser geeignet als herkömmliche Tenside wie CTAB, SDS oder das zwitterionische Tensid Empigen.

**Tabelle 2.2:** Übersicht über literaturbekannte CMC-Werte von 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-ILs mit Kettenlängen von 6 bis 16 C-Atomen und Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> oder BF<sub>4</sub><sup>-</sup> als Gegenion bei 25 °C. Nur CMC-Messungen mit gängigen Methoden wurden aufgenommen. <sup>a</sup> OS/GS: Oberflächenspannung/Grenzflächenspannung; NMR: NMR-Spektroskopie; Fluoreszenz: Fluoreszenzspektroskopie; ITC: Isotherme Titrationskalorimetrie. <sup>b</sup> Werte in [mmol kg<sup>-1</sup>]; Umrechnung unter Annahme der Dichte von 1 kg L<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Messung bei 35 °C. <sup>d</sup> Messung bei 50 °C. <sup>e</sup> Messung bei 23 °C; Umrechnung unter Annahme einer Dichte von 1 kg L<sup>-1</sup>.

[C <sub>n</sub> MIM] <sup>+</sup>	CMC [mmol L <sup>-1</sup> ] bei 25 °C			Methode <sup>a</sup>	Quelle			
	<i>n</i> =	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>			BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
6		900	-	-	OS/GS	[115]		
				110 <sup>e</sup>	Konduktometrie	[126]		
8		220	-	-	OS/GS	[115]		
				-	NMR	[115]		
				200 <sup>c</sup> , 100	-	23 <sup>e</sup> , 28	Konduktometrie	[117],[116],[126],[116]
				263 <sup>c</sup>	-	-	ITC	[117]
10		55	-	-	OS/GS	[115]		
				-	Fluoreszenz	[115]		
				-	NMR	[115]		
				62 <sup>c</sup>	41	6,1 <sup>e</sup>	Konduktometrie	[117],[123],[126]
				66 <sup>c</sup>	-	-	ITC	[117]
12		15	9,68	3,47 <sup>b</sup>	OS/GS	[115],[121],[125]		
				7	-	3,61 <sup>b</sup>	Fluoreszenz	[115],[125]
				13	-	-	NMR	[115]
				14 <sup>c</sup>	9,8	-	Konduktometrie	[117],[123]
				13,8 <sup>c</sup>	-	-	ITC	[117]
14		4	2,69	1,24 <sup>b</sup>	OS/GS	[115],[121],[125]		
				3	-	0,858 <sup>b</sup>	Fluoreszenz	[115],[125]
				4	-	-	NMR	[115]
				3,8 <sup>c</sup>	2,5	-	Konduktometrie	[117],[123]
				3,3 <sup>c</sup>	-	-	ITC	[117]
16		-	0,51	0,075 <sup>b</sup>	OS/GS	[121],[125]		
				-	-	0,073 <sup>b</sup>	Fluoreszenz	[125]
				-	0,61	-	Konduktometrie	[123]
				0,78	-	0,29 <sup>d</sup>	ITC	[119]



**Abbildung 2.4:** Auftragung der literaturbekannten CMCs aus Tabelle 2.2 für Chlorid-, Bromid- und Tetrafluoroborat-ILs nach Gleichung (2.1)

In einer weiteren Arbeit wurde der Einfluss des gewählten IL-Anions auf eine nukleophile Substitutionsreaktion untersucht, wobei hier als Kation 1-Dodecyl-3-Methylimidazolium ([DoMIM]<sup>+</sup>) zum Einsatz kam; die besten Ergebnisse wurden bei IL-Konzentrationen etwas oberhalb der jeweiligen CMCs für die Halogenide mit Cl<sup>-</sup> und Br<sup>-</sup> erhalten. Begründet wird dies mit der unterschiedlich ausgeprägten Tendenz der Anionen, von der Mizelloberfläche zu dissoziieren und in Lösung zu gehen. Zudem zeigte sich auch hier eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsrate von der jeweiligen IL-Konzentration. Zur Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der mizellaren Katalyse für die Olefinepoxidierung wurde lediglich ein Beispiel in der Literatur gefunden: In einer Arbeit aus dem Jahr 2013 wurde das bei Raumtemperatur viskose Zwitterion 1-Dodecyl-3-(3-Sulfopropyl)-imidazolium als Tensid in der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten mit einem Polyoxometallat eingesetzt [129]. Zum Vergleich wurden auch die herkömmlichen Tenside CTAB und SDS für die Reaktion getestet, die allerdings deutlich geringere Aktivitäten zeigten. Dies wurde damit begründet, dass CTAB mit dem Polyoxometallat unter den lösungsmittelfreien Bedingungen einen schwerlöslichen Feststoff bildet, während SDS wegen der gleichen (negativen) Ladung wie das Polyoxometallat dieses von der Mizelloberfläche abstößt, sodass der Kontakt zwischen Edukt und Katalysator deutlich erschwert wird. Das Zwitterion hingegen bildet unter diesen Bedingungen inverse Mizellen in der organischen Phase aus, was einen guten Stofftransport beider Edukte (Cycloocten und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) zum Katalysator ermöglicht und somit eine hohe Aktivität selbst bei 0 °C gewährleistet.

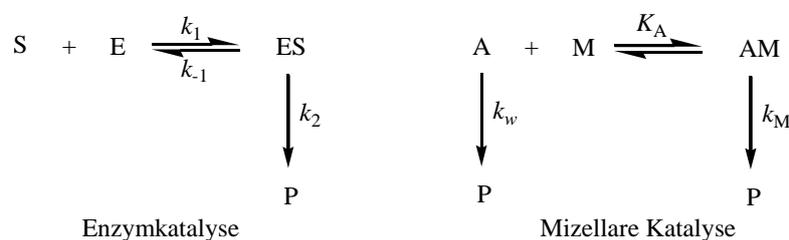
## 2.4 Kinetische Modelle in der mizellaren Katalyse

Die mizellare Katalyse ist seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts Gegenstand mechanistischer und kinetischer Untersuchungen. Seither wurde eine Vielzahl an Modellen entwickelt, um den verschiedenen Effekten, die bei dieser Form der Katalyse auftreten können, Rechnung zu tragen. Gute und ausführliche Darstellungen dieser Modelle finden sich in [85, 88, 94, 130]. Grundsätzlich lassen sich – wie auch bei den herkömmlichen Formen der Katalyse – Reaktionen unterscheiden, die unter Beteiligung einer oder mehrerer Phasen ablaufen. In diesem Kapitel beschränkt sich die Darstellung auf Modelle für eine oder zwei flüssige Phasen, da die in dieser Arbeit behandelte Epoxidierung ohne Beteiligung einer Gasphase abläuft. Der wesentliche Unterschied ist, dass in Gegenwart einer zweiten Phase der Stofftransport über die Phasengrenzfläche zusätzlich berücksichtigt werden muss und die Reaktionsrate nicht (bzw. nicht immer) durch die intrinsische Kinetik, sondern durch die effektive Kinetik beschrieben wird. Die beiden Fälle der ein- und zweiphasigen Reaktion werden in den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 behandelt.

### 2.4.1 Mizellare Katalyse in einer Phase

In der Literatur zur Kinetik in der mizellaren Katalyse wird v. a. der Fall behandelt, in dem makroskopisch lediglich eine Phase vorliegt. Bereits in den Anfängen der mizellaren Katalyse wurde eine Analogie zwischen mizellkatalysierten und enzymkatalysierten Reaktionen gezogen: In beiden Fällen erreicht die Steigerung der Reaktionsraten typischerweise einen Faktor von bis zu 1000, außerdem sind Mizellen und Enzyme von vergleichbarer Größe [85].

Aus diesem Grund wurde bereits früh der Versuch unternommen, das enzymkinetische Modell von Michaelis und Menten auf Reaktionen in Mizellen zu übertragen [131]. Dieses Modell fußt auf der Annahme, dass ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Enzym und Substrat auftritt, aus dem sich erst in einem geschwindigkeitsbestimmenden Folgeschritt das Produkt der Reaktion unter Rückbildung des freien Enzyms bildet (vgl. Abbildung 2.5, links).



**Abbildung 2.5:** Reaktionsschema für Enzymkatalyse und mizellare Katalyse im Vergleich.

Die Geschwindigkeit der Bildung des Reaktionsprodukts wird durch Gleichung (2.4) beschrieben.

$$r = \frac{dc_P}{dt} = \frac{r_{\max} c_S}{K_M + c_S} \quad (2.4)$$

$K_M$  ist hier die Michaelis-Menten-Konstante, die das vorgelagerte Gleichgewicht beschreibt und gemäß Gleichung (2.5) definiert ist.

$$K_M = \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (2.5)$$

$r_{\max}$  ist eine Konstante und entspricht dem Produkt aus  $k_2$  und der Gesamtkonzentration des Enzyms  $c_{E,\text{ges}}$ :

$$r_{\max} = k_2 c_{E,\text{ges}} \quad (2.6)$$

Dieses Modell lässt sich mit den folgenden Annahmen von der Enzymkatalyse auf die mizellare Katalyse übertragen [88, 131], vgl. Abbildung 2.5 (rechts):

- Das Edukt bildet keine Komplexe mit den freien Tensidmonomeren und stört die Mizellbildung nicht.
- Nur ein Eduktmolekül wird pro Mizelle solubilisiert.
- Die Mizellbildung tritt genau an der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) ein.
- Alle Mizellen haben die mittlere Aggregationszahl  $N$  (Anzahl der Tensidmonomere pro Mizelle).

Der Produktbildung in der Mizelle ist wie bei der Enzymkinetik ein Gleichgewicht vorgelagert, das die Verteilung von Edukt zwischen Mizelle und dem umgebenden Lösungsmittel darstellt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_A$  beschreibt somit auch die Affinität der Mizelle für das Solubilisat A und ist durch Gleichung (2.7) definiert:

$$K_A = \frac{c_{AM}}{c_M c_A} \quad (2.7)$$

Zu berücksichtigen ist bei der Behandlung der mizellaren Katalyse, dass auch freies, d. h. nicht in der Mizelle solubilisiertes Edukt reagieren kann, sodass sich die Reaktionsrate aus zwei Beiträgen zusammensetzt (Gleichung (2.8)).

$$r = \frac{dc_P}{dt} = k_w c_A + k_M c_{AM} \quad (2.8)$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration an freien Mizellen M deutlich größer ist als die Konzentration des Mizell-Substrat-Komplexes AM ( $c_M \gg c_{AM}$ ) lässt sich aus den Gleichungen (2.7) und (2.8) ein Ausdruck für eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  herleiten, der eine Beschreibung der Reaktion nach pseudo-erster Ordnung erlaubt [132]:

$$r = k_{\text{obs}} c_{\text{A,ges}} = \frac{k_w + k_M K_A c_M}{1 + K_A c_M} c_{\text{A,ges}} \quad (2.9)$$

Die Konzentration der freien Mizellen  $c_M$  kann dabei näherungsweise über die gesamte Mizellkonzentration  $c_{\text{Miz}}$  erhalten werden, die sich aus der Gesamtkonzentration an Tensid  $c_T$ , der CMC und der mittleren Aggregationszahl  $N$  errechnet:

$$c_M \approx c_{\text{Miz}} = \frac{c_T - \text{CMC}}{N} \quad (2.10)$$

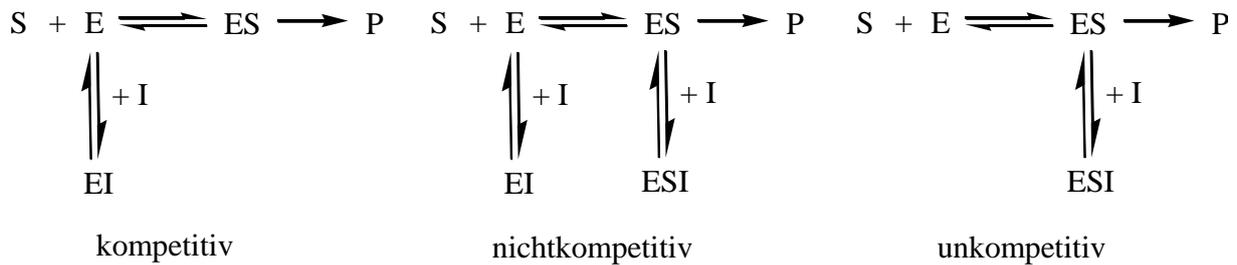
Da insbesondere die mittlere Aggregationszahl häufig nicht (genau) bekannt ist, wird z. T. auch die Konzentration des in Mizellen gebundenen Tensids  $c_{\text{T,M}}$  anstelle der Mizellkonzentration verwendet [94, 133].

Dieses Modell wird meist als *Pseudophasenmodell (PP)* bezeichnet, da es von zwei abgegrenzten Reaktionsbereichen (Pseudophasen) ausgeht, dem Lösungsmittel und der Mizelle (vgl. Kapitel 2.3.1). Nach dem Modell ist nur ein Austausch von Edukt über die Pseudophasengrenzen hinweg erlaubt, die Reaktion selbst läuft immer in einer der beiden Pseudophasen ab. Die Analogie zwischen Enzym und Mizelle, auf der dieses Modell aufbaut, ist dabei nicht unproblematisch [85]. So sind Mizellen höchst dynamische Aggregate, deren Tensidmonomere im Bereich von Milli- bzw. Mikrosekunden aus dem Verbund austreten bzw. neu eintreten, sodass sich ständig Form und Größe der Aggregate verändern. In den Mizellen haben die Reaktanden keinen fest zugewiesenen Platz, wie das bei Enzymen der Fall ist (Schlüssel-Schloss-Prinzip), sondern können sich mehr oder weniger frei bewegen und orientieren. Die Aufnahme in die Mizelle wird dabei durch die Solubilisierungskapazität bestimmt und nicht – wie bei den katalytischen Zentren der Enzyme – durch die Stöchiometrie der Reaktion, sodass je nach Form und Größe der Mizellen auch mehrere Eduktmoleküle in eine Mizelle aufgenommen werden. Nichtsdestotrotz können viele mizellar-katalysierte Reaktionen in guter Näherung über dieses Modell beschrieben werden.

Ein weiterer Aspekt, bei dem der Unterschied zwischen enzymkatalysierten und mizellar-katalysierten Reaktionen augenfällig wird, ist die *Hemmung oder Inhibierung* von Reaktionen. Bei der Enzymkatalyse unterscheidet man neben der irreversiblen Hemmung, bei der das Enzym z. B. durch Metallionen katalytisch deaktiviert wird, drei Formen der reversiblen Hemmung. Diese werden als kompetitive, unkompetitive bzw. nichtkompetitive Hemmung bezeichnet, je nachdem ob der Inhibitor nur an das Enzym, nur an den Enzym-Substrat-Komplex bzw. an eines der beiden bindet [134, 135]. Schematisch ist dies in Abbildung 2.6 veranschaulicht.

Aufgrund der dynamischen Struktur der Mizellen ist dieses Modell ebenfalls nicht direkt auf die mizellare Katalyse übertragbar. Gründe für eine Hemmung können von Wechselwirkungen von Reaktanden und Mizelle, von Verdünnungseffekten bei einer Zunahme des Verhältnisses von Mizellkonzentration zur Konzentration an Reaktanden oder von Konzentrationsgradienten der Reaktanden in der

Mizelle herrühren [85]. Dies erschwert die Entwicklung eines allgemeingültigen Modells zur Beschreibung der Hemmung bei mizellar-katalytischen Reaktionen.



**Abbildung 2.6:** Verschiedene Formen der reversiblen Hemmung (Inhibierung) bei enzymkatalysierten Reaktionen.

Eine Besonderheit ionischer Tenside ist, dass ihre Gegenionen an der Mizelloberfläche (Stern-Schicht) zum Teil in die Lösungsmittelphase dissoziieren (vgl. Kapitel 2.3.1). Befinden sich im Reaktionssystem weitere Ionen, z. B. als Reaktanten, so konkurrieren diese mit den Gegenionen des Tensids um die Plätze an der Mizelloberfläche. Dies hat zu einer Weiterentwicklung des PP-Modells geführt, die als *Pseudophasen-Ionenaustausch-Modell (PIE)* bezeichnet wird [88, 94]. Dabei wird die Belegung der mizellaren Oberfläche mit Gegenionen ( $X^-$ ) bzw. reaktiven Ionen ( $R^+$ ) über ein vorgelagertes Gleichgewicht ausgedrückt:

$$K_{\text{PIE}} = \frac{c_{\text{R},w} c_{\text{X},\text{M}}}{c_{\text{R},\text{M}} c_{\text{X},w}} \quad (2.11)$$

Diese Herangehensweise ist mit der Beschreibung der Oberfläche eines Ionentauschers vergleichbar. Eine notwendige Annahme, die eine solche Beschreibung erst erlaubt, ist, dass die Belegung der Oberfläche mit Gegenionen  $\beta$  bzw. der Dissoziationsgrad  $\alpha$  nicht von der Ionenkonzentrationen, der Art der Ionen und der Tensidkonzentration abhängt [88]. Zwar erlaubt dieses Modell in vielen Fällen eine physikalisch plausible Beschreibung der Vorgänge an der Mizelloberfläche, allerdings liefert es dennoch häufig kein kinetisches Modell, das der Beschreibung nach dem PP-Modell überlegen ist. Zudem treten wegen der zusätzlichen Parameter bei der Modellierung numerische Instabilitäten auf [88].

Neben dem PP-Modell und dem PIE-Modell, den beiden meistverwendeten Ansätzen in der mizellaren Katalyse, existieren noch weitere Modelle, wie das Modell nach der Poisson-Boltzmann-Gleichung (PBE) oder das Massenwirkungsmodell. Für Details zu diesen Ansätzen sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen [88, 94].

### 2.4.2 Mizellare Katalyse in zwei Phasen

Die Zweiphasenkatalyse stellt einen weitverbreiteten reaktionstechnischen Ansatz dar. Dabei liegen Edukte, Produkte und Katalysator während der Reaktion in zwei verschiedenen, flüssigen Phasen vor. Inhärenter Vorteil dieser Methode ist die Tatsache, dass durch geschickte Wahl der verwendeten Lösungsmittel zum einen die Abtrennung des Produkts, zum anderen die Rückführung (Recycling) des Katalysators am Ende der Reaktion erleichtert bzw. ohne aufwendige Aufbereitung des Reaktionsgemisches ermöglicht wird. Nach Behr unterscheidet man vier verfahrenstechnische Varianten der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik [3]:

- *Reaktion und Separation:* Das Produkt bildet eine eigene Phase und kann so abgetrennt werden.
- *Reaktion mit In-situ-Extraktion:* Durch geeignete Wahl eines Lösungsmittel wird das Produkt während der Reaktion extrahiert; die Produktphase wird anschließend durch Destillation und Rückführung des Lösungsmittels aufgearbeitet.
- *Reaktion mit nachträglicher Extraktion:* Dieser Fall ist mit dem vorgenannten Vorgehen vergleichbar, die Extraktion stellt hier nur einen separaten Prozessschritt nach der Reaktionsstufe dar.
- *Reaktion mit nachträglicher Lösungsmittelabtrennung und Produktextraktion:* Hier wird nach der Reaktionsstufe zunächst das Lösungsmittel aus der Reaktion destillativ abgetrennt, bevor mit einem weiteren Lösungsmittel das Produkt extrahiert wird.

Bei der kinetischen Behandlung dieser Systeme spielt die Aufbereitung der Reaktionsmischung keine Rolle, sodass im Wesentlichen zwei Grenzfälle unterschieden werden [4, 136 - 138]:

1. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die intrinsische (chemische) Kinetik bestimmt, d. h. die Reaktion ist im Vergleich zum Stofftransport sehr langsam. In diesem Fall dient die komplette Reaktionsphase als Reaktionsraum.
2. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird durch den Stofftransport an der Phasengrenze limitiert, d. h. die Reaktion läuft im Vergleich zum Stofftransport sehr schnell ab. Aus diesem Grund findet ein Großteil der Reaktion bereits unmittelbar an der Grenzfläche (Grenzschicht) statt.

Zu Beginn der Untersuchung eines unbekanntes Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystems muss der Ort der Reaktion (Reaktionsraum) bestimmt werden. Vor allem bei schnell ablaufenden Reaktionen ist dies nicht immer trivial, sodass oft erst ein Abgleich mit mehreren Modellen Klarheit verschafft [138]. Für die folgende Darstellung dient die wässrige Phase als Reaktionsphase.

Für die Kinetik wird eine stöchiometrische Reaktion von zwei Edukten angenommen, wie es auch bei der Epoxidierung in dieser Arbeit (Cycloocten und  $H_2O_2$ ) der Fall ist:



Da sich die Edukte während der Reaktion ungleich auf beide Flüssigphasen verteilen, liegt in der Reaktionsphase ein Reaktant in großem stöchiometrischen Überschuss vor; dies ist hier Komponente B. Dann ist die Konzentration von Komponente A für den Ablauf der Reaktion limitierend, sodass man in diesem Fall für die auf das Reaktionsvolumen bezogene Reaktionsrate zunächst einen Ansatz pseudoerster Ordnung wählen kann:

$$r = k \cdot c_{B,w} \cdot c_{A,w} = k_1 \cdot c_{A,w} \quad (2.13)$$

Die angegebenen Konzentrationen sind hier die Konzentrationen der Edukte in der wässrigen Reaktionsphase.

### Fall 1: Limitierung durch die intrinsische Kinetik

Da im Fall 1 der Stoffübergang der chemischen Reaktion vorgelagert ist, muss im stationären Zustand der molare Stoffstrom an A durch die Phasengrenze gleich dem Verbrauch an A in der Reaktion sein:

$$\beta \cdot a \cdot (c_{A,w}^* - c_{A,w}) = r = k_1 \cdot c_{A,w} \quad (2.14)$$

Hier ist  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient,  $a$  die auf das Volumen der Reaktionsphase bezogene Phasengrenzfläche und  $c_{A,w}^*$  die Konzentration von A an der Phasengrenze. Löst man Gl. (2.14) nach  $c_{A,w}$  auf und setzt dies anschließend in Gl. (2.13) ein, erhält man einen Ausdruck für die Reaktionsrate in Abhängigkeit von  $c_{A,w}^*$ . Bei sehr langsamen Reaktionen geht  $c_{A,w}$  in  $c_{A,w}^*$  über. Die Verteilung von A aus der organischen Phase an die Phasengrenzfläche wird nach der Filmtheorie [139] über den Nernstischen Verteilungssatz mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_N$  beschrieben:

$$c_{A,w}^* = K_N \cdot c_{A,org} \quad (2.15)$$

Dabei gilt die Annahme, dass auf Seite der organischen Phase kein Stofftransportwiderstand auftritt und somit die Konzentration von A in der organischen Phase näherungsweise der Konzentration von A an der organischen Phasengrenzfläche entspricht.

### Fall 2: Limitierung durch den Stofftransport

Um bei gegebenen Bedingungen den einfacheren Fall 1 (Limitierung durch die intrinsische Kinetik) vom aufwendigeren Fall 2 (Stofftransportlimitierung) zu unterscheiden, bestehen mehrere Möglichkeiten. Eine gängige experimentelle Vorgehensweise ist die Durchführung der Reaktion bei variierenden Rührerdrehzahlen. Bei steigender Rührerdrehzahl erhöht sich aufgrund der besseren Dispergierung und der resultierenden geringeren Tropfendurchmesser der dispergierten Phase die Oberfläche der Phasengrenze [140]. Ist die Reaktion stofftransportlimitiert, so ist die gemessene Reaktionsrate proportional zur Phasengrenzfläche. Daraus ergibt sich, dass bei stofftransportlimitierten Reaktionen die

Reaktionsrate als Funktion der Rührdrehzahl ansteigt. Neben der Rührgeschwindigkeit hat auch die Rührergeometrie einen entscheidenden Einfluss auf die Tropfengröße. Als dimensionslose Kennzahlen zur Charakterisierung von mechanischen Rührern werden die Froude-Zahl  $Fr$ , die Newton-Zahl  $Ne$  und die Reynolds-Zahl  $Re$  herangezogen [134, 140]. Als Maß für die Tropfengröße findet der Sauter-Durchmesser  $d_{32}$  weite Verwendung:

$$d_{32} = \frac{\sum_i (m_i d_i^3 / 6)}{\sum_i m_i d_i^2} \quad (2.16)$$

Dieser ist über den Volumenanteil der dispergierten Phase  $\varphi_d$  mit der volumenbezogenen Grenzfläche verknüpft:

$$a = \frac{6 \cdot \varphi_d}{d_{32}} \quad (2.17)$$

Zur Berechnung des Sauter-Durchmessers finden sich in der Literatur zahlreiche Korrelationen, die z. B. für Turbinenrührer die allgemeine Form von Gl. (2.18) haben, wobei  $d_R$  der Rührerdurchmesser und  $We$  die dimensionslose Weber-Zahl des Rührers ist [140].

$$\frac{d_{32}}{d_R} = \text{const} \cdot We^{-0,6} \cdot f(\varphi_d) \quad (2.18)$$

Die Weber-Zahl für Rührer, die ein Maß für den Tropfenbruch darstellt, ist dabei wie folgt definiert:

$$We = \frac{\rho \cdot n^2 \cdot d_R}{\sigma} \quad (2.19)$$

Hierbei ist  $\rho$  die Dichte,  $n$  die Rührdrehzahl und  $\sigma$  die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Magnetrührer sind allerdings in der Literatur keine Korrelationen vorhanden.

Eine bessere Dispersion kann man neben der Verwendung mechanischer Rührer auch durch statische Mischer erzielen [140]. Im Gegensatz zu dynamischen Mischern handelt es sich bei statischen Mischern um feste Einbauten in Rohren. Vorteile der statischen Mischer sind der Einsatz über einen weiten Viskositätsbereich, das enge Verweilzeitspektrum, die enge Tropfengrößenverteilung, ihre einfache Handhabung und die geringen Invest- und Betriebskosten. Die Behandlung der mechanischen Rührer kann weitgehend analog auf statische Mischer übertragen werden; für Details sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen [140 - 142].

Eine weitere Möglichkeit, experimentell die Stofftransportlimitierung einer Reaktion zu zeigen, besteht in der Variation der Temperatur. Nach Arrhenius hängt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$k$  nach Gl. (2.20) von der Temperatur ab, wobei der Häufigkeitsfaktor  $k_0$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  (reaktionsspezifische) Konstanten sind [136].

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2.20)$$

Durch Logarithmieren von Gl. (2.20) erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen  $\ln k$  und  $T^{-1}$ , das im Arrhenius-Diagramm dargestellt wird. Da der Stoffübergangskoeffizient über Gl. (2.21) vom Diffusionskoeffizienten  $D_A$  der Komponente A und von der Filmschichtdicke  $\delta$  abhängt

$$\beta = \frac{D_A}{\delta} \quad (2.21)$$

und der Diffusionskoeffizient bei Flüssigkeiten proportional zu  $T/\eta$  ist (und somit nur schwach von  $T$  abhängt), äußert sich Stofftransportlimitierung im Arrhenius-Diagramm durch einen nichtlinearen Verlauf.

Schließlich besteht auch die Möglichkeit, den Einfluss des Stofftransports auf die gemessene Reaktionsrate über die Hatta-Zahl  $Ha$  abzuschätzen [4, 136]. Diese stellt ein Maß für die Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Reaktionsraums dar und wird analog zum bei heterogenen Katalysatoren verwendeten Thiele-Modul angewendet. Die Hatta-Zahl ist definiert als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des Stofftransports:

$$Ha = \delta \cdot \sqrt{\frac{k_1}{D_A}} = \frac{\sqrt{k_1 D_A}}{\beta} \quad (2.22)$$

Für die effektive Reaktionsgeschwindigkeit erhält man dann den folgenden Ausdruck (Gl. (2.23)), wenn der Stofftransport nur auf der Seite der wässrigen Phase berücksichtigt wird.

$$r = Ha \cdot \left( \frac{c_{A,w}^*}{\tanh(Ha)} - \frac{c_{A,w}}{\sinh(Ha)} \right) \cdot \beta \cdot a \quad (2.23)$$

Je nach Geschwindigkeit der Reaktion im Verhältnis zum Stofftransport kann bereits ein beträchtlicher Teil des Edukts im Grenzfilm abreagieren. Daraus ergibt sich eine Verbesserung des Stofftransports im Vergleich zum Stofftransport im nichtreagierenden System. Zur Beschreibung dieses Phänomens wurde der Verstärkungsfaktor  $E$  eingeführt, der als das Verhältnis von Stofftransport mit Reaktion zum Stofftransport ohne Reaktion gegeben ist [4].

Nach dem Wert der Hatta-Zahl lassen sich vier kinetische Bereiche unterscheiden:

- $Ha < 0,3$ : Die Reaktion ist *langsam*; eine Behandlung der Reaktion nach Fall 1 (vgl. oben) ist möglich.

- $0,3 < Ha < 3$ : Die Reaktion ist von *mittlerer Geschwindigkeit*; der Stofftransport wird durch die ablaufende Reaktion verbessert, was durch  $E > 1$  zum Ausdruck kommt.
- $Ha > 3$ : Die Reaktion läuft *schnell* ab; in diesem Fall dient nur noch der Grenzfilm als Reaktionsraum und der Verstärkungsfaktor nimmt den Wert von  $Ha$  an.
- Ein Sonderfall ist die *instantane Reaktion*, bei der beide Reaktanden A und B nicht mehr nebeneinander vorliegen.

### Mizellare Katalyse in zwei Phasen

Die mizellare Katalyse in zwei Phasen stellt einen Sonderfall der bereits ausführlich erläuterten Zweiphasenkatalyse dar [3]. Auch hier lassen sich die beiden oben genannten Fälle unterscheiden: Im Fall 1 ist die Reaktion durch die intrinsische Kinetik limitiert. Die kinetische Behandlung des Systems kann dann analog zum einphasigen System (Kapitel 2.4.1) erfolgen, wobei lediglich berücksichtigt werden muss, dass die Konzentration der Komponente A in der wässrigen Phase durch den Nernst'schen Verteilungssatz bestimmt ist.

Im Fall 2 ist die Reaktion durch den Stofftransport limitiert, sodass eine Beschreibung der Kinetik nach pseudo-erster Ordnung sinnvoll ist. Wegen der Stofftransportlimitierung ist der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus von nachrangiger Bedeutung. Entsprechend kann sich die kinetische Behandlung an einem Zweiphasensystem ohne Mizellen orientieren. Dies erklärt vermutlich auch, warum dieser Fall in der kinetischen Beschreibung der mizellaren Katalyse in der Literatur nur selten thematisiert wird [90, 110, 111]. Bei mizellaren Systemen muss allerdings beachtet werden, dass die Tenside über ihre Eigenschaft hinaus, hydrophobe Edukte in Lösung zu bringen, die Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen deutlich absenken. Dies führt nach Gl. (2.19) zu einer Erhöhung der Weber-Zahl und somit zu einer besseren Dispergierung bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen [90]. Aus diesem Grund können Tenside auch unter ihrer kritischen Mizellbildungskonzentration bereits einen positiven Effekt auf die beobachtete Reaktionsrate haben, soweit die Reaktion stofftransportlimitiert ist.

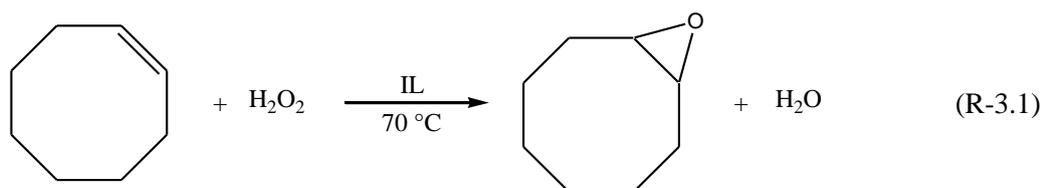
Theoretisch wäre auch noch ein dritter Fall denkbar, in dem der Stofftransport an der Mizelloberfläche limitierend ist. Da die Oberfläche der Mizellen wegen deren geringer Größe aber immer deutlich größer ist als die Phasengrenzfläche, ist dieser Fall nicht von praktischer Bedeutung.

### 3 Zielsetzung und Umfang der Arbeit

Die Mizellare Katalyse ermöglicht die Durchführung organischer Reaktionen in wässrigem Medium und kann damit zur Entwicklung einer nachhaltigen Chemie beitragen. Bisher ist die Anwendung mizellarer Katalysatoren in vielen Bereichen allerdings noch nicht ausreichend untersucht worden. Insbesondere gibt es keine systematischen Untersuchungen zur Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Katalysatoren in der mizellar-katalytischen Epoxidierung in wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung. Auch zur physikalisch-chemischen Charakterisierung mizellarer Systeme in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Lösungsmittel liegen bisher keine Daten in der Fachliteratur vor.

Zu Beginn dieser Arbeit war aus unveröffentlichten Voruntersuchungen der Arbeitsgruppe von Mirza Cokoja (Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Prof. W. Herrmann) an der TU München bereits bekannt, dass perrhenathaltige ionische Flüssigkeiten die Epoxidierung von Cycloocten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren. Spektroskopische Untersuchungen gaben zudem Aufschluss über den Mechanismus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Aktivierung am Perrhenatanion. Die Funktionsweise des Katalysators war am Beginn der vorliegenden Arbeit allerdings noch nicht ausreichend untersucht und nur rudimentär verstanden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der mizellar-katalytischen Epoxidierung von Olefinen mit Perrhenat-ILs als Katalysatoren und  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel aus verfahrenstechnischer Sicht. Sie entstand im Rahmen einer Kooperation, bei der von der Gruppe von M. Cokoja (TU München) Katalysatoren synthetisiert und anschließend für eine eingehende Untersuchung der Funktionsweise und Reaktionskinetik am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth zur Verfügung gestellt wurden. Die Epoxidierung von Cycloocten (R-3.1) wurde in dieser Arbeit als Modellreaktion für die technisch wichtige Epoxidierung von unpolaren und cyclischen Olefinen verwendet.

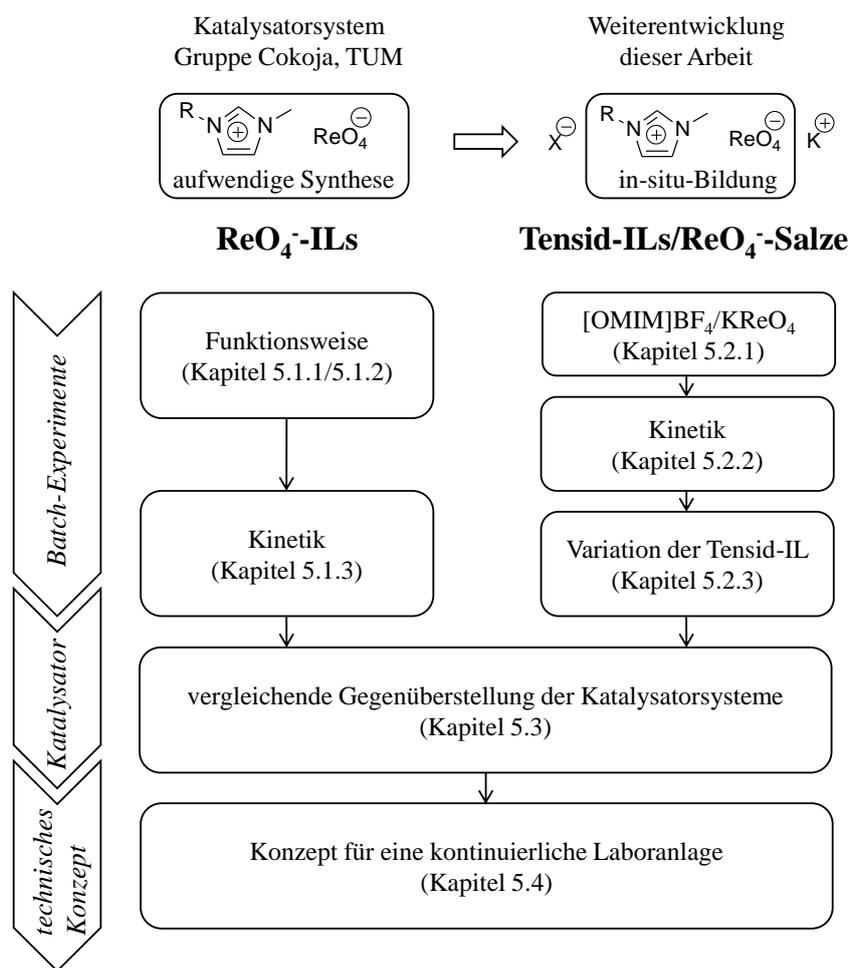


Folgende Zielsetzungen dienten als Leitfaden für die vorliegende Arbeit (vgl. Abbildung 3.1):

- Aufklärung der Funktionsweise der Perrhenat-ILs als Katalysatoren
- Entwicklung eines kinetischen Modells zur Beschreibung der perrhenatkatalysierten Epoxidierung
- Optimierung bzw. Weiterentwicklung des Katalysatorsystems und die kinetische Beschreibung des weiterentwickelten Systems
- Entwurf und Umsetzung eines reaktionstechnischen Konzepts im Labormaßstab

Die experimentellen Methoden zur Durchführung kinetischer Messungen und zur Analyse der Phasenzusammensetzungen sowie die Methoden zur Versuchsauswertung werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgehensweise im Rahmen dieser Arbeit. Im ersten Teil von Kapitel 5 werden die Ergebnisse zu den Perrhenat-ILs vorgestellt und diskutiert. Der Aufklärung der Funktionsweise der Katalysatoren widmet sich Kapitel 5.1.1. Anhand einer systematischen Kationenvariation wird zunächst der Einfluss des Kations auf die katalytische Aktivität in der Epoxidierung diskutiert. Durch die anschließende Untersuchung der Phasenzusammensetzung wird dargelegt, dass die Bildung von Mizellen für die hohe katalytische Aktivität verantwortlich ist. Dies wird im nachfolgenden Kapitel 5.1.2 anhand von zwei Perrhenat-ILs durch den indirekten Nachweis von Mizellen bestätigt.



**Abbildung 3.1:** Übersicht über die Aspekte der Cyclooctenepoxidierung mit ionischen Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren, die im Rahmen des Ergebnis- und Diskussionsteils betrachtet werden.

Im Kapitel 5.1.3 wird die kinetische Beschreibung der Reaktion erläutert. Dazu wird zunächst der Einfluss des Stofftransports unter den gewählten Bedingungen untersucht. Um den Einfluss der Konzentrationen der Edukte und des Katalysators sowie der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschreiben, werden verschiedene kinetische Modelle vorgestellt und verglichen.

Kapitel 5.2 beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung des mizellaren Katalysatorsystems. Dazu werden anorganische Perrhenatsalze als Katalysatoren in Verbindung mit rheniumfreien ionischen Flüssigkeiten als Tenside eingesetzt. Zunächst wird das Konzept am Beispiel von [OMIM]BF<sub>4</sub> als Tensid-IL und KReO<sub>4</sub> als Katalysatorsalz vorgestellt (Kapitel 5.2.1). Im nachfolgenden Kapitel 5.2.2 wird der Frage nachgegangen, inwiefern das zuvor für eine Perrhenat-IL entwickelte Modell auch auf das weiterentwickelte Katalysatorsystem übertragbar ist. Der Einfluss verschiedener Parameter der Tensid-ILs (Länge der Alkylkette des Imidazoliumkations, Art des Gegenions, Art des Tensids) wird in Kapitel 5.2.3 dargestellt. Abschließend wird die Verwendung der Tensid-ILs in Kombination mit anderen Katalysatorsalzen am Beispiel von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> untersucht (Kapitel 5.2.4).

Kapitel 5.3 fasst die besten Katalysatorsysteme der beiden vorangegangenen Kapitel zusammen und gibt Empfehlungen für die Katalysatora Auswahl mit Blick auf eine technische Anwendung.

Das letzte Kapitel 5.4 ist der Erarbeitung eines reaktionstechnischen Konzepts und dessen Umsetzung im Labormaßstab gewidmet. Hier werden erste Ergebnisse der Epoxidierung in einem Schlaufenreaktor präsentiert, für dessen Entwicklung die Firma Fluitec (Neftenbach, Schweiz) als industrieller Partner gewonnen werden konnte.

Die Ergebnisse der Arbeit dienen – zusammen mit Ergebnissen der Kooperationspartner der TU München – als Grundlage für den erfolgreichen gemeinsamen DFG-Antrag *Hydrophobe ionische Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen* (Je 257/24-1, Co 1543/1-1), der im März 2017 bewilligt wurde. Im jetzt laufenden Projekt sollen mizellar-katalytische ILs unter Verwendung von Metallat-Anionen und metallfreien Anionen entwickelt, charakterisiert und deren Anwendung in der Epoxidierung technisch relevanter Olefine in einem Schlaufenreaktor als reaktionstechnisches Konzept zur (semi-)kontinuierlichen Epoxidierung von Olefinen untersucht werden.



## 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

*Kernstück der Arbeit waren die katalytischen Experimente im diskontinuierlichen Glasreaktor. In Kapitel 4.1 werden die Details zur experimentellen Vorgehensweise und zur Versuchsauswertung dargestellt, wobei insbesondere auf den Versuchsaufbau (Kapitel 4.1.1), die Versuchsdurchführung (Kapitel 4.1.2) und die Versuchsauswertung mit der Berechnung der kinetischen Parameter (Kapitel 4.1.3) eingegangen wird.*

*Neben den Versuchen im diskontinuierlichen Glasreaktor wurden auch erste Untersuchungen zur Epoxidierung in einem neu entwickelten Schlaufenreaktor durchgeführt. Der Aufbau der Anlage zur Epoxidierung im Schlaufenreaktor sowie die Versuchsdurchführung werden in Kapitel 4.2 vorgestellt. Im abschließenden Kapitel 4.3 wird auf die Analyse der Zusammensetzung der Phasen, die an der Reaktion beteiligt sind, näher eingegangen. Dabei stehen die Untersuchung zu den Löslichkeiten der verwendeten ionischen Flüssigkeiten (Kapitel 4.3.1), zu ihrer Wirkung als Lösungsvermittler (Kapitel 4.3.2) sowie zur Zusammensetzung der Phasen des Reaktionsgemisches unter Reaktionsbedingungen (Kapitel 4.3.3) im Vordergrund.*

*Eine vollständige Auflistung der verwendeten Chemikalien findet sich im Anhang A.3.*

### 4.1 Katalytische Experimente im diskontinuierlichen Reaktor

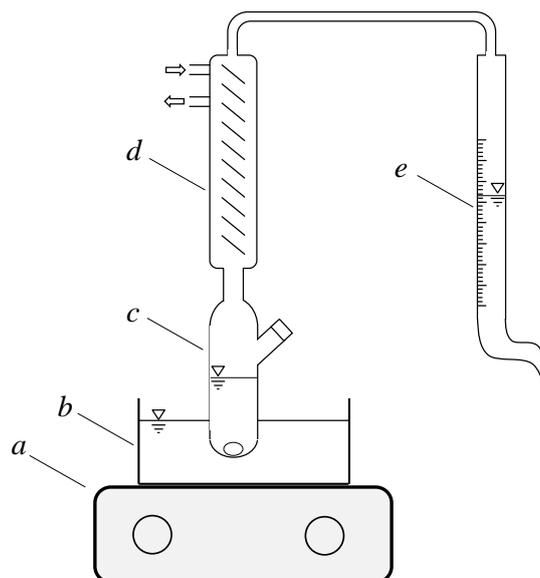
#### 4.1.1 Versuchsaufbau für die diskontinuierliche Epoxidierung

Für die katalytischen Experimente im absatzweise betriebenen Rührkessel wurde ein zylindrischer Glasreaktor verwendet, der von der Glasbläserei der Universität Bayreuth angefertigt wurde. Folgende Gesichtspunkte wurden bei der Wahl und Ausführung des Reaktors berücksichtigt:

- Verfügbarkeit des Katalysators
- Qualität der Durchmischung (Dispersion)
- Probenahme während der Reaktion
- Messung der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$
- Beobachtung der Phasentrennung und der Bildung weiterer Phasen
- Korrosionsbeständigkeit

Die verwendeten Katalysatoren, insbesondere die vom Kooperationspartner an der TU München synthetisierten Perrhenat-ILs, standen wegen des Syntheseaufwands bzw. des hohen Rheniumpreises nur in sehr begrenzten Mengen zur Verfügung. Da bei der mizellaren Katalyse relativ hohe Katalysatormengen eingesetzt werden müssen, um im Konzentrationsbereich der Mizellbildung zu arbeiten, wurde die Größe des Versuchsansatzes mit ca. 5 mL möglichst klein gewählt. Dieses Reaktionsvolumen erlaubt trotz der geringen Größe kinetische Messungen mit mehrfacher Beprobung. Um bei zweiphasigen Reaktionen den Einfluss des Stoffüberganges zu minimieren, ist eine gute Durchmischung mit

möglichst homogener Tropfengrößenverteilung, d. h. eine gute Dispersionsqualität, Voraussetzung. Da bei der gewählten Reaktorgröße kein mechanischer Rührer verwendet werden kann, wurde bei der Wahl von Reaktor und Magnetrührer darauf geachtet, dass das Reaktionsgemisch über die gesamte Füllhöhe optisch homogen dispergiert wurde. Dies konnte nur mit einem Rührstab in Olivenform erreicht werden. Für die Beprobung der organischen oder wässrigen Phase wurde ein mit einem Septum versehener Probenahmestutzen am Reaktor angebracht. Auf diese Weise wurde zudem der Druck im Reaktor konstant gehalten, was für die gasvolumetrische Messung der Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Nebenreaktion wichtig ist. Die Verwendung eines Glasreaktors war aus mehreren Gründen notwendig: Zum einen wird so die qualitative Beobachtung der Phasentrennung und damit die Probenahme mit einer Spritze erleichtert. Zum anderen ist die Bestimmung der Höhe der einzelnen Phasen durch Messung möglich, wobei die Ausführung als Zylinder die Berechnung der Phasenvolumina erleichtert und die Genauigkeit der Messung erhöht. Zusätzlich konnte so die Bildung weiterer Phasen beobachtet werden. Glas ist außerdem gegenüber den eingesetzten Edukten korrosionsstabil und katalysiert im Gegensatz zu anderen Materialien nicht die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Abbildung 4.1:** Aufbau der Apparatur für die diskontinuierliche Epoxidierung von Cycloocten: Magnetrührer (a) mit thermostatisiertem Ölbad (b), Glasreaktor mit Septum zur Beprobung der organischen Phase (c), Rückflusskühler (d) und mit Wasser gefüllte Bürette zur gasvolumetrischen Bestimmung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung (e).

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die katalytischen Experimente im diskontinuierlichen Reaktor zeigt Abbildung 4.1. Die Versuche wurden bei Umgebungsdruck bzw. bei leichtem Unterdruck aufgrund der gasvolumetrischen Messung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung durchgeführt. Die Temperaturkontrolle des Reaktors erfolgte durch ein thermostatisiertes Ölbad. Der Reaktor war mit einem Rückflusskühler ausgestattet, um Verluste durch Verdampfen der leichter flüchtigen Komponenten aus der organischen und wässrigen Phase einzuschränken und so eine zuverlässige Bilanz über den

Reaktionsraum zu gewährleisten. Das obere Ende des Rückflusskühlers war optional über einen Silikon Schlauch mit dem oberen Ende einer 25 mL-Bürette verbunden. Durch die Verdrängung von Wasser aus der Bürette konnte die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung von  $\text{O}_2$  durch Messung des entstandenen Gasvolumens (gasvolumetrisch) verfolgt werden. Diese Methode wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Schrauder entwickelt und validiert [143].

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung für die diskontinuierliche Epoxidierung

Vor Beginn der Reaktion wurde die benötigte Menge an katalytischer IL bzw. an Katalysator und Tensid-IL sowie an Cycloocten in den Reaktor eingewogen. Die Vorlage wurde im Ölbad für 10 min unter schwachem Rühren auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Die Zugabe der gewünschten Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in Wasser) erfolgte anschließend mithilfe einer Spritze durch den Probenahmestutzen; die genaue Einwaage wurde durch Differenzwägung bestimmt. Durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die Erhöhung der Rührerdrehzahl auf  $1250 \text{ min}^{-1}$  wurde die Reaktion gestartet. Während des Reaktionsverlaufes wurden in regelmäßigen Abständen (typischerweise in Intervallen von 30 oder 60 min bei einer Versuchsdauer von 6 h) Proben der organischen Phase entnommen und gaschromatographisch analysiert. Es erfolgte immer eine zweifache Probenahme: Zunächst wurden etwa 2 Tropfen des gerührten Reaktionsansatzes entnommen. Anschließend wurde der Rührer kurz abgestellt, sodass sich die Phasen trennen konnten, und es wurde eine weitere Probe von etwa 2 Tropfen aus der organischen Eduktphase entnommen. Beide Proben wurden jeweils in ca. 1 mL Heptan gelöst und analysiert. Als interner Standard diente das in kommerziellem Cycloocten zu ca. 3 % enthaltene Cyclooctan; für Details zur GC-Analyse wird auf den Anhang A.1 verwiesen. Bevor der Rührer wieder angestellt wurde, wurde zusätzlich die Anzahl der in der Reaktionsmischung vorhandenen Phasen und deren Höhe bestimmt. Zur Messung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung wurde während der ersten Stunde alle 5 bis 10 min der Wasserstand von der Bürette abgelesen. Bei Bedarf konnten auch andere Phasen auf ihre Zusammensetzung hin überprüft werden: Zur Bestimmung des Gehalts an  $\text{ReO}_4^-$ -IL wurden etwa 100 mg der entsprechenden Phase in ein tariertes Probengefäß überführt, gewogen, mit wässriger  $\text{HNO}_3$ -Lösung (2 %) verdünnt und im ICP-OES auf ihren Re-Gehalt analysiert. Um die Anteile der organischen Komponenten in anderen Phasen zu analysieren, wurde entsprechend wie für die organische Eduktphase verfahren, wobei als Lösungsmittel entweder Heptan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwandt wurde.

Als *Referenzexperiment* diente die Epoxidierung von 20 mmol Cycloocten mit 50 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in wässriger Lösung) unter Verwendung von 1 mmol katalytischer IL (Kapitel 5.1) bzw. je 1 mmol Katalysator und Tensid-IL (Kapitel 5.2) bei einer Reaktionstemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Reaktionszeit von 6 h. In dieser Zeit wurden je nach Wahl des Katalysators typischerweise 50 bis 100 % Umsatz bezogen auf Cycloocten erreicht.

#### 4.1.3 Versuchsauswertung für die diskontinuierliche Epoxidierung

Die katalytischen Versuche wurden einerseits zur Charakterisierung verschiedener Katalysatorsysteme hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität durchgeführt, andererseits sollte auf Basis der Versuchsdaten

ein kinetisches Modell entwickelt werden. Die Berechnungen und Annahmen werden im Folgenden ausgeführt.

#### 4.1.3.1 Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Zum Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme werden meist Umsatz, Selektivität und Ausbeute als Kennzahlen herangezogen. In dieser Arbeit wurden diese Größen auf Basis der Zusammensetzung der organischen Eduktphase berechnet. Aus der GC-Analyse wurden mithilfe von Korrekturfaktoren die Stoffmengenanteile des Edukts Cycloocten  $x_{CE}$ , des internen Standards Cyclooctan  $x_{CA}$ , des Produkts Cyclooctenoxid  $x_{Ep}$  sowie des Folgeprodukts Cyclooctandiol aus der Hydrolyse  $x_{Diol}$  bestimmt [144]. Unter der Annahme, dass Cycloocten und Cyclooctan denselben Verteilungskoeffizienten für andere Phasen aufweisen, lässt sich der Umsatz nach Gleichung (4.1) aus den Stoffmengenanteilen von Cycloocten und Cyclooctan errechnen. Die Analyse der anderen auftretenden Phasen zeigte in Vorversuchen, dass diese Annahme gerechtfertigt ist.

$$U = \frac{n_{CE,0} - n_{CE}}{n_{CE,0}} = \frac{\frac{x_{CE,0}}{x_{CA,0}} - \frac{x_{CE}}{x_{CA}}}{\frac{x_{CE,0}}{x_{CA,0}}} = 1 - \frac{x_{CE} \cdot x_{CA,0}}{x_{CA} \cdot x_{CE,0}} \quad (4.1)$$

Die Ausbeute am Produkt Cyclooctenoxid wurde aus den Stoffmengenanteilen von Cycloocten und Cyclooctenoxid nach Gleichung (4.2) berechnet. Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass das Produkt vollständig in die organische Eduktphase reextrahiert wird und somit die Gesamtstoffmenge dieser Phase wegen der Stöchiometrie der Reaktion über den Reaktionsablauf konstant bleibt. Diese Annahme ist allerdings nur zulässig, solange sich neben der organischen Eduktphase und der wässrigen Katalysatorphase keine weiteren Phasen, z. B. eine Produkt- oder IL-reiche Phase, ausbilden, da der Verteilungskoeffizient von Epoxid und Cycloocten je nach Phasenzusammensetzung stark differiert.

$$Y_{Ep} = \frac{n_{Ep}}{n_{CE,0}} = \frac{x_{Ep}}{x_{CE,0}} \quad (4.2)$$

In wenigen Fällen bzw. bei langer Reaktionslaufzeit wurde neben dem Zielprodukt (Epoxid) auch das Folgeprodukt Cyclooctandiol gefunden. Unter derselben Annahme, die für die Beschreibung nach Gleichung (4.2) getroffen wurde, wurde die Selektivität zum Epoxid nach Gleichung (4.3) aus den Molenbrüchen von Epoxid und Diol berechnet.

$$S_{Ep} = \frac{n_{Ep}}{n_{Ep} + n_{Diol}} = \frac{x_{Ep}}{x_{Ep} + x_{Diol}} \quad (4.3)$$

Wegen der durchgehend sehr hohen Selektivität der untersuchten Katalysatorsysteme und der genannten Unsicherheit bei der Berechnung der Ausbeute werden in dieser Arbeit die Katalysatoren hauptsächlich nach den erreichten Umsätzen beurteilt.

Neben dem Umsatz wird die v. a. in der homogenen Katalyse übliche Wechselfrequenz (*turnover frequency*, TOF) zum Vergleich der Katalysatoren und als Maß für die Aktivität herangezogen. Diese Größe ist über den Umsatz definiert und setzt die Stoffmenge an umgesetztem Edukt ins Verhältnis zur eingesetzten Katalysatormenge und zur benötigten Zeit:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{CE},0} - n_{\text{CE}}}{n_{\text{Kat}} \cdot t} = \frac{U \cdot n_{\text{CE},0}}{n_{\text{Kat}} \cdot t} \quad (4.4)$$

#### 4.1.3.2 Berechnungen für die kinetische Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze für eine kinetische Beschreibung der mizellarkatalytischen Epoxidierung untersucht, wobei die Reaktionsrate  $r$  im Allgemeinen eine Funktion der Konzentrationen der Edukte, der Konzentration des Katalysators und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  ist (vgl. Kapitel 2.4.2). Da es sich bei der untersuchten Epoxidierung um eine Zweiphasenreaktion handelt, wird die Reaktionsrate bezogen auf das Volumen der Reaktionsphase (hier der wässrigen Phase, vgl. Kapitel 5.1.1.2) angegeben [136]. Die Reaktionsrate ist hier als die Produktbildungsrate definiert, wird allerdings über die umgesetzte Stoffmenge an Cycloocten berechnet:

$$r = \frac{1}{V_w} \frac{dn_p}{dt} = -\frac{1}{V_w} \frac{dn_{\text{CE}}}{dt} = f(k, c_{\text{CE}}, c_{\text{H}_2\text{O}_2}, c_{\text{Kat}}) \quad (4.5)$$

Als Kriterium für die Anpassung der modellierten Raten an die gemessenen Daten dient die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, bei der der Wert von  $\varepsilon$  nach Gleichung (4.6) minimiert wird:

$$\varepsilon = \sum_i (r_{\text{exp}} - r_{\text{mod}})^2 \quad (4.6)$$

Nachfolgend wird die Berechnung der experimentellen Reaktionsraten  $r_{\text{exp}}$  aus den experimentellen Daten bzw. über geeignete Näherungen dargestellt und anschließend die Berechnung der modellierten Reaktionsraten  $r_{\text{mod}}$  erläutert.

#### Experimentell bestimmte Reaktionsrate

Nach Gleichung (4.5) gehen in die Reaktionsrate das Volumen  $V_w$  der wässrigen Phase und die zeitliche Änderung der Stoffmenge an Edukt (hier Cycloocten) ein. Das Volumen der wässrigen Phase ergibt sich aus der Masse der in wässriger Phase gelösten Komponenten IL, Wasser und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (unter Vernachlässigung gelöster Katalysatorsalze) nach Gleichung (4.7).

$$V_w = \frac{\sum m_{i,w}}{\rho_w} \quad (4.7)$$

Die hierfür benötigte Dichte der wässrigen Phase  $\rho_w$  wurde experimentell bei Raumtemperatur ermittelt (vgl. Anhang A.2); sie entspricht in guter Näherung der Dichte einer wässrigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung gleicher Konzentration ( $1,2 \text{ g mL}^{-1}$  für 50 %-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung) [145, 146].

Die Änderung der Stoffmenge an Edukt über der Zeit zum Zeitpunkt  $t_i$  wurde durch Diskretisierung mithilfe des Differenzenquotienten aus den Messdaten zu den Zeitpunkten  $t_i$  und  $t_{i+1}$  ermittelt:

$$\frac{dn_{\text{CE}}}{dt}(t_i) \approx \frac{\Delta n_{\text{CE}}}{\Delta t}(t_i) = \frac{n_{\text{CE}}(t_{i+1}) - n_{\text{CE}}(t_i)}{t_{i+1} - t_i} = \frac{c_{\text{CE,org}}(t_{i+1}) - c_{\text{CE,org}}(t_i)}{t_{i+1} - t_i} \cdot V_{\text{org}} \quad (4.8)$$

Die Konzentration von Cycloocten in der organischen Phase wurde dazu aus Gleichung (4.9) erhalten unter der Annahme, dass das Volumen der organischen Phase sich über den Reaktionsverlauf aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung nicht ändert, d. h. dass das molare Volumen der organischen Phase  $V_{\text{org}}^{\text{mol}}$  konstant bleibt, und dass das Produkt vollständig in die organische Phase extrahiert wird.

$$c_{\text{CE,org}} = \frac{x_{\text{CE}}}{V_{\text{org}}^{\text{mol}}} \quad (4.9)$$

Das organische Volumen wurde jeweils um die entnommene Probenmenge von etwa  $0,04 \mu\text{L}$  korrigiert. Über die Konzentration von Cycloocten aus Gleichung (4.9) lässt sich der Umsatz nach der Zeit  $t$  mit Gleichung (4.10) berechnen:

$$U = \frac{c_{\text{CE,org},0} - c_{\text{CE,org}}}{c_{\text{CE,org},0}} \quad (4.10)$$

Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen müssen außerdem die Konzentrationen an IL, Katalysator und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wässriger Phase bekannt sein. Diese wurden mit dem über den Reaktionsverlauf als konstant angenommenen Volumen der wässrigen Phase aus Gleichung (4.7) berechnet; im Falle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde zusätzlich die umgesetzte Stoffmenge nach Gleichung (4.8) berücksichtigt:

$$c_{\text{IL},w} = \frac{n_{\text{IL}}}{V_w} \quad \text{bzw.} \quad c_{\text{Kat},w} = \frac{n_{\text{Kat}}}{V_w} \quad (4.11)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2}(t_{i+1}) = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}_2}(t_i) V_w - r(t_i) V_w (t_{i+1} - t_i)}{V_w} = c_{\text{H}_2\text{O}_2}(t_i) - r(t_i) \cdot (t_{i+1} - t_i) \quad (4.12)$$

### Modellierung der Reaktionsrate

Für die Reaktionsrate wurden verschiedene formalkinetische und mizellar-katalytische Modelle gewählt (vgl. Kapitel 5.1.3). Je nach gewähltem Modell gehen verschiedene Größen oder Parameter in die Modellierung ein, deren Berechnung nachfolgend dargestellt werden soll.

Die Ordnungen der Edukte wurden aus der doppelt-logarithmischen Auftragung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten gegen die jeweiligen Eduktkonzentrationen ermittelt [134]:

$$\log r_0 = n_i \log c_i \quad (4.13)$$

Als Anfangskonzentrationen wurden die aus den Einwaagen bekannten Konzentrationen verwendet. Die Berechnung der Konzentration der Edukte  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Cycloocten erfolgte nach den Gleichungen (4.12) und (4.14):

$$c_{\text{CE}}(t_{i+1}) = \frac{c_{\text{CE}}(t_i) V_{\text{org}} - r(t_i) V_w (t_{i+1} - t_i)}{V_{\text{org}}} \quad (4.14)$$

Die Konzentration von Cyclooctan wurde analog mit Gleichung (4.9) ermittelt. Die Konzentrationen an IL, Katalysator und Cyclooctan wurden über den gesamten Reaktionsverlauf als konstant angenommen.

Da der Reaktionsraum für die untersuchte Epoxidierung in der wässrigen Phase liegt, muss die Reaktionsrate für die wässrige Phase modelliert werden. Entsprechend müssen für Cycloocten und Cyclooctan effektive Konzentrationen in der wässrigen Phase in den reaktionskinetischen Ansatz eingehen. Diese wurden nach Gleichung (2.15) über den Nernst'schen Verteilungssatz anhand der Daten aus den Solubilisierungsexperimenten (Kapitel 5.1.1.2) berechnet, wobei für Cyclooctan und Cycloocten ein über den Reaktionsverlauf konstanter Wert von  $K_N$  angenommen wurde.

In der Optimierung wurde der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  numerisch angepasst; im Falle einer Temperaturvariation konnte  $k$  nach Arrhenius (Gleichung (2.20)) durch die zwei Parameter  $k_0$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben werden. Bei den mizellar-katalytischen Ansätzen wurden zusätzlich weitere Parameter angepasst, die die formal in der Reaktion auftretenden Gleichgewichte beschreiben.

#### 4.1.3.3 Bestimmung der $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung

Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung wurde gasvolumetrisch verfolgt. Über das aus der Bürette verdrängte Flüssigkeitsvolumen kann durch Anwendung der hydrostatischen Grundgleichung

$$\Delta p = \rho_w g \Delta h \quad (4.15)$$

das entstandene Gasvolumen (in mL) aus Gleichung (4.16) ermittelt werden [143]:

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{G,Reaktor}} \frac{\rho_w g (V_{\text{Bür},0} - V_{\text{Bür}})}{p_{\text{Umgebung}}} \cdot 2 \frac{\text{cm}}{\text{mL}} \quad (4.16)$$

Hier bezeichnet  $V_{\text{O}_2}$  das entstandene Gasvolumen,  $V_{\text{G,Reaktor}}$  das gesamte Gasvolumen des Reaktors,  $V_{\text{Bür}} - V_{\text{Bür},0}$  die gemessene Volumendifferenz in der Bürette und  $p_{\text{Umgebung}}$  den Umgebungsdruck (2 cm mL<sup>-1</sup> entspricht der Skalierung der Bürette). Mithilfe des idealen Gasgesetzes lässt sich aus dem O<sub>2</sub>-Gasvolumen die zersetzte Menge an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berechnen.

## 4.2 Katalytische Experimente im Schlaufenreaktor

### 4.2.1 Versuchsaufbau bei der Epoxidierung im Schlaufenreaktor

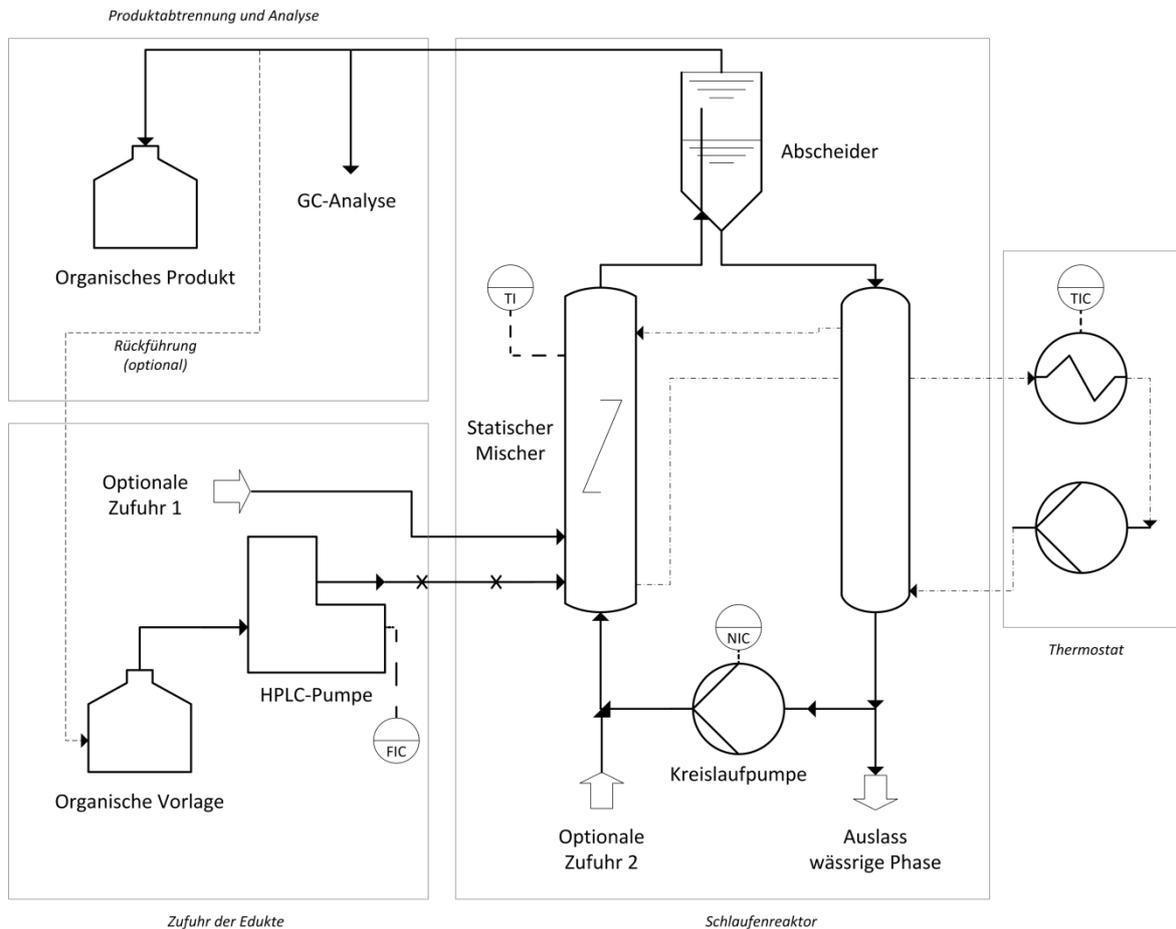
Der Schlaufenreaktor (Fluitec Loop Reaktor Typ “RR-11-HC-SS”, Art.-Nr.: 56202) wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Fluitec (Schweiz) geplant und für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit kostenfrei zur Verfügung gestellt. Er besteht aus vier Teilen (Abbildung 4.2, Mitte).

Die Kreislaufpumpe (Zahnradpumpe Gather P84495) fördert die wässrige Phase, in der sich der Katalysator und das Edukt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> befinden, bei stufenlos einstellbarer Förderrate zwischen 0 und 160 L h<sup>-1</sup> im Kreis. Der anschließende aufsteigende Reaktorabschnitt ist mit statischen Mischelementen (Fluitec Mischer CSE-X/6, Innendurchmesser: 7,9 mm, Länge: 81,4 mm, vgl. Abbildung 4.3) ausgestattet und sorgt für eine enge Tropfengrößenverteilung und gute Dispergierung der organischen Phase in der kontinuierlichen wässrigen Phase.

Die Temperaturmessung erfolgt in diesem Teil mithilfe eines Temperatursensors (Pt 100) in einem Führungsrohr. Im oberen horizontalen Abschnitt des Reaktors befindet sich der Schwerkraftabscheider zur Phasentrennung. Der Zustrom aus dem Mischabschnitt wird zunächst in einem Rohr mit vergrößertem Durchmesser im Schwerkraftabscheider nach oben geführt, sodass die Entmischung der Phasen beginnt. Dort tritt die Dispersion in den Bereich der Phasentrennung ein, die durch die niedrige Fließgeschwindigkeit erreicht wird. Im unteren Teil des Abscheiders angebrachte Lochplatten verstärken die Trennwirkung zusätzlich. Am oberen Ende des Abscheiders befindet sich der Überlauf für die organische Phase. Durch den Überlauf, der im Volumenstrom dem Zulauf aus der HPLC-Pumpe entspricht, wird das Volumen der organischen Phase im Reaktor konstant gehalten. Die wässrige Phase wird am unteren Ende des Abscheiders in den absteigenden Teil des Reaktors geleitet, der zur Kreislaufpumpe zurückführt.

Der Reaktor besitzt nach Herstellerangabe ein Nennvolumen von 11 mL (ohne das Volumen des Abscheiders). Aus Gründen der Materialverträglichkeit wurden vor Inbetriebnahme des Reaktors die verbauten Viton-Dichtungen durch Dichtungen aus Perfluorkautschuk (FFKM) ersetzt; in der Kreislaufpumpe wurde das Gleitlager aus Carbon gegen ein Gleitlager aus Polyetheretherketon (PEEK) getauscht und die Dichtungen aus FFKM durch Dichtungen aus Polytetrafluorethylen (Teflon, PTFE) ersetzt. Sämtliche Rohrabschnitte des Reaktors sind mit Doppelmantel gefertigt, sodass eine Tempe-

rierung mithilfe eines Thermostaten (Lauda A 103, Thermofluid: Wasser) möglich ist. Am unteren Ende der beiden vertikalen Reaktorabschnitte befinden sich optionale Auslassanschlüsse, über die auch das Reaktionsgemisch am Ende der Reaktion abgelassen werden kann. Im unteren Drittel des aufsteigenden Reaktorabschnittes befinden sich zudem zwei Anschlüsse für die Eduktzufuhr.



**Abbildung 4.2:** Fließbild der Versuchsanlage zur Epoxidierung im Schlaufenreaktor. Der Aufbau gliedert sich in Eduktzufuhr, Schlaufenreaktor, Thermostat und Produktabtrennung mit Analyse. Verwendete Abkürzungen: TI: Temperaturmessung mit Anzeige; TIC: Temperaturmessung mit Anzeige und Regelung; FIC: Durchflussmessung mit Anzeige und Regelung; NIC: Drehzahlmessung mit Anzeige und Regelung.



**Abbildung 4.3:** Statischer Mischer CSE-X/6 der Firma Fluitec (Neftenbach, Schweiz).

Die Zufuhr der organischen Phase erfolgt über eine HPLC-Pumpe (Knauer Smartline 100) mit einem 10 mL-Titan-Pumpkopf, wobei Förderraten von 2 bis 10 mL min<sup>-1</sup> möglich sind. Der nötige Anstell- druck für eine pulsationsfreie Förderung wird durch eine Stahlkapillare (1/16“, 0,1 mm ID, 3 m) er- reicht. Die Pumpe fördert aus einem Dreihalskolben (Vorlage), der magnetisch gerührt und im Ölbad temperiert werden kann. Nach dem Überlauf des Schwerkraftabscheiders wird die organische Phase entweder in einem separaten Tank aufgenommen (halbkontinuierliche Betriebsweise) oder in die Vor- lage zurückgeführt (diskontinuierliche Betriebsweise). Die wässrige Phase wird bei dem derzeitigen Aufbau zu Beginn des Versuchs im Reaktor vorgelegt.



**Abbildung 4.4:** Versuchsaufbau zur Epoxidierung von Cycloocten im Schlaufenreaktor. Die Anordnung der Komponenten entspricht der Darstellung im Schema (Abbildung 4.2); der Schlaufenreaktor ist in der rechten Bildmitte zu sehen.

#### 4.2.2 Durchführung und Auswertung der Experimente im Schlaufenreaktor

Der Schlaufenreaktor wurde im Rahmen dieser Arbeit in diskontinuierlicher und semikontinuierlicher Fahrweise betrieben, d. h. mit bzw. ohne Rückführung des organischen Produktstroms.

Vor Beginn der Reaktion wurde der Schlaufenreaktor mit der wässrigen Phase beladen. Für ein typi- sches Experiment wurden 29 mL wässrige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (50 %, 35 g, 0,515 mol, M = 34 g mol<sup>-1</sup>), 2,90 g der IL [OMIM]BF<sub>4</sub> (0,010 mol, M = 282 g mol<sup>-1</sup>) und 2,80 g des Katalysators NaReO<sub>4</sub> (0,010 mol, M = 273 g mol<sup>-1</sup>) in ein Becherglas eingewogen, gerührt und leicht erwärmt, bis das zwei-

phasige Gemisch einphasig war. Diese Lösung wurde über den Abscheider in den auf 70 °C temperierten Schlaufenreaktor gefüllt und die Kreislaufpumpe mit der gewünschten Drehzahl gestartet. In den Tank für den organischen Zustrom wurden 125 mL Cycloocten (100 g, 0,909 mol,  $M = 110 \text{ g mol}^{-1}$ ) bei Raumtemperatur vorgelegt. Die HPLC-Pumpe zur Förderung von Cycloocten wurde entlüftet und mit der Vorlage gespült.

Die Reaktion wurde gestartet, indem die gewünschte Förderrate des organischen Edukts eingestellt wurde. Sobald der Abscheider bis an den oberen Auslass mit Reaktionsgemisch befüllt war, wurde über diesen Auslass organische Produktphase in einem separaten Gefäß aufgefangen. Die Probenahme aus der organischen Produktphase erfolgte in regelmäßigen Intervallen über ein Septum am oberen Auslass des Abscheiders; die Zusammensetzung der organischen Produktphase wurde gaschromatographisch bestimmt (vgl. Kapitel 4.1.2). Proben aus der wässrigen Phase wurden durch vorsichtiges Öffnen der unteren Auslassöffnung (vor der Kreislaufpumpe) entnommen und zur Bestimmung des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gehalts UV/VIS-spektroskopisch mit Titanoxalat analysiert [147].

Nach der Einlaufphase wurde der Rest der Vorlage (reines Cycloocten) mit der leicht trüben organischen Produktphase vereinigt und auf 70 °C temperiert, woraufhin die Trübung verschwand. Der Überlauf wurde direkt in die organische Vorlage geleitet, sodass die organische Phase fortan im Kreis geführt wurde (diskontinuierlicher Betrieb). Um eine gute Durchmischung der Vorlage zu erreichen, wurde diese leicht gerührt.

Am Ende der Reaktion wurde die Förderpumpe der organischen Phase und die Kreislaufpumpe des Schlaufenreaktors angehalten und das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor abgelassen. Zur Reinigung wurden der Reaktor und die Peripherie mehrmals mit destilliertem Wasser und mit Isopropanol gespült und abschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Auswertung der Versuche erfolgte analog zu Kapitel 4.1.3.

## 4.3 Zusammensetzung der an der Reaktion beteiligten Phasen

### 4.3.1 Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten

*Verschiedene ILs wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Cycloocten bzw. hinsichtlich der Löslichkeit von Wasser,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Cycloocten in IL untersucht. Dabei wurden neben binären Gemischen im Falle von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) auch ternäre Gemische untersucht.*

#### 4.3.1.1 Binäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten

Die Analyse der binären Gemische wird beispielhaft für IL und  $\text{H}_2\text{O}$  erläutert, wobei das gleiche Vorgehen auch für  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. Cycloocten angewendet wurde.

Die Löslichkeiten von IL in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. von  $\text{H}_2\text{O}$  in IL bei Raumtemperatur und 70 °C wurden ermittelt, indem die IL mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgesättigt wurde, das entstandene Zweiphasengemisch in die beiden Phasen getrennt wurde und abschließend die beiden Phasen jeweils gravimetrisch analysiert wurden. Dazu

wurde zunächst etwa 0,2 g IL mit ca. 1 g H<sub>2</sub>O für 1 h gerührt und (für die Untersuchungen bei 70 °C) im Ölbad temperiert. Trat nur eine Phase auf, wurde die Menge an IL schrittweise bis zur Bildung einer zweiten Phase erhöht und anschließend für 1 h equilibriert. Die Gemische bei Raumtemperatur wurden zur vollständigen Trennung der Phasen in ein Zentrifugenglas überführt und bei 6500 min<sup>-1</sup> für 5 bis 10 min zentrifugiert. Die Gemische bei 70 °C wurden ungerührt weitere 24 h im Ölbad temperiert, um eine vollständige Phasentrennung zu gewährleisten. Im Anschluss wurden nur flüssige Phasen auf ihren IL-Gehalt hin analysiert.

Zur Analyse der IL-armen Phase wurden ca. 0,1 g der Phase in ein tariertes Schnappdeckelglas eingewogen, die flüchtige Komponente bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz verdampft und durch Wägung der IL-Gehalt (nichtflüchtige Komponente) nach Gleichung (4.17) bestimmt.

$$w_{\text{IL}} = \frac{m_{\text{Auswaage}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad (4.17)$$

Bei IL-Gehalten von deutlich unter 10 M.-% wurde der nichtflüchtige Rückstand in einer exakt eingewogenen Menge an CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 1 mL) aufgenommen, der Stickstoffgehalt über eine N-Spurenanalytik im Antek NS 9000 bestimmt (vgl. Anhang A.1) und der IL-Gehalt in der ursprünglichen Lösung nach Gleichung (4.18) errechnet:

$$w_{\text{IL}} = \frac{w_{\text{N}} m_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \frac{M_{\text{IL}}}{M_{\text{N}}}}{m_{\text{Einwaage}}} \quad (4.18)$$

Alternativ wurden zwischen 100 und 150 mg der IL-armen Phase exakt eingewogen, mit einer definierten Menge an 2 M.-% HNO<sub>3</sub> verdünnt und der Gehalt an Re im ICP-OES ermittelt (vgl. Anhang A.1). Der IL-Gehalt wurde nach Gleichung (4.19) berechnet.

$$w_{\text{IL}} = w_{\text{Re}} \frac{M_{\text{IL}}}{M_{\text{Re}}} \quad (4.19)$$

Der IL-Gehalt in der IL-reichen Phase wurde durch Verdampfen der flüchtigen Komponente bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz mit Gleichung (4.17) bestimmt.

#### 4.3.1.2 Ternäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten

Für H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und die IL [OMMIM]ReO<sub>4</sub> wurden ternäre Gemische bei Raumtemperatur und 70 °C analysiert und auf dieser Grundlage ternäre Mischungsdiagramme erstellt. Die Methode wurde im Rahmen der Teamprojektarbeit von Alber, Duerksen und Wandinger entwickelt und validiert [148].

Die Binodalkurve wurde bei beiden Temperaturen über eine Cloudpoint-Titration ermittelt [149]; dazu wurde eine Vorschrift aus der Literatur herangezogen [150]. Als Cloudpoint wird der Punkt bezeichnet, an dem beim Übergang vom Einphasengebiet zum Zweiphasengebiet (oder umgekehrt) das Gemisch

trüb wird, aber noch keine Phasentrennung aufweist. Die Vorgehensweise zur Cloudpoint-Titration ist in Abbildung 4.5 schematisch dargestellt.

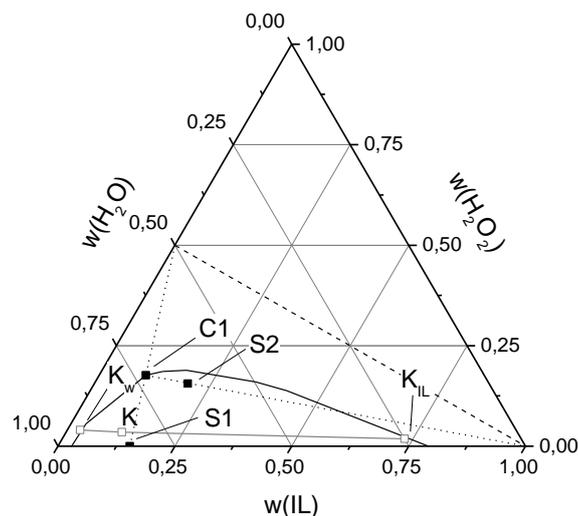
Zur Bestimmung der Binodalkurve in der wasserreichen Phase wurde ausgehend von einem zweiphasigen Gemisch bekannter Einwaage (Punkt S1) mit IL (ca. 0,2 g) und H<sub>2</sub>O (ca. 5 g) unter Rühren (800 min<sup>-1</sup>) so viel H<sub>2</sub>O bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 %) zutitriert, bis die Binodalkurve beim Übergang ins Einphasengebiet im Titrationsverlauf erreicht wurde. Aus der Zusammensetzung des Startgemisches und der in der Titration zugegebenen Menge lässt sich die Zusammensetzung des Cloudpoints C1 und somit der Schnittpunkt mit der Binodalkurve nach Gleichung (4.20) ermitteln:

$$w_{i,C1} = \frac{m_i}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{Einwaage}} + m_{\text{H}_2\text{O}, \text{tit}} + m_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{tit}} + m_{\text{IL}, \text{Einwaage}}} \quad (4.20)$$

Durch Zugabe einer gewogenen Menge IL (ca. 0,2 g) wurde erneut ein zweiphasiges Gemisch (Punkt S2) erhalten, dessen Zusammensetzung mit Gleichung (4.21) errechnet werden kann.

$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{H}_2\text{O}, \text{C1}} + m_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{C1}} + m_{\text{IL}, \text{C1}} + m_{\text{IL}, \text{zugegeben}}} \quad (4.21)$$

Durch erneute Titration mit wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung konnte anschließend ein weiterer Schnittpunkt mit der Binodalkurve mit einer Zusammensetzung, die sich aus Gleichung (4.20) ergibt, ermittelt werden. Eine mehrfache Wiederholung der beschriebenen Vorgehensweise ermöglichte die Konstruktion des wasserreichen Teils der Binodalkurve.



**Abbildung 4.5:** Schema zur Bestimmung der Binodalkurve mittels Cloudpoint-Titration und zur Bestimmung der Konoden am Beispiel einer Messung mit der IL [OMMIM]ReO<sub>4</sub> bei 70 °C. (Erläuterungen siehe Text)

Analog erfolgte die Bestimmung des IL-reichen Teils der Binodalkurve. Durch regelmäßige Verkleinerung der Probenmenge wurde die zur Titration benötigte Menge an IL gering gehalten. Für Messungen bei 70 °C wurde der Ansatz im Ölbad temperiert.

Zur Konstruktion der Konoden wurden Gemische aus IL, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Punkt K) eingewogen, deren Zusammensetzung im durch die Binodalkurve begrenzten Zweiphasengebiet lag. Nach 15 min Rühren wurden die beiden Phasen getrennt und jeweils auf ihren Gehalt an IL (Re-Gehalt im ICP-OES) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/VIS-Spektroskopie nach Zugabe von TiCl<sub>4</sub>-Lösung, vgl. Anhang A.1) hin untersucht, so dass ihre Zusammensetzung im ternären Diagramm (Punkte K<sub>w</sub> bzw. K<sub>IL</sub>) bekannt war. Die drei Punkte (K, K<sub>w</sub> und K<sub>IL</sub>) wurden zu einer Konode verbunden. Durch Vergleich der Ergebnisse aus der Konodenbestimmung mit der Binodalkurve ließ sich zusätzlich die hohe Genauigkeit der Methode zeigen.

#### 4.3.2 Solubilisierung des organischen Edukts in mizellarer wässriger Phase

Um die Stoffmenge an Cycloocten zu bestimmen, die sich bei Raumtemperatur in mizellarer wässriger Lösung löst, wurde 1 mmol IL in 50 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 % in wässriger Lösung) gelöst und mit 20 mmol Cycloocten für 10 min intensiv gerührt. Das Gemisch wurde bei 6500 min<sup>-1</sup> für 3 min zentrifugiert, um die organische und die wässrige Phase vollständig zu trennen. Von der wässrigen Phase wurden etwa 3 mL entnommen und in ein tariertes Schnappdeckelglas eingewogen. Das in der wässrigen Phase gelöste Cycloocten wurde mit einer eingewogenen Menge an Heptan (ca. 1 mL) durch intensives Rühren für 15 min extrahiert und die zwei Phasen wurden wie zuvor durch Zentrifugieren getrennt. Nach Einwaage in ein GC-Probengläschen wurde die organische Phase mit 10 µL (8,1 mg) Cyclohexen als internem Standard versetzt und im Gaschromatographen analysiert.

Der Massenanteil des in der wässrigen Phase solubilisierten Cycloocten wurde anhand von Gleichung (4.22) bestimmt. Dabei wurde eine quantitative Extraktion von Cycloocten mit Heptan aus der wässrigen Phase angenommen. Diese Annahme war gerechtfertigt, da bei einer wiederholten Extraktion der wässrigen Phase nur noch Spuren von Cycloocten nachgewiesen werden konnten.

$$w_{\text{CE},w} = \frac{w_{\text{CE,GC}} m_{\text{Heptan}}}{m_{\text{wässrige Phase}}} \quad (4.22)$$

Der Massenanteil von Cycloocten in der GC-Probe  $w_{\text{CE,GC}}$  wurde unter Verwendung des Korrekturfaktors  $K_f$  für Cyclohexen (CHex) als Standard aus den GC-Flächen von Cycloocten und Cyclohexen nach Gleichung (4.23) ermittelt.

$$w_{\text{CE,GC}} = K_f \frac{A_{\text{CE,GC}}}{A_{\text{CHex,GC}}} w_{\text{CHex,GC}} = K_f \frac{A_{\text{CE,GC}}}{A_{\text{CHex,GC}}} \frac{m_{\text{CHex}}}{m_{\text{CHex}} + m_{\text{Heptan}}} \quad (4.23)$$

Zur Bestimmung der solubilisierten Menge an Cycloocten wurde dieselbe Vorgehensweise wie für Cycloocten angewandt. Für Messungen bei 70 °C wurde die Methode modifiziert: Das Probengemisch wurde im Ölbad erwärmt und gerührt. Nach 15 min wurde das Rühren unterbrochen, damit die Phasen

sich trennen konnten. Nach weiteren 15 min wurden etwa 3 mL der wässrigen Phase mit einer vorgewärmten Glaspipette abgezogen, zur Extraktion direkt in eine vorher eingewogene Menge Heptan (ca. 1 mL) in einem tarierten Schnappdeckelglas gegeben und durch Differenzwägung die genaue Einwaage der wässrigen Phase bestimmt. Die weitere Vorgehensweise entsprach derjenigen bei Raumtemperatur.

#### 4.3.3 Analyse der Zusammensetzung der Phasen unter Reaktionsbedingungen

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung des Reaktionsgemisches bei 70 °C und gegebenem Umsatz wurden die umsatzbezogenen Massen an Cycloocten, Cyclooctenoxid, IL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in den Reaktor eingewogen und unter intensivem Rühren im Ölbad für 5 min erwärmt. Durch Entfernen des Magnetrührstabes wurden die Phasen für 5 min getrennt. Die kurzen Wartezeiten wurden gewählt, um den weiteren Umsatz durch die Reaktion so gering wie möglich zu halten. Anschließend wurden aus den getrennten Phasen Proben entnommen und ihre Zusammensetzung nach den bereits beschriebenen Methoden (vgl. Tabelle 4.1) analysiert.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die Methoden zur Analyse der Phasenzusammensetzung unter Reaktionsbedingungen.

<i>Analyt</i>	<i>Analysenmethode</i>	<i>Beschreibung in</i>
Cycloocten	GC	Kapitel 4.1.2
Cyclooctenoxid	GC	Kapitel 4.1.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV/VIS-Spektroskopie	Kapitel 4.3.1.2
[OMMIM]ReO <sub>4</sub>	ICP-OES	Kapitel 4.1.2



## 5 Versuchsergebnisse und Diskussion

*Der Ergebnis- und Diskussionsteil der Arbeit gliedert sich in drei Teile. In den ersten beiden Abschnitten werden die Ergebnisse zur Epoxidierung von Cycloocten im diskontinuierlichen Reaktor vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5.1 behandelt zunächst die Verwendung von perrhenatbasierten ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren. In Kapitel 5.2 wird eine Erweiterung dieses Ansatzes vorgestellt, der darin besteht, dass anorganische Perrhenatsalze in Kombination mit oberflächenaktiven (rheniumfreien) ionischen Flüssigkeiten (Tensid-ILs) als Katalysatorsystem eingesetzt werden. Eine Übersicht über die besten Katalysatorsysteme dieser beiden Kapitel gibt Kapitel 5.3. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde eine Versuchsanlage zur kontinuierlichen Epoxidierung in einem Schlaufenreaktor im Labormaßstab entwickelt. Das Konzept dieser Versuchsanlage sowie erste Messergebnisse werden im abschließenden Kapitel 5.4 präsentiert.*

### 5.1 Epoxidierung mit perrhenatbasierten ionischen Flüssigkeiten

*Die Arbeit von Markovits et al. zeigte bereits, dass perrhenatbasierte ILs in der Epoxidierung von Cycloocten katalytisch aktiv sind [49]. Dabei können diese ILs sowohl als Lösungsmittel als auch in katalytischen Mengen eingesetzt werden.*

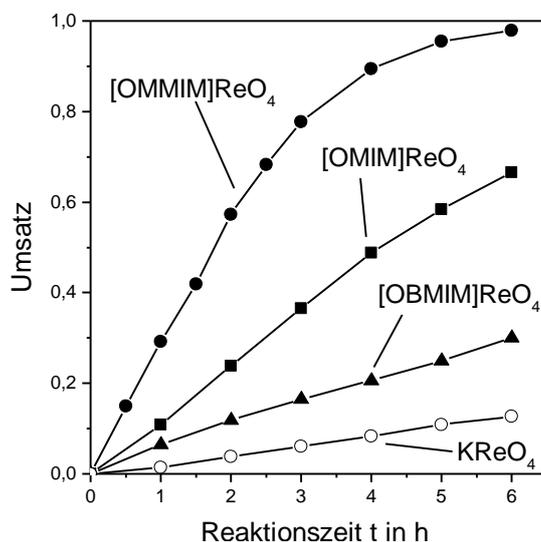
*Zunächst wird der Einfluss der Alkylsubstituenten des IL-Kations auf Aktivität und Selektivität in der Katalyse beschrieben (Kapitel 5.1.1). Im nachfolgenden Kapitel 5.1.2 wird der Nachweis erbracht, dass die Bildung von Mizellen ursächlich für die beobachtete katalytische Aktivität verantwortlich ist. Schließlich wird in Kapitel 5.1.3 die Kinetik der Reaktion betrachtet und ein kinetisches Modell für den Batch-Reaktor vorgestellt.*

#### 5.1.1 Einfluss der Alkylkettenlänge des Kations

##### 5.1.1.1 Katalytische Aktivität und Selektivität

Im Vergleich zu anorganischen Perrhenatsalzen zeigen ionische Flüssigkeiten mit einem mehrfach substituierten Imidazoliumkation und Perrhenat als Anion eine deutlich höhere katalytische Aktivität in der Epoxidierung von Cycloocten. Daraus lässt sich ableiten, dass das Kation einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität ausübt. Dies kann Abbildung 5.1 entnommen werden, in der der Cyclooctenumsatz für drei 1-Methyl-2-R-3-Octylimidazolium-ILs (R = H, Methyl, Butyl), die sich lediglich in der Substitution in der C2-Position unterscheiden, über der Zeit aufgetragen ist. Zusätzlich sind die Ergebnisse für  $\text{KReO}_4$  als Katalysator gezeigt. Während die Substitution des Wasserstoffatoms in der C2-Position durch eine Methylgruppe die Reaktionsrate (d. h. die Steigung der Umsatzkurve in Abbildung 5.1) zu Beginn der Reaktion mehr als verdoppelt, führt der Austausch durch einen Butylrest zu einer starken Abnahme der Reaktionsrate. Diese Beobachtung kann nicht auf einfache Weise, wie z. B. abnehmende Hydrophilie bzw. zunehmende Hydrophobie des Katalysators, erklärt werden. Da auch

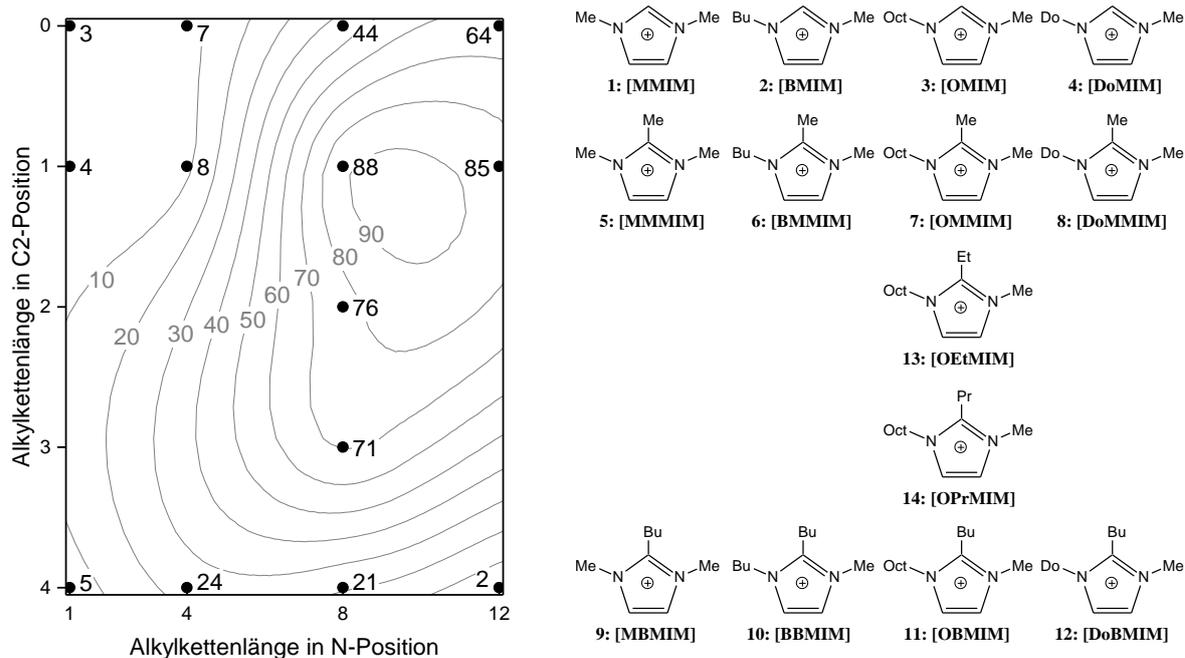
die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter den gewählten Bedingungen vernachlässigbar gering war (maximal ca. 1 % Umsatz in 1 h), konnte auch diese unerwünschte Nebenreaktion nicht zur Erklärung der beobachteten Aktivitätsunterschiede herangezogen werden. Vielmehr spricht die Tatsache, dass sich eine mittlere Alkylkettenlänge günstig auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt, dafür, dass zwei gegenläufige Effekte zugrunde liegen.



**Abbildung 5.1:** Verschiedene ionische Flüssigkeiten mit  $\text{C}_8$ -Alkylketten als Katalysatoren in der Cyclooctenepoxidierung im Vergleich zu  $\text{KReO}_4$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Für ein besseres Verständnis dieser Effekte wurde das Substitutionsmuster am Imidazoliumkation systematisch in C2- und N-Position variiert. In N-Position wurden dazu Methyl, Butyl, Octyl und Dodecyl als Substituenten verwendet, in C2-Position H, Methyl und Butyl. Bei 1-Methyl-2-R-3-Octylimidazoliumperhenat wurden zusätzlich Ethyl und Propyl als Substituenten untersucht. Eine Übersicht über die synthetisierten und in der Katalyse getesteten Kationen zeigt Abbildung 5.2.<sup>1</sup> Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind ebenfalls in Abbildung 5.2 in Form eines Höhenliniendiagramms dargestellt, wobei die erreichten Umsätze als Funktion der Alkylkettenlänge in C2- und N-Position aufgetragen sind. In allen Experimenten wurden durchgehend hohe Epoxidselektivitäten  $> 99\%$  beobachtet; die Folgereaktion zum Diol wurde lediglich in Spuren und erst bei Vollumsatz des Olefins beobachtet.

<sup>1</sup> Die Synthesen und ersten katalytischen Tests wurden von M. Wilhelm, M. Anthofer und R. Reich an der TU München im Rahmen der Kooperation durchgeführt; ausgewählte katalytische Tests wurden an der Universität Bayreuth reproduziert.



**Abbildung 5.2:** Übersicht über die synthetisierten IL-Kationen (Anion:  $\text{ReO}_4^-$ ). Das Diagramm links zeigt die Umsätze in % nach 4 h unter Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2) als Funktion der Alkylkettenlänge in C2-Position bzw. in N-Position als Höhenliniendiagramm. Punkte im linken Diagramm entsprechen den Umsätzen mit den jeweiligen Strukturen im rechten Schema.

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die getesteten IL-Kationen mit Umsätzen nach 4 und 24 h bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

IL	Kation	Umsatz in % nach		IL	Kation	Umsatz in % nach	
		4 h	24 h			4 h	24 h
1	[MMIM]	3	22	8	[DoMMIM]	85	100
2	[BMIM]	7	55	9	[MBMIM]	5	60
3	[OMIM]	44	98	10	[BBMIM]	24	100
4	[DoMIM]	64	96	11	[OBMIM]	21	34
5	[MMMIM]	4	60	12	[DoBMIM]	2	8
6	[BMMIM]	8	70	13	[OEMIM]	76	-
7	[OMMIM]	88	100	14	[OPMIM]	71	-

Werden die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen konstant gehalten, so ergibt sich für die Variation der Alkylsubstituenten in C2-Position der o. g. Trend, wonach die Methylgruppe die höchste Aktivitätssteigerung nach sich zieht. Diese Tendenz findet sich im Wesentlichen auch, wenn die Alkylkettenlänge in N-Position verändert wird. Die Alkylkettenlänge in N-Position ist darüber hinaus von

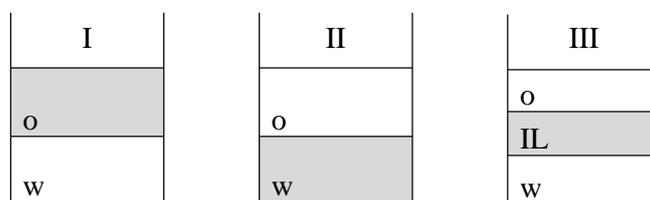
entscheidender Bedeutung: Mit kürzeren Alkylketten (ein bis vier C-Atome) wurden nur sehr geringe Umsätze erhalten, während mit Octyl- und Dodecylsubstituenten bessere Ergebnisse erzielt wurden. Zudem erreichen nur die aktiveren ILs nach 24 h Vollumsatz (vgl. Tabelle 5.1). Dieser Befund legt nahe, dass die Hydrophobizität der Katalysator-IL eine wichtige Rolle für ihre Aktivität spielt, wie dies beispielsweise bei Phasentransferkatalysatoren oder Mizellen Katalysatoren der Fall ist. Allerdings unterscheiden sich diese beiden Arten von Katalysatoren grundlegend in ihrer Funktionsweise und im Ort ihrer Reaktion (vgl. Kapitel 2.3.2). Um den Ursprung der katalytischen Aktivität und die zugrundeliegende Funktionsweise bei der Epoxidierung mit Perrhenat-ILs genauer zu verstehen, wurden Untersuchungen vorgenommen, die zunächst klären sollten, in welcher Phase die Reaktion abläuft.

### 5.1.1.2 Bestimmung und Zusammensetzung der Reaktionsphase

Aus der Literatur ist bekannt, dass die thermodynamischen Daten von ionischen Flüssigkeiten neben der Art des Anions auch von der Wahl des Kations – und hier besonders von den Substitutionsmustern am Kation – abhängen (vgl. Kapitel 2.2.2, [7]). Da das Kation bei der Epoxidierung von Cycloocten einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität ausübt, gleichzeitig aber nicht an der Aktivierung von  $H_2O_2$  beteiligt ist [49], beeinflusst es möglicherweise die Zusammensetzung der Phasen. Aus diesem Grund wurden Löslichkeit und Lösungsvermittlung in Gegenwart von einer Perrhenat-IL untersucht, wobei lediglich ILs mit Methylsubstituenten in C2-Position (ILs 5 und 6, vgl. Abbildung 5.2) oder mit längeren Alkylketten (ILs 3, 4, 7, 8, 11, 12) in N-Position einbezogen wurden.

#### Löslichkeiten der ILs in wässriger und organischer Phase

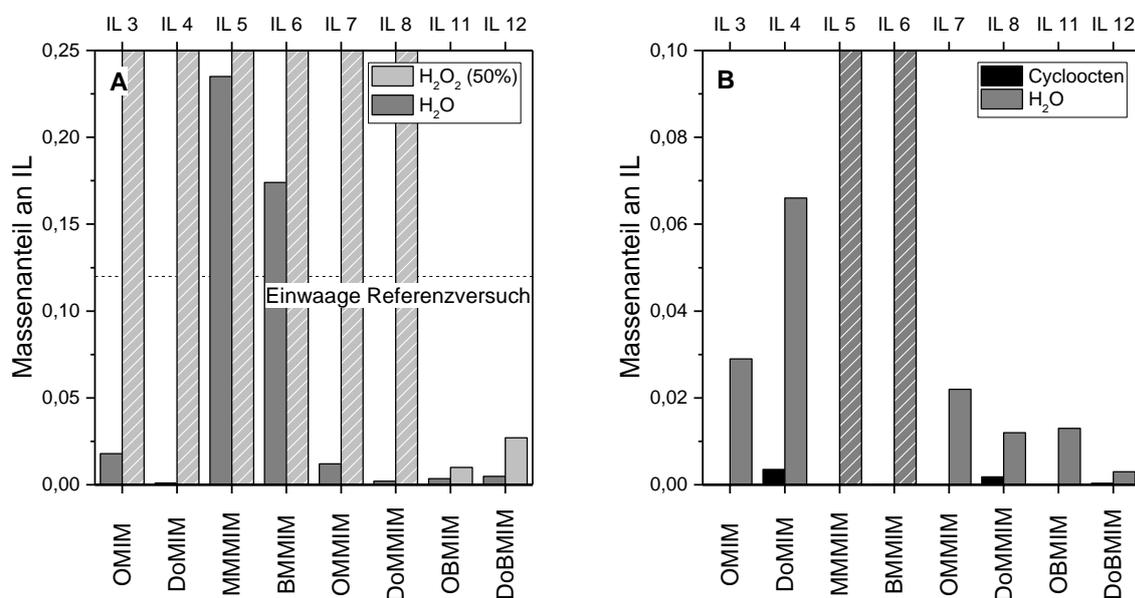
Da wässriges  $H_2O_2$  und Cycloocten nicht mischbar sind, besteht zu Beginn der Reaktion die Möglichkeit, dass sich die IL entweder auf die beiden Phasen verteilt oder – bei Erreichen der Löslichkeitsgrenze – eine weitere Phase ausbildet. Abbildung 5.3 zeigt schematisch die drei Möglichkeiten der Phasenzusammensetzung, wobei jeweils die Phase, in der sich die IL hauptsächlich löst, grau dargestellt ist.



**Abbildung 5.3:** Mögliche Konstellationen der Phasenzusammensetzung und Phasenanzahl für das Reaktionsgemisch aus  $H_2O$ ,  $H_2O_2$  und Cycloocten in Gegenwart von IL. Die Phasen sind nach ihrem Hauptbestandteil benannt (w: wässrig; o: organisch; IL: IL-reiche Phase). Die Phase, in der jeweils der Großteil der IL gelöst ist, ist grau dargestellt.

Die Löslichkeiten der verschiedenen ILs in  $H_2O$ , wässrigem  $H_2O_2$  (50 %) und Cycloocten wurden zunächst bei Raumtemperatur (RT) nach der in Kapitel 4.3.1 angegebenen Methode ermittelt. Alle ILs weisen bei RT Löslichkeiten in Cycloocten auf, die unterhalb der Detektionsgrenze von 100 ppmw

liegen. In Abbildung 5.4 (A) sind daher nur die Löslichkeiten in  $\text{H}_2\text{O}$  und wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 %) gezeigt. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster ergaben sich v. a. sehr unterschiedliche Löslichkeiten der ILs in Wasser. Erwartungsgemäß führen dabei längere Alkylketten in N-Position (ILs 5, 6, 7, 8) und – bei gleicher Substitution in N-Position – längere Ketten in C2-Position (ILs 3, 7, 11) zu höherer Hydrophobie des Kations und somit zu abnehmender Löslichkeit in Wasser. Dagegen liegen in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 %) die Löslichkeiten für fast alle untersuchten ILs oberhalb eines Massenanteils von 0,25 (25 M.-%). Dies ist wahrscheinlich auf die chemischen Wechselwirkungen zwischen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und dem  $\text{ReO}_4^-$ -Anion zurückzuführen, die auch zur katalytischen Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  führen. Lediglich für die beiden sehr hydrophoben ILs 11 und 12 liegt die Löslichkeit in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 %) deutlich unter der Einwaage, sodass für diese ILs bereits zu Beginn der Reaktion ein Dreiphasensystem vorliegt, das für die geringen Umsätze in den katalytischen Tests mit diesen beiden ILs verantwortlich ist.

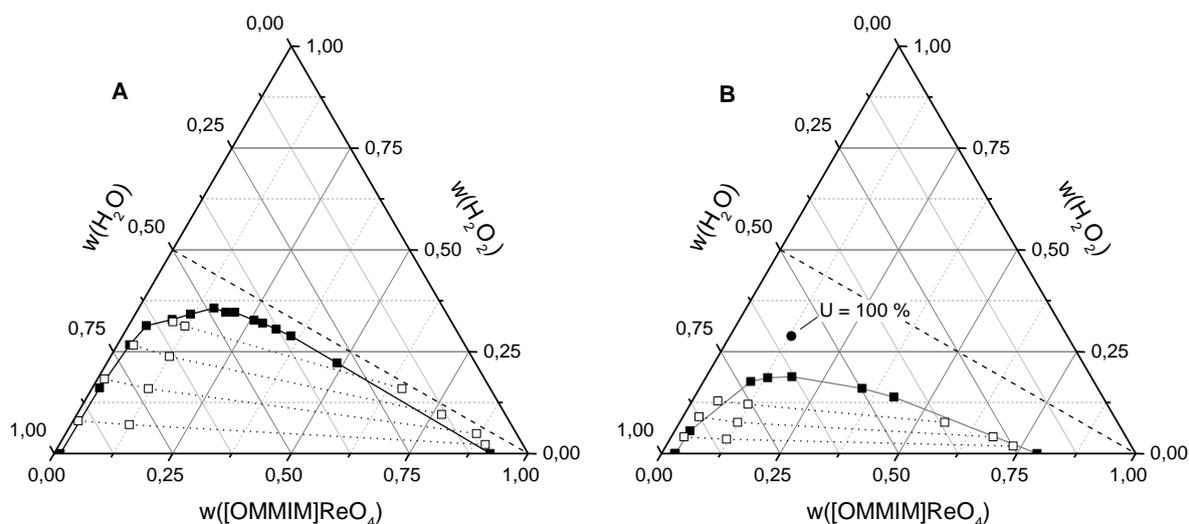


**Abbildung 5.4:** Löslichkeiten der verschiedenen ILs in  $\text{H}_2\text{O}$  und wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (50 %) bei Raumtemperatur (A) bzw. in  $\text{H}_2\text{O}$  und Cycloocten bei 70 °C (B). Die Löslichkeit ist angegeben als Massenanteil der IL an der gesättigten Phase (unterschiedliche Skalierung beider Diagramme). Bei (A) wurden die binären Mischungen bis zu einem IL-Massenanteil von 25 M.-% untersucht, der der doppelten Einwaage aus dem Referenzversuch (vgl. Kapitel 4.1.2) entspricht. Bei den schraffiert dargestellten Werten wurde die Grenze der Löslichkeit nicht erreicht. Bei (B) wurden die binären Mischungen bis zu einem IL-Massenanteil von 50 M.-% untersucht; auch hier wurde bei schraffierten Werten die Löslichkeitsgrenze nicht erreicht.

Da sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 70 °C bereits merklich zersetzt und somit keine verlässliche Messung nach dieser Methode möglich war, wurden die Untersuchungen bei 70 °C nur für die binären Systeme mit Cycloocten bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  vorgenommen (Abbildung 5.4 (B)). Auch bei dieser Temperatur sind die Löslichkeiten der ILs in Cycloocten sehr gering (< 0,3 M.-%) und nur ILs mit Dodecylketten in N-Position

weisen Löslichkeiten oberhalb der Nachweisgrenze auf. Die Löslichkeiten in  $\text{H}_2\text{O}$  ergeben qualitativ ein ähnliches Bild wie bei Raumtemperatur; die beobachtete Erhöhung der Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  mit steigender Temperatur wird in der Literatur auch für andere Imidazolium-ILs beschrieben [126]. Nur für  $[\text{DoMIM}]\text{ReO}_4$  nimmt die Löslichkeit in Wasser gegenüber der Messung bei Raumtemperatur deutlich zu. Die sehr guten Löslichkeiten der ILs in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  einerseits und die sehr niedrigen Löslichkeiten in Cycloocten andererseits lassen den Schluss zu, dass sich die ILs zu Beginn der Reaktion ausschließlich in der wässrigen Phase befinden und die Reaktion entsprechend in der wässrigen Phase oder der Grenzfläche auf Seiten der wässrigen Phase abläuft.

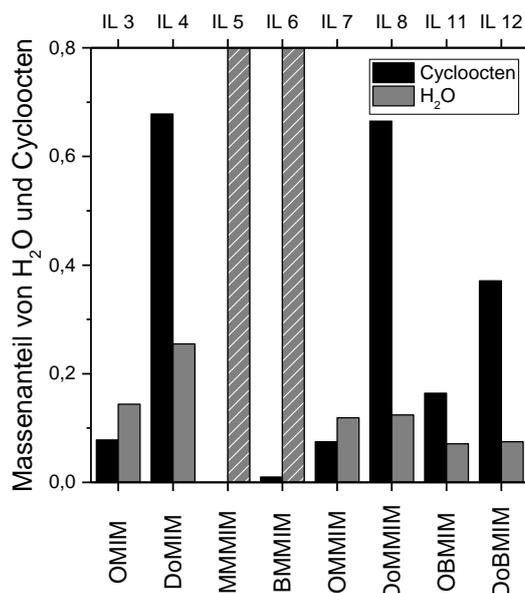
Die starken Unterschiede der Löslichkeiten in  $\text{H}_2\text{O}$  und wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 %) bei Raumtemperatur werfen die Frage auf, ob sich bei fortschreitender Reaktion und damit abnehmender  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration eine weitere (IL-reiche) Phase bildet. Um diese Frage zu klären, wurde das ternäre System IL- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  für die katalytisch aktivste IL  $[\text{OMMIM}]\text{ReO}_4$  untersucht und es wurden die Binodalkurve und die Lage der Konoden bestimmt (vgl. Kapitel 4.3.1.2). Abbildung 5.5 zeigt die Ergebnisse bei Raumtemperatur (A) und  $70^\circ\text{C}$  (B).



**Abbildung 5.5:** Ternäre Mischungsdigramme für Massenanteile  $w$  von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $[\text{OMMIM}]\text{ReO}_4$  bei Raumtemperatur (A) und  $70^\circ\text{C}$  (B) mit der experimentell bestimmten Binodalkurve (gefüllte Symbole) und den Konoden (offene Symbole). Im rechten Diagramm ist die Zusammensetzung bei Vollumsatz der Reaktion unter Referenzbedingungen (1 mmol IL, 20 mmol Cycloocten, 50 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gezeigt. Zu experimentellen Details vgl. Kapitel 4.3.1.2.

Bei Raumtemperatur besitzt das ternäre System eine große Mischungslücke, wobei der IL-Anteil in der wasserreichen Phase bis zu Massenanteilen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  von etwa 0,25 sehr gering ist. Ein ähnliches Verhalten wird in der Literatur für das ternäre Gemisch  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Ethanol berichtet; in diesem Fall dient Ethanol als Lösungsvermittler [151]. Bei höherer Temperatur ist die Mischungslücke deutlich weniger ausgeprägt. Hieraus kann man folgern, dass unter Reaktionsbedingungen die Zusammensetzung des Systems bei Vollumsatz (bezüglich Cycloocten) noch im einphasigen Bereich liegt und

deshalb keine weitere wässrige Phase gebildet wird. Die Lage der Konoden legt nahe, dass die IL nach der Reaktion zurückgewonnen werden kann, indem die wässrige Phase nach der Reaktion auf Raumtemperatur (oder noch weiter) abgekühlt wird und man anschließend die IL-reiche Phase wiederverwendet. Es kann festgehalten werden, dass auch die Daten des ternären Systems dafür sprechen, dass die Reaktion – zumindest für [OMMIM]ReO<sub>4</sub> – in der wässrigen Phase stattfindet. Neben den IL-Löslichkeiten in den Edukten wurden zusätzlich die Löslichkeiten von H<sub>2</sub>O und Cycloocten in den verschiedenen ILs analysiert (Abbildung 5.6). Diese können als Maß für den Grad der Amphiphilie, d. h. für die Neigung der ILs, attraktive Wechselwirkungen mit Wasser und hydrophoben Substanzen einzugehen, interpretiert werden. Während für Wasser kein offensichtlicher Trend zu erkennen ist, hängen die Löslichkeiten von Cycloocten stark von der Alkylkettenlänge in N-Position ab und erreichen für die Dodecyl-substituierten ILs sehr hohe Werte. Grund hierfür ist die ausgeprägte Wechselwirkung der längeren Alkylketten mit unpolaren Kohlenwasserstoffen, in diesem Fall Cycloocten [152]. Die in der Katalyse aktiven ILs 3, 4, 7 und 8 zeichnen sich alle durch relativ hohe Löslichkeiten von Cycloocten aus. Dies lässt den Schluss zu, dass die ILs neben ihrer Rolle als Katalysator auch als Lösungsvermittler für Cycloocten in der wässrigen Phase fungieren.



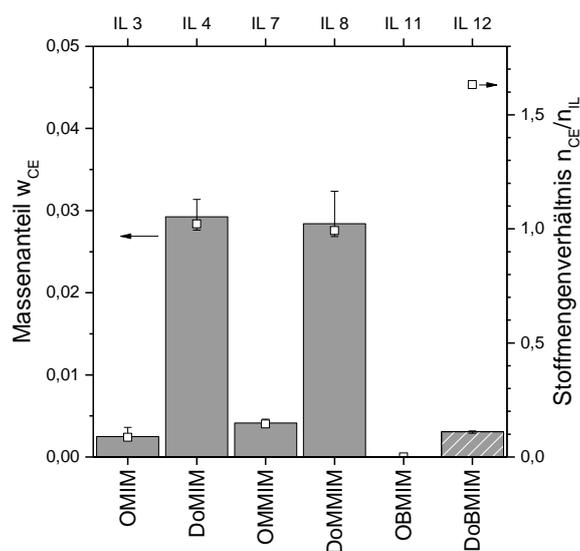
**Abbildung 5.6:** Löslichkeiten von H<sub>2</sub>O und Cycloocten in den ILs bei 70 °C. ILs mit schraffiert dargestellten Messwerten weisen wegen der kurzen Alkylketten keine Mischungslücke mit H<sub>2</sub>O auf.

### Solubilisierung von Cycloocten in der wässrigen Phase

Die Interpretation der Daten zur Löslichkeit legt nahe, dass die Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet. Entscheidend für eine hohe Reaktionsrate ist demnach eine hohe effektive Konzentration an Cycloocten in der wässrigen Phase, in der sowohl Oxidationsmittel als auch Katalysator im großen

Überschuss vorliegen. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des IL-Kations auf die (vermittelte) Löslichkeit von Cycloocten (Solubilisierung) in der wässrigen Reaktionsphase untersucht.

Zur Bestimmung der gelösten Menge an Cycloocten wurde die wässrige Phase zunächst mit dem Olefin abgesättigt und anschließend das gelöste Cycloocten mit Heptan extrahiert (vgl. Kapitel 4.3.2). Um den Umsatz während der Messung zu minimieren und etwaige Verfälschungen der Ergebnisse durch das Produkt Cyclooctenoxid zu verhindern, wurde die Messreihe bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 als Massenanteile von Cycloocten in der wässrigen Phase dargestellt.



**Abbildung 5.7:** Massenanteile von solubilisiertem Cycloocten (graue Balken) in wässriger Phase (IL,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ) und Stoffmengenverhältnisse von Cycloocten zu IL (weiße Quadrate, rechte Achse) bei Raumtemperatur. Der Messwert für [DoBMIM]ReO<sub>4</sub> ist schraffiert dargestellt, da wegen der begrenzten Löslichkeit in wässrigem  $H_2O_2$  (Abbildung 5.4) weniger IL (0,07 mmol) verwendet werden musste. (Einwaage: 1 mmol, 20 mmol Cycloocten, 50 mmol  $H_2O_2$ )

Die Zugabe von IL führt in den meisten Fällen zu einer Erhöhung der Löslichkeit um mehrere Größenordnungen im Vergleich zu reinem Wasser ( $w_{CE} = 17 \cdot 10^{-6}$ ; Literatur:  $22 \cdot 10^{-6}$  [153]) und zu 50 %iger  $H_2O_2$ -Lösung ( $w_{CE} = 55 \cdot 10^{-6}$ ). Für die ILs mit sehr kurzen Alkylketten (ILs 5 und 6) wurde erwartungsgemäß keine Solubilisierung beobachtet (nicht gezeigt). Den größten Einfluss auf die Cyclooctensolubilisierung übt die Alkylkettenlänge in N-Position aus: Bei einer Verlängerung der Alkylkette von C<sub>8</sub> auf C<sub>12</sub> nimmt die Solubilisierung ca. um den Faktor 10 zu. Lediglich bei den sehr hydrophoben ILs 11 und 12 wird deutlich weniger Cycloocten gelöst, bei IL 11 konnte sogar keine Erhöhung der Löslichkeit festgestellt werden. Dies kann auf die geringe Löslichkeit dieser beiden ILs in wässriger  $H_2O_2$ -Lösung und auf die Bildung einer weiteren Phase zurückgeführt werden. Interessant ist, dass die Substitution in C2-Position keine nennenswerte Änderung der Solubilisierung bewirkt, aber die katalytische Aktivität stark beeinflusst. So solubilisieren [OMMIM]ReO<sub>4</sub> und

[DoMMIM]ReO<sub>4</sub> Cycloocten unterschiedlich gut, besitzen aber fast die gleiche Aktivität. Dies lässt den Schluss zu, dass die Solubilisierung von Cycloocten zwar eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für eine hohe Aktivität ist.

Die ausgeprägte Solubilisierung von Cycloocten in Gegenwart von Perrhenat-ILs könnte von der Bildung von Mizellen aus IL-Monomeren in wässriger Umgebung herrühren. Es ist bekannt, dass Imidazolium-ILs in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge der Substituenten und vom Anion in Wasser Mizellen bilden (vgl. Kapitel 2.3.4). Voraussetzung dafür ist, dass die Konzentration der IL über der kritischen Mizellbildungskonzentration (*critical micelle concentration*, CMC) ist. Typische CMC-Werte für [OMIM]<sup>+</sup>-ILs liegen dabei zwischen 0,028 mol L<sup>-1</sup> ([OMIM]BF<sub>4</sub>) und 0,22 mol L<sup>-1</sup> für ([OMIM]Cl). Die Solubilisierungsversuche wurden mit einer IL-Konzentration von 0,31 mol L<sup>-1</sup> durchgeführt, sodass Mizellbildung als Grund für die Solubilisierung plausibel erscheint.

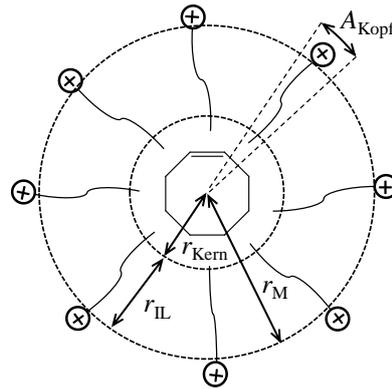
Mit einem einfachen Modell wird deshalb die Größenordnung der Mizellen abgeschätzt und mit verfügbaren Daten zu kationischen Tensiden verglichen. Für dieses Modell werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen (vgl. Abbildung 5.8):

- Alle IL-Kationen sind in Kugelmizellen organisiert, d. h. die CMC wird gegenüber der IL-Konzentration (0,31 mol L<sup>-1</sup>) als vernachlässigbar gering angenommen. (Die CMC-Bestimmung in Kapitel 5.1.2 ergibt für Perrhenat-ILs mit einem Octylrest einen Wert von ca. 0,1 mol L<sup>-1</sup>; die CMC für Perrhenat-ILs mit einem Dodecylrest lässt sich daraus in Analogie zu anderen Imidazolium-ILs mit etwa 0,01 mol L<sup>-1</sup> abschätzen, vgl. Kapitel 2.3.4.)
- Die gebildeten Mizellen sind monodispers, d. h. sie haben eine einheitliche Größe mit Radius  $r_M$  und einer mittleren Aggregationszahl  $N_{IL}$ .
- Der Mizellkern wird von einer ganzen Zahl an Cyclooctenmolekülen gebildet.
- Die Dichte im Mizellkern entspricht der Dichte (0,85 g mL<sup>-1</sup>) von Cycloocten.
- Die Fläche der Kopfgruppe des Tensids  $A_{Kopf}$  beträgt ca. 0,5 nm<sup>2</sup> [95].
- Der Radius  $r_{IL}$  der lamellaren Zone der Mizelle wird abgeschätzt, indem pro C-Atom ein Radius von 1,3 Å angenommen wird (Radius bei maximal gestreckter Alkylkette) [84].

Zum Vergleich der Mizellgröße mit Werten aus der Literatur eignen sich sowohl der Mizellradius  $r_M$  als auch die mittlere Aggregationszahl der Tensidkationen  $N_{IL}$ . Aus diesem Grund wird im Folgenden eine Abschätzung dieser Größen unternommen. Zur Veranschaulichung sind die für die Berechnung relevanten Größen einer Kugelmizelle in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt.

$N_{IL}$  hängt gemäß Gleichung (5.1) vom Mizellradius ab, wobei  $A_M$  die äußere Oberfläche der Mizelle und  $A_{Kopf}$  der Beitrag eines Tensidkations zur Mizelloberfläche ist (vgl. oben).

$$N_{IL} = \frac{A_M}{A_{Kopf}} = \frac{4\pi r_M^2}{A_{Kopf}} \quad (5.1)$$



**Abbildung 5.8:** Schematischer Aufbau einer Mizelle mit den relevanten Größen für die Abschätzung der Mizellgröße.

Der Radius der Mizelle  $r_M$  ist entsprechend Gleichung (5.2) als Summe aus dem Radius des Mizellkerns  $r_{\text{Kern}}$  und der Länge der Alkylkette der IL  $r_{\text{IL}}$  (vgl. oben) definiert.

$$r_M = r_{\text{Kern}} + r_{\text{IL}} \quad (5.2)$$

Der Radius des Mizellkerns wird über das Volumen des Mizellkerns  $V_{\text{Kern}}$  berechnet, das über die molare Masse von Cycloocten  $M_{\text{CE}}$ , die Dichte von Cycloocten  $\rho_{\text{CE}}$  und die Zahl der Cyclooctenmoleküle pro Mizelle  $N_{\text{CE}}$  nach Gleichung (5.3) ermittelt werden kann.

$$V_{\text{Kern}} = N_{\text{CE}} \frac{M_{\text{CE}}}{N_A \rho_{\text{CE}}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Kern}}^3 \quad (5.3)$$

Da  $N_{\text{CE}}$  ebenso wie  $N_{\text{IL}}$  nicht bekannt ist, aber gemäß Gleichung (5.4) über das experimentell bestimmte Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{CE}}:n_{\text{IL}}$  (vgl. Abbildung 5.7) aus  $N_{\text{IL}}$  berechnet werden kann,

$$N_{\text{CE}} = N_{\text{IL}} \left( \frac{n_{\text{CE}}}{n_{\text{IL}}} \right)_{\text{exp}} \quad (5.4)$$

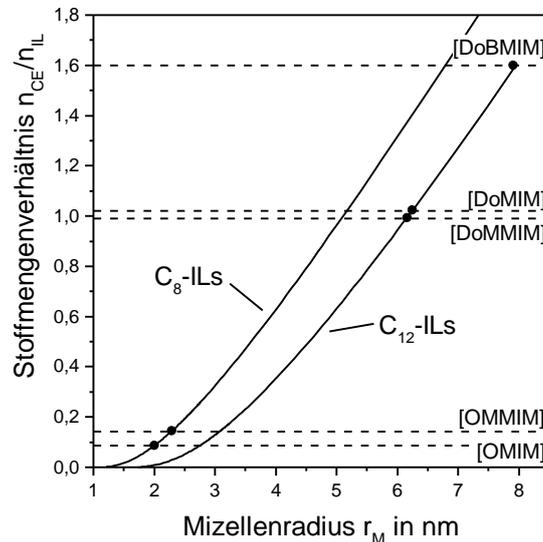
ergibt sich aus den Gleichungen (5.3) und (5.4) für die Berechnung des Radius des Mizellkerns der Ausdruck in Gleichung (5.5), der nicht mehr von  $N_{\text{CE}}$ , dafür aber von  $N_{\text{IL}}$  abhängt.

$$r_{\text{Kern}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{Kern}}}{4\pi}} = \sqrt[3]{N_{\text{CE}} \frac{3M_{\text{CE}}}{4\pi N_A \rho_{\text{CE}}}} = \sqrt[3]{N_{\text{IL}} \left( \frac{n_{\text{CE}}}{n_{\text{IL}}} \right)_{\text{exp}} \frac{3M_{\text{CE}}}{4\pi N_A \rho_{\text{CE}}}} \quad (5.5)$$

Setzt man nun  $r_{\text{Kern}}$  in Gleichung (5.2) und anschließend in Gleichung (5.1) ein, so erhält man einen Ausdruck für  $N_{\text{IL}}$ , dessen Lösung numerisch bestimmt werden kann (vgl. Tabelle 5.2).

Der Mizellenradius der untersuchten ILs lässt sich auch graphisch ermitteln: Trägt man das Stoffmengenverhältnis  $n_{\text{CE}}:n_{\text{IL}}$  gegen den Mizellenradius auf, so lässt sich für jede IL mit den oben getroffenen

Annahmen aus dem experimentell ermittelten Stoffmengenverhältnis ein Mizellenradius bestimmen (Abbildung 5.9), der dem Schnittpunkt der Kennlinie für octyl- bzw. dodecylsubstituierte ILs mit dem jeweiligen Stoffmengenverhältnis entspricht. Dieser liegt für die ILs mit Octylrest bei etwa 2 nm, für die ILs mit Dodecylrest ergibt sich ein Mizellenradius von 6 bis 8 nm.



**Abbildung 5.9:** Stoffmengenverhältnis von Cycloocten zu IL als Funktion des Mizellenradius für die ILs mit Octyl- bzw. Dodecylsubstituenten. Die experimentell ermittelten Stoffmengenverhältnisse für die verschiedenen Kationen sind als gestrichelte Linien gekennzeichnet.

**Tabelle 5.2:** Abgeschätzte Werte für den Mizellenradius  $r_M$ , die mittlere Aggregationszahl  $N_{IL}$  und die mittlere Anzahl an Cyclooctenmolekülen pro Mizelle für verschiedene IL-Kationen.

IL	Kation	$r_M$ in nm	$N_{IL}$	$N_{CE}$
3	[OMIM]	2,0	200	17
4	[DoMIM]	6,3	2000	2000
7	[OMMIM]	2,3	260	36
8	[DoMMIM]	6,2	1900	1900
12	[DoBMIM]	7,9	3000	4800

Eine Übersicht über die abgeschätzten Mizellenradien und Aggregationszahlen gibt Tabelle 5.2. Ein Vergleich mit Daten aus der Literatur zeigt, dass die Werte für die octylsubstituierten ILs in derselben Größenordnung liegen, die auch für andere kationische Tenside berichtet worden sind (vgl. Kapitel 2.3.1) [83, 154]. Die längerkettigen ILs ( $C_{12}$ -Rest) besitzen nach dieser Näherung Mizellenradien und Aggregationszahlen, die allerdings über den für kationische Tenside angegebenen liegen. Der Grund hierfür ist, dass für diese ILs die Annahme von Kugelmizellen im gewählten Konzentrationsbe-

reich nicht mehr zutrifft. So bilden sich nach Kosswig und Stache bei einem Stoffmengenverhältnis von Solubilisat:Tensid von 1 nichtsphärische, z. B. zylindrische Mizellen, während die Annahme von Kugelmizellen für kürzerkettige ILs (bei einem Stoffmengenverhältnis von 0,1) gerechtfertigt ist [86]. Zusammenfassend legen die Ergebnisse aus den Solubilisierungsexperimenten und die zufriedenstellende Übereinstimmung der abgeschätzten Mizellenradien mit den Literaturwerten nahe, dass die untersuchten Alkylimidazoliumperphenate in wässriger Phase ebenfalls Mizellen bilden.

### 5.1.2 Mizellen als Ursprung der katalytischen Aktivität

Die Beteiligung von Mizellen an der Reaktion kann auf verschiedene Arten nachgewiesen werden. Zu beachten ist dabei, dass die Mizellbildung möglichst unter Reaktionsbedingungen, d. h. bei erhöhter Temperatur und gleicher Zusammensetzung der wässrigen Phase, untersucht wird. Wie in Kapitel 2.3.1 dargelegt wurde, ist die häufigste Methode zum Nachweis von Mizellen die Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC). Die Untersuchung des vorliegenden Epoxidierungssystems ist aufgrund der Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erschwert. Insbesondere die Messung der Leitfähigkeit ist mit gängigen Elektroden (Pt, C) nicht möglich, da sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  an diesen Elektroden zersetzt [155]. Die Messung der Oberflächenspannung z. B. mithilfe eines Blasen tensiometers ist hingegen ohne Zersetzung möglich (vgl. Kapitel 5.2.2.1); ein geeignetes Gerät zur Messung und v. a. die benötigten Probenmengen standen aber am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik nicht zur Verfügung. Vorversuche am Institut für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth bei Prof. Karg konnten für [OMMIM]ReO<sub>4</sub> in wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur zwar die Bildung von Mizellen durch dynamische Lichtstreuung (DLS) zeigen, eine quantitative Auswertung war aber aufgrund der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung an der Küvettenwand nicht möglich. Zudem konnte Attila Bóta (Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest) durch TEM-Untersuchungen im Rahmen der Kooperation zu diesem Projekt mit der TU München (Arbeitsgruppe Cokoja, Lehrstuhl für Anorganische Chemie) nachweisen, dass dieselbe IL in wässriger Lösung (ohne  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) Mizellen bildet.

Für diese Arbeit wurde die CMC zum einen durch Solubilisierungsexperimente und zum anderen nach der sogenannten kinetischen Methode [88] bestimmt. Die Untersuchung beschränkte sich dabei v. a. auf die in der Katalyse aktivste IL [OMMIM]ReO<sub>4</sub>, wobei Ergebnisse mit [OMIM]ReO<sub>4</sub> zum Vergleich herangezogen wurden.

### CMC-Bestimmung über die Solubilisierung von Cyclooctan

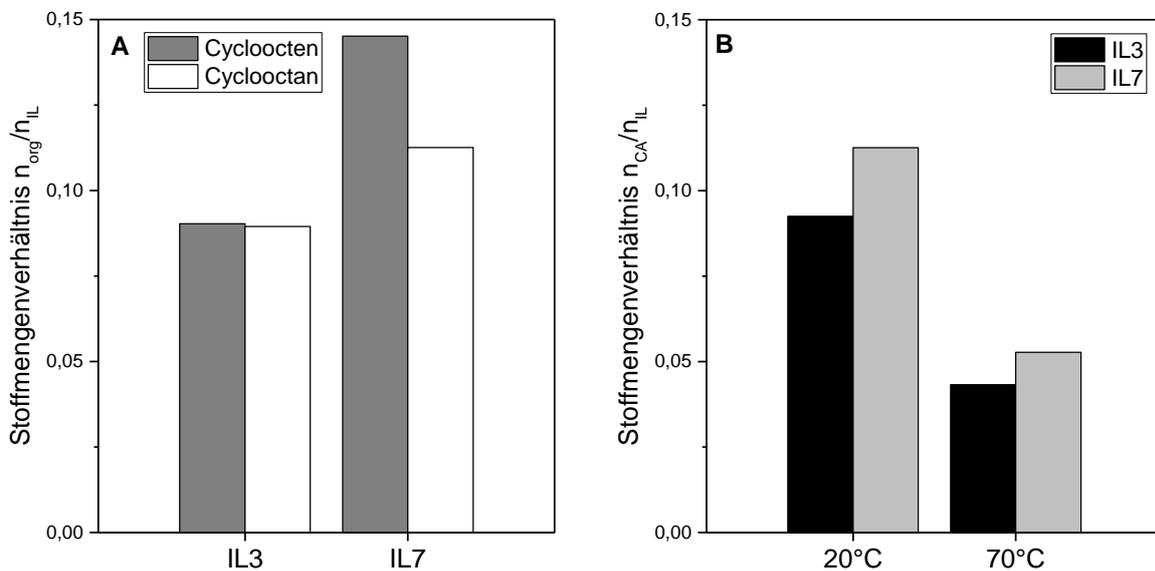
Die Solubilisierung hydrophober Stoffe ist ein indirekter Nachweis für Mizellen, der sich zur Bestimmung der CMC eignet (vgl. Kapitel 2.3.1). In der Literatur werden dafür häufig Farbstoffe oder Polyaromaten wie Pyren verwendet. Hier wurde die Methodik, die in Kapitel 5.1.1.2 beschrieben wird, adaptiert, um einerseits die Veränderung gegenüber dem Reaktionssystem so gering wie möglich zu halten und andererseits auch bei 70 °C eine Messung der Solubilisierung ohne Einfluss der Reaktion zu ermöglichen.

Grundsätzlich bieten sich dazu drei Möglichkeiten an:

- Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  als Lösungsmittel
- Verwendung einer IL mit nichtkatalytischem Gegenion anstelle des  $\text{ReO}_4^-$ -Anions
- Verwendung von Cyclooctan anstelle des Edukts Cycloocten

Sowohl bei Verwendung eines anderen Lösungsmittels (vgl. Diskussion der Löslichkeiten in Kapitel 4.3.1) als auch einer anderen IL ist zu erwarten, dass die Mizellbildung und somit die CMC stark beeinflusst wird. Der Einfluss des Solubilisats auf die CMC ist dagegen – v. a. bei ähnlicher chemischer Struktur – eher gering [84], weshalb im Reaktionsgemisch das Olefin Cycloocten durch das inerte Alkan Cyclooctan ersetzt wurde.

Die Validierung der Methode erfolgte durch einen Vergleich der Solubilisierung von Cycloocten und Cyclooctan für zwei verschiedene ILs (3 und 7) bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 (A) gezeigt. Sowohl Cycloocten als auch Cyclooctan werden von IL 7 besser solubilisiert als von IL 3. Im Gegensatz zu IL 3 findet man aber bei IL 7 einen Unterschied in der Solubilisierungskapazität: Cyclooctan wird um etwa 25 % schlechter solubilisiert als Cycloocten. Da aber für die CMC-Bestimmung nicht der absolute Wert der Solubilisierungskapazität, sondern lediglich deren Anstieg als Funktion der Tensidkonzentration entscheidend ist, eignet sich Cyclooctan als Solubilisat und kann anstelle von Cycloocten eingesetzt werden.

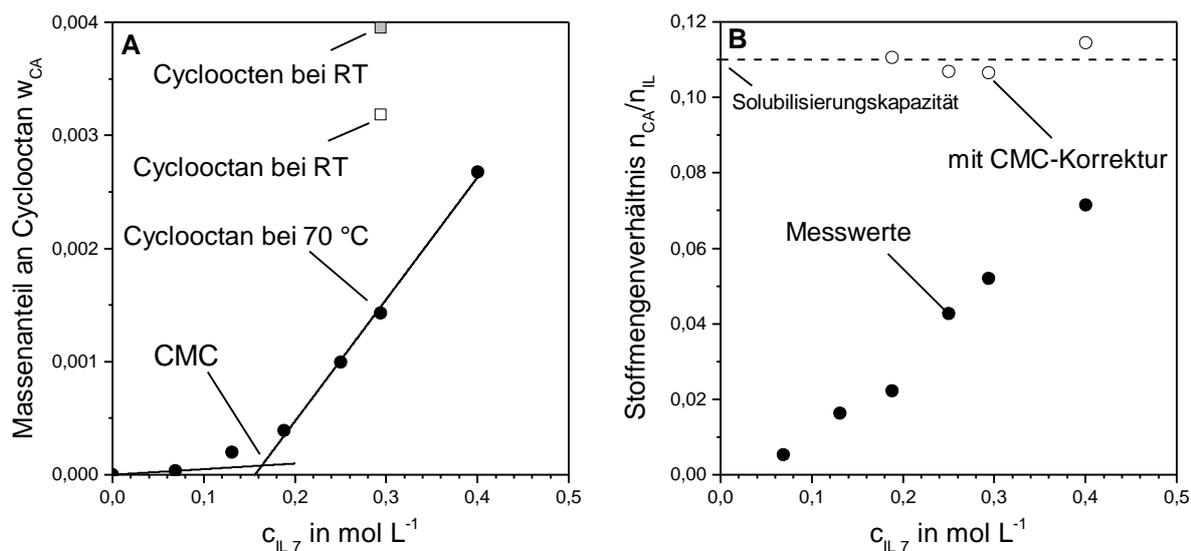


**Abbildung 5.10:** Effekt des Solubilisats bei Verwendung von Cycloocten und Cyclooctan (A) und Effekt der Temperatur mit Cyclooctan als Solubilisat (B) auf die solubilierte Menge an unpolarem Solubilisat für [OMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 3) und [OMMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 7). (Einwaagen entsprechend den Referenzbedingungen, vgl. Kapitel 4.1.2)

Zusätzlich wurde der Effekt der Temperatur auf die solubilierte Menge an Cyclooctan für beide ILs untersucht (Abbildung 5.10 (B)). Dabei fällt auf, dass sich das Stoffmengenverhältnis Cyclooctan:IL bei Erhöhung der Temperatur auf 70 °C für beide ILs ungefähr halbiert. Bei Tensiden steigt die CMC

üblicherweise mit der Temperatur an und somit wird die Anzahl der Mizellen bei konstanter IL-Konzentration geringer, was die Abnahme der Solubilisierung bei höherer Temperatur erklärt. Erwähnenswert ist zudem, dass auch bei höherer Temperatur IL 7 eine höhere Solubilisierungskapazität aufweist und das Verhältnis der solubilisierten Menge an Cyclooctan für beide ILs temperaturunabhängig ist.

Zur Bestimmung der CMC für IL 7 unter Reaktionsbedingungen (70 °C) wurde die Konzentration der IL über einen Bereich von 0 bis 0,4 mol L<sup>-1</sup> variiert und die Menge an solubiliertem Cyclooctan durch Reextraktion mit Heptan bestimmt. In Abbildung 5.11 (A) ist der nichtlineare Verlauf, der für die Bildung von Mizellen charakteristisch ist, zu sehen [84]: Bei niedriger IL-Konzentration hängt die Menge an Solubilisat nur wenig von der IL-Konzentration ab, während ab einer Konzentration von ca. 0,2 mol L<sup>-1</sup> die Konzentration an solubiliertem Cyclooctan in der wässrigen Phase stark und linear mit der IL-Konzentration ansteigt. Durch lineare Extrapolation der beiden Bereiche lässt sich die CMC graphisch als Schnittpunkt der beiden Geraden bei einer IL-Konzentration von 0,16 mol L<sup>-1</sup> ermitteln. Zum Vergleich sind auch die Messwerte für Cyclooctan und Cycloocten bei Raumtemperatur gezeigt.



**Abbildung 5.11:** Graphische Bestimmung der CMC über die Solubilisierung an Cyclooctan bei 70 °C (A) und numerische Berechnung der CMC über die Solubilisierungskapazität (B), vgl. Erläuterungen im Text. Bedingungen: 0 - 1,4 mmol IL, 20 mmol Cyclooctan, 50 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Neben der graphischen Auswertung wurde die CMC zusätzlich über eine numerische Methode auf Grundlage derselben Messwerte bestimmt. Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, dass das Verhältnis der Stoffmenge an Cyclooctan und der Stoffmenge an IL in Mizellen unabhängig von der Konzentration der IL konstant ist. Dieses Verhältnis entspricht der Solubilisierungskapazität  $\kappa$  nach Gleichung (2.2). Vernachlässigt man nun (in guter Näherung) die Löslichkeit von Cyclooctan in Abwesenheit von IL, so lässt sich die CMC über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Messwerten oberhalb der CMC berechnen. Auf diesem Weg erhält man eine CMC von 0,15 mol L<sup>-1</sup>,

die sehr gut mit der graphisch ermittelten CMC übereinstimmt und im mittleren Bereich typischer CMCs von octylsubstituierten Imidazolium-ILs in wässriger Lösung liegt (vgl. Kapitel 2.3.4). Die Größe des  $\text{ReO}_4^-$ -Anions und die daraus resultierende schlechtere Solvatisierung erklärt die geringere CMC im Vergleich zu den homologen Halogenid-ILs. Die errechnete Solubilisierungskapazität von 0,11 stimmt ebenfalls gut mit Literaturwerten überein [84]. Über die Solubilisierungskapazität kann mithilfe der im vorangegangenen Kapitel vorgeschlagenen Methode außerdem der Mizellenradius zu 2,1 nm abgeschätzt werden.

### Kinetische CMC-Bestimmung

In Ergänzung zur Bestimmung der CMC für [OMMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 7) über die Solubilisierung wurde die CMC für diese IL und [OMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 3) auch kinetisch durch Messung der Änderung der Reaktionsrate als Funktion der Konzentration der IL bestimmt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Messung unter Reaktionsbedingungen stattfinden und die ermittelte CMC somit direkt für die kinetische Modellierung der Reaktion als Parameter verwendet werden kann. Die Messungen erfolgten im Bereich der intrinsischen Kinetik, d. h. ohne Stofftransportlimitierung (vgl. dazu Kapitel 5.1.3.2). Abbildung 5.12 (A) zeigt den Verlauf der Anfangsreaktionsrate in Abhängigkeit der Konzentration von IL 7. Wie bei den Solubilisierungsexperimenten (Abbildung 5.11) weist auch diese Messreihe den für die Beteiligung von Mizellen charakteristischen Knick im unteren Konzentrationsbereich auf. Durch Extrapolation der Messwerte der beiden Konzentrationsbereiche lässt sich hier ebenfalls die CMC graphisch als Schnittpunkt beider Geraden ermitteln. Der Wert für die CMC beträgt 0,11 mol L<sup>-1</sup> und liegt damit nur geringfügig unterhalb des CMC-Werts aus den Solubilisierungsversuchen (0,16 mol L<sup>-1</sup>).

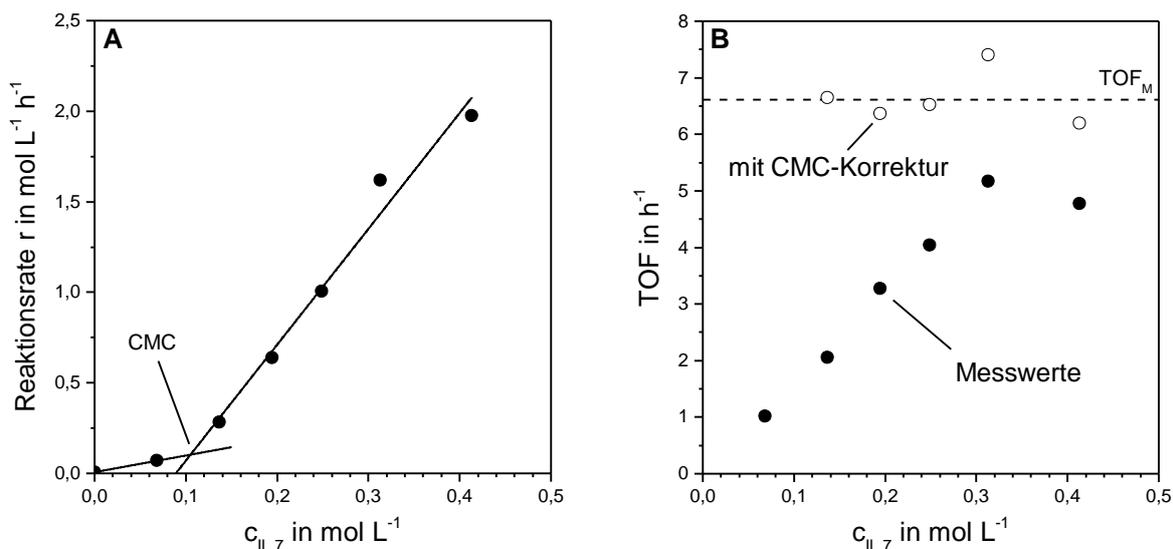
Auch für die kinetische CMC-Bestimmung wurde ein numerisches Verfahren angewandt. Dieses beruht auf der Überlegung, dass die TOF bezogen auf eine Mizelle und somit auch die mittlere TOF bezogen auf eine Formeleinheit der katalytischen IL im linearen Bereich oberhalb der CMC konstant sein muss (vgl. Abbildung 5.12 (B)). Entsprechend ergibt sich für die Definition der TOF aus Gleichung (4.4) eine Korrektur um diejenige Stoffmenge an IL  $n_{\text{CMC}}$ , die bei Erreichen der CMC als Monomere in Lösung vorliegt und somit nicht an der mizellaren Reaktion teilnimmt:

$$\text{TOF}_M = \frac{U n_{\text{CE},0}}{(n_{\text{Kat}} - n_{\text{CMC}}) t} \quad (5.6)$$

Durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate kann auch hier die Abweichung der  $\text{TOF}_M$ -Werte für die verschiedenen Messpunkte vom Mittelwert der  $\text{TOF}_M$  minimiert werden und damit  $n_{\text{CMC}}$  ermittelt werden. Nach Gleichung (4.11) ergibt sich daraus die CMC zu 0,094 mol L<sup>-1</sup>.

Für die Abweichung der CMC, die über die Solubilisierung von Cyclooctan ermittelt wurde, von der kinetisch bestimmten CMC lassen sich mehrere Gründe anführen. So ist es möglich, dass auch schon unterhalb der CMC eine Erhöhung der IL-Konzentration die Reaktionsrate steigert, indem die Grenzflächenspannung durch die IL herabgesetzt wird oder bereits prä-mizellare Aggregate, die sich unter-

halb der CMC ausbilden, einen positiven Einfluss auf die Reaktionsrate ausüben. Zudem sind Cycloocten und Cyclooctan zwar ihrer chemischen Struktur nach sehr ähnlich, können aber dennoch zu unterschiedlich guter Solubilisierung führen (vgl. Abbildung 5.10 (A)). Die Tatsache, dass bei Raumtemperatur etwas mehr Cycloocten als Cyclooctan solubilisiert wird, spricht ebenso für eine geringfügig andere CMC in Abhängigkeit vom Solubilisat. Da die kinetische Bestimmung unter Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde, wird für die kinetische Modellierung im folgenden Kapitel auf den CMC-Wert aus dieser Bestimmung zurückgegriffen.



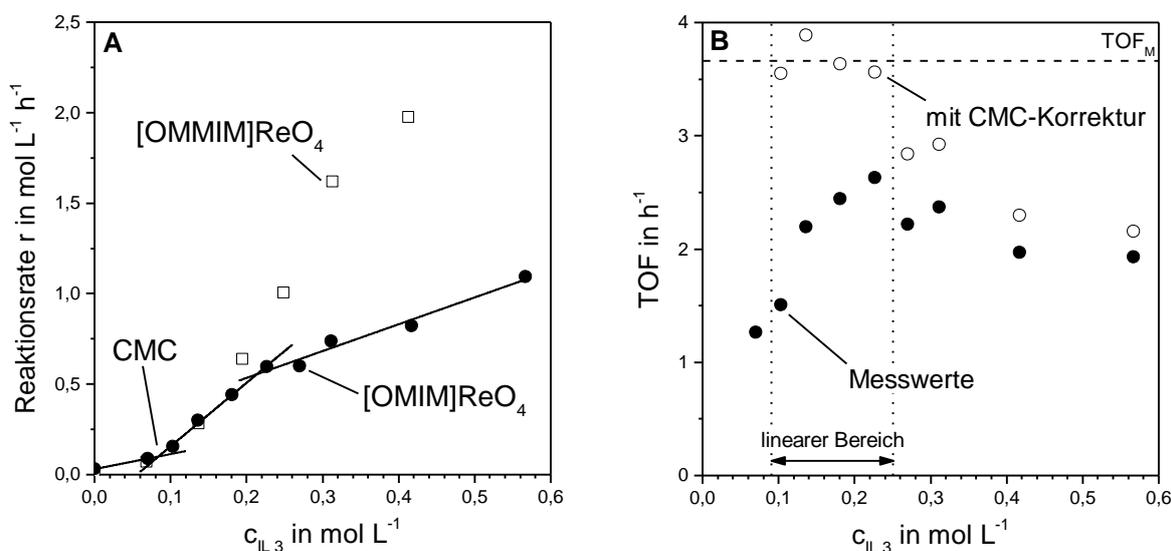
**Abbildung 5.12:** Graphische Bestimmung der CMC von [OMMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 7) über die Reaktionsrate bei 70 °C (A) und numerische Berechnung der CMC über die mizellare TOF (B), vgl. Erläuterungen im Text. Bedingungen: 0-1,4 mmol IL, 20 mmol Cyclooctan, 50 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Zum Vergleich wurde die CMC auch für IL 3 ([OMIM]BF<sub>4</sub>) bestimmt, die zwar ähnlich viel Cyclooctan zu solubilisieren vermag, aber eine deutlich geringere katalytische Aktivität zeigt. Die kinetische Methode ergibt in diesem Fall eine CMC von 0,084 mol L<sup>-1</sup>, d. h. erwartungsgemäß ist der Einfluss der Methylgruppe in C2-Position auf die CMC gering. Der geringe Einfluss zusätzlicher Methylgruppen auf die CMC wird in der Literatur u. a. auch für ammoniumbasierten Tenside berichtet [83]. Im unteren Konzentrationsbereich (bis ca. 0,15 mol L<sup>-1</sup>) sind die gemessenen Reaktionsraten der beiden ILs überdies gleich, was mit der ähnlichen molekularen Umgebung begründet werden kann.

Im Gegensatz zu IL 7 weist IL 3 allerdings bei 0,23 mol L<sup>-1</sup> einen weiteren Knickpunkt mit einem anschließend flacheren (linearen) Verlauf der Reaktionsrate auf. Stofftransportlimitierung als mögliche Ursache kann in diesem Fall ausgeschlossen werden, da bei der wesentlich aktiveren IL 7 in diesem Konzentrationsbereich keine Limitierung durch Stofftransport beobachtet wurde. Aus konduktometrischen CMC-Messungen ist bekannt, dass eine weitere CMC immer dann auftritt, wenn sich die Mizellstruktur ändert [83]. Daher liegt es auch hier nahe, dass sich die Form der gebildeten Mizellen ab dieser Konzentration verändert. Ein Wechsel von sphärischen zu zylindrischen Mizellen könnte

wegen der geringfügig kleineren Kopfgruppe und dem aciden Proton in C2-Position begünstigt sein und würde zudem aufgrund der veränderten räumlichen Anordnung die niedrigere Aktivität erklären. Allerdings sollte bei der Bildung von zylindrischen Mizellen auch die Solubilisierungskapazität deutlich zunehmen, was bei IL 3 nicht beobachtet wird.

Ergänzend wurde auch für IL 3 die CMC über die bereits erläuterte numerische Auswertung der Messwerte ermittelt. Hierzu wurden in diesem Fall aber nur die Messwerte im linearen Bereich nach der ersten (unteren) CMC einbezogen. Der erhaltene CMC-Wert von  $0,059 \text{ mol L}^{-1}$  ist in guter Übereinstimmung mit der graphisch ermittelten CMC.



**Abbildung 5.13:** Graphische Bestimmung der CMC von [OMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 3) über die Reaktionsrate bei 70 °C im Vergleich zu IL 7 (A) und numerische Berechnung der CMC über die mizellare TOF (B), vgl. Erläuterungen im Text. Bedingungen: 0-1,4 mmol IL, 20 mmol Cyclooctan, 50 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Tabelle 5.3:** Zusammengefasste Ergebnisse der Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) von [OMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 3) und [OMMIM]ReO<sub>4</sub> (IL 7) über die Solubilisierung von Cyclooctan und die Reaktionsrate in der Cyclooctenepoxidierung.

IL	CMC über Solubilisierung in $\text{mol L}^{-1}$		CMC über Reaktionsrate in $\text{mol L}^{-1}$	
	graphisch	numerisch	graphisch	numerisch
3	-	-	0,084	0,059
7	0,15	0,16	0,11	0,094

Zusammenfassend kann man festhalten, dass neben den eingangs erwähnten qualitativen Befunden über Lichtstreuung und TEM durch die Messung der CMC nachgewiesen werden konnte, dass die katalytisch aktiveren Perrhenat-ILs unter Reaktionsbedingungen Mizellen bilden. Die katalytische Aktivität beruht auf der Bildung dieser Mizellen, d. h. es handelt sich um mizellare Katalyse, wie

durch Variation der IL-Konzentration in der Epoxidierungsreaktion gezeigt werden konnte. Sowohl die CMC-Bestimmung über Solubilisierung von Cyclooctan als auch über die Reaktionsgeschwindigkeit in der Epoxidierung von Cycloocten eignet sich zur Charakterisierung dieser ILs. Tabelle 5.3 fasst die Methoden zur CMC-Bestimmung und die erhaltenen Werte für die ILs 3 und 7 zusammen.

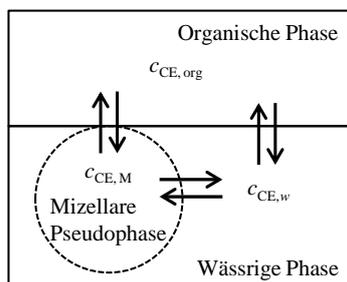
### 5.1.3 Kinetische Beschreibung durch ein modifiziertes enzymkinetisches Modell

*In diesem Kapitel soll auf der Grundlage von Experimenten ein Modell zur kinetischen Beschreibung der mizellar-katalytischen Epoxidierung von Cycloocten mit der ionischen Flüssigkeit [OMMIM]ReO<sub>4</sub> entwickelt werden. Zunächst werden dazu in Kapitel 5.1.3.1 die Vorgehensweise bei der Modellbildung und verschiedene Modellvorstellungen erläutert. Im anschließenden Kapitel 5.1.3.2 wird der mögliche Einfluss des Stofftransports unter den gewählten Reaktionsbedingungen diskutiert. In den beiden folgenden Kapiteln wird die Beschreibung der intrinsischen Kinetik der Reaktion zunächst mit einem formalkinetischen Potenzansatz und dann mit einem Ansatz aus der Enzymkinetik vorgestellt. Eine Diskussion der Grenzen des jeweils verwendeten Modells schließt dieses Kapitel ab.*

#### 5.1.3.1 Vorüberlegungen zur Modellbildung

Da zu Beginn der Reaktion zwei Phasen (wässrig und organisch) vorliegen, ist davon auszugehen, dass Stoffübergänge bei der Modellierung der Reaktion eine Rolle spielen. Zusätzlich findet die Epoxidierung (überwiegend) unter Beteiligung von Mizellen statt, sodass auch der Stoffübergang in bzw. an die Mizellen u. U. berücksichtigt werden muss. Abbildung 5.14 zeigt schematisch die möglichen Stoffübergangswege des Edukts Cycloocten im Verlauf der Reaktion:

- Stoffübergang von der organischen in die wässrige Phase
- Stoffübergang von der wässrigen in die mizellare Pseudophase
- Stoffübergang von der organischen Phase in die mizellare Pseudophase



**Abbildung 5.14:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Stoffübergänge bei der mizellar-katalytischen Epoxidierung.

Dabei ist eine Stofftransportlimitierung von der wässrigen in die mizellare Pseudophase sehr unwahrscheinlich, weil die Mizellen aufgrund ihrer kleinen Größe eine enorm große Gesamtoberfläche besitzen (bis zu  $10000 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ ) [83, 95]. Diese Betrachtung gilt aber nicht für den direkten Stoffübergang

von der organischen Phase in die mizellare Pseudophase, da diese über die makroskopische Phasengrenze erfolgen muss und somit u. a. von der Tropfengröße der dispergierten organischen Phase abhängig ist. Zudem ist nicht auszuschließen, dass der direkte Übergang von der organischen Phase in die Mizelle, die sich an der Phasengrenze aus an der Oberfläche adsorbierten IL-Monomeren bildet, den Stofftransport verbessert und ein Grund für die verbesserte Aktivität bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Katalysatoren ist. Im folgenden Kapitel werden daher zunächst die Ergebnisse zum Einfluss des Stofftransports vorgestellt und diskutiert.

Eine Trennung der Solubilisierung bzw. des Beitrags zum Stofftransport von der katalytischen Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  für die Reaktion ist schon deswegen nicht möglich, weil die verwendete IL beide Funktionen in sich vereint und daher als bifunktionaler Katalysator anzusehen ist. Eine Möglichkeit, die an der Reaktion beteiligten mizellaren Aggregate zu modellieren, besteht darin, die Mizellen als Nanoreaktoren zu betrachten. Diese Vorstellung findet sich auch in der Enzymkinetik wieder und wird bereits zur Modellierung mizellar-katalytischer Reaktionen verwendet [94].

Für die kinetische Beschreibung dienen die folgenden Aspekte als Kriterien bzw. Leitlinien bei der Entwicklung eines Modells:

- Die Beteiligung von Mizellen an der Reaktion soll berücksichtigt werden.
- Der Verlauf der Reaktion soll über den gesamten Umsatzbereich modelliert werden, was z. B. für die Modellierung eines Batch-Reaktors oder einer Rührkesselkaskade von Relevanz ist.
- Die im Experiment beobachteten Tendenzen bei der Variation der Konzentrationen und der Temperatur sollen zumindest qualitativ richtig durch das Modell beschrieben werden.

### 5.1.3.2 Untersuchungen zum Einfluss des Stofftransports

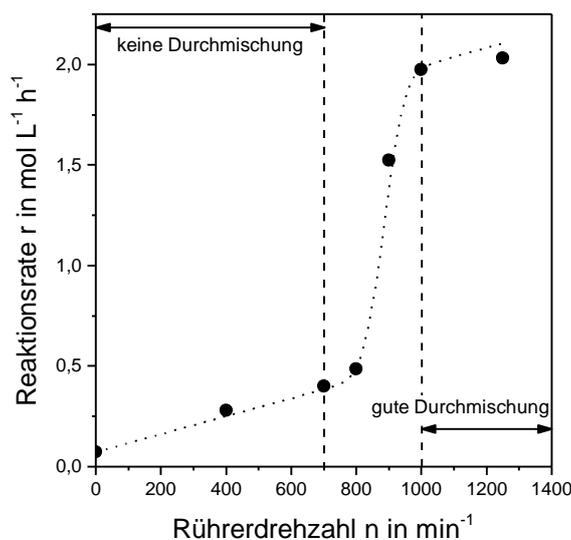
In der Zweiphasenkatalyse ist der Übergang des Edukts in die Katalysatorphase Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion. Aus diesem Grund ist es vor der Bestimmung der chemischen (intrinsischen) Kinetik wichtig, zu wissen, ob die Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen einer Stofftransportlimitierung unterliegt. Zu diesem Zweck wurden Versuche zum Einfluss der Rührerdrehzahl und der Temperatur auf die Reaktionsrate durchgeführt.

#### Variation der Rührerdrehzahl und Tropfengröße

Experimente mit variierender Rührerdrehzahl erlauben es, den Einfluss des äußeren Stofftransports auf die untersuchte Reaktion zu beurteilen. Eine Erhöhung der Rührerdrehzahl sorgt dabei für größere Scherkräfte in der Umgebung des Rührers, die den Tropfenzerfall begünstigen und somit für eine größere Phasengrenzfläche  $a$  sorgen (vgl. Kapitel 2.4.2). Im kinetisch limitierten Bereich, d. h. in Abwesenheit von Stofftransporteinflüssen, ist die Reaktionsrate  $r$  demnach unabhängig von der Rührerdrehzahl. Dies wird aus Abbildung 5.15 ersichtlich, die die experimentell ermittelten Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl  $n$  zeigt.

Bei niedrigen Rührerdrehzahlen unter ca.  $700 \text{ min}^{-1}$  wird die organische Phase nicht in der wässrigen Phase dispergiert, es liegen zwei getrennte Phasen vor. Der lineare Anstieg der Reaktionsrate in diesem Bereich rührt vermutlich von der besseren Durchmischung in der wässrigen Phase und der daraus

resultierenden geringeren Filmschichtdicke an der Phasengrenze her. Im anschließenden Übergangsbereich zwischen 700 und 1000  $\text{min}^{-1}$  wird die Phasengrenze aufgebrochen und ein Teil der organischen Phase als Tropfen dispergiert. Bei Rührerdrehzahlen über 1000  $\text{min}^{-1}$  ist das Reaktionsgemisch milchig-weiß und über die gesamte Füllhöhe gut durchmischt. Die Auftragung zeigt, dass bei diesen Rührergeschwindigkeiten fast keine Änderung der Reaktionsrate mehr beobachtet wird. Die maximale Rührerdrehzahl von 1250  $\text{min}^{-1}$  ist daher geeignet für die Bestimmung der intrinsischen Kinetik der Reaktion.

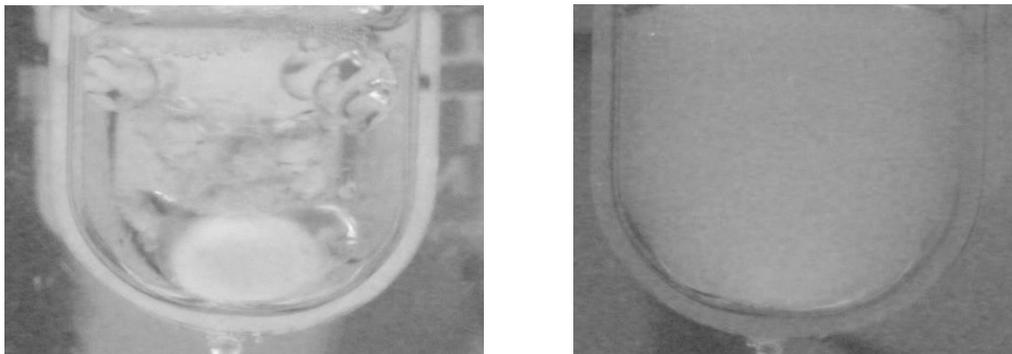


**Abbildung 5.15:** Reaktionsrate  $r$  in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl  $n$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Für eine Modellierung des Stofftransportes ist eine Abschätzung der Tropfengrößen der dispergierten Phase bei hohen Rührerdrehzahlen wünschenswert. Dies ist allerdings problematisch, da systematische Untersuchungen zu diesem Thema in der Literatur nicht für Magnetrührer durchgeführt wurden. Zu erwarten ist überdies eine relativ breite Tropfengrößenverteilung, da in den Experimenten aufgrund der kleinen Reaktordimensionen keine Strombrecher verwendet werden konnten und der Volumenanteil der dispersen organischen Phase mit ca. 50 % hoch ist, was die Tropfenkoaleszenz begünstigt. Zur groben Abschätzung der Tropfengrößen kann angenommen werden, dass bei milchig-trüben Emulsionen mit mittleren Tropfendurchmessern zwischen 1 mm und 0,1  $\mu\text{m}$  zu rechnen ist [86]. Die geplanten Untersuchungen der Epoxidierung im Schlaufenreaktor (vgl. Kapitel 5.3) sollen durch einen geringeren Volumenanteil der organischen Phase (ca. 1 %) und eine engere Tropfengrößenverteilung auch eine detaillierte Beschreibung des Stofftransportes ermöglichen.

Die Tropfengröße hängt neben der Rührerdrehzahl gemäß der Weber-Zahl  $We$  (Gleichung (2.19)) auch von der Grenzflächenspannung der beiden nichtmischbaren Phasen ab. Da die IL grenzflächenaktiv ist, wird die Grenzflächenspannung in Gegenwart einer IL deutlich erniedrigt. Über eine einfache Methode (vgl. Anhang A.2) kann der Einfluss der IL auf die Grenzflächenspannung abgeschätzt werden: So

verringert sich die Grenzflächenspannung zwischen Cycloocten und wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Zugabe der IL von 19 auf 1,4 mN m<sup>-1</sup>. Den Effekt, den die IL auf die Grenzflächenspannung und somit auch auf die Emulsionsbildung hat, illustriert Abbildung 5.16. Im linken Bild ist die Durchmischung der Reaktionsphasen ohne IL gezeigt; die Durchmischung ist inhomogen und zeichnet sich durch große Tropfen der organischen Phase aus. Nach Zugabe von IL (rechts) wird das Reaktionsgemisch bei ansonsten gleicher Zusammensetzung milchig-trüb und es ist keine Phasengrenze mehr erkennbar. Für die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes hat dies keinerlei Konsequenzen, da sich die Phasen auch mit IL gut und zügig trennen, sobald der Rührer angehalten wird.



**Abbildung 5.16:** Reaktionsansatz ohne (links) und mit (rechts) IL bei 70 °C und einer Rührerdrehzahl von 1250 min<sup>-1</sup> bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

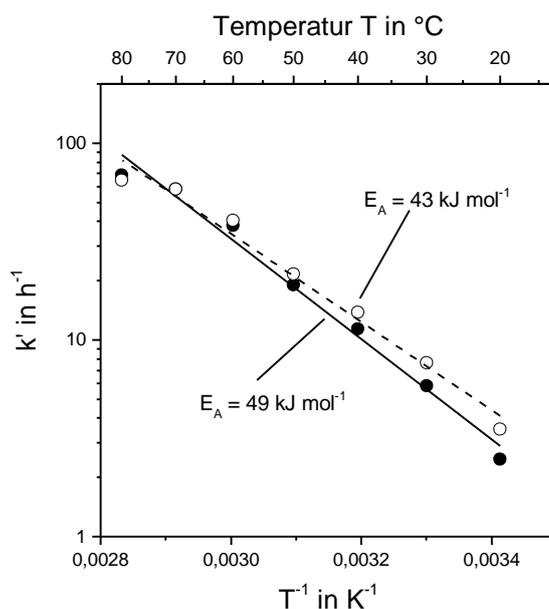
### Variation der Temperatur

Neben der Variation der Rührerdrehzahl dient eine Variation der Reaktionstemperatur dazu, Einflüsse auf die Reaktion durch Stofftransporteffekte zu erkennen bzw. eine Stofftransportlimitierung auszuschließen. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden Versuche in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C bei im Übrigen konstanten Bedingungen durchgeführt. Hinweise auf den Einfluss des Stofftransports erhält man über die logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur nach Arrhenius (Kapitel 2.4.2). Für die Berechnung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  wird nach Gleichung (5.7) eine Reaktion (pseudo)erster Ordnung für das organische Edukt Cycloocten angenommen. Da die Konzentration des Katalysators konstant ist und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in wässriger Phase in hoher Konzentration (und somit ebenfalls näherungsweise konstant) vorliegt, beinhaltet  $k_{\text{eff}}$  die konstanten Konzentrationen dieser beiden Komponenten.

$$r = k_{\text{eff}} c_{\text{CE,org}} = k' K_{\text{N}} c_{\text{CE,org}} \quad (5.7)$$

Die graphische Auswertung in Abbildung 5.17 basiert überdies auf der Annahme eines konstanten Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{N}}$ , über den man die effektive Konzentration an Cycloocten in wässriger Phase erhält. Der lineare Verlauf der Messdaten bestätigt, dass der Stofftransport unter den gewählten Bedingungen nicht limitierend wirkt; lediglich der letzte Messpunkt bei 80 °C liegt unter der Aus-

gleichsgeraden, was als Hinweis auf eine einsetzende Limitierung bei höherer Temperatur gewertet werden kann. Eine Erweiterung der Messreihe zu höheren Temperaturen mit dem Ziel, die Stofftransportlimitierung nachzuweisen, war allerdings wegen der stärker werdenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung nicht möglich und daher auch nicht sinnvoll. Die errechnete Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  spricht zudem dafür, dass im untersuchten Temperaturbereich die intrinsische Reaktionsrate gemessen wurde, und befindet sich im Bereich intrinsischer Aktivierungsenergien aus der Literatur ( $34 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) für Epoxidierungsreaktionen, die für verschiedene Katalysatoren in der Gas- oder Flüssigphase bestimmt worden sind [156 - 159].



**Abbildung 5.17:** Arrhenius-Diagramm von  $k'$  (Gl. (5.7)) bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 80 °C mit IL 7 und Referenzeinwaagen (vgl. Kapitel 4.1.2). Gefüllte Symbole:  $K_N = \text{const} = 6,38 \cdot 10^{-5}$ . Offene Symbole: Die Temperaturabhängigkeit von  $K_N$  wurde durch Interpolation der Messwerte bei 20 °C und 70 °C berücksichtigt.

Da  $K_N$  von der Temperatur abhängt, wurde die Auswertung nach Gleichung (5.7) auch mit einem temperaturkorrigierten Verteilungskoeffizienten vorgenommen, indem die experimentell ermittelten Werte für  $K_N$  bei 20 °C und 70 °C linear interpoliert wurden. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 5.17 dargestellt und zeigt, dass sich eine geringfügig kleinere Aktivierungsenergie von  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  ergibt. Auch in diesem Fall sprechen weder die Aktivierungsenergie noch der Verlauf der Auftragung für eine Limitierung der Reaktionsrate durch Stofftransporteffekte, weshalb im Folgenden davon ausgegangen wird, dass die gemessenen Reaktionsraten unter den gewählten Versuchsbedingungen den intrinsischen Raten entsprechen.

### 5.1.3.3 Beschreibung über einen formalkinetischen Potenzansatz

Viele chemische Reaktionen lassen sich mit hinreichender Genauigkeit mit einem formalkinetischen Potenzansatz beschreiben, in den die Konzentrationen der verschiedenen Edukte mit jeweils experi-

mentell bestimmten Reaktionsordnungen eingehen. Auch in dieser Arbeit wurde für die untersuchte Cyclooctenepoxidierung zunächst dieses formalkinetische Modell angenommen. Auf der Grundlage des vorangegangenen Kapitels können Stofftransporteffekte auf die Reaktion ausgeschlossen werden. Für eine allgemein gültige Beschreibung ist es hier wichtig, dass die Beteiligung von Mizellen an der Reaktion im Modell berücksichtigt wird.

### **Einfluss der Katalysatorkonzentration**

Aus Kapitel 5.1.2 ist bereits bekannt, dass die Variation der Katalysatormenge in der mizellarkatalysierten Epoxidierung einen nichtlinearen Einfluss auf die Reaktionsrate ausübt. Wie aus Abbildung 5.18 zu erkennen ist, lassen sich zwei Bereiche für die Reaktionsrate unterscheiden: Bei IL-Konzentrationen unterhalb der CMC verhalten sich die IL-Monomere wie ein gelöstes Salz in wässriger Phase, d. h. die Reaktion findet in der wässrigen Phase statt. Dies bestätigen die Ergebnisse mit anorganischen Perrhenatsalzen (hier  $\text{NaReO}_4$ ) als Katalysator, die im niedrigen Konzentrationsbereich vergleichbare Reaktionsraten besitzen. Erstaunlich ist dabei, dass die Reaktionsrate nicht linear von der  $\text{NaReO}_4$ -Konzentration abhängt (Abbildung 5.18 (B)), was entweder als Hinweis auf Stofftransporteinflüsse gewertet werden kann oder zeigt, dass der Katalysator bei der Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Reaktionsordnung kleiner als 1 besitzt. Bei IL-Konzentrationen oberhalb der CMC findet die Reaktion hauptsächlich unter Beteiligung von Mizellen statt, was auch den großen Aktivitätsunterschied zwischen Perrhenat-IL und  $\text{NaReO}_4$  erklärt.

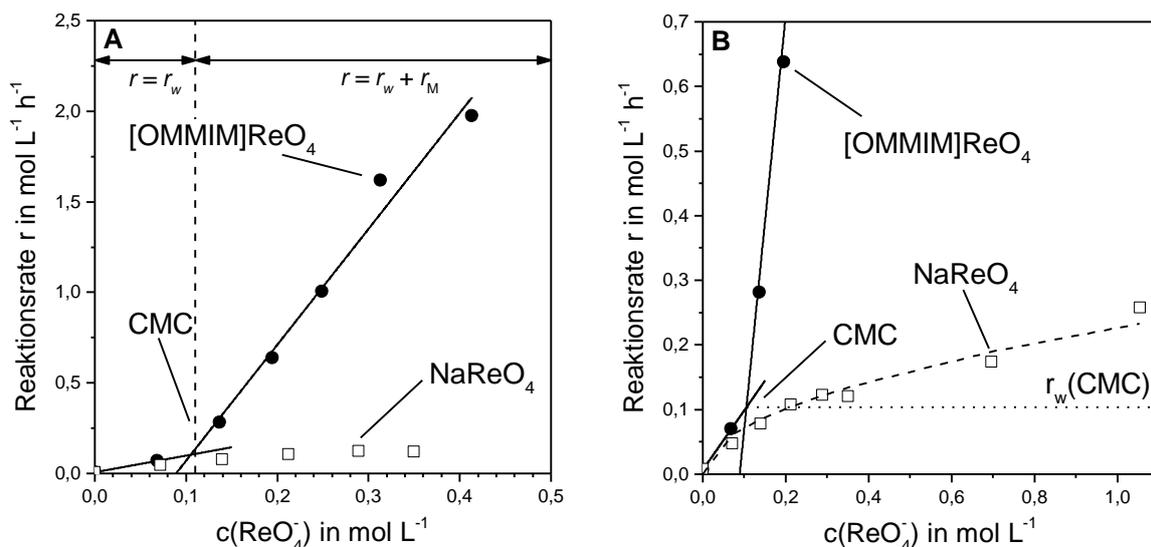
Die globale Reaktionsrate  $r$  setzt sich demnach anteilig aus der Reaktion in wässriger Phase ( $r_w$ ) und der Reaktion unter Beteiligung von Mizellen ( $r_M$ ) zusammen:

$$r = r_w + r_M \quad (5.8)$$

Die Reaktion in wässriger Phase wird wegen der sehr niedrigen Konzentration an Cycloocten näherungsweise über einen Ansatz pseudoerster Ordnung in Cycloocten beschrieben, wobei  $r_w$  zusätzlich proportional zur Katalysatorkonzentration ist:

$$r_w = k_{w,\text{eff}} \cdot c_{\text{IL}} \cdot K_{\text{N}} \cdot c_{\text{CE,org}} \quad (5.9)$$

Die Annahme einer konstanten Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (in  $k_{w,\text{eff}}$  enthalten) und der einfache Ansatz sind schon allein deswegen gerechtfertigt, weil der Beitrag von  $r_w$  zur Gesamtrate bei höheren IL-Konzentrationen ohnehin sehr gering ist, wie Abbildung 5.18 (B) beweist. Für die Modellierung der Gesamtrate bei Konzentrationen oberhalb der CMC wird angenommen, dass die Konzentration an IL-Monomeren und damit die Reaktionsrate in wässriger Phase konstant bleibt und der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $c_{\text{IL}} = \text{CMC}$  entspricht ( $r_w(\text{CMC})$ ).



**Abbildung 5.18:** Einfluss der  $\text{ReO}_4^-$ -Konzentration auf die gemessene Anfangsreaktionsrate  $r$  mit ionischer Flüssigkeit oder dem Natriumsalz als Katalysator (A) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2). (B) zeigt einen Ausschnitt mit vergrößerter Ordinate.

Auch für die Beschreibung der Reaktionsrate unter Beteiligung von Mizellen  $r_M$  wird zunächst ein Ansatz pseudoerster Ordnung für Cycloocten gewählt:

$$r_M = k_{\text{eff},M} \cdot c_{\text{IL},M} \cdot K_N \cdot c_{\text{CE,org}} \quad (5.10)$$

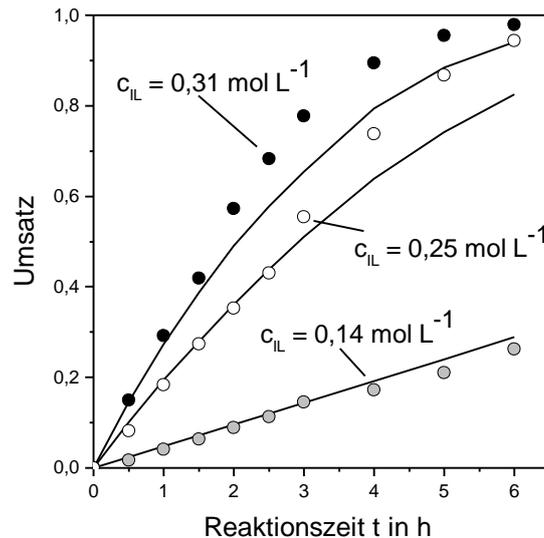
Um der Bildung von Mizellen oberhalb der CMC Rechnung zu tragen, geht in die Definition von  $r_M$  lediglich die Konzentration an IL  $c_{\text{IL},M}$  ein, die an der Bildung von Mizellen beteiligt ist und dementsprechend nicht als Monomere in wässriger Lösung vorliegt:

$$c_{\text{IL},M} = c_{\text{IL}} - \text{CMC} \quad (5.11)$$

Als CMC für die Modellierung wird der in Kapitel 5.1.2 graphisch ermittelte Wert von  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  verwendet. Da die IL-Konzentration in erster Näherung keinen Einfluss auf die Größe und die Struktur der einzelnen Mizellen hat, nimmt die Reaktionsrate in diesem Bereich linear mit der Zahl der Mizellen und damit der IL-Konzentration zu. Dies wird durch den Verlauf der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Abbildung 5.18) bestätigt und entspricht zudem der Vorstellung, dass die gebildeten Mizellen wie Nanoreaktoren unabhängig voneinander arbeiten. Der lineare Anstieg oberhalb der CMC belegt zudem, dass in diesem Bereich kein Einfluss durch den Stofftransport auftritt. Das spricht dafür, dass der Stoffübergang direkt von der organischen Phase in die Mizellen erfolgt und somit proportional zur Anzahl der Mizellen ist.

Zur Validierung kann das vorgeschlagene Modell zur Berechnung der Umsätze als Funktion der Reaktionszeit verwendet werden. In Abbildung 5.19 sind die experimentell ermittelten Umsätze den model-

lierten Werten gegenübergestellt. Bei Umsätzen kleiner als ca. 50 % stimmen dabei die Werte auf Basis des Modells gut mit den experimentell bestimmten Umsätzen überein, während bei höheren Umsätzen die Messwerte deutlich unterschätzt werden. Dies ist wahrscheinlich eine Folge davon, dass in dem bisherigen Modell eine Beschreibung nach pseudoerster Ordnung bezüglich Cycloocten gewählt wurde. Um das Modell zu verbessern, wird im Folgenden der Einfluss der Eduktkonzentrationen genauer untersucht.



**Abbildung 5.19:** Gemessene und nach dem Modell pseudoerster Ordnung modellierte Umsätze (Punkte bzw. Linien) für verschiedene IL-Konzentrationen als Funktion der Reaktionszeit bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

### **Einfluss der Konzentrationen der Edukte Cycloocten und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Eine Verbesserung der formalkinetischen Beschreibung erreicht man oft durch Bestimmung der Reaktionsordnungen aller Reaktanten. Aus diesem Grund wird der Ansatz aus Gleichung (5.10) um die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration als Faktor mit der Ordnung  $m$  erweitert:

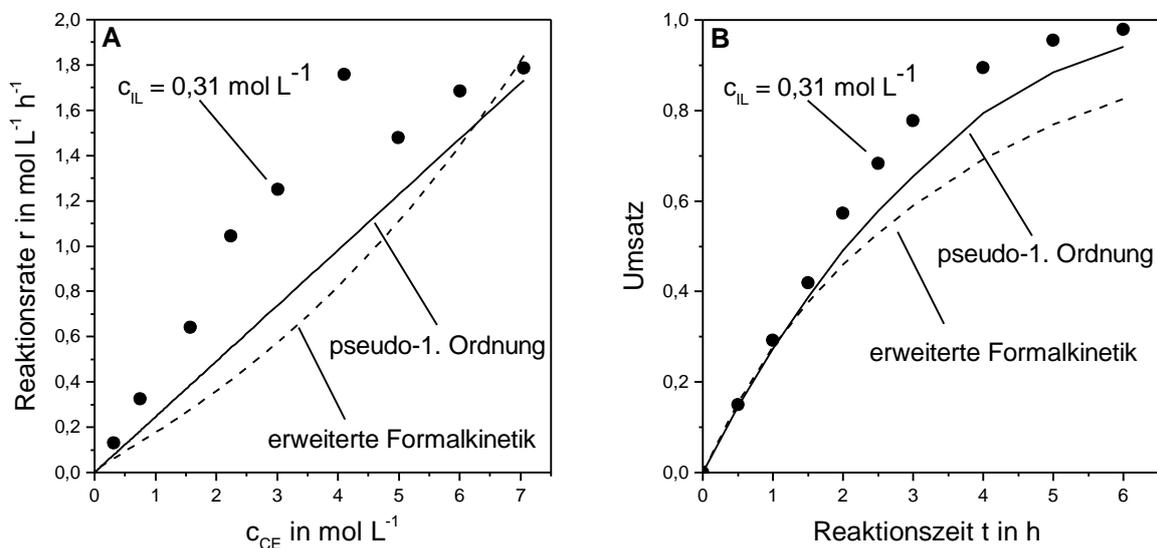
$$r_M = k_{\text{eff},M} \cdot c_{\text{IL},M} \cdot K_N \cdot c_{\text{CE,org}}^n \cdot c_{\text{H}_2\text{O}_2,\text{org}}^m \quad (5.12)$$

Zur Bestimmung der Ordnungen  $n$  und  $m$  wurde sowohl die Konzentration von Cycloocten als auch von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variiert, indem in der organischen Phase Cycloocten mit Cyclooctan und in der wässrigen Phase H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>O verdünnt wurde.<sup>2</sup> Aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden die Ordnungen für Cycloocten ( $n = 0,8 - 1$ ) und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $m = 2$ ) berechnet. Vergleichbare Reaktionsordnungen wurden auch in der Literatur für die mit Polyoxometallaten katalysierte Epoxidierung von Cycloocten beschrieben, wobei sie für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> damit begründet werden, dass H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an der Bildung der aktiven Kata-

<sup>2</sup> Die Bestimmung der Ordnung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde wegen geringer Probenmengen mit [OMIM]ReO<sub>4</sub> als Katalysator durchgeführt. Die Ordnung von 2 hat sich auch bei späteren Untersuchungen mit Perrhenat als Katalysator bestätigt (vgl. Kapitel 5.2.2.1).

lysatorenspesies vor der eigentlichen Epoxidierung beteiligt ist [160]. Alternativ ist es möglich, dass die Ordnung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  von der katalytischen Aktivierung durch Perrhenat herrührt. Markovits et al. berichten, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Verwendung von  $\text{ReO}_4^-$  als Katalysator über einen *outer-sphere*-Mechanismus, also ohne direkte Beteiligung des Metallatoms, aktiviert wird [49]. Dabei ändert sich die Symmetrie des zunächst tetraedrischen ( $T_d$ )  $\text{ReO}_4^-$ -Anions zu einer Konformation mit nur einer Spiegelebene ( $C_{2v}$ ). Auch wenn die Autoren nur die Aktivierung von einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  pro  $\text{ReO}_4^-$ -Anion beschreiben, so erwartet man bei einer gleichzeitigen Aktivierung von zwei Molekülen  $\text{H}_2\text{O}_2$  dieselbe Molekülsymmetrie, was überdies eine Ordnung von 2 begründen würde.

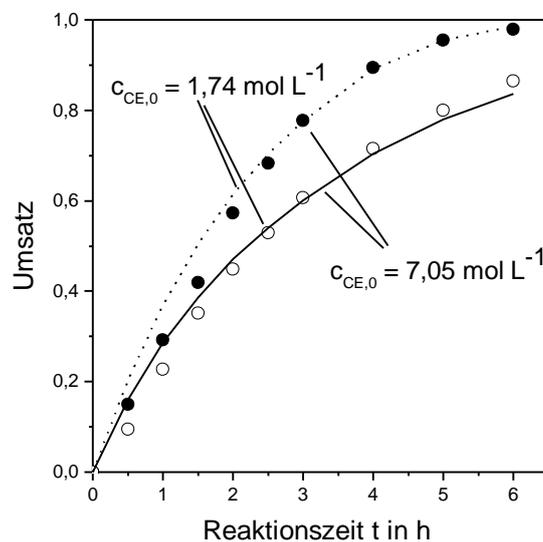
Abbildung 5.20 zeigt exemplarisch für den Referenzversuch die Modellierungsergebnisse für den Ansatz pseudoerster Ordnung (Gl. (5.10)) und für den erweiterten formalkinetischen Ansatz (Gl. (5.12)). Bei der Modellierung der Reaktionsraten, die als Kriterium für die Anpassung der Modelle verwendet wurden, zeigt sich, dass keiner der beiden gewählten Ansätze die Kurve der Messpunkte ausreichend gut abbildet (Abbildung 5.20 (A)). Dabei weichen die Ergebnisse mit dem erweiterten formalkinetischen Ansatz sogar stärker ab als mit dem einfacheren Ansatz pseudoerster Ordnung, obwohl in ersterem zusätzlich die Ordnung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  Berücksichtigung findet. Entsprechend deutlich unterschätzt der erweiterte Ansatz auch den Umsatz der Reaktion (Abbildung 5.20 (B)). Dies spricht dafür, dass das gewählte formalkinetische Modell zur Beschreibung dieser Reaktion nur bedingt, d. h. bei geringen Umsätzen, geeignet ist.



**Abbildung 5.20:** Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Modellierung nach dem Ansatz pseudoerster Ordnung (Gleichung (5.10)) bzw. dem erweiterten formalkinetischen Ansatz (Gleichung (5.12)) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Nach dem Ansatz pseudoerster Ordnung ist zudem zu erwarten, dass sich der Verlauf des Umsatzes über der Reaktionszeit bei Verdünnung der organischen Phase nicht ändert, solange  $K_N$  von der Cyclooctenkonzentration in der organischen Phase unabhängig ist. Dieser Situation entspricht die Vorstel-

lung von Mizellen als Nanoreaktoren, in denen die organische Phase in gleicher Zusammensetzung wie die makroskopische Phase solubilisiert ist. Experimente zeigten allerdings, dass der Umsatz bei gleicher Reaktionszeit durch die Verdünnung der organischen Phase abnimmt (Abbildung 5.21). Nach dem formalkinetischen Ansatz müssten dann Cycloocten und  $\text{H}_2\text{O}_2$  Ordnungen kleiner als 1 haben. Anderenfalls sollte nämlich die Reaktion bei Verdünnung der organischen Phase wegen des geringeren  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verbrauchs sogar schneller ablaufen. Entsprechend wird der Trend mit dem verbesserten formalkinetischen Ansatz in Abbildung 5.21 nicht einmal qualitativ richtig abgebildet. Dies bestätigt, dass die Beschreibung der Reaktion mit den beiden bisher untersuchten kinetischen Ansätzen unzureichend ist, und legt nahe, dass der Einfluss von Cyclooctan über eine bloße Verdünnung hinausgeht. In Tabelle 5.4 werden die Parameter, die bei der Modellierung nach den formalkinetischen Ansätzen verwendet bzw. ermittelt wurden, zusammengefasst.



**Abbildung 5.21:** Umsatz über der Reaktionszeit bei Verdünnung der organischen Phase mit Cyclooctan mit der Modellierung nach dem erweiterten formalkinetischen Ansatz (Gl. (5.12)) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

**Tabelle 5.4:** Parameter für die Modellierung der Versuche mit  $[\text{OMMIM}]\text{ReO}_4$  als Katalysator nach den formalkinetischen Ansätzen.

Parameter	Modell pseudoerster Ordnung	Modell mit experimentell bestimmten Reaktionsordnungen der Reaktanten
$k_{\text{eff},M}$	$5,26 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,03 \cdot 10^{-2} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
CMC	$0,11 \text{ mol L}^{-1}$	$0,11 \text{ mol L}^{-1}$
$K_N$	$6,38 \cdot 10^{-5}$	$6,38 \cdot 10^{-5}$
$n$	1	0,8
$m$	0	2

#### 5.1.3.4 Beschreibung durch ein an die Enzymkinetik angelehntes Modell

Mit den im vorangegangenen Kapitel behandelten formalkinetischen Ansätzen lassen sich die gemessenen Reaktionsraten und Umsätze nur unzureichend modellieren. Zur Verbesserung des kinetischen Modells sind daher v. a. zwei Aspekte zu beachten:

1. Der Verlauf der modellierten Reaktionsraten entspricht nicht den gemessenen Werten. Dies führt zu einer deutlichen Abweichung der modellierten Umsätze von den gemessenen Umsätzen v. a. bei zunehmendem Reaktionsfortschritt. Der Ansatz eignet sich somit nicht zur Beschreibung eines Batch-Reaktors.
2. Bei Verdünnung der organischen Phase sinkt der Umsatz im Vergleich zur unverdünnten organischen Phase (Cycloocten) trotz eines steigenden Katalysator-Edukt-Verhältnisses. Die Modellierung mit dem formalkinetischen Ansatz ergibt wegen der hohen Ordnung für  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine gegenläufige Tendenz, d. h. steigende Umsätze bei zunehmender Verdünnung.

Nach Kapitel 2.4.1 kommen zur kinetischen Beschreibung mizellar-katalytischer Reaktionen mehrere Modelle in Betracht. Gängige Modelle sind das Pseudophasen-Modell (PP) und dessen Erweiterung, das Pseudophasen-Ionenaustausch-Modell (PIE). Das PIE-Modell findet Anwendung, wenn das Gegenion des Tensids (hier  $\text{ReO}_4^-$ ) von der Mizelloberfläche (Sternschicht) dissoziiert und gegen andere Ionen ausgetauscht werden kann. Da in dem betrachteten System keine weiteren Anionen vorhanden sind, ist durch das PIE-Modell keine verbesserte Beschreibung zu erwarten. Im Folgenden wird in Anlehnung an die Enzymkinetik ein kinetisches Modell entwickelt, das sich zur Beschreibung der mizellar-katalytischen Epoxidierung eignet.

#### Enzymkinetischer Ansatz

Dem PP-Modell liegt die Annahme zugrunde, dass das Edukt sowohl in der wässrigen Phase als auch in der Mizelle abreagieren kann und sich deswegen ein Gleichgewicht zwischen Edukt in wässriger und mizellarer Pseudophase einstellt (vgl. Kapitel 2.4.1). Ursprünglich wurde dieses Modell zur Beschreibung der inhibierenden Wirkung von Mizellen auf die Reaktionsrate in wässriger Phase entwickelt [131, 161]. Bei der mizellar-katalytischen Epoxidierung ist der Anteil der Reaktionsrate in der „reinen“ wässrigen Phase (d. h. außerhalb der Mizellen) im Vergleich zur mizellaren Phase allerdings sehr gering, d. h. die Mizellen haben eine beschleunigende Wirkung auf die Reaktion (vgl. Abbildung 5.18). Zudem legt der Verlauf der Reaktionsrate als Funktion der Katalysatorkonzentration nahe, dass der Stoffübergang von Cycloocten überwiegend direkt aus der organischen Phase in die Mizelle erfolgt (vgl. Kapitel 5.1.3.3). Aus diesen Gründen geht der Beitrag der Reaktion in wässriger Phase nach Gleichung (5.8) linear in die Gesamtreaktionsrate ein. Entsprechend wird die Reaktion in der Mizelle analog der Enzymkinetik mit einem vorgelagerten Gleichgewicht, das der Aktivierung von Cycloocten durch Einlagerung in die Mizelle entspricht, behandelt:

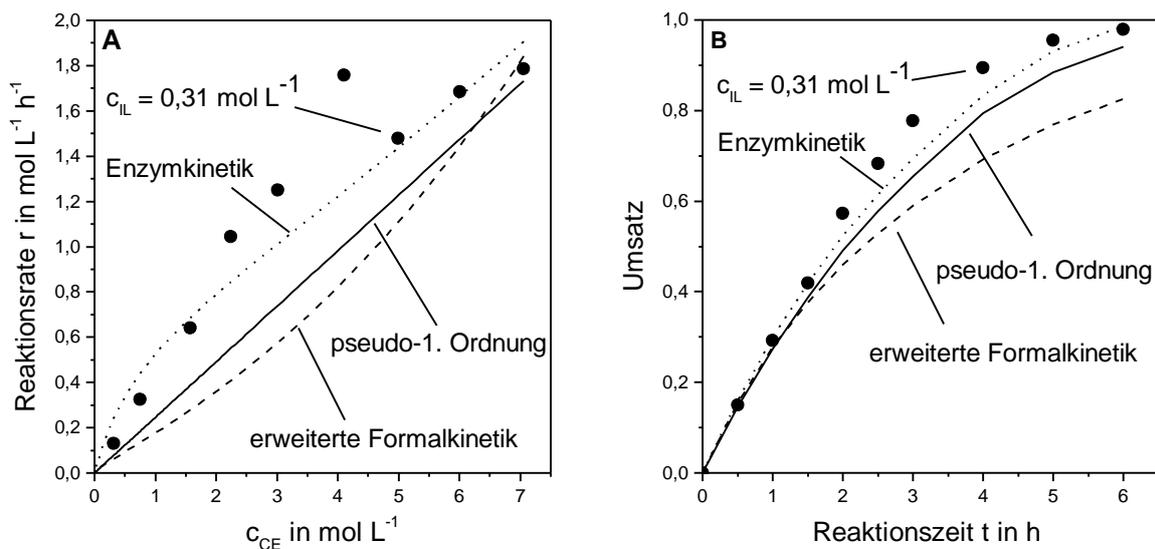


Zur mathematischen Beschreibung dient dann die Michaelis-Menten-Kinetik, wobei hier  $r_{\max}$  als Produkt der mizellaren Geschwindigkeitskonstanten  $k_M$  und der IL-Konzentration in den Mizellen  $c_{\text{IL},M}$  (Gl. (5.11)) definiert ist und zusätzlich die experimentell bestimmte Ordnung für  $\text{H}_2\text{O}_2$  berücksichtigt wird.

$$r_M = k_M c_{\text{IL},M} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \frac{K_N c_{\text{CE,org}}}{K'_M + K_N c_{\text{CE,org}}} = k_M c_{\text{IL},M} c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \frac{c_{\text{CE,org}}}{K_M + c_{\text{CE,org}}} \quad (5.13)$$

$K_N$  entspricht dabei entweder dem Verteilungskoeffizienten zwischen organischer Phase und mizellarer Pseudophase ( $K_N = 1$ ) oder zwischen wässriger und mizellarer Pseudophase ( $K_N \gg 1$ ). Da  $K_N$  wie schon bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit (Kapitel 5.1.3.2) als konstant angenommen werden kann, wird für die weitere mathematische Behandlung eine um diesen Wert korrigierte Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$  verwendet.

Die Enzymkinetik nach Michaelis und Menten zeichnet sich dadurch aus, dass sie bei hoher Eduktkonzentration und entsprechend bei niedrigen Umsätzen einer Reaktion 0. Ordnung entspricht (wegen der Limitierung durch die Katalysatorkonzentration), während für kleine Eduktkonzentrationen und hohe Umsätze ein Verlauf gemäß einer Reaktion 1. Ordnung erwartet wird. Zwar gilt dies im vorliegenden Fall wegen der Ordnung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht, allerdings gleicht die enzymkinetische Behandlung den qualitativ ungenügenden Verlauf der erweiterten Formalkinetik aus, wie Abbildung 5.22 (A) bestätigt. Dementsprechend werden auch die gemessenen Umsätze durch das enzymkinetische Modell besser beschrieben.



**Abbildung 5.22:** Vergleich der Versuchsergebnisse mit der Modellierung nach den formalkinetischen Ansätzen aus Kapitel 5.1.3.3 und der Modellierung nach dem enzymkinetischen Modell (Gl. (5.14)) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

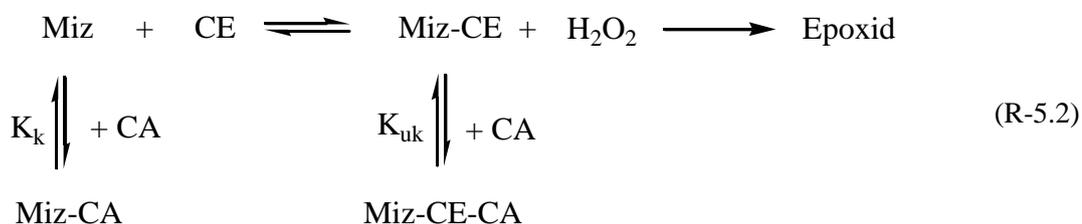
Bei der Modellierung der Verdünnung der organischen Phase erweist sich allerdings auch dieses Modell als ungeeignet, da ähnlich wie in Abbildung 5.21 gezeigt qualitativ falsche Tendenzen vorausgesagt werden. Dies erfordert eine weitere Anpassung des Modells, die im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### Enzymkinetischer Ansatz mit Inhibierung

Da die Verdünnung der organischen Phase zu geringeren Umsätzen führt, liegt die Vermutung nahe, dass Cyclooctan einen hemmenden Einfluss auf den Cyclooctenumsatz in den Mizellen ausübt. Diese Hemmung kann aus der ähnlichen chemischen Struktur beider Moleküle resultieren. Für enzymkatalysierte Reaktionen sind die Einflüsse von Inhibitoren auf die Kinetik gut untersucht und z. B. in [135] ausführlich beschrieben. Obwohl eine Übertragung der Behandlung für Enzyme auf Mizellen schon allein wegen der fehlenden stöchiometrischen 1:1-Koordination des Edukts problematisch ist [85], wird hier dennoch der Versuch unternommen, die enzymkinetische Hemmung auf die Situation bei Mizellen anzuwenden.

In Betracht kommen hier lediglich Formen der reversiblen Hemmung, weil die Mizellen durch die Gegenwart von Cyclooctan nicht irreversibel verändert werden. Man unterscheidet grundsätzlich folgende Formen der reversiblen Hemmung, die im Reaktionsschema (R-5.2) dargestellt sind:

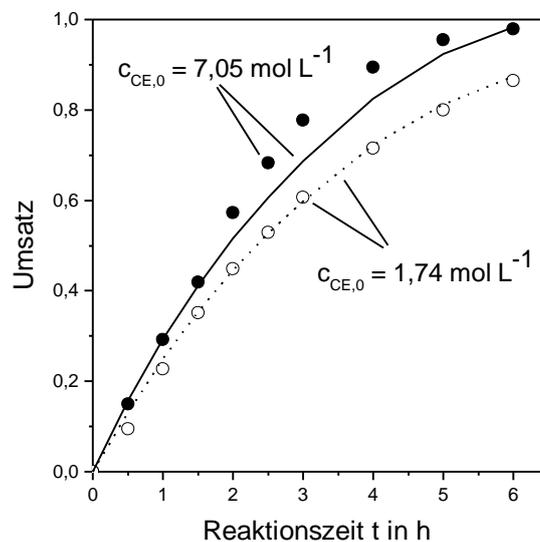
- *Kompetitive Hemmung*: Bei der kompetitiven Hemmung bildet die Mizelle mit dem Inhibitor (anstelle des Edukts) ein Gleichgewicht aus, das durch die Gleichgewichtskonstante  $K_k$  beschrieben wird.
- *Unkompetitive Hemmung*: Bei der unkompetitiven Hemmung bildet der Inhibitor mit dem aktivierten Mizell-Edukt-Komplex ein Gleichgewicht aus und verhindert so die Weiterreaktion unter Bildung des Produkts. Das Gleichgewicht beschreibt die Konstante  $K_{uk}$ .
- *Nichtkompetitive Hemmung*: Liegt eine nichtkompetitive Hemmung vor, so treten beide Gleichgewichte  $K_k$  und  $K_{uk}$  auf. Ein Spezialfall ist die reine nichtkompetitive Hemmung, für die  $K_k = K_{uk}$  gilt.



Der allgemeine Fall der nichtkompetitiven Hemmung wird für die Epoxidierung von Cycloocten durch Gleichung (5.14) beschrieben. Die beiden anderen Fälle der kompetitiven und unkompetitiven Hemmung lassen sich aus dieser Gleichung ableiten, indem der jeweils andere Hemmterm im Nenner wegfällt.

$$r_M = k_M c_{IL,M} c_{H_2O}^2 \frac{c_{CE,org}}{K_M \left(1 + \frac{c_{CA,org}}{K_k}\right) + c_{CE,org} \left(1 + \frac{c_{CA,org}}{K_{uk}}\right)} \quad (5.14)$$

Wegen der sehr geringen Konzentration an Cyclooctan ( $c_{CA,org} = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) im Fall der unverdünnten organischen Phase kommt die Hemmung nur in der Modellierung mit verdünnter organischer Phase zum Tragen. Die Modellierung mit unkompetitiver und kompetitiver Hemmung liefert hier gegenüber dem enzymkinetischen Modell ohne Inhibierung keine Verbesserung. Dagegen kann der beobachtete Trend bei Verdünnung der organischen Phase durch ein Modell mit nichtkompetitiver Hemmung gut wiedergegeben werden, wie Abbildung 5.23 bestätigt.

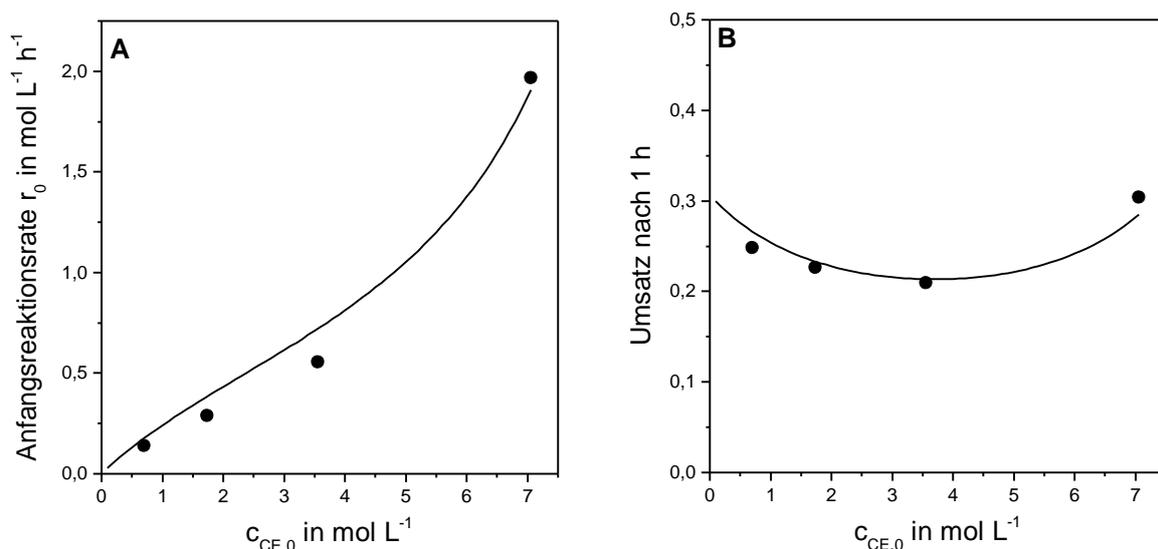


**Abbildung 5.23:** Umsatz über der Reaktionszeit bei Verdünnung der organischen Phase mit Cyclooctan mit der Modellierung nach dem enzymkinetischen Ansatz mit Inhibierung bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Um zu validieren, ob auch der Trend für verschiedene Anfangskonzentrationen an Cycloocten in der organischen Phase gut wiedergegeben wird, sind in Abbildung 5.24 (A) die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu Beginn der Reaktion gegen verschiedene Verdünnungsgrade aufgetragen. Die Abweichungen der Reaktionsraten vom Modell sind in allen Fällen gering. Dies gilt auch für die Umsätze, wie Abbildung 5.24 (B) bestätigt, wo modellierte und gemessene Umsätze nach 1 h gezeigt sind. Hier fällt auf, dass der Umsatz bei sehr hohen Verdünnungen wieder zunimmt, was der postulierten Inhibierung durch Cyclooctan scheinbar widerspricht. Dies kann allerdings damit erklärt werden, dass die Inhibierung teilweise dadurch kompensiert wird, dass das Stoffmengenverhältnis Edukt:Katalysator in den Mizellen mit zunehmender Verdünnung der Organik ansteigt.

Darüber hinaus kann an dieser Stelle über den Ursprung der Inhibierung nur spekuliert werden. Möglich erscheint u. a., dass das sehr unpolare Cyclooctan solubilisiertes Cycloocten aus dem Mizellkern verdrängt und so den Verteilungskoeffizienten beeinflusst. Auch kann trotz der ähnlichen chemischen

Struktur ein Einfluss auf den Aufbau der Mizelle nicht a priori ausgeschlossen werden. Eine weitere Interpretation der Ergebnisse besteht darin, dass die Mizellen, die Cyclooctan solubilisiert haben, dadurch in ihrer Aktivität eingeschränkt werden, dass solubilisiertes Cyclooctan nicht abreagiert und entsprechend länger in der Mizelle verbleibt. Schließlich ist es möglich, dass Cyclooctan die Mizellbildung stört bzw. erschwert. Dafür sprechen auch die Experimente zur Solubilisierung, die gezeigt haben, dass mit Cyclooctan höhere CMC-Werte erhalten werden als bei den kinetischen Experimenten mit Cycloocten (vgl. Kapitel 5.1.2).

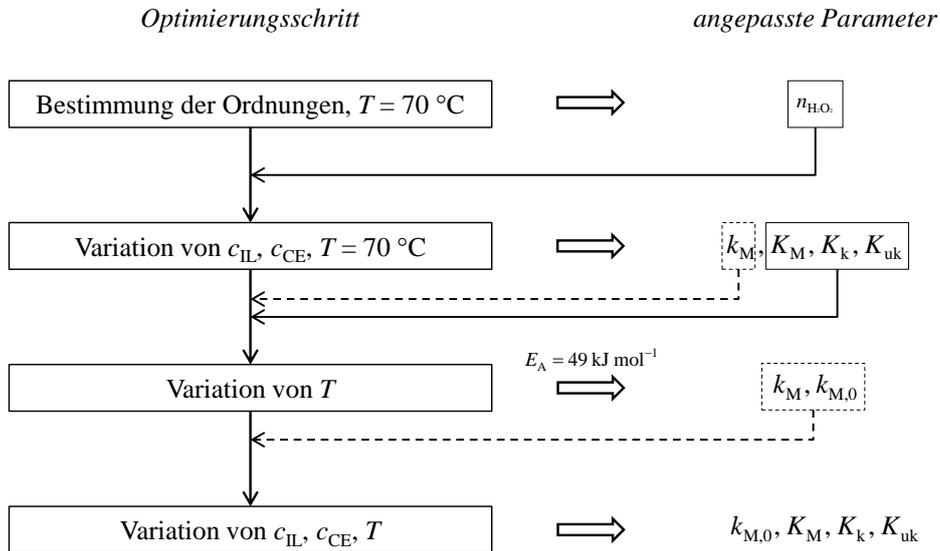


**Abbildung 5.24:** Gemessene und modellierte Anfangsreaktionsraten (A) und Umsätze nach 1 h (B) für verschiedene Anfangskonzentrationen an Cycloocten in der organischen Eduktphase bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

### Parameteroptimierung und Validierung für das enzymkinetische Modell mit Inhibierung

Aufgrund der Anzahl der Parameter, die das enzymkinetische Modell mit Inhibierung vorsieht, wurde die Parameteranpassung in mehreren Stufen vorgenommen. Das Vorgehen ist schematisch in Abbildung 5.25 dargestellt. Dabei gehen Parameter, die mit durchgezogenen Pfeilen gekennzeichnet sind, als Konstanten in den nächsten Berechnungsschritt ein, während Parameter, die mit gestrichelten Pfeilen dargestellt sind, als Startwert verwandt werden. Zunächst wurde – wie bei der Verwendung des einfacheren formalkinetischen Ansatzes (Kapitel 5.1.3.3) – die Ordnung für das Edukt  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmt. Die Reaktion in Wasser wird nach einem kinetischen Ansatz pseudoerster Ordnung entsprechend Gleichung (5.9) modelliert, wobei für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_w$  die bereits in Kapitel 5.1.3.2 ermittelte Aktivierungsenergie von  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet wird. Aus der Konzentrationsvariation von IL und Cycloocten bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  werden die Geschwindigkeitskonstante der Produktbildung  $k_M$ , die Michaelis-Menten-Konstante  $K_M$  und die beiden Konstanten zur Beschreibung der nichtkompetitiven Hemmung  $K_{uk}$  und  $K_k$  angepasst. Im nächsten Schritt wird die Temperatur variiert, wobei das Arrhenius-Diagramm die zuvor bestimmte Aktivierungsenergie

gie von  $49 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestätigt hat. Im abschließenden Schritt werden die zuvor bereits angepassten Parameter unter Verwendung der Daten aus der Variation von  $c_{\text{IL}}$ ,  $c_{\text{CE}}$  und der Temperatur erneut optimiert. Hier wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vernachlässigt, da die Versuche zur Konzentrationsvariation ohnehin nur bei  $70 \text{ °C}$  vorgenommen worden sind.



**Abbildung 5.25:** Vorgehensweise zur numerischen Anpassung der Parameter des enzymkinetischen Modells mit Inhibierung. Durchgezogene Linien zeigen an, dass die Parameter als Konstanten in den nächsten Schritt eingehen; gestrichelte Linien entsprechen Parametern, die als Startparameter im Folgeschritt dienen.

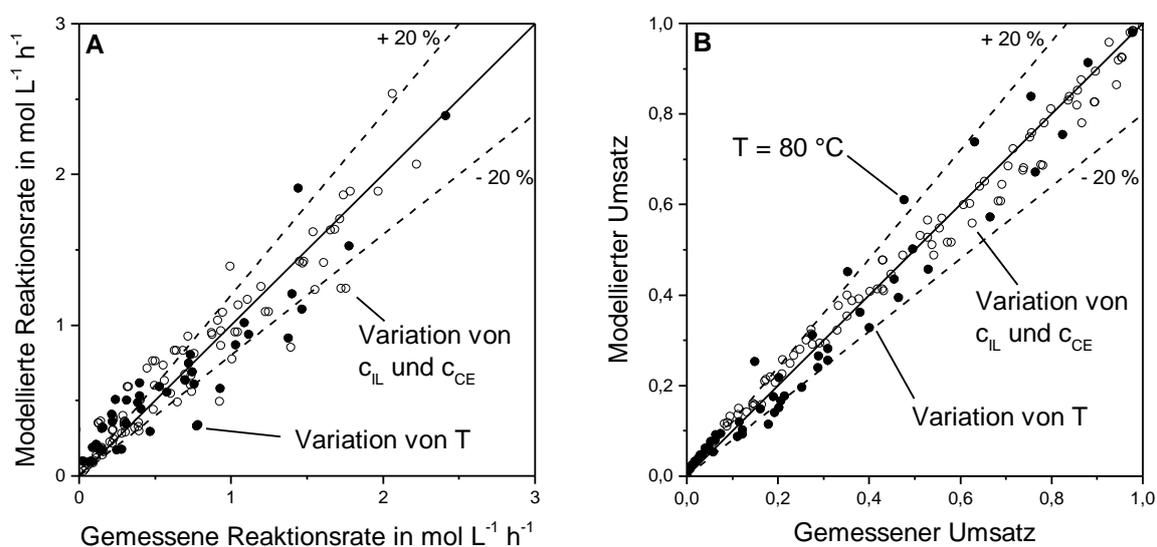
**Tabelle 5.5:** Angepasste Parameter aus der Modellierung mit dem enzymkinetischen Modell mit Inhibierung (vgl. Gl. (5.14)).

Parameter	Bezeichnung	Wert in der Modellierung
$E_{\text{A}}$	Aktivierungsenergie	$49 \text{ kJ mol}^{-1}$
$k_{\text{w},0}$	Häufigkeitsfaktor in wässriger Pseudophase	$8,5 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{\text{M},0}$	Häufigkeitsfaktor in mizellarer Pseudophase	$3,4 \cdot 10^2 \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$K_{\text{M}}$	Michaelis-Menten-Konstante	$5,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
$K_{\text{uk}}$	Konstante der unkompetitiven Hemmung	$4,0 \text{ mol L}^{-1}$
$K_{\text{k}}$	Konstante der kompetitiven Hemmung	$6,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

Die Parameter aus der Optimierung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Bei der Interpretation der Werte  $K_{\text{uk}}$  und  $K_{\text{k}}$  ist jedoch Vorsicht geboten, da es sich in erster Linie um Modellparameter handelt und somit um empirische Größen ohne direkten chemischen Bezug. Insbesondere wurden die Parameter lediglich auf der Grundlage des Modells bestimmt und nicht durch komplementäre analyti-

sche Methoden verifiziert, wie dies beispielsweise in [114] vorgeschlagen wird, da diese Methoden nicht auf das untersuchte System angewendet werden können. Dennoch lässt sich der Unterschied um eine Größenordnung zwischen den genannten Werten als Hinweis deuten, dass der Beitrag der kompetitiven Hemmung größer ist als der der unkompetitiven Hemmung. Dies bedeutet, dass Cyclooctan Mizellen für die Reaktion blockiert und somit die Aufnahme von Cycloocten in die Mizellen erschwert ist.

Abschließend zeigt Abbildung 5.26 Paritätsdiagramme für die Modellierung der Reaktionsraten und der Umsätze für das enzymkinetische Modell mit Inhibierung. Aus den Diagrammen geht hervor, dass sowohl die gemessenen Raten als auch die Umsätze trotz der getroffenen Annahmen und Vereinfachungen mit dem verwendeten Ansatz sehr gut modelliert werden können. Eine systematische Abweichung des Modells ergibt sich nur für die Messung bei 80 °C, was als Bestätigung für eine beginnende Stofftransportlimitierung bei dieser Temperatur unter den gewählten Bedingungen gewertet werden kann.



**Abbildung 5.26:** Paritätsdiagramme für die Modellierung der Reaktionsraten (A) und der Umsätze (B) mit dem enzymkinetischen Ansatz mit Inhibierung (offen: Konzentrationsvariationen mit  $c_{IL} = 0 - 0,32 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c_{CE,0} = 0,7 - 7,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; gefüllt: Temperaturvariation für  $T = 20 - 80 \text{ °C}$ ).

### 5.1.3.5 Grenzen des gewählten Modells

Trotz der guten Wiedergabe der Versuchsergebnisse durch das gewählte Modell ist es an dieser Stelle angebracht, die Grenzen dieses Ansatzes kritisch zu diskutieren.

Die Behandlung mit einer modifizierten Enzymkinetik beruht auf der Annahme, dass Mizellen sich ähnlich wie Enzyme verhalten. Tatsächlich sind Mizellen aber hochdynamische Aggregate, die in Lösung ständigen Bildungs- und Zerfallsprozessen unterworfen sind [85]. Für eine enzymanaloge Behandlung muss also implizit angenommen werden, dass diese Prozesse auf die Reaktion in den Mi-

zellen deshalb keinen Einfluss haben, weil sich zwischen den unterschiedlichen Aggregaten in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht einstellt.

Im vorangegangenen Kapitel wurde bereits herausgestellt, dass es sich bei den Parametern in erster Linie um Modellparameter handelt, deren physikalisch-chemische Rechtfertigung nicht durch weitere Untersuchungen, z. B. zu Gleichgewichten (vgl. [114]), verifiziert wurde und zudem auf der Analogie zwischen Enzymen und Mizellen basiert. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass die modellierte Hemmung möglicherweise einen anderen Effekt, wie z. B. einen Verdünnungseffekt bzw. eine Änderung des Verteilungskoeffizienten, beschreibt, der sich makroskopisch wie eine Hemmung auswirkt.

Für die Modellierung wurde außerdem davon ausgegangen, dass das Reaktionsgemisch über den kompletten Reaktionsverlauf hinweg aus zwei Phasen besteht – einer wässrigen Katalysatorphase und einer organischen Edukt- bzw. Produktphase. Im Laufe der kinetischen Untersuchungen wurde unter Reaktionsbedingungen allerdings auch die Bildung einer dritten Phase, typischerweise im mittleren Umsatzbereich, beobachtet. Die Phasenzusammensetzung des Referenzversuchs bei einem rechnerischen Umsatz von 50 % wurde im Rahmen der Teamprojektarbeit von Alber, Duerksen und Wandinger analysiert [148]. Diese Untersuchung hat gezeigt, dass die IL an der Bildung der weiteren Phase beteiligt ist und dass diese weitere Phase neben IL ( $w_{IL} \approx 0,5$ ) hauptsächlich das Produkt Cyclooctenoxid ( $w_{Ep} \approx 0,2$ ) enthält. Dieser Befund legt nahe, dass das Epoxid als Cotensid fungiert. Eine autokatalytische Wirkung des Epoxids bei Zugabe zu Reaktionsbeginn konnte allerdings in entsprechenden Experimenten nicht bestätigt werden. Die Bildung einer Reaktionsphase, in der die IL zugleich Lösungsmittel und Katalysator ist und somit die Reaktion nicht mehr nach einem mizellar-katalytischen Mechanismus abläuft, kann auf Grundlage der bisherigen Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Diese Bildung einer IL-reichen Phase wird u. a. bei der Phasenumkehr von einer Öl-in-Wasser-Mikroemulsion in eine Wasser-in-Öl-Mikroemulsion in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet [83]. Nach dem Konzept der intermizellaren Phasengleichgewichte entspricht die beobachtete Bildung einer weiteren Phase dem Übergang von einem zweiphasigen Winsor I- zu einem dreiphasigen Winsor III-System [162 - 164].

Schließlich lässt das Modell keinen Rückschluss auf den intrinsischen Wirkungsgrad des Perrhenat-Anions als Katalysator zu. Dies rührt daher, dass die IL als bifunktionaler Katalysator fungiert, der zugleich Katalysator (Aktivierung von  $H_2O_2$ ) und Lösungsvermittler (Solubilisierung von Cycloocten) ist. Für eine technische Anwendung ist die Bifunktionalität allerdings ein großer Vorteil, da im Gegensatz zu vielen Phasentransferkatalysatoren die Verwendung zusätzlicher Additive und die anschließende aufwendige Entfernung dieser Additive aus dem Produkt nicht nötig sind.

## 5.2 Epoxidierung unter Verwendung von anorganischen Perrhenatsalzen und oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten

Das vorangegangene Kapitel hat gezeigt, dass perrhenathaltige ionische Flüssigkeiten deswegen in der Epoxidierung von Cycloocten beachtliche Aktivitäten zeigen, weil sie in wässriger  $H_2O_2$ -Lösung Mizellen ausbilden. Allerdings weisen diese ILs eine Reihe von Nachteilen auf: Ihre Synthese ist aufwendig, da Perrhenat-ILs nicht auf direktem Weg, d. h. über eine einstufige Synthese, sondern nur über einen Ionenaustausch (Metathesereaktion) zugänglich sind. Für ihre Herstellung muss also auf Vorläufer-ILs zurückgegriffen werden, die ihrerseits kostengünstig und in ausreichender Menge und Reinheit hergestellt werden können. Gängige Vorläufer-ILs sind die entsprechenden Halogenide. Bromidionen katalysieren allerdings die Zersetzung von  $H_2O_2$ , sodass die Verwendung der Perrhenat-ILs als Katalysator hohe Reinheiten bezüglich Bromid erfordert. Da der Ionenaustausch in einer Metathesereaktion nicht quantitativ erfolgt, muss die Synthese mithilfe eines Ionentauschers erfolgen. Durch die Bifunktionalität der Katalysator-ILs ist zudem eine Trennung von Katalysator und Lösungsvermittler nicht möglich. Dies erschwert zum einen eine Optimierung des Systems und lässt keine Aussage darüber zu, ob der Katalysator oder der Lösungsvermittler die Reaktion limitieren. Zum anderen ist eine Übertragung auf andere Katalysatoren wegen des erheblichen Syntheseaufwands nicht ohne weiteres möglich.

Gegenstand dieses Kapitels ist daher eine Erweiterung des Konzepts der mizellar-katalytischen Epoxidierung, um u. a. die Katalysator-IL einfacher und mit gleicher Qualität bereitzustellen. Diese Erweiterung besteht darin, dass anstelle eines bifunktionellen Katalysators eine Kombination aus einem anorganischen Perrhenatsalz und einer Tensid-IL mit nichtkatalytischem bzw. inertem Gegenion eingesetzt wird. Dabei soll die Tensid-IL die Rolle des Lösungsvermittlers bzw. Mizellenbildners übernehmen, während das Perrhenatsalz die katalytische Aktivierung von  $H_2O_2$  bewirkt. Zunächst wird in Kapitel 5.2.1 die vorgeschlagene Methode unter Verwendung von  $[OMIM]BF_4$  als Tensid-IL eingeführt. Im anschließenden Kapitel 5.2.2 wird am Beispiel des Systems  $[OMIM]BF_4/NaReO_4$  die Kinetik der Reaktion betrachtet und das enzymkinetische Modell, das bereits für die Perrhenat-ILs verwendet wurde, auf seine Eignung zur Beschreibung dieses Katalysatorkonzepts hin geprüft. In Kapitel 5.2.3 werden verschiedene Imidazolium-ILs hinsichtlich ihrer Eignung als Tensid-ILs in Kombination mit  $KReO_4$  und der Einfluss des Tensids, der Länge der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation und die Art des Gegenions vorgestellt. Kapitel 5.2.4 zeigt abschließend am Beispiel des Wolframatanions, dass die Methode auch zur Testung weiterer potentiell katalytisch aktiver Anionen geeignet ist.

Ein Großteil der Experimente in diesem Kapitel wurde von Monika Alber im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführt [165].

### 5.2.1 Epoxidierung mit $[OMIM]BF_4$ als Tensid-IL

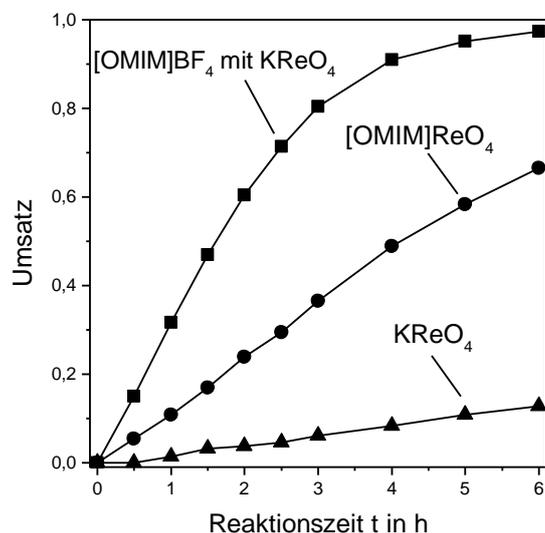
Ähnlich wie die IL  $[OMIM]ReO_4$  besitzt die IL  $[OMIM]BF_4$  eine geringe Löslichkeit in Wasser (17 g/kg bei 20 °C [166]), aber eine gute Löslichkeit in wässrigem  $H_2O_2$ . Ein Vergleich der Löslich-

keiten der Alkali- und Ammoniumsalze von Perrhenat und Tetrafluoroborat unterstreicht die Ähnlichkeit der Ionen in wässrigem Milieu (Tabelle 5.6). Zudem haben beide ILs die Eigenschaft, bei Raumtemperatur in Wasser Mizellen zu bilden. Die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) liegt dabei mit 23 bzw. 28 mmol L<sup>-1</sup> [116, 166] in einer ähnlichen Größenordnung wie die für [OMIM]ReO<sub>4</sub> (vgl. Kapitel 5.1.2). Aus diesem Grund wurden erste Versuche mit [OMIM]BF<sub>4</sub> als Tensid-IL und KReO<sub>4</sub> durchgeführt.

**Tabelle 5.6:** Löslichkeiten der Alkali- und Ammoniumsalze des Perrhenats und des Tetrafluoroborats in Wasser. (<sup>a</sup> [167]. <sup>b</sup> [168]. <sup>c</sup> bei 26 °C)

Kation	Löslichkeit in Wasser	
	für ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> in g/kg H <sub>2</sub> O (bei 30 °C)	für BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> in g/L (bei 20 °C)
Na <sup>+</sup>	1452	1080 <sup>c</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	87	250
K <sup>+</sup>	15	4,4

Abbildung 5.27 zeigt die Ergebnisse der katalytischen Tests für die Epoxidierung von Cycloocten bei 70 °C, wobei zum Vergleich auch die Ergebnisse für die homologe Perrhenat-IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> und für KReO<sub>4</sub> ohne Zugabe von Tensid-IL aufgetragen sind. Nach 6 h Reaktionszeit erreicht die Kombination aus Tensid-IL und KReO<sub>4</sub> im Gegensatz zur Perrhenat-IL nahezu Vollumsatz.



**Abbildung 5.27:** Katalytische Aktivität von [OMIM]BF<sub>4</sub>/KReO<sub>4</sub> (je 5 mol-% bezüglich Cycloocten) im Vergleich zur homologen Perrhenat-IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> und zu KReO<sub>4</sub> bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Das Hauptprodukt ist mit einer Selektivität von über 98 % das gewünschte Epoxid (zur weiteren Diskussion der Selektivität vgl. Kapitel 5.2.3.3). Zum Nachweis, dass auch in diesem Fall die Steigerung

der Aktivität gegenüber reinem  $\text{KReO}_4$  auf der Bildung von Mizellen beruht, wird an dieser Stelle auf Kapitel 5.2.2.1 bzw. 5.2.2.2 verwiesen.

Bei Epoxidierungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  tritt häufig die Zersetzung dieses Oxidationsmittels als unerwünschte Nebenreaktion auf [53]; ebenso wie für die Perrhenat-ILs erweist sich die Zersetzungsreaktion bei diesem Katalysatorsystem als vernachlässigbar gering (weniger als 1 % Umsatz in 1 h). Bei Tetrafluoroboraten wurde in wässriger Umgebung die Zersetzung des Anions unter Bildung von HF beobachtet [70, 169, 170]. Ein Einfluss der Zersetzung auf die Reaktion wurde dadurch ausgeschlossen, dass vor der Zugabe von Cycloocten die IL mit wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Katalysator über Nacht bei Reaktionstemperatur vorbehandelt wurde. Beim anschließenden katalytischen Experiment zeigte sich keine Veränderung der Aktivität, was neben der Stabilität der IL auch die Stabilität von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter den Versuchsbedingungen belegt.

Der Verwendung von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  mit  $\text{KReO}_4$  liegt die Annahme zugrunde, dass sowohl  $\text{BF}_4^-$  als auch  $\text{K}^+$  keinen bzw. keinen negativen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen nehmen, sich also inert verhalten. Aus Abbildung 5.27 geht aber hervor, dass die Aktivität der Kombination Tensid-IL/Perrhenatsalz die Aktivität der entsprechenden Perrhenat-IL sogar um einen Faktor von etwa 3 übertrifft, was für einen Einfluss der beiden Gegenionen  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{K}^+$  spricht. Eine Verwendung anderer Kationen des Perrhenatsalzes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) hat keine Änderung des Umsatzes zur Folge. Ein Versuch mit Tensid-IL ohne  $\text{KReO}_4$  (Tabelle 5.7, Eintrag 3) lieferte einen ebenso geringen Umsatz wie der Kontrollversuch (Eintrag 1), d. h. weder Mizellen ohne  $\text{ReO}_4^-$  noch  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  in Lösung katalysieren die Epoxidierung. Da auch  $\text{KReO}_4$  in Abwesenheit von IL nur mäßige Umsätze zeigt (Eintrag 2), spricht dies dafür, dass der Anstieg in der Reaktionsrate bei dem Katalysatorsystem aus  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und  $\text{KReO}_4$  (Eintrag 4) entweder aus einer Änderung der mizellaren Umgebung infolge der höheren Ionenstärke oder aus einem kokatalytischen Effekt von  $\text{BF}_4^-$  auf die Reaktion resultiert. Eine detaillierte Diskussion des zugrundeliegenden Effekts findet sich in Kapitel 5.2.3.6.

**Tabelle 5.7:** Einfluss von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und  $\text{KReO}_4$  auf den Umsatz in der Epoxidierung von Cycloocten. <sup>a</sup> bezogen auf Cycloocten.

Eintrag	$[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ in mol-% <sup>a</sup>	$\text{KReO}_4$ in mol-% <sup>a</sup>	Umsatz nach 6 h (2 h) in %
1	0	0	3 (1)
2	0	5	13 (4)
3	5	0	4 (1)
4	5	5	97 (60)

### 5.2.2 Kinetik der Epoxidierung mit $\text{NaReO}_4$ als Katalysator und $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ als Tensid-IL

Dieses Kapitel schließt an Kapitel 5.1.3 an und behandelt eine systematische Untersuchung der Kinetik der Epoxidierung mit Tensid-IL und einem anorganischen Perrhenatsalz. Beispielhaft wurde diese Untersuchung mit der Tensid-IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  durchgeführt, die in den Vorversuchen gute Aktivitäten zeigte und zudem den Vergleich mit Daten zur Perrhenat-IL  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  ermöglicht.<sup>3</sup> Als Perrhenatquelle wurde  $\text{NaReO}_4$  verwendet, da dieses Salz in Wasser sehr gut löslich ist und so auch eine Verwendung in höheren Konzentrationen möglich ist, ohne die Löslichkeitsgrenze zu erreichen. Zunächst wird in Kapitel 5.2.2.1 das für die Perrhenat-ILs entwickelte kinetische Modell auf die Kombination aus Tensid-IL und Perrhenatsalz übertragen. Der Fall nichtäquimolarer Mengen an Katalysator und Tensid-IL, der bei den bifunktionellen Perrhenat-ILs nicht möglich war, wird in Kapitel 5.2.2.2 näher beleuchtet und das bisherige Modell für eine Anwendung auf diese Fälle adaptiert.

#### 5.2.2.1 Übertragung des enzymkinetischen Modells auf das System $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$

In diesem Abschnitt wird das für Perrhenat-ILs entwickelte enzymkinetische Modell auf das Katalysatorsystem  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$  übertragen. Dabei werden zunächst nur die Variationen betrachtet, bei denen Tensid-IL und Perrhenatsalz in äquimolaren Mengen eingesetzt worden sind. Die Untersuchung orientiert sich an der Vorgehensweise in Kapitel 5.1.3: Zunächst wird die CMC des Katalysatorsystems bestimmt, um den Konzentrationsbereich der mizellaren Katalyse zu kennen. Daran schließt sich die Bestimmung der Reaktionsordnungen bezüglich der Edukte Cycloocten und  $\text{H}_2\text{O}_2$  an. Schließlich wird das Modell auf der Basis der Messdaten parametrisiert und validiert.

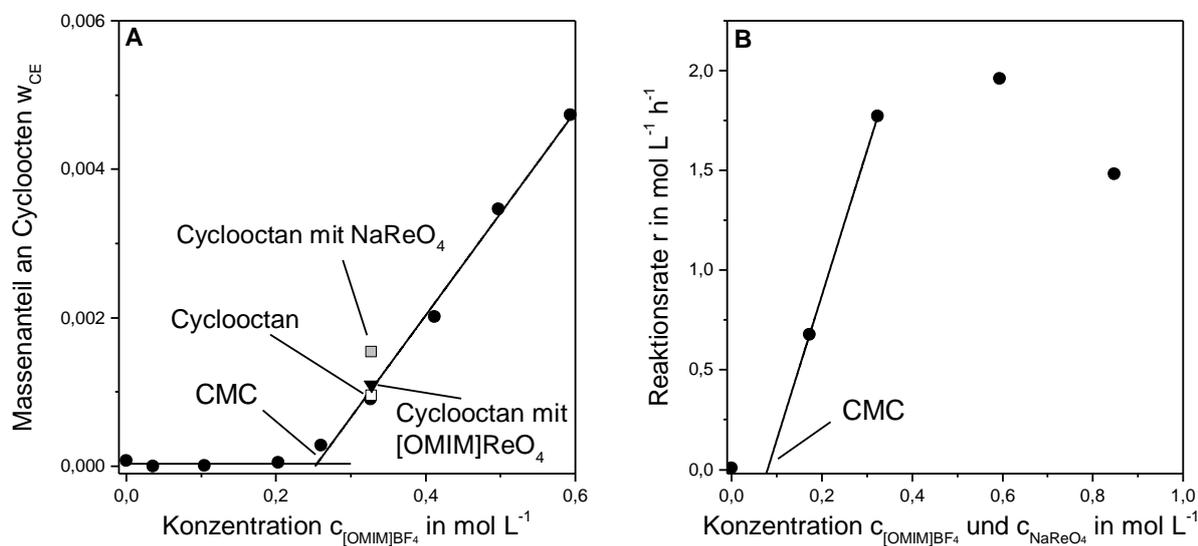
#### Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC)

Die Bestimmung der CMC für das Katalysatorsystem aus Tensid-IL und Perrhenatsalz erfolgte mit drei verschiedenen Methoden, wobei zwei der Methoden, die Bestimmung über die Solubilisierung und die kinetische Methode, bereits für die Perrhenat-ILs angewendet wurden (vgl. Kapitel 5.1.2). Ergänzend dazu wurde die CMC auch über Messung der Oberflächenspannung (Tensiometrie) ermittelt.

Gegenüber den Solubilisierungsexperimenten mit den  $\text{ReO}_4^-$ -ILs bietet  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  den Vorteil, dass das Edukt Cycloocten nicht gegen Cyclooctan ausgetauscht werden muss, um eine Störung der Messung durch die Reaktion zu verhindern, sondern lediglich auf die Zugabe von  $\text{NaReO}_4$  verzichtet werden muss. Dies verändert allerdings die Ionenstärke des Systems und sollte damit eine CMC ergeben, die leicht über derjenigen unter Reaktionsbedingungen, d. h. in Gegenwart des Katalysatorsalzes ( $\text{NaReO}_4$ ), liegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 (A) gezeigt. Wie für die  $\text{ReO}_4^-$ -ILs wird der für die Bildung von Mizellen charakteristische Kurvenverlauf beobachtet. Aus der Extrapolation der beiden Ausgleichsgeraden für den niedrigen und für den hohen Konzentrationsbereich ergibt sich eine CMC von  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Werten, die für die perrhenathaltigen ILs  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$

<sup>3</sup> Die Untersuchungen in diesem Kapitel wurden mit einer IL-Charge durchgeführt, die am Lehrstuhl im Rahmen einer anderen Forschungsarbeit synthetisiert worden ist und 5,8 mol-%  $\text{Br}^-$  als Verunreinigung enthielt, wie eine ionenchromatographische Analyse bei Iolitec, Heilbronn nach Abschluss der kinetischen Messungen ergab.

und  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  erhalten wurden, ist dieser Wert deutlich erhöht, was auf den Einfluss des Gegenions auf die CMC hinweist. Die Änderung des Solubilisats hat einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Solubilisierungskapazität, wie eine Vergleichsmessung mit Cyclooctan zeigt. Dies bestätigt die in Kapitel 5.1.2 getroffene Annahme, dass Cycloocten und Cyclooctan wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit für Solubilisierungsmessungen austauschbar sind.

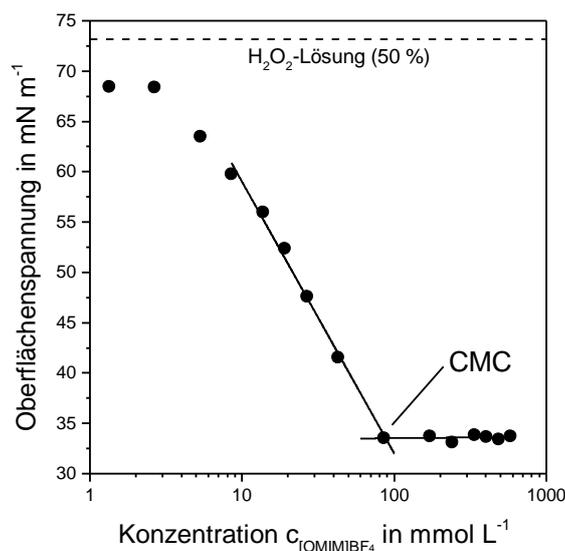


**Abbildung 5.28:** Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) über die Solubilisierung von Cycloocten (A) und die Anfangsreaktionsrate  $r$  (B) als Funktion der Konzentration der Tensid-IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und  $\text{NaReO}_4$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Bei äquimolarer Zugabe von  $\text{NaReO}_4$  ist die Solubilisierung gegenüber dem salzfreien System signifikant erhöht, was dafür spricht, dass die CMC unter Reaktionsbedingungen unterhalb von  $0,26 \text{ mol L}^{-1}$  liegt (bei Annahme gleicher Steigung der Ausgleichsgerade ca.  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ). Dies kann zwei Ursachen haben: Zum einen wird durch die Elektrolytzugabe die Ionenstärke erhöht, was bei ionischen Tensiden zu einer Absenkung der CMC führt. Zum anderen ist anzunehmen, dass die Perrhenat-IL  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  sich in der wässrigen Lösung bildet und diese eine andere CMC besitzt. Der Vergleich mit der Messung zu dieser IL in Abbildung 5.28 (A) legt aber nahe, dass die Erhöhung der solubilierten Menge an Cyclooctan bei Zugabe von  $\text{NaReO}_4$  auf die Zunahme der Ionenstärke zurückzuführen ist.

Abbildung 5.28 (B) gibt den Einfluss der Konzentration von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und  $\text{NaReO}_4$  auf die gemessene Anfangsreaktionsrate wieder. Auch hier ist der für eine Mizellbildung charakteristische Verlauf der Messpunkte zu erkennen, wobei die vorhandenen Messwerte lediglich eine Minimalabschätzung der CMC ( $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ ) erlauben. Da die Kurve bereits bei einer Konzentration von etwa  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  abflacht und somit die Effizienz des mizellaren Katalysators abnimmt, wird für die spätere kinetische Beschreibung nur der Bereich bei kleineren Konzentrationen ( $< 0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ) berücksichtigt. Der CMC-Wert liegt in derselben Größenordnung wie für  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$ , unterscheidet sich allerdings deutlich von dem Wert, der mittels Solubilisierungsexperimenten bestimmt wurde. Auch für die Perrhenat-IL

[OMMIM]ReO<sub>4</sub> wurde die CMC in der Messung der Solubilisierung überschätzt, was auf eine systematische Abweichung hinweist. Ein inhärentes Problem der Messung ist zudem, dass sich die Ionenstärke mit der Variation von Tensid-IL und Katalysator kontinuierlich ändert, sodass die ermittelte CMC zwar für die kinetische Modellierung verwendet werden kann, aber nicht als CMC der reinen IL [OMIM]BF<sub>4</sub> (d. h. ohne Einfluss weiterer Elektrolyten) in wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> angesehen werden kann. In Ergänzung und als Validierung der vorgenannten Methoden wurde die CMC von [OMIM]BF<sub>4</sub> in wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (50 %) bei Raumtemperatur mit einem Blasentensiometer bestimmt (vgl. Anhang A.1). Die Messung wurde am Institut für Chemie der TU Berlin in der Gruppe von Prof. Schomäcker (Technische Chemie) durchgeführt. Wie Abbildung 5.29 zeigt, wird die Oberflächenspannung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O durch Zugabe von IL von 73 mN m<sup>-1</sup> für die IL-freie Lösung auf 33 mN m<sup>-1</sup> erniedrigt. Dieser Wert liegt im Bereich, der auch für Oberflächenspannungen mizellarer IL-Lösungen in Wasser in der Literatur angegeben wird [115, 171]. Die gemessene CMC von 0,085 mol L<sup>-1</sup> entspricht – trotz niedrigerer Temperatur und Ionenstärke – dem Wert, der mit der kinetischen Methode bestimmt wurde. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass die große Abweichung des durch Solubilisierung bestimmten Wertes auf die Temperaturdifferenz zurückzuführen ist.



**Abbildung 5.29:** Bestimmung der CMC von [OMIM]BF<sub>4</sub> in wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung bei Raumtemperatur mittels Blasentensimetrie.

### Bestimmung der Reaktionsordnungen der Edukte Cycloocten und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Bestimmung der Reaktionsordnungen für die Edukte erfolgte analog zur Methodik in Kapitel 5.1.3.3: Es wurden Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen der Edukte durchgeführt, sodass die Ordnungen aus den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten abgeleitet werden können. Um die Volumenverhältnisse der Reaktionsmischung nicht zu verändern und die entsprechenden Konzentrationen einzustellen, wird in der organischen Phase Cycloocten durch Cyclooctan und in der wässrigen

Phase  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt. Für das organische Edukt Cycloocten ergibt sich so eine Ordnung von etwa 1, das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  geht mit der Ordnung 2 ein. Zur Diskussion der Ordnungen sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.1.3.3 verwiesen.

### Kinetische Modellierung mit dem enzymkinetischen Modell mit Inhibierung

Nach Bestimmung der CMC und der Reaktionsordnungen für die Edukte wird im Folgenden das in Kapitel 5.1.3.4 vorgestellte enzymkinetische Modell mit Inhibierung auf das Katalysatorsystem  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$  übertragen; dies bedarf bei äquimolarer Konzentration an IL und Katalysator nur einer Anpassung: In Gleichung (5.14) wird die Konzentration an mizellar-organisierter IL  $c_{\text{IL,M}}$  durch die Konzentration der aktiven Spezies  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$  ersetzt, die um die in Abbildung 5.28 (B) bestimmte CMC ( $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ ) unter Reaktionsbedingungen korrigiert werden muss. Als Datenbasis für die Anpassung der Parameter und die Validierung des Modells wurden zusätzlich zur Katalysatorkonzentration die Anfangskonzentrationen von Cycloocten in organischer Phase im Bereich von  $0,72$  bis  $7,0 \text{ mol L}^{-1}$  und von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wässriger Phase von  $6,6$  bis  $16 \text{ mol L}^{-1}$  variiert. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde die Temperatur nicht variiert.

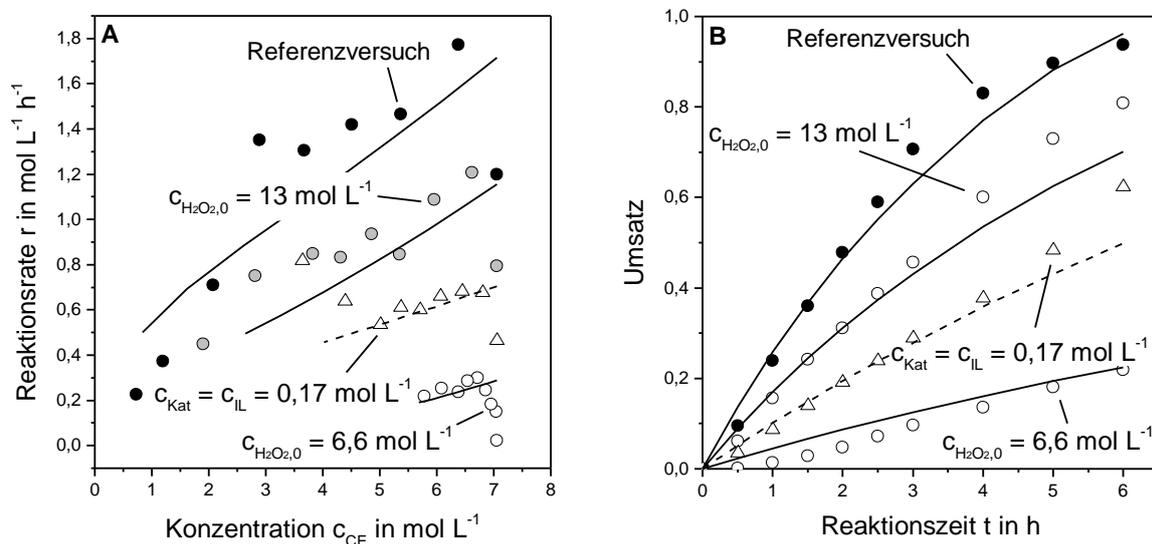
Die Anpassung der Modellparameter folgt der Vorgehensweise für die Perrhenat-IL  $[\text{OMMIM}]\text{ReO}_4$  in Kapitel 5.1.3.4; die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Da der Einfluss der Temperatur nicht untersucht worden ist, sind nur die Geschwindigkeitskonstanten in wässriger und mizellarer Pseudophase bei der Reaktionstemperatur von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgeführt. Ein Vergleich dieser Werte mit den Parametern für die Perrhenat-IL (vgl. Tabelle 5.5) ergibt, dass die jeweiligen Parameter in derselben Größenordnung liegen, und zeigt die Ähnlichkeit der beiden Katalysatorsysteme.

**Tabelle 5.8:** Angepasste Parameter aus der Modellierung mit dem enzymkinetischen Modell mit Inhibierung für das Katalysatorsystem  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$ .

<i>Parameter</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Wert in der Modellierung</i>
$k_w$	Geschwindigkeitskonstante in wässriger Pseudophase	$7,7 \cdot 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_M$	Geschwindigkeitskonstante in mizellarer Pseudophase	$8,2 \cdot 10^{-6} \text{ L}^3 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$K_M$	Michaelis-Konstante	$3,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$
$K_{\text{uk}}$	Konstante der unkompetitiven Hemmung	$8,2 \text{ mol L}^{-1}$
$K_k$	Konstante der kompetitiven Hemmung	$5,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

In Abbildung 5.30 sind für ausgewählte Messreihen mit variierender Katalysator- und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration gemessene und modellierte Reaktionsraten sowie die daraus berechneten Umsätze aufgetragen. Die gezeigten Daten bestätigen, dass das Modell sowohl qualitativ als auch quantitativ die Messungen gut wiedergeben kann. Lediglich für die Messreihe, die mit der niedrigsten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration durchgeführt wurde, weicht das Modell im Anfangsbereich deutlich von den gemessenen Werten ab, was auf die frühzeitige Bildung einer dritten Phase wegen der geringen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -

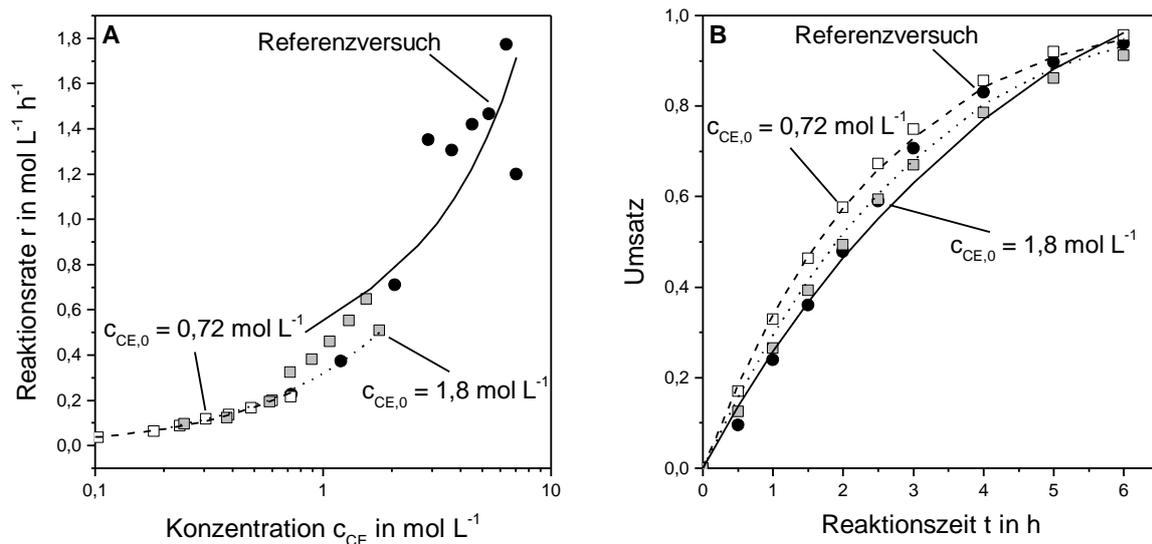
Konzentration und der daraus resultierenden niedrigeren Löslichkeit der IL in wässriger Phase zurückzuführen ist (vgl. die Diskussion für Perrhenat-ILs in Kapitel 5.1.1.2). Ein Wechsel der reaktiven Phase von der wässrigen Mizellaren Lösung in eine IL-reiche Mikroemulsionsphase ist für niedrige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen daher nicht ausgeschlossen.



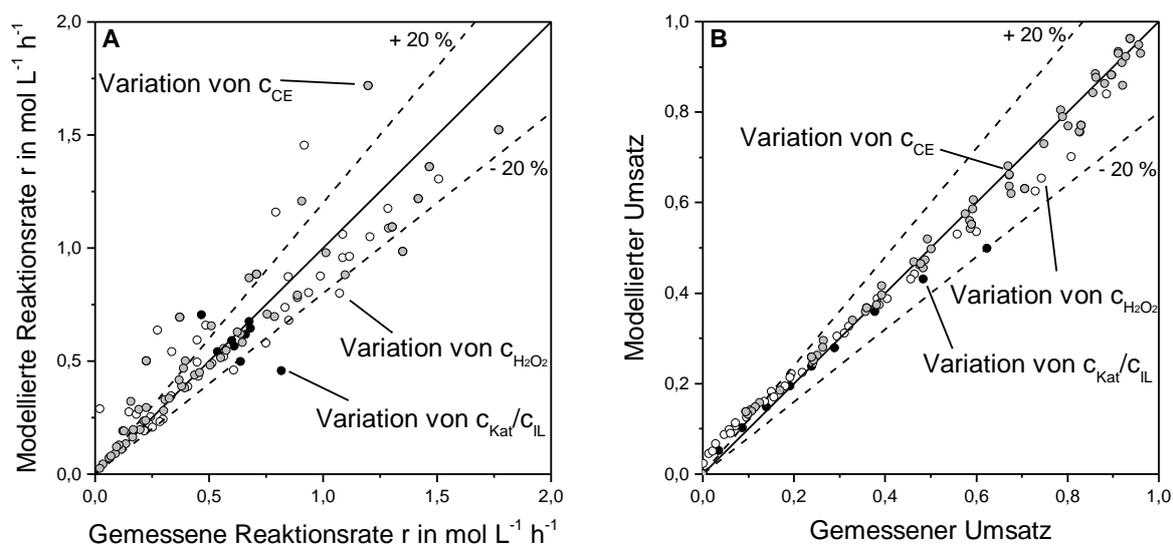
**Abbildung 5.30:** Gemessene und modellierte Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) bei Variation der Konzentration an  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und  $\text{NaReO}_4$  bzw. der Anfangskonzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Abbildung 5.31 zeigt gemessene und modellierte Reaktionsraten und Umsätze für die Variation der Cyclooctenkonzentration in organischer Phase. Bei der Untersuchung der Perrhenat-ILs hat sich insbesondere die Modellierung der Ergebnisse dieser Messungen als schwierig erwiesen, was zur Wahl des Modells mit Inhibition geführt hat. Für das Katalysatorsystem  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$  bestätigt diese Abbildung, dass die experimentell ermittelten Ergebnisse mit dem gewählten Modell gut dargestellt werden können.

Die Modellierung der experimentellen Daten wurde durch Paritätsdiagramme validiert. Diese sind in Abbildung 5.32 sowohl für die Reaktionsrate  $r$  als auch für den Umsatz gezeigt. Vor allem im unteren Bereich weichen die modellierten teilweise erheblich von den gemessenen Werten ab, wobei allerdings keine systematische Abweichung einer Messreihe festgestellt werden kann. Kleine Reaktionsraten liegen bei niedrigen Konzentrationen und damit häufig bei hohen Umsätzen vor. Diese Abweichungen des Modells machen sich allerdings bei den modellierten Umsätzen deswegen kaum bemerkbar, weil bei sehr hohen Umsätzen der Einfluss der Reaktionsrate auf den weiteren Reaktionsfortschritt gering ist. So treten bei der Modellierung nur bei Umsätzen  $< 10\%$  Abweichungen auf, die größer als  $20\%$  sind. Über einen weiten Bereich können die Umsätze zufriedenstellend beschrieben werden.



**Abbildung 5.31:** Gemessene und modellierte Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) bei Variation der Anfangskonzentration an Cycloocten bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).



**Abbildung 5.32:** Paritätsdiagramme der Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) für das enzymkinetische Modell unter Berücksichtigung aller Konzentrationsvariationen für das Katalysatorsystem  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$ . (Bedingungen:  $c_{\text{CE},0} = 0,7 - 7 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}_2,0} = 6,6 - 16 \text{ mol L}^{-1}$  und  $c_{\text{IL}} = 0 - 0,32 \text{ mol L}^{-1}$  bei  $70^\circ\text{C}$ )

### 5.2.2.2 Einfluss nichtäquimolarer Konzentrationen von $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ und $\text{NaReO}_4$

Bisher wurde die Konzentration der Tensid-IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  und des Salzes  $\text{NaReO}_4$  nur äquimolar variiert. In diesem Kapitel werden die Fälle behandelt, in denen IL und Perrhenatsalz nicht in äquimolaren Mengen eingesetzt werden. Dies ist v. a. deswegen interessant, weil dadurch Aussagen über den jeweiligen Beitrag des Tensids als Lösungsvermittler und des Katalysators zur beobachteten Reaktionsrate möglich sind.

Dabei können grundsätzlich zwei Varianten unterschieden werden:

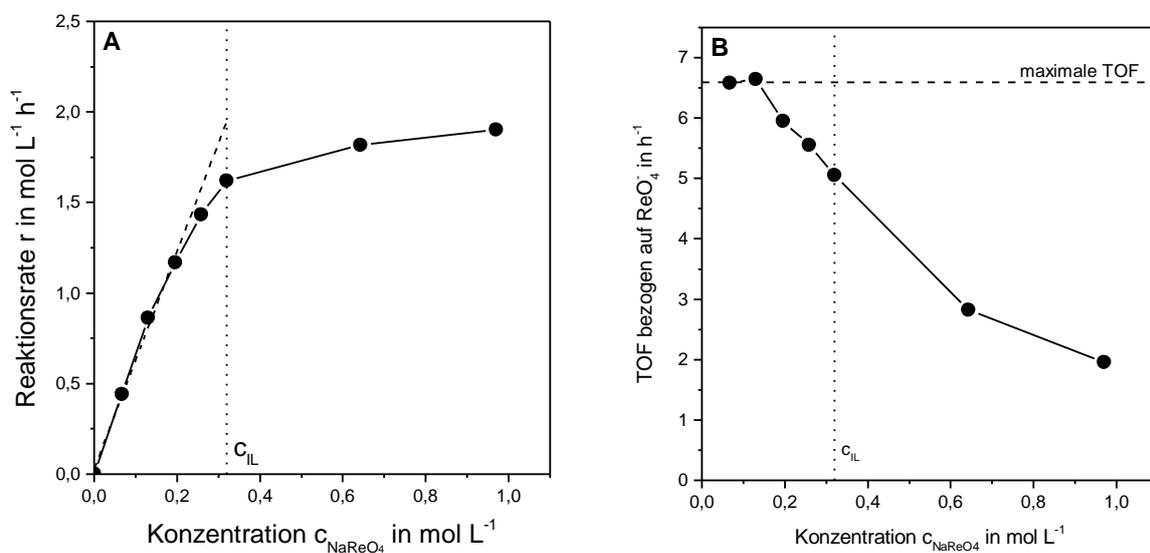
1. Variation der Katalysatorsalz-Konzentration (bei konstanter Tensid-IL-Konzentration)
2. Variation der Tensid-IL-Konzentration (bei konstanter Katalysatorsalz-Konzentration)

Die Untersuchungen wurden bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2) durchgeführt, d. h. alle weiteren Anfangskonzentrationen und Reaktionsbedingungen wie die Temperatur wurden im Folgenden konstant gehalten.

#### Variation der Konzentration an $\text{NaReO}_4$

Bei homogen katalysierten Reaktionen beobachtet man bei geringen Katalysatorkonzentrationen eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Konzentration. In diesem Bereich ist die Reaktion chemisch limitiert, d. h. hier ist die Reaktion durch die intrinsische Rate (TOF) des Katalysators beschränkt.

Bei der mizellar-katalytischen Epoxidierung kann nun entweder die Zahl der Mizellen oder die Katalysatorkonzentration limitierend wirken. Um in diesem Fall eine Aussage über die Effizienz des Katalysators treffen zu können, wurde zunächst die Katalysatorsalz-Konzentration ( $\text{NaReO}_4$ ) zwischen 0 und  $1 \text{ mol L}^{-1}$  bei konstanter IL-Konzentration von  $0,32 \text{ mol L}^{-1}$  variiert. Abbildung 5.33 (A) zeigt den Verlauf der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Katalysatorsalz-Konzentration.

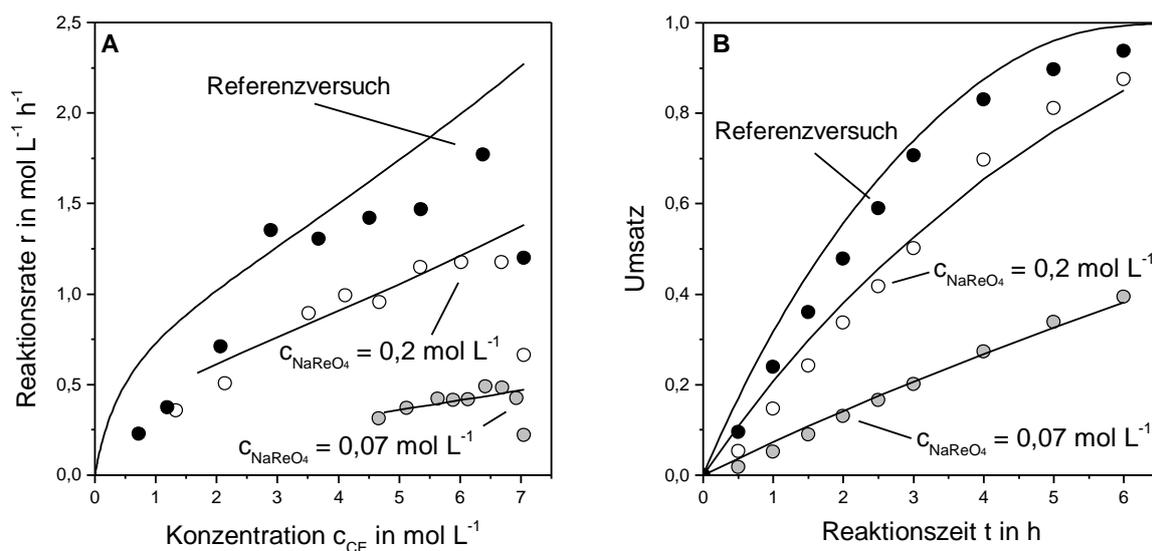


**Abbildung 5.33:** Einfluss der Konzentration des katalytischen Perrhenatsalzes  $\text{NaReO}_4$  bei konstanter Konzentration der Tensid-IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  auf die Reaktionsrate (A) und Bestimmung der maximalen TOF (B) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Auch hier steigt ausgehend von niedrigen Konzentrationen die Reaktionsrate zunächst linear an. Mit zunehmender Konzentration weicht die Kurve vom diesem linearen Verlauf ab. Dies kann damit erklärt werden, dass in diesem Bereich wegen der konstanten IL-Konzentration die Konzentration an Mizellen bei steigender Katalysatorkonzentration konstant bleibt, also die Tensid-IL als Quelle aktiver Mizellen ausgeschöpft ist. Die Mizellen stellen aber das „Eduktreservoir“ in wässriger Phase dar; so-

mit geht die Effizienz des Katalysators durch die Abnahme des Stoffmengenverhältnisses Mizellen:Katalysator zurück. Es muss aber auch berücksichtigt werden, dass ein Teil der Tensid-IL als Monomer in freier (wässriger) Lösung vorliegen muss, da die CMC mit  $0,08 \text{ mol L}^{-1}$  verschieden von 0 ist. Bei niedriger Konzentration zeigt sich dieser Effekt nicht, da für das  $\text{ReO}_4^-$ -Anion genügend Mizellen zur Verfügung stehen. Dies begründet die Abweichung der Reaktionsrate vom linearen Verlauf, sobald die äquimolare Konzentration erreicht wird. Oberhalb des Äquivalenzpunktes nimmt die Steigung der Kurve deutlich ab. Die geringfügige Zunahme der Reaktionsrate in diesem Bereich ist zum einen eine Folge davon, dass zwar keine zusätzlichen Mizellen mehr für die Reaktion zur Verfügung stehen, aber  $\text{ReO}_4^-$  auch die Epoxidierung in der wässrigen Pseudophase, d. h. ohne Beteiligung von Mizellen katalysiert. Zum anderen führt die weitere Zugabe von  $\text{NaReO}_4$  wegen der steigenden Ionenstärke auch zu einer Absenkung der CMC, sodass bei gleicher Tensidkonzentration mehr Mizellen gebildet werden.

Um die Effizienz des Katalysators zu beurteilen, ist in Abbildung 5.33 (B) die auf die katalytische Spezies  $\text{ReO}_4^-$  bezogene TOF als Funktion der Katalysatorkonzentration aufgetragen. Die TOF nimmt mit sinkender Katalysatorkonzentration zu und erreicht schließlich bei Werten  $< 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  einen konstanten Wert von ca.  $6,6 \text{ h}^{-1}$ . Da in diesem Konzentrationsbereich ein großer Überschuss an Tensid-IL und somit an Mizellen vorliegt, ist anzunehmen, dass dieser Wert der intrinsischen TOF von  $\text{ReO}_4^-$  mit aus  $[\text{OMIM}]^+$  gebildeten Mizellen entspricht. Dennoch ist hier Vorsicht geboten, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die intrinsische TOF von den Wechselwirkungen an der Mizelloberfläche bzw. von dem Tensid, das die Mizellen bildet, abhängig ist, und sie somit durch Variation des Tensidkations noch weiter gesteigert werden kann.



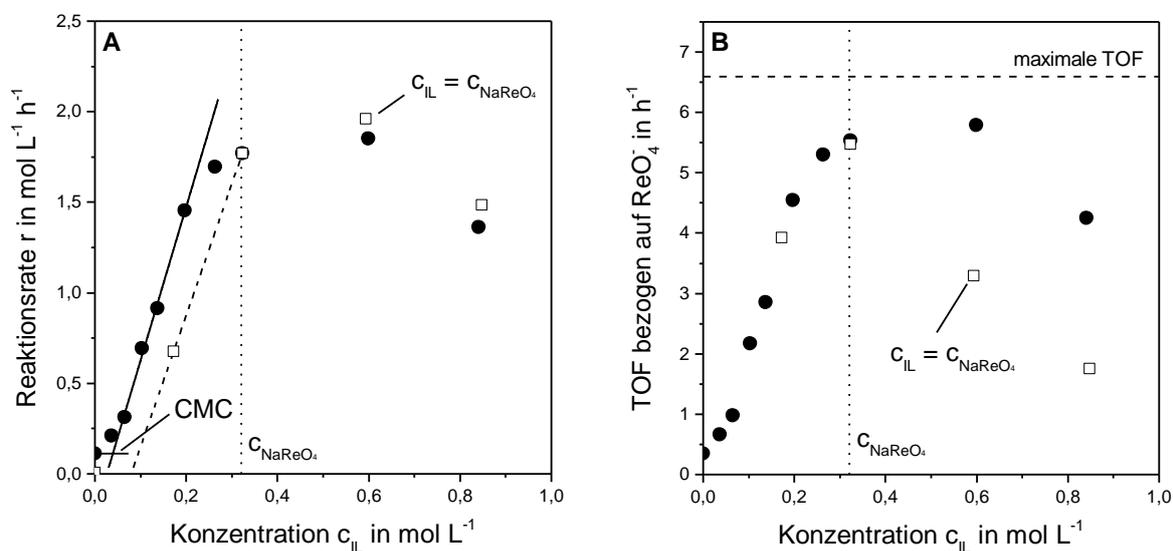
**Abbildung 5.34:** Gemessene und modellierte Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) bei Variation der Katalysatorkonzentration ( $\text{NaReO}_4$ ) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Um die Reaktionsrate im Bereich bis zur Äquivalenzkonzentration zu modellieren, wurde die Annahme getroffen, dass sie linear von der Konzentration des Perrhenatsalzes abhängig ist. Wie Abbildung 5.34 zeigt, ergibt die Modellierung sowohl für die Beschreibung der Reaktionsrate als auch der Umsätze auf diese Weise zufriedenstellende Ergebnisse. Die Überschätzung der Reaktionsrate und somit auch der Umsätze beim Referenzversuch rührt daher, dass das Modell bei der Äquivalenzkonzentration bereits deutlich von der gemessenen Reaktionsrate abweicht (vgl. Abbildung 5.33 (A)).

#### Variation der Konzentration der Tensid-IL [OMIM]BF<sub>4</sub>

In der mizellar-katalytischen Epoxidierung hängt die Reaktionsrate nicht nur von der Katalysatorkonzentration ab, wie bereits die Untersuchungen an den Perrhenat-ILs im Vergleich zu einfachen Perrhenatsalzen in Kapitel 5.1.3.3 gezeigt haben. Vielmehr ist auch die Mizellkonzentration von entscheidender Bedeutung, die durch die Konzentration der Tensid-IL bestimmt wird. Eine Variation dieser Konzentration ermöglicht es daher, den Einfluss der Bildung von Mizellen auf die Reaktion zu untersuchen.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe mit IL-Konzentrationen zwischen 0 und 0,9 mol L<sup>-1</sup> bei einer konstanten Katalysatorsalz-Konzentration (NaReO<sub>4</sub>) von 0,32 mol L<sup>-1</sup> zeigt Abbildung 5.35 (A). Auch hier ist der für einsetzende Mizellbildung charakteristische Verlauf der Reaktionsrate bei steigender Tensidkonzentration zu erkennen, wobei die CMC in diesem Fall bei 0,03 mol L<sup>-1</sup> liegt.



**Abbildung 5.35:** Einfluss der Konzentration der Tensid-IL [OMIM]BF<sub>4</sub> bei konstanter Konzentration des Katalysators NaReO<sub>4</sub> auf die Reaktionsrate (A) und TOF (B) im Vergleich zur äquimolaren Konzentrationsvariation von IL und Perrhenatsalz (vgl. Abbildung 5.28 (B)) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

In Kapitel 5.2.2.1 (vgl. Abbildung 5.35 (A), offene Symbole) ist die CMC für dasselbe Katalysatorsystem [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> bei gleichzeitiger (äquimolarer) Variation von IL- und Katalysatorkonzentration zu 0,08 mol L<sup>-1</sup> bestimmt worden. Der deutliche Unterschied in den CMC-Werten ist zwar über-

raschend, lässt sich aber mit der in beiden Fällen unterschiedlichen Ionenstärke erklären, da im ersten Fall die Konzentration des Perrhenatsalzes konstant und somit die Ionenstärke konstant hoch ist. Die jeweilige Steigung des linearen Abschnittes ist bei konstanter und bei zur IL äquimolaren Katalysatorkonzentration vergleichbar. Da die Anzahl der Mizellen in diesem Bereich in beiden Fällen gleichermaßen steigt und zudem die Struktur der aktiven Mizellen trotz der verschiedenen Ionenstärke als ähnlich angenommen werden kann, entspricht dies auch dem erwarteten Verlauf.

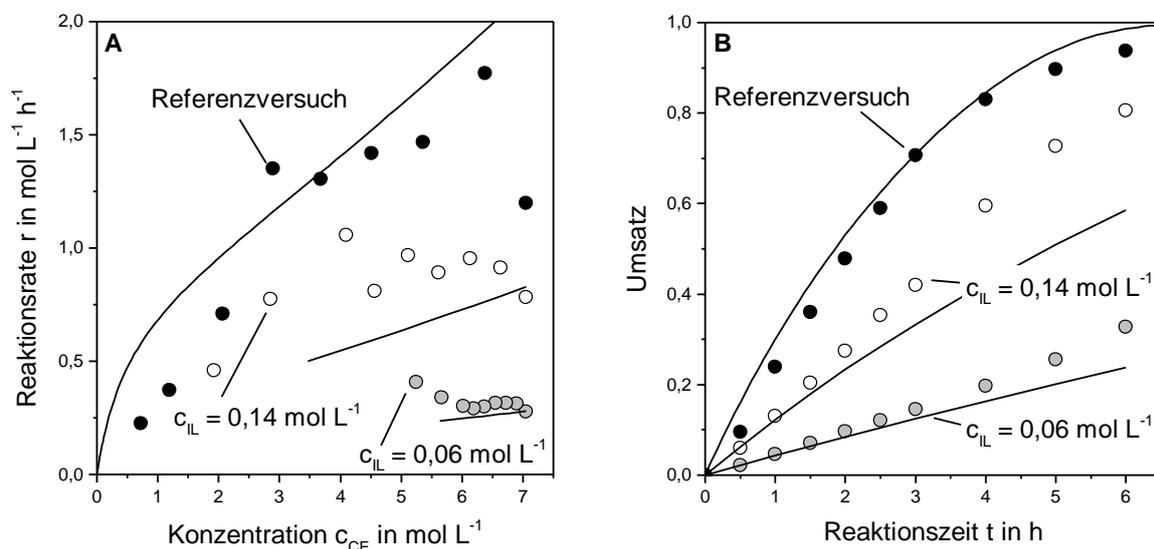
Oberhalb der Äquivalenzkonzentration limitiert die Katalysatorkonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Zugabe der IL über den Äquivalenzpunkt hinaus führt dennoch zu einer geringfügigen Erhöhung von  $r$ , was zwei Gründe haben kann: Zum einen ist durch die IL-Zugabe die effektive Eduktkonzentration in der wässrigen Phase aufgrund der steigenden Mizellenzahl erhöht. Dagegen spricht, dass die Untersuchungen zur Solubilisierung (Abbildung 5.28 (A)) in diesem Bereich einen linearen Anstieg der effektiven Eduktkonzentration ergeben haben, sodass ein deutlicher Anstieg der Reaktionsrate zu beobachten sein müsste. Wahrscheinlicher ist daher, dass die zusätzlichen Mizellen den Einfluss der CMC kompensieren bzw. reduzieren: Durch eine höhere Tensidkonzentration stehen mehr Tensidkationen für die Mizellbildung zur Verfügung; somit kann die Konzentration der Tensidkationen, die im Gleichgewicht als Monomere in wässriger Lösung vorliegen, vernachlässigt werden. Interessant ist zudem, dass bei steigender IL-Konzentration die Reaktionsrate sogar wieder zurückgeht. In der Literatur wird für die Abnahme von  $r$  mit zunehmender Mizellkonzentration von einigen Autoren ein Verdünnungseffekt ins Feld geführt [94]. Gegen einen derartigen Effekt sprechen hier aber zwei Aspekte:

Erstens sollte bei äquimolarer Zugabe von Katalysator und Tensid-IL keine Verdünnung erfolgen und der Effekt somit nicht auftreten. Tatsächlich wird die Abnahme aber auch beobachtet, wenn IL- und Katalysatorkonzentration zugleich, d. h. äquimolar, erhöht werden. Eine Verdünnung des Edukts käme in diesem Fall nur dann in Betracht, wenn sich der Stoffübergang in diesem Konzentrationsbereich schon limitierend auswirkt.

Zweitens sollte eine (relative) Verdünnung des Katalysators (durch eine Zunahme der Mizellkonzentration) nicht zum Rückgang der Reaktionsrate führen. Eine solche Verdünnung führt normalerweise vielmehr zu einer höheren Katalysatoreffizienz bzw. TOF, wie in Abbildung 5.33 (B) gezeigt. Die TOF liegt in diesem Fall sogar deutlich höher als die TOFs, die für verschiedene IL-Konzentrationen bzw. die äquimolare Konzentrationsvariation gefunden wurden (Abbildung 5.35 (B)). Allerdings kann als Ursache für die beobachtete Abnahme eine Änderung der Mizellengröße bzw. -form, die durch eine veränderte Anordnung der Edukte und des Katalysators in der Mizelle zu einem Einbruch der Reaktionsrate führt, nicht ausgeschlossen werden.

In der kinetischen Modellierung unterhalb des Äquivalenzpunktes muss der veränderten CMC ebenfalls Rechnung getragen werden. Eine Schwierigkeit ergibt sich daraus, dass die Kurve der Reaktionsrate im Bereich zwischen 0 und  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  aus den bereits diskutierten Gründen nicht linear, sondern sigmoidal verläuft. Mit dem bisherigen Modell ist es nicht möglich, diesen Verlauf wiederzugeben, da

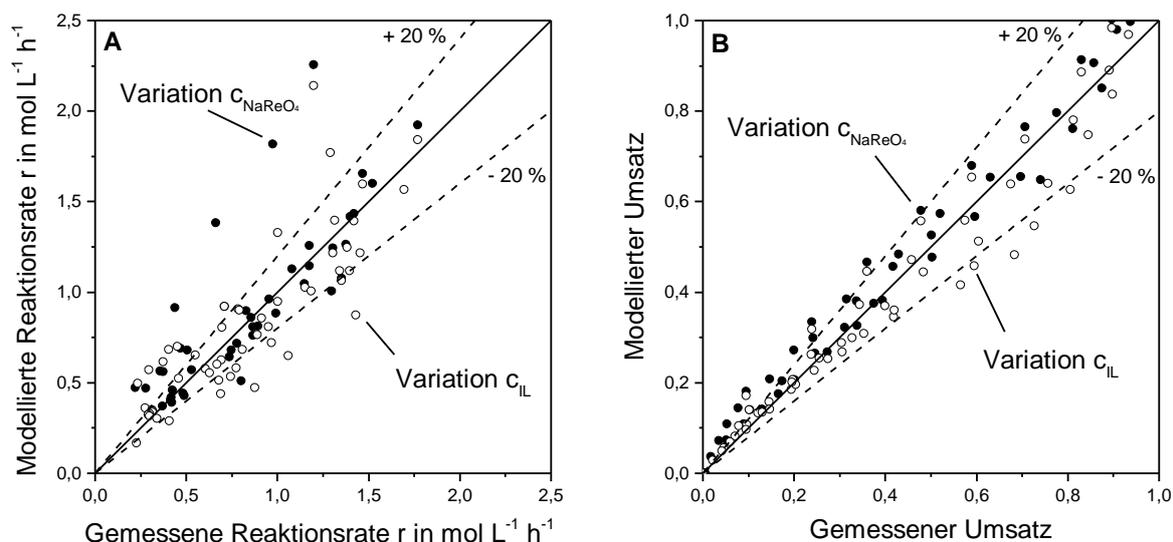
die IL-Konzentration in dieses Modell linear einget (vgl. Gl. (5.14)). Vereinfachend wurde hier dennoch angenommen, dass  $r$  linear von der IL-Konzentration in Mizellen ( $c_{IL,M}$ ) abhängt, die in diesem Fall aber nach Gl. (5.11) als Funktion der neu bestimmten CMC von  $0,03 \text{ mol L}^{-1}$  berechnet wird. Die Ergebnisse der Modellierung für die Reaktionsraten und die Umsätze zeigt Abbildung 5.36.



**Abbildung 5.36:** Gemessene und modellierte Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) bei Variation der IL-Konzentration bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Es ist zu erkennen, dass v. a. im mittleren IL-Konzentrationsbereich ( $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ ) die Modellierung stark von der Messung abweicht. Dies ist eine Folge davon, dass durch die Annahme der linearen Abhängigkeit die Anfangsreaktionsraten in Abbildung 5.35 (A) durch eine Gerade beschrieben werden, die parallel zur Ausgleichsgerade für die äquimolare Konzentrationsvariation läuft und damit die Raten im mittleren Konzentrationsbereich deutlich unterschätzt.

Abschließend fassen die Paritätsdiagramme in Abbildung 5.37 die Modellierungsergebnisse für nicht-äquimolare Konzentrationen an Tensid-IL und Katalysator zusammen. Im Vergleich zur Modellierung äquimolarer Konzentrationen (Abbildung 5.32) weisen sowohl die Reaktionsraten als auch die Umsätze deutlich größere Abweichungen auf. Dies ist auf die bereits erläuterten vereinfachenden Annahmen in der Beschreibung der Abhängigkeit der Reaktionsrate  $r$  von der jeweiligen Minderkomponente IL oder Katalysator zurückzuführen. Die Auswahl der Daten beschränkt sich auf IL- bzw. Katalysatorkonzentrationen unterhalb von  $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ , da bei höheren Konzentrationen die Reaktionsraten durch Effekte beeinflusst werden, die durch das enzymkinetische Modell nicht beschrieben werden können.



**Abbildung 5.37:** Paritätsdiagramme der Reaktionsraten (A) und Umsätze (B) für die Fälle nichtäquivalenter IL- und Katalysatorkonzentrationen im Bereich von 0 bis  $0,32 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 5.2.3 Katalytische Aktivität mit verschiedenen ionischen Flüssigkeiten als Tenside

#### 5.2.3.1 Vorüberlegungen zur Auswahl der verwendeten Salze und ionischen Flüssigkeiten

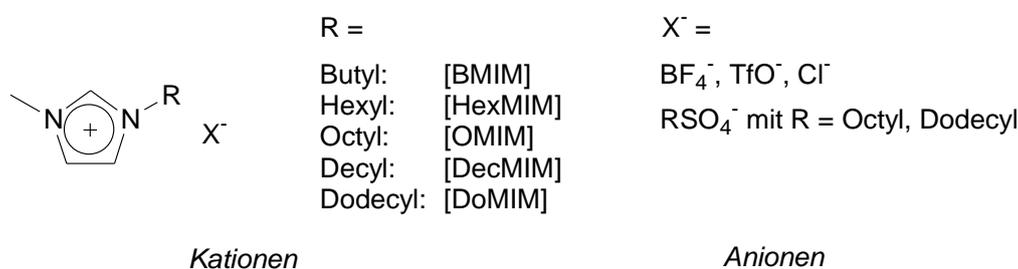
Aufgrund der Vielzahl möglicher ionischer Flüssigkeiten, die als Tenside in Betracht kommen, wurde eine Vorauswahl getroffen. Dabei wurden für die Wahl geeigneter Tensid-ILs die folgenden Kriterien zugrunde gelegt:

1. *Löslichkeit:* Die ILs müssen zu Beginn der Reaktion in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst vorliegen, d. h. sie dürfen keine eigene Phase bilden.
2. *Mizellbildung:* Es werden nur Kationen ausgewählt, die nach der Literatur in Wasser Mizellen bilden und für die deshalb auch in wässrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine Mizellbildung zu erwarten ist.
3. *Keine Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ :* Die Anionen der Tensid-ILs dürfen keine katalytische Aktivität für die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zeigen, wie dies beispielsweise bei den Halogenidionen  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  beobachtet wird. Durch Zugabe von Methyltrioxorhenium als Katalysator wurde z. B. auch die Oxidation von  $\text{Cl}^-$  beschrieben, die allerdings in weit geringerem Maße abläuft als für  $\text{Br}^-$  [172].
4. *Keine Aktivierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ :* Die Anionen dürfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  für die Epoxidierung nicht katalytisch aktivieren. Dies ist z. B. für Hydrogencarbonationen in der Literatur beschrieben [114]; auch für Carboxylate und Sulfate gibt es diesbezüglich Hinweise.
5. *Anionen unterschiedlicher Größe und Hydrophobie:* Die Anionen sollen unterschiedlich gut in Wasser gelöst (hydratisiert) werden und dadurch eine unterschiedlich starke Neigung haben, von der Mizellgrenzfläche zu dissoziieren (vgl. Kapitel 2.3.1).

Aufgrund dieser Kriterien wurden für eine eingehende Untersuchung folgende Ionen ausgewählt:

- *Kationen:* [HexMIM] (1-Hexyl-3-Methylimidazolium), [OMIM] (1-Methyl-3-Octylimidazolium), [DecMIM] (1-Decyl-3-Methylimidazolium) und [DoMIM] (1-Dodecyl-3-Methylimidazolium).
- *Anionen:*  $\text{BF}_4^-$  (Tetrafluorborat),  $\text{TfO}^-$  (Triflat bzw. Trifluormethansulfonat) und  $\text{Cl}^-$ .

Insbesondere die  $\text{BF}_4^-$ -ILs finden in der Literatur häufig Anwendung als Lösungsmittel in der Epoxidierung, sodass hier eine katalytische Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  ausgeschlossen werden kann [74, 81, 173]. Als Alternative zu den kationischen Tensiden wurden des Weiteren die anionischen Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS) und 1-Butyl-3-Methylimidazoliumoctylsulfat ([BMIM][OcSO<sub>4</sub>]) in die Untersuchung einbezogen. Einen Überblick der untersuchten Kationen und Anionen gibt Abbildung 5.38.



**Abbildung 5.38:** Übersicht der untersuchten Kationen und Anionen der Tensid-ILs.

Als anorganische Perrhenatsalze sind  $\text{KReO}_4$ ,  $\text{NaReO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  kommerziell erhältlich. Sie unterscheiden sich v. a. hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser (jeweils bei 30 °C), die vom Kaliumsalz (15 g/kg H<sub>2</sub>O) über das Ammonium- (87 g/kg H<sub>2</sub>O) bis hin zum Natriumsalz (1452 g/kg H<sub>2</sub>O) deutlich zunimmt [167]. In wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 %) ist die Löslichkeit der genannten Perrhenatsalze gegenüber der Löslichkeit in Wasser zudem erhöht. Bei der Sichtung der ILs kam  $\text{KReO}_4$  als Perrhenatquelle zum Einsatz, da dieses Salz auch schon in früheren Arbeiten an der TU München verwendet wurde [49]. Alle Experimente wurden unter Referenzbedingungen durchgeführt, wobei IL und Katalysator-salz in äquimolaren Mengen eingesetzt wurden.

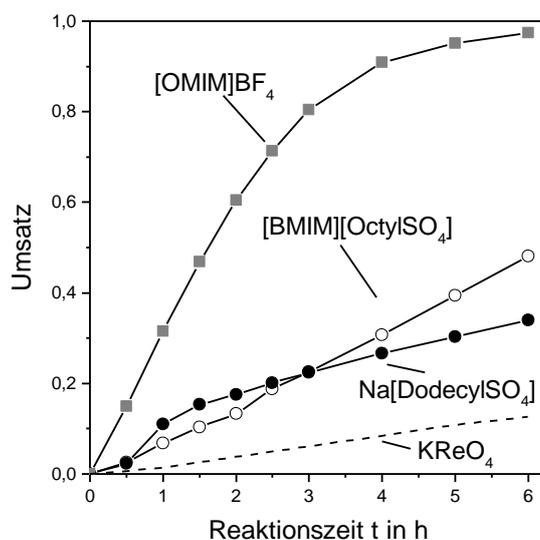
### 5.2.3.2 [OMIM]BF<sub>4</sub> im Vergleich zu anionischen Tensiden

Bei mizellar-katalytischen Reaktionen, die in Gegenwart von kationischen Tensiden katalysiert werden, wird für anionische Tenside häufig ein inhibierender bzw. kein katalytischer Effekt beobachtet [94, 174, 175]. Dies wird damit begründet, dass bei kationischen Tensiden die äußere Grenzschicht der Mizelle positiv geladen ist und somit zum Ladungsausgleich Anionen an der Grenzschicht angelagert werden, während sich bei anionischen Tensiden das entgegengesetzte Bild zeigt.

Dementsprechend ist bei Verwendung anionischer Tenside mit dem Perrhenatanion als Katalysator eine Abnahme der katalytischen Aktivität zu erwarten. Als anionische Tenside wurden hier sowohl das kommerzielle Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) als auch die in der Literatur häufig verwendete

Tensid-IL 1-Butyl-3-Methylimidazoliumoctylsulfat ([BMIM][OctylSO<sub>4</sub>]) eingesetzt, deren CMCs in Wasser bei 8,3 mmol L<sup>-1</sup> (bei 25 °C [176]) bzw. 31 mmol L<sup>-1</sup> (ohne Temperaturangabe [118]) liegen. Insbesondere [BMIM][OctylSO<sub>4</sub>] sollte demzufolge der IL [OMIM]BF<sub>4</sub> in Zahl und Größe vergleichbare Mizellen ausbilden.

In Abbildung 5.39 sind die Ergebnisse für die anionischen Tensiden im Vergleich zum kationischen Tensid [OMIM]BF<sub>4</sub> gezeigt. Der Kurvenverlauf bestätigt, dass die anionischen Tenside einen deutlich geringeren Einfluss auf die katalytische Aktivität haben. Allerdings ist im Vergleich zur Messung ohne IL, d. h. nur mit KReO<sub>4</sub> (gestrichelte Linie) kein inhibierender, sondern ein leicht positiver Effekt zu erkennen. Dies legt nahe, dass sich auch mit den anionischen Tensiden Mizellen bilden, die für eine lokal deutlich erhöhte Cyclooctenkonzentration sorgen. Zwar werden die katalytischen Perrhenat-Anionen durch die negative Ladung der Mizelloberfläche abgestoßen, sie können sich aber dennoch in der zweiten Koordinationssphäre (außerhalb der Sternschicht) anlagern, sodass die Mizellen durch die lokal erhöhte Eduktkonzentration gegenüber dem tensidfreien System eine geringfügig positive Wirkung entfalten. Wegen der geringen Verbesserung und der bekannten Neigung zur hydrolytischen Zersetzung von Alkylsulfaten in den Alkylalkohol und Hydrogensulfat sind diese Tenside allerdings für die mizellar-katalytische Epoxidierung mit Perrhenat ungeeignet.



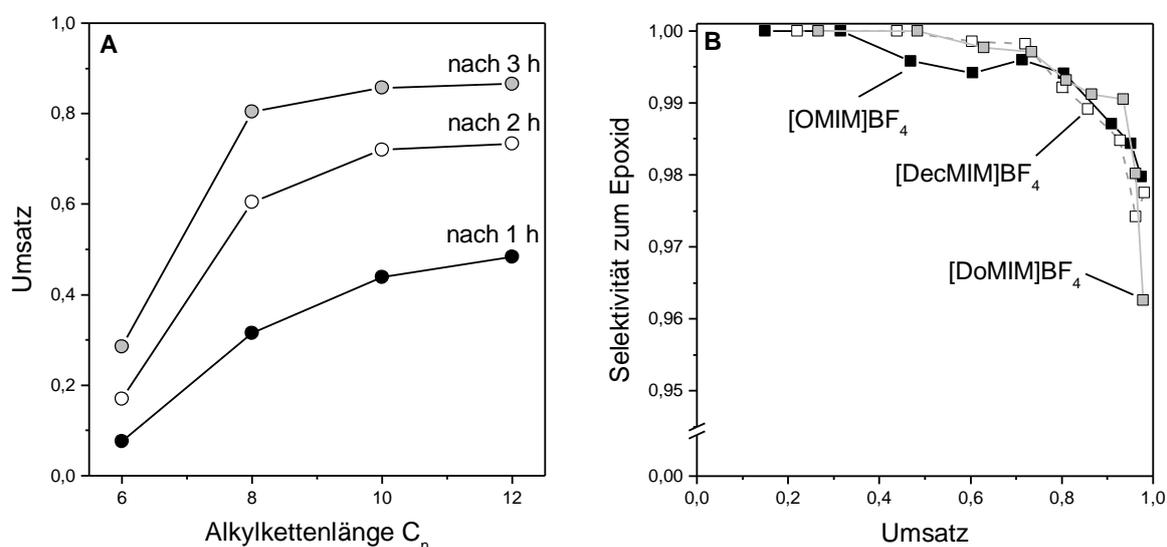
**Abbildung 5.39:** Kationisches Tensid ([OMIM]BF<sub>4</sub>) und anionische Tenside ([BMIM][OctylSO<sub>4</sub>] bzw. Na[DodecylSO<sub>4</sub>]) im Vergleich zum IL-freien System bei der Cyclooctenepoxidierung bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

### 5.2.3.3 Einfluss der Alkylkettenlänge bei Tetrafluoroborat-ILs

Einen großen Einfluss auf die Mizellbildung, die Solubilisierung und somit auch auf die katalytische Aktivität übt die Alkylkettenlänge in N-Position aus. Dies wurde bereits bei der Untersuchung verschiedener Perrhenat-ILs in Kapitel 5.1.1 deutlich: Gute Katalysatoren waren dabei nur ILs mit Kettenlängen von acht und mehr C-Atomen.

Für eine systematische Untersuchung wurden auch bei den Tetrafluorborat-ILs die Alkylkettenlängen von *n*-Hexyl ( $C_6$ ) bis *n*-Dodecyl ( $C_{12}$ ) in Schritten von je zwei C-Atomen variiert. Die erzielten Umsätze nach 1, 2 bzw. 3 h sind in Abbildung 5.40 (A) als Funktion der Alkylseitenkettenlänge aufgetragen. Die Daten belegen auch für die  $BF_4^-$ -ILs, dass längere Alkylkettenlängen zu höheren Umsätzen führen, wobei der Effekt ausgehend von kürzeren Kettenlängen zunächst ausgeprägter ist. Der Trend ist konsistent mit der Abnahme der CMC mit zunehmender Kettenlänge, die in Wasser bei Raumtemperatur zwischen  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$  für  $[HexMIM]BF_4$  und  $0,0036 \text{ mol L}^{-1}$  für  $[DoMIM]BF_4$  liegen (vgl. Kapitel 2.3.4). Zwar ist die Vorhersage bzw. Übertragung der absoluten CMC-Werte auf andere Lösungsmittel nur eingeschränkt möglich, die Tendenz sollte aber auch in wässriger  $H_2O_2$ -Lösung Gültigkeit behalten. Die längeren Alkylketten und entsprechend die niedrigeren CMCs führen dazu, dass ein höherer Anteil der Tensidionen in Mizellen aggregiert ist, was wiederum dafür sorgt, dass mehr Cycloocten in der wässrigen Phase solubilisiert werden kann. Es ist daher davon auszugehen, dass sowohl die höhere Zahl an Mizellen (und damit an „Nanoreaktoren“) als auch die höhere effektive Olefinkonzentration in der wässrigen Phase die steigende katalytische Aktivität bedingen.

Mit  $BF_4^-$ -ILs wurden neben dem Hauptprodukt Cyclooctenoxid auch kleine Mengen des Folgeprodukts Cyclooctandiol erhalten (2 bis 4 % bei Vollumsatz). In Abbildung 5.40 (B) sind daher die Epoxidselektivitäten als Funktion des Umsatzes für die aktiveren drei Tetrafluorborat-ILs dargestellt.



**Abbildung 5.40:** Umsatz (A) und Selektivität (B) bei Verwendung von 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorboraten mit verschiedenen Alkylkettenlängen als Tensid-ILs bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Der ähnliche Verlauf für Alkylkettenlängen von  $C_8$  bis  $C_{12}$  spricht dafür, dass dieser Effekt nicht vom Kation, sondern vom Anion ( $BF_4^-$ ) herrührt. Tatsächlich wurde auch bei der Epoxidierung von Cycloocten mit dem Venturolo-System  $[BMIM]_3PW_{12}O_{40}$  in  $[BMIM]BF_4$  als Lösungsmittel beobachtet, dass dieses Anion gegenüber anderen Anionen (Triflat und  $PF_6^-$ ) zu einer Verschlechterung der Selektivität führt.

tivität und zusätzlich zu einem Einbruch der Aktivität führt [73]. Die Autoren diskutieren allerdings nicht die geringere Selektivität, sondern ausschließlich die Abnahme der Aktivität, und führen sie auf eine schlechtere Bildung der katalytisch aktiven Spezies in der Lösungsumgebung von [BMIM]BF<sub>4</sub> zurück. Dieser Effekt kommt als Erklärung der abnehmenden Selektivität im vorliegenden System nicht in Betracht. Vielmehr muss hier davon ausgegangen werden, dass durch die Acidität der BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-ILs in wässriger Lösung, die sich auch bei pH-Wert-Messungen stark verdünnter IL-Lösungen in Wasser gezeigt hat, der gebildete Epoxidring aktiviert wird und so die Hydrolyse zum Diol stattfinden kann.

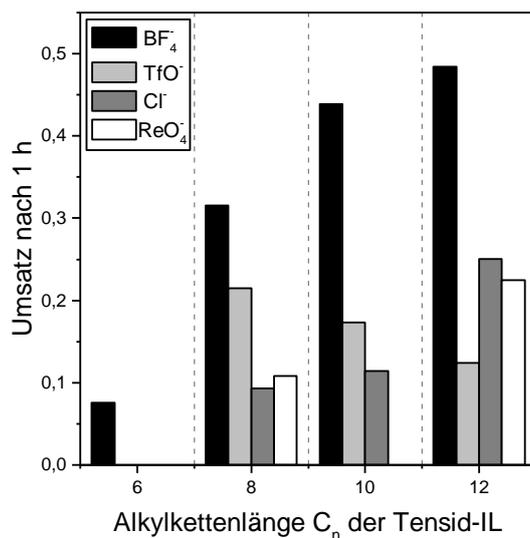
#### 5.2.3.4 Einfluss der Anionen der Tensid-ILs

Der positive Effekt auf die katalytische Aktivität, der bei Verwendung der Kombination aus [OMIM]BF<sub>4</sub> und KReO<sub>4</sub> anstelle von [OMIM]ReO<sub>4</sub> auftritt (Kapitel 5.2.1), legt nahe, dass das Anion BF<sub>4</sub><sup>-</sup> die Reaktion über den bloßen Ladungsausgleich hinaus beeinflusst. Zudem ist bekannt, dass das Gegenion einen starken Einfluss auf die Mizellbildung (CMC), Mizellgröße und Mizellstruktur nehmen kann [177]. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ist außerdem die Verwendung anderer Anionen erstrebenswert, da HF als toxisches Produkt der Hydrolyse gebildet wird.

In Ergänzung zur Variation der Alkylkettenlängen des Kations wurden daher als weitere Anionen Chlorid und Triflat in der Epoxidierung mit KReO<sub>4</sub> getestet. Für Imidazoliumtriflate sind in der Literatur nur wenige thermodynamische Daten verfügbar. Die Angaben zur Löslichkeit von [OMIM]TfO in Wasser sind zudem widersprüchlich: Desset et al. geben an, dass diese IL in Wasser unlöslich ist [128], während Papaiconomou et al. die IL als löslich klassifizieren [178]. Santos et al. geben die Löslichkeit mit 14 g/kg H<sub>2</sub>O bei 20 °C an [179]. Im Rahmen der Epoxidierungsversuche zeigte sich aber, dass die Triflate in wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in der für die Reaktion eingesetzten Menge löslich sind. Das große und hydrophobe Anion macht darüber hinaus die Bildung von Mizellen in wässriger Lösung unter Reaktionsbedingungen wahrscheinlich.

Im Gegensatz zu den Triflaten sind die Imidazoliumchloride in der Literatur gut untersucht, insbesondere die 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumchloride. Sie sind mischbar mit Wasser, besitzen Tenseigenschaften und bilden daher bei höheren Konzentrationen Mizellen, wenn die Alkylkettenlänge wenigstens acht C-Atome beträgt [115].

Die Umsätze nach 1 h mit verschiedenen Anionen und Kettenlängen zeigt Abbildung 5.41. Vergleicht man die Umsätze, die bei [OMIM]-ILs mit den jeweiligen Anionen erreicht werden, so zeigt sich, dass BF<sub>4</sub><sup>-</sup> für die höchste katalytische Aktivität sorgt, während mit Cl<sup>-</sup> lediglich Ergebnisse erzielt werden, die auch mit [OMIM]ReO<sub>4</sub> erhalten wurden. Die Ursache dafür kann in einer Abnahme der CMC der ILs von Cl<sup>-</sup> über TfO<sup>-</sup> hin zu BF<sub>4</sub><sup>-</sup> und damit in einer Zunahme der Mizellenkonzentration liegen. Zwar ist eine CMC für [OMIM]TfO in Wasser aus der Literatur nicht bekannt, es ist allerdings naheliegend, dass diese CMC zwischen der von [OMIM]BF<sub>4</sub> (0,028 mol L<sup>-1</sup>) und [OMIM]Cl (0,22 mol L<sup>-1</sup>) liegt (vgl. Kapitel 2.3.4).



**Abbildung 5.41:** Umsätze nach 1 h in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge in N-Position des Imidazoliumkations und vom Anion (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> zum Vergleich) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

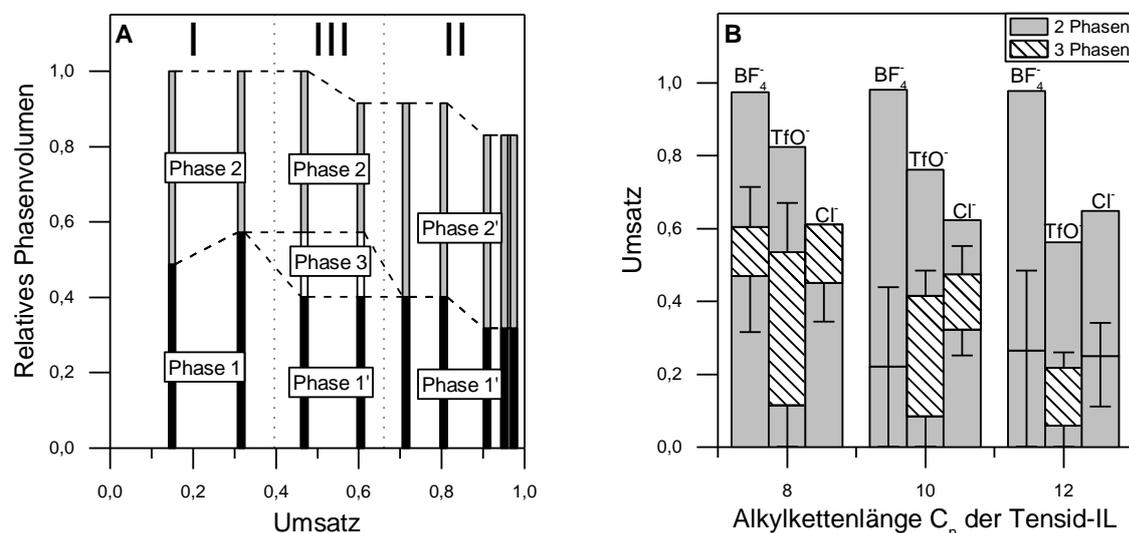
Betrachtet man den Einfluss der Kettenlänge für die unterschiedlichen Anionen, so fällt auf, dass für Cl<sup>-</sup>-ILs ebenso wie bei BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-ILs eine Zunahme der Kettenlänge eine höhere Aktivität nach sich zieht. Dabei ist der Umsatz in allen Fällen für Cl<sup>-</sup> deutlich geringer und auf demselben Niveau wie für die analogen ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-ILs; die Chloridionen agieren hier in erster Näherung nur als sogenannte „Beobachterionen“. Für die Triflat-ILs findet man erstaunlicherweise einen gegenläufigen Trend, d. h. in diesem Fall führen längere Alkylketten zu geringeren Umsätzen; die IL [DoMIM]TfO zeigt sogar die geringste Aktivität aller untersuchten [DoMIM]-ILs. Dies kann nicht mit der Abnahme der CMC begründet werden, sondern muss einen anderen Grund haben.

### 5.2.3.5 Emulsionsbildung und Phasenverhalten

Da es sich bei allen hier untersuchten ionischen Flüssigkeiten um Tenside handelt, konnte ähnlich wie bei den Perrhenat-ILs (vgl. Abbildung 5.16) beobachtet werden, dass die IL-Zugabe die Tropfengröße der organischen Phase bei intensivem Rühren drastisch verringert und so eine milchig-trübe Makroemulsion entsteht. Wurde der Rührer angehalten, trennten sich die Phasen in den meisten Fällen schnell und sauber. Dieselbe Beobachtung machten auch Desset et al. bei Verwendung von Imidazoliumbromiden als Additive in der Hydroformylierung [128]. Die Abnahme der Tropfengröße ist eine direkte Konsequenz der Verringerung der Grenzflächenspannung durch die Tensid-IL bereits unterhalb der CMC. Entgegen der Interpretation von Desset et al. [128], die die steigende Aktivität lediglich auf die sinkende Grenzflächenspannung zurückführen, beruht die katalytische Aktivität allerdings auf der Bildung von Mizellen. Dieser Effekt tritt erst oberhalb der CMC ein und äußert sich in einem linearen Anstieg der Reaktionsrate, wie für die Perrhenat-ILs in Kapitel 5.1.2 gezeigt wurde.

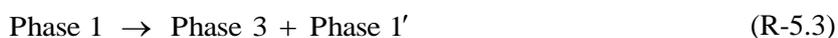
Die Tensid-ILs beeinflussen aber nicht nur die Emulsionsbildung und somit die Durchmischung des Reaktionsgemisches, sondern verändern darüber hinaus auch die Zusammensetzung und Zahl der Pha-

sen im Reaktor (vgl. Kapitel 5.1.3.5). Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt bildete sich bei allen untersuchten ILs eine weitere Phase bei Umsätzen  $< 50\%$  aus. Beispielhaft ist dies in Abbildung 5.42 (A) für die IL [OMIM]BF<sub>4</sub> dargestellt, wobei das relative Phasenvolumen der einzelnen Phasen (normiert auf das Gesamtvolumen zu Beginn der Reaktion) gegen den Umsatz aufgetragen ist.

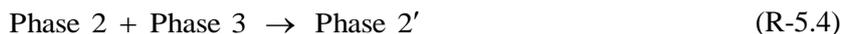


**Abbildung 5.42:** Phasenverhalten bei Verwendung der IL [OMIM]BF<sub>4</sub> über den Reaktionsverlauf mit der Klassifizierung nach Winsor (A) und umsatzabhängige Bildung einer dritten Phase bei Variation von IL-Gegenion und Alkylkettenlänge (B) jeweils bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Zu Beginn der Reaktion liegen demnach zwei Phasen vor: Die untere wässrige Phase (Phase 1), die die aktiven Mizellen enthält, und die überstehende organische Phase (Phase 2), die ausschließlich aus dem Edukt Cycloocten besteht, das nur zu einem sehr geringen Teil in den aktiven Mizellen solubiliert wird. Nach der von Winsor vorgeschlagenen Einteilung von mizellaren Phasen und Mikroemulsionen entspricht diese Situation einem Winsor I-System [162]. Die Bildung des Produkts Cyclooctenoxid, das sich auf die wässrige und organische Phase verteilt, führt zunächst zu einer Zunahme des Volumens von Phase 1. Bei einem Umsatz zwischen 30 und 50 % bildet sich eine weitere Phase aus (Phase 3). Diese dritte Phase enthält in Analogie zur Untersuchung mit der Perrhenat-IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> (vgl. Kapitel 5.1.3.5 bzw. [148]) hauptsächlich IL und Cyclooctenoxid. Eine quantitative Analyse der Phasenzusammensetzung ist v. a. aufgrund der Reaktivität von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> erschwert und mit der instrumentellen Ausstattung am Lehrstuhl z. B. mittels ICP-OES daher nicht möglich. Die Volumenverhältnisse können zudem als Hinweis darauf gedeutet werden, dass sich die Phase 3 hauptsächlich aus der Phase 1 bildet. Dies lässt sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen:



Die Gegenwart einer IL ist eine notwendige Voraussetzung für die Bildung dieser dritten Phase, wie Experimente mit variierenden Konzentrationen an H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cycloocten und Cyclooctenoxid gezeigt haben, in denen keine weitere Phase auftrat. Entsprechend ist dieses System als Winsor III-System aufzufassen, das typischerweise bei der temperaturabhängigen Phaseninversion von Mikroemulsionen auftritt und neben einer wässrigen (Phase 1') und einer organischen Überschussphase (Phase 2) eine weitere IL-reiche Mikroemulsionsphase (Phase 3) umfasst. Bei Umsätzen über 70 % vereinen sich die Phasen 3 und 2 schließlich und bilden eine einzige organische Produktphase (Phase 2') aus:



Diese Situation sollte einem Winsor II-System entsprechen, bei dem inverse Mizellen in der organischen Phase vorliegen. Da auf der Grundlage dieser Diskussion des Phasenverhaltens nur im ersten Stadium, dem Winsor I-System, überwiegend Mizellen in wässriger Phase vorhanden sind, ist ein Wechsel der reaktiven Phase im Reaktionsverlauf nicht ausgeschlossen.

Die Bildung einer dritten Phase während der Reaktion wurde nicht nur für [OMMIM]BF<sub>4</sub>, sondern auch bei den anderen untersuchten ILs gefunden. Abbildung 5.42 (B) zeigt den Umsatzbereich, in dem diese dritte Phase auftrat, als Funktion von IL-Anion (Cl<sup>-</sup>, TfO<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) und Alkylkettenlänge (C<sub>8</sub> bis C<sub>12</sub>). Dabei entspricht der maximale Umsatz im Diagramm dem Endumsatz nach 6 h Reaktionszeit. Zu Beginn der Reaktion sind alle Reaktionsgemische zweiphasig. Die Fehlerbalken rühren von der Unsicherheit bedingt durch die zeitlichen Abstände der Probenahme her: Sie bezeichnen das Umsatzintervall zwischen der letzten Probe, bei der das Reaktionsgemisch noch zweiphasig war, und der ersten dreiphasigen Probe bzw. zwischen der letzten Probe im dreiphasigen Bereich und der ersten Probe nach Verschwinden der dritten Phase. Unabhängig vom Anion vereinen sich die zusätzliche IL- und produktreiche Phase (Phase 3) und die organische Phase (Phase 2) bei niedrigeren Umsätzen, wenn die Länge der Alkylkette zunimmt. Der Grund für diese Beobachtung ist die zunehmende Hydrophobie der IL mit wachsender Kettenlänge: Nimmt die Hydrophobie der IL zu, so löst sie sich leichter in unpolarem organischen Medium. Dies bedeutet, dass weniger Produkt als Cotensid notwendig ist, um sowohl die IL als auch das verbliebene Cycloocten in einer Phase zu lösen und somit zwei Phasen (3 und 2) zu einer einzigen zusammengesetzten Phase (2') zu vereinen. Die Verschiebung des Dreiphasengebiets zu kleineren Umsätzen in Abbildung 5.42 (B) ist vor diesem Hintergrund plausibel.

Die unerwartete Abnahme der Aktivität der Triflat-ILs bei steigender Alkylkettenlänge (vgl. Kapitel 5.2.3.4) hat ihren Ursprung wahrscheinlich ebenfalls im Phasenverhalten: Der Verteilungskoeffizient der Triflat-ILs zwischen Phase 1 und der neu gebildeten Phase 3 wegen der Hydrophobizität des Anions ist vermutlich hoch und nimmt für längere Alkylkettenlängen sogar noch weiter zu, sodass die Menge an IL in wässriger Phase zur Bildung der aktiven Mizellen bereits bei niedrigen Umsätzen zu gering ist.

Bemerkenswert ist überdies, dass der Umsatz am Ende der Reaktion bei allen Cl-ILs etwa 60 % beträgt, obwohl diese ILs bei Reaktionsbeginn deutlich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen (vgl. Abbildung 5.41). Ein möglicher Grund für diesen Befund kann die Abnahme der Aktivität durch annähernd quantitative Extraktion der IL aus der wässrigen Phase sein.

### 5.2.3.6 Ursprung der unterschiedlichen Aktivität von [OMIM]Cl und [OMIM]BF<sub>4</sub>

Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln legen nahe, dass das Anion nicht nur die Rolle des Ladungsausgleichs übernimmt, sondern darüber hinaus das Reaktionsgeschehen auf molekularer Ebene beeinflusst. Dies soll im Folgenden anhand der ILs [OMIM]BF<sub>4</sub> und [OMIM]Cl verdeutlicht werden.

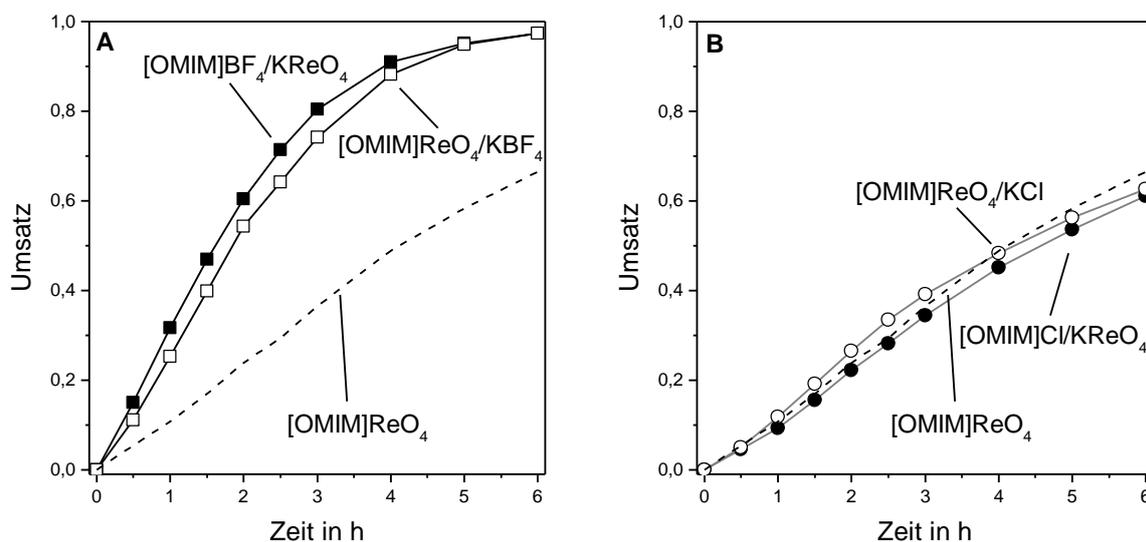
Bisher wurden die Ergebnisse unter der Annahme interpretiert, dass die Tensid-ILs in der wässrigen Phase – ähnlich wie für nichtionische Tenside – undissoziiert vorliegen. Es ist jedoch allgemein bekannt, dass sich bei ionischen Tensiden ein Gleichgewicht zwischen Gegenionen, die an der Mizelloberfläche adsorbiert sind, und freien (in der wässrigen Pseudophase gelösten) Gegenionen ausbildet. Dementsprechend kann ein Anionenaustausch an der Mizelloberfläche stattfinden, wenn verschiedene Anionen in der wässrigen Phase vorhanden sind [87, 130]. Dies wird durch das Pseudophasen-Ionenaustausch-Modell (PIE) beschrieben und kann vereinfachend wie in Gleichung (R-5.5) dargestellt werden:



Für die Epoxidierungsreaktion ist zu erwarten, dass sich dieses Gleichgewicht sehr schnell schon zu Beginn der Reaktion und unabhängig von den eingesetzten Salzen einstellt. Aus diesem Grund wurden mehrere Kreuzexperimente durchgeführt, bei denen entweder [OMIM]X (mit X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>) mit KReO<sub>4</sub> oder [OMIM]ReO<sub>4</sub> mit KX in äquimolaren Mengen eingesetzt wurde. Die Ergebnisse können Abbildung 5.43 entnommen werden, wobei zum Vergleich die Ergebnisse nur mit [OMIM]ReO<sub>4</sub> (ohne Zugabe von KX) aufgeführt sind. Wie nach dem PIE-Modell (Gl. (R-5.5)) zu erwarten, hängt die Reaktivität des Katalysatorsystems in der Tat lediglich von der Art der eingesetzten Ionen in wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung und nicht von den eingesetzten Salzen ab, d. h. die Salze dissoziieren in Lösung und die Herkunft der Ionen ist somit für die Reaktivität irrelevant. Das ist als Beleg dafür anzusehen, dass sich die katalytisch aktive mizellare Spezies in situ ausbildet.

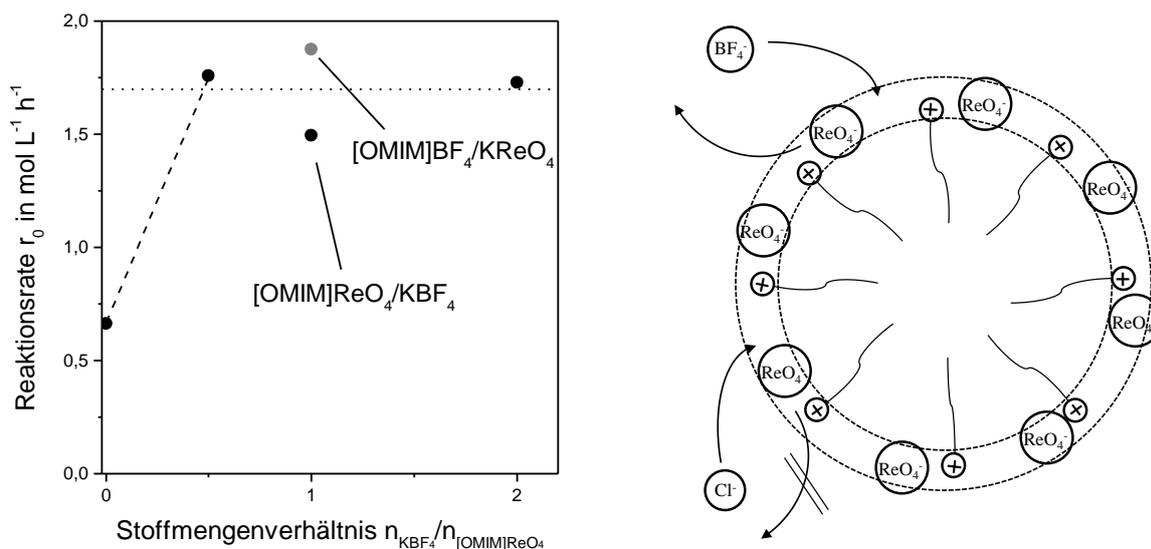
Bemerkenswert ist, dass die IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> mit und ohne Zugabe von KCl gleichermaßen aktiv ist (Abbildung 5.43 (B)). Die Ionenstärke, die als möglicher Grund für die Aktivitätssteigerung in Kapitel 5.2.1 angeführt wurde, hängt aber nur von der Valenz (Ladung) und nicht von der Art der Ionen ab, d. h. sie ist bei Verwendung von Cl<sup>-</sup> und BF<sub>4</sub><sup>-</sup> gleich. Aus dem Vergleich der Experimente mit Cl<sup>-</sup> bzw. BF<sub>4</sub><sup>-</sup> folgt demnach, dass die Steigerung der Ionenstärke nicht der Grund für die Aktivitätssteigerung sein kann. Zudem lassen sich die Ergebnisse in Abbildung 5.43 (B) auch dahingehend interpretieren, dass  $K_{\text{PIE}}$  in Gl. (R-5.5) für Cl<sup>-</sup> einen Wert deutlich größer als 1 annimmt, d. h. die Perrhenatanionen haben eine größere Affinität zur Mizelloberfläche und verdrängen so die Chloridionen in die wässrige Pseudophase. Im Gegensatz dazu sollte für BF<sub>4</sub><sup>-</sup> der Wert von  $K_{\text{PIE}}$  gleich oder kleiner als 1 sein, da anderenfalls die Zugabe von BF<sub>4</sub><sup>-</sup> zur Perrhenat-IL den gleichen Effekt haben müsste wie die Zugabe von Cl<sup>-</sup>. Dies ist schematisch in Abbildung 5.44 verdeutlicht. Das lässt sich dahingehend interpretieren, dass BF<sub>4</sub><sup>-</sup> wenigstens teilweise ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> von der Mizelloberfläche

verdrängt, was offensichtlich zu einer höheren Aktivität führt. Auf der Grundlage dieser Experimente wird aber nicht klar, ob diese Aktivitätssteigerung auf eine größere Mobilität der Perrhenatanionen zwischen der wässrigen und mizellaren Pseudophase zurückzuführen ist oder auf eine günstige Wechselwirkung (cokatalytischen Effekt) zwischen Perrhenat und Tetrafluorborat an der Mizelloberfläche.



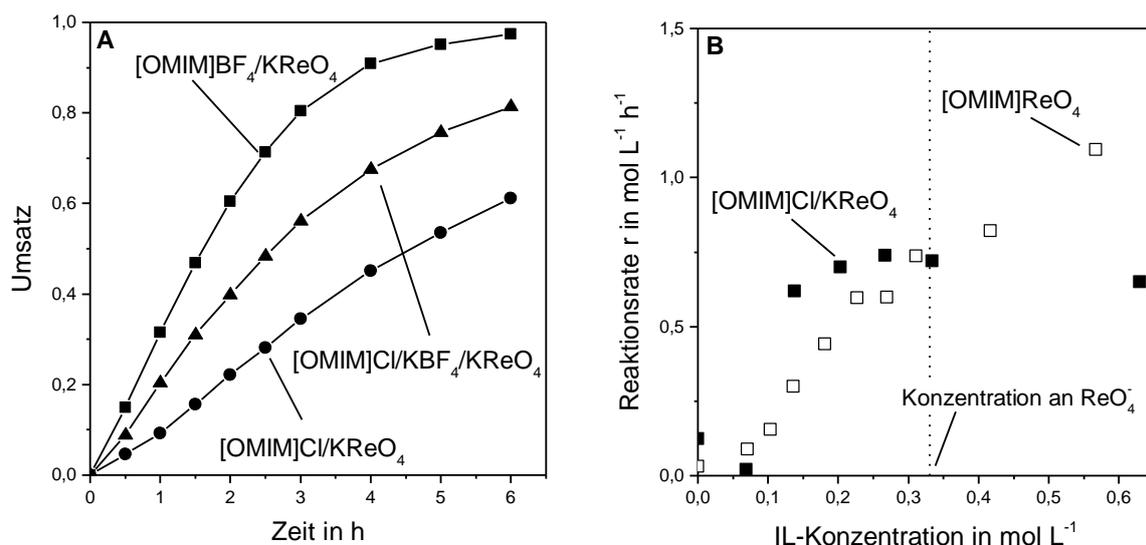
**Abbildung 5.43:** Kreuzexperimente mit  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{KReO}_4$  und  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4/\text{KBF}_4$  (A) bzw.  $[\text{OMIM}]\text{Cl}/\text{KReO}_4$  und  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4/\text{KCl}$  (B) im Vergleich zur Messung mit  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  ohne zusätzliche Salzzugabe bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2).

Aus diesem Grund wurde zusätzlich der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses  $\text{BF}_4^-:\text{ReO}_4^-$  untersucht. Um bei einer konstanten Konzentration des Tensidkations  $[\text{OMIM}]^+$  und somit der Mizellen zu arbeiten und gleichzeitig die Katalysatorkonzentration konstant zu halten, wurde die Menge an  $\text{KBF}_4$  zum Referenzversuch mit  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  variiert (Abbildung 5.44). Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsrate sowohl oberhalb als auch unterhalb der Äquivalenzkonzentration über einen weiten Bereich keine Änderung erfährt. Erst bei geringen Konzentrationen an  $\text{BF}_4^-$  nimmt die Aktivität deutlich ab. Im Falle eines stöchiometrischen cokatalytischen Effekts zwischen Perrhenat und Tetrafluorborat würde man aber einen Rückgang der Rate bereits wenig unterhalb der Äquivalenzkonzentration, d. h. bei einem Stoffmengenverhältnis von 1:1, erwarten. Es liegt daher der Schluss nahe, dass die Aktivitätssteigerung durch eine größere Mobilität der Perrhenatanionen zustandekommt, indem die  $\text{BF}_4^-$ -Anionen für den Ladungsausgleich an der Mizellgrenzfläche sorgen. Da bei kationischen Tensiden der Dissoziationsgrad der negativ geladenen Gegenionen von der Mizelloberfläche typischerweise zwischen 0 und 0,5 liegt und somit die Mizelloberfläche in wässriger Lösung nur zu einem Teil mit Gegenionen „abgesättigt“ ist, tritt der Rückgang der Reaktionsrate erst deutlich unterhalb der Äquivalenzkonzentration auf.



**Abbildung 5.44:** Variation des Stoffmengenverhältnisses von  $\text{KBF}_4$  und  $\text{[OMIM]ReO}_4$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2) und Schema zur Veranschaulichung des Ionenaustauschs an der Mizelloberfläche.

Die geringere Aktivität des chloridhaltigen Katalysatorsystems kann mit einer Inhibierung der Reaktion durch  $\text{Cl}^-$ -Ionen erklärt werden. Dies wurde u. a. von Sato et al. bei wolframatkatalysierten Epoxidierungen beobachtet [180]. Tatsächlich führt die Zugabe von  $\text{Cl}^-$ -Ionen zum Katalysator  $\text{[OMIM]BF}_4/\text{KReO}_4$  zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wie Abbildung 5.45 (A) zeigt. Dies ist nicht durch das oben diskutierte Dissoziationsverhalten von Chlorid zu erklären, da sonst keine Veränderung der Reaktionsrate zu erwarten ist, sondern weist auf eine Hemmung durch  $\text{Cl}^-$  hin. Diese Hemmung bestätigt sich auch, wenn man die Konzentration von  $\text{[OMIM]Cl}$  bei konstanter Konzentration an  $\text{ReO}_4^-$  variiert (Abbildung 5.45 (B)): Gibt man kleine Mengen an Tensid-IL zum Reaktionsansatz, der nur  $\text{NaReO}_4$  und keine Tensid-IL enthält, so geht die Reaktionsrate gegenüber dem IL-freien System zunächst sogar zurück, d. h. die Chloridionen inhibieren die Reaktion in der wässrigen Phase. Bei weiterer Zugabe an  $\text{[OMIM]Cl}$  steigt die Reaktionsrate sprunghaft an, was auf die Bildung von Mizellen und auf das Überschreiten der CMC hinweist. In diesem Bereich liegt die Reaktionsrate sogar über der Rate der IL  $\text{[OMIM]ReO}_4$ . Dies liegt vermutlich an der etwa doppelt so hohen Konzentration an  $\text{ReO}_4^-$  ( $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ ), die in den Versuchen mit  $\text{[OMIM]Cl}$  konstant gehalten wurde und somit deutlich höher ist als in den Versuchen mit  $\text{[OMIM]ReO}_4$ . Die Mizellbildung und die höhere Perrhenatkonzentration überkompensiert also in diesem Konzentrationsbereich die Inhibierung durch die  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an  $\text{[OMIM]Cl}$  führt allerdings nicht mehr zu einer nennenswerten Erhöhung der Reaktionsrate. Dies deutet darauf hin, dass die Inhibierung durch Chlorid hier aufgrund der steigenden  $\text{Cl}^-$ -Konzentration wieder an Bedeutung gewinnt, sodass die Reaktionsrate schließlich bei Erreichen der Äquivalenzkonzentration sogar abnimmt, während sie im Falle von  $\text{[OMIM]ReO}_4$  weiter steigt.



**Abbildung 5.45:** A: Inhibierung der Epoxidierung in Gegenwart von  $\text{Cl}^-$  bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2). B: Variation der Konzentration von  $[\text{OMIM}]\text{Cl}$  bei konstanter Konzentration an  $\text{ReO}_4^-$ . Die Konzentrationsvariation mit  $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$  (offene Symbole, vgl. Kapitel 5.1.2) ist zum Vergleich ebenfalls gezeigt.

### 5.2.3.7 Vergleich zwischen $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ als Tensid und als Lösungsmittel

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel hat weite Verbreitung und ist auch für die Epoxidierung intensiv untersucht worden (vgl. Kapitel 2.2.2). In den vorangegangenen Kapiteln sind die experimentellen Ergebnisse für verschiedene ionische Flüssigkeiten als Tenside in der mizellarkatalytischen Epoxidierung vorgestellt worden. Es stellt sich nun natürlich die Frage, ob der Einsatz von ILs als Tensid gegenüber der Verwendung als Lösungsmittel Vorteile bietet.

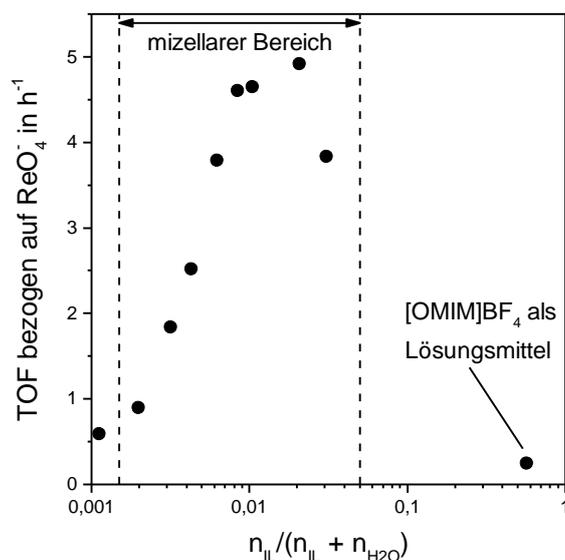
Um diese Frage zu beantworten, ist in Abbildung 5.46 die TOF bezogen auf das katalytisch aktive Perrhenatanion in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil der IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  am gesamten Lösungsmittel aufgetragen. Es wird deutlich, dass die TOF im Bereich mizellarer IL-Konzentrationen ein ausgeprägtes Maximum aufweist. Dies bedeutet, dass in diesem Konzentrationsfenster der Katalysator Perrhenat mit der größten Effizienz arbeitet, was umso erstaunlicher ist, da bei der Vergleichsmessung mit  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  als Lösungsmittel der Katalysator nicht wie in dieser Arbeit nur mit 5 mol-%, sondern sogar mit 10 mol-% bezogen auf das Edukt eingesetzt wurde [49]. Begründen lässt sich die Steigerung der Effizienz bei der mizellaren Katalyse dadurch, dass die Mizellen lokal sehr hohe Konzentrationen an beiden Edukten (Cycloocten und  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Katalysator bereitstellen und auf diese Weise eine hohe Reaktionsrate gewährleistet wird. Durch die hohe Oberfläche der mizellaren Pseudophase tritt zudem kein nennenswerter Stofftransportwiderstand auf.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die mizellare Katalyse im untersuchten System wenigstens drei entscheidende Vorteile bietet:

1. Es kommt lediglich Wasser als Lösungsmittel zum Einsatz, das als nachhaltiges Lösungsmittel par excellence gilt.

2. Die Menge an (als Tensid) verwendeter IL ist sehr gering, sodass die mizellare Katalyse mit Blick auf die Verwendung von IL sehr effizient ist.
3. Die mizellare Katalyse zeichnet sich gegenüber der herkömmlichen homogenen Katalyse in einem organischen Lösungsmittel dadurch aus, dass der Nutzungsgrad des Katalysators sehr hoch ist, was aus Kostengründen für eine technische Anwendung von großer Bedeutung ist.

Diese drei Aspekte spielen insbesondere auch bei der Beurteilung der Nachhaltigkeit chemischer Verfahren eine herausragende Rolle [181].



**Abbildung 5.46:** TOF bezüglich  $\text{ReO}_4^-$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil der IL  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  am Lösungsmittel. Wert für die Verwendung von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  als Lösungsmittel mit 10 mol-% Katalysator (bezogen auf Cycloocten) entnommen aus [49].

#### 5.2.4 Entwicklung einer Methode zum Screening weiterer katalytisch aktiver Anionen

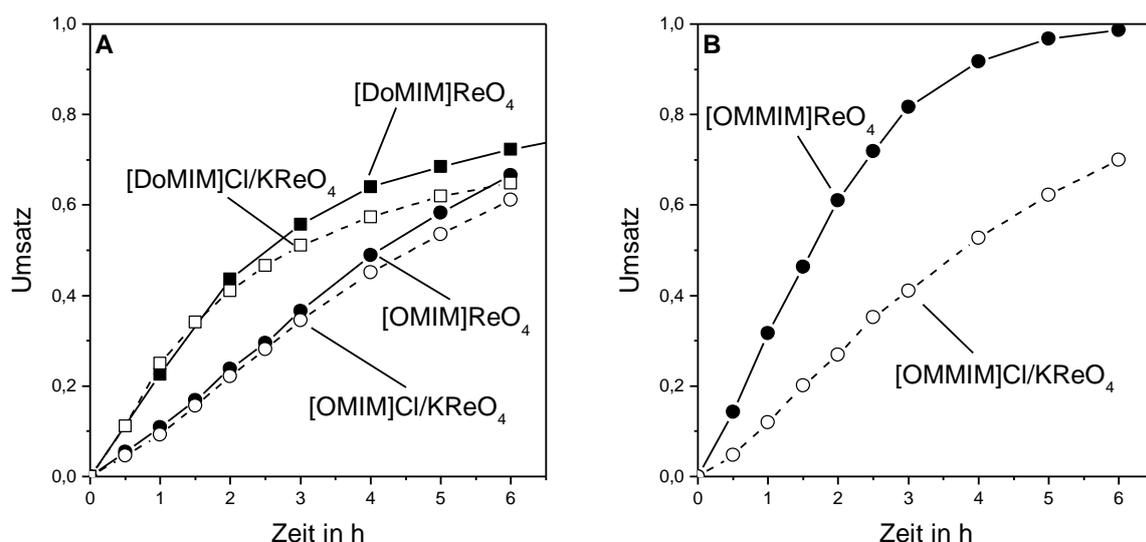
Die katalytische Aktivität der Kombinationen aus Tensid-IL und Perrhenatsalz beruht auf der Bildung der katalytisch aktiven mizellaren Spezies in wässriger Phase, wie in Kapitel 5.2.3.6 anhand von Kreuzexperimenten nachgewiesen wurde. Dabei wurde deutlich, dass  $\text{BF}_4^-$  als Gegenion die Reaktionsrate steigert, während die Verwendung von  $\text{Cl}^-$  keine Veränderung der Reaktionsrate im Vergleich zur Perrhenat-IL zur Folge hat.

Diese Beobachtung legt nahe, dass sich eine Kombination aus chloridhaltiger Tensid-IL und anorganischem Salz für ein Screening potentiell katalytisch aktiver Anionen eignet. Die Vorteile dieses Ansatzes liegen dabei auf der Hand: Erstens lassen sich auf diese Weise sehr schnell viele verschiedene Anionen testen, indem sie jeweils mit einer Referenz-IL, hier einer Chlorid-IL, kombiniert werden. Zweitens bietet dieses Vorgehen eine größtmögliche Vergleichbarkeit, da lediglich eine einzige IL (mit definierter Reinheit) mit den jeweiligen Anionen kombiniert wird und für die Untersuchung

kommerziell erhältliche analysenreine Salze verwendet werden können. Die Chlorid-ILs sind zudem synthetisch einfach und in hohen Reinheiten zugänglich, was für mizellare Anwendungen eine Grundvoraussetzung ist [115, 182]. Drittens erspart diese Variante die aufwendige Synthese von katalytischen ILs über Ionenaustauschreaktionen, die anfällig für Verunreinigungen sind, und garantiert somit eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Tests.

In Abbildung 5.47 (A) sind die Ergebnisse der Epoxidierung mit einer solchen Kombination aus chloridbasierter Tensid-IL und  $\text{KReO}_4$  den Ergebnissen mit der entsprechenden Perrhenat-IL für die Tensidkationen  $[\text{OMIM}]^+$  und  $[\text{DoMIM}]^+$  gegenübergestellt. Tatsächlich stimmen beide Kurvenverläufe gut überein, was als Beleg dafür angesehen werden kann, dass das  $\text{Cl}^-$ -Ion keinen Einfluss auf die Katalyse nimmt.

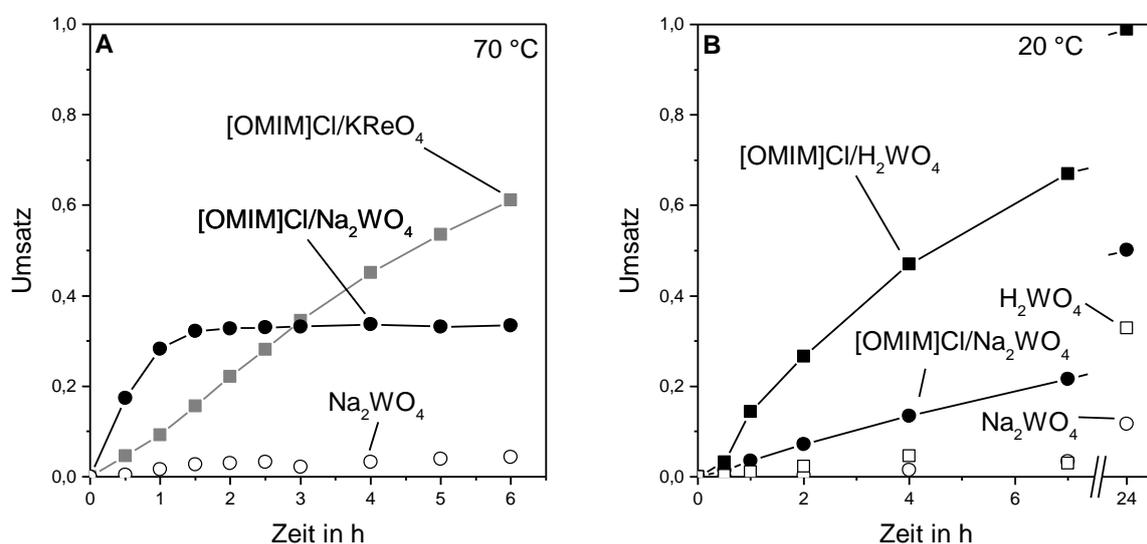
Ein anderes Bild zeigt sich aber bei Verwendung des  $[\text{OMMIM}]^+$ -Kations (Abbildung 5.47 (B)): Die Aktivität der Perrhenat-IL übertrifft hier deutlich die Aktivität der Kombination aus  $[\text{OMMIM}]\text{Cl}$  und  $\text{KReO}_4$ . Grund hierfür ist vermutlich die Inhibierung der Epoxidierung durch Chloridionen, die bereits in Kapitel 5.2.3.6 genannt worden ist und in den dort angegebenen Literaturstellen diskutiert wird.



**Abbildung 5.47:** Epoxidierungen mit Perrhenat-ILs und mit Tensid-IL/ $\text{KReO}_4$  im Vergleich bei Verwendung von  $[\text{OMIM}]^+$  und  $[\text{DoMIM}]^+$  (A) bzw.  $[\text{OMMIM}]^+$  (B) als IL-Kation (Versuche bei Referenzbedingungen, vgl. Kapitel 4.1.2).

Trotz der noch nicht vollständig geklärten Rolle des Chloridions wurde die Methodik auf das Wolframat anion ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) angewendet. Wolframat zeichnet sich durch eine hohe Aktivität in verschiedenen phasentransferkatalytischen Epoxidierungen aus [14, 45], wurde bisher aber noch nicht in der mizellaren Katalyse eingesetzt. Diese Anwendung stellt eine Erweiterung der perrhenatkatalysierten Epoxidierung dar: Einerseits besitzt das Wolframat eine andere Valenz (Ladung) und sollte damit erheblichen Einfluss auf die Mizellstruktur und die Mizelloberfläche ausüben. Andererseits ist bekannt, dass  $\text{WO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  über einen Inner-Sphere-Mechanismus, d. h. unter Beteiligung des W-Atoms aktiviert.

Abbildung 5.48 (A) zeigt die Ergebnisse für  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in Kombination mit der Tensid-IL  $[\text{OMIM}]\text{Cl}$  bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Als Vergleich ist die Messung ohne Tensid-IL aufgetragen, woraus hervorgeht, dass die Verwendung der Tensid-IL und somit die Bildung von Mizellen die Aktivität des Wolframatations erheblich steigert. Zudem ist Wolframat während der ersten Stunde deutlich aktiver als das entsprechende Perrhenatsystem unter gleichen Bedingungen. Allerdings wird hier nur ein Gesamtumsatz von ca. 30 % erreicht. Dies ist auf die schnelle Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die als Konkurrenzreaktion abläuft, zurückzuführen; diese Zersetzung wurde auch beim Vergleichsexperiment ohne Tensid-IL, obgleich in geringerem Ausmaß, beobachtet. Zwar wird in der Literatur berichtet, dass  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  in der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung nicht katalytisch aktiv ist [14]; in einer jüngeren Arbeit von Bishopp et al. wird aber gezeigt, dass dies nicht unbedingt für höhere Wolframatkonzentrationen ( $> 0,25\text{ mol L}^{-1}$ ) gilt [183], wie sie auch hier zum Einsatz kamen.



**Abbildung 5.48:** Mizellar-katalytische Epoxidierung mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bei  $70\text{ }^\circ\text{C}$  (A) und mit  $\text{H}_2\text{WO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bei Raumtemperatur (B) bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2). Messungen mit  $[\text{OMIM}]\text{Cl}$  als Tensid-IL sind durch gefüllte Symbole dargestellt, Vergleichsmessungen ohne Tensid durch offene Symbole.

Um die unerwünschte Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu minimieren, wurden zusätzliche Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei neben  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  auch  $\text{H}_2\text{WO}_4$  als Wolframatquelle verwendet wurde. Die Ergebnisse mit  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  bestätigen, dass bei niedriger Temperatur – trotz der deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit – die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  effektiv vermieden werden kann und somit höhere Umsätze (hier ca. 50 % nach 24 h) möglich sind. Dabei werden mit  $\text{H}_2\text{WO}_4$  deutlich höhere Umsätze erzielt, was qualitativ mit Ergebnissen aus der Literatur übereinstimmt [45]. Dies ist vermutlich auf die Bildung von höhermolekularen Wolframkomplexen (Polyisowolframat) unter sauren Bedingungen zurückzuführen [184, 185].

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass der mizellar-katalytische Ansatz von Perrhenat auf andere Anionen übertragbar ist. Wünschenswert ist dabei insbesondere aus Kostengründen die Verwendung von

Anionen, die entweder unedle Metalle enthalten oder metallfrei sind. Um den inhibierenden Charakter von Cl<sup>-</sup>-Ionen auf die Epoxidierung auszuschließen, bietet sich die Verwendung von ILs mit anderen Anionen an. Mögliche Kandidaten sind ILs, die NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Anion enthalten. Die Arbeiten von Sato et al. haben bereits gezeigt, dass bei Verwendung von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in der Phasentransferkatalyse Hydrogensulfat (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) als Anion anders als Chlorid einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten hat [180].

### 5.3 Abschließender Vergleich der untersuchten Katalysatorsysteme

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren in der Epoxidierung dargestellt. Insbesondere wurde gezeigt, dass Perrhenat (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) in mizellarer Umgebung, d. h. als Gegenion zu kationischen Tensiden (Perrhenat-ILs), die Epoxidierung von Cycloocten mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalysiert, während es als anorganisches Salz (NaReO<sub>4</sub>, KReO<sub>4</sub>) in wässriger Lösung kaum Aktivität zeigt. Die Kombination eines anorganischen Perrhenatsalzes mit einer katalytisch inaktiven Tensid-IL führt hingegen zur Bildung der aktiven mizellaren Spezies in situ, die den Perrhenat-ILs vergleichbare Aktivitäten besitzt. In diesem Kapitel soll eine Auswahl der besten Katalysatorsysteme, die im Rahmen dieser Arbeit getestet wurden, vorgestellt werden (vgl. Tabelle 5.9) und hinsichtlich ihrer jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert werden.

**Tabelle 5.9:** Übersicht über die untersuchten Katalysatorsysteme und deren Aktivität. <sup>a</sup> Bedingungen: 1 mmol Katalysatorsystem, 20 mmol Cycloocten, 50 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 % in H<sub>2</sub>O), 70 °C, TOF berechnet nach Gl. (4.4) aus dem Umsatz nach 1 h. <sup>b</sup> Versuch mit 1 mmol [OMIM]BF<sub>4</sub> und 0,4 mmol KReO<sub>4</sub>.

<i>Katalysatorsystem</i>	<i>Systeme mit der höchsten Aktivität</i>	<i>TOF<sup>a</sup> in h<sup>-1</sup></i>
IL-freier Re-Katalysator	NaReO <sub>4</sub>	0,3
Perrhenat-IL	[OMIM]ReO <sub>4</sub>	2,0
	[OMMIM]ReO <sub>4</sub>	6,4
	[DoMIM]ReO <sub>4</sub>	4,4
	[DoMMIM]ReO <sub>4</sub>	10,6
Tensid-IL mit Perrhenatsalz	[OMIM]BF <sub>4</sub> /KReO <sub>4</sub>	6,0
	[DoMIM]BF <sub>4</sub> /KReO <sub>4</sub>	9,6
	[OMIM]BF <sub>4</sub> /KReO <sub>4</sub>	6,6 <sup>b</sup>
Tensid-IL mit Wolframatsalz	[OMIM]Cl/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	6,8

Im Kapitel 5.1 wurden Perrhenat-ILs mit verschiedenen Alkylsubstituenten am Imidazoliumkation betrachtet. Die Aktivität war dabei stark vom Substitutionsmuster abhängig: Vor allem längere Alkylketten in N-Position führten zu guten Resultaten in den katalytischen Tests (TOFs von bis zu 10 h<sup>-1</sup> im Vergleich zu 0,3 h<sup>-1</sup> für NaReO<sub>4</sub>), wobei für [OMMIM]ReO<sub>4</sub> und [DoMMIM]ReO<sub>4</sub> die besten Reakti-

onsraten erreicht wurden. Ein großer Vorteil dieser Systeme gegenüber anderen Epoxidierungskatalysatoren, v. a. gegenüber Phasentransferkatalysatoren, ist, dass ihre Aktivität nicht auf der Löslichkeit in der organischen Phase beruht und somit eine Rückgewinnung des Katalysators aus der organischen Phase bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen kein Problem darstellt. Zudem werden bei herkömmlichen Katalysatorsystemen (z. B. Noyori- oder Venturello-Katalysatoren) neben dem eigentlichen Katalysator weitere Additive, wie z. B. Phasentransferagentien oder chlorierte Lösungsmittel, benötigt. Die Perrhenat-ILs werden als Katalysatoren aber ohne weitere Additive eingesetzt, was eine Aufarbeitung der Katalysatorphase, z. B. durch Ultrafiltration, wesentlich erleichtert. Allerdings beeinflussen Verunreinigungen durch Halogenide aus der Synthesestufe, v. a. Bromid, die Aktivität der Perrhenat-ILs stark, sodass eine aufwendige Syntheseroute mit mehrstufigem Ionentausch eine Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse ist. Außerdem lässt sich das Katalysator:Tensid-Verhältnis durch die stöchiometrische Verbindung als Ionenpaar nicht variieren, was aber hinsichtlich einer Optimierung der Katalysatoreffizienz wünschenswert ist.

Aus diesen Gründen wurde in Kapitel 5.2 eine Weiterentwicklung vorgestellt, die auf der Kombination von katalytisch inaktiven Tensid-ILs mit anorganischen Perrhenatsalzen beruht. Dieser Ansatz ermöglicht die Verwendung kommerziell erhältlicher hochreiner ILs und Katalysatorsalze als Vorläufer der in situ gebildeten Katalysatorspezies anstelle einer aufwendigen Synthese, lässt eine Optimierung des Katalysator:Tensid-Verhältnisses zu und bietet größtmögliche Flexibilität hinsichtlich der Wahl der Tenside und Katalysatorsalze. Die größten Aktivitäten zeigten dabei Kombinationen aus Tetrafluoroborat-ILs mit einer Alkylkette in N-Position von acht und mehr C-Atomen mit Alkaliperrhenaten, die die Ergebnisse mit den Perrhenat-ILs gleicher Struktur sogar übertrafen. Aus diesem Grund wurde v. a. die Kombination [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> eingehend untersucht, wobei für dieses System eine maximale TOF (bezogen auf ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>) von 6,6 h<sup>-1</sup> für ein Katalysator:Tensid-Verhältnis von 2:5 gefunden wurde. Ein Nachteil dieses Systems ist die literaturbekannte Hydrolyseinstabilität des Tetrafluoroboratanions, weswegen die Verwendung anderer Gegenionen untersucht wurde. Grundsätzlich eignen sich als Alternativen auch Tensid-ILs mit Triflat oder Chlorid als Gegenion, v. a. die Chlorid-ILs führten aber zu Einbußen bei der Aktivität wegen einer Inhibierung der Reaktion.

Ein wesentlicher Vorteil der Kombination aus Tensid-IL und Katalysatorsalz ist die Möglichkeit, auch andere Anionen als ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Katalysator einzusetzen. Dies wurde am Beispiel des Wolframatations bereits gezeigt, wobei mit der Kombination [OMIM]Cl/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> vergleichbare Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wie für das entsprechende Perrhenat-System erhalten wurden.

## 5.4 Epoxidierung im Schlaufenreaktor

*Die Epoxidierung ist von großtechnischer Relevanz, wird aber nach dem Stand der Technik zumeist in absatzweise betriebenen Rührkesseln bzw. in Rührkesselkaskaden durchgeführt. Mit Blick auf eine kontinuierliche Reaktionsführung wird in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz vorgestellt, der in der Verwendung eines Schlaufenreaktors besteht. Dieser Reaktor wurde in Kooperation mit der Firma Fluitec (Neftenbach, Schweiz) entwickelt, die über eine langjährige Erfahrung im Bereich Reaktionstechnik und insbesondere mit statischen Mischern verfügt.*

*In Kapitel 5.4.1 werden zunächst die Rahmenbedingungen und Anforderungen an den Reaktor vorgestellt und daraus das Anlagen- und Reaktorkonzept abgeleitet. Das Kapitel 5.4.2 ist der Untersuchung des Verweilzeitverhaltens gewidmet. Im nachfolgenden Kapitel 5.4.3 werden erste Ergebnisse aus der Epoxidierung von Cycloocten im Schlaufenreaktor, die mit dem Katalysatorsystem [O-MIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> durchgeführt wurde, vorgestellt und diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 5.4.4 die Voraussetzungen für eine kontinuierliche Reaktionsführung im technischen Maßstab dargestellt.*

*Die vorgestellten Untersuchungen wurden am Ende der vorliegenden Arbeit durchgeführt und haben explorativen Charakter. Eine eingehende Untersuchung der Epoxidierung im hier vorgestellten Schlaufenreaktor erfolgt derzeit in der Nachfolgearbeit im Rahmen eines DFG-Projekts (seit Juni 2017), das auf der Grundlage dieser Arbeit beantragt bzw. bewilligt wurde.*

### 5.4.1 Anlagen- und Reaktorkonzept

Ein Fließschema sowie eine Photographie der Anlage und des Schlaufenreaktors finden sich zusammen mit einer detaillierten Beschreibung der einzelnen Komponenten in Kapitel 4.2.1. An dieser Stelle werden die Wahl des Reaktors und die Konzeptionierung der Anlage erläutert.

In Ergänzung und Erweiterung der bisherigen Untersuchungen zur Kinetik und zum Stofftransport im Batch-Reaktor bietet der Schlaufenreaktor einige Vorteile: So lässt sich zum einen das Verhältnis der Volumenströme an organischer Eduktphase und wässriger Katalysatorphase über einen weiten Bereich frei wählen. Auf diese Weise lassen sich unerwünschte Effekte, wie die Phasenumkehr von einer Öl-in-Wasser- zu einer Wasser-in-Öl-Makroemulsion, vermeiden, die sich im diskontinuierlichen Rührkessel aufgrund des hohen Volumenanteils der organischen Phase nicht a priori ausschließen lassen. Obwohl für die bisherigen kinetischen Experimente im Batch-Reaktor der Einfluss des Stofftransports auf die gemessene Kinetik vernachlässigt werden konnte, ist bei Verwendung anderer Katalysatoren oder bei höherer Reaktionstemperatur grundsätzlich davon auszugehen, dass der Stofftransport Einfluss auf die effektive Kinetik nimmt. Die Beschreibung des Stofftransport ist bei Verwendung statischer Mischer dadurch erleichtert, dass diese Mischer zum einen für eine sehr enge Tropfengrößenverteilung der dispergierten in der kontinuierlichen Phase sorgen und zum anderen umfangreiche Untersuchungen und Korrelationen z. B. zur Berechnung des Sauter-Durchmessers existieren. Bei chemischen Reaktionen ist in der Technik eine kontinuierliche Betriebsweise oft erstrebenswert, da sie den

höchsten Grad der Automatisierung bei gleichzeitig geringen Personal- und Investkosten ermöglicht. Außerdem ist die Durchsatzleistung höher als bei absatzweise arbeitenden Reaktoren. Um unterschiedliche Betriebsweisen vergleichen zu können, wurde die Versuchsanlage so konzipiert, dass sowohl ein kontinuierlicher als auch ein diskontinuierlicher sowie semikontinuierlicher Betrieb möglich ist. Zu diesem Zweck verfügt der Reaktor über zwei Anschlüsse für die Zufuhr von Edukten, einen Auslass für die (spezifisch leichtere) organische Phase am oberen Ende des Schwerkraftabscheiders und einen weiteren Auslass für die wässrige Phase vor der Kreislaufpumpe. Standardmäßig wird die wässrige Katalysatorphase im Kreis geführt und lediglich die organische Phase kontinuierlich zugeführt bzw. abgezogen.

Aus Kostengründen ist der Katalysatorbedarf möglichst gering zu halten. Da die Funktionsweise des Katalysators auf der Bildung von Mizellen beruht, sind typischerweise Konzentrationen zwischen 0,1 und 0,3 mol L<sup>-1</sup> für eine effiziente Durchführung der Reaktion erforderlich. Dies wird gewährleistet, in dem einerseits die wässrige Phase im Kreis geführt wird und somit vollständig im Reaktor verbleibt, d. h. weitestgehend auf eine kontinuierliche Betriebsweise verzichtet wird. Andererseits ist der Bedarf an wässriger Phase aufgrund der Dimensionierung des Reaktors gering. Ein Großteil davon ist der Dimensionierung des Schwerkraftabscheiders geschuldet, der das vier- bis fünffache Volumen der Reaktorschleife hat.

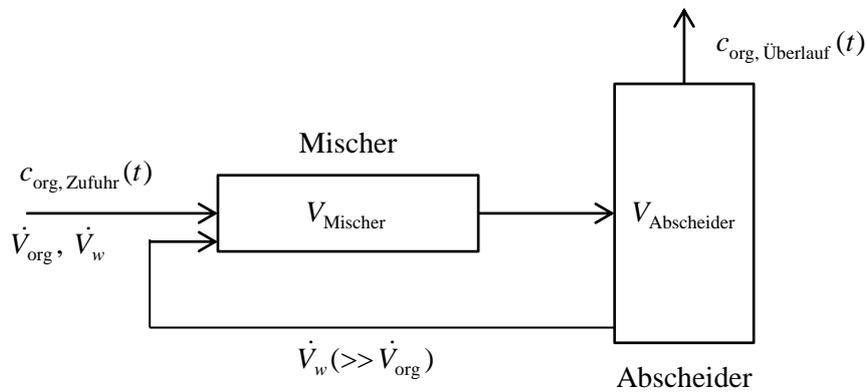
Die überschaubare Größe des Reaktors erlaubt eine Installation der Anlage mit der erforderlichen Peripherie von Eduktzufuhr, Produktabtrennung im Überlauf und der Thermostatisierung im Laborabzug. Eine Ausführung als Rührkessel mit separatem Phasenabscheider ist sowohl vom Platz- und Materialbedarf als auch von der Regelung her wesentlich aufwendiger. Der Schlaufenreaktor kann somit auch als integrierter Mixer-Settler-Reaktor betrachtet werden.

Im Gegensatz zu Rührkesseln bieten statisch gemischte Systeme den Vorteil einer hohen Skalierbarkeit. Insbesondere sind statische Mischer von Fluitec ab einem Durchmesser von 12 mm voll skalierbar, d. h. Ergebnisse, die aus Untersuchungen im Labormaßstab stammen, können direkt für die Auslegung eines technischen Prozesses herangezogen werden, ohne dass Schwierigkeiten oder unerwünschte Effekte aufgrund der Maßstabsveränderung auftreten. In dem hier verwendeten System kommen zwar lediglich Mischelemente mit einem Durchmesser von 7,9 mm und einer Länge von 84 mm zum Einsatz, es ist aber dennoch zu erwarten, dass die gewonnenen Erkenntnisse auch auf einen größeren Maßstab gut übertragbar sind.

### 5.4.2 Verweilzeitverhalten des Schlaufenreaktors

Aufgrund der Bauart mit Reaktorschleife und Schwerkraftabscheider ist davon auszugehen, dass sich der Reaktor hinsichtlich der Verweilzeit der organischen Phase nicht ideal verhält. Vielmehr ist während des Betriebs mit einer erheblichen Rückvermischung und damit einer deutlichen Abweichung vom Verhalten des idealen Strömungsrohres zu rechnen. Da allerdings nur die wässrige Phase über die Reaktorschleife im Kreis geführt wird, muss die Reaktorschleife für eine Beschreibung der organi-

schen Phase nicht berücksichtigt werden. Schematisch ist die Verweilzeitstrecke der organischen Phase im Reaktor in Abbildung 5.49 dargestellt.



**Abbildung 5.49:** Verweilzeitstrecke der organischen Phase im Schlaufenreaktor.

Um den Fall der Epoxidierungsreaktion nachzubilden, wurden die Versuche zum Verweilzeitverhalten ebenfalls mit einer diskontinuierlichen (im Kreis geführten) wässrigen Phase (50 %-ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung) durchgeführt. Für die Berechnung kinetischer Parameter ist v. a. die mittlere Verweilzeit relevant, da diese die mittlere Aufenthaltsdauer eines Fluidelements im Reaktor und somit die zeitliche Verzögerung der zugeführten Organik durch den Reaktor beschreibt.

**Tabelle 5.10:** Experimentelle Bedingungen und Parameter für die Untersuchung der Verweilzeit im Schlaufenreaktor bei 20 °C.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Volumen der wässrigen Phase $V_w$ im Gesamtsystem, davon:	28 mL
im Mischer	5,5 mL
in der Rückführung	5,5 mL
im Abscheider	17 mL
Volumen der organischen Phase $V_{\text{org}}$ im Gesamtsystem, davon:	30 mL
im Mischer	0,05 mL
im Abscheider	30 mL
Zufuhrstrom der Organik $\dot{V}_{\text{org}}$	1,85 mL min <sup>-1</sup>
Drehzahl der Kreislaufpumpe	200 - 500 min <sup>-1</sup>
Kreislaufstrom der wässrigen Phase $\dot{V}_w$	120 - 300 mL min <sup>-1</sup>
Lückenvolumen des Mixers $V_{\text{Mischer}}$	5,5 mL
mittlere Verweilzeit im Mischer $\tau_{\text{Mischer}}$	1,1 - 2,8 s
mittlere Verweilzeit der Organik im gesamten Reaktorsystem	15,5 - 17 min

Die mittlere Verweilzeit wurde mithilfe der Sprungmethode ermittelt, indem zum Zeitpunkt  $t_0$  der Eduktstrom von Heptan auf Cyclohexan umgestellt wurde. Die Versuchsbedingungen und wichtige Parameter sind in Tabelle 5.10 zusammengefasst. Durch den hohen Kreislaufstrom der wässrigen Phase ist der Volumenanteil der organischen Phase im statischen Mischer unter 2 % und damit der Anteil des gesamten Organikvolumens (30 mL), der im statischen Mischer ist, im Vergleich zum Abscheider sehr gering. Je nach gewähltem Kreislaufstrom ergeben sich im statischen Mischer sehr kurze mittlere Verweilzeiten von 1 bis 3 s. Aus diesem Grund ist der Beitrag des statischen Mixers zur Verweilzeit der Organik im Gesamtsystem vernachlässigbar.

Die Verweilzeitsummenfunktion lässt sich bei der Sprungmethode aus den Konzentrationen des organischen Tracers am Eingang und Ausgang des Reaktors (hier am Überlauf des Schwerkraftabscheiders) nach Gleichung (5.15) berechnen:

$$F(t) = \frac{c_{\text{Tracer, Überlauf}}(t)}{c_{\text{Tracer, Zufuhr}}(t)} \quad (5.15)$$

Das Ergebnis der Untersuchung mit zwei unterschiedlichen Kreislaufströmen zeigt Abbildung 5.50 (A), in der die Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$  als Funktion der Zeit aufgetragen ist. In Abhängigkeit vom Kreislaufstrom der wässrigen Phase unterscheiden sich die beiden Kurven nur wenig. Durch numerische Integration von  $F(t)$  lässt sich nach Gleichung (5.16) die mittlere Verweilzeit in beiden Fällen errechnen:

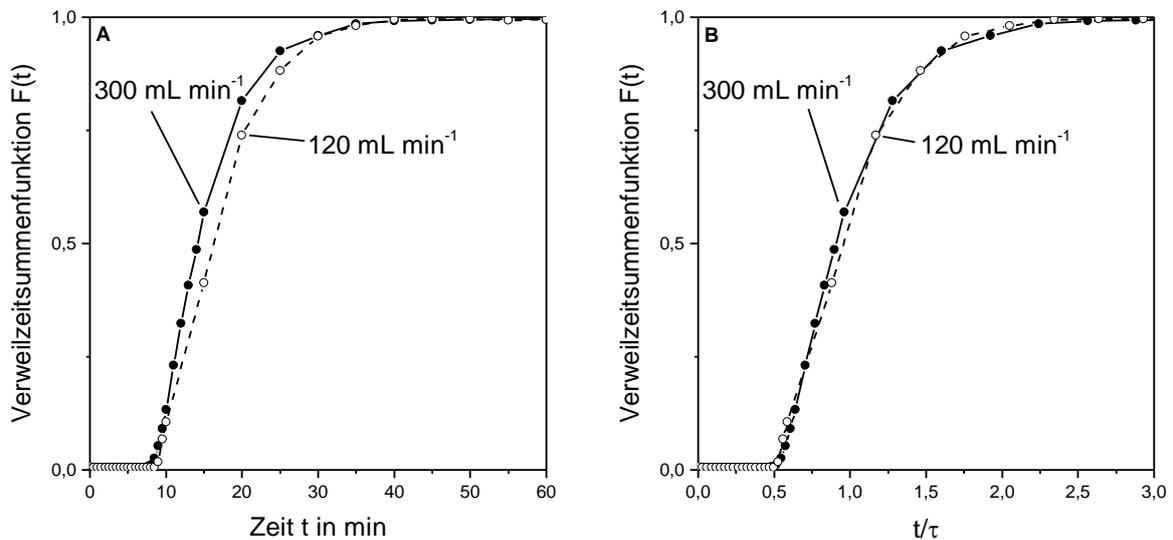
$$\tau = \int_0^1 t \, dF(t) \approx \sum_i t_i \Delta F_i \quad (5.16)$$

Die Werte der mittleren Verweilzeit im Bereich zwischen 120 und 300 mL min<sup>-1</sup> unterscheiden sich nur wenig: Für die Messung bei 300 mL min<sup>-1</sup> ergibt sich ein Wert von 15,5 min, während die mittlere Verweilzeit bei einem Kreislaufstrom von 120 mL min<sup>-1</sup> 17 min beträgt. Die Werte stimmen zudem gut mit dem Wert (16,2 min) überein, den man nach Gleichung (5.17) für die mittlere Verweilzeit der organischen Phase im Gesamtsystem berechnen kann.

$$\tau = \frac{V_{\text{org}}}{\dot{V}_{\text{org}}} \quad (5.17)$$

Dies beweist, dass einerseits die im Kreis geführte wässrige Phase auf die Verweilzeit der organischen Phase (bei konstantem organischen Volumenstrom) wie erwartet fast keinen Einfluss hat und andererseits im Abscheider keine Totzonen auftreten, die zu einer deutlich erniedrigten mittleren Verweilzeit führen würden. Unter Verwendung der nach Gleichung (5.16) bestimmten mittleren Verweilzeiten lässt sich  $F(t)$  in Abhängigkeit von der normierten Verweilzeit auftragen (Abbildung 5.50 (B)). Für

beide Kreislaufströme ergibt sich auf diese Weise ein identischer Verlauf der Kurven, was ebenfalls dafür spricht, dass sich die Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit der Kreislauftrate nicht ändern.



**Abbildung 5.50:** Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$  des Schlaufenreaktors in Abhängigkeit vom Kreislaufstrom der wässrigen Phase nach der Sprungmethode über der Zeit (A) bzw. über der Zeit, normiert mit der aus Gl. (5.15) ermittelten mittleren Verweilzeit (B).

Der Verlauf von  $F(t)$  weicht vom Verweilzeitverhalten eines idealen Strömungsrohres ab, besitzt aber auch nicht die Eigenschaften eines ideal durchmischten Rührkessels. Dies ist durch die Bauart des Abscheiders bedingt, der weder eine Pfropfenströmung aufweist noch ideal durchmischte ist. Im Folgenden wird daher die Modellierung des Verweilzeitverhaltens über eine Rührkesselkaskade unternommen.

Zur Ermittlung der Zahl der Rührkessel  $N$  wird nach dem Dispersionsmodell zunächst die Bodenstein-Zahl  $Bo$  berechnet [134, 136]. Dazu wird zunächst die Varianz der Verweilzeitverteilung  $\sigma^2$  aus Gleichung (5.18) bestimmt:

$$\sigma^2 = \sum_i (t_i - \tau)^2 \Delta F_i \quad (5.18)$$

Nach dem Dispersionsmodell erhält man aus der Varianz der Verweilzeit nach Gleichung (5.19) die Bodenstein-Zahl, die hier den Wert 11 hat.

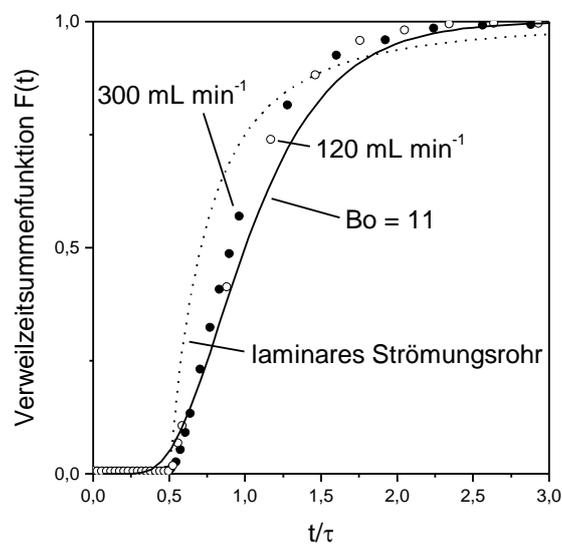
$$\sigma_{t/\tau}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{Bo} - \frac{2}{Bo^2} (1 - e^{-Bo}) \quad (5.19)$$

Dieser Wert liegt in dem Bereich für Bodenstein-Zahlen, in dem die Rückvermischung im Reaktor nicht vernachlässigt werden kann. In der Modellierung mit einer Rührkesselkaskade entspricht dieser

Wert ungefähr sechs Rührkesseln. Über  $Bo$  ist direkt eine Berechnung von  $F(t)$  nach Gleichung (5.22) möglich [136].

$$F(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{Bo}}{2} \cdot \frac{1 - \frac{t}{\tau}}{\sqrt{\frac{t}{\tau}}} \right) \right] \quad (5.20)$$

Das Ergebnis der Modellierung von  $F(t)$  mit  $Bo = 11$  zeigt Abbildung 5.51. Während diese Modellierung die Verweilzeitsummenfunktion  $F(t)$  im niedrigen Bereich ( $F < 0,2$ ) leicht überschätzt, werden die Messwerte bei  $F > 0,5$  überschätzt. Insgesamt erhält man über die Beschreibung des Abscheiders als Rührkesselkaskade aber ein zufriedenstellendes Ergebnis.



**Abbildung 5.51:** Modellierung des Verweilzeitverhaltens der organischen Phase im Schlaufenreaktor mit einer Rührkesselkaskade ( $Bo = 11$  bzw.  $N = 6$ ) bzw. als laminares Strömungsrohr.

Durch die zylindrische Bauweise des Abscheiders kommt auch eine Behandlung als laminares Strömungsrohr in Betracht. Die Berechnung der Reynolds-Zahl  $Re$  in Gleichung (5.21) ergibt, dass die organische Phase im Abscheider laminar strömt.

$$Re = \frac{w_{\text{org}} d_{\text{Abscheider}} \rho_{\text{org}}}{\eta_{\text{org}}} = 1,4 \quad (5.21)$$

Für den Fall des laminaren Strömungsrohres lässt sich ein analytischer Ausdruck für  $F(t)$  angeben (Gl. (5.22)), der lediglich von der mittleren Verweilzeit  $\tau$  abhängt und für  $t > \tau/2$  gültig ist [136].

$$F(t) = 1 - \frac{1}{4} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{-2} \quad (5.22)$$

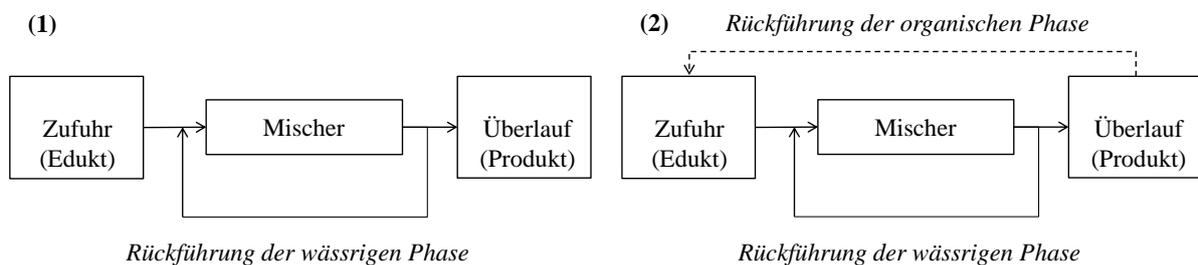
Die Modellierung des Abscheiders als laminares Strömungsrohr ist ebenfalls in Abbildung 5.51 aufgetragen. Auch mit diesem Modell erhält man eine zufriedenstellende Beschreibung der gemessenen Werte von  $F(t)$ , die nur im mittleren Bereich ( $0,2 < F < 0,7$ ) stärker abweicht. Anschaulich lässt sich die Beschreibung als laminares Strömungsrohr damit begründen, dass sich die wässrig-organische Dispersion nach dem Eintritt in den Schwerkraftabscheider zunächst an der Phasengrenze entmischt und sich die organische Phase anschließend mit laminarer Strömung zum Überlauf bewegt.

In den bisherigen Versuchen zum Verweilzeitverhalten wurde mit einer wässrigen Phase gearbeitet, die keine Mizellen enthält. Durch die Solubilisierung der organischen Phase in der wässrigen (mizellaren) Phase ist allerdings ein Einfluss auf das Verweilzeitverhalten nicht ausgeschlossen. In weiterführenden Untersuchungen muss daher der Einfluss der mizellaren wässrigen Lösung auf das Verweilzeitverhalten ebenfalls berücksichtigt werden.

### 5.4.3 Epoxidierung mit $[\text{OMIM}]\text{BF}_4/\text{NaReO}_4$ im Schlaufenreaktor

Um zu überprüfen, ob eine Übertragung der Epoxidierung aus dem diskontinuierlichen Reaktor in den Schlaufenreaktor möglich ist, wurden erste Versuche mit dieser Anlage durchgeführt. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Zur Untersuchung der Epoxidierung im Schlaufenreaktor wurden zwei verschiedene Betriebszustände gewählt, die schematisch in Abbildung 5.52 dargestellt sind. Beide Betriebsweisen unterscheiden sich nicht im Hinblick auf die wässrige Phase, die vollständig im Kreis geführt wird (diskontinuierlich). Beim semikontinuierlichen Betriebszustand (1) besteht die Zufuhr nur aus dem Edukt Cycloocten, d. h. frisches Cycloocten wird in den Reaktor geführt und anschließend nach dem Überlauf des Schwerkraftabscheiders abgenommen. Im Unterschied dazu wird bei (2) zusätzlich die organische Produktphase aus dem Überlauf in die organische Vorlage zurückgeführt, aus der der Reaktor beschickt wird; dieser Betriebszustand entspricht also einer diskontinuierlichen Betriebsweise.



**Abbildung 5.52:** Schematische Darstellung der zwei Betriebszustände ohne (1) und mit (2) Rückführung der organischen Produktphase in den Eduktstrom.

Im vorgestellten Reaktorversuch wurde zunächst für 1 h der Betriebszustand (1) und anschließend für weitere 4,5 h der Betriebszustand (2) angefahren. Für die Zusammensetzung der wässrigen Phase wurde das Stoffmengenverhältnis bei Referenzbedingungen (vgl. Kapitel 4.1.2) zugrunde gelegt

( $\text{H}_2\text{O}_2$ :[OMIM] $\text{BF}_4$ : $\text{NaReO}_4 = 50:1:1$ ). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

**Tabelle 5.11:** Experimentelle Bedingungen für die Cyclooctenepoxidierung im Schlaufenreaktor.

<i>Parameter</i>	<i>Wert</i>
Zusammensetzung der wässrigen Phase:	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (50 %)	35,0 g
[OMIM] $\text{BF}_4$	2,90 g
$\text{NaReO}_4$	2,81 g
Einwaage Cycloocten	106,3 g
Zufuhrstrom der Organik $\dot{V}_{\text{org}}$	1,85 mL min <sup>-1</sup>
Drehzahl der Kreislaufpumpe	400 min <sup>-1</sup>
Kreislaufstrom der wässrigen Phase $\dot{V}_w$	230 mL min <sup>-1</sup>
mittlere Verweilzeit	16 min
Temperatur	70 °C

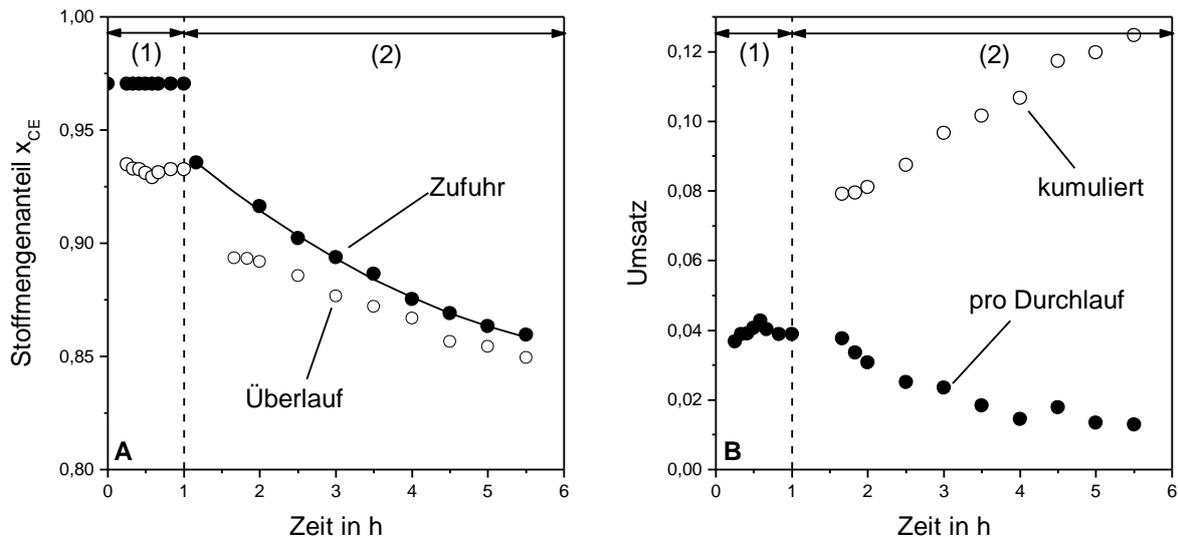
Abbildung 5.53 (A) zeigt die Ergebnisse des Versuchs; der Stoffmengenanteil von Cycloocten in der organischen Phase ist hier bei der Zufuhr bzw. am Produktüberlauf als Funktion der Zeit aufgetragen. Während der ersten Stunde ist die Eduktstromzusammensetzung konstant, die Abweichung des Stoffmengenanteils vom Wert 1 ist auf die Verunreinigung von kommerziell erhältlichem Cycloocten mit Cyclooctan zurückzuführen. Die Analyse des Produktstroms zeigt, dass sich während des Durchlaufs durch den Reaktor der Cyclooctenanteil auf etwa 0,93 verringert und somit die Reaktion abläuft. Während des Betriebszustands (2) (ab 1 h) nimmt der Cyclooctengehalt in der Eduktphase kontinuierlich ab, da der Produktstrom in die Vorlage zurückgeführt wird (vgl. Abbildung 5.52).

Über den Stoffmengenanteil an Cycloocten in der organischen Phase lässt sich nach Gleichung (4.1) sowohl der kumulierte, d. h. der auf die insgesamt eingesetzte Menge Cycloocten bezogene Umsatz, als auch der Umsatz pro Durchlauf berechnen. Voraussetzung dafür ist, dass sich weder Produkt noch Edukt in nennenswertem Umfang in der wässrigen Phase lösen. Eine Extraktion der wässrigen Phase am Ende des Versuchs ergab einen Massenanteil an organischer Phase von 0,5 %, d. h. die Massenabnahme in der organischen Phase ist mit etwa 0,2 % (wegen der unterschiedlichen Einsatzmassen) vernachlässigbar gering.

Der Umsatz je Durchlauf berechnet sich aus der Änderung der Konzentration des Edukts beim Durchgang durch den Reaktor und ist – ebenso wie die Reaktionsrate – von der Konzentration des Edukts beim Eintritt in den Reaktor abhängig. Wegen der mittleren Verweilzeit der organischen Phase von 15 min kann der Durchlaufumsatz zur Zeit  $t$  im instationären Betrieb (2) nicht direkt aus den Messwerten von Stoffmengenanteil am Eingang und Ausgang zur Zeit  $t$  berechnet werden. Vielmehr wird der

Stoffmengenanteil am Ausgang zu diesem Zeitpunkt  $t$  auf den (interpolierten) Stoffmengenanteil am Eingang zu dem um die mittlere Verweilzeit korrigierten Zeitpunkt  $t-\tau$  bezogen. Dies wird durch Interpolation des Stoffmengenanteils der Zufuhr in Abbildung 5.53 (A) erreicht. Der Umsatz je Durchlauf lässt sich dann nach Gleichung (5.23) berechnen:

$$U_{\text{Durchlauf}}(t) = \frac{x_{\text{CE}}(t-\tau) - x_{\text{CE}}(t)}{x_{\text{CE}}(t-\tau)} \quad (5.23)$$



**Abbildung 5.53:** Zusammensetzung der organischen Produktphase (Überlauf) und der Eduktphase (Zufuhr) (A) sowie der daraus berechnete kumulierte Umsatz und der Umsatz pro Durchlauf (B).

Die berechneten Werte für den kumulierten Umsatz bzw. für den Umsatz pro Durchlauf sind in Abbildung 5.53 (B) gezeigt. Zwar steigt der kumulierte Umsatz über den gesamten Versuchszeitraum an, auffällig ist aber, dass der Umsatz pro Durchlauf bereits nach etwa 2 h deutlich abnimmt. Die Abreicherung von Cycloocten im Eduktstrom um etwa 10 % sollte sich aber bei der Reaktionsrate kaum bemerkbar machen.

In Abbildung 5.54 sind die Reaktionsraten gezeigt, die nach Gleichung (5.24) berechnet wurden und ebenfalls eine starke Abnahme aufweisen.

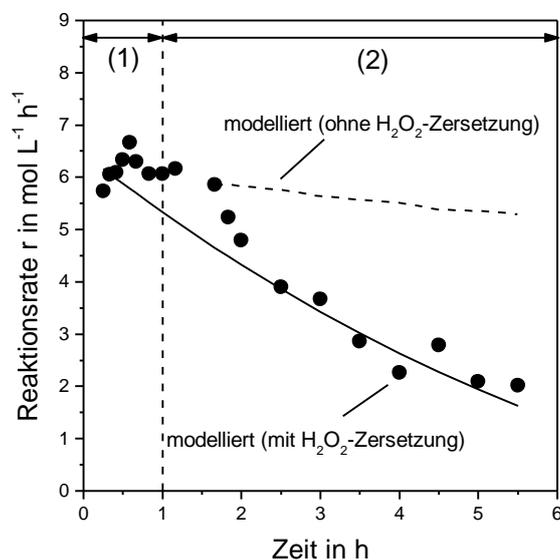
$$r = -\frac{1}{V_w} \frac{dn_{\text{CE}}}{dt} \approx -\frac{U \dot{n}_{\text{CE, ein}}}{V_{\text{Mischer}}} \quad (5.24)$$

Unter der Annahme, dass die Reaktion lediglich im Mischer stattfindet, wird dabei als Volumen der wässrigen Phase näherungsweise das Lückenvolumen des Mixers vom Einlass der organischen Phase bis zum Übergang in den Schwerkraftabscheider (5,5 mL) verwendet; der Anteil der organischen Phase am Volumen (ca. 1 Vol.-%) kann dabei vernachlässigt werden. Da die Abnahme der Reaktions-

rate nicht durch die Änderung der Cyclooctenkonzentration erklärt werden kann, kommt als Ursache nur die Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Betracht. Nach Kapitel 5.2.2.1 geht  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit 2. Ordnung in die Reaktionsrate ein, sodass  $r$  auf eine Konzentrationsänderung an  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr empfindlich reagiert. Eine Modellierung der Reaktionsrate ohne Konzentrationsänderung durch Zersetzung ergibt allerdings eine deutlich geringere Abnahme im Vergleich zur experimentell ermittelten Rate, wie Abbildung 5.54 zeigt. Nach Gleichung (5.25) lässt sich für eine Abhängigkeit 2. Ordnung aus dem Verhältnis der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten während der ersten Stunde und der Reaktionsgeschwindigkeit am Ende des Versuchs die erwartete  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration nach 5,5 h berechnen, die sich hier zu  $8,2 \text{ mol L}^{-1}$  ergibt.

$$c_{\text{H}_2\text{O}_2}(t) = c_{\text{H}_2\text{O}_2}(t_0) \left( \frac{r(t)}{r(t_0)} \right)^{0,5} \quad (5.25)$$

Legt man nun zusätzlich zum Verbrauch von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch die Epoxidierung eine konstante Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Nebenreaktion zugrunde, so erhält man die in Abbildung 5.54 dargestellte Modellierung von  $r$ , die den Verlauf wesentlich besser beschreibt. Tatsächlich konnte die zersetzungsbedingte Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration durch UV/VIS-spektrometrische Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestätigt werden.



**Abbildung 5.54:** Reaktionsraten im Schlaufenreaktor mit Modellierung unter Annahme und unter Vernachlässigung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zersetzung.

Ein Vergleich der gemessenen Anfangsreaktionsraten mit den Werten im Batch-Reaktor ( $2,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) zeigt, dass die Raten im Schlaufenreaktor um ca. den Faktor 3 höher sind. Dies ist insofern erstaunlich, als dass bei den Versuchen im Batch-Reaktor ein Einfluss von Stofftransporteffekten ausgeschlossen werden konnte und somit die intrinsische Kinetik gemessen worden ist. Eine

Erklärung dafür ist, dass die Reaktion nicht nur in der Reaktorschleife vor Eintritt in den Abscheider abläuft, sondern zu einem Teil auch noch im Abscheider selbst. Das effektiv für die Reaktion genutzte Volumen und damit die Verweilzeit im Reaktor sind demzufolge größer als zuvor angenommen. Außerdem kann die Reaktion in den Mizellen auch in dem Teil des Reaktors stattfinden, in dem keine Kontaktierung der wässrigen Katalysatorphase mit der organischen Eduktphase erfolgt, d. h. während der Rückführung der wässrigen Phase in den Mischer. Dies liegt daran, dass die Mizellen als „Eduktreservoir“ in der wässrigen Phase angesehen werden können, was eine Weiterreaktion des bereits solubilisierten Cyclooctens auch in Abwesenheit der organischen Phase ermöglicht. Eine Unterscheidung dieser Beiträge (Rückvermischung im Abscheider bzw. Solubilisierung in der mizellaren wässrigen Phase) ist allerdings auf Basis der bisherigen Experimente noch nicht möglich.

Nimmt man an, dass die auf die wässrige Phase bezogenen Reaktionsraten in Batch- und Schlaufenreaktor gleich sind, so lässt sich über den Vergleich beider Reaktionsraten nach Gleichung (5.26) ein effektives Reaktorvolumen für den Schlaufenreaktor abschätzen.

$$r_{\text{Batch}} = r_{\text{Schlauf}} = \frac{U \dot{n}_{\text{CE,ein}}}{V_w} \approx \frac{U \dot{n}_{\text{CE,ein}}}{V_{\text{R,eff}}} \quad (5.26)$$

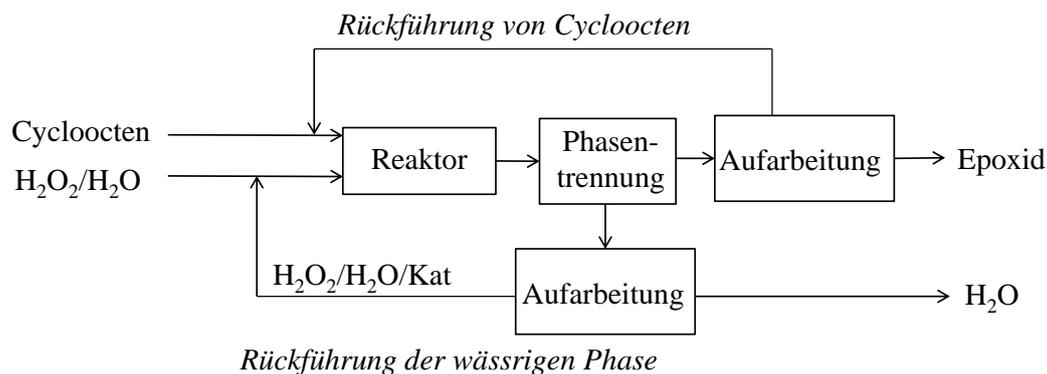
Folgt man dieser Annahme, so ergibt sich ein effektives Reaktionsvolumen für die Reaktion im Schlaufenreaktor von 16 mL, was etwa dem dreifachen Volumen des Mixers entspricht.

#### 5.4.4 Konzept zur kontinuierlichen Epoxidierung im Schlaufenreaktor

Für eine technische Umsetzung der Epoxidierung ist eine kontinuierliche Reaktionsführung wünschenswert. Diese Betriebsweise zeichnet sich durch geringen Wartungs- und Automatisierungsaufwand, stabilen Betrieb und somit durch vergleichsweise geringe laufende Kosten aus.

Ein mögliches Konzept zur kontinuierlichen Epoxidierung unter Verwendung eines Schlaufenreaktors zeigt Abbildung 5.55. Im stationären Betrieb muss demnach das Olefin Cycloocten und das Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  kontinuierlich zugeführt werden; als Produkte müssen das Epoxid Cyclooctenoxid und  $\text{H}_2\text{O}$  als Nebenprodukt abgezogen werden. Wegen der unvollständig ablaufenden Reaktion muss zum einen unreakiertes Olefin in den Reaktor zurückgeführt werden, zum anderen muss die wässrige Phase, die neben unverbrauchtem  $\text{H}_2\text{O}_2$  den Katalysator enthält, im Kreis geführt werden.

Zur Rückführung des organischen Edukts muss das Epoxid aus der organischen Phase abgetrennt werden. Ein inhärenter Vorteil der mizellaren Katalyse ist dabei, dass der Katalysator bei hoher Cyclooctenkonzentration ausschließlich in der wässrigen Phase gelöst vorliegt und somit bei der Aufarbeitung der organischen Phase nicht berücksichtigt werden muss (vgl. Kapitel 5.1.1.2). Eine destillative Trennung von Cycloocten (Siedetemperatur  $T_s = 20^\circ\text{C}$  bei 8 mbar) und Cyclooctenoxid ( $T_s = 55^\circ\text{C}$  bei 7 mbar), bei der das Epoxid als Sumpfprodukt abgezogen wird, bietet sich für diese Aufarbeitung an.

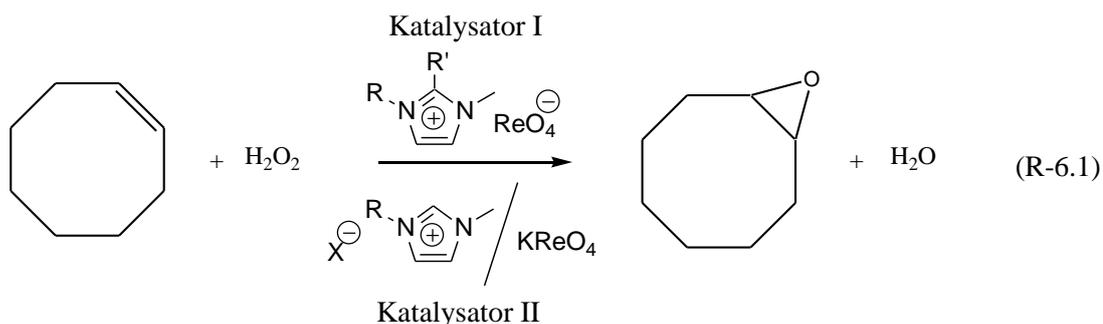


**Abbildung 5.55:** Konzept zur kontinuierlichen Epoxidierung von Cycloocten mit dem Schlaufenreaktor.

Schwieriger ist die Aufarbeitung der wässrigen Phase zu bewerkstelligen. Dies liegt zum einen daran, dass aus Sicherheitsgründen  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht rein, sondern immer nur als wässrige Lösung (typischerweise  $< 70 \text{ M.-%}$ ) in den Reaktor zugeführt werden kann. Zum anderen erfolgt während der Reaktion eine Anreicherung an  $\text{H}_2\text{O}$ , das bei der Aufarbeitung möglichst selektiv ausgeschleust werden sollte. Zur Aufarbeitung bestehen im Wesentlichen zwei Möglichkeiten: Im Labormaßstab kann  $\text{H}_2\text{O}$  in der wässrigen Phase mithilfe von Stripgas (z. B. Luft) abgereichert werden. Dies wird dadurch begünstigt, dass sich bei Raumtemperatur die Dampfdrücke von  $\text{H}_2\text{O}$  (23 mbar bei  $20^\circ\text{C}$ ) und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 mbar bei  $20^\circ\text{C}$ ) um den Faktor 10 unterscheiden. Durch den vernachlässigbar geringen Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten wird zudem kein Tensid ausgetragen. Für eine technische Anwendung ist diese Form der Aufbereitung wegen der großen Menge an benötigtem Gas allerdings unwirtschaftlich. Für eine technische Realisierung kommt die Ultrafiltration der wässrigen Phase durch Verwendung einer wasserdurchlässigen Membran in Betracht [108, 186]. Dabei sollte die Membran möglichst selektiv für  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber  $\text{H}_2\text{O}_2$  und zudem oxidationsbeständig sein. Wegen des deutlich höheren Molekulargewichts der Tensid-IL bzw. des Katalysatorsalzes stellt eine Rückhaltung dieser Komponenten in der wässrigen Reaktionsphase vermutlich kein Problem dar.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist ein Ziel der sogenannten „grünen“ Chemie, den Bedarf an organischen Lösungsmitteln in chemischen Reaktionen zu reduzieren. Eine Möglichkeit, dieses Ziel zu erreichen, besteht in der Verwendung von Wasser als alternativem Lösungsmittel. Um eine ausreichend hohe Löslichkeit organischer Edukte in Wasser zu gewährleisten, können Lösungsvermittler eingesetzt werden, die in wässriger Lösung Mizellen ausbilden und so hydrophobe Reaktanten solubilisieren. Wie Katalysatoren beschleunigen diese Lösungsvermittler die Reaktion, weshalb man hier von mizellarer Katalyse spricht. Gegenstand dieser Arbeit ist die zweiphasige mizellar-katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel (Schema (R-6.1)). Diese Reaktion dient als Modellreaktion für eine Reihe technisch wichtiger Epoxidierungsreaktionen. Als Katalysatoren kommen neuartige perrhenatbasierte ionische Flüssigkeiten (ILs) mit mehrfach substituiertem Imidazoliumkation zum Einsatz, die an der TU München entwickelt wurden, deren Funktionsweise allerdings zu Beginn der Arbeit erst wenig verstanden war.



Ausgangspunkt der Arbeit war daher zunächst, die Funktionsweise der perrhenatbasierten ILs aufzuklären und ein Modell zur Beschreibung der Kinetik zu entwickeln. Im Laufe der Arbeit wurde erkannt, dass der Aktivität der Katalysatoren die Bildung von Mizellen zugrunde liegt. Auf der Basis dieses Verständnisses konnte das Katalysatorsystem vereinfacht bzw. flexibilisiert werden, indem die perrhenatbasierten ILs durch Tensid-ILs in Kombination mit anorganischen Perrhenatsalzen ersetzt wurden. Diese Systeme lassen sich ebenfalls mit dem vorgeschlagenen kinetischen Modell beschreiben. Durch eine systematische Variation der Tensid-ILs wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die katalytische Aktivität untersucht. Abschließend wurde auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse ein kontinuierliches Anlagenkonzept im Labormaßstab entworfen und in Betrieb genommen und es wurden erste Versuche zur Epoxidierung durchgeführt.

### Epoxidierung mit perrhenatbasierten ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren

Perrhenatbasierte ionische Flüssigkeiten mit 1,2-Dialkyl-3-Methylimidazoliumkationen zeigen beachtliche Aktivität als Katalysatoren in der Epoxidierung von Cycloocten. Vergleiche mit entsprechenden anorganischen Perrhenatsalzen ( $\text{KReO}_4$ ,  $\text{NaReO}_4$ ) ergaben, dass die Wahl des IL-Kations maßgeblich für die katalytische Effizienz ist. Aus diesem Grund wurde das Substitutionsmuster am Imidazolium-

kation systematisch variiert und es wurden katalytische Tests mit diesen Perrhenat-ILs durchgeführt. Die höchste Aktivität in der Katalyse besitzen ILs, die in C2-Position eine Methylgruppe und in N-Position eine längere Alkylkette (acht und mehr C-Atome) aufweisen; von den untersuchten ILs zeigt 1,2-Dimethyl-3-Octylimidazoliumperrhenat ([OMMIM]ReO<sub>4</sub>) die höchste Aktivität (TOF). Kürzere Alkylketten (< C<sub>4</sub>) in N-Position und längere Alkylketten in C2-Position (> C<sub>1</sub>) verringern hingegen deutlich die erzielten Umsätze. Die Selektivität zum gewünschten Epoxid ist in allen Fällen größer als 99 %, d. h. das Nebenprodukt Cyclooctandiol wurde praktisch nicht gebildet.

Um ein tiefergehendes Verständnis über die Funktionsweise der Katalysatoren zu erhalten, wurde die Reaktionsphase bestimmt und ihre Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden zunächst Messungen zur Löslichkeit der ILs in den möglichen Reaktionsphasen (wässriges H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Cycloocten) unternommen. Die Löslichkeiten der Perrhenat-ILs in Cycloocten liegen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70 °C (Reaktionstemperatur) bis auf wenige Ausnahmen unterhalb von 100 ppmw. Dagegen lösen sich die aktivsten ILs in Wasser wenig, in wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 M.-%) aber mit > 25 M.-% sehr gut. Dieser Befund wird u. a. auf die katalytischen Wechselwirkungen zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dem Perrhenatanion zurückgeführt und lässt den Schluss zu, dass die aktiveren Katalysatoren zu Beginn der Reaktion ausschließlich in der wässrigen Phase gelöst vorliegen und mithin diese Phase der Ort der Reaktion ist.

Die katalytischen (rheniumhaltigen) ILs erhöhen die effektive Konzentration des Edukts Cycloocten in der wässrigen Phase und wirken demnach zusätzlich zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Aktivierung als Lösungsvermittler, was durch Extraktion der gesättigten wässrigen Phase bei Raumtemperatur nachgewiesen wurde. Die gelöste Menge an Cycloocten hängt dabei stark von der Länge der Alkylkette am Stickstoffatom des Imidazoliumrings ab: Mit einem Butylrest wird keine Erhöhung der Cyclooctenkonzentration beobachtet, mit einem Octyl- und Dodecylrest dagegen wird die gelöste Menge ungefähr um den Faktor 100 bzw. 1000 gegenüber der IL-freien Lösung erhöht. Die Stoffmengenverhältnisse von gelöstem Cycloocten zu IL von ungefähr 1:10 bzw. 1:1 (für Octyl bzw. Dodecyl) sind typische Werte für die Solubilisierung in Mizellen. Durch ein einfaches Modell wurde die Größe und die mittlere Aggregationszahl möglicher Mizellen anhand der Daten zur Solubilisierung abgeschätzt und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die Lösungsvermittlung begründet zudem die höhere Aktivität der ILs im Vergleich zu anorganischen Perrhenatsalzen.

Für die katalytisch aktivste IL [OMMIM]ReO<sub>4</sub> wurde die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) unter Reaktionsbedingungen mit zwei Methoden ermittelt und dadurch die Beteiligung von Mizellen an der Reaktion nachgewiesen: Sowohl die Solubilisierung von Cyclooctan als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung als Funktion der IL-Konzentration zeigen den für Mizellbildung typischen Verlauf mit niedrigen Werten unterhalb der CMC und einer linearen Abhängigkeit oberhalb der CMC. Eine lineare Extrapolation der beiden Bereiche ergibt CMC-Werte von 0,11 bzw. 0,15 mol L<sup>-1</sup>. Zum Vergleich wurde über die kinetische Methode auch die CMC der homologen IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> ermittelt, die mit 0,08 mol L<sup>-1</sup> in einem ähnlichen Bereich liegt. Die dennoch deutlich

geringere Aktivität mit zunehmender Konzentration wird mit einer ungünstigen Änderung der Mizellstruktur begründet, die sich durch eine zweite CMC äußert.

Die Kinetik der mizellar-katalytischen Epoxidierung mit [OMMIM]ReO<sub>4</sub> wurde ebenfalls eingehend untersucht. Anhand der Variation der Reaktionstemperatur und der Rührerdrehzahl konnte ausgeschlossen werden, dass die Reaktion unter den gewählten Bedingungen im magnetisch-gerührten diskontinuierlichen Reaktor stofftransportlimitiert ist. Um der Beteiligung von Mizellen Rechnung zu tragen, geht in die kinetischen Modelle die um die CMC korrigierte Katalysatorkonzentration ein. Für die Edukte Cycloocten und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurden die Reaktionsordnungen 1 bzw. 2 ermittelt. Die formalkinetische Beschreibung mit einem Potenzansatz erlaubt zwar eine gute Modellierung der Anfangsreaktionsraten, kann aber weder den Verlauf bei höheren Umsätzen noch bei einer Verdünnung der organischen Phase befriedigend wiedergeben. Eine gute Beschreibung der Reaktionsraten und Umsätze über den gesamten Reaktionsverlauf ermöglicht eine enzymkinetische Modellierung nach Michaelis und Menten. Über eine nichtkompetitive Hemmung können auch die Ergebnisse bei der Verdünnung der organischen Phase mit Cyclooctan gut wiedergegeben werden.

### **Perrhenatsalze mit oberflächenaktiven ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren in der Epoxidierung**

Eine Weiterentwicklung der Perrhenat-ILs als Epoxidierungskatalysatoren besteht darin, anorganische Perrhenatsalze mit oberflächenaktiven ILs (Tensid-ILs) zu kombinieren. Dies erspart die aufwendige und für Verunreinigungen anfällige Synthese durch Verwendung kommerziell erhältlicher analysenreiner oder synthetisch leicht zugänglicher ILs und ermöglicht die getrennte Untersuchung des Einflusses von Perrhenatanion und IL-Kation.

Die Kombination von [OMIM]BF<sub>4</sub> und KReO<sub>4</sub> stellt in diesem Sinn eine gute Alternative zur entsprechenden Perrhenat-IL [OMIM]ReO<sub>4</sub> dar und zeigte überdies noch eine um den Faktor 3 höhere Aktivität. Die Aktivität resultiert dabei aus der Kombination von Salz und Tensid-IL, die Einzelkomponenten sind deutlich weniger aktiv.

Das kinetische Modell für die Perrhenat-IL wurde auf das Katalysatorsystem [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> übertragen. Dazu wurden die CMC-Werte über die Solubilisierung von Cycloocten (ohne Zugabe des Katalysators NaReO<sub>4</sub>), über die Reaktionsrate und ergänzend mithilfe eines Blasendrucktensiometers (bei Raumtemperatur, auch ohne NaReO<sub>4</sub>) bestimmt; sie liegen zwischen 0,08 und 0,26 mol L<sup>-1</sup>. Für äquimolare Konzentrationen an Tensid-IL und Katalysator ermöglicht das enzymkinetische Modell auch hier eine gute Beschreibung. Wird die Konzentration an NaReO<sub>4</sub> bei konstanter IL-Konzentration verändert, so steigt die Reaktionsrate unterhalb der IL-Konzentration linear mit der Konzentration an Perrhenatsalz, während sie oberhalb ein Sättigungsniveau erreicht. Aus dieser Variation konnte die maximale TOF für ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> in Kombination mit dem kationischen Tensid [OMIM]BF<sub>4</sub> zu 6,6 h<sup>-1</sup> (TOF ohne IL: 0,3 h<sup>-1</sup>) ermittelt werden. Variiert man dagegen die IL-Konzentration bei konstanter NaReO<sub>4</sub>-Konzentration, so verschiebt sich die CMC aufgrund der höheren Ionenstärke zu kleineren Werten.

Auch hier führt eine Erhöhung der IL-Konzentration über die Äquivalenzkonzentration hinaus lediglich zu leicht höheren Reaktionsraten, weil die Katalysatorkonzentration die Reaktionsrate limitiert.

Auch der Einfluss der Tensid-IL auf die katalytische Aktivität wurde untersucht, indem die Alkylkettenlänge ( $C_6$  bis  $C_{12}$ ), die Art des Gegenions ( $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $TfO^-$ ) und die Art des Tensids (kationisch oder anionisch) variiert wurden. Die anionischen Tenside Natriumdodecylsulfat und die IL 1-Butyl-3-Methylimidazoliumoctylsulfat ( $[BMIM][OcSO_4]$ ) lieferten geringere Umsätzen als die kationischen Tenside, was eine Folge der abstoßenden Wechselwirkung des katalytischen Anions  $ReO_4^-$  mit dem negativ geladenen Kopf der Tenside ist. Eine längere Alkylkettenlänge in N-Position führte bei den Tetrafluoroborat-ILs zu einer höheren Aktivität, was auf die Absenkung der CMC zurückgeführt werden kann. Bei gleicher Kettenlänge ( $C_8$ ) nimmt die Aktivität in der Reihenfolge  $Cl^- < TfO^- < BF_4^-$  zu. Die Variation der Kettenlänge ergibt ein uneinheitliches Bild: Während sich für  $Cl^-$  der bereits für  $BF_4^-$  beobachtete Trend bestätigte, nahm bei  $TfO^-$  die Aktivität bei steigender Alkylkettenlänge ab.

Während der Reaktion bildeten sich bei allen untersuchten ILs im mittleren Umsatzbereich drei Phasen aus, wobei der Bereich stark von der verwendeten Tensid-IL abhängt und bei längerer Alkylkette das Dreiphasengebiet schon bei niedrigeren Umsätzen erreicht wird. Dies wird auf die Bildung einer IL- und produktreichen Mikroemulsionsphase zurückgeführt. Bei hohen und niedrigen Umsätzen konnten für das Reaktionsgemisch nur zwei Phasen nachgewiesen werden. Entsprechend der Klassifizierung von Mikroemulsionssystemen nach Winsor findet während der Reaktion wahrscheinlich eine umsatzabhängige Phasenumkehr von einer mizellaren wässrigen Lösung mit organischer Überschussphase (Winsor I) zu einer Mikroemulsion mit wässriger und organischer Überschussphase (Winsor III) hin zu einer mizellaren organischen Lösung mit wässriger Überschussphase (Winsor II) statt.

Die Rolle des Gegenions wurde für  $[OMIM]BF_4$  und  $[OMIM]Cl$  näher untersucht. Kreuzexperimente mit  $[OMIM]ReO_4$  und dem entsprechenden Kaliumsalz belegten, dass die katalytisch aktive (mizellare) Spezies sich in situ unabhängig von den eingesetzten Salzen bildete. Der hohe Aktivitätsunterschied zwischen der  $BF_4^-$ - und der  $Cl^-$ -IL wird zum einen mit dem Pseudophasen-Ionenaustausch-Modell (PIE) begründet, das ein Gleichgewicht zwischen den an der Mizelloberfläche adsorbierten Ionen voraussagt, zum anderen wird der inhibierende Einfluss von  $Cl^-$  auf die Epoxidierung aus der Literatur bestätigt.

Die TOF bezogen auf den Katalysator  $ReO_4^-$  nahm bei sehr hohen Konzentrationen an IL  $[OMIM]BF_4$ , d. h. bei Verwendung von  $[OMIM]BF_4$  als Lösungsmittel, stark ab. Dies bestätigt, dass die mizellare Katalyse in diesem Fall sowohl eine Steigerung der Katalysatoreffizienz erlaubt als auch für eine effiziente Nutzung des Lösungsmittels bzw. Tensids  $[OMIM]BF_4$  sorgt. Sie bietet somit eine aussichtsreiche Alternative für eine nachhaltige Reaktionsführung in wässrigem Milieu. Durch die Verwendung der Tensid-ILs in Kombination mit weiteren anorganischen Salzen können die Anionen dieser Salze auf ihre katalytische Aktivität in der Epoxidierung hin untersucht werden. So war die Kombination aus  $[OMIM]Cl$  und  $Na_2WO_4$  in ersten Versuchen sehr aktiv in der Epoxidierung und bietet Raum für eine weitere Optimierung.

### Entwicklung einer kontinuierlichen Anlage zur Epoxidierung im Labormaßstab

Für die Untersuchung der kontinuierlichen Epoxidierung wurde ein Anlagenkonzept im Labormaßstab entworfen. Herzstück der Anlage ist ein Schlaufenreaktor, der in Kooperation mit der Firma Fluitec (Neftenbach, Schweiz) entwickelt wurde. Statische Mischer gewährleisteten dabei eine gute Dispergierung der organischen Phase in der wässrigen Phase, deren Tropfengröße für eine Modellierung von Stofftransporteffekten über Korrelationen zugänglich ist. Die Trennung der Phasen nach der Reaktion erfolgt in einem Schwerkraftabscheider. Das Konzept der Anlage erlaubt die Durchführung der Epoxidierung in diskontinuierlicher, semikontinuierlicher und kontinuierlicher Betriebsweise.

Im diskontinuierlichen und semikontinuierlichen Betrieb wurden erste Versuche unternommen, die gezeigt haben, dass die mizellar-katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit [OMIM]BF<sub>4</sub>/NaReO<sub>4</sub> im Schlaufenreaktor durchgeführt werden kann. Die im semikontinuierlichen Betrieb bestimmten Reaktionsraten liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie in den Batch-Versuchen. Bei der Epoxidierung in diskontinuierlicher Fahrweise nimmt die Reaktionsrate schneller ab als zunächst erwartet, was auf die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zersetzung als unerwünschte Nebenreaktion zurückzuführen ist. Über den Vergleich der Reaktionsraten im Schlaufenreaktor und im Batch-Reaktor lässt sich das effektive Reaktionsvolumen im Schlaufenreaktor abschätzen.

### Ausblick

Untersuchungen zu ionischen Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren sind bisher in der Literatur selten und beschränken sich fast ausschließlich auf mizellare Lösungen in Wasser als Lösungsmittel. Zur mizellar-katalytischen Epoxidierung mit ILs in wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind keine weiteren Arbeiten bekannt; CMC-Werte für ILs in wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fehlen ebenfalls.

Dementsprechend groß ist der Forschungsbedarf in diesem Bereich. Im Rahmen des seit Juni 2017 laufenden DFG-Projekts *Hydrophobe ionische Flüssigkeiten als mizellare Katalysatoren zur Epoxidierung von Olefinen* sollen in Kooperation mit der TU München katalytisch aktive ILs mit metallhaltigen und metallfreien Anionen synthetisiert und deren CMCs in wässrigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Messung der Leitfähigkeit und der Oberflächenspannung bestimmt werden. Wolframat hat sich bereits als aussichtsreiche und kostengünstige Alternative zu Perrhenat erwiesen. Das Phasenverhalten, d. h. die konzentrationsabhängige Bildung weiterer Phasen, die Phasentrennung und die Bildung von Mikroemulsionen, bei Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Tenside ist bisher nur im Ansatz verstanden und bedarf systematischer Untersuchungen. Die vorliegende Arbeit hat bereits gezeigt, dass die Epoxidierung im Schlaufenreaktor eine technische Alternative zur Durchführung der Reaktion in Rührkesseln bzw. Rührkesselkaskaden darstellt. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen für diesen Reaktortyp steht allerdings noch aus. Eine Aufarbeitung der Produkt- und Katalysatorphase ist in diesem Zusammenhang ein wichtiger Aspekt. Die Epoxidierung von Cycloocten dient bisher als Modellreaktion. Die Untersuchung industriell relevanter Epoxidierungsreaktionen, wie z. B. die Epoxidierung aliphatischer Olefine, stellt daher einen Schlüsselschritt für die technische Anwendung der mizellar-katalytischen Epoxidierung mit ionischen Flüssigkeiten dar.



## Abkürzungen, Indizes und Symbole

### Abkürzungen

[DecMIM]	1-Decyl-3-Methylimidazolium
[DoMIM]	1-Dodecyl-3-Methylimidazolium
[OMIM]	1-Methyl-3-Octylimidazolium
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration ( <i>critical micelle concentration</i> )
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DLS	dynamische Lichtstreuung ( <i>dynamic light scattering</i> )
FFKM	Perfluorkautschuk
GC	Gaschromatographie, Gaschromatograph
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie ( <i>high pressure liquid chromatography</i> )
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma ( <i>inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy</i> )
IL	ionische Flüssigkeit ( <i>ionic liquid</i> )
ILC	<i>Ionic Liquid Composition</i>
ITC	isotherme Titrationskalorimetrie ( <i>isothermal titration calorimetry</i> )
MTO	Methyltrioxorhenium
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
PEEK	Polyetheretherketon
PIE	Pseudophasen-Ionenaustausch-Modell ( <i>pseudophase ion exchange model</i> )
PP	Pseudophasenmodell
PTFE	Polytetrafluorethylen
RT	Raumtemperatur
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung ( <i>small angle X-ray scattering</i> )
SDS	Natriumdodecylsulfat ( <i>sodium dodecyl sulfate</i> )
SLS	statische Lichtstreuung ( <i>static light scattering</i> )
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>transmission electron microscopy</i> )
TOF	Wechselfrequenz ( <i>turn-over frequency</i> )

### Indizes

0	am Anfang
A	Komponente A
CA	Cyclooctan
CE	Cycloocten
Diol	Diol (Cyclooctandiol)

E	Enzym
eff	effektiv
ein	am Eingang
Ep	Epoxid (Cyclooctenoxid)
exp	experimentell
ges	gesamt
i	Laufindex
M	in der Mizelle, mizellar
max	maximal
Miz	Mizelle
mod	modelliert
mol	molar
obs	beobachtet ( <i>observed</i> )
org	in der organischen Phase
P	Produkt
S	Substrat
T	Tensid
tit	titriert
V	volumenbezogen
w	in der wässrigen Phase

### Konstanten

$g$	Fallbeschleunigung an der Erdoberfläche	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
$N_A$	Avogadro-Zahl	$6,022 \cdot 10^{23}$

### Lateinische Symbole

$a$	Phasengrenzfläche, bezogen auf das Reaktionsvolumen	$\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$B_o$	Bodenstein-Zahl	-
$c_{A,w}^*$	Konzentration von A an der wässrigen Phasengrenzfläche	$\text{mol m}^{-3}$
$c_i$	Konzentration der Komponente $i$	$\text{mol m}^{-3}$
$c_M$	Konzentration in der Mizelle	$\text{mol m}^{-3}$
$c_{Miz}$	Mizellenkonzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$c_P$	Produktkonzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$c_S$	Substratkonzentration	$\text{mol m}^{-3}$

$c_T$	Tensidkonzentration	$\text{mol m}^{-3}$
$c_w$	Konzentration in wässriger Phase	$\text{mol m}^{-3}$
$d_{32}$	Sauter-Durchmesser	m
$d_R$	Rührerdurchmesser	m
$D_i$	Diffusionskoeffizient der Komponente $i$	$\text{m s}^{-2}$
$F$	Verweilzeitsummenfunktion	s
$h$	Höhe, Füllhöhe	m
Ha	Hatta-Zahl	-
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung	$\text{s}^{-1}$
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{eff}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster bzw. pseudo- erster Ordnung	$\text{s}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante	-
$K_f$	Korrekturfaktor (Gaschromatographie)	-
$K_k$	Konstante der kompetitiven Hemmung	$\text{mol m}^{-3}$
$K_M$	Michaelis-Menten-Konstante	$\text{mol m}^{-3}$
$K_M$	Mizellarer Verteilungskoeffizient	-
$K_N$	Verteilungskoeffizient nach Nernst	-
$K_{\text{uk}}$	Konstante der unkompetitiven Hemmung	$\text{mol m}^{-3}$
$m$	Reaktionsordnung von $\text{H}_2\text{O}_2$	-
$m_i$	Masse der Komponente $i$	kg
$M_i$	molare Masse der Komponente $i$	$\text{kg mol}^{-1}$
$n$	Reaktionsordnung von Cycloocten	-
$n$	Rührerdrehzahl	$\text{s}^{-1}$
$n_i$	Stoffmenge der Komponente $i$	mol
$\dot{n}_i$	Stoffmengenstrom der Komponente $i$	$\text{mol s}^{-1}$
$p$	Druck	$\text{N m}^{-2}$
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_{\text{max}}$	maximale Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_M$	Reaktionsgeschwindigkeit in mizellarer (Pseudo-)Phase	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$r_w$	Reaktionsgeschwindigkeit in wässriger (Pseudo-)Phase	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$S$	Löslichkeit	$\text{mol m}^{-3}$

$S_{\text{ges}}$	Gesamtlöslichkeit	$\text{mol m}^{-3}$
$S_i$	Selektivität an Komponente $i$	-
$S_w$	Löslichkeit in Wasser	$\text{mol m}^{-3}$
$t$	Zeit	s
TOF	Wechselfrequenz ( <i>turn-over frequency</i> )	$\text{s}^{-1}$
$T_S$	Siedetemperatur	K
$U$	Umsatz	-
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_i$	Volumen der Phase $i$	$\text{m}^3$
$\dot{V}_i$	Volumenstrom der Phase $i$	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$V_{\text{org}}^{\text{mol}}$	molares Volumen der organischen Phase	$\text{m}^3$
$w_i$	Massenanteil der Komponente $i$	-
We	Weber-Zahl	-
$x_i$	Stoffmengenanteil der Komponente $i$	-
$Y_i$	Ausbeute an Komponente $i$	-

### Griechische Symbole

$\alpha$	Dissoziationsgrad	-
$\beta$	Grad der Belegung der Mizelloberfläche mit Ionen	-
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$\text{m s}^{-1}$
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\kappa$	Solubilisierungskapazität	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Varianz	-
$\sigma$	Grenzflächen-/Oberflächenspannung	$\text{N m}^{-1}$
$\tau$	mittlere Verweilzeit	s
$\varphi_d$	Volumenanteil der dispergierten Phase	-

## Literatur

- [1] Anastas, P. T., Warner, J. C., *Green chemistry: Theory and practice*. Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [2] Sheldon, R. A., *The E Factor: fifteen years on*. *Green Chem.* 9 (**2007**), 1273-1283.
- [3] Behr, A., *Angewandte homogene Katalyse*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] Jess, A., Wasserscheid, P., *Chemical technology: An integrated textbook*. Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [5] Joó, F., *Biphasic Catalysis—Homogeneous*, in: Horvath, I. T. (Hrsg.), *Encyclopedia of Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [6] Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Aqueous-phase organometallic catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] Wasserscheid, P., Welton, T. (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [8] Hallett, J. P., Welton, T., *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis*. 2. *Chem. Rev.* 111 (**2011**), 3508-3576.
- [9] Coleman, D., Gathergood, N., *Biodegradation studies of ionic liquids*. *Chem. Soc. Rev.* 39 (**2010**), 600-637.
- [10] Bica, K., Gärtner, P., Gritsch, P. J., Ressmann, A. K., Schröder, C., Zirbs, R., *Micellar catalysis in aqueous-ionic liquid systems*. *Chem. Commun.* 48 (**2012**), 5013-5015.
- [11] Cognigni, A., Gaertner, P., Zirbs, R., Peterlik, H., Prochazka, K., Schröder, C., Bica, K., *Surface-active ionic liquids in micellar catalysis: impact of anion selection on reaction rates in nucleophilic substitutions*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (**2016**), 13375-13384.
- [12] Cognigni, A., Kampichler, S., Bica, K., *Surface-active ionic liquids in catalysis: Impact of structure and concentration on the aerobic oxidation of octanol in water*. *J. Colloid Interface Sci.* 492 (**2017**), 136-145.
- [13] Desset, S. L., Cole-Hamilton, D. J., Foster, D. F., *Aqueous-biphasic hydroformylation of higher alkenes promoted by alkylimidazolium salts*. *Chem. Commun.* (**2007**), 1933-1935.
- [14] Noyori, R., Aoki, M., Sato, K., *Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide*. *Chem. Commun.* (**2003**), 1977-1986.
- [15] Sienel, G., Rieth, R., Rowbottom, K. T., *Epoxides*, in: Elvers, B. (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [16] Cavani, F., Teles, J. H., *Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution?* *ChemSusChem* 2 (**2009**), 508-534.
- [17] Weissermel, K., Arpe, H.-J., *Industrial organic chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [18] Oyama, S. (Hrsg.), *Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis*. Elsevier, Amsterdam, **2008**.

- [19] Jahn, U., *Styroloxid*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-19-04547>, zuletzt abgerufen am: **27.05.2017**.
- [20] Schreier, P., *Glycidol*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-07-01498>, zuletzt abgerufen am: **27.05.2017**.
- [21] Hajas, J., *Epoxyweichmacher*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-01443>, zuletzt abgerufen am: **27.05.2017**.
- [22] McWilliams A., *Global Markets for Oleochemical Fatty Acids*. <https://www.bccresearch.com/market-research/chemicals/oleochemical-fatty-acids-markets-report-chm062c.html>, zuletzt abgerufen am: **27.05.2017**.
- [23] Nijhuis, T. A., Makkee, M., Moulijn, J. A., Weckhuysen, B. M., *The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), 3447-3459.
- [24] Kahlich, D., Wiechern, U., Lindner, J., *Propylene Oxide*, in: Elvers, B. (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [25] Dieckelmann, G., Eckwert, K., Jeromin L., Peukert E., Steinberner, U., *Continuous process for the catalytic epoxidation of olefinic double bonds with hydrogen peroxide and formic acid*. US 4584390, 1986.
- [26] Käbisch, G., Trübe, R., Wittmann, H., Raupach, S., Malitius, H., Lindemann, M., *Verfahren zur Herstellung von alpha-Epoxiden mit 11 bis 24 Kohlenstoffatomen*. EP 0032989, 1981.
- [27] Käbisch, G., Trübe, R., Wittmann, H., Raupach, S., Malitius, H., *Verfahren zur Epoxydierung von Cyclododecen und Tricyclodocen-3*. EP 0034206.
- [28] Ott, C., *Method of epoxidizing olefins*. WO 0024726.
- [29] Betz, D., Altmann, P., Cokoja, M., Herrmann, W. A., Kühn, F. E., *Recent advances in oxidation catalysis using ionic liquids as solvents*. *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011), 1518-1540.
- [30] Lambert, R. M., Williams, F. J., Cropley, R. L., Palermo, A., *Heterogeneous alkene epoxidation: past, present and future*. *Proceedings of the Third San Luis Symposium on Surfaces, Interfaces and Catalysis* 228 (2005), 27-33.
- [31] Lane, B. S., Burgess, K., *Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide*. *Chem. Rev.* 103 (2003), 2457-2474.
- [32] Merlau, M. L., Borg-Breen, C. C., Nguyen, S. T., *Epoxidation – Homogeneous*, in: Horvath, I. T. (Hrsg.), *Encyclopedia of Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc, **2002**.
- [33] Sheldon, R., *Synthesis of Oxiranes*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [34] Xia, Q.-H., Ge, H.-Q., Ye, C.-P., Liu, Z.-M., Su, K.-X., *Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation*. *Chem. Rev.* 105 (2005), 1603-1662.

- [35] Münchmeyer, C. J., Graser, L. R., Markovits, I. I.E., Cokoja, M., Kühn, F. E., *Epoxidation of Olefins with Molecular Catalysts in Ionic Liquids*, in: Dupont, J., Kollár, L. (Hrsg.), *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [36] Dehmlow, E. V., Dehmlow, S. S., *Phase transfer catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [37] Venturello, C., Alneri, E., Ricci, M., *A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions*. *J. Org. Chem.* 48 (**1983**), 3831-3833.
- [38] Wang, S.-S., Yang, G.-Y., *Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions*. *Chem. Rev.* 115 (**2015**), 4893-4962.
- [39] Venturello, C., D'Aloisio, R., Bart, J. C., Ricci, M., *A new peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-)*. *Journal of Molecular Catalysis (J. Mol. Catal.)* 32 (**1985**), 107-110.
- [40] Zhu, Y., Wang, Q., Cornwall, R. G., Shi, Y., *Organocatalytic Asymmetric Epoxidation and Aziridination of Olefins and Their Synthetic Applications*. *Chem. Rev.* 114 (**2014**), 8199-8256.
- [41] Clerici, M. G., Bellussi, G., Romano, U., *Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite*. *J. Catal.* 129 (**1991**), 159-167.
- [42] Mizuno, N., Yamaguchi, K., Kamata, K., *Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates*. *Coord. Chem. Rev.* 249 (**2005**), 1944-1956.
- [43] Sato, K., Aoki, M., Ogawa, M., Hashimoto, T., Noyori, R., *A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions*. *J. Org. Chem.* 61 (**1996**), 8310-8311.
- [44] Villa de P., A. L., Sels, B. F., Vos, D. E. de, Jacobs, P. A., *A Heterogeneous Tungsten Catalyst for Epoxidation of Terpenes and Tungsten-Catalyzed Synthesis of Acid-Sensitive Terpene Epoxides*. *J. Org. Chem.* 64 (**1999**), 7267-7270.
- [45] Maheswari, P. U., de Hoog, P., Hage, R., Gamez, P., Reedijk, J., *A Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Based Highly Efficient Biphasic Catalyst towards Alkene Epoxidation, using Dihydrogen Peroxide as Oxidant*. *Adv. Synth. Catal.* 347 (**2005**), 1759-1764.
- [46] Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Marz, D. W., *Methyltrioxorhenium as Catalyst for Olefin Oxidation*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 30 (**1991**), 1638-1641.
- [47] Busch, D. H., Subramaniam, B., Lee, H.-J., Shi, T.-P., *Process for selective oxidation of olefins to epoxides*. US 0131693, 2009.
- [48] van Vliet, M. C. A., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Rhenium catalysed epoxidations with hydrogen peroxide: tertiary arsines as effective cocatalysts*. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (**2000**), 377-380.
- [49] Markovits, Iulius I. E., Eger, W. A., Yue, S., Cokoja, M., Münchmeyer, C. J., Zhang, B., Zhou, M.-D., Genest, A., Mink, J., Zang, S.-L., Rösch, N., Kühn, F. E., *Activation of Hydrogen Per-*

- oxide by Ionic Liquids: Mechanistic Studies and Application in the Epoxidation of Olefins.* Chem. Eur. J. 19 (2013), 5972-5979.
- [50] Mandelli, D., van Vliet, M. C., Arnold, U., Sheldon, R. A., Schuchardt, U., *Epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide catalyzed by  $ReO_4-SiO_2-Al_2O_3$  and  $ReO_4-Al_2O_3$ .* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168 (2001), 165-171.
- [51] Warwel, S., Rüschen, Klaas, M., Sojka, M., *Formation of vicinal diols by  $Re_2O_7$ -catalysed hydroxylation of alkenes with hydrogen peroxide.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991), 1578-1579.
- [52] Monnier, J. R., *The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen.* Appl. Catal., A 221 (2001), 73-91.
- [53] Guajardo, N., Carlesi, C., Schrebler, R., Morales, J., *Applications of Liquid/Liquid Biphasic Oxidations by Hydrogen Peroxide with Ionic Liquids or Deep Eutectic Solvents.* ChemPlusChem 82 (2017), 165-176.
- [54] Ciriminna, R., Albanese, L., Meneguzzo, F., Pagliaro, M., *Hydrogen Peroxide: A Key Chemical for Today's Sustainable Development.* ChemSusChem 9 (2016), 3374-3381.
- [55] Doherty, S., *Homogeneous Catalysis in Ionic Liquids*, in: Hardacre, C., Pârvulescu, V. I. (Hrsg.), *Catalysis in ionic liquids.* Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014.
- [56] Choudhary, T. V., Goodman, D. W., *Oxidation Catalysis by Supported Gold Nano-Clusters.* Topics in Catalysis 21 (2002), 25-34.
- [57] Tebandeke, E., Coman, C., Guillois, K., Canning, G., Ataman, E., Knudsen, J., Wallenberg, L. R., Ssekaalo, H., Schnadt, J., Wendt, O. F., *Epoxidation of olefins with molecular oxygen as the oxidant using gold catalysts supported on polyoxometalates.* Green Chem. 16 (2014), 1586-1593.
- [58] Krebs, B., Droste, E., Piepenbrink, M., Vollmer, G., Oenbrink, G., Schiffer, T., *Process for the epoxidation of cis double bonds.* US 0091275, 2002.
- [59] Muppa, P., Postma, R., van den Berg, B., Stock, J., Wiederhold, H., Rausch, H., Schallenberg, J., Bernhardt, S., *Process for the manufacture of a 1,2-epoxide and a device for carrying out said process.* US 0171666, 2014.
- [60] Nagy, S., Kimmich, B., *Post treated silver catalysts for epoxidation.* US 0021337, 2017.
- [61] Meier, R., Micoine, K., Kreis, P., Gluth, F., Priske, M., *Membrane-supported catalyst removal in the epoxidation of cyclic unsaturated C12 compounds, for example cyclododecene (cden).* US 0095789, 2017.
- [62] Holbrey, J. D., Turner, M. B., Rogers, R. D., *Selection of Ionic Liquids for Green Chemical Applications*, in: Rogers, R. D., Seddon, K. R. (Hrsg.), *Ionic Liquids as Green Solvents.* American Chemical Society, Washington (D.C.), 2003.
- [63] Gordon, C. M., Muldoon, M. J., *Synthesis of Ionic Liquids*, in: Wasserscheid, P., Welton, T. (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis.* Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

- [64] Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D., *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*. Appl. Catal., A 373 (2010), 1-56.
- [65] Hardacre, C., Pârvulescu, V. I. (Hrsg.), *Catalysis in ionic liquids*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014.
- [66] Lei, Z., Dai, C., Chen, B., *Gas Solubility in Ionic Liquids*. Chem. Rev. 114 (2013), 1289-1326.
- [67] Ohno, H. (Hrsg.), *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2005.
- [68] Holbrey, J. D., Reichert, W. M., Reddy, R. G., Rogers, R. D., *Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids*, in: Rogers, R. D., Seddon, K. R. (Hrsg.), *Ionic Liquids as Green Solvents*. American Chemical Society, Washington (D.C.), 2003.
- [69] Rogers, R. D., Seddon, K. R., *Ionic Liquids--Solvents of the Future?* Science 302 (2003), 792-793.
- [70] Wang, B., Qin, L., Mu, T., Xue, Z., Gao, G., *Are Ionic Liquids Chemically Stable?* Chem. Rev. 117 (2017), 7113-7131.
- [71] Wasserscheid, P., Schulz, P., *Transition Metal Catalysis in Ionic Liquids*, in: Wasserscheid, P., Welton, T. (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [72] Dai, C., Zhang, J., Huang, C., Lei, Z., *Ionic Liquids in Selective Oxidation: Catalysts and Solvents*. Chem. Rev. 117 (2017), 6929-6983.
- [73] Liu, L., Chen, C., Hu, X., Mohamood, T., Ma, W., Lin, J., Zhao, J., *A role of ionic liquid as an activator for efficient olefin epoxidation catalyzed by polyoxometalate*. New J. Chem. 32 (2008), 283-289.
- [74] Owens, G. S., Abu-Omar, M. M., *Methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidations in ionic liquids*. Chem. Commun. (2000), 1165-1166.
- [75] Abu-Omar, M. M., Owens, G. S., Durazo, A., *Catalytic Olefin Epoxidation and Dihydroxylation with Hydrogen Peroxide in Common Ionic Liquids: Comparative Kinetics and Mechanistic Study*, in: Rogers, R. D., Seddon, K. R. (Hrsg.), *Ionic Liquids as Green Solvents*. American Chemical Society, Washington (D.C.), 2003.
- [76] Crucianelli, M., Saladino, R., De Angelis, F., *Methyltrioxorhenium Catalysis in Nonconventional Solvents: A Great Catalyst in a Safe Reaction Medium*. ChemSusChem 3 (2010), 524-540.
- [77] Boon, J. A., Levisky, J. A., Pflug, J. L., Wilkes, J. S., *Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts*. J. Org. Chem. 51 (1986), 480-483.
- [78] Hydrocarbon Processing, *Honeywell UOP introduces ionic liquids alkylation technology*. <http://www.hydrocarbonprocessing.com/news/2016/09/honeywell-uop-introduces-ionic-liquids-alkylation-technology>, zuletzt abgerufen am: 02.06.2017.

- [79] Brown, R. J.C., Dyson, P. J., Ellis, D. J., Welton, T., *1-Butyl-3-methylimidazolium cobalt tetracarbonyl [bmim][Co(CO)]: a catalytically active organometallic ionic liquid*. Chem. Commun. (2001), 1862-1863.
- [80] Qiao, Y., Hou, Z., Li, H., Hu, Y., Feng, B., Wang, X., Hua, L., Huang, Q., *Polyoxometalate-based protic alkylimidazolium salts as reaction-induced phase-separation catalysts for olefin epoxidation*. Green Chem. 11 (2009), 1955-1960.
- [81] Wang, S.-S., Liu, W., Wan, Q.-X., Liu, Y., *Homogeneous epoxidation of lipophilic alkenes by aqueous hydrogen peroxide: catalysis of a Keggin-type phosphotungstate-functionalized ionic liquid in amphipathic ionic liquid solution*. Green Chem. 11 (2009), 1589-1594.
- [82] Cokoja, M., Reich, R. M., Wilhelm, M. E., Kaposi, M., Schäffer, J., Morris, D. S., Münchmeyer, C. J., Anthofer, M. H., Markovits, I. I.E., Kühn, F. E., Herrmann, W. A., Jess, A., Love, J. B., *Olefin Epoxidation in Aqueous Phase Using Ionic-Liquid Catalysts*. ChemSusChem 9 (2016), 1773-1776.
- [83] Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer, Berlin, 2002.
- [84] Yalkowsky, S. H., *Solubility and solubilization in aqueous media*. Oxford University Press, New York, 1999.
- [85] Moroi, Y., *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*. Plenum Press, New York, 2013.
- [86] Kosswig, K., Stache, H. (Hrsg.), *Die Tenside*. C. Hanser, München, 1993.
- [87] Morgan, J. D., Napper, D. H., Warr, G. G., *Thermodynamics of Ion Exchange Selectivity at Interfaces*. J. Phys. Chem. 99 (1995), 9458-9465.
- [88] Niyaz Khan, M., *Micellar catalysis*. Surfactant science series, Vol. 133. Taylor & Francis, Boca Raton, 2007.
- [89] Oehme, G., *Micellar Systems*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Aqueous-phase organometallic catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [90] Rathman, J. F., *Micellar catalysis*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 1 (1996), 514-518.
- [91] Romsted, L. S., Bunton, C. A., Yao, J., *Micellar catalysis, a useful misnomer*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2 (1997), 622-628.
- [92] Morawetz, H., *Catalysis and Inhibition in Solutions of Synthetic Polymers and in Micellar Solutions*, in: Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B. (Hrsg.), *Advances in catalysis and related subjects*. 1969.
- [93] Brown, J. M., Baker, S. K., Colens, A., Darwent, J. R., *Micellar Catalysis*, in: Dunnill, P., Wiseman, A., Blakebrough, N. (Hrsg.), *Enzymic and Non-enzymic Catalysis*. Horwood, Chichester, 1980.
- [94] Dwars, T., Paetzold, E., Oehme, G., *Reaktionen in micellaren Systemen*. Angew. Chem. 117 (2005), 7338-7364.

- [95] Schomäcker, R., Holmberg, K., *Reactions in Organised Surfactant Systems*, in: Stubenrauch, C. (Hrsg.), *Microemulsions*. Wiley, Chichester, **2009**.
- [96] Schwuger, M.-J., Stickdorn, K., Schomäcker, R., *Microemulsions in Technical Processes*. Chem. Rev. 95 (**1995**), 849-864.
- [97] La Sorella, G., Strukul, G., Scarso, A., *Recent advances in catalysis in micellar media*. Green Chem. 17 (**2015**), 644-683.
- [98] Chanda, A., Fokin, V. V., *Organic Synthesis "On Water"*. Chem. Rev. 109 (**2009**), 725-748.
- [99] Li, C.-J., Chen, L., *Organic chemistry in water*. Chem. Soc. Rev. 35 (**2006**), 68-82.
- [100] Lipshutz, B. H., Isley, N. A., Fennewald, J. C., Slack, E. D., *On the Way Towards Greener Transition-Metal-Catalyzed Processes as Quantified by E Factors*. Angew. Chem. Int. Ed. 52 (**2013**), 10952-10958.
- [101] *Novartis-MIT Center for Continuous Manufacturing*. <https://novartis-mit.mit.edu/>, zuletzt abgerufen am: **15.06.2017**.
- [102] Gallou, F., Isley, N. A., Ganic, A., Onken, U., Parmentier, M., *Surfactant technology applied toward an active pharmaceutical ingredient: more than a simple green chemistry advance*. Green Chem. 18 (**2016**), 14-19.
- [103] Monti, D., Tagliatesta, P., Mancini, G., Boschi, T., *Micelle-Bound Metalloporphyrins as Highly Selective Catalysts for the Epoxidation of Alkenes*. Angew. Chem. Int. Ed. 37 (**1998**), 1131-1133.
- [104] Monti, D., Pastorini, A., Mancini, G., Borocci, S., Tagliatesta, P., *Structural effects on the NaOCl epoxidation of styrene in micellar media catalysed by amphiphilised Mn(III)metalloporphyrins*. J. Mol. Catal. Chem. 179 (**2002**), 125-131.
- [105] Colladon, M., Scarso, A., Strukul, G., *Towards a Greener Epoxidation Method: Use of Water-Surfactant Media and Catalyst Recycling in the Platinum-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Terminal Alkenes with Hydrogen Peroxide*. Adv. Synth. Catal. 349 (**2007**), 797-801.
- [106] Lu, J., Liang, L., Weck, M., *Micelle-based nanoreactors containing Ru-porphyrin for the epoxidation of terminal olefins in water*. J. Mol. Catal. A: Chem. 417 (**2016**), 122-125.
- [107] Heijnen, J. H.M., de Bruijn, V. G., van den Broeke, L. J. P., Keurentjes, J. T.F., *Micellar Catalysis as a Clean Alternative for Selective Epoxidation Reactions*, in: Abraham, M. A., Moens, L. (Hrsg.), *Clean Solvents*. American Chemical Society, **2002**.
- [108] Heijnen, J. H.M., de Bruijn, V. G., van den Broeke, L. J. P., Keurentjes, J. T.F., *Micellar catalysis for selective epoxidations of linear alkenes*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 42 (**2003**), 223-230.
- [109] Boyer, B., Hambarzoumian, A., Lamaty, G., Leydet, A., Roque, J.-P., Bouchet, P., *Inverse phase transfer catalysis II. - Epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones by hydrogen peroxide in a micellar two-phase medium*. New J. Chem. 20 (**1996**), 985-988.

- [110] Boyer, B., Hambardzoumian, A., Roque, J.-P., Beylerian, N., *Inverse Phase Transfer Catalysis. III. - Optimization of the epoxidation reaction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones by hydrogen peroxide*. Tetrahedron 55 (1999), 6147-6152.
- [111] Boyer, B., Hambardzoumian, A., Roque, J.-P., Beylerian, N., *Reaction in Biphasic Water/Organic Solvent System in the Presence of Surfactant: Inverse Phase Transfer Catalysis versus Interfacial Catalysis*. Tetrahedron 56 (2000), 303-307.
- [112] Fioroni, G., Fringuelli, F., Pizzo, F., Vaccaro, L., *Epoxidation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones in water. An environmentally benign protocol*. Green Chem. 5 (2003), 425-428.
- [113] Yao, H., Richardson, D. E., *Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide*. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000), 3220-3221.
- [114] Yao, H., Richardson, D. E., *Bicarbonate surfoxidants: micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide*. J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 6211-6221.
- [115] Blesic, M., Marques, M. H., Plechkova, N. V., Seddon, K. R., Rebelo, L. P.N., Lopes, A., *Self-aggregation of ionic liquids*. Green Chem. 9 (2007), 481-490.
- [116] Singh, T., Kumar, A., *Self-aggregation of ionic liquids in aqueous media: A thermodynamic study*. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 318 (2008), 263-268.
- [117] Bai, G., Lopes, A., Bastos, M., *Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution*. J. Chem. Thermodynamics 40 (2008), 1509-1516.
- [118] Miskolczy, Z., Sebök-Nagy, K., Biczók, L., Göktürk, S., *Aggregation and micelle formation of ionic liquids in aqueous solution*. Chem. Phys. Lett. 400 (2004), 296-300.
- [119] Heintz, A., Lehmann, J. K., Kozlova, S. A., Balantseva, E. V., Bazyleva, A. B., Ondo, D., *Micelle formation of alkylimidazolium ionic liquids in water and in ethylammonium nitrate ionic liquid: A calorimetric study*. Fluid Phase Equil. 294 (2010), 187-196.
- [120] Bowers, J., Butts, C. P., Martin, P. J., Vergara-Gutierrez, M. C., Heenan, R. K., *Aggregation Behavior of Aqueous Solutions of Ionic Liquids*. Langmuir 20 (2004), 2191-2198.
- [121] Geng, F., Liu, J., Zheng, L., Yu, L., Li, Z., Li, G., Tung, C., *Micelle Formation of Long-Chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution Measured by Isothermal Titration Microcalorimetry*. J. Chem. Eng. Data 55 (2010), 147-151.
- [122] Dong, B., Li, N., Zheng, L., Yu, L., Inoue, T., *Surface Adsorption and Micelle Formation of Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solution*. Langmuir 23 (2007), 4178-4182.
- [123] Vanyúr, R., Biczók, L., Miskolczy, Z., *Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 299 (2007), 256-261.
- [124] Dorbritz, S., Ruth, W., Kragl, U., *Investigation on Aggregate Formation of Ionic Liquids*. Adv. Synth. Catal. 347 (2005), 1273-1279.

- [125] Wei, Y., Wang, F., Zhang, Z., Ren, C., Lin, Y., *Micellization and Thermodynamic Study of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquids in Aqueous Solution*. J. Chem. Eng. Data 59 (2014), 1120-1129.
- [126] Maia, F. M., Rodríguez, O., Macedo, E. A., *Relative hydrophobicity of equilibrium phases in biphasic systems (ionic liquid+water)*. J. Chem. Thermodynamics 48 (2012), 221-228.
- [127] Bandrés, I., Meler, S., Giner, B., Cea, P., Lafuente, C., *Aggregation Behavior of Pyridinium-Based Ionic Liquids in Aqueous Solution*. J. Solution Chem. 38 (2009), 1622-1634.
- [128] Desset, S. L., Reader, S. W., Cole-Hamilton, D. J., *Aqueous-biphasic hydroformylation of alkenes promoted by "weak" surfactants*. Green Chem. 11 (2009), 630-637.
- [129] Qiao, Y., Hua, L., Chen, J., Theyssen, N., Leitner, W., Hou, Z., *The cooperative role of zwitterions and phosphotungstate anion in epoxidation reaction*. J. Mol. Catal. A: Chem. 380 (2013), 43-48.
- [130] Grätzel, M., Kalyanasundaram, K. (Hrsg.), *Kinetics and catalysis in microheterogeneous systems*. M. Dekker, New York, 1991.
- [131] Menger, F. M., Portnoy, C. E., *Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates*. J. Am. Chem. Soc. 89 (1967), 4698-4703.
- [132] Fendler, E. J., Fendler, J. H., *Micellar Catalysis in Organic Reactions*, in: Gold, V. (Hrsg.), *Advances in Physical Organic Chemistry*. Academic Press, New York, 1970.
- [133] Bunton, C. A., *Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions*. Cat. Rev. - Sci. Eng. 20 (1979), 1-56.
- [134] Schwister, K., Leven, V., *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Lehr- und Übungsbuch*. C. Hanser, München, 2014.
- [135] Bisswanger, H., *Enzymkinetik: Theorie und Methoden*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [136] Emig, G., Klemm, E., *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer, Berlin, 2005.
- [137] Schweich, D., *Génie de la réaction chimique*. Editions Technique & Documentation, Paris, 2001.
- [138] Önal, Y., Baerns, M., Claus, P., *Fundamentals of Biphasic Reactions in Water*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Aqueous-phase organometallic catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [139] Lewis, W. K., Whitman, W. G., *Principles of Gas Absorption*. Ind. Eng. Chem. 16 (1924), 1215-1220.
- [140] Zlokarnik, M., *Stirring: Theory and practice*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [141] Walstra, P., Smulders, P. E., *Emulsion Formation*, in: Binks, B. P. (Hrsg.), *Modern aspects of emulsion science*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [142] Kraume, M., Merz, C., Henzler, H.-J., *Continuous Mixing of Fluids*, in: Elvers, B. (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.

- [143] Schrauder, M., *Thermische Stabilität Perrhenat-haltiger ILs und deren Aktivität in der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid*, Bachelorarbeit, Universität Bayreuth, **2015**.
- [144] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*. Springer, Berlin, **2014**.
- [145] Goor, G., Glenneberg, J., Jacobi, S., *Hydrogen Peroxide*, in: Elvers, B. (Hrsg.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [146] Easton, M. F., Mitchell, A. G., Wynne-Jones, W. F.K., *The behaviour of mixtures of hydrogen peroxide and water. Part 1. Determination of the densities of mixtures of hydrogen peroxide and water*. Trans. Faraday Soc. 48 (**1952**), 796-801.
- [147] USP Technologies, *Titanium Oxalate (Spectrophotometric)*. <http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>, zuletzt abgerufen am: **29.06.2017**.
- [148] Alber, M., Duerksen, A., Wandinger, M., *Untersuchungen zum Phasenverhalten der IL-katalysierten Epoxidierung von Cycloocten*, Teamprojektarbeit, Universität Bayreuth, **2016**.
- [149] Treybal, R. E., *Liquid Extraction*. McGraw Hill, **1951**.
- [150] Newsham, D. M.T., Ng, S. B., *Liquid-liquid equilibriums in mixtures of water, propyl alcohol, and butyl alcohol*. J. Chem. Eng. Data 17 (**1972**), 205-207.
- [151] Swatloski, R. P., Visser, A. E., Reichert, W. M., Broker, G. A., Farina, L. M., Holbrey, J. D., Rogers, R. D., *Solvation of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in aqueous ethanol-a green solution for dissolving 'hydrophobic' ionic liquids*. Chem. Commun. (**2001**), 2070-2071.
- [152] Cocalia, V. A., Visser, A. E., Rogers, R. D., Holbrey, J. D., *Solubility and Solvation in Ionic Liquids*, in: Wasserscheid, P., Welton, T. (Hrsg.), *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [153] Dohányosová, P., Sarraute, S., Dohnal, V., Majer, V., Gomes, M. C., *Aqueous Solubility and Related Thermodynamic Functions of Nonaromatic Hydrocarbons as a Function of Molecular Structure*. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (**2004**), 2805-2815.
- [154] Reichardt, C., *Solvents and solvent effects in organic chemistry*. VCH, Weinheim, **1990**.
- [155] D. K. Thomas, O. Maass, *Electrolytic conductance in hydrogen peroxide-water mixtures*. Can. J. Chem. 36 (**1958**), 744-749.
- [156] Schoenfeldt, N. J., Ni, Z., Korinda, A. W., Meyer, R. J., Notestein, J. M., *Manganese Triaza-cyclononane Oxidation Catalysts Grafted under Reaction Conditions on Solid Cocatalytic Supports*. J. Am. Chem. Soc. 133 (**2011**), 18684-18695.
- [157] Feng, W., Wang, Y., Wu, G., Lin, Y., Xu, J., Shi, H., Zhang, T., Wang, S., Wu, X., Yao, P., *Liquid phase propylene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TS-1/SiO<sub>2</sub> catalyst in a fixed-bed reactor*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 90 (**2015**), 1489-1496.

- [158] Kwon, S., Schweitzer, N. M., Park, S., Stair, P. C., Snurr, R. Q., *A kinetic study of vapor-phase cyclohexene epoxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over mesoporous TS-1*. J. Catal. 326 (2015), 107-115.
- [159] Wu, G., Wang, Y., Wang, L., Feng, W., Shi, H., Lin, Y., Zhang, T., Jin, X., Wang, S., Wu, X., Yao, P., *Epoxidation of propylene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by supported TS-1 catalyst in a fixed-bed reactor*. Chem. Eng. J. 215-216 (2013), 306-314.
- [160] Ishikawa, E., Yamase, T., *Kinetics of epoxidation of cyclooctene with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by  $\alpha$ -Keggin [PTi<sub>2</sub>W<sub>10</sub>O<sub>38</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>7-</sup> catalyst in acetonitrile*. J. Mol. Catal. A: Chem. 142 (1999), 61-76.
- [161] Bunton, C. A., *Micellar Rate Effects upon Organic Reactions*, in: Grätzel, M., Kalyanasundaram, K. (Hrsg.), *Kinetics and catalysis in microheterogeneous systems*. M. Dekker, New York, 1991.
- [162] Winsor, P. A., *Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions*. Chem. Rev. 68 (1968), 1-40.
- [163] Bellocq, A. M., Biais, J., Bothorel, P., Clin, B., Fourche, G., Lalanne, P., Lemaire, B., Lemanceau, B., Roux, D., *Microemulsions*. Adv. Colloid Interface Sci. 20 (1984), 167-272.
- [164] Kahlweit, M., *Mikroemulsionen*. Tenside Surf. Det. 30 (1993), 83-89.
- [165] Alber, M., *Mizellar-katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit ionischen Flüssigkeiten*, Masterarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2017.
- [166] Maia, F. M., Rodríguez, O., Macedo, E. A., *LLE for (water + ionic liquid) binary systems using [C<sub>x</sub>mim][BF<sub>4</sub>] (x = 6, 8) ionic liquids*. Fluid Phase Equil. 296 (2010), 184-191.
- [167] Smith, W. T., Long, S. H., *The Salts of Perrhenic Acid. I. The Alkali Metals and Ammonium*. J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 354-356.
- [168] *GESTIS-Stoffdatenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung*. <http://gestis.itrust.de>, zuletzt abgerufen am: 19.07.2017.
- [169] Saihara, K., Yoshimura, Y., Fujimoto, H., Shimizu, A., *Detrimental effect of glass sample tubes on investigations of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-based room temperature ionic liquid–water mixtures*. J. Mol. Liq. 219 (2016), 493-496.
- [170] Freire, M. G., Neves, Catarina M. S. S., Marrucho, I. M., Coutinho, J. A.P., Fernandes, A. M., *Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. A 114 (2010), 3744-3749.
- [171] Sadeghi, R., Golabiazar, R., *Surface and Micellar Properties of Ionic Liquid 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Bromide in Aqueous Solution in the Absence and Presence of a Series of Organic Electrolytes*. J. Chem. Eng. Data 60 (2015), 1063-1071.
- [172] Hansen, P. J., Espenson, J. H., *Oxidation of Chloride Ions by Hydrogen Peroxide, Catalyzed by Methylrhenium Trioxide*. Inorg. Chem. 34 (1995), 5839-5844.

- [173] Liu, Y., Zhang, H.-J., Lu, Y., Cai, Y.-Q., Liu, X.-L., *Mild oxidation of styrene and its derivatives catalyzed by ionic manganese porphyrin embedded in a similar structured ionic liquid*. Green Chem. 9 (2007), 1114-1119.
- [174] Bunton, C. A., Robinson, L., *Micellar effects upon nucleophilic aromatic and aliphatic substitution*. J. Am. Chem. Soc. 90 (1968), 5972-5979.
- [175] Malik, M. A., Khan, Z., *Submicellar catalytic effect of cetyltrimethylammonium bromide in the oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid by  $MnO_4^-$* . Colloids Surf., B: Biointerfaces 64 (2008), 42-48.
- [176] Pérez-Rodríguez, M., Prieto, G., Rega, C., Varela, L. M., Sarmiento, F., Mosquera, V., *A Comparative Study of the Determination of the Critical Micelle Concentration by Conductivity and Dielectric Constant Measurements*. Langmuir 14 (1998), 4422-4426.
- [177] Hoffmann, H., Ulbricht, W., *Physikalische Chemie der Tenside*, in: Kosswig, K., Stache, H. (Hrsg.), *Die Tenside*. C. Hanser, München, 1993.
- [178] Papaiconomou, N., Yakelis, N., Salminen, J., Bergman, R., Prausnitz, J. M., *Synthesis and Properties of Seven Ionic Liquids Containing 1-Methyl-3-octylimidazolium or 1-Butyl-4-methylpyridinium Cations*. J. Chem. Eng. Data 51 (2006), 1389-1393.
- [179] Santos, D., Góes, M., Franceschi, E., Santos, A., Dariva, C., Fortuny, M., Mattedi, S., *Phase equilibria for binary systems containing ionic liquid with water or hydrocarbons*. Brazilian Journal of Chemical Engineering 32 (2015), 967-974.
- [180] Sato, K., Aoki, M., Ogawa, M., Hashimoto, T., Panyella, D., Noyori, R., *A Halide-Free Method for Olefin Epoxidation with 30% Hydrogen Peroxide*. Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1997), 905-915.
- [181] Andraos, J., *Green Chemistry Metrics: Material Efficiency and Strategic Synthesis Design*, in: Anastas, P. T., Zimmerman, J. B. (Hrsg.), *Innovations in green chemistry and green engineering*. Springer, New York, 2013.
- [182] Hejazifar, M., Earle, M., Seddon, K. R., Weber, S., Zirbs, R., Bica, K., *Ionic Liquid-Based Microemulsions in Catalysis*. J. Org. Chem. 81 (2016), 12332-12339.
- [183] Bishopp, S. D., Scott, J. L., Torrente-Murciano, L., *Insights into biphasic oxidations with hydrogen peroxide; towards scaling up*. Green Chem. 16 (2014), 3281-3285.
- [184] Holleman, A., Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [185] Riedel, E., *Anorganische Chemie*. De Gruyter, Berlin, 2004.
- [186] Schwarze, M., Schomäcker, R., *Homogen katalysierte stereoselektive Hydrierreaktion im mikzellaren Medium*. Chem. Ing. Tech. 78 (2006), 931-936.
- [187] Pilz, W., Johann, I., *Die Bestimmung Kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd in Luft*. Int. J. Environ. Anal. Chem. 3 (1974), 257-270.

- [188] USP Technologies, *Titanium Oxalate (Spectrophotometric)*. <http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=71&name=Titanium-Oxalate-Spectrophotometric>, zuletzt abgerufen am: **14.08.2017**.
- [189] Jander, G., Blasius, E., *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Hirzel, Stuttgart, **1989**.
- [190] Eßer, J., *Tiefenschwefelung von Mineralölfractionen durch Extraktion mit ionischen Flüssigkeiten*, Doktorarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2006**.



## Anhang

### A.1 Beschreibung der Analysengeräte und Messmethoden

#### Gaschromatographie

Die Analyse der Zusammensetzung organischer Phasen erfolgte über Gaschromatographie an dem Gerät 450-GC der Firma Bruker. Tabelle A.1 fasst die Messmethode zusammen.

**Tabelle A.1:** Einstellungen zur Messung mit dem Gaschromatographen 450-GC von Bruker.

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Trägergas	He (1,3 mL min <sup>-1</sup> )
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Kapillarsäule	Ultra 2 (50 m x 0,32 mm x 0,5 µm)
Injektortemperatur	100 °C
Detektortemperatur	250 °C
Temperaturprogramm	50 °C für 5 min; bis 150 °C mit Heizrate von 20 °C min <sup>-1</sup> ; bis 280 °C mit Heizrate von 50 °C min <sup>-1</sup> ; 280 °C für 2,5 min
Injektionsvolumen	1 µL
Software	Galaxy Chromatography Data System

Die Anteile der einzelnen Komponenten wurden über die Flächennormierungsmethode bzw. über die Methode des internen Standards (mit Cyclohexen oder Cyclooctan als Standard) bestimmt. Die molaren Korrekturfaktoren sind in Tabelle A.2 angegeben.

**Tabelle A.2:** Korrekturfaktoren für die Gaschromatographie.

<i>Substanz</i>	<i>Korrekturfaktor (Cyclooctan)</i>	<i>Korrekturfaktor (Cyclohexen)</i>
Cycloocten	1,00	0,97
Cyclooctan	1,00	1,00
Cyclooctenoxid	1,11	1,20
Cyclooctandiol	1,21	

### Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Der Re-Gehalt wässriger und organischer Proben wurde über ICP-OES bestimmt. Dazu wurden ca. 0,1 bis 0,2 g der Probe eingewogen und mit HNO<sub>3</sub>-Lösung (2 % in H<sub>2</sub>O) verdünnt. Die Kalibration erfolgte mit einem Re-Standard der Firma Roth ( $c(\text{Re}) = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) zwischen 0,1 und 20 ppm (0,1, 1, 10, 20 ppm). Die Einstellungen können Tabelle A.3 entnommen werden.

**Tabelle A.3:** Einstellungen zur Bestimmung von Re über optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Zerstäuber	Meinhard
Zerstäuberkammer	Unbuffered cyclonic chamber
Leistung	1300 W
Plasmagasfluss	15 L min <sup>-1</sup>
Zerstäubergasfluss	0,6 L min <sup>-1</sup>
Hilfsgasfluss	0,2 L min <sup>-1</sup>
Pumprate	1 mL min <sup>-1</sup>
Analyseeinrichtung	Axial
Wellenlängen für Re	197,25 nm 227,53 nm 204,91 nm
Software	WinLab 32, Version: 5.3

### N-Elementaranalyse im Antek Elemental Analyzer 9000 NS

Der IL-Gehalt in Lösungen von IL in Dichlormethan wurde im Antek Elemental Analyzer 9000 NS bestimmt. Das Messprinzip beruht darauf, dass bei Temperaturen von über 1000 °C die Probe zunächst vollständig oxidiert wird, wobei molekular gebundener Stickstoff quantitativ zu NO reagiert. Nach Abtrennung des gebildeten Wassers wird NO in Gegenwart von O<sub>3</sub> zu NO<sub>2</sub><sup>\*</sup> oxidiert, das unter Emission einer spezifischen Wellenlänge, die über einen Photomultiplier detektiert wird, zu NO<sub>2</sub> zerfällt.

Die Messung erfolgt mithilfe eines externen Standards; für die Messungen in dieser Arbeit wurde das Gerät im Bereich von 1 bis 100 ppm kalibriert. Alle Proben wurden fünffach bestimmt, um den relativen Fehler zu minimieren.

### Bestimmung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mithilfe von UV/VIS-Spektroskopie

Der Gehalt wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösungen wurde mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Die Messung erfolgte in einem Spektrometer Specord 200 plus der Firma Analytik Jena. Zur Bestimmung wurde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Gegenwart von Ti<sup>4+</sup> in das orangegelbe Peroxotitanyl überführt, das bei 400 nm detek-

tiert werden kann; die Methode folgt einer Vorschrift aus der Literatur [187]. Zu diesem Zweck wurde die Probe in den Kalibrationsbereich (maximal ca.  $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) verdünnt und mit einem stöchiometrischen Überschuss an  $\text{Ti}^{4+}$  aus der Reagenzlösung (vgl. unten) versehen.

Zur Probenvorbereitung waren die folgenden Lösungen notwendig:

#### *Stammlösung*

Die Stammlösung dient zur Herstellung der Reagenzlösung, da letztere (im Gegensatz zur Stammlösung) bereits nach wenigen Stunden trüb wird und daher nicht gelagert werden kann. Zur Herstellung der Stammlösung wurden 40 g  $\text{TiCl}_4$  langsam und unter Rühren in 100 mL konz. Salzsäure gelöst; die Lösung wurde anschließend mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf ein Volumen von 250 mL verdünnt.

#### *Reagenzlösung*

Die Reagenzlösung wurde unmittelbar vor der Probenvorbereitung hergestellt, indem 0,5 mL der Stammlösung mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 100 mL verdünnt wurden.

Alternativ erfolgte die Probenvorbereitung mit einer Reagenzlösung aus Kaliumtitanoxalat nach einer Vorschrift aus [188].

### **Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) durch Blasendrucktensiometrie**

Zur Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  in wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung wurde ein Blasendrucktensiometer BP50 der Firma Krüss verwendet. Die Messung wurde an der TU Berlin von Marcel Schmidt (Arbeitsgruppe von Prof. R. Schomäcker) durchgeführt.

Zu Beginn der Messung wurde das Blasendrucktensiometer mit  $\text{H}_2\text{O}$  kalibriert. Anschließend wurden etwa 15 mL einer Tensidlösung bekannter Konzentration in ein Becherglas vorgelegt und die Kapillare in diese Lösung eingetaucht. Nachdem die Kapillare mit Luft gespült worden war, wurde die Oberflächenspannung bei verschiedenem Oberflächenalter (15 bis 16000 ms) ermittelt. Zur Berechnung der Oberflächenspannung wurden die Werte bei einem Oberflächenalter von 16000 ms verwendet. Die Messung erfolgte mit Lösungen, die durch Verdünnung der Stammlösung von  $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50 %) mit der bekannten Konzentration  $580 \text{ mmol L}^{-1}$  erhalten wurden.

## **A.2 Ergänzungen zu den experimentellen Methoden**

*In Ergänzung zu den experimentellen Methoden in Kapitel 4 werden hier zwei Methoden zur Bestimmung der Dichte wässriger Lösungen ionischer Flüssigkeiten und zur Bestimmung der Grenzflächenspannung erläutert; außerdem wird die Synthesevorschrift der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten IL  $[\text{OMMIM}]\text{Cl}$  angegeben.*

### **Bestimmung der Dichte von wässrigen Lösungen ionischer Flüssigkeiten**

Die Dichte der wässrigen Phase, die IL,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält, wurde gravimetrisch nach der folgenden Methode bestimmt.

Zur Kalibration wurde eine 1 mL-Spritze tariert und bis zur 1 mL-Markierung mit H<sub>2</sub>O gefüllt. Dabei wurde durch mehrmaliges Aufziehen verhindert, dass sich in der Spritze Gasblasen befanden. Anschließend wurde die Spritze ausgewogen und durch die bekannte Dichte von H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur das genaue Probenvolumen der befüllten Spritze bestimmt.

Zur Messung wurde die tarierte Spritze bis zur 1 mL-Markierung mit der Flüssigkeit unbekannter Dichte gefüllt und ebenfalls gewogen. Die Dichte der Probenflüssigkeit errechnet sich dann nach Gleichung (A.1):

$$\rho = \rho_w \frac{m}{m_w} \quad (\text{A.1})$$

Die Methode wurde durch Messung verschiedener Flüssigkeiten bekannter Dichte validiert, wobei der relative Fehler im Bereich von 2 % lag.

Der Vorteil der Methode im Vergleich zur Verwendung eines Pyknometers liegt in der geringen Probenmenge.

### **Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung nach der Tropfengewichtsmethode**

Die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Phase und Cycloocten bzw. die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung wurde über die Tropfengewichtsmethode bzw. Tropfenvolumenmethode abgeschätzt [83].

Bei dieser Methode handelt es sich um ein dynamisches Messverfahren, bei dem das Gewicht bzw. das Volumen eines Tropfens bestimmt wird, indem die spezifisch schwerere Flüssigkeit aus einer Kapillare in die spezifisch leichtere Flüssigkeit (oder Luft) getropft wird. Nach Gleichung (A.2) kann daraus die Grenzflächenspannung ermittelt werden:

$$\sigma = \frac{V_{\text{Tropfen}}(d_2 - d_1)g}{\pi r_{\text{Kapillare}}} \quad (\text{A.2})$$

Hier ist  $d_1$  bzw.  $d_2$  die Dichte der Flüssigkeit 1 bzw. 2 und  $r_{\text{Kapillare}}$  der Radius der Kapillare.

Die Genauigkeit hängt dabei stark von der Tropfenbildungsgeschwindigkeit, der Art der Kapillare und der erschütterungsfreien Durchführung der Versuche ab. Zur Steigerung der Genauigkeit wird häufig das Gewicht einer bestimmten Anzahl an Tropfen ermittelt und daraus das mittlere Gewicht eines einzelnen Tropfen bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde als Kapillare eine Glaspipette verwendet, aus der möglichst langsam 10 bis 25 Tropfen der wässrigen Phase in ein zuvor tariertes und mit Cycloocten gefülltes Schnappdeckelglas getropft wurden. Durch Differenzwiegen wurde das mittlere Tropfengewicht bestimmt. Durch Kalibration mit bekannten Werten (z. B. der Oberflächenspannung von H<sub>2</sub>O bei Raumtemperatur) wurde der effektive Kapillarradius  $r_{\text{Kapillare}}$  ermittelt.

Durch den einfachen Versuchsaufbau und die unpräzise Fertigung der handelsüblichen Laborpipetten war die Messung mit einer relativ großen Ungenauigkeit behaftet; die ermittelten Werte wurden in dieser Arbeit nur für qualitative Aussagen herangezogen.

### **Synthese der IL 1,2-Dimethyl-3-Octylimidazoliumchlorid**

Die IL [OMMIM]Cl wurde im Rahmen dieser Arbeit nach folgender Synthesevorschrift hergestellt: 9,6 g (0,10 mol) 1,2-Dimethylimidazol wurde in 100 mL Methanol im 500 mL-Dreihalskolben unter Rühren im Eisbad vorgelegt. Zu diesem Ansatz wurde eine Lösung aus 18,0 g (0,12 mol) 1-Chloroctan in 80 mL Methanol zugetropft. Die Lösung wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur und dann zwei Wochen unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer bei 60°C/5 mbar abgezogen und das viskose gelbe Rohprodukt erhalten.

Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in möglichst wenig Methanol aufgenommen und anschließend in Diethylether zugetropft, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde der Ansatz über Nacht im Kühlschrank gekühlt. Der weiße Niederschlag wurde mit Diethylether gewaschen und im Vakuum (1 mbar) bei 50 °C getrocknet.

## **A.3 Verwendete Chemikalien**

Die verwendeten  $\text{ReO}_4^-$ -ILs wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU München in der Gruppe von M. Cokoja von M. Anthofer, M. Wilhelm und R. Reich synthetisiert, mit Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) charakterisiert und auf ihre Reinheit hin analysiert. Aus diesem Grund sei an dieser Stelle nur auf die Beschreibung der Synthesen in Publikationen verwiesen [49, 82]. Zur Untersuchung auf Halogenidverunreinigungen aus der synthetischen Vorstufe wurde ergänzend zu den genannten Methoden eine qualitative Untersuchung mit  $\text{AgNO}_3$  durchgeführt [189]. Außerdem wurde von jeder IL-Charge zunächst ein Referenzversuch reproduziert, der als empfindlicher Nachweis für Verunreinigungen dient.

Für die kinetischen Untersuchungen mit [OMIM]BF<sub>4</sub> (Kapitel 5.2.2) fand eine Probe Verwendung, die von J. Eßer am Lehrstuhl CVT, Uni Bayreuth synthetisiert wurde [190].

Alle weiteren verwendeten ILs wurden von der Iolitec GmbH, Heilbronn erworben und wie die restlichen kommerziellen Chemikalien ohne weitere Prüfung der Reinheit eingesetzt.

Eine vollständige Auflistung der verwendeten Chemikalien mit deren Hersteller und Reinheit findet sich in Tabelle A.4.

**Tabelle A.4:** Auflistung der verwendeten Chemikalien.

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit (laut Hersteller) in M.-%</i>
Ionische Flüssigkeiten		
[MMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[BMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[OMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[DoMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[MMMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[BMMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[OMMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[DoMMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[MBMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[BBMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[OBMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[DoBMIM]ReO <sub>4</sub>	Gruppe Cokoja, TUM	> 99 %
[HexMIM]BF <sub>4</sub>	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[OMIM]BF <sub>4</sub>	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[OMIM]BF <sub>4</sub>	J. Eßer, CVT	95 %
[DecMIM]BF <sub>4</sub>	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[DoMIM]BF <sub>4</sub>	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[OMIM]TfO	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[DecMIM]TfO	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[DoMIM]TfO	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[OMIM]Cl	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[OMMIM]Cl	in dieser Arbeit synthetisiert	> 99 %
[DecMIM]Cl	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[DoMIM]Cl	Iolitec GmbH	> 99,9 %
[BMIM][OcSO <sub>4</sub> ]	J. Eßer, CVT	unbekannt
Sonstige Chemikalien		
NaReO <sub>4</sub>	Alfa Aesar	99+ %
KReO <sub>4</sub>	Alfa Aesar	99 %
NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub>	Alfa Aesar	99+ %
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	> 99 %
H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99 %
KBF <sub>4</sub>	Alfa Aesar	98 %

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit (laut Hersteller) in M.-%</i>
KCl	Acros Organics	p.a.
Na[DoSO <sub>4</sub> ] (SDS)	Riedel de Haen	90 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50 % in H <sub>2</sub> O), stab.)	VWR Chemicals	> 99 %
1,2-Dimethylimidazol	Sigma Aldrich	99 %
1-Chlorooctan	Fluka	> 98 %
Cycloocten	Alfa Aesar	95 %
Cyclooctan	Sigma-Aldrich	> 99 %
Cyclooctenoxid	Merck	> 98 %
Cyclohexen	Alfa Aesar	99 %
Heptan	Grüssing	p. a.



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Johannes Schäffer
Geburtsdatum und -ort	27.04.1985 in Prien am Chiemsee
Adresse	Ludwig-Thoma-Straße 5 95447 Bayreuth
Nationalität	deutsch
Familienstand	verheiratet, drei Kinder

### Schulbildung

09/1995 – 06/2004	Musikgymnasium der Regensburger Domspatzen, humanistischer Zweig
09/1991 – 07/1995	Grundschule Aschau im Chiemgau

### Studium und Promotion

10/2013 – 04/2018	Promotion am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Prof. A. Jess)
09/2011	Abschluss als Diplom-Chemiker und Diplom-Ingenieur (F) (Deutsch-Französisches Doppeldiplom)
03/2011 – 08/2011	Diplomarbeit bei PD Dr. E. Kondratenko am Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock: „Investigation of ammonia oxidation over well-defined supported Pt and Rh nanoparticles by transient analysis of products“
10/2006 – 09/2011	Studium der Chemie und des Chemieingenieurwesens, Universität Würzburg und École Supérieure CPE Lyon (Frankreich)
10/2005 – 09/2006	Studium der Rechtswissenschaften mit fachspezifischer Fremdsprachenausbildung, Universität Passau

### Berufstätigkeit

seit 02/2018	Projektingenieur an der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie
10/2013 – 11/2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik (Prof. Dr.-Ing. A. Jess), Universität Bayreuth
11/2011 – 06/2013	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für theoretische Chemie (Prof. Dr. Ch. Ochsenfeld), Universität München

*Lebenslauf*

- 03/2011 – 08/2011      Studentische Hilfskraft am Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock
- 06/2010 – 09/2010      Industriepraktikum im Bereich Forschung Grundprodukte der BASF SE,  
Ludwigshafen
- 04/2009 – 07/2009      Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie, Universität  
Würzburg
- 08/2004 – 08/2005      Zivildienst (Auslandsdienst) im Ainosato Activity Center, Sapporo, Japan