

# **Synthese aliphatischer Aldehyde durch fotokatalytische Dehydrierung von Alkanen und Hydroformylierung mit Kohlendioxid**

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

von  
**Dipl.-Ing. Susanne Fritschi**  
aus  
Bad Tölz

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Peter Wasserscheid
Tag der mündlichen Prüfung:	22.12.2014

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik  
Universität Bayreuth  
2014



## **Danksagung**

Mein Dank an dieser Stelle gilt all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!

Allen voran ist hier natürlich mein Doktorvater Herr Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess zu nennen. Ich danke Ihnen für die Möglichkeit unter besten Voraussetzungen an Ihrem Lehrstuhl promoviert haben zu dürfen. Danke auch für das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen kritischen Diskussionen meiner Ergebnisse und ihre Hilfsbereitschaft bei der Bewältigung nicht nur fachlicher Probleme.

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

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Wolfgang Korth für die umfangreiche Unterstützung bei fachlich-chemischen Problemen genauso wie bei der Arbeit für das Projekt und nicht zu letzt für die kritische Durchsicht und Diskussion des Manuskripts.

Bei den Projektpartnern möchte ich mich ebenfalls bedanken. Namentlich bei Frau Dr. Jennifer Julis von Evonik bedanke ich mich für die vielen Telefonate zur Diskussion fachlicher wie organisatorischer Fragen im Rahmen des Projektes. Und bei den Mitarbeitern vom LIKAT, allen voran Frau Dr. Ivana Fleischer, Herrn Dr. Nico Wedding und Herrn Dr. Abhishek Dutta Chowdhury für die gute Zusammenarbeit.

Ein ganz dickes Dankeschön geht an Herrn Jörg Gerchau und Frau Birgit Brunner. Nur schwer vorstellbar, wie ich ohne euch die unzähligen Probleme mit der Laboranlage und der Analytik hätte lösen sollen! Daneben vielen Dank für aufmunternde Gespräche und - dir Jörg für die vielen Tipps bei der Wahl der Urlaubsziele inkl. der jeweiligen Wanderführer und - dir Birgit für deinen hartnäckigen Einsatz als „Ernährungsberaterin“.

Ein Dankeschön an alle Mitarbeiter des CVT für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und für eine große Hilfsbereitschaft in jeder Hinsicht.

Für gute Erinnerungen an die Zeit am CVT sind auch meine lieben Bürokollegen und –kolleginnen mitverantwortlich: Anne, Philipp, Lisa, Kevin und Theresa – Danke für viele interessante, mal aufmunternde und mal kritische Gespräche über fachliches wie privates und im Speziellen dir Theresa für die gegenseitige Motivation in Sachen Fitness.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Ohne eure Ablenkung einerseits und eure Geduld andererseits mir durch die gesamte Zeit motivierend und unterstützend beizustehen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. DANKE!

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

Fritschi, S., Korth, W., Jess, A., Julis, J., Kruse, D., Hahn, H., Franke, R., Fleischer, I., Dutta Chowdhury, A., Jackstell, R., Beller, M., *Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO<sub>2</sub> - Valery*. In Vorbereitung.



# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vii
Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole	11
<b>1 Einleitung</b>	<b>19</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>23</b>
2.1 Katalyse unter dem Einfluss von Strahlung	23
2.1.1 Wirkung elektromagnetischer Strahlung (Fotoenergie)	23
2.1.2 Terminologie der Fotochemie	25
2.1.3 Anwendungen der Fotochemie in der Katalyse	28
2.2 Dehydrierung von Alkanen	32
2.2.1 Industrielle Produktion von Olefinen	32
2.2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht der Dehydrierung	36
2.2.3 Mechanistische Vorstellungen zur (homogenen) fotokatalytischen Alkandehydrierung	39
2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)	44
2.3.1 Entwicklung der industriellen Hydroformylierung mit Synthesegas und Ansätze zur Verfahrensoptimierung	44
2.3.2 Stoffliche Nutzung von CO <sub>2</sub>	49
2.3.3 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS)	50
2.3.4 Hydroformylierung mit CO <sub>2</sub>	51
2.4 Immobilisierung homogener Katalysatoren	57
2.4.1 Gegenüberstellung von homogener und heterogener Katalyse	57
2.4.2 Immobilisierung des Katalysators mittels ionischer Flüssigkeiten in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem	59
2.4.3 Das SILP-Konzept ( <i>Supported Ionic Liquid Phase</i> )	61
2.5 Übersicht über die Ziele des Projektes <i>Valery</i>	63
<b>3 Umfang der Untersuchungen</b>	<b>65</b>
<b>4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung</b>	<b>67</b>
4.1 Dehydrierung von Alkanen	67

## Inhaltsverzeichnis

---

4.1.1	Aufbau der verwendeten Apparaturen	67
4.1.2	Versuchsdurchführung	73
4.1.3	Versuchsvorbereitung und -durchführung unter Verwendung immobilisierter Katalysatoren	77
4.1.4	Versuchsauswertung	78
4.2	Hydroformylierung von 1-Buten mit Kohlendioxid	85
4.2.1	Aufbau des kontinuierlichen Gasphasenprozesses	85
4.2.2	Versuchsdurchführung	87
4.2.3	Herstellung und Charakterisierung der SILP-Katalysatoren	88
4.2.4	Versuchsauswertung	91
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung</b>	<b>93</b>
5.1	Thermodynamisches Gleichgewicht der fotokatalytischen Alkandehydrierung	93
5.2	Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur fotokatalytischen Dehydrierung durch die Projektpartner	96
5.3	Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung	100
5.3.1	Einfluss des Wasserstoffakzeptors <i>tert</i> -Butylethylen auf die fotokatalytische Octandehydrierung	102
5.3.2	Einfluss der Katalysatoranfangskonzentration auf die fotokatalytische Dehydrierung	103
5.3.3	Einfluss des (belichteten) Reaktorvolumens auf die Octenausbeute	110
5.3.4	Einfluss des Kreislaufvolumenstroms auf die Octandehydrierung	111
5.3.5	Einfluss der Reaktionsführung auf die Octandehydrierung	114
5.3.6	Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeute der Dehydrierung	115
5.3.7	Einfluss von Additiven auf die Dehydrierungsreaktion	118
5.3.8	Einfluss von CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> auf die Octandehydrierung	120
5.3.9	Einfluss des Anlagenkonzepts und der Lichtintensität auf die Dehydrierungsreaktion	125
5.3.10	Butandehydrierung	131
5.3.11	Dehydrierung von Octan mit einem immobilisierten Katalysator	132

5.4 Art und Geschwindigkeit der Katalysatordeaktivierung	137
5.5 Zusammensetzung der Gasphase bei der Flüssigphasendehydrierung	145
<b>6 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub></b>	<b>149</b>
6.1 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO <sub>2</sub> an einem Rutheniumkatalysator	149
6.2 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO <sub>2</sub> an einem bifunktionellen Katalysator aus Rhodium und Ruthenium	153
<b>7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub></b>	<b>157</b>
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>165</b>
<b>9 Summary</b>	<b>175</b>
Literaturverzeichnis	183
<b>A Ergänzungen zu den experimentellen Methoden</b>	<b>205</b>
A.1 Ergänzungen zur Probenentnahme bei der Dehydrierung von Butan	205
A.2 Verwendete Bauteile und Analytik	206
A.2.1 Dehydrierung	206
A.2.2 Hydroformylierung	209
A.3 Reinheiten der verwendeten Chemikalien	212
A.4 Herstellung eines SILP-Katalysators für die Dehydrierung	215
A.5 Bestimmung des 1-Butengehalts im Sättigerstrom	215
A.6 Befüllen des Sättigers mit 1-Buten	217
<b>B Ergänzende Grundlagen</b>	<b>219</b>
B.1 Standardbildungsenthalpien und Standardentropien	219
<b>C Ergänzende Diagramme zur Rh-(CO)-Konzentration</b>	<b>221</b>
Lebenslauf	227



## Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole

### Abkürzungen:

A, B, C	Parameter der Antoine-Gleichung
ASPEN	<i>advanced system for process engineering</i> (Prozesssimulationssoftware)
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
BET	Physisorptionsmessung ausgewertet nach Brunauer, Emmett und Teller
bipy	Bipyridin
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMIM	1-Butyl-3-methylimidazolium
Bu	Butyl-
C <sub>n</sub>	Kohlenwasserstoff mit n Kohlenstoffatomen
CFE	<i>carbon footprint estimation</i> (Abschätzung des Kohlenstoff-Fußabdrucks)
CO <sub>2</sub> e	CO <sub>2</sub> <i>equivalent</i> (CO <sub>2</sub> -Äquivalent)
CT	<i>CORI-TECH</i> (Durchflussregler)
CVT	Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
DCM	Dichlormethan
DFT	<i>density functional theory</i> (Dichtefunktionaltheorie)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMV	Druckminderungsventil
EMIM	1-Ethyl-3-methylimidazolium
ESI-MS	<i>electrospray ionization mass spectrometry</i> (Elektrosprayionisation Massenspektrometrie)
<i>et al.</i>	<i>et alis</i> (und andere)
Evonik	Evonik Industries AG
F	Filter
FBR	Festbettreaktor
FCC	<i>fluid catalytic cracking</i> (katalytisches Cracken im Fließbett)
FT-IR	fouriertransformierte Infrarot-Spektroskopie
g	<i>gaseous</i> (gasförmig)
GR	Glasreaktor
H	Heizung
HV	Hochvakuum
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>

## Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole

---

	(optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma)
IFP	<i>Institut français du petrole</i> (heute: IFPEN: <i>IFP energies nouvelles</i> ) (französisches Forschungsinstitut für Energiewirtschaft)
IL	<i>ionic liquid</i> (ionische Flüssigkeit)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (internationale Vereinigung der reinen und angewandten Chemie)
K	Kühlung
k. A.	keine Angabe
KA	Kreislaufapparatur
Kl	Klemme
KP	Kolbenpumpe
KS	Katalysatorschüttung
KW	Kühlwasser
KWST	Kohlenwasserstoffe
l	<i>liquid</i> (flüssig)
L <sub>n</sub>	Ligand der Anzahl n
LIKAT	Leibniz Institut für Katalyse e. V.
LPO	<i>low-pressure oxo process</i> (Niederdruck-Hydroformylierung)
M	Metallatom
Me	Methyl-
MFC	<i>Mass-Flow-Controller</i> (Durchflussregler)
mod.	modifiziert (auf die Masse Katalysator bezogen)
MR	Magnetrührer
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MTO	Methanol zu Olefin
MZP	Mikrozahnringpumpe
n:iso	Verhältnis der n-Alkane zu den iso-Alkanen
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernresonanz)
Ntf <sub>2</sub>	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
NTP	<i>normal temperature and pressure</i> (Normbedingungen: 20 °C, 1,013 bar)
PE	Probenentnahme aus der Flüssigphase (f) bzw. der Gasphase (g)
ppmw	<i>parts per million by weight</i> (1 pro 1 Million nach Gewicht)
Pr	Propyl-

## Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole

---

PTFE	Polytetrafluorethylen (Handelsname: Teflon®)
PZ	Probenzugabe in der Flüssigphase (f)
RFA	Rückflussapparatur
RFK	Rückflusskühler
RON	<i>research octane number</i> (Octanzahl)
RT	Raumtemperatur
RV	Rückschlagventil
(R)WGS	(reverse) Wassergas-Shift-Reaktion
s	<i>solid</i> (fest)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SGF	Sinterglasfritte
SHOP	<i>Shell higher olefins process</i> (Prozess zur Herstellung langkettiger Olefine durch Ethen-Oligomerisation von Shell)
Silica	Silicagel (SiO <sub>2</sub> )
SILP	<i>supported ionic liquid phase</i> (geträgerte IL-Phase)
SK	Schnellkupplung
SK	Schlenkkolben
SKD	Schwebekörper-Durchflussregler
SN	Stahlnetz
SP	Schlauchpumpe
St	Strahler
T	Thermoelement
TBE	<i>tert</i> -Butylethylen
TFR	Thermoelementführungsrohr
TIPB	Triisopropylbenzol
TLR	Tauchlampenreaktor
TOF	<i>turnover frequency</i> (Zahl der Molekülumsetzungen pro Zeit)
TPPTS	Triphenylphosphintrisulfonat
UCC	<i>Union Carbide Corporation</i> (US-amerikanisches Chemieunternehmen)
UOP	<i>Universal Oil Products</i> (Unternehmen für die Entwicklung und Bereitstellung von Technologien zur Verarbeitung von Erdöl)
UVS	Sensor für Lichtintensität im Wellenlängenbereich (< 380 nm) der ultravioletten Strahlung
V	Ventil: Absperrventil, Überströmventil, Zwei- bzw. Dreiwegehähne

## Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole

---

VB	Vorratsbehälter
VE	Valenzelektronen
X	Halogenid

### Lateinische Buchstaben:

a	Aktivität	-
A	Fläche	$m^2$
$A_{360}$	Absorption bei $\lambda = 360$ nm	A
$\hat{c}$	Konzentration in Verdünnung	$M = \text{mol l}^{-1}$
$c_i$	Konzentration der Komponente i	$M = \text{mol l}^{-1}$
$c_L$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$m s^{-1}$
$c_P$	Wärmekapazität	$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$
d	Schichtdicke	m
$d_{\text{Pore,mittel}}$	mittlerer Porendurchmesser	m
$e^-$	Elektron	-
E	Extinktion	-
$E_A$	Aktivierungsenergie	$J \text{ mol}^{-1}$
G	freie Enthalpie (oder Gibbs Enthalpie)	$J \text{ mol}^{-1}$
h	Planck-Konstante	J s
hv	Strahlungsenergie	J
$h^+$	Elektronenloch	-
H	Enthalpie	$J \text{ mol}^{-1}$
$H_i$	Henry-Konstante der Komponente i	Pa
I	Strahlungsintensität	$W m^{-2}$
$I_e$	molare Strahlungsintensität	$W m^{-2} \text{ mol}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (erste Ordnung)	$\text{mol m}^{-3} s^{-1}$
$k_0$	präexponentieller Faktor (erste Ordnung)	$\text{mol m}^{-3} s^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante (bezogen auf die Aktivitäten ( $K_a$ ), Partialdrücke ( $K_p$ ))	-
m	Steigung	je nach Darstellung
M	molare Masse	$g \text{ mol}^{-1}$
n	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffstrom	$\text{mol h}^{-1}$
$N_A$	Avogadro-Konstante	$\text{mol}^{-1}$

## Verzeichnis der Abkürzungen, Indizes und Symbole

---

$p_0$	Standarddruck (1atm)	Pa
$p_i$	Partialdruck der Komponente i	Pa
Q	Strahlungsenergie	W
$Q_e$	molare Strahlungsenergie	$\text{J mol}^{-1}$
R	(molare) Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	Selektivität	-
t	Zeit, Versuchszeit	s
$t^p$	Platzhalter für t, $t_{\text{mod}}$ , $\tau$ bzw. $\tau_{\text{mod}}$	s
T	Temperatur	K
V	Volumen	l
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{l h}^{-1}$
$w_i$	Massenanteil der Komponente i	-
$x_i$	Stoffmengenanteil der Komponente i	-
X	Umsatz	-
Y	Ausbeute	-

### Griechische Buchstaben:

$\Delta G$	Änderung der freien Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta H$	Änderung der Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$\Delta S$	Änderung der Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta t^p$	Änderung der Zeit (t, $t_{\text{mod}}$ , $\tau$ bzw. $\tau_{\text{mod}}$ )	s
$\Delta Y$	Änderung der Ausbeute	-
$\varepsilon_\lambda$	Extinktionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\nu$	Frequenz	$\text{s}^{-1}$
$\nu$	stöchiometrischer Faktor	-
$\rho_{\text{Silica}}$	Schüttdichte von Silicagel	$\text{kg m}^{-3}$
$\tau$	Verweilzeit	s
$\phi$	Quantenausbeute	-
$\Phi$	Strahlungsleistung	W
$\Phi_e$	molare Strahlungsleistung	$\text{W mol}^{-1}$

### Indizes (hoch- und tiefgestellt):

0	tiefgestellt: vor einem bestimmten Ereignis bzw. zum Zeitpunkt 0 (außer $p_0$ , $k_0$ ); hochgestellt: bei Standarddruck (1 atm)
1	nach einem bestimmten Ereignis bzw. zum Zeitpunkt 1
298	bei 298 K
360	bei der Wellenlänge 360 nm
ads	adsorbiert
aus	Auslass, am Ausgang
BET	ermittelt durch Physisorptionsmessung ausgewertet nach Brunauer, Emmett und Teller
ein	Einlass, am Eingang
ges	gesamt
i	Komponente i oder fortlaufende Nummer
Kat	Katalysator
krit	kritisch
$m_i$	Reaktionsordnung bzgl. Komponente i
mod	modifiziert (auf die Masse Katalysator bezogen)
Misch	Durchmischung des Reaktionssystems im Kreislauf
N	bei Normbedingungen (20 °C, 1 atm)
N	normiert (bezogen auf einen Wert zum Zeitpunkt 0)
Pore	bezogen auf die Poren
R	Reaktion
Rkt	Reaktor
Schütt	Schüttung
Silica	Silicagel
Std	externer GC-Standard (Cyclohexan)
Vl	Vorlauf
*	angeregter Zustand
•	radikalisch
- (Minus)	anionisch
+ (Plus)	kationisch

**Beschreibung der Messeinheiten der Fließbilder:**

Erster Buchstabe: Messparameter

F            *Flow* (Volumenstrom)

P            *Pressure* (Druck)

T            *Temperature* (Temperatur)

UV          *UV-Lightintensity* (UV-Strahlungsintensität)

Folgende Buchstaben: Verarbeitung der Messdaten

C            *Control* (Überwachung)

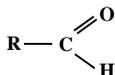
I            *Indication* (Anzeige)

R            *Recording* (Speicherung)



## 1 Einleitung

Aliphatische Aldehyde sind nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer funktionellen Gruppe der Form R-CHO (vgl. Abb. 1-1).



**Abb. 1-1:** Funktionelle Gruppe eines Kohlenwasserstoffs, die diesen als Aldehyd auszeichnet (R: nicht-aromatischer Kohlenwasserstoffrest).

Erstmals entdeckt wurden Verbindungen mit dieser Carbonylgruppe 1774 zufällig von Carl Wilhelm Scheele (1742 - 1786) bei der Oxidation von Ethanol [1, 2]. Allerdings schenkte er diesem „farblosen, stechend riechenden und reizenden Gas“ [3] nur wenig Aufmerksamkeit, so dass erst Justus von Liebig (1803 - 1873) im Jahre 1835 in Zusammenarbeit mit Johann Wolfgang Döbereiner (1780 - 1849) der entdeckten Verbindung eine Struktur gab [4]. Von Liebig war es auch, der die Bezeichnung *Aldehyd* als Verkürzung des lateinischen *alcoholus dehydrogenatus* für die Spezies einführte und damit auf die Synthese durch Dehydrierung eines Alkohols verwies.

Heute genießen die Aldehyde eine umso größere Aufmerksamkeit als wichtige Basischemikalie zur Herstellung etlicher Produkte in verschiedensten Industriezweigen (Tab. 1-1) mit einer Gesamtproduktionskapazität<sup>1</sup> von weltweit ca. 12 Mio. t a<sup>-1</sup> [5, 6].

Bis heute wurde eine Vielzahl an Synthesewegen für Aldehyde gefunden, allerdings erlangten nur wenige industrielle Relevanz. Welches Verfahren eingesetzt wird hängt vom verfügbaren Feed und dem gewünschten Produkt ab: Formaldehyd (HCHO) wird z. B. vorwiegend durch Dehydrierung von Methanol gewonnen, Acetaldehyd (CH<sub>3</sub>CHO) durch Hydratisierung von Ethen oder Oxidation von Ethen und längerkettige Aldehyde durch Hydroformylierung von Olefinen.

---

<sup>1</sup> Gesamtmenge der Oxoprodukte

**Tab. 1-1:** Beispiele für industriell erzeugte Aldehyde und ihre Einsatzbereiche [7, 8].

---

<b>Aldehyd</b>	<b>Einsatzbereich</b>
Pentanal	Kunststoffe (Pentanol), Pestizide (3,3-Dimethylbutanon)
Hexanal	Beruhigungsmittel, Dünger, Parfüm, Pestizide, Polyester (2-/3-Methylpentanal)
Nonanal	Antimikrobiotikum, Färbemittel, Kunststoffe, Parfüm (Nonanal, Isononanal)
Tridecanal	Aromen (Tridecanal), Kunststoffe (Tridecansäure), Waschmittel (Tridecanol)

---

Diese Reaktion von Olefinen ( $C_n$ ) mit Synthesegas zu Aldehyden ( $C_{n+1}$ ) bildet die Grundlage für das industriell sehr wichtige Hydroformylierungsverfahren, da es für alle  $C_{3+}$ -Olefine durch die Wahl des Katalysators und der verfahrenstechnischen Ausführung den vorhandenen Gegebenheiten angepasst werden kann (vgl. Kap. 2.3.1). [8]

Voraussetzung für die Hydroformylierung allerdings ist die Verfügbarkeit von ausreichend Olefin als Feed. Die  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine stammen zu großen Teilen aus dem Produktstrom des Steamcrackers, müssen aber aufgrund der hohen Nachfrage, wie auch längerkettige Olefine ( $C_{4+}$ ), zusätzlich hergestellt werden. Dies geschieht durch katalytische Dehydrierung, gekoppelter Chlorierung und Dehydrochlorierung von Alkanen oder Oligomerisierung kurzkettiger Olefine (vgl. Kap. 2.2.1).

Bei den beiden wichtigsten Prozessen, dem Steamcracking und der katalytischen Dehydrierung, zur Bereitstellung des für die Hydroformylierung benötigten Olefins besteht aufgrund der starken Endothermie der Dehydrierungsreaktion ein hoher Energiebedarf (vgl. Kap. 2.2.2). Das für die Synthese von Aldehyden ebenso benötigte Synthesegas ( $CO/H_2$ ) wird zumeist durch Steamreforming von Erdgas gewonnen, was ebenfalls hohe Temperaturen erfordert [7]. Ein hoher Bedarf an Energie führt gleichzeitig auch zu enormen  $CO_2$ -Emissionen, denen ein hohes Treibhauspotenzial nachgewiesen wurde [9].

Im Rahmen der Prozessoptimierung zum Schutze von Klima und Umwelt sowie der Schonung von Ressourcen werden derzeit zunehmend Anstrengungen im Bereich der Forschung und Entwicklung CO<sub>2</sub>-armer Prozesse bzw. von solchen, die CO<sub>2</sub> sogar als Einsatzstoff verwenden, unternommen. Bereits 1998 definierten Anastas *et al.* 12 Prinzipien zur „Gestaltung, Entwicklung und Implementierung chemischer Produkte und Prozesse, die die Verwendung und Bildung umwelt- und gesundheitsgefährdender Substanzen reduzieren oder beseitigen“ [10]. Die sogenannten „12 Principles of Green Chemistry“ beinhalten unter anderem folgende vier Punkte, die im Rahmen dieser Arbeit für die Neugestaltung der oben beschriebenen katalytischen Dehydrierung und Hydroformylierung von Bedeutung sind:

- Vermeidung von Abfällen (Prinzip Nr. 1).
- Nutzung und Bildung von Chemikalien mit möglichst geringem Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt (Prinzip Nr. 3).
- Entwicklung von Prozessen mit möglichst niedrigem Energieverbrauch (Prinzip Nr. 6).
- Nutzung von erneuerbaren Rohstoffen (Prinzip Nr. 7).

In Bezug auf die Synthese der Olefine resultiert der Einbezug der Prinzipien 1, 6 und 7 in einer fotokatalytischen Dehydrierung (vgl. Kap. 2.2.3). Durch die Nutzung von Sonnenlicht als erneuerbare Energie soll die bisher benötigte Wärmeenergie deutlich reduziert und somit fossile Rohstoffe geschont sowie die CO<sub>2</sub>-Emissionen (= Abfall) reduziert werden (vgl. Kap. 7).

Das Prinzip 3 wird durch die Verwendung von CO<sub>2</sub> an Stelle von CO im Synthesegas der Hydroformylierung erfüllt (vgl. Kap. 6), da die Toxizität des Einsatzgases dadurch deutlich gesenkt werden kann. Die Rückführung von CO<sub>2</sub> in den Wertschöpfungskreislauf trägt zu einer Stabilisierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen bei. Auch wenn diese „Rezyklierung von Abfallstoffen“ von Anastas nicht als eigenes Prinzip aufgenommen wurde, kann dies dem Prinzip 1 zugerechnet werden. Da der neben dem CO<sub>2</sub> notwendige Wasserstoff allerdings zusätzlich hergestellt werden muss, sinken der Gesamtenergieverbrauch und auch die Gesamt-CO<sub>2</sub>-Emissionen nur geringfügig (vgl. Kap. 7).

## 1 Einleitung

---

Im Rahmen dieser Arbeit werden die konventionellen Verfahren zur Herstellung von Aldehyden und die Prozesse der fotokatalytischen Dehydrierung und Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> vorgestellt (vgl. Kap. 2.2 und 2.3). Nach der Erläuterung und Diskussion der Ergebnisse aus den Untersuchungen der neuen Verfahren folgt abschließend ein Vergleich mit den konventionellen Prozessen im Rahmen einer Ökobilanz (vgl. Kap. 5 und 7). Diese ermöglicht eine Bewertung der neuen Verfahren im Hinblick auf die Einordnung als “*Green Chemistry*“.

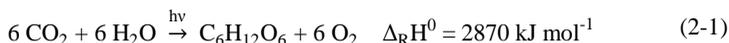
## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Katalyse unter dem Einfluss von Strahlung

*In diesem Kapitel werden die Hintergründe zur Wirkung von elektromagnetischer Strahlung auf den Katalysezyklus erläutert (Kap. 2.1.1) und die Terminologie aus dem Bereich der katalytischen Fotochemie (Kap. 2.1.2). Außerdem wird ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der Fotoenergie in der heterogenen und der homogenen Katalyse gegeben (Kap. 2.1.3).*

#### 2.1.1 Wirkung elektromagnetischer Strahlung (Fotoenergie)

Die bekannteste fotochemische Reaktion ist die Photosynthese, die sich Pflanzen zum Aufbau der Cellulose-Bausteine zunutze machen, in dem sie Kohlendioxid und Wasser unter Einfluss von Strahlungsenergie ( $h\nu$ ) zu Kohlenwasserstoffen (Glucose) bei gleichzeitiger Freisetzung von Sauerstoff umsetzen (Gl. (2-1)) [11].



Die Notwendigkeit von Licht für die Durchführung dieser Reaktion wurde erstmals 1905 von Frederick F. Blackman beobachtet [12]. Die intensiven Untersuchungen des Lichteinflusses führten zu folgenden allgemein gültigen Aussagen [13]:

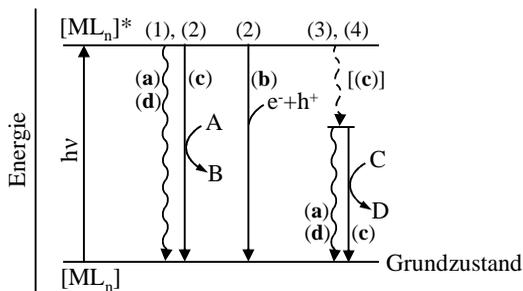
- Die Interaktion von Licht mit Materie kann nur dann erfolgen, wenn es von dieser absorbiert wird.
- Die Absorption des Lichtes resultiert in einer Veränderung der kinetischen Energie von Elektronen und dadurch in einer Überführung dieser Elektronen in einen energetisch angeregten Zustand.
- Diese Energie kann wieder abgegeben werden: **(a)** in Form von Wärme (Solarthermie), **(b)** in Form eines elektrischen Stroms (Fotovoltaik), **(c)** durch Fluoreszenz oder **(d)** in Form einer chemischen Reaktion [14].

In Abb. 2-1 sind die energetischen Zustände eines Moleküls  $[\text{ML}_n]$  bestehend aus einem Metallatom  $M$  und einer gewissen Anzahl an Liganden  $L_n$  entsprechend der genannten Möglichkeiten **(a - d)** dargestellt. Wird ein Photon

## 2 Theoretische Grundlagen

von einem Molekül absorbiert, so wird dadurch ein Elektron in diesem Molekül in Bewegung versetzt (seine kinetische Energie erhöht). Diese Anhebung des Moleküls von seinem energetischen Grundzustand in einen angeregten Zustand  $[ML_n]^*$  führt je nach Höhe der Anregungsenergie zu einem gebundenen (1) oder einem freien (2) Elektronen-Loch-Paar ( $e^- + h^+$ ). Noch höhere Energien können eine Ionisierung (3) des Moleküls oder eine (neutrale) Abspaltung eines Liganden (4) bewirken, wobei jedoch für die Abspaltung (eines Elektrons oder eines Liganden) ein Teil der eingestrahlten Energie verbraucht wird [(c)]. [14, 15]

In allen vier Fällen ist eine spontane und vollständige Abgabe dieser Energie bzw. der Restenergie möglich. Die Emission erfolgt entweder direkt durch Wärme (a) oder durch Rückreaktion unter Freisetzung von Wärmeenergie (a) oder Photonen (d). Die Bildung eines freien Elektronen-Loch-Paares (2) führt, wie der Name bereits andeutet, zu im Material frei beweglichen Elektronen, wodurch ein Stromfluss ermöglicht wird; eine Abgabe der Energie erfolgt durch Rekombination (b). [14, 16]



**Abb. 2-1:** Wirkung von Strahlung auf Materie und Möglichkeiten zu Abgabe der eingestrahlten Energie; Absorption: (1) gebundenes bzw. (2) freies Elektronen-Loch-Paar ( $e^- + h^+$ ), (3) Ionisation, (4) Ligand-Abspaltung; Emission: (a) Wärme, (b) Rekombination, (c) chemische Reaktion, (d) Fluoreszenz.

In allen vier Fällen kann die Energie bzw. Restenergie auch zur Aktivierung eines Moleküls führen, die den Ablauf einer chemischen Reaktion (c) ermöglicht. Die Emission erfolgt häufig stufenweise über metastabile Zustände, wobei Teile der Energie gleichzeitig in Form von Wärme oder

Lichtquanten in das umgebende System abgegeben werden können. Die Absorption des Lichtes für eine solche Umsetzung kann dabei sowohl direkt durch das Substratmolekül als auch durch einen fotosensitiven Katalysator erfolgen. [14 - 17]

### 2.1.2 Terminologie der Fotochemie

Der Begriff „Fotokatalyse“ wurde lange Zeit sehr unscharf verwendet und ohne Aussagen über den zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismus zu treffen. Seit 1988 unterscheidet die IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) zwischen einer *fotchemischen Reaktion* als einer „... allgemeinen Beschreibung einer chemischen Reaktion verursacht durch Strahlung. ...“<sup>2</sup>, der *Fotokatalyse* als einer „... katalytischen Reaktion unter Einbezug der Absorption von Licht durch einen Katalysator oder ein Substrat ...“<sup>3</sup> und der *foto-assistierten Katalyse* als einer „katalytischen Reaktion unter Einbezug der Herstellung eines Katalysators durch Lichtabsorption“<sup>4</sup> [18].

Die genauere Kenntnis verschiedener Mechanismen, auf welchen fotokatalytische Reaktionen beruhen können, und die intensive Erforschung der Einsatzmöglichkeiten von elektromagnetischer Strahlung führten zu einer unübersichtlichen Anhäufung unterschiedlicher Begriffe [20 - 22]. Seitdem wurde versucht, diese zu vereinheitlichen und eindeutig festzulegen [20, 23]. 2011 veröffentlichte die IUPAC hierzu die folgenden Definitionen [24]:

- *Fotokatalyse*<sup>5</sup>: Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion unter dem Einfluss von Strahlung in Gegenwart eines Fotokatalysators, der Licht absorbiert (Abb. 2-2 links).

---

<sup>2</sup> photochemical reaction “... generally used to describe a chemical reaction caused by absorption of [...] radiation. ...” [18, 19]

<sup>3</sup> photocatalysis “Catalytic reaction involving light absorption by a catalyst or a substrate.” [18]

<sup>4</sup> photo-assisted catalysis “Catalytic reaction involving production of a catalyst by absorption of light.” [18]

<sup>5</sup> photocatalysis “Change in the rate of a chemical reaction or its initiation under the action of [...] radiation in the presence of a substance - the photocatalyst - that absorbs light and is involved in the chemical transformation of the reaction partners.” [24]

- *Fotogenerierte Katalyse*<sup>6</sup>: Aktivierung einer chemischen Umwandlung durch die fotochemische Bildung einer molekularen Spezies, die (einmal gebildet) auch ohne weiteren Einfluss von Strahlung katalytisch aktiv ist (Abb. 2-2 Mitte).
- *Fotoassistierte Katalyse*<sup>7</sup>: Katalytische Transformationen, die unter dem Einfluss von Strahlung ablaufen. Nur anzuwenden, wenn der Wirkort des Lichtes auf den Fotokatalysator oder das Substrat unbekannt ist (und somit die Einordnung als Fotokatalyse, fotogenerierte Katalyse oder (katalytische) Fotoreaktion nicht möglich ist).

Der Begriff der „Fotoreaktion“ ist gleichzusetzen mit dem Begriff der „fotochemischen Reaktion“, deren Definition von 1988 inhaltlich nicht verändert wurde („allgemeine Beschreibung einer chemischen Reaktion verursacht durch Strahlung“<sup>2</sup>) [19]. Ist bei dieser Reaktion ein Katalysator involviert, so spricht man von einer katalytischen Fotoreaktion (Abb. 2-2 rechts).

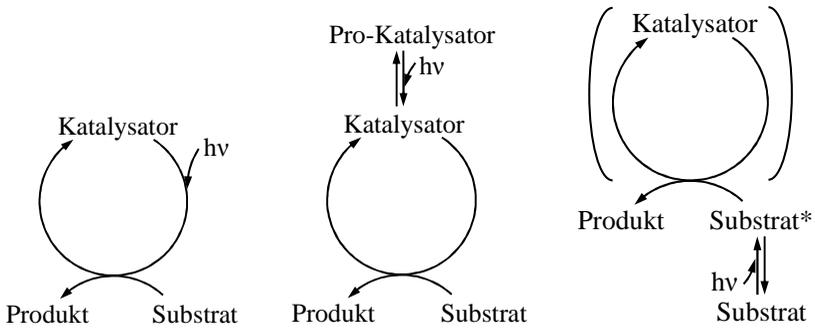
Die Einordnung einer Reaktion in den Bereich der Fotokatalyse (links), der fotogenerierten Katalyse (Mitte) oder der (katalytischen) Fotoreaktion (rechts) beruht auf dem Wirkort der Strahlung im Mechanismus dieser Reaktion. In Abb. 2-2 sind die oben erläuterten Varianten entsprechend der Definitionen nach IUPAC schematisch dargestellt.

Bei der fotogenerierten Katalyse kann das *in situ* gebildete Katalysatormolekül auch ohne weitere Bestrahlung mehrere Reaktionszyklen durchlaufen, bevor es in seinen Grundzustand zurückfällt; das kann zu einer Quantenausbeute  $\phi$  größer 1 führen ( $\phi$  = Stoffmenge Produkt pro Anzahl Photonen). Im Falle der Fotokatalyse kann mit jedem eingestrahlteten Photon höchstens *ein* Substratmolekül umgesetzt werden. Eine Quantenausbeute größer 1 ist somit unmöglich; gleiches gilt für die (katalytische) Fotoreaktion. [20 - 22]

---

<sup>6</sup> photogenerated catalysis “Initiation of chemical transformations through the photochemical formation of molecular species, which (once formed) are catalytically active even without the action of [...] radiation.” [24]

<sup>7</sup> photoassisted catalysis “Catalytic transformations taking place under the action of [...] radiation. *Note*: The use of this term is recommended only for situations when it is still not known whether the [...] radiation absorbing substance is a reactant species or a photocatalyst particle.” [24]



**Abb. 2-2:** Wirkort der Strahlung ( $h\nu$ ) im Reaktionsschema der Fotokatalyse (*links*), der fotogenerierten Katalyse (*Mitte*) und der (katalytischen) Fotoreaktion (*rechts*) entsprechend der Definitionen nach IUPAC [21, 24].

Unabhängig von den gerade beschriebenen unterschiedlichen Wirkorten von Licht in einem System ist die Menge der Strahlungsenergie  $Q_e$ , die durch das Licht in dieses System eingebracht wird. Stattdessen ist sie eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  und berechnet sich mit Hilfe der Planck-Konstante  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_L$  und der Avogadro-Konstante  $N_A$  nach Gl. (2-2) [25, 26]:

$$Q_e = \frac{h c_L N_A}{\lambda} \quad (2-2)$$

Die Abschwächung der Energie  $Q_e$  beim Durchstrahlen eines Fluids, die Extinktion  $E$ , ist durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben (Gl. (2-3)) [26, 27]. Sie ist ein Maß für die im System verbleibende Energiemenge in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  des durchstrahlten Mediums, der Stoffmengenkonzentration  $c_i$  der absorbierenden Komponente  $i$  und dessen Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\lambda,i}$  bei einer bestimmten Wellenlänge.

$$E = \lg \left( \frac{Q_{e,0}}{Q_{e,1}} \right) = d c_i \varepsilon_{\lambda,i} \quad (2-3)$$

Hier ist  $Q_{e,0}$  die einfallende und  $Q_{e,1}$  die transmittierte Strahlungsenergie. Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\lambda,i}$  ist eine für die absorbierende Substanz  $i$  spezifische Größe, hängt aber von den umgebenden Bedingungen wie z. B. dem

Lösungsmittel ab. Die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der absorbierenden Komponente gilt nur, solange jedes dieser Moleküle tatsächlich der Strahlung ausgesetzt ist. Befinden sich absorbierende Moleküle im Schatten anderer, ist die Konzentration für eine quantitative Auswertung nach Lambert-Beer zu hoch. Voraussetzung für die Gültigkeit der Gl. (2-3) ist, dass die Flächen für die einfallende Strahlung  $A_0$  und für die transmittierte Strahlung  $A_1$  gleich groß sind. Ist dies nicht der Fall, so muss an Stelle der Strahlungsenergie die Intensität  $I_e$  eingesetzt werden. Gl. (2-4) zeigt die Zusammenhänge zwischen der Strahlungsenergie  $Q_e$ , der Strahlungsleistung  $\Phi_e$  und der Strahlungsintensität  $I_e$  über die Zeit  $t$  und die Fläche  $A$ .

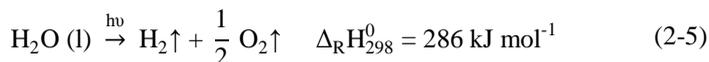
$$I_e = \frac{\Phi_e}{A} = \frac{Q_e}{t A} \quad (2-4)$$

Die Aktivierung eines Systems durch Strahlungsenergie ermöglicht im Gegensatz zur thermischen Aktivierung die Bildung thermodynamisch ungünstiger Produkte, die Überwindung hoher Aktivierungsschwellen und die Ausführung chemischer Reaktionen bei milden Bedingungen (niedrige Drücke und Temperaturen). [15, 19, 20, 28]

Dadurch erzielte Einsparungen bei Betriebs- und Investitionskosten können durch eine diskontinuierliche Nutzung bei Sonnenlicht noch gesteigert werden. Dies macht die Verwendung von Strahlung für katalytische Prozesse zu einer interessanten Herausforderung im Bereich der chemischen Verfahrenstechnik und zu einem großen Betätigungsfeld der "Green Chemistry" (umweltfreundliche Chemie) (vgl. Kap. 1). [29]

### 2.1.3 Anwendungen der Fotochemie in der Katalyse

Der meist genutzte und am intensivsten erforschte Fotokatalysator ist Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ). Seine Wirkungsweise wird schon seit den 1970er Jahren im Zusammenhang mit der Photoelektrolyse von Wasser erforscht (Gl. (2-5)) [30].



Die dabei gewonnen Erkenntnisse führten zu einer Vielzahl von Einsatzgebieten für diesen heterogenen Katalysator; sie erstrecken sich von der

## 2.1 Katalyse unter dem Einfluss von Strahlung

Herstellung von Feinchemikalien bis zur Umweltkatalyse<sup>8</sup>. Das einstrahlende Licht induziert auf dem Titandioxid ein (gebundenes) Elektronen-Loch-Paar ( $e^- + h^+$ ) (Gl. (2-6)), woraus je nach umgebenden Medien unterschiedliche aktive Spezies gebildet werden.



Adsorbiert Sauerstoff aus einer trockenen Gasatmosphäre dissoziativ an  $\text{TiO}_2$ , reagiert das  $\text{O}_{\text{ads}}$  zunächst mit einem Elektron  $e^-$  zu einem adsorbierten Sauerstoff-Anion  $\text{O}_{\text{ads}}^-$  (Gl. (2-7) und (2-8)). Die weitere Reaktion mit einem Loch  $h^+$  führt zu einem Sauerstoffatom im angeregten Zustand  $\text{O}^*$  (Gl. (2-9)), das eine selektive milde Oxidationsreaktion eingehen kann. [29]



Als aktive Spezies für die Totaloxidation im Bereich der Umweltkatalyse dient ein OH-Radikal  $\text{OH}^\bullet$ , das durch die Reaktion eines im umgebenden wässrigen oder feuchten Fluid befindlichen Hydroxidions  $\text{OH}^-$  durch Reaktion mit einem Loch  $h^+$  gebildet wird (Gl. (2-6), (2-10) und (2-11)). [29]



In den Bereich der Herstellung von Feinchemikalien fällt zum Beispiel die Oxidation von Alkanen zu Aldehyden und Ketonen (z. B. Cyclohexanon); mit Hilfe von Titandioxid und Licht kann die Reaktion bereits bei Raumtemperatur hoch selektiv ablaufen [31]. Auch die einfache Deuterierung von Alkanen kann fotokatalytisch bei äußerst niedrigen Temperaturen an einem platinotierten  $\text{TiO}_2$ -Katalysator durchgeführt werden [32, 33]. Ein weiteres Beispiel ist die selektive Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen (z. B.  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkohole), die ebenfalls an metallocdotiertem  $\text{TiO}_2$  durchgeführt wird [32]; betrachtet man das Koppelprodukt Wasserstoff als chemischen Speicher der Lichtenergie, erfüllt diese Reaktion einige Prinzipien der “*Green Chemistry*“ [29]. Der “*Green Chemistry*“ tatsächlich zugeordnet

---

<sup>8</sup> Von nur 19 Treffen im *SciFinder* zum Suchbegriff „ $\text{TiO}_2$  photocat“ in den Jahren 1960-1970 stieg die Zahl der Veröffentlichungen auf ca. 19500 in den Jahren 2000-2010.

wird die selektive Oxidation von Aromaten zur Herstellung von 4-*tert*-Butylbenzaldehyd (Duftstoff). Die fotokatalytische Umsetzung an  $\text{TiO}_2$  erlaubt es auf teure Permanganat-Katalysatoren sowie auf hochsaure Reaktionsmedien zu verzichten [34].

Aus dem Bereich der Umweltkatalyse werden die Dekontamination und Desinfektion von Wasser und Luft der "*Green Chemistry*" zugerechnet. Organische Verunreinigungen werden bis zum Endprodukt  $\text{CO}_2$  (total) oxidiert; anorganische Schadstoffe wie Schwefel, Stickstoff oder Phosphor lassen sich bis zur unbedenklichen höchsten Oxidationsstufe umsetzen. Schwermetalle werden bis zur elementaren Stufe reduziert und verbleiben auf dem Katalysator. [35 - 38]

Die Aufreinigung von Wasser an  $\text{TiO}_2$  mit Sonnenlicht wird in Spanien bereits in einer Pilotanlage erprobt [39] und die Beseitigung von Gerüchen aus Luft (in Kühlschränken) durch LEDs an  $\text{TiO}_2$  ist patentrechtlich geschützt (1991) [40]. Zudem findet sich Titandioxid auch in Farben und Beschichtungen, um sowohl die Beständigkeit und die Deckkraft zu steigern als auch um unter Lichteinwirkung die Bildung von organischen und anorganischen Ablagerungen zu unterbinden [29, 41].

Da es sich bei  $\text{TiO}_2$  um einen Feststoff handelt, sind alle oben beschriebenen Beispiele der heterogenen Katalyse zuzuordnen. Aber auch in der homogenen Katalyse kann Licht zur Aktivierung eingesetzt werden. In Tab. 2-1 sind Beispielreaktionen mit den jeweils verwendeten Katalysatoren aufgelistet [42]. Alle in Tab. 2-1 gezeigten Einsatzmöglichkeiten der homogenen Fotokatalyse sind bisher nur im Labormaßstab verwirklicht worden. Allerdings gibt es vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) eine Technikumsanlage unter Nutzung von Sonnenlicht, in der verschiedene organische homogen katalysierte Fotoreaktionen untersucht werden [55].

## 2.1 Katalyse unter dem Einfluss von Strahlung

**Tab. 2-1:** Homogenkatalysierte Fotoreaktionen und die jeweils eingesetzten Katalysatoren [42].

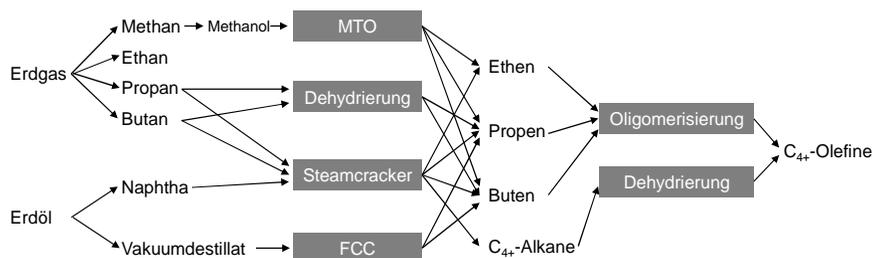
<b>Reaktion</b>	<b>Katalysator</b>	
Alkylierung	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2$	[43]
Zyklisierung	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$ , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	[44, 45]
Zykloaddition/Ringkontraktion	$\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ , $\text{AlX}_3$	[46 - 48]
Fotooxidation	$\text{Ti}^{\text{IV}}$	[49]
Fotoreduktion	$\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ , $\text{Ru}^{\text{II}}$	[50, 51]
Isomerisierung	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	[52]
Polymerisation	$\text{W}(\text{CO})_6$	[53]
CH-Aktivierung	$\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$	[54]

### 2.2 Dehydrierung von Alkanen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Dehydrierung beschrieben. Dazu gehören die derzeit technisch eingesetzten Dehydrierungsverfahren von Alkanen (Kap. 2.2.1) sowie die thermodynamischen Grundlagen dieser Reaktion (Kap. 2.2.2). Des Weiteren wird der Stand der Forschung im Bereich der fotokatalytischen Dehydrierung inklusive des bisher postulierten Reaktionsmechanismus dargestellt (Kap. 2.2.3).

#### 2.2.1 Industrielle Produktion von Olefinen

Die Herstellung von Olefinen in der Industrie ist über mehrere Syntheseverfahren möglich, die schematisch in Abb. 2-3 aufgezeigt sind.



**Abb. 2-3:** Schematische Darstellung verschiedener Herstellungsprozesse von Olefinen mit den beteiligten Prozessen und Kohlenwasserstoffströmen (MTO: *methanol to olefin*, FCC: *fluid catalytic cracking*) [7, 56].

Der größte Anteil vor allem kurzkettiger Olefine ( $C_2 - C_4$ ) wird im Steamcracker-Verfahren erzeugt [57]. Bedingt durch die Zusammensetzung der Einsatzströme fallen dabei die längerkettigen Olefine ( $C_{6+}$ ) weder in der notwendigen Reinheit noch Menge an. Ihre industrielle Herstellung erfolgt daher durch katalytische Dehydrierung, gekoppelter Chlorierung und Dehydrochlorierung der jeweiligen Alkane sowie durch katalytische Alkenoligomerisierung kurzkettiger Olefine. Diese vier wesentlichen Prozesse werden im Folgenden genauer erläutert [7, 56 - 59].

Die *katalytische Dehydrierung* wird aufgrund des endothermen Charakters der Reaktion bei Temperaturen im Bereich von 550 bis 650 °C durchgeführt; dabei

kommen verschiedene Katalysatoren wie bspw.  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  zum Einsatz. Die hohen Temperaturen führen zu einer starken Koksbildung, so dass neben verschiedenen Reaktortypen (adiabater/isothermer Festbettreaktor, Wirbelschicht, adiabater Fließbettreaktor) auch unterschiedliche Regenerationsverfahren Verwendung finden (*In-situ*-Regeneration, zyklische Regeneration, zweiter Reaktor in Reihe als Regenerator). Neben dem *CATOFIN*-Prozess (*Lummus Corporation*, USA) ist einer der technisch bedeutendsten Prozesse der *Oleflex*-Prozess der *Universal Oil Products* (UOP). 2011 stellten neun UOP  $\text{C}_3$  *Oleflex* Anlagen zusammen 55 % der weltweiten Produktionskapazität für Propen zur Verfügung [60]. In diesem Prozess wandert ein  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in Form eines Fließbettes durch drei adiabate Reaktoren und einen externen Regenerator. Zwischen den Reaktoren befinden sich Wärmetauscher, die eine Reaktionstemperatur von 550 bis 650 °C bereitstellen. Das Einsatzverhältnis von  $\text{H}_2$  zu Propan liegt zwischen 2 und 3. Die katalytische Dehydrierung wird auch zur Umwandlung von Ethan, Propan und Butan aus nassem Erdgas angewandt. [7, 56, 58, 61]

Die Herstellung langkettiger Olefine gelingt auch durch die *Chlorierung* und anschließende *Dehydrochlorierung* der komplementären Alkane. Die Chlorierung erfolgt dabei kontinuierlich bei 120 °C in flüssiger Phase; der Umsatz ist auf 30 % limitiert, um eine Dichlorierung zu begrenzen. Durch die statistische Anlagerung des Chlors an die Alkane entsteht ein ebenso statistisches Gemisch an Olefinen nach der Dehydrochlorierung. Die Dehydrochlorierung der Chloralkane erfolgt bei 250 °C an einem Eisenkatalysator; anschließend werden die Olefine destillativ abgetrennt. Der (notwendige) Einsatz von teurem  $\text{Cl}_2$  sowie HCl als Abfallprodukt mindern den ökologischen wie ökonomischen Reiz des Verfahrens. [7, 56, 62]

Das wichtigste technische Verfahren im Bereich der *Oligomerisierungsprozesse* ist immer noch der 1964 entwickelte *Shell Higher Olefins Process* (*SHOP*) für die Ethenoligomerisierung. Er besteht aus drei Reaktionsschritten: 1. der Oligomerisierung, 2. der Isomerisierung und 3. der Metathese.

Die Oligomerisierungsreaktion wird in einem polaren Lösungsmittel (1,4-Butandiol) an einem Nickelkatalysator mit zweizähligen Phosphinliganden durchgeführt. Bei 80 bis 120 °C und 70 bis 140 bar entstehen hoch selektiv

$\alpha$ -Olefine entsprechend der Schulz-Flory-Verteilung in einem zweiphasigen Gemisch mit dem Lösungsmittel. Nach Abtrennung der Katalysatorphase (Butandiol) und einer destillativen Auftrennung der Olefine wird der gewünschte Olefinschnitt ( $C_{12}$  -  $C_{18}$ ) aus der Anlage geleitet. Die Nebenprodukte werden dem Isomerisierungsprozess zugeführt und dort bei 80 bis 140 °C und 3 bis 20 bar in Gegenwart eines Magnesiumoxidkatalysators zu 90 % zu innenständigen Olefinen isomerisiert. Die anschließende Metathese führt zu einem statistischen Olefingemisch mit gerader und ungerader C-Zahl. Je nach dem gewünschten Produktspektrum können Olefine mit kleinerer C-Zahl direkt in die Metathese zurückgeführt werden. Produkte mit größerer C-Zahl werden in den Isomerisierungsprozess zurückgeführt. Durch die Kombination dieser drei Reaktionsschritte erhält der *SHO-Prozess* eine Flexibilität, die eine perfekte Anpassung des Endproduktes an den Markt erlaubt. Chelatisierende Liganden sowie der Einsatz eines zweiphasigen Reaktionsgemisches wurden erstmalig in diesem Verfahren eingesetzt.

Eine neuere Entwicklung zur Ethenoligomerisierung wurde vor wenigen Jahren durch die *Linde AG* (Deutschland) und die *SABIC* (Saudi-Arabien) kommerziell eingeführt. Das sogenannte  $\alpha$ -*SABLIN* Verfahren zeichnet sich vor allem durch einen einfachen Prozessaufbau und moderate Bedingungen aus (20 - 30 bar, 60 - 80 °C) [7, 62, 63].

Für die Oligomerisierung von Propen und Buten stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, die am *Institut Français du Pétrole* (IFP) entwickelt wurden. Je nach Einsatzgemisch und Zielprodukt kann eine Variante des *Dimersol-Prozesses* eingesetzt werden. So wird bspw. Isohexen mit dem *Dimersol-G-Prozess* aus Propen mit Ausbeuten von bis zu 80 % hergestellt. [7, 56, 58, 64 - 66]

Für die chemische Industrie sind neben den langkettigen Alkenen vor allem die kurzkettigen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Olefine von großer Bedeutung. Wie oben bereits erwähnt, werden diese bisher zum größten Teil aus dem Produktstrom des *Steamcrackers* gewonnen. Tab. 2-2 zeigt einige wichtige Produkte bzw. Zwischenprodukte und die weltweite Jahresproduktionsmenge des jeweiligen Olefins [7, 56].

**Tab. 2-2:** C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Olefine (weltweite Produktionsmenge und wichtige Produkte bzw. Zwischenprodukte) [7, 56].

<b>Ethen</b>	<b>Propen</b>	<b>n-Buten</b>	<b>Isobuten</b>	<b>Butadien</b>
120 Mio. t a <sup>-1</sup> (2008)	52 Mio. t a <sup>-1</sup> (2002)	5 Mio. t a <sup>-1</sup> (2008)	14 Mio. t a <sup>-1</sup> (2008)	9 Mio. t a <sup>-1</sup> (2009)
Polyethylen	Polypropylen	Polyester	MTBE <sup>9</sup>	Polybuta- dien
Vinylchlorid	Acrylnitril	Methylethyl- keton	Polyisobuten	Neopren
Ethylenoxid	Propylen- glykol	Copolymere	Butylkautschuk	Nitril- kautschuk
Polystyrol	Aceton	Weichmacheralkohole		SBR <sup>10</sup>

Der Steamcracker ist innerhalb des Verbundes einer Raffinerie mit der Petrochemie der atmosphärischen Destillation nachgeschaltet. Deren Produktstrom in Form von flüssigem Naphtha (Siedebereich von 20 - 180 °C) oder gasförmiges Ethan, Propan und Butan dient dem Steamcracker als Einsatzmaterial. Der Feedstrom wird zusammen mit überhitztem Dampf in den Cracker geleitet und auf 600 °C vorgeheizt. Im eigentlichen Crackofen (Länge: 20 - 70 m, Durchmesser: 4 - 10 cm) werden die Edukte bei Verweilzeiten von 0,1 bis 0,5 s und Temperaturen von bis zu 880 °C gespalten. Der H<sub>2</sub>O-Dampf erfüllt dabei mehrere Zwecke, wie z. B. die Vermeidung der Polymerisation der Olefine, die Gewährleistung einer homogenen radialen Temperaturverteilung sowie die Minimierung der Koksbildung und somit auch von Ablagerungen auf der Reaktorwand. Um eine Polymerisation der hochreaktiven Olefine zu verhindern, wird das entstandene Spaltgas durch einen Wasserquencher innerhalb von 0,1 s auf etwa 400 °C und anschließend durch einen Ölquencher auf ca. 200 °C abgekühlt. Dem Crackprozess schließen sich verschiedene Aufarbeitungsstufen an, um den Produktstrom zu reinigen und in die einzelnen Komponenten aufzutrennen. Neben einem

<sup>9</sup> Methyl-*tert*-butylether

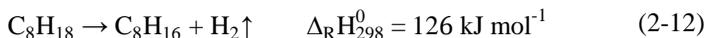
<sup>10</sup> Styrol-Butadien-Kautschuk

Trocknungsprozesse kommen dabei vor allem Rektifikationskolonnen mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen zum Einsatz. Abhängig von der Eduktzusammensetzung und der Fahrweise des Steamcrackers (Verweilzeit, Temperatur) können die Anteile von Wasserstoff, Methan, Ethen, Propen, einem C<sub>4</sub>-Schnitt und Pyrolysebenzin ( $\geq C_5$ ) im Produktstrom innerhalb eines weiten Spektrums eingestellt werden. [7, 56 - 58]

Die größte Herausforderung bei der Olefinherstellung ist, unabhängig vom Verfahren, die Bereitstellung von ausreichend Energie zur Aktivierung der reaktionsträgen Alkane. Das zugrundeliegende thermodynamische Gleichgewicht der Dehydrierungsreaktion wird im folgenden Kapitel (2.2.2) beleuchtet.

### 2.2.2 Thermodynamisches Gleichgewicht der Dehydrierung

Die hier betrachtete Reaktion ist beispielhaft die Dehydrierung von *Octan* zu Octen in der Flüssigphase (Gl. (2-12)), wobei Wasserstoff freigesetzt wird.



Eine Reaktion befindet sich im Gleichgewicht, wenn Hin- und Rückreaktion im gleichen Maße ablaufen, das heißt in Summe keine Änderung der freien Enthalpie auftritt ( $\Delta_R G = 0$ ). Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  ist definiert als die Differenz der Gibbs Enthalpie des Systems vor ( $G_0$ ) und nach ( $G_1$ ) der Reaktion (Gl. (2-13)) [67].

$$\Delta_R G = G_0 - G_1 \quad (2-13)$$

Die freie Enthalpie  $G = G_i$  kann durch die Summe der Enthalpien der vorhandenen Komponenten berechnet werden. Die freie Enthalpie  $G_i$  einer Komponente  $i$  wiederum setzt sich zusammen aus der freien Enthalpie bei Standarddruck (1 atm) ( $G_i^0$ ) und der jeweiligen Aktivität  $a_i$  unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren  $\nu_i$  der Reaktionsgleichung (Gl. (2-14)) [7, 56, 67].

$$G = \sum G_i = \sum (G_i^0 + RT \ln a_i^{\nu_i}) \quad (2-14)$$

Zusammenfassend ergibt sich die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  somit zu Gl. (2-15) unter Einführung der Gleichgewichtskonstanten  $K_a$ . Die stöchiometrischen Faktoren müssen in dieser Darstellung nach Konvention für

Produkte mit positivem und für Edukte mit negativem Vorzeichen eingesetzt werden.

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln \left( \prod a_i^{v_i} \right) = \Delta_R G^0 + RT \ln K_a \quad (2-15)$$

Da bei der Dehydrierung eine gasförmige Komponente ( $H_2$ ) entsteht, wird das Gleichgewicht der Reaktion durch die Berechnung als Gasphasenreaktion angenähert. Unter der Annahme, dass sich die Stoffe wie ideale Gase verhalten, definiert sich die Aktivität als das Verhältnis aus dem Partialdruck  $p_i$  und dem Standarddruck  $p_0$  (Gl. (2-16)) [67].

$$a_i = \frac{p_i}{p_0} \quad (2-16)$$

Im Gleichgewicht,  $\Delta_R G = 0$  (siehe oben), gilt folgende Gesamtgleichung:

$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K_p = - RT \ln \left( \prod \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i} \right) \quad (2-17)$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Flüssigphasenreaktion aus Gl. (2-17) erfolgt unter Verwendung des Raoult'schen Gesetzes ( $p_i = p_{i,sat} x_i$ ) und dem Henry-Gesetz ( $p_i = H_i x_i$ ). Hierin ist  $p_{i,sat}$  der Satttdampfdruck,  $x_i$  der Stoffmengenanteil und  $H_i$  die Henry-Konstante der Komponente  $i$ . Am Beispiel der Dehydrierung von Octan (vgl. Gl. (2-12)) ergibt sich für  $K_p$  [7, 68]:

$$K_p = \frac{x_{Octan} p_{sat,Octan}}{x_{Octan} p_{sat,Octan}} \frac{x_{H_2} H_{H_2}}{p_0} \quad (2-18)$$

$x_{Octan}$  und  $x_{H_2}$  in Gl. (2-18) können mit Hilfe der Stoffmengenbilanz der Reaktionsgleichung (2-12) über  $x_{Octan}$  ausgedrückt werden:

$$x_{Octan} + x_{Octen} + x_{H_2} = 1 \quad \text{und} \quad x_{Octen} = x_{H_2} \quad (2-19)$$

Einsetzen in Gl. (2-18) und Auflösen nach  $x_{Octan}$  ergibt den Gleichgewichtsumsatz  $X_{Octen}$  in Abhängigkeit der Temperatur [7, 68, 69]:

$$X_{Octen} = -2 K_p(T) + \sqrt{\frac{2 K_p^2(T) + 2 K_p(T) \frac{p_{sat,Octan}}{p_0} \frac{H_{H_2}}{p_0}}{\frac{p_{sat,Octan}}{p_0} \frac{H_{H_2}}{p_0}}} \quad (2-20)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  hierin (Gl. (2-20)) wird aus der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  wie folgt berechnet:

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  ist ein Maß für die bei der Reaktion aufgewendete oder freigesetzte Energie. Sie kann daher auch als Energieübergang in die Umgebung durch Wärme ( $\triangleq \Delta_R H$ ) und die Änderung der Entropie des Systems  $\Delta_R S$  bei der Reaktion ausgedrückt werden. Bei Standarddruck ergibt sich für  $\Delta_R G^0$  [7, 56, 67 - 69]:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 \quad (2-21)$$

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R H^0$  berechnet sich aus den Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B H_i^0$  und die Standardreaktionsentropie aus den Standardentropien  $S_i^0$  der an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$  gewichtet mit den stöchiometrischen Faktoren  $v_i$  [7, 56, 67].

$$\Delta_R G^0 = \sum v_i \Delta_B H_i^0 - T \sum v_i S_i^0 = -RT \ln K_p \quad (2-22)$$

Auch für diese Gleichung gilt die Konvention, dass die stöchiometrischen Faktoren für Produkte mit positivem und für Edukte mit negativem Vorzeichen eingesetzt werden müssen. Die Standardbildungsenthalpien und die Standardentropien können der Literatur entnommen werden; die hier verwendeten Werte und deren Quellen sind im Anhang (Kap. B.1, Tab. B-1) aufgeführt.

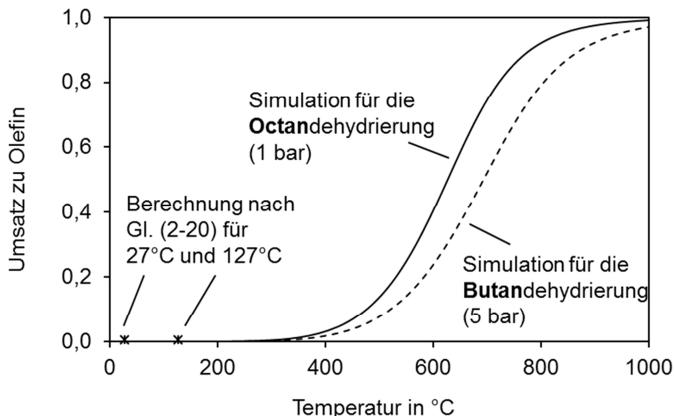
Aus Gl. (2-20) und (2-22) lässt sich nun der Gleichgewichtsumsatz  $X$  bei einer Temperatur  $T$  berechnen<sup>11</sup>: Für 27 °C (= 300 K) ergibt sich ein extrem geringer Umsatz von  $X = 3,4 \cdot 10^{-8}$  und selbst bei 127 °C (= 400 K  $\approx T_{\text{Siede}}$ ) von nur  $X = 1,9 \cdot 10^{-5} = 0,0019 \%$ . Der Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes der Dehydrierung von Octan bei 1 bar und Butan bei 5 bar als Simulation über einen weiteren Temperaturbereich mit Hilfe der Software *ChemCad* ist in Abb. 2-4 dargestellt. Sie zeigt, dass die industrielle Herstellung von Olefinen bei hohen Temperaturen von bis zu 880 °C (vgl. Kap. 2.2.1) durchgeführt werden muss, um technisch relevante Umsätze zu erzielen; diese liegen dann bei etwa 90 % für Butan bzw. 97 % für Octan.

Da auch bei der katalytischen Alkandehydrierung noch hohe Temperaturen von bis zu 650 °C notwendig sind (vgl. Kap. 2.2.1), kommen hierfür nur heterogene Katalysatoren in Frage. Im Rahmen der Forschung wird seit Mitte

---

<sup>11</sup> Der Wert für die Henry-Konstante von Wasserstoff in Octan entstammt der Literatur:  $H_{H_2}(T = 300 \text{ K}) \approx 1522 \text{ bar}$ ,  $H_{H_2}(T = 400 \text{ K}) \approx 898 \text{ bar}$  [70].

der 1980er Jahre allerdings auch die Verwendung homogener Übergangsmetallkomplexe untersucht, wobei die Aktivierung des Systems durch Licht an Stelle von Wärme erfolgt. Im Folgenden soll nun der Stand der Forschung im Bereich der fotochemischen Alkandehydrierung vorgestellt werden.



**Abb. 2-4:** Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes der Dehydrierungsreaktion von Octan bei 1 bar (durchgezogene Linie) und Butan bei 5 bar (gestrichelte Linie) zum jeweils komplementären Olefin und Wasserstoff nach der Simulation mit *ChemCad* und Ergebnisse nach Gl. (2-20) für 27 und 127 °C (Kreuz).

### 2.2.3 Mechanistische Vorstellungen zur (homogenen) fotokatalytischen Alkandehydrierung

Um für die stark endotherme Reaktion der Alkandehydrierung temperatursensitive metallorganische Komplexe als Katalysatoren einsetzen zu können, muss diese bei milden Temperaturen ( $< 200\text{ °C}$ ) durchführbar sein [71]. Überlegungen den endothermen Charakter der Alkandehydrierung zu überwinden, führten zu einer Kopplung der Dehydrierung des Alkans mit einer gleichzeitigen Hydrierung eines sogenannten Akzeptorolefins, wobei idealerweise gilt:  $|\Delta H_{\text{Hydrierung Akzeptorolefin}}| \geq |\Delta H_{\text{Dehydrierung Substrat}}|$  [72, 73]. Die Hydrierung von *tert*-Butylethylen (TBE) erfüllt mit  $\Delta H_{\text{Hydrierung}} = -138\text{ kJ mol}^{-1}$

<sup>1</sup> diese Bedingung für viele Alkane (125 - 134 kJ mol<sup>-1</sup>) [72, 73]. Damit gelang Crabtree *et al.* 1979 erstmals die Transfer-Dehydrierung an einem Iridiumkatalysator. [71 - 74]

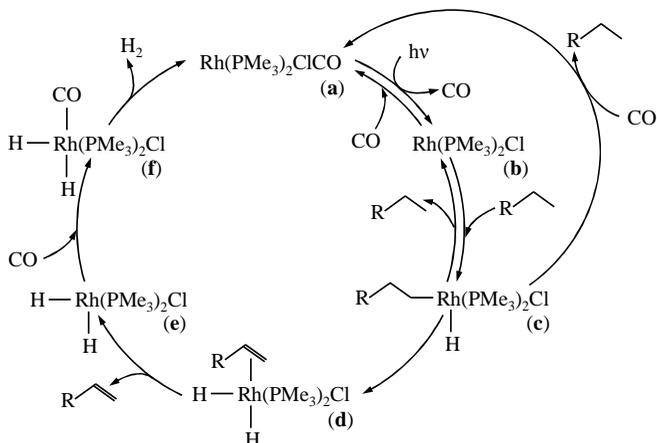
Die ersten Artikel zur „... *photochemical catalytic dehydrogenation of alkanes* ...“<sup>12</sup> wurden vom selben Arbeitskreis nur wenige Jahre später publiziert [73, 75, 76]. Für die akzeptorfremde Dehydrierung von Cyclooctan verwendeten sie Iridiumkatalysatoren und Licht der Wellenlänge 254 nm. Die Reaktion erreichte bei Raumtemperatur 7 Umsetzungen (*turnover number*) in 7 Tagen [73, 75, 76]; das entspricht einer geringen TOF (*turnover frequency* = *turnover number* / Zeit) von 0,04 h<sup>-1</sup>. Rhodiumkatalysatoren des Vaska-Typs [77] für die fotokatalytische Alkandehydrierung fanden kurz darauf erste Erwähnung durch Tanaka *et al.* [78] sowie Saito *et al.* [73, 79]. Tanaka beschrieb die fotokatalytische Dehydrierung von Cyclohexan bei Raumtemperatur mit einer TOF von ca. 8 h<sup>-1</sup> [79, 80]. Saito erhielt bei Bestrahlung mit Wellenlängen größer 340 nm dagegen recht hohe Aktivitäten bei der Umsetzung von n-Heptan und n-Octan mit einer TOF von bis zu 795 h<sup>-1</sup> bei Temperaturen bis 92 °C [79].

Eine erste Beschreibung des Reaktionsmechanismus dieses Dehydrierungsprozesses lieferten Goldman *et al.* [54, 73, 81]. In Abb. 2-5 ist der Reaktionszyklus nach heutigen Kenntnissen für lineare Alkane dargestellt, der in den wesentlichen Punkten dem ursprünglich postulierten Mechanismus entspricht [54, 73, 81, 82].

Von dem eingesetzten Rhodiumkomplex (Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClCO, Me = Methyl, **(a)**) dissoziiert im ersten Schritt des Reaktionszyklus durch die Absorption von Fotoenergie der Carbonylligand (CO) [83]; dies ist die einzige fotochemische Reaktion des gesamten Dehydrierungsmechanismus [54, 81]. Anschließend erfolgt an Komplex **(b)** die oxidative Addition des Alkans zum Alkylhydridokomplex **(c)**, die thermodynamisch angestrebt wird und kinetisch günstiger ist als die direkte Rekombination mit CO zum ursprünglichen Katalysatorkomplex **(a)** [76, 82, 83].

---

<sup>12</sup> „... fotochemische katalytische Dehydrierung von Alkanen ...“



**Abb. 2-5:** Reaktionsmechanismus der fotokatalytischen Dehydrierung postuliert von Goldman *et al.* [54, 73, 81, 82].

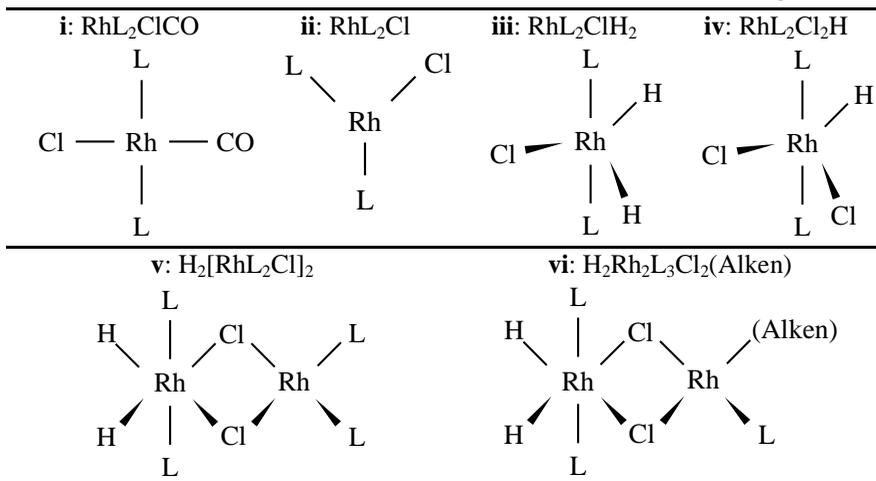
Im nächsten Schritt des Katalysezyklus führt eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung zum Alkendihydridokomplex (**d**). Aus diesem Komplex spaltet sich anschließend das Olefin unter Bildung des Dihydridokomplexes (**e**) ab. Die Addition von CO an (**e**) führt zur Rh-Spezies (**f**) und die anschließende Eliminierung von  $\text{H}_2$  (aus diesem Komplex) zur Regeneration des ursprünglichen Rh-CO-Komplexes (**a**), womit der Katalysezyklus geschlossen wird [54, 81, 82]. Vergleicht man den Zyklus mit den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Angaben, so lässt sich die Dehydrierung als *fotokatalytische* Reaktion einordnen.

Die CO-induzierte Katalysatorregeneration ((**e**) zu (**f**) zu (**a**) in Abb. 2-5) ist möglich, da das dissoziierte CO-Molekül in der Koordinationssphäre des Metallkomplexes verbleibt [84 - 86]. Ein Verlust des Kohlenmonoxids aus dem System zum Beispiel durch Strippen mit Inertgas verhindert die Regeneration des Katalysators; in der Folge ist eine beschleunigte Katalysatordesaktivierung zu beobachten [86]. Auch die Abspaltung der Phosphinliganden führt zu einer Desaktivierung, wobei bisher weder Zerfallsprodukte der Liganden durch Spaltung der P-C-Bindungen noch phosphinhaltige Kohlenwasserstoffe gefunden wurden [86].

Die fotochemische Abspaltung von Phosphin- oder CO-Liganden kann zur Bildung von dimeren Komplexen führen [87 - 92]. Für den

## 2 Theoretische Grundlagen

Katalysatorkomplex  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  (Me = Methyl), wie er in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, konnte die Existenz unterschiedlicher monomerer und dimerer Komplexe nachgewiesen werden [93 - 95] (vgl. Abb. 2-6). Eine Isolierung des aktiven Komplexes (**b**) (Abb. 2-5 bzw. (**ii**) in Abb. 2-6) ist nur als Dimer möglich [89, 90, 93, 94]. Die Rückreaktion zum Monomer ist sowohl durch eine Addition der zuvor abgespaltenen Liganden [87, 89, 91, 96] als auch durch Wasserstoff [90, 96] sowie CO [90] möglich.



**Abb. 2-6:** Monomere und dimere Rhodiumkomplexe (**ii - vi**), die bei der Bestrahlung des eingesetzten Katalysatorkomplexes (**i**) in Alkanlösung nachgewiesen wurden (**i = a**, **ii = b**, **iii = e** in Abb. 2-5) [93 - 95].

Die Bildung aktiver Katalysatorkomplexe durch Dimerspaltung bei Zugabe von Wasserstoff während der Dehydrierung wurde von Maguire *et al.* allerdings nicht gefunden; sie fanden keine Abhängigkeit der Reaktion vom  $\text{H}_2$ -Druck bis 3 bar [81]. Entsprechend dem Prinzip von *Le Chatelier* [7] berichteten Sakakura *et al.* und Saito *et al.* dagegen von einem hemmenden Einfluss einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre und analog von einer Beschleunigung der Dehydrierung, wenn der gebildete Wasserstoff aus dem Reaktionssystem entfernt wurde [78, 86, 97]. Da das Strippen mit Inertgas aber auch CO aus

dem System austrägt, tritt gleichzeitig wiederum eine gesteigerte Desaktivierung auf (vgl. oben) [86].

Die Zugabe von CO zur Stabilisierung des Katalysators wirkt inhibierend auf die Dehydrierungsreaktion, ohne sie aber gänzlich zu unterdrücken [54, 73, 81, 82]. Untersuchungen der Arbeitsgruppe Goldman führen die Inhibierung auf eine Addition von CO an den Alkylhydridokomplex (c) und anschließende Abspaltung des Alkans zurück (vgl. (c) zu (a) in Abb. 2-5), da die CO-Anlagerung gegenüber der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung ((c) zu (d)) kinetisch bevorzugt ist [82, 83].

Ein Überschuss des Liganden  $\text{PMe}_3$  (Me = Methyl) hemmt die Dehydrierung der n-Alkane, steigert dabei aber die Selektivität zu terminalen Alkenen [86, 95, 97, 98]. Bei der Dehydrierung von Cyclooctan führt ein Ligandüberschuss ( $\text{L} = \text{P}^i\text{Pr}_3^{13}$ ) zu einer deutlichen Verbesserung der Ausbeute, da hierdurch die Bildung inaktiver Komplexe mit einem L/Rh-Verhältnis  $< 2$  vermieden wird [93].

Die Isomerisierungsaktivität des Katalysators kann durch hohe Temperaturen und niedrige Katalysatorkonzentrationen reduziert werden [95, 99].

Da die Reaktionsschritte nach der fotokatalytischen CO-Abspaltung nicht mehr von der Einstrahlung von Licht abhängig sind [54, 81], führt eine Temperaturerhöhung zu höheren Umsätzen und zusätzlich zu einer verlangsamen Desaktivierung des Katalysators [86].

---

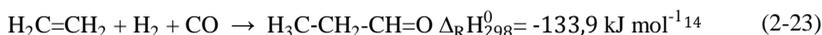
<sup>13</sup> Triisopropylphosphin

### 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

*In diesem Kapitel wird das Reaktionsprinzip der Hydroformylierung mit Kohlendioxid dargelegt (Kap. 2.3.4). Die Grundlage hierfür bilden Erläuterungen zur Hydroformylierung mit Synthesegas (Kap. 2.3.1), zu den Möglichkeiten und Zielen der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> (Kap. 2.3.2) sowie zur Bereitstellung von CO aus CO<sub>2</sub> durch die reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) (Kap. 2.3.3). Die Kombination beider Reaktionen - RWGS und Hydroformylierung mit Synthesegas - ermöglichen die Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub>.*

#### 2.3.1 Entwicklung der industriellen Hydroformylierung mit Synthesegas und Ansätze zur Verfahrensoptimierung

Die Hydroformylierungsreaktion wurde 1938 erstmals von Otto Roelen (1897 - 1993) im Rahmen seiner Untersuchungen zur Fischer-Tropsch-Synthese als Reaktion von Ethen mit Synthesegas zu Propanal beobachtet:



Schnell wurde das Potential der Reaktion erkannt und noch im selben Jahr von der *Chemischen Verwertungsgesellschaft Oberhausen* ein entsprechendes Patent angemeldet [15, 102, 103].

Die *Ruhrchemie AG* stellte die erste sogenannte Oxoanlage noch während des zweiten Weltkrieges weitgehend fertig und nahm diese probeweise in Betrieb. Dabei kam ein heterogener Cobaltkatalysator (Co) zum Einsatz, der als  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  teilweise in Lösung ging und mit dem eingesetzten Olefin (C<sub>n</sub>) ein homogenes Gemisch bildete. Bei 110 bis 180 °C und einem Synthesegasdruck von 200 bis 300 bar setzte der Co-Komplex die Olefine zu den C<sub>n+1</sub>-Oxoprodukten um (Aldehyde, Alkohole) [7, 64, 103]. Der Katalysator konnte anschließend durch Absenken des Gesamtdruckes aus dem Produktstrom abgetrennt und zurückgeführt werden [7, 56]. Dieses Verfahren wird heute noch zur Verarbeitung innenständige Olefine zu Weichmachern (C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub>) und

---

<sup>14</sup>Berechnet aus den Werten der Standardreaktionsenthalpie für Ethen (52,3 kJ mol<sup>-1</sup>) und Propanal (-192,1 kJ mol<sup>-1</sup>) bei 298 K in der Gasphase nach Stull [100] und für CO (110,5 kJ mol<sup>-1</sup>) nach NIST [101]; (H<sub>2</sub>: 0 kJ mol<sup>-1</sup>).

### 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

---

Waschmittel-Alkoholen ( $C_{12} - C_{18}$ ) genutzt, wobei die Katalysatorrückgewinnung optimiert wurde (Kuhlmann) [64, 104].

Im *Ruhrchemie/Kuhlmann*-Verfahren wird der homogenen Reaktionslösung heute nach der Hydroformylierung  $Na_2CO_3$  zugegeben, wodurch sich ein wasserlösliches Co-Salz bildet ( $Na[Co(CO)_4]$ ). Dieses kann nun durch einen Wäscher vom wasserunlöslichen Produktstrom getrennt, aufbereitet und als reiner Katalysator zurückgeführt werden [7, 56, 64, 104].

Intensive Forschung nach Ende des zweiten Weltkrieges führte zu einer schnellen Entwicklung neuer Katalysatoren und Anlagenkonzepte. Eine Zusammenfassung der Betriebsbedingungen des *Ruhrchemie/Kuhlmann*-Verfahrens sowie der im Folgenden erläuterten Prozesse zeigt Tab. 2-3.

Die Einführung von Phosphinliganden führt zu einer Stabilisierung des Katalysators, so dass nun die Trennung des Katalysators vom Produktstrom durch eine einfache Destillation erfolgen kann. Aufgrund der hohen Hydrieraktivität des modifizierten Katalysators, werden als Hauptprodukt nun allerdings Alkohole (statt der Aldehyde) gebildet (*Shell*, 1960) [7, 15, 56, 64]; in beiden Co-katalysierten Verfahren sind recht drastische Bedingungen (vor allem hohe Drücke) notwendig (vgl. Tab. 2-3).

Die Verwendung von Rhodium (Rh) als aktives Katalysatormetall mit weiterentwickelten Phosphinliganden erlaubt dagegen eine Prozessführung mit deutlich moderateren Bedingungen (*low-pressure oxo process*, LPO) und führt gleichzeitig zu einer erheblichen Steigerung der Regioselektivität zu terminalen Aldehyden (*Union Carbide Corporation* (UCC), 1974). Dieses Verfahren kann auf zwei unterschiedliche Arten betrieben werden: Beim „Gas-Recycle-Prozess“ werden die Produkte durch die Reaktionswärme verdampft und der Produktstrom als Gas aus dem System abgezogen; der Katalysator verbleibt dabei in der Flüssigphase im Reaktor. Beim „Flüssig-Recycle-Prozess“ wird dem Reaktor ein Produkt/Katalysator-Gemisch entnommen und die Produkte anschließend destillativ abgetrennt; der Katalysator wird zusammen mit hochsiedenden Nebenprodukten in den Reaktor zurückgeführt [7, 15, 56, 64, 104].

## 2 Theoretische Grundlagen

**Tab. 2-3:** Zusammenfassung der Betriebsbedingungen der industriellen Hydroformylierungsprozesse [7, 15, 56, 64, 103, 104].

Parameter	Ruhrchemie/ Kuhlmann	Shell	UCC	Ruhrchemie/ Rhône- Poulenc
	1938	1960	1974	1986
Katalysator (L = Ligand)	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$	$\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$	$\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$
Einsatzstoffe	C <sub>4</sub> - bis C <sub>17</sub> - Olefine	C <sub>4</sub> - bis C <sub>17</sub> - Olefine	Propen	Propen
Ligand	--	PBu <sub>3</sub> <sup>15</sup>	PPh <sub>3</sub> <sup>16</sup>	TPPTS <sup>17</sup>
Temperatur [°C]	110 - 180	150 - 200	60 - 120	50 - 140
Druck [bar]	200 - 300	50 - 150	1 - 50	12 - 60
Verhältnis n:iso [%]	80:20	88:12	92:8	> 95:5
Hauptprodukt	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde
Alkanbildung [%]	2	10 - 15	0	0
Katalysator- abtrennung	Präzipitation Salzbildung	Destillation	<i>In-situ</i> - Destillation Destillation	Phasentrennung

Eine weitere Optimierung der Katalysatorabtrennung ist 1986 im *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Verfahren umgesetzt worden. Die Entwicklung eines wasserlöslichen Phosphinliganden (TPPTS, Triphenylphosphintrisulfonat) ermöglicht die Hydroformylierung in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem mit einer organischen Phase aus Edukten und Produkten sowie einer wässrigen Katalysatorphase; die Rückgewinnung des Katalysators nach der Reaktion erfolgt dann durch (einfache) Phasentrennung [7, 15, 56, 64, 103, 104].

<sup>15</sup> Tributylphosphin

<sup>16</sup> Triphenylphosphin

<sup>17</sup> Triphenylphosphintrisulfonat

## 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

---

Weitere Ansätze zur Verbesserung dieses Verfahrens thematisieren nun nicht mehr das Trennverfahren, das durch die zweiphasige Reaktionsführung schon sehr vereinfacht worden war, sondern das Lösungsmittel der Katalysatorphase. Wasser, wie im *Ruhrchemie/Rhone-Poulenc*-Verfahren eingesetzt, hat neben vielen Vorteilen (geringe Toxizität, hohe Verfügbarkeit, niedriger Preis) auch Nachteile: keine effiziente Umsetzung von  $C_{4+}$ -Olefinen aufgrund deren geringer Löslichkeit in Wasser, schnelle Desaktivierung des Katalysatorsystems durch hydrolyselabile Liganden, geringe Ausbeute aufgrund hoher Löslichkeit einiger Produkte in Wasser [7].

Im Fokus der Forschung stehen in neuerer Zeit folgende Lösungsmittel:

- Fluorierte Kohlenwasserstoffe [7, 104, 105]: Diese Lösungsmittel verhalten sich thermomorph, das heißt unter Reaktionsbedingungen bilden sie mit den organischen Einsatzstoffen und Produkten *eine* Phase, während bei Raumtemperatur zwei Phasen, eine organische Phase und eine Katalysatorphase, vorliegen.
- Ionische Flüssigkeiten (IL, *ionic liquid*) [7, 104, 106]: Diese Stoffgruppe besteht aus Anionen und Kationen und zeichnet sich vor allem durch einen niedrigen Schmelzpunkt ( $< 100\text{ °C}$ ) und einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck aus. Beliebige Kombinationen der An- und Kationen ermöglichen die Synthese eines Lösemittels mit ebenso beliebigen Eigenschaften, wodurch sich einige auch für die Hydroformylierung im Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem eignen.

Neben diesen Arbeiten ist die Entwicklung *neuer* Verfahren zur Abtrennung des homogenen Katalysators aus dem Produktstrom der Hydroformylierung weiterhin das Hauptforschungsgebiet. Ziel dabei ist es, die Aktivität, Selektivität und Stabilität des homogenen Katalysators möglichst zu erhöhen und den Katalysator mit einem geschickten Trennverfahren vom Produkt abzutrennen. Eine mögliche Übertragbarkeit der im Folgenden beschriebenen Verfahren auf andere homogen katalysierte Prozesse macht das Forschungsgebiet umso attraktiver [7].

- Verankerung des Katalysators auf einem festen Trägermaterial (durch eine kovalente Bindung): Der Metallkomplex wird an ein organisches Molekül

(*spacer*), das auf der Trägeroberfläche verankert ist, kovalent gebunden und somit immobilisiert. Diese Immobilisierung der Komplexmoleküle auf einem Feststoff führt makroskopisch zu einem heterogenen Katalysator; dieser kann dann einfach aus flüssigen und gasförmigen Reaktionsmedien abgetrennt werden [7, 15, 107].

- Abtrennung durch Ultrafiltration: Voraussetzung für die Abtrennung der Komponenten durch Filtration ist ein ausreichender Größenunterschied der Produkte und des Katalysators. Im Falle der Hydroformylierung kann eine volumetrische Vergrößerung des Katalysatorkomplexes durch die Zugabe sterisch anspruchsvoller Liganden erreicht werden, ohne die katalytischen Funktionen des Komplexes wesentlich einzuschränken [7, 108].
- Zweiphasige Katalyse in überkritischem Kohlendioxid:  $\text{CO}_2$  im überkritischen Zustand ( $T_{\text{krit}} > 31\text{ °C}$ ,  $p_{\text{krit}} > 74\text{ bar}$ ) vereinigt Eigenschaften, die je nach Druck und Temperatur teils typisch für Gase teils für Flüssigkeiten sind. So kann der (Hydroformylierungs-) Katalysator unter Reaktionsbedingungen in überkritischem  $\text{CO}_2$  gelöst werden, präzipitiert aber bei Drucksenkung ( $p < p_{\text{krit}}$ ) und kann vom Produktstrom abgetrennt werden.

Die Verwendung des überkritischen  $\text{CO}_2$  als Trägerphase für das Substrat und eines zweiten Lösemittels für den Katalysator ermöglicht eine Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse mit Regeneration des Katalysators durch Phasentrennung (siehe oben).

In beiden Fällen ist anschließend eine Abtrennung der Produkte aus dem (überkritischem)  $\text{CO}_2$  durch Druckänderung notwendig [7, 104, 109 - 111].

- Immobilisierung einer homogenen Katalysatorlösung auf einem festen Trägermaterial (*supported liquid phase*, SLP): Durch die Dispergierung eines Lösemittels, das den homogen gelösten Katalysator enthält, auf einem porösen Trägermaterial bleibt der homogene Charakter der aktiven Metallkomplexe in einem dünnen Film erhalten. Als Lösungsmittel wurden zunächst hochsiedende organische Flüssigkeiten und wässrige Lösungen verwendet [15, 104]. Deren größter Nachteil ist jedoch ihre Flüchtigkeit, so dass nun der Fokus auf ionischen Flüssigkeiten (IL) liegt. Unter dem Namen „*Supported Ionic Liquid Phase*“ (SILP) fand das

## 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

---

Katalysatorkonzept Anfang dieses Jahrtausends seinen Weg in die Wissenschaft [7, 112, 113].

Alle vorgestellten Verfahren zeigen nicht nur ein hohes Potential, sondern wurden zum Teil schon in Pilotanlagen getestet [114]. Die Verwirklichung in einem industriellen Prozess wurde ihnen bisher allerdings aus verschiedenen Gründen versagt: Katalysatorverlust durch Ausbluten oder Desaktivierung; schlechte Verfügbarkeit günstiger und langzeitstabiler Filtermaterialien, Liganden oder Lösungsmittel; aufwendige und teure Ligandentwicklung und hohe Stofftransportwiderstände [7].

### 2.3.2 Stoffliche Nutzung von CO<sub>2</sub>

Kohlendioxid ist seit Langem als Treibhausgas bekannt und sein wachsender Anteil in der Atmosphäre wird als ein maßgeblicher Faktor für den Klimawandel gewertet [7, 9, 115 - 117]. Als Konsequenz aus dieser Erkenntnis wird versucht den Ausstoß von CO<sub>2</sub> zu minimieren (z. B. durch Wirkungsgradsteigerung von Kraftwerken oder Nutzung erneuerbarer Energien) [7, 9], gebildetes CO<sub>2</sub> zu speichern (z. B. durch Verpressen in unterirdische Speicher) [9] oder in die Wertschöpfungskette zurückzuführen [9, 117, 118].

Für die Verwertung von Kohlendioxid als C<sub>1</sub>-Kohlenstoffquelle in der chemischen Industrie muss dieses in hoher Reinheit anfallen, um eine Katalysatorvergiftung und eine Produktverunreinigung durch Rückstände zum Beispiel aus Rauchgasen vorzubeugen. Hoch reines CO<sub>2</sub> fällt in der chemischen Industrie selbst in Mengen von weltweit ca. 400 Mt a<sup>-1</sup> an [117, 118]. Gemessen an den CO<sub>2</sub>-Gesamtemissionen weltweit entspricht dies aber nur ca. 2 % [117, 118] und entstammt vor allem der Ammoniaksynthese, der Ethylenoxidsynthese sowie der Erdgasreinigung (u. a.) [117, 118].

Die hohe Verfügbarkeit, der damit verbundene günstige Preis und seine Ungiftigkeit machen CO<sub>2</sub> zu einer attraktiven chemischen Komponente, wobei es beispielsweise als Ersatzstoff für das hochgiftige Phosgen gehandelt wird [119, 120]. Damit einher geht die geringe Reaktivität von CO<sub>2</sub>, so dass für eine Verwendung in chemischen Prozessen ein hochenergetischer Reaktionspartner zur Verfügung stehen oder eine große Menge Energie zugeführt werden muss

[117 - 119]. Eine  $\text{CO}_2$ -Nutzung ist somit nur dann sinnvoll, wenn die Bereitstellung dieser Energie nicht *mehr*  $\text{CO}_2$  emittiert als durch die Reaktion verbraucht wird (positive Gesamt- $\text{CO}_2$ -Bilanz) [117, 118].

Derzeit wird Kohlendioxid für die Synthese von Harnstoff, cyclischen Carbonaten, Salicylsäure und Methanol verwendet [111, 117 - 120]; geringe Mengen  $\text{CO}_2$  können physikalisch als Lösungsmittel, Extraktionsmittel, Reinigungsmittel oder auch in der Getränkeindustrie eingesetzt werden [9, 121]. Für all diese Anwendungen werden weniger als 30 % des aus der chemischen Industrie stammenden Kohlendioxids genutzt ( $< 0,5$  % der gesamten anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Emissionen) [9, 117, 118]. Hohes Potential wird der Synthese von Ameisensäure und Methylformamid aus  $\text{CO}_2$  zugeschrieben [122]; die Forschung beschäftigt sich zudem mit der enzymatischen Umsetzung von  $\text{CO}_2$ , der Nutzung der natürlichen Fotosynthese zur Erzeugung von Biomasse, weiteren Einsatzmöglichkeiten als Industriegas und der  $\text{CO}_2$ -Aktivierung durch Elektro- und Fotoenergie mit dem Ziel der Entwicklung der künstlichen Fotosynthese [118, 123 - 127].

Im Bereich der Kraftstoffe wird Kohlendioxid für die Herstellung von Zumischkomponenten verwendet wie z. B. der Synthese von Dimethylcarbonat (RON ca. 110) als Zusatz für Ottokraftstoff. Über eine trockene Reformierung ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ) kann außerdem Synthesegas hergestellt werden. Die Zugabe von  $\text{CO}_2$  zu wasserstoffreichem Synthesegas erlaubt dessen Verwendung innerhalb der Fischer-Tropsch-Synthese oder der Methanolsynthese als  $\text{C}_1$ -Baustein. Diese Nutzung der reversen Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) ist im Sinne der  $\text{CO}_2$ -Bilanz aber nur sinnvoll, wenn der notwendige Wasserstoff aus erneuerbaren Energien stammt. [118, 128, 129]

Da bei der Hydroformylierung mit  $\text{CO}_2$  eine Umsetzung zu  $\text{CO}$  vor der eigentlichen Hydroformylierungsreaktion nach dem Muster der RWGS stattfindet, wird diese in Kapitel 2.3.3 erläutert.

### 2.3.3 Reverse Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS)

Die reverse Wassergas-Shift-Reaktion ist die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Kohlenmonoxid und Wasser:

## 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

---



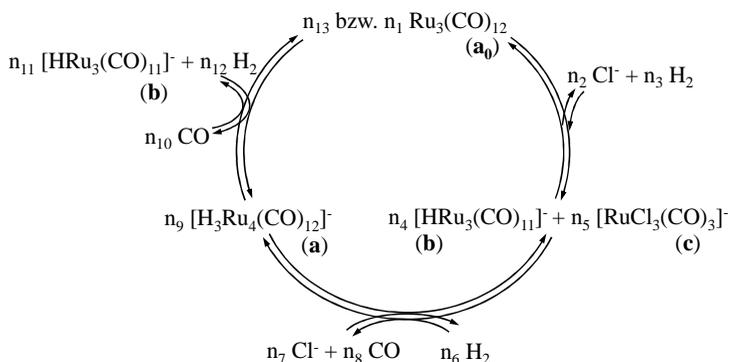
Aufgrund der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes muss die RWGS im Temperaturbereich von  $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, um Umsätze zu CO von ca. 80 % zu erreichen [128, 132]. Bei niedrigeren Temperaturen - für die Hydroformylierung typisch sind  $100 \text{ bis } 150 \text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Tab. 2-3) - kann eine erfolgreiche Umsetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu Oxoprodukten nur erfolgen, wenn das *in situ* gebildete CO irreversibel weiterreagiert; nach dem Prinzip von *Le Chatelier* wird dann eine permanente Neubildung von CO notwendig [7].

### 2.3.4 Hydroformylierung mit $\text{CO}_2$

Die direkte Verknüpfung der RWGS und der Hydroformylierung kann durch homogene Katalyse mit Rutheniumkomplexen erreicht werden. Die Hydroformylierungsaktivität von Rutheniumkomplexen ist schon seit den 1960er Jahren bekannt [133, 134]. Auch ihre WGS-Aktivität kennt man bereits seit den 1970er Jahren [135]; allerdings gelang erst in den 1990er Jahren die Umkehrung der WGS-Reaktion (RWGS) an Ru-Komplexen durch die Zugabe von Halogeniden [136 - 138]. 2000 erschien schließlich die erste Publikation über die erfolgreiche Kombination beider Reaktionen von Tominaga und Sasaki [136] an homogenen  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Komplexen unter  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Druck und Zugabe von Alkalihalogenid-Salzen (v. a.  $\text{LiCl}$ ). Ebenfalls Tominaga und Sasaki [139] gelang es durch ESI-MS (*electrospray ionization mass spectrometry*) Untersuchungen einige Rutheniumkomplexe zu identifizieren, die sich durch Reaktionen zwischen den Chloridionen ( $\text{Cl}^-$ ), dem Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und dem Kohlenmonoxid (CO) im Gleichgewicht befinden. In Abb. 2-7 sind diese Gleichgewichtsreaktionen dargestellt;  $n_i$  symbolisiert hier die unterschiedlichen Stoffmengen der einzelnen Komponenten ( $i = 1 - 13$ ). [139 - 141]

---

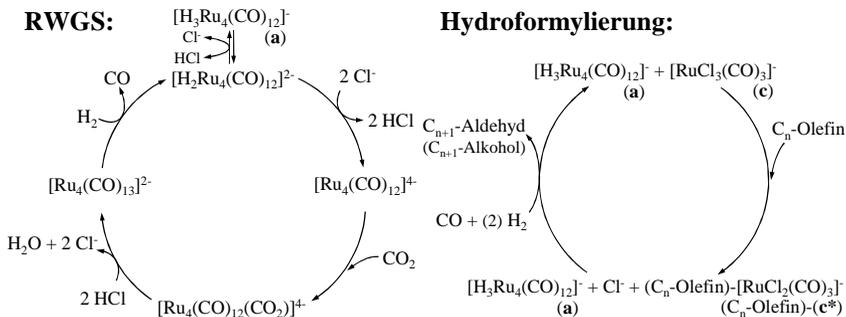
<sup>18</sup> Berechnet aus den Werten der Standardreaktionsenthalpie für  $\text{CO}_2$  ( $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), Wasser ( $-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und CO ( $110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bei 298 K in der Gasphase nach NIST [101, 130, 131]; ( $\text{H}_2$ :  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



**Abb. 2-7:** Gleichgewichtsreaktionen zur Bildung der katalytisch aktiven Rutheniumkomplexe ((**a**), (**b**), (**c**)) ausgehend von dem Pro-Katalysator  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (**a<sub>0</sub>**) bei  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2$ - und  $\text{CO}$ -Überschuss;  $n_i$  ( $i = 1-13$ ) steht für die Stoffmenge der jeweiligen Komponente [135, 139 - 141].

Als katalytisch aktive Komponente für die RWGS konnte der Komplex (**a**) identifiziert werden [139]; der postulierte Katalysezyklus ist in Abb. 2-8 (links) dargestellt. Der Mechanismus der Hydroformylierung ist noch nicht vollständig geklärt, allerdings wurde gezeigt, dass die Gegenwart des Komplexes (**a**) sowie Komplexes (**c**) für die Reaktion unverzichtbar ist. Wie in Abb. 2-8 (rechts) zu sehen, erfolgt die Anlagerung des Olefins an Komplex (**c**) unter Bildung des Komplexes Olefin-(**c\***), dessen Existenz ebenfalls nachgewiesen wurde. Der Einfluss von (**a**) in diesem Mechanismus ist noch gänzlich unbekannt, aber seine Gegenwart ist sowohl für die  $\text{CO}$ -Insertion als auch für die weitere Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol notwendig [139]. Die direkte Hydrierung des Olefins zum Alkan erfolgt unter diesen Bedingungen ebenfalls.

## 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)



**Abb. 2-8:** Katalysezyklus der RWGS (links) und der Hydroformylierungsreaktion (rechts) soweit bisher bekannt [139].

Die homogen katalysierte Cyclohexenhydroformylierung mit  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  erreichte nach 30 h einen Umsatz von 100 % mit einer Ausbeute an Cyclohexanol von 88 % (Reaktionsbedingungen: Lösungsmittel NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon),  $p_{\text{H}_2} = p_{\text{CO}_2} = 40 \text{ bar}$ ,  $\text{Cl/Ru-Verhältnis} = 1:1$ ,  $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $Y_{\text{Cyclohexan}} = 6 \%$ ,  $Y_{\text{Cyclohexanal}} = 2 \%$ ) [139].

- Der zeitliche Verlauf der Reaktion zeigte, dass die RWGS deutlich schneller ablief als die Hydroformylierung, die aber ebenfalls schon nach 8 h abgeschlossen war. Anschließend erfolgte die Hydrierung zum Alkohol, während die Hydrierung des Substrats nur zu Beginn des Experiments beobachtet wurde [139].
- Die Variation der Reaktionstemperatur ergab, dass bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  vor allem Aldehyde gebildet wurden. Höhere Temperaturen führten zur bevorzugten Bildung von Alkoholen; ab  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  gewann die Hydrierung zum Alkan an Bedeutung [139, 142].
- Untersuchungen zeigten, dass Cl-Ionen die Hydrierung des  $\text{CO}_2$  zu CO am stärksten beförderten und Li-Ionen zu den höchsten Chemoselektivitäten zum Alkohol führten [139]. Wurde der Reaktionslösung kein Salz zugegeben, fand bis zur vollständigen Desaktivierung des Metallkomplexes durch Präzipitation (fast) ausschließlich die Hydrierung des Olefins zum Alkan statt [137, 139, 142, 143]. Mit steigendem Cl/Ru-Verhältnis dagegen

stieg die Ausbeute an Alkoholen gegenüber Aldehyden an, bis sich bei einem Verhältnis von 12 kein weiterer Einfluss der Cl-Konzentration messen ließ [139].

- Die Untersuchung bezüglich des Gesamtdruckes und der Partialdrücke zeigte, dass mit steigenden Gesamt- und Partialdrücken der Umsatz leicht anstieg, was auf eine verstärkte CO-Bildung zurückgeführt wurde. Die Erhöhung des H<sub>2</sub>-Partialdrucks führte zu einer gering verstärkten Alkanselektivität, während ein höherer Gesamt- und CO<sub>2</sub>-Partialdruck diese leicht inhibierten. Der insgesamt jedoch eher geringfügige Einfluss wird mit der schon bei niedrigen Drücken einsetzende Sättigung der Reaktionslösung (NMP) mit den Gaskomponenten erklärt [144].
- Der Einfluss von stickstoff- und phosphorhaltigen Liganden wirkte sich negativ auf die Aktivität des Systems aus. Für die Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> waren nur die Carbonyl-Rutheniumkomplexe geeignet, die unter Reaktionsbedingungen die oben beschriebenen aktiven Komplexe ausbilden konnten ((**a**<sub>0</sub>)-(c) in Abb. 2-7) [139].

Über die Carbonyl-Ruthenium-Bindung lassen sich die einzelnen Komplexe durch FT-IR-Messungen identifizieren. Tab. 2-4 zeigt eine Liste von Wellenzahlen, die verschiedenen Komplexen entsprechenden Carbonylschwingungen zugeordnet werden können.

Wie bei jeder homogen katalysierten Reaktion (vgl. auch Kap. 2.3.1) war auch nach Entwicklung dieses Reaktionssystems eine einfache Trennung von Katalysator und Produkt das Ziel erster Optimierungsversuche. Bisherige Untersuchungen zeigten die Notwendigkeit eines Lösungsmittels, um die Hydrierung des Substrates zu unterbinden und eine ausreichende Löslichkeit der gasförmigen Komponenten zu erreichen [148, 149]. Die eingesetzten Lösemittel konnten aufgrund ähnlicher Siedepunkte mehrheitlich nur unzureichend durch eine einfache Destillation abgetrennt werden [148]. Tominaga und Sasaki untersuchten die Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> daher in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem mit ionischen Flüssigkeiten [148, 149]. Durch die Verwendung eines 1:1 Gemisches aus [BMIM]Cl<sup>19</sup> und

---

<sup>19</sup> 1-Butyl -3-methylimidazoliumchlorid

### 2.3 Grundlagen der Hydroformylierung (insbesondere mit Kohlendioxid)

[BMIM][Ntf<sub>2</sub>]<sup>20</sup> konnte auf die Zugabe weiterer organischer Lösungsmittel und chloridhaltiger Salze verzichtet werden. Mit dem Pro-Katalysator Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> konnte bei 160 °C und jeweils 40 bar H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> 1-Hexen innerhalb von 10 h zu 94 % umgesetzt werden mit einer Heptanolausbeute von 82 % (Hexan = 8,5 %) [149]; dieses Reaktionssystem wurde bereits 2007 patentiert [150].

**Tab. 2-4:** Wellenzahlen der IR-Schwingungsbanden einiger Rutheniumcarbonylkomplexe und die jeweiligen Literaturstellen. Die Komplexe, die in der Hydroformylierungsreaktion mit CO<sub>2</sub> als aktiv identifiziert wurden, sind mit (a<sub>0</sub>) bis (c) gekennzeichnet (vgl. Abb. 2-7).

Komplex	Wellenzahlen [cm <sup>-1</sup> ]	Quellen
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> (a <sub>0</sub> )	2060, 2029, 2010	[145]
[H <sub>3</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>-</sup> (a)	2037, 2017, 1999, 1978 2072, 2038, 2030, 2018, 2000, 1974, 1949, 1929	[145] [137]
[HRu <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> (b)	2075, 2020, 1992, 1954 2073, 2014	[146] [137]
[RuCl <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> (c)	k. A.	
Ru <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (CO) <sub>6</sub>	2143, 2075, 2015	[147]
H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	2083, 2068, 2030, 2024, 2009	[145]
Ru <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> (CO) <sub>12</sub>	2138, 2068, 2007	[147]
(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub>	2046, 1978, 1970, 1933, 1929, 1920	[147]

Die höchste Ausbeute an Alkoholen von über 80 % wurde bei Temperaturen um 160 °C erreicht. Bei niedrigeren Temperaturen war das System nur wenig aktiv, während bei höheren Temperaturen die Alkanselektivität auf Kosten der Alkoholbildung anstieg. Als ideales Anionenverhältnis Cl<sup>-</sup>/Ntf<sub>2</sub><sup>-</sup> erwies sich 0,5.

<sup>20</sup> 1-Butyl -3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Die Immobilisierung des Katalysators in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasengemisch war mit dem hier untersuchten System allerdings nur bedingt möglich, da die polaren Produkte mit der IL ein einphasiges Gemisch bildeten. Somit war nun ein weiterer Schritt zur Abtrennung der Produkte notwendig. Dies konnte jedoch destillativ durchgeführt werden, wodurch gleichzeitig das Koppelprodukt der RWGS (Wasser) aus dem System entfernt werden konnte. Der in der IL zurückbleibende Katalysator zeigte über mehrere Katalysezyklen (5) eine unveränderte Aktivität mit einer leichten Abnahme der Chemo Selektivität zum Alkohol. [149]

### 2.4 Immobilisierung homogener Katalysatoren

*In diesem Kapitel werden die Vor- und Nachteile der homogenen wie heterogenen Katalyse beleuchtet (Kap. 2.4.1). Besonderer Fokus liegt dabei auf den Möglichkeiten der Heterogenisierung homogener Katalysatoren durch Immobilisierung, wodurch sich eine Kombination der Charakteristika ergibt. Auch die Vor- und Nachteile dieser Optimierungsansätze werden erläutert (Kap. 2.4.2 und 2.4.3).*

#### 2.4.1 Gegenüberstellung von homogener und heterogener Katalyse

Katalysatoren sind aus der Welt der chemischen Prozesse nicht weg zu denken. Erst durch den Einfluss katalytisch aktiver Metallatome und anderer Katalysatorsysteme wie etwa saure Zeolithe auf die Aktivierungsenergie, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität von ca. 80 % aller chemischen Herstellungsverfahren wird eine ökologische und ökonomische Synthese von Chemikalien ermöglicht [15]. Ca. 80 % dieser Verfahren sind heterogen katalysiert und dienen vor allem der Herstellung großtechnischer Produkte (z. B. Benzin, Schwefelsäure) [7, 15, 20, 66]. Entsprechend ihrem Namen liegen hier Katalysator und Substrat (bzw. Produkt) in zwei (unterschiedlichen) Phasen vor: der Katalysator (per Definition) als Feststoff, das Substrat bzw. Produkt flüssig oder gasförmig [20]. Diese Zweiphasigkeit ist der größte Vorteil der heterogenen Katalyse, denn oftmals erfolgt eine Trennung von Katalysator- und Produktphase bereits *in situ* durch das Reaktionsverfahren (Überströmen eines Festbettes). Ist ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig, kann dieser durch technisch einfache und energetisch günstige Verfahren wie beispielsweise eine Filtration realisiert werden [7, 15, 66]. Der Vorteil der heterogenen Katalyse ist gleichzeitig der größte Nachteil der homogenen Katalyse, die ca. 15 % aller katalytischen Prozesse ausmacht (restliche 5 %: Biokatalyse, v. a. homogen) und vorwiegend bei der Herstellung von Basis- und Feinchemikalien Anwendung findet [7, 15, 20, 56]. Diesem Nachteil stehen allerdings viele Vorteile gegenüber wie z. B. eine hohe Selektivität, milde Reaktionsbedingungen und die Möglichkeit der gezielten Optimierung durch eine Ligandenvariation [7, 15, 20, 56, 66]. Eine Gegenüberstellung der charakteristischen

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Eigenschaften beider Katalyseprinzipien findet sich in Tab. 2-5 einschließlich der Kennzeichnung des jeweiligen Vorteils durch kursive Schreibweise.

**Tab. 2-5:** Vergleich der charakteristischen Eigenschaften der homogenen und der heterogenen Katalyse mit Kennzeichnung der vorteilhaften Eigenschaften durch kursive Schreibweise [7, 15, 66].

---

<b>Eigenschaften</b>	<b>Homogene Katalyse</b>	<b>Heterogene Katalyse</b>
aktive Zentren	<i>alle Metallatome</i>	Oberflächenmetallatome
Katalysatorkonzentration	<i>gering</i>	hoch
Katalysatorselektivität	<i>hoch</i>	gering
Möglichkeit der Katalysatormodifikation	<i>hoch</i> (Liganden)	gering
Kenntnis der Katalysatorstruktur und des Katalysemechanismus	<i>meist bekannt</i>	oft unbekannt
Reaktionsbedingungen	<i>mild</i> (50 - 200 °C)	drastisch (> 250 °C)
Diffusionseinfluss	<i>nicht vorhanden</i>	hoch
Desaktivierung durch Vergiftung	<i>selten</i>	häufig
thermische Stabilität	gering	<i>hoch</i>
Katalysatorabtrennung und Rezyklierung	aufwändig (oft teuer)	<i>einfach</i>

---

Die Vorteile der homogenen Katalyse resultieren daraus, dass die homogen im Reaktionsmedium gelösten Katalysatormoleküle alle die gleichen räumlichen Bedingungen vorfinden und die gleiche Elektronenkonfiguration aufweisen; im Gegensatz dazu werden die katalytisch aktiven Komponenten eines heterogenen Katalysators von der Beschaffenheit der Trägeroberfläche (Ecken,

Kanten, Defekte, ...) entsprechend einem Liganden beeinflusst, was zu unterschiedlichen und undefinierten Aktivitäten und Mechanismen führt. [7, 15]

Schon seit einigen Jahren werden in der akademischen wie auch in der industriellen Forschung erhebliche Anstrengungen unternommen, die Vorteile beider Katalyseprinzipien durch die Heterogenisierung homogener Katalysatoren zu kombinieren. In Kapitel 2.3.1 sind in Bezug auf die Hydroformylierung bereits einige dieser Immobilisierungsansätze aufgezeigt worden. Eine umfangreichere und allgemeine Zusammenfassung von Optimierungsansätzen findet sich in der Literatur z. B. in dem Buch „Angewandte homogene Katalyse“ von Arno Behr [15].

Im Folgenden werden zwei innerhalb dieser Arbeit verwendete Immobilisierungsmethoden nochmals aufgegriffen und eingehend erläutert.

### **2.4.2 Immobilisierung des Katalysators mittels ionischer Flüssigkeiten in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem**

Der Vorteil der Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse ist, wie oben anhand des *Ruhrchemie/Rhone-Poulenc* Verfahrens zur Hydroformylierung beschrieben (vgl. Kap. 2.3.1), die einfache Abtrennung des Produktstromes von der Katalysatorphase durch Phasentrennung. Bei dieser Immobilisierungsmethode bleibt zudem dessen homogener Charakter bestehen, so dass bei Wahl des richtigen Lösungsmittels die Leistungsfähigkeit des Katalysators bzgl. Aktivität und Selektivität nicht eingeschränkt wird [15, 151].

Die Ausbildung zweier (getrennter) Phasen beim Aufeinandertreffen von Flüssigkeiten beruht auf ausreichend unterschiedlichen Polaritäten der Lösungen aufgrund verschiedener intermolekularer Kräfte [15]. Bei der Identifikation eines geeigneten Lösungsmittels für ein zweiphasiges Reaktionssystem ist eine von der Produktphase unterschiedliche Polarität somit erste Voraussetzung. Die Mischungslücke zwischen Katalysator- und Produktphase sollte sich idealerweise über den gesamten Umsatzbereich erstrecken. Gleichzeitig muss eine gewisse Löslichkeit für das Substrat gegeben sein, damit der Stofftransportwiderstand nicht zum limitierenden Faktor wird. Zugunsten der verfahrenstechnisch einfachen Katalysatorabtrennung durch das binäre System wird allerdings eine gewisse

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Einbuße im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransportwiderstände in Kauf genommen.

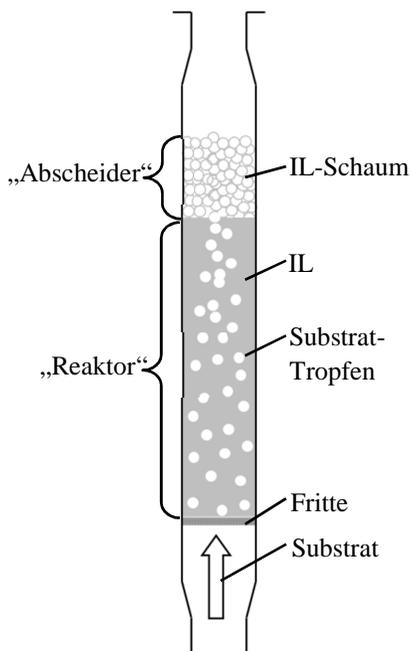
Das Lösungsmittel und der Katalysator müssen so beschaffen sein, dass sich der Katalysator vollständig im Lösungsmittel und nicht bzw. möglichst schlecht in der Produktphase löst. Das Lösungsmittel sollte unter den Reaktionsbedingungen (temperatur-)stabil sein und nicht mit dem Substrat um Koordinationsstellen konkurrieren. [7, 15, 65, 151]

In dieser Arbeit wurden für die Immobilisierung von Katalysatoren ionische Flüssigkeiten (IL, *ionic liquid*) als Lösungsmittel genutzt. Wie ihr Name bereits andeutet, bestehen diese ausschließlich aus Ionen, besitzen aber im Vergleich zu klassischen Salzen einen niedrigen Schmelzpunkt ( $< 100\text{ °C}$ ) und zeichnen sich zudem durch einen sehr niedrigen Dampfdruck aus. Die Variation von Anionen und Kationen erlaubt es, die Eigenschaften wie z. B. Schmelztemperatur, Viskosität, Dichte und Mischungseigenschaften an die Anforderungen der jeweiligen Aufgabe anzupassen. [7, 65, 152]

Bei der Dehydrierung von n-Alkanen trifft die flüssige, polare IL auf ein flüssiges, unpolares Produkt. Da auch das (flüssige) Substrat sehr unpolar ist, steht lediglich die Phasengrenzfläche zwischen Substrat und Lösungsmittel für die Reaktion zur Verfügung. Im Sinne einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit ist dies von großem Nachteil [7, 65]; im Sinne einer kontinuierlichen Prozessfahrweise ist diese Eigenschaft jedoch essentiell, denn sie ermöglicht, dass eine flüssige IL-Säule von unten mit flüssigem Substrat kontinuierlich durchströmt werden kann und anschließend eine „*In-situ*-Phasentrennung“ stattfindet. Das Substrat wird hier so durch den Reaktor geleitet, dass es in der IL Tropfen ausbildet (Emulsion); deshalb spricht man (in Anlehnung an eine Durchströmung mit Gas = Blasensäule) von einer Tropfensäule [153]. In Abb. 2-9 ist ein Schema einer solchen Tropfensäule gezeigt.

Da in diesem System nur die Phasengrenzfläche im „Reaktor“ (Abb. 2-9) für die Reaktion zur Verfügung steht, ist deren Ausmaß von enormer Bedeutung. In einer Tropfensäule ist sie umso größer, je kleiner die Tropfen sind. Deren Größenverteilung, Form und Koaleszenzverhalten wiederum hängt von etlichen Faktoren ab wie z. B. den physikalischen Stoffeigenschaften der Fluide, der Strömungsgeschwindigkeit des Substrats und der Porenradialverteilung der Fritte [153]. Die Phasentrennung erfolgt direkt im

Anschluss im „Abscheider“ (vgl. Abb. 2-9) unter Ausbildung eines IL-Schaums.



**Abb. 2-9:** Schema einer kontinuierlichen Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse aus IL als Katalysatorphase und n-Alkan als Substratphase, genannt Tropfensäule [153].

### 2.4.3 Das SILP-Konzept (*Supported Ionic Liquid Phase*)

Dieser Ansatz ist eine direkte Weiterentwicklung des SLP-Konzepts (*supported liquid phase*) für ein Fest-Flüssig-Zweiphasensystem, mit der es gelingt, die bisherigen Nachteile zu überwinden (vgl. Kap. 2.3.1). Für den SILP-Katalysator wird die mit dem katalytisch wirksamen Metallkomplex beladene IL als dünner Film auf einem porösen Trägermaterial aufgetragen. Dadurch sind zur Immobilisierung der gleichen Menge des aktiven Komplexes im Vergleich zur Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse nur noch geringe Mengen ionischer Flüssigkeit notwendig, wobei gleichzeitig die Beweglichkeit

des einzelnen Metallkomplexes nur geringfügig eingeschränkt wird. Durch die Porosität des Feststoffs ist außerdem eine definierte Oberfläche vorgegeben, die nach der Beschichtung als Reaktionsfläche zur Verfügung steht. Somit reduziert sich der Stofftransportwiderstand der IL-Phase auf ein Minimum. [7, 15, 154]

SILP-Katalysatoren können sowohl bei einem flüssigem Substrat als auch bei Gasphasenreaktionen verwendet werden [7]. Die erstgenannte Variante wurde in dieser Arbeit im Rahmen der Dehydrierung eingesetzt, wobei durch ein flüssiges Reaktionsmedium die Gefahr besteht, dass der Komplex ausblutet bzw. die IL in die umgebende Phase ausgewaschen wird [7]. Eine möglichst geringe Löslichkeit der IL und des Katalysators in der Produkt- bzw. Substratphase ist daher Voraussetzung [154]. Entsprechend der Anlagenkonzeption (vgl. Kap. 4.1.1) wurde die Katalysatorschüttung im Reaktor von unten angeströmt, so dass sich eine Wirbelschicht ausbildet.

Die zweiphasige kontinuierlichen Hydroformylierung (Fest-Gas-System) wurde in einem Festbettreaktor durchgeführt, das heißt die fixierte Katalysatorschüttung aus SILP-Partikeln wurde von oben angeströmt (vgl. Kap. 4.2.1). Diese Fahrweise nutzt den sehr niedrigen Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten aus, da so der Austrag durch den Gasstrom minimal gehalten wird [154].

### 2.5 Übersicht über die Ziele des Projektes Valery

Die Untersuchungen, die zu dieser Arbeit geführt haben, wurden im Rahmen des Projektes „*Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und CO<sub>2</sub> - Valery*“ durchgeführt. Das von 2010 bis 2014 bestehende Projekt wurde innerhalb der Fördermaßnahme „*Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO<sub>2</sub>*“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Neben dem *Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (CVT)* der Universität Bayreuth waren an diesem Projekt das *Leibniz Institut für Katalyse e. V. (LIKAT)* aus Rostock und die *Evonik Industries AG (Evonik)* aus Essen beteiligt.

Im Rahmen des Gesamtprojektes *Valery* sollten Aspekte der sogenannten „*Green Chemistry*“ auf zwei wichtige Prozesse der chemischen Industrie angewendet werden. Der Schwerpunkt im Falle der Dehydrierung lag dabei auf der Steigerung der Energieeffizienz durch die Nutzung von Lichtenergie, idealerweise im sichtbaren Wellenlängenbereich durch Sonnenlicht an Stelle von thermischer Energie. Im Falle der Hydroformylierung waren die stoffliche Nutzung von CO<sub>2</sub> und der Austausch des teuer produzierten Kohlenmonoxids das Ziel. CO<sub>2</sub> ist im Gegensatz zu CO ungiftig und einfacher zu handhaben, gilt jedoch als klimaschädlich, so dass eine Wiederaufnahme in die Wertschöpfungskette als C<sub>1</sub>-Baustein nicht nur die Anlagensicherheit erhöhen, sondern auch eine Nutzung des einmal erzeugten Treibhausgases (etwa aus Kraftwerksprozessen) ermöglichen würde. Gleichzeitig sollte in beiden Fällen ein optimaler Prozessaufbau unter den Aspekten der Heterogenisierung des homogenen Katalysators entwickelt werden.

Nachdem frühzeitig erkannt wurde, dass für die Umsetzung des Forschungsvorhabens eine direkte Kombination beider Prozesse in Form der Direktcarbonylierung des Alkanes nicht zielführend sein würde, wurden die beiden Teilschritte Dehydrierung und Hydroformylierung unabhängig voneinander untersucht. Die Aufgabenverteilung innerhalb des Projektes auf die beteiligten Projektpartner war wie folgt:

## 2 Theoretische Grundlagen

---

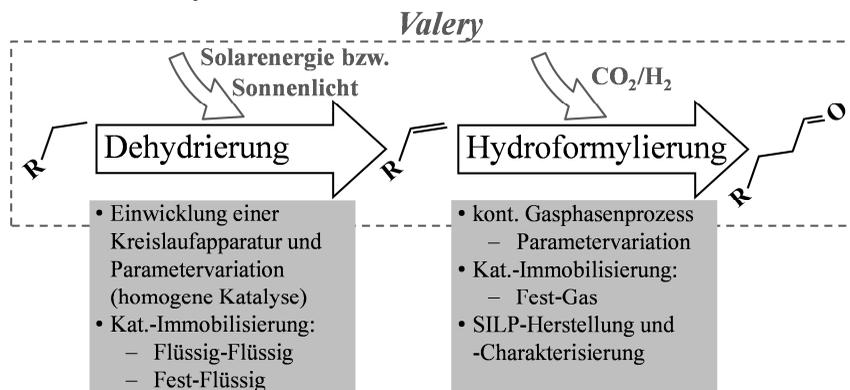
- Die Entwicklung und das “*Screening*“ homogener Katalysatoren für beide Reaktionen oblagen aufgrund der umfangreichen Kenntnisse in der Katalysatorsynthese dem *LIKAT*.
- Neben kinetischen Untersuchungen zur Dehydrierung war es Aufgabe des *CVT*, seine Erfahrungen im Bereich der Katalysatorimmobilisierung auf die homogenen Katalysatoren anzuwenden und diese zu charakterisieren. Dafür war zudem die Entwicklung eines Anlagenkonzeptes für die Nutzung der immobilisierten Katalysatoren im Rahmen der fotokatalytischen Dehydrierung notwendig.
- Basierend auf den Ergebnissen der Projektpartner sollte *Evonik* die kinetischen Parameter der Reaktionen bestimmen, Reaktorkonzepte erstellen und zu einem Modell für ein Gesamtverfahren zusammenführen. Ausgehend von diesem Modell sollte insbesondere eine ökonomische und ökologische Bewertung des neuen Verfahrens durch ein *Life-Cycle-Assessment* und Potentialanalyse erarbeitet werden.

### 3 Umfang der Untersuchungen

Im Rahmen der in Kapitel 2.5 beschriebenen Zielsetzung des Projektes lag der Fokus dieser Arbeit zunächst auf der Katalysatorimmobilisierung für die *fotokatalytische Dehydrierung* von Alkanen. Die Immobilisierung in Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Zweiphasensystemen machte die Auswahl einer ionischen Flüssigkeit und deren Untersuchung hinsichtlich ihrer Stabilität unter Reaktionsbedingungen erforderlich; des Weiteren wurde ihr Löseverhalten mit der Substratphase und das *Leaching* des Katalysators untersucht sowie eine Charakterisierung verschiedener Trägermaterialien zur Herstellung der SILP-Katalysatoren durchgeführt (vgl. Kap. 5.3.11). Der verwendete Rh-Katalysatorkomplex wurde vom *LIKAT* synthetisiert.

Für die Untersuchung der fotokatalytischen Dehydrierungsreaktion wurde ein Anlagenkonzept entwickelt, das eine Versuchsdurchführung mit einem homogenen Katalysatorsystem, einem Fest-Flüssig- und einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem ermöglichte. Außerdem sollte die Anlage eine Weiterentwicklung zu einem kontinuierlichen Verfahren zulassen (vgl. Kap. 4.1.1).

Abb. 3-1 zeigt einen schematischen Überblick über den Untersuchungsumfang innerhalb des Projektes.



**Abb. 3-1:** Schematische Zusammenfassung des Untersuchungsumfangs dieser Arbeit innerhalb des Projektvorhabens *Valery*.

Nachdem sich die Dehydrierung an immobilisierten Katalysatoren als machbar, aber sehr ineffizient erwies, wurden kinetische Untersuchungen am

### 3 Umfang der Untersuchungen

---

homogenen Katalysesystem aus  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$ -Komplexen in Octan durchgeführt. Die Parametervariation umfasste unter anderem den Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen an Katalysator sowie Akzeptorolefin, die Variation der Temperatur, die Zugabe verschiedener Additive und Gase sowie die Variation der Strahlungsintensität (vgl. Kap. 5.3.1 bis 5.3.10). Während der Versuche zeigte sich eine deutliche Desaktivierung des Katalysators, so dass auch dies Gegenstand der Untersuchungen wurde (vgl. Kap. 5.4).

Nachdem im Verlauf des Projektes am *LİKAT* die Entwicklung eines effizienten homogenen Katalysators für die *Hydroformylierung mit  $\text{CO}_2$*  gelungen war, wurden auch hierfür Untersuchungen am immobilisierten Katalysator im Fest-Gas-Zweiphasensystem durchgeführt. Die Immobilisierung nach dem SILP-Konzept sowie der Reaktoraufbau wurden Literaturangaben nachempfunden, wobei das Anlagenkonzept an vorhandene Gegebenheiten angepasst wurde (vgl. Kap. 4.2.1). Die Untersuchungen umfassten die Herstellung und Charakterisierung verschiedener SILP-Katalysatoren (vgl. Kap. 4.2.3) und die Durchführung der RWGS sowie der Hydroformylierung mit Synthesegas und  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ -Gasgemischen (vgl. Kap. 6.1). Außerdem wurden innerhalb der Messreihen unter anderem folgende Parameter variiert:  $\text{H}_2$ -Partialdruck, Verweilzeit, Chloridgehalt, Liganden, Porenfüllgrad.

## 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Im folgenden Kapitel werden die verwendeten Anlagen (Kap. 4.1.1 bzw. 4.2.1), die Versuchsdurchführung (Kap. 4.1.2 und 4.1.3 bzw. 4.2.2) und die Versuchsauswertung (Kap. 4.1.4 bzw. 4.2.4) beschrieben. Außerdem wird die Methodik der Katalysatorcharakterisierung dargelegt (Kap. 4.2.3). In Kapitel 4.1 erfolgt dies für die Experimente zur Dehydrierung und in Kapitel 4.2 finden sich diese Angaben zu den Hydroformylierungsexperimenten.

### 4.1 Dehydrierung von Alkanen

#### 4.1.1 Aufbau der verwendeten Apparaturen

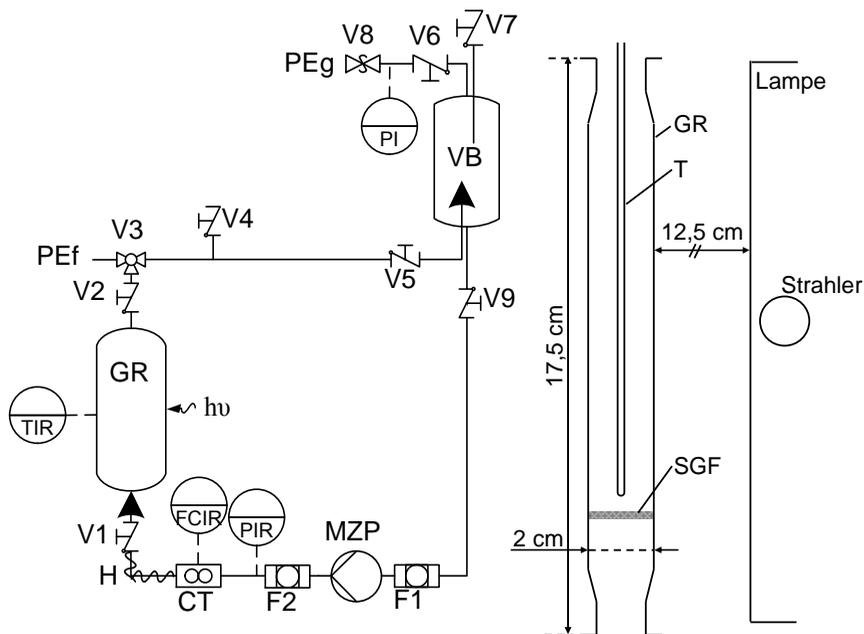
##### Kreislaufapparaturen

Für die Dehydrierung von Alkanen kamen überwiegend zwei Kreislaufapparaturen zum Einsatz, die im Wesentlichen aus den gleichen Komponenten bestehen, wie die Verfahrensfließbilder in Abb. 4-1 und Abb. 4-2 zeigen: Reaktor (GR = Glasreaktor, TLR = Tauchlampenreaktor) mit Thermoelement, Pumpe (MZP = Mikrozahnringpumpe, KP = Kolbenpumpe/SP = Schlauchpumpe), Vorratsbehälter (VB) sowie Druck- und Durchflusssensoren. Genauere Angaben zu den verwendeten Bauteilen finden sich in Tab. A-1 im Anhang A.2.1.

In der Kreislaufapparatur I wird eine Mikrozahnringpumpe der Firma *Micropump* (MZP) genutzt, deren Drehzahl über einen externen Durchflussregler (*CORI TECH*, CT) auf einen vorgegebenen Volumenstrom geregelt wird. Vor und hinter der Pumpe ist je ein 15 µm Filter in den Kreislauf integriert, um den Pumpenkopf vor Verunreinigungen zu schützen. Der Reaktorzulauf ist beheizbar (H) und wurde bei den meisten Untersuchungen auf 110 °C eingestellt, um eine Reaktortemperatur von ca. 65 °C bereitzustellen. Der Reaktor (GR) selbst besteht aus einem senkrecht verbauten Rohr aus Borosilikatglas mit einem Innendurchmesser von 2 cm und einer Länge von 17,5 cm; die Wandstärke beträgt ca. 2 mm. Auf einer Höhe von ca. 3,5 cm befindet sich eine Sinterglasfritte (SGF) mit Porengrößen von 40 bis 100 µm [155]. Die Überwachung der Reaktortemperatur erfolgt über ein Thermoelement (T), das von oben in den Reaktor eingeführt wird und ca. 5 mm über der Fritte positioniert ist. Diese Temperaturdaten, der

#### 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Volumenstrom und der Druck, der zwischen Pumpe und *CORI TECH* (CT) gemessen wird, werden über ein Messprogramm aufgezeichnet.



a) Verfahrensfliessbild der Anlage I

b) Reaktoraufbau in Anlage I

**Abb. 4-1:** a) Fließbild von Kreislaufapparatur I. CT: Durchflussregler (CORI-TECH), F1 und F2: Filter (15  $\mu\text{m}$ ), FCIR: *flow control indication recording* (Durchflussmessung), GR: Glasreaktor, H: Heizung, MZP: Pumpe, PE: Probenentnahme gasförmiger (g) oder flüssiger (f) Proben, PI(R): *pressure indication (recording)* (Druckmessung), VB: Vorratsbehälter, V1 bis V9: Absperr- und Zweivehähne bzw. Überströmventil; b) Schematische Darstellung des Reaktoraufbaus. GR: Glasreaktor, T: Thermoelement, TIR: *temperature indication recording* (Temperaturmessung), SGF: Sinterglasfritte (Porositätsklasse 2 (40 - 100  $\mu\text{m}$ ) [155]).

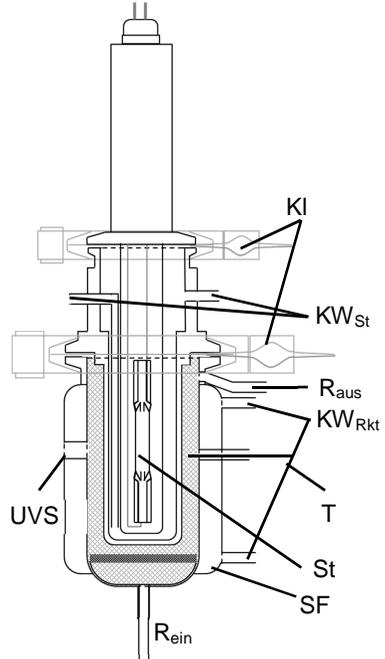
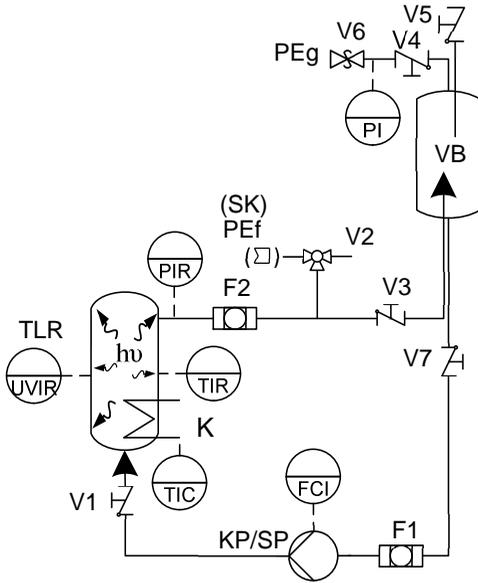
Oberhalb des Reaktors ist die Möglichkeit zur Entnahme von flüssigen Proben über einen Zweivehahn realisiert (PEf). Auf dem Weg vom Reaktor zurück

zur Pumpe befindet sich ein Stahlgefäß, das als Vorratsbehälter (VB) dient und über ein Überströmventil (V8) die Möglichkeit zur Entnahme gasförmiger Proben bietet (PEg). Bei Experimenten, die mit einem offenen Anlagensystem durchgeführt wurden, wurde an das Überströmventil (V8) zusätzlich ein Gasbeutel angebracht. Dieser fasst 3 l und ermöglicht, gebildetes Gas zu sammeln, ohne dabei Druck aufzubauen. Außerdem ist er mit einem Septum ausgestattet, über das Proben des gesammelten Gases entnommen werden können. An dem Dreiwegehahn V4 und dem Absperrventil V7 besteht jeweils die Möglichkeit Gas in das System einzuleiten, zum einen um die Anlage mit Inertgas zu spülen (V4) und zum anderen um Reaktionsgas einzubringen (V7). Die UV-Strahlung wird in dieser Apparatur über einen Flächenstrahler *UV-F400* der Firma *Hartmann* (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1) eingetragen. Die Lampe ist im Abstand von ca. 12,5 cm mittig vor dem Reaktor positioniert und strahlt waagrecht auf das von unten durchströmte Glasrohr. Um die Anzahl der in den Reaktor einfallenden Photonen zu maximieren, ist um den Reaktor ein Reflektor aus gebogenem Stahlblech angebracht.

Der Kreislauf II ist analog aufgebaut. Hier ist entweder eine Kolbenpumpe (KP) der Firma *Knauer* oder eine Schlauchpumpe (SP) der Firma *Ismatec* (KP/SP, vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1) verbaut. Die Kolbenpumpe hat einen integrierten Durchflussmesser und der Pumpenkopf ist an einen Kryostaten *Eco Gold* der Firma *Lauda* angeschlossen (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1); die Kühlung des Pumpenkopfes ist notwendig, um beim Fördern von Flüssiggasen eine Beschädigung der Kolben durch Kavitäten zu vermeiden. Der Durchfluss der Schlauchpumpe wurde vor dem Einbau kalibriert, kann aber während des Experiments nicht kontrolliert werden. Eine Kühlung dieser Pumpe ist nicht erforderlich. In der Apparatur KA II ist im Gegensatz zu KA I eine Beheizung des Reaktorzulaufs nicht installiert. Dies ist im Falle des Tauchlampenreaktors (TLR) nicht nötig, da aufgrund der sehr hohen Strahlungsintensität eine starke Wärmeentwicklung im Reaktor vorliegt, sodass das System sogar gekühlt werden muss. Der TLR besteht aus einem Stahlgehäuse, in das der Strahler mit einem gläsernen Schutzmantel von oben eingeführt und mit einer Klemme befestigt wird. Für die Kühlung (K) des Systems ist sowohl der Schutzmantel des Strahlers als auch die Außenwand des Reaktors doppelwandig gefertigt und mit Kühlwasseranschlüssen versehen. Die beiden Kühlkreisläufe sind in

Reihe mit einem Kryostaten/Thermostaten geschaltet (1. Thermostat, 2. Strahler, 3. Reaktor). Zum Einsatz kamen der *Eco Gold* der Firma *Lauda* bzw. der *S/F3* der Firma *Haake* (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1); dadurch lassen sich Reaktortemperaturen im gewünschten Bereich von 40 bis 70 °C realisieren. Des Weiteren ist der TLR mit einem Thermoelement und einem UV-Sensor ausgestattet; letzterer gibt die Intensität der aus dem Reaktormedium austretenden Strahlung in  $\text{W m}^{-2}$  wieder und ist bereits ab Werk kalibriert. Die Leistung des Strahlers kann zwischen 25 und 100 % stufenlos eingestellt werden. Das Signal des UV-Sensors sowie die Temperatur des Thermostaten und der Volumenstrom werden nicht elektronisch erfasst. Die Reaktortemperatur und der Systemdruck, der am Reaktorausgang gemessen wird, können wie in KA I über ein Messprogramm aufgezeichnet werden. Am Reaktorausgang befindet sich außerdem ein 15  $\mu\text{m}$  Filter (F2); ein zweiter Filter ist in dieser Anlage wie auch bei KA I direkt in den Zulauf zur Pumpe montiert, um diese vor Verunreinigungen zu schützen (F1). Im Kreislauf hinter F2 folgt ein Dreiwegehahn (V2), der die Möglichkeit zur Probenentnahme des flüssigen Reaktionsmediums bietet (PEf). Für die Probenentnahme aus dem flüssigen Reaktionsmedium bei der Verwendung von Flüssiggas als Substrat wird an dieser Stelle der weibliche Teil eines Schnellkupplungssystems angebracht. Dies erlaubt eine Probenentnahme unter Reaktionsbedingungen ( $> 2$  bar). Eine genauere Beschreibung dieses sogenannten *Double-End Shutoff*-Systems der Firma *Swagelok* findet sich im Anhang A.1.

Ebenfalls bei V2 besteht die Möglichkeit, Spülgas zur Inertisierung des Systems zuzugeben. Auf dem weiteren Weg zurück zur Pumpe befindet sich ein Vorratsbehälter (VB) mit der gleichen Bauweise und den gleichen Funktionen wie in KA I: Am Kopf ist ein Überströmventil (V6) zur Probenentnahme aus der Gasphase (PEg) angebracht sowie ein Absperrhahn zum Anschluss eines Reaktionsgases (V5). Auch in KA II wird für die experimentelle Durchführung mit einem offenen Anlagensystem ein Gasbeutel an das Überströmventil angeschlossen und über ein Septum die Entnahme von Gasproben ermöglicht.



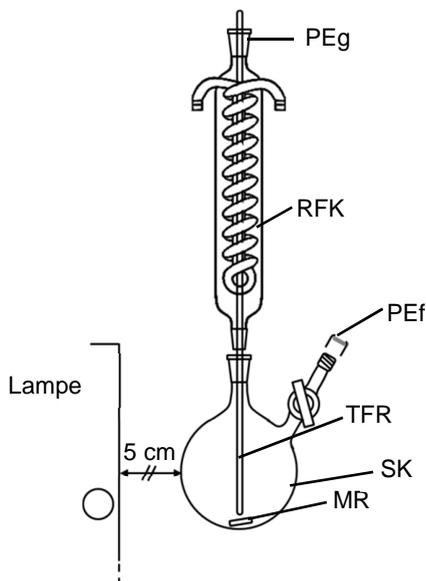
a) Verfahrensfließbild der Anlage II

b) Aufbau des Tauchlampenreaktors (TLR)

**Abb. 4-2:** a) Fließbild der Kreislaufapparatur II. F1 und F2: Filter, K: Kühlung, FCI: *flow control indication* (Durchflussmessung), KP/SP: Kolbenpumpe/Schlauchpumpe, PE: Probenentnahme gasförmiger (g) oder flüssiger (f) Proben, (SK: Schnellkupplung, nur bei Butandehydrierung), PI(R): *pressure indication (recording)* (Druckmessung), TIC/R: *temperature indication control/recording* (Temperaturmessung), TLR: Tauchlampenreaktor, VB: Vorratsbehälter, V1 bis V7: Ventile (Absperr- und Zweiwegehähne bzw. Überströmventil); b) Schematische Darstellung des Reaktoraufbaus. KI: Klemme, KW: Kühlwasser (Rkt: Reaktor, St: Strahler), R: Reaktor (ein: Einlass, aus: Auslass), SF: Stahlfritte, St: Strahler, T: Thermoelement, UVIR: *uv-lightintensity indication recording* (UV-Intensitätsmessung), UVS: UV-Sensor.

### Rückflussapparatur

Um die gewonnenen Ergebnisse aus den Kreislaufapparaturen einordnen zu können, wurde die Dehydrierung zusätzlich in einer Rückflussapparatur durchgeführt, wie sie in Abb. 4-3 dargestellt ist. Diese besteht aus einem 100 ml Rundkolben mit Schlenkhahn (SK). Der Hahn schließt mit einer GL 14-Verschraubung ab, auf die ein Septum zur Probenentnahme (PEf) aufgebracht ist.



**Abb. 4-3:** Rückflussapparatur bestehend aus: PE: Probenentnahme gasförmiger (g) oder flüssiger (f) Proben, MR: Magnetrührer, RFK: Rückflusskühler, SK: Schlenk Kolben (100 ml), TFR: Thermoelementführungsrohr [156].

Der Kolben ist mit einem Rückflusskühler (RFK) verbunden; dieser ist mit einem Septum verschlossen, durch das die entstehenden Gase in einen Gasbeutel eingeleitet werden und die Möglichkeit zur Entnahme von Gasproben bietet. Ebenfalls durch das Septum und durch die Kühlschlange des RFK ist zur Temperaturmessung ein Thermoelementführungsrohr (TFR) im Reaktionsmedium positioniert. Das Reaktionsgemisch wird mit einem

Magnetrührer (MR) gerührt. Die Bestrahlung erfolgte mit demselben Flächenstrahler (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1), der auch für Kreislaufapparatur I genutzt wurde. Der Strahler wird dafür im Abstand von ca. 5 cm neben dem Kolben positioniert (vgl. Abb. 4-3).

### 4.1.2 Versuchsdurchführung

#### Kreislaufapparaturen

Vor jedem Experiment werden die gereinigten Bauteile zusammengesetzt und die Anlage über Nacht durch Aufpressen von 2 bis 3 bar Argon (Ar) auf Dichtigkeit geprüft. Die experimentelle Durchführung der Butandehydrierung in KA II erforderte, dass ebenfalls am Vortag die Kühlung des Pumpenkopfes der Kolbenpumpe gestartet wurde, um die notwendigen Temperaturen von ca. 8 °C gewährleisten zu können; hierfür wird der Kryostat auf eine Solltemperatur von -20 °C eingestellt. Damit der Pumpenkopf nicht durch Feuchtigkeit einfrieren kann, wird er zuvor entweder gründlich mit Argon gespült oder mit Flüssiggas gefüllt.

Die Reaktionslösung wird in der Glovebox präpariert, um den Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehalt in der Lösung zu minimieren. Hier wird die gewünschte Menge des Rhodiumkatalysators  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  und des destillierten Octans in einen Schlenkkolben eingewogen. Gegebenenfalls werden zusätzlich Additive oder der Wasserstoffakzeptor zugegeben. Die Komponenten werden solange gerührt bis sich der Katalysator gelöst hat (ca. 1 h). Im Anschluss wird der Kolben ausgeschleust. Bei der Butandehydrierung wird der Katalysator in der Glovebox in ein Gefäß abgewogen und direkt ausgeschleust. Die Katalysatormenge sowie die notwendige Menge getrocknetes Lösungsmittel (Toluol) werden mittels Schlenktechnik in einen Kolben gefüllt und ebenfalls solange gerührt bis der Katalysator gelöst ist. In beiden Fällen wird nun das Gemisch in den sekurierten Vorratsbehälter (VB) überführt. Dafür wird der Schlenkkolben mit einem Septum verschlossen, durch das ein 3 mm Rohr zum Vorratsbehälter führt. Durch die Erzeugung eines Unterdrucks im Vorratsbehälter und eines Überdrucks im Kolben mittels Argon wird die Flüssigkeit in den Vorratsbehälter gefördert. Im Falle der Dehydrierung von Butan muss das Substrat nun zu dem Katalysator-Lösungsmittel-Gemisch in

den VB eingefüllt werden. Dafür werden eine Butangasflasche mit Steigrohr und der Vorratsbehälter an die Pumpe der KA II angeschlossen und die gewünschte Menge Butan gefördert. Aus der Differenz des Gewichtes des Gefäßes vor und nach dem Befüllen mit Butan wird die eingefüllte Butanmenge überprüft. Detaillierte Angaben zu den verwendeten Chemikalien, ihren Bezugsquellen sowie Trocknungs- und Lagerungsbedingungen finden sich im Anhang A.3.

In beiden Fällen wird nun die Anlage mindestens 20 min mit Argon gespült, um den Feuchtigkeits- und Luftgehalt im System möglichst zu minimieren. Dann kann der VB angeschlossen und die Absperrhähne V5 und V9 (KA I) bzw. V3 und V7 (KA II) geöffnet werden. Nach Füllen des Kreislaufs (durch kurzzeitiges Umpumpen) wird das Überströmventil (V8 (KA I) bzw. V6 (KA II)) am VB befestigt.

Im Falle der Octandehydrierung wird nun der Überdruck aus dem System entlassen. Soll das System offen betrieben werden, so wird nun ein Gasbeutel an den Gasauslass angeschlossen; für eine geschlossene Prozessfahrweise wird das Überströmventil mit einem Septum dicht verschlossen. Proben können so aus dem Gasbeutel oder dem sich aufbauenden Gaspolster entnommen werden. Im Falle der Butandehydrierung stellt sich der Dampfdruck des Butans bei Raumtemperatur ein (2,08 bar bei 20 °C [157]). Das Überströmventil wird bereits im Voraus auf den gewünschten Druck eingestellt (3 - 5 bar). Auch hier wird zur Realisierung eines offenen Anlagensystems ein Gasbeutel angeschlossen und für eine geschlossene Prozessführung ein Septum aufgeschraubt. Außerdem wird zu diesem Zeitpunkt eine Probe des Butan-Lösungsmittel-Gemisches entnommen, um dessen Zusammensetzung zu Reaktionsbeginn zu bestimmen. Bei der Octandehydrierung erfolgt die Entnahme dieser sogenannten Nullprobe bereits in der Glovebox. Zum Abschluss der Versuchsvorbereitungen werden die Messprogramme zur Regelung der Pumpe (KA I) und Aufzeichnung der Temperatur- und Druckmessung gestartet.

Nach der Vorbereitung kann das Experiment durchgeführt werden: Bei KA I wird dafür die Pumpe (MZP, meist ca. 1 l h<sup>-1</sup>), die Zulaufheizung zum Reaktor (H, meist 110 °C), ein Lüfter zur Kühlung der Elektronik der UV-Lampe und

der Flächenstrahler eingeschaltet. Bei KA II wird neben der Pumpe (KP, 1 l h<sup>-1</sup>) auch die Reaktorkühlung (K) und die Tauchlampe in Betrieb genommen.

Die Experimente in der Anlage KA I laufen über mehrere Tage (5 - 10 d); in dieser Zeit werden mindestens zweimal täglich Gasproben analysiert. Diese werden, wie bereits erwähnt, über ein Septum am Vorratsbehälter oder am Gasbeutel mit einer Spritze entnommen (PEg) und gaschromatographisch untersucht (*Clarus 500* der Firma *PerkinElmer*, vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-3). Proben aus der Flüssigphase werden nach drei und jeweils nach 24 Stunden nach Versuchsbeginn entnommen. Je nachdem, ob die Anlage als offenes oder geschlossenes System betrieben wird, erfolgt die Entnahme durch den Überdruck im System oder die Probe wird von der Pumpe herausgefördert (PEf). Mit jeder Probe werden zwischen 1 und 1,5 ml entnommen. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe wird mittels Gaschromatographie bestimmt (Octan: *CP 3800* der Firma *Varian*, vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-2; Butan: *450-GC* der Firma *Bruker*, vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-4). Der Verlauf der Rh-(CO)-Bindungskonzentration kann über Messungen im UV/Vis-Spektrometer verfolgt werden (siehe Kap. 4.1.4). Genauere Angaben zu den verwendeten Analysegeräten finden sich im Anhang A.2.1.

Die Kreislaufapparatur II wird zwischen drei und fünf Tagen betrieben. Die Entnahme und Analyse der Gasproben erfolgt analog zu KA I. Bei der Untersuchung der Octandehydrierung ist auch die Analyse der Flüssigproben analog, allerdings erfolgt die Probenentnahme nach drei und jeweils nach zwölf Stunden nach Versuchsbeginn.

Für die Entnahme der Proben aus der Flüssigphase im Falle der Butandehydrierung wird ein Schnellkupplungssystem der Firma *Swagelok* genutzt. Eine genaue Beschreibung dieses *Double-End Shutoff*-Systems findet sich im Anhang A.1. Die weibliche Komponente (*Body*) des Systems ist an der Anlage befestigt. Die zweite Komponente (*Stem*) bildet zusammen mit einem Blindstopfen und einem PTFE-Schlauch einen Probenkörper mit einem Volumen von ca. 0,5 ml. Zur Entnahme der Probe wird dieser Probenkörper an die Anlage angeschlossen und mit Flüssigkeit gefüllt. Anschließend wird die flüssige Probe in einen ca. 100 ml fassenden Gassammelbehälter verdampft, der wiederum mit einem Septum versehen ist. Für die Analyse der Probe wird diese mit einer Spritze aus dem Gassammelbehälter entnommen und im

Gaschromatographen eingespritzt. Eine detailliertere Beschreibung des Vorgangs und des Behälters findet sich im Anhang A.1.

Am Ende eines Versuchs werden die Lampe, die Pumpe und die Heizung bzw. Kühlung ausgeschaltet und die Anlage abgekühlt; das verbliebene Octan wird in ein Glasgefäß umgefüllt, das Butan wird verdampft. Anschließend werden die Filter, die Reaktoranschlüsse und in KA I auch der Glasreaktor aus der Anlage ausgebaut. Es erfolgt eine gründliche Reinigung mit Ethanol in einem Ultraschallbad. Die Bauteile werden im Trockenschrank (100 °C) bis zum erneuten Einbau in die Anlage getrocknet. Die Rohrleitungen, der Pumpenkopf, der Vorratsbehälter und in KA II auch der Reaktor sowie die Tauchlampe werden mehrfach mit Ethanol gespült und mit Druckluft getrocknet.

#### **Rückflussapparatur**

Für die Experimente in der Rückflussapparatur wird das Reaktionsgemisch, wie oben bereits beschrieben, in der Glovebox präpariert. Eine Probe des Ausgangsgemisches wird in der Glovebox entnommen. Der Schlenkkolben (SK) wird anschließend ausgeschleust und über die GL-Verschraubung an eine Argonleitung angeschlossen. Damit kann beim Aufsetzen des Rückflusskühlers (RFK) auf den Kolben dieser mit Ar durchströmt und der Kontakt mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit unterbunden werden. Nach Beendigung der Ar-Spülung (nach einigen Minuten) wird die Argonleitung entfernt und die GL-Verschraubung mit einem Septum verschlossen (PEf). Gleichzeitig wird an den Gasauslass ein Gasbeutel angeschlossen (PEg). Mit Einschalten des Flächenstrahlers und des Magnetrührers (MR) startet das Experiment.

Gasproben können nun analog zu den Kreislaufapparaturen entnommen werden. Die Proben aus der Octanphase werden mit Hilfe einer Spritze durch das Septum an der GL-Verschraubung entnommen. Die Analytik erfolgt, wie oben beschrieben (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-2).

### 4.1.3 Versuchsvorbereitung und -durchführung unter Verwendung immobilisierter Katalysatoren

#### Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse

Für die Durchführung der Experimente mit einem immobilisierten Katalysator im Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem wird KA I verwendet. Hierfür muss der Reaktor gegen ein baugleiches Stück mit einer Fritte der Porositätsklasse 4 (10 - 16  $\mu\text{m}$ ) ausgetauscht werden [155]. Dies ist notwendig, damit die IL, die als Lösungsmittel für den Katalysator dient, im Reaktor verbleibt und nicht durch die Poren der Fritte tropft.

Die für die Versuche verwendete IL [EMIM][Ntf<sub>2</sub>] wird getrocknet, mit Argon begast und in die Glovebox eingeschleust (vgl. Anhang A.3). Hier werden die gewünschten Mengen IL und Katalysator in einen Kolben eingewogen und solange gerührt, bis der Katalysator vollständig gelöst ist; das Gemisch wird in eine gasdichte Spritze eingefüllt. Die 3 mm Kanüle, die über ein *Luer-Lock*-System mit der Spritze verbunden ist, wird mittels Klemmringverschraubungen auf einen 6 mm Anschluss erweitert und mit einem Blindstopfen verschlossen.

Ebenfalls in der Glovebox wird die benötigte Menge Substrat in einen Schlenkkolben gefüllt. Beides kann nun ausgeschleust werden. Das Octan wird, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, in den Vorratsbehälter überführt, dieser an die gereinigte und gespülte Anlage angeschlossen und das Substrat bis kurz unterhalb der Fritte gepumpt. Nun wird die Pumpe gestoppt, der Absperrhahn V1 (vgl. Abb. 4-1) geschlossen und über V4 Argon in das System eingeleitet. Anschließend wird das Thermoelement am oberen Ende des Reaktors abgeschraubt und dort die mit IL gefüllte Spritze befestigt. Um den durch das einströmende Argon entstehenden Druck aus dem System zu entfernen, wird der Kreislauf an V5 gegen Atmosphäre geöffnet. In den inertisierten und drucklosen Reaktor kann nun die mit Katalysator beladene IL eingespritzt werden. Im Anschluss muss der Austausch der Spritze gegen das Thermoelement, das Ausschalten des Ar-Stroms und das Schließen des Kreislaufs zügig durchgeführt werden, damit die IL nicht durch die Fritte tropft, bevor die Pumpe das Substrat im Gegenstrom durch den Reaktor fördert.

Durch die Tröpfchenbildung des Octans in der IL kommt es zu einer Schaumbildung am Ende der IL-Säule im Reaktor (vgl. Kap. 2.4.2). Um diese gering zu halten, muss der Octanvolumenstrom im Vergleich zu sonstigen Pumpraten von  $1 \text{ l h}^{-1}$  auf ca.  $250 \text{ ml h}^{-1}$  reduziert werden.

### **Fest-Flüssig-Zweiphasenkatalyse**

Die Fest-Flüssig-Zweiphasenkatalyse wird ebenfalls in der Anlage KA I durchgeführt. Allerdings muss dafür der Anschluss am Reaktorausgang modifiziert werden, da ein Austrag fester Katalysatorpartikel vermieden werden muss. Deshalb wird am Reaktorkopf ein Flansch verbaut, der den Einbau einer zweiten Sinterglasfritte ermöglicht (Porositätsklasse 4  $\cong$  10 - 16  $\mu\text{m}$  [155]).

Der Reaktor inklusive der Absperrventile V1 und V2 sowie der Feststoffkatalysator werden in die Glovebox eingeschleust. Der SILP-Katalysator besteht aus einer Lösung des  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$ -Komplexes in der IL  $[\text{EMIM}][\text{Ntf}_2]$ , die auf einen inerten und porösen Glasträger aufgetragen wurde. Eine genaue Beschreibung der Herstellung dieses SILP-Katalysators findet sich im Anhang A.4.

In der Glovebox wird die gewünschte Menge Katalysator in den Reaktor eingewogen und dieser verschlossen. Außerdem wird die notwendige Menge Substrat in einen Schlenk Kolben gefüllt und anschließend beides ausgeschleust. Das Umfüllen des Octans in den Vorratsbehälter erfolgt, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert. Während des Spülvorgangs der Anlage mit Argon wird der Reaktor durch ein Stahlrohr ersetzt. Nachdem der Vorratsbehälter nach dem bekannten Muster angeschlossen wurde, kann das Stahlrohr unter einem permanenten, aber reduzierten Argonstrom gegen den Reaktor ausgetauscht werden. Die Versuchsdurchführung kann nun entsprechend Kapitel 4.1.2 fortgesetzt werden.

#### **4.1.4 Versuchsauswertung**

##### **Bestimmung der Produktausbeute und Selektivitäten**

Grundlage für die Auswertung der Dehydrierungsversuche hinsichtlich Umsatz, Ausbeute und Selektivität sind die Chromatogramme der

Flüssigproben. Für die gaschromatographische Analyse ist eine Verdünnung der Proben mit einem Lösungsmittel notwendig, um eine Auftrennung des Octans und der Octenisomere zu ermöglichen; als Lösungsmittel dient Cyclohexan (ca. 1 ml). Zusätzlich ist die Zugabe eines externen Standards erforderlich, um eine möglichst fehlerfreie quantitative Auswertung zu gewährleisten. Hierfür werden dem Cyclohexan ca. 15 µl n-Nonan und 20 Tropfen der Probe (ca. 0,25 ml) aus einer Pasteurpipette zugegeben. Die Mengen der drei Komponenten werden mit einer Feinwaage bestimmt und dienen als Grundlage zur Berechnung der Octenausbeute. Die Massenanteile der einzelnen Komponenten  $w_i$  werden nach Gl. (4-1) aus dem Massenanteil des externen Standards  $w_{Std}$  ermittelt:

$$w_i = w_{Std} \cdot \frac{A_i}{A_{Std}} \quad (4-1)$$

$A_i$  bzw.  $A_{Std}$  sind dabei die integrierten Chromatogrammflächen der jeweiligen Komponente  $i$  bzw. des Standards n-Nonan. Eine Berechnung des Umsatzes von Octan ( $X_{Octan}$ ) aus den Massenanteilen zu Versuchsbeginn (0) und zum Zeitpunkt ( $t'$ ) (Gl. (4-2)) ist aufgrund der hohen Octankonzentration in den Proben und einer damit verbundenen „Überladung“ der Peakfläche im Chromatogramm mit einer großen Ungenauigkeit verbunden.

$$X_{Octan}(t') = \frac{w_{Octan,0} - w_{Octan}(t')}{w_{Octan,0}} \quad (4-2)$$

Deshalb wird hier der Octanumsatz aus der Summe der Massenanteile der Produktkomponenten  $i$  zum Zeitpunkt  $t'$  und zu Versuchsbeginn (0) errechnet.

$$X_{Octan}(t') = \frac{\sum w_i(t') - \sum w_{i,0}}{w_{Octan,0}} \quad (4-3)$$

Bei den Massenanteilen der Produkte zu Versuchsbeginn  $w_{i,0}$  handelt es sich lediglich um Verunreinigungen des Einsatzstoffes; ihre Werte sind somit nahezu null. Da auch in Gl. (4-3) der fehlerbehaftete Massenanteil an Octan zu Versuchsbeginn eingeht ( $w_{Octan,0}$ ), wird hier ebenfalls ein fehlerbehafteter Umsatz berechnet; dieser Fehler ist aber nicht zu vermeiden. Ein Vergleich der Berechnungen des Umsatzes über Gl. (4-3) und (4-2) zeigt meist eine Abweichung von deutlich  $< 10 \%$ .

#### 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

---

Die Ausbeute einer Komponente ( $Y_i$ ) berechnet sich aus den Quotienten der gebildeten Komponenten ( $w_i(t) - w_{i,0}$ ) und der eingesetzten Octanmenge ( $w_{\text{Octan},0}$ ):

$$Y_i(t) = \frac{w_i(t) - w_{i,0}}{w_{\text{Octan},0}} \quad (4-4)$$

Die Selektivität ( $S_i$ ) einer Produktkomponente  $i$  ist als Quotient aus der Ausbeute dieser Komponente  $i$  und der umgesetzten Octanmenge ( $X_{\text{Octan}}$ ) definiert:

$$S_i = \frac{Y_i(t)}{X_{\text{Octan}}(t)} = \frac{w_i(t) - w_{i,0}}{\sum w_i(t) - \sum w_{i,0}} \quad (4-5)$$

Der Vergleich der Experimente erfolgt über den Bezug der Octanausbeuten oder Selektivitäten auf den jeweils selben Zeitpunkt ( $t'$ ); für  $t'$  kann dabei die Versuchszeit, die Verweilzeit oder eine modifizierte Zeit  $t'_{\text{mod}}$  herangezogen werden. Die Versuchszeit  $t$  entspricht der Laufzeit eines Experiments, während die Verweilzeit  $\tau$  lediglich die Zeitspanne umfasst, die das Substrat im Reaktor verbringt. Rechnerisch wird dafür die Versuchszeit mit dem Quotienten aus Reaktorvolumen  $V_{\text{Rkt}}$  und Substratvolumen  $V_{\text{Substrat,ges}}$  multipliziert.

$$\tau = t \cdot \frac{V_{\text{Rkt}}}{V_{\text{Substrat,ges}}(t)} \quad (4-6)$$

Von einer modifizierten Zeit spricht man, wenn in die Berechnung die Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  und das Substratvolumen  $V_{\text{Substrat,ges}}$  zum Zeitpunkt  $t' = 0$  eingehen.

$$t'_{\text{mod}} = t' \cdot c_{\text{Kat}} = t' \cdot \frac{m_{\text{Kat},0}}{V_{\text{Substrat,ges},0}} \quad (4-7)$$

Für  $t'$  kann sowohl die Versuchszeit  $t$  als auch die Verweilzeit  $\tau$  eingesetzt werden.

#### Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dehydrierungsreaktion

Die Beschreibung des zeitlichen Verlaufs einer chemischen Reaktion erfolgt über die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Änderung der Konzentration mit der Zeit ist definiert als das Produkt aus einer

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und den Konzentrationen  $c_i$  der Komponenten  $i$  mit deren jeweiligen Reaktionsordnungen  $m_i$ .

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot \prod c_i^{m_i} \quad (4-8)$$

Die Konstante  $k$  enthält die Abhängigkeit von der Temperatur und wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4-9)$$

Hierin bezeichnet  $k_0$  den präexponentiellen Faktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie wird die linearisierte Form von Gl. (4-9) herangezogen:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4-10)$$

Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Octandehydrierung wie folgt beschrieben werden:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{\text{Octan}} = \frac{\Delta X}{\Delta t} \cdot c_{\text{Octan,ein}} \quad (4-11)$$

Da bei der Dehydrierung von Octan keine Nebenprodukte detektiert wurden, kann in Gl. (4-11) der Umsatz  $X$  gegen die Ausbeute  $Y$  ausgetauscht werden. Unter der Voraussetzung kleiner Umsätze ( $X \rightarrow 0$ ) gilt zudem  $c_{\text{Octan}} = c_{\text{Octan,ein}}$ , wodurch sich Gl. (4-11) weiter vereinfachen lässt:

$$\frac{\Delta Y}{\Delta t} = k \quad (4-12)$$

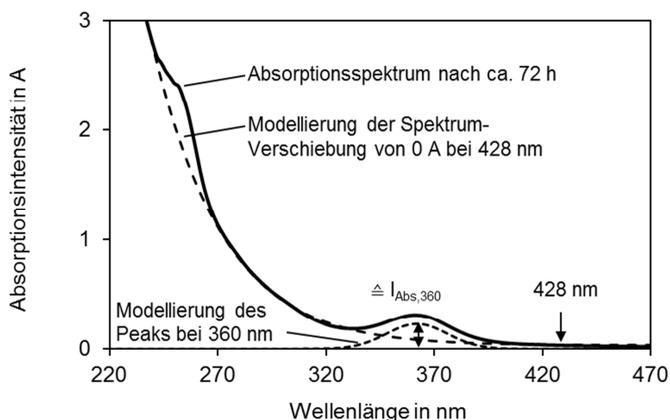
Die Anwendung von Gl. (4-9) und (4-10) auf Gl. (4-12) führt schließlich zur linearisierten Arrhenius-Gleichung:

$$\ln\left(\frac{\Delta Y}{\Delta t}\right) = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4-13)$$

Trägt man in der sogenannten Arrhenius-Darstellung  $\ln\left(\frac{\Delta Y}{\Delta t}\right)$  gegen die reziproke Temperatur  $\frac{1}{T}$  auf, kann aus der Steigung  $-\frac{E_A}{R}$  die Aktivierungsenergie  $E_A$  ermittelt werden.

### Bestimmung der Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen

Die Konzentration des Katalysators  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  kann anhand der Absorptionsbande der Rh-(CO)-Bindung bei 360 nm ermittelt werden. Ein typisches Absorptionsspektrum einer Probe ist in Abb. 4-4 dargestellt. Da durch die Desaktivierung des Katalysators während eines Experiments das Absorptionsspektrum zu höheren Intensitäten hin verschoben werden kann, ist es notwendig diese Verschiebung und den dann resultierenden Peak bei 360 nm zu modellieren (Abb. 4-4).



**Abb. 4-4:** Typisches Absorptionsspektrum einer Probe nach einer gewissen Versuchszeit (hier: 72 h) und Modellierungskurven zur Auswertung der Absorptionsintensität durch den Katalysator bei 360 nm.

Mit der auf diesem Wege ermittelten Absorption  $A_{360}$  kann dann eine quantitative Analyse der Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen im UV/Vis-Spektrometer durchgeführt werden. Entsprechend dem Gesetz von Lambert-Beer (siehe Kap. 2.1.2) ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Absorption von Strahlung, die ein Medium durchläuft, und der Katalysatorkonzentration nur bei sehr kleinen Konzentrationen gegeben ( $A_{360} \leq 0,7$  A). Daher muss die Probe vor der spektrometrischen Analyse verdünnt werden, wofür 1 ml n-Octan als Lösungsmittel vorgelegt wird. Die Menge an Probe richtet sich nach der erwarteten Rh-(CO)-

Bindungskonzentration und liegt zwischen 0,01 und 0,3 ml. Die Massen an Octan und Probe werden mit einer Feinwaage bestimmt. Für eine Absorptionsintensität  $A_{360} \leq 0,7$  A (bei der Wellenlänge  $\lambda = 360$  nm) gilt die Kalibrationsgerade:

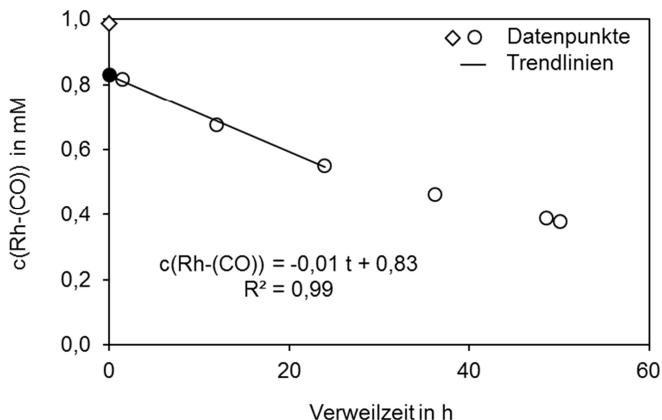
$$\hat{c}(\text{Rh}(\text{CO})) = 0,3453 \cdot 10^{-3} \frac{\text{M}}{\text{A}} \cdot A_{360} \quad \text{für } A_{360} \leq 0,7 \text{ A} \quad (4-14)$$

Die Multiplikation dieser Konzentration  $\hat{c}_{\text{Kat}}$  mit dem inversen Massenanteil der Probe  $i$  ( $w_i$ ) führt zu der Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen im Probenmaterial.

$$c(\text{Rh}(\text{CO})) = \hat{c}(\text{Rh}(\text{CO})) \cdot \frac{1}{w_i} \quad (4-15)$$

Diese Methode ist nur für Flüssigproben anwendbar. Bei Experimenten zur Untersuchung der Butandehydrierung war eine Beobachtung der Menge an Rh-(CO)-Bindungen im System nicht möglich.

Die Bestimmung der Anfangskonzentration an Katalysator anhand der bereits in der Glovebox entnommenen Probe (vgl. Kap. 4.1.2) erwies sich oft als falsch; wahrscheinlich wurden durch den Kontakt mit noch vorhandenem Sauerstoff bzw. Feuchtigkeit oder Lösungsmittel im Vorratsbehälter oder in der Kreislaufapparatur Teile des ursprünglich zugegebenen Katalysatormaterials beschädigt. Daher wurde die Katalysatoranfangskonzentration aus dem Verlauf der Rh-(CO)-Konzentration nach den ersten drei bis vier Messpunkten für  $t = 0$  extrapoliert. Abb. 4-5 zeigt beispielhaft die Extrapolation (Trendlinie, Kreis schwarz) aus dem Verlauf der Messwerte (Kreise weiß) sowie den ursprünglich gemessenen Wert (Raute)  $c(\text{Rh}(\text{CO}))$  für  $t = 0$ .



**Abb. 4-5:** Lineare Extrapolation (Trendlinie) der Anfangskonzentration an Katalysator (Kreis schwarz) aus dem Verlauf der ersten drei Messwerte der Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen (Kreis weiß) im Vergleich zur gemessenen Anfangskonzentration in der Probe bei  $t = 0$  (Raute). Reaktionsbedingungen: Standardbedingungen (vgl. Tab. 5-2) mit  $c_{\text{Kat},0} = 0,83 \text{ mM}$  (vgl. Tab. A-5).

## 4.2 Hydroformylierung von 1-Buten mit Kohlendioxid

### 4.2.1 Aufbau des kontinuierlichen Gasphasenprozesses

Die Versuchsanlage für den kontinuierlichen Gasphasenprozess für die Hydroformylierung von 1-Buten mit  $\text{CO}_2$  lässt sich in vier Bereiche gliedern. Wie das Fließbild der Anlage in Abb. 4-6 zeigt, handelt es sich dabei um die Gasversorgung, die Gasdosierung, den Sättiger und den Reaktor.

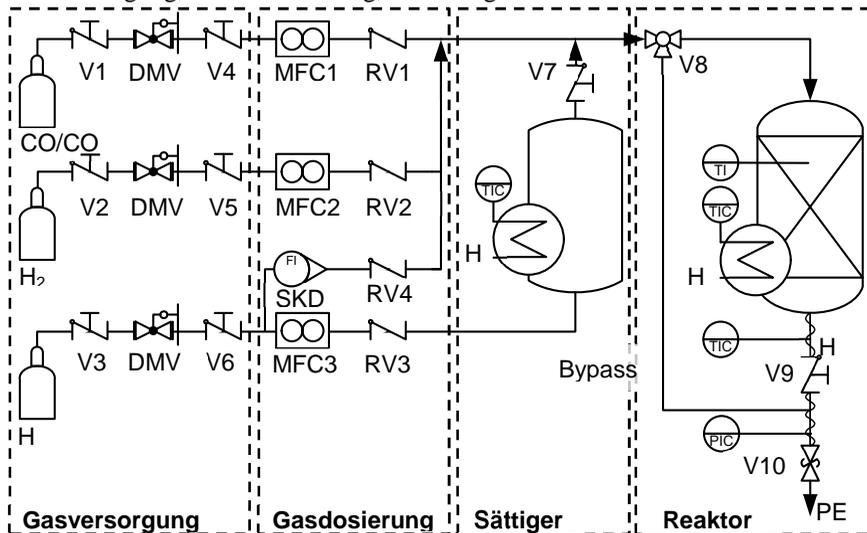


Abb. 4-6: Verfahrensfließbild des Gasphasenprozesses für die Hydroformylierung von 1-Buten. Gasversorgung mit  $\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{He}$ ; DMV1 bis DMV3: Druckminderungsventile; FI: *flow indication* (Durchflussmessung); H1 bis H3: Heizung; MFC1 bis MFC3: *mass flow controller* (Gasdurchflussregelung); PE: Probenentnahme, PIC: *pressure indication control* (Druckmessung), RV1 bis RV4: Rückschlagventil; SKD: Schwebkörper-Durchflussregler, TI(C): *temperature indication (control)* (Temperaturmessung); V1 bis V10: Ventile (Absperrventile, Dreiwegehahn bzw. Überströmventil).

Die *Gasversorgung* besteht aus den Gasflaschen der benötigten Einsatzgase Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), Helium ( $\text{He}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) bzw. Kohlenmonoxid

(CO). Ergänzt wird sie durch Absperrhähne (V1 - V3) direkt an den Gasflaschen, Druckminderungsventile (DMV1 - DMV3) und Absperrhähne (V4 - V6) an der Anlage. Diese Bauteile dienen der Sicherheit, um ein unkontrolliertes Ausströmen der Gase (mit zu hohem Druck) zu unterbinden.

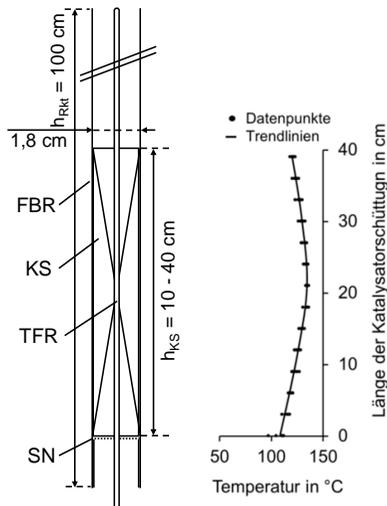
Die *Gasdosierung* erfolgt durch Gasdurchflussregler (MFC1 - MFC3), die durch Rückschlagventile (RV1 - RV3) gesichert sind. Der Heliumstrom kann zudem über eine zweite Leitung am Sättiger vorbei in die Anlage eingeleitet werden, um eine Verdünnung der Reaktionsgase zu ermöglichen. Dieser Teilstrom wird über einen Schwebekörper-Durchflussregler (SKD) geregelt und mit einem Rückschlagventil (RV4) gesichert.

Der *Sättiger* besteht aus einem beheizbaren (H1) Stahlgefäß, an dessen Kopf der mit 1-Buten gesättigte Heliumstrom mit den anderen Reaktionsgasen zusammengeführt wird (V7).

Anschließend durchströmt das Gasgemisch den *Reaktor* (Festbettreaktor, FBR), ein Absperrventil (V9) und ein Überströmventil (V10). Der Reaktor wird über die Heizung H2 auf die gewünschte Reaktionstemperatur geregelt (TIC). Auch der Reaktorausgang ist mit einem Heizregler (H3, TIC) ausgestattet, um eine Kondensation der Produkte zu vermeiden. Am Kopf des Reaktors befindet sich der Dreiwegehahn V8, über den der Gasstrom durch einen Bypass am Reaktor vorbei geleitet werden kann. Am Ausgang der Anlage können Proben aus dem Gasstrom für die Analytik entnommen werden (PE).

Der Reaktor ist ein Rohrreaktor aus Stahl mit einem Innendurchmesser von 1,8 cm und einer Höhe von 100 cm. Er ist im Inneren mit einem Stahlnetz (SN) ausgestattet, auf dem die Katalysatorschüttung (KS) aufliegt. Die Reaktionstemperatur kann über ein Thermoelementführungsrohr (TFR) axial über den gesamten Reaktor einschließlich der Katalysatorschüttung erfasst werden. Der detaillierte Reaktoraufbau und das Temperaturprofil über der Katalysatorschüttung ist in Abb. 4-7 dargestellt.

Die genauen Bezeichnungen der verwendeten Bauteile finden sich im Anhang A.2.2.



**Abb. 4-7:** Skizze des Festbettreaktors (links) für die Hydroformylierung von 1-Buten an einem SILP-Katalysator mit  $\text{CO}_2$ ; Temperaturprofil über der Schüttung (rechts); FBR: Festbettreaktor, h: Höhe (Rkt: Reaktor, KS: Katalysatorschüttung), KS: Katalysatorschüttung, SN: Stahlnetz, TFR: Thermoelementführungsrohr.

### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Vor der Inbetriebnahme werden die Regeleinheiten (MFC1 - MFC3, SKD) kalibriert, um die gewünschten Volumenströme einzustellen.

Zu Beginn einer Versuchsreihe wird der Katalysator unter Inertatmosphäre in den Reaktor eingefüllt. Dafür wird der Reaktor am Kopf aufgeschraubt, am Schwebekörper-Durchflussregler (SKD) ein Heliumstrom eingestellt und das Inertgas über den Bypass von unten (V9 auf, ÜSV zu) durch den Reaktor geleitet. Gleichzeitig wird der Katalysator von oben aus einem mit Argon durchströmten Schlenk Kolben in den Reaktor eingefüllt. Anschließend kann der Reaktor wieder in der Anlage verschraubt und der Heliumstrom nun von oben über den Reaktor geleitet werden (V9 auf, ÜSV auf). Unter diesen Bedingungen wird der Reaktor (H2), der Sättiger (H1) und der Reaktorausgang (H3) auf die erforderliche Temperatur aufgeheizt und durch langsames

Schließen des Ventils V10 der Reaktionsdruck aufgebaut. Sind die Temperaturen erreicht, werden die Gasströme über den Bypass geleitet und über die Durchflussregelung (MFC1 - MFC3) die gewünschten Volumenströme eingestellt. Bei Bedarf kann eine Verdünnung des Einsatzgases über den zweiten Heliumstrom (SKD) vorgenommen werden. (Anmerkung: Die Volumenströme werden regelmäßig mittels eines Seifenblasenzählrohrs kontrolliert.) Nun kann eine Probe des Gasgemisches entnommen werden (PE), um die Eingangszusammensetzung zu ermitteln. Zum eigentlichen Start des Experiments wird das Gas vom Bypass auf den Reaktor umgeschaltet. Während des gesamten Experiments werden in regelmäßigen Abständen Proben in einem Gassammelrohr aufgefangen und mit einem Gaschromatographen analysiert (Angaben zu GC und Messmethode finden sich im Anhang A.2.2, Tab. A-7 bzw.

Tab. A-8).

Am Ende eines Experiments wird die Förderung der Reaktionsgase beendet und die Heizungen abgestellt; der Reaktor wird unter Beibehaltung eines Heliumstroms abgekühlt.

### 4.2.3 Herstellung und Charakterisierung der SILP-Katalysatoren

Die Herstellung der SILP-Katalysatoren erfolgt in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Vorgehensweisen [158].

Die verwendeten Chemikalien (Katalysatoren, Liganden, IL, Trägermaterial (Silica) und Lösungsmittel Dichlormethan (DCM)) werden, soweit notwendig, getrocknet und unter Inertgasatmosphäre gelagert (vgl. Tab. A-11). Soweit nicht anders angegeben, werden alle Arbeitsschritte in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Zunächst werden die notwendigen Mengen an Katalysator und falls erforderlich an Ligand in einen Schlenk Kolben eingewogen und in DCM gelöst. Die Lösung wird mindestens 5 min gerührt, die berechnete Menge IL zugegeben und das Gemisch erneut mindestens 5 min gerührt. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Silicagel wird das Lösungsmittel langsam unter Rühren im (leichten) Vakuum entfernt. Der fertige SILP-Katalysator wird bis zu seiner Verwendung unter inerten Bedingungen gelagert.

## 4.2 Hydroformylierung von 1-Buten mit Kohlendioxid

---

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden mit dem Trirutheniumdodecacarbonylkomplex ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) unter der Verwendung der Liganden Triphenylphosphin ( $\text{PPh}_3$ ) und Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit ( $\text{P}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_3$ ) erzielt. Als ionische Flüssigkeit kamen  $[\text{EMIM}][\text{Ntf}_2]$ <sup>21</sup>,  $[\text{BMIM}][\text{Ntf}_2]$ <sup>22</sup>,  $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ <sup>23</sup> und  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ <sup>24</sup> sowie Mischungen daraus zum Einsatz; als Trägermaterial diente Silica 60 mit Partikelgrößen von 250 bis 500  $\mu\text{m}$ .

Zudem wurde ein SILP-Katalysator (SILP-10) für die Hydroformylierung mit Synthesegas auf Rhodumbasis nach einer Vorschrift von Jakuttis *et al.* hergestellt [158]. Als Metallkomplex dient hier (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium ( $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ ) und als Ligand  $\text{PPh}_3$ , die zum katalytisch aktiven Komplex reagieren. Zusätzlich wird ein Stabilisator Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat (BTPS) und als Träger Silica 90 (63 - 250  $\mu\text{m}$ ) verwendet.

Detaillierte Angaben zu den verwendeten Materialien sowie ihre Trocknungs- und Lagerungsbedingungen finden sich im Anhang A.3 (Tab. A-11).

Eine Liste aller getesteten SILP-Katalysatoren mit den jeweiligen charakteristischen Größen zeigt Tab. 4-1.

---

<sup>21</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid

<sup>22</sup> 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid

<sup>23</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid

<sup>24</sup> 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

**Tab. 4-1:** Übersicht über die hergestellten sowie untersuchten SILP-Katalysatoren und ihre charakteristischen Größen.  $w_{\text{Ru}}$  bzw.  $w_{\text{Rh}}$ : Gewichtsanteil Ruthenium bzw. Rhodium;  $\alpha$ : Porenfüllgrad.

	$m_{\text{SILP}}$ [g]	Pro- Katalysator	$w_{\text{Ru}}$ [Gew.-%]	Ligand (L)	mol. Verhältnis L : Ru	IL	$\alpha$	mol. Verhältnis IL : Cl <sup>-</sup> : Ru
SILP-1	61	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,04	A <sup>25</sup>	3 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]/Cl	0,33	220 : 110 : 1
SILP-2	54	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,04	A	2,9 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]/Cl	0,21	150 : 75 : 1
SILP-3	32	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,06	--	--	[EMIM]Cl	0,17	123 : 123 : 1
SILP-4	18	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,1	B <sup>26</sup>	3 : 1	[EMIM][Ntf <sub>2</sub> ]	0,2	43 : 0 : 1
SILP-5	55	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,04	B	3 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]/Cl	0,2	151 : 76 : 1
SILP-6	55	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,04	B	3 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]/Cl	0,3	189 : 89 : 1
SILP-7	57	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,03	B	3 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]	0,2	134 : 74 <sup>27</sup> : 1
SILP-8	13	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,41	B	3,5 : 1	[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]/Cl	0,1	7,2 : 3,3 : 1
SILP-9	43	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,06	--	--	[EMIM]Cl	0,17	122 : 122 : 1
SILP-10	2,8	$\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$	$w_{\text{Rh}} = 0,29$	A, C <sup>28</sup>	37 <sub>A</sub> : 97 <sub>C</sub> : 1 <sub>Rh</sub>	[EMIM][Ntf <sub>2</sub> ]	0,1 (bzgl. IL)	16 : 0 : 1 <sub>Rh</sub>

<sup>25</sup> A = Triphenylphosphin PPh<sub>3</sub>

<sup>26</sup> B = Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit P(P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>3</sub>

<sup>27</sup> Lithiumchlorid LiCl

<sup>28</sup> C = Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat (BTPS)

Die Charakterisierung der SILP-Katalysatoren beinhaltet die Bestimmung der Oberfläche und Porenradienverteilung der Partikel mittels *BET-Analytik*, die Untersuchung der gebildeten Metallkomplexe in der geträgerten IL-Schicht mit *FT-IR-Messungen* sowie die Ermittlung des Metall- (Ru bzw. Rh) und Phosphorgehalts mit Hilfe einer *ICP-OES-Analyse*.

Für eine Untersuchung des Katalysators mittels *BET-Analytik* wird eine definierte Menge des Materials in einem Probenröhrchen 4 h bei Raumtemperatur evakuiert. Anschließend wird das Röhrchen in das Gerät *Gemini 2375* der Firma *Micromeritics* eingebaut und die Messung gestartet.

Die *FT-IR-Analyse* verlangt keine weitere Probenvorbereitung, allerdings wurde auf einen möglichst geringen Luftkontakt geachtet. Für die Messung selbst wurden die Partikel mit einem Stempel auf die Kristalloberfläche einer ATR-Einheit aufgepresst. Das verwendete Gerät ist ein ATR-FT-IR *Nexus 470* der Firma *Thermo Nicolet*.

Zur Untersuchung der Zusammensetzung des SILP-Katalysators im *ICP-OES-Gerät* muss der Katalysator vollständig gelöst sein. Dafür wird eine definierte Menge Katalysator zusammen mit Königswasser einem Mikrowellenaufschluss unterzogen. Hierbei lösen sich alle Komponenten von dem Trägermaterial ab, das anschließend abfiltriert werden kann. Die entstandene Lösung kann nun im *ICP-OES Optima ICP 7300 PV* der Firma *PerkinElmer* vermessen werden.

Genauere Angaben zu den verwendeten Geräten und Messmethoden finden sich im Anhang A.2.2.

### 4.2.4 Versuchsauswertung

Der Produktstrom der Hydroformylierungsexperimente wird gaschromatographisch analysiert (vgl. Kap. 4.2.2). Die Korrekturfaktoren der relevanten Alkane und Alkene (C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub>) haben näherungsweise den Wert 1. Bei den Oxoprodukten Valeraldehyd, Isovaleraldehyd, 1-Pentanol und 2-Methylbutan-1-ol wird aufgrund der sehr geringen Anteile auf eine Berücksichtigung der Korrekturfaktoren verzichtet (Korrekturfaktoren zwischen 0,74 ppmw Area<sup>-1</sup> und 0,86 ppmw Area<sup>-1</sup>). Die Flächenanteile der Chromatogramme entsprechen somit den jeweiligen Massenanteilen.

$$A_i = w_i \quad (4-16)$$

Die Berechnung des Butenumsatzes  $X_{\text{Buten}}$  sowie der Ausbeute der einzelnen Komponenten im Produktspektrum  $Y_i$  erfolgt analog zur Octandehydrierung (vgl. Kap. 4.1.2, Gl. (4-2) und (4-4)):

$$X_{\text{Buten}} = \frac{w_{\text{Buten,ein}} - w_{\text{Buten,aus}}}{w_{\text{Buten,ein}}} \quad (4-17)$$

$$Y_i = \frac{w_{i,\text{aus}} - w_{i,\text{ein}}}{w_{\text{Buten,ein}}} \quad (4-18)$$

Die Indizes „ein“ und „aus“ bezeichnen hier den Edukt- bzw. den Produktstrom.

Für die Bewertung eines Experiments ist die Verweilzeit  $\tau$  ein wichtiger Parameter. Die Verweilzeit in der Katalysatorschüttung  $\tau_{\text{Schütt}}$  ergibt sich aus dem Quotienten des Volumens der Schüttung  $V_{\text{Schütt}}$  und dem Volumenstrom  $\dot{V}$ .

$$\tau_{\text{Schütt}} = \frac{V_{\text{Schütt}}}{\dot{V}} \quad (4-19)$$

Da es sich bei den hier verwendeten Schüttungen um SILP-Katalysatoren handelt, die unter Verwendung von Silicagel (Silica) hergestellt wurden, kann Gl. (4-19) umgeformt werden zu:

$$\tau_{\text{SILP}} = \frac{V_{\text{SILP}}}{\dot{V}} = \frac{m_{\text{Silica}}}{\dot{V} \cdot \rho_{\text{Silica}}} \quad (4-20)$$

Für die Schüttdichte von Silicagel gilt:  $\rho_{\text{Silica}} \approx 0,48 \text{ g ml}^{-1}$

Um einen Vergleich der Experimente mit SILP-Katalysatoren unterschiedlicher Metallbeladung anstellen zu können, ist die Verweilzeit in der Schüttung  $\tau_{\text{Schütt}}$  nicht aussagekräftig. Dafür wird die Verweilzeit  $\tau_{\text{Ru}}$  aus der Menge des katalytisch wirksamen Metalls Ruthenium  $n_{\text{Ru}}$  und der Stoffmenge des Gasstroms  $\dot{n}$  definiert:

$$\tau_{\text{Ru}} = \frac{n_{\text{Ru}}}{\dot{n}} \quad (4-21)$$

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrirung

*In diesem Kapitel werden die Ergebnisse, die im Rahmen des Valery-Projektes zur fotokatalytischen Dehydrierung entstanden sind, präsentiert und diskutiert. Kapitel 5.1 beinhaltet Ausführungen zur Thermodynamik und in Kapitel 5.2 werden die Ergebnisse der mechanistischen Untersuchungen der Projektpartner mit den Kenntnissen aus der Literatur verglichen. In den Kapiteln 5.3 bis 5.5 werden die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der fotokatalytischen Dehydrierungsreaktion erläutert; dies beinhaltet die Betrachtung der Parametervariationen (Kap. 5.3), der Desaktivierungsphänomene des Katalysators (Kap. 5.4) und der Zusammensetzung der Gasphase (Kap. 5.5).*

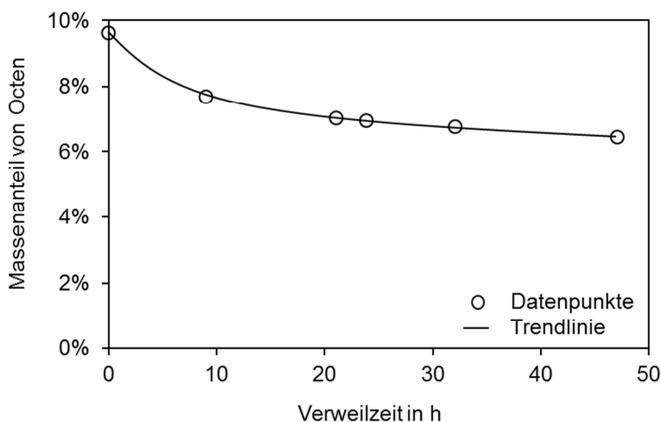
### 5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht der fotokatalytischen Alkandehydrirung

Das thermodynamische Gleichgewicht der Dehydrierungsreaktion von Octan zu Octen und Wasserstoff liegt bei Temperaturen  $< 600\text{ °C}$  deutlich auf der Eduktseite, wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt. Fügt man zu einem Gemisch aus 10 Gew.-% Octen in Octan und 3 bar  $\text{H}_2$  unter Lichteinwirkung einen hydrieraktiven Katalysator ( $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$ ), so findet zunächst eine Hydrierung zum Octan statt; diese endet entgegen der Thermodynamik aber nicht bei einer vollständigen Hydrierung des Octens, sondern es stellt sich unter den gegebenen Bedingungen ein konstanter Restmassenanteil von ca. 6 % Octen in Octan ein (Abb. 5-1). Die Abweichung von der Berechnung für eine homogene thermokatalytische Reaktion muss somit aus der Einwirkung der UV-Strahlung resultieren. Unter der Annahme, dass Abb. 5-1 das thermodynamische Gleichgewicht der Dehydrierung zeigt und die Reaktion rein thermisch abläuft, kann die theoretische Temperatur berechnet werden, die zur Ausbildung dieses thermodynamischen Gleichgewichtes benötigt würde. Mit Hilfe von Gl. (2-17) und (2-18) ergeben sich ca.  $8850\text{ °C}$  (!), was unter Einbezug der Wärmekapazität  $c_p$  von Octan bei 1 bar und  $25\text{ °C}$  einem Energieeintrag von ca.  $2,3\text{ MJ mol}^{-1}$  entspricht ( $c_p = 254\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ) [159]. Durch den Einsatz eines fotochemischen Katalysators ( $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$ ) gelingt eine deutliche Reduzierung der benötigten Energiemenge. Da diese

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

---

Energie hier nicht in Form von Wärme, sondern als Strahlung in das System eingebracht wird und da eine Strahlungsenergie in den herkömmlichen Betrachtungen des thermodynamischen Gleichgewichtes nicht berücksichtigt wird, führt obige Rechnung zu lediglich theoretischen Werten.



**Abb. 5-1:** Reaktion des Ausgangsgemisches Octan:1-Octen = 90:10 Gew.-% unter dem Einfluss von 3 bar  $H_2$  und UV-Licht an  $Rh(PMe_3)_2ClCO$ ; Reaktionsbedingungen:  $KA I$ ,  $c_{Kat,0} = 0,65$  mM,  $p_{H_2} = 3$  bar,  $T_{Rkt} = 65$  °C, geschlossenes System.

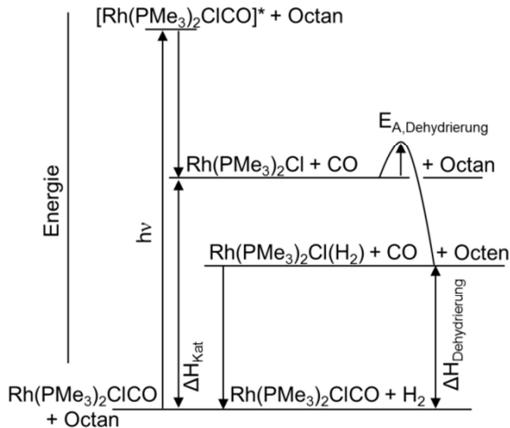
Die in Kapitel 2.2.2 erläuterten Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus legen nahe, dass der einzige fotolytische Schritt die Dissoziation des Kohlenmonoxidliganden aus dem Rh-Komplex darstellt (vgl. (a) zu (b) in Abb. 2-5). Unter der Annahme, dass diese Abspaltung ausschließlich durch Strahlungsenergie erfolgt, kann eine Energiebilanz der Gesamtreaktion aufgestellt werden (Abb. 5-2).

Die Strahlungsenergie ( $h\nu$ ), die durch die Lichtabsorption mit der Wellenlänge  $\lambda = 360$  nm in das System aufgenommen wird, beträgt nach Gl. (2-2)  $332$  kJ mol<sup>-1</sup>. Sie aktiviert den Katalysator  $Rh(PMe_3)_2ClCO$  ((a) in Abb. 2-5) und ermöglicht damit *in situ* die Bildung des aktiven Komplexes  $Rh(PMe_3)_2Cl$  ((b) in Abb. 2-5). Laut Literatur und bestätigt durch quantenmechanische Berechnungen der *Evonik Industries AG* im Rahmen dieses Projektes führt

## 5.1 Thermodynamisches Gleichgewicht der fotokatalytischen Alkandehydrierung

diese CO-Abspaltung zu einer Enthalpieänderung am Komplex von ca.  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\Delta H_{\text{Kat}}$ ) [90]. Die zusätzliche Aufnahme thermischer Energie, die im Laufe der Untersuchungen zu  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt wurde (Gl. (4-13) bzw. Kap. 5.3.6), ermöglicht im Anschluss die Octandehydrierung ( $E_{\text{A,Dehydrierung}}$ ) sowie die Katalysatorrückbildung.

Die Darstellung in Abb. 5-2 verdeutlicht, dass sich der Gesamtprozess der fotokatalytischen Dehydrierung auch durch zwei Reaktionen abbilden lässt. Zunächst erfolgt die *fotokatalytische* Dissoziation von CO aus dem Katalysator und anschließend die *thermokatalytische* Octandehydrierung. Bei dieser Betrachtung wird die thermokatalytische Dehydrierung sogar zu einer exothermen Reaktion.



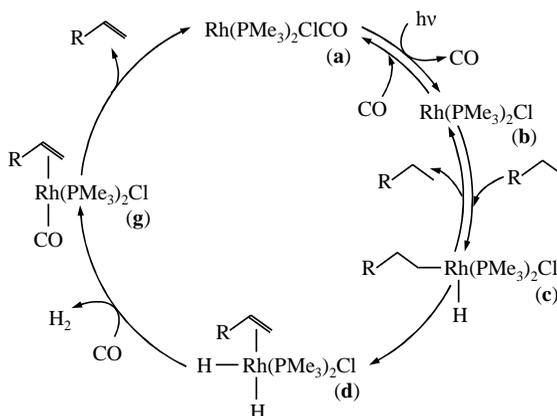
**Abb. 5-2:** Schematische Darstellung der Energiebilanz der fotokatalytischen Dehydrierung von Octan.

Für eine Betrachtung von Gleichgewichten muss demnach zwischen dem fotokatalytischen Gesamtsystem ( $\text{Alkan} + \text{Rh(PMe}_3)_2\text{ClCO} \rightarrow \text{Olefin} + \text{Rh(PMe}_3)_2\text{Cl(H}_2) + \text{CO}$ ) und der eigentlichen Dehydrierungsreaktion ( $\text{Alkan} \rightarrow \text{Olefin} + \text{H}_2$ ) unterschieden werden. Die thermodynamischen Daten der Brutto-Reaktionsgleichung der Dehydrierung (vgl. Gl. (2-12)) können daher nicht für die Betrachtung der fotokatalytischen Gesamtreaktion herangezogen werden.

## 5.2 Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur fotokatalytischen Dehydrierung durch die Projektpartner

Die hier erstellte Übersicht über die Ergebnisse der Projektpartner bedient sich vorrangig den Angaben des Projekt-Abschlussberichtes sowie der Veröffentlichung von Chowdhury *et al.* [160, 161].

Die spektroskopischen Untersuchungen zum Katalysezyklus, die am *LIKAT* durchgeführt wurden, umfassten *In-situ*-EPR-Messungen, *In-situ*-UV/Vis-Messungen und *In-situ*-ATR-FT-IR-Messungen in Octan sowie in deuteriertem Octan. Diese wurden durch umfangreiche quantenmechanische DFT-Berechnungen der Komplexstrukturen (*density functional theory*) von *Evonik* ergänzt. Die gewonnenen Erkenntnisse bestätigen die Gültigkeit des von Goldman *et al.* [82] postulierten Dehydrierungsmechanismus nur zum Teil (vgl. Kap. 2.2.3). In Abb. 5-3 ist der von den Projektpartnern *LIKAT* und *Evonik* vorgeschlagene Reaktions-mechanismus dargestellt und wird im Folgenden genauer erläutert.



**Abb. 5-3:** Reaktionsmechanismus der fotokatalytischen Dehydrierung nach neuen Erkenntnissen durch quantenmechanische DFT-Berechnungen (*Evonik*) und spektroskopische *In-situ*-Messungen (*LIKAT*).

## 5.2 Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur fotokatalytischen Dehydrierung durch die Projektpartner

---

Die fotolytische CO-Abspaltung aus dem Rh-Komplex (**a**) (16 Valenzelektronen (VE)) wird von *In-situ*-EPR-Messungen in Verbindung mit DFT-Rechnungen bestätigt. Die Messungen zeigten zeitgleich zur Bestrahlung des Katalysators in Octan- und Octenlösung ein Signal, das die Existenz eines ungepaarten Elektrons belegt. Ein solcher Triplett-Zustand mit einer Energie im detektierbaren Bereich steht mit entsprechenden DFT-Rechnungen nur für den Komplex  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}$  (= **b**), 14 VE) im Einklang. Unklar ist bisher jedoch, ob dieser tatsächlich im Triplett-Zustand vorliegt oder ob lediglich bei der CO-Abspaltung vom Katalysator ((**a**) zu (**b**)) ein messbarer Triplett-Zustand durchlaufen wird. Die CO-Dissoziation erfolgt durch die Absorption von Licht, dessen Wellenlänge nach DFT-Rechnungen im Bereich von 365 nm liegen muss; *In-situ*-UV/Vis-Messungen bestätigen dies mit  $\lambda = 359$  nm.

Im nächsten Schritt wird die Insertion des Rhodiums in die C-H-Bindung des Alkans angenommen. Für Cyclooctan weisen DFT-Rechnungen den Reaktionsschritt vom 14 VE-Rh-Komplex (**b**) zum 16 VE-Alkylhydridokomplex (**c**) als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Zyklus aus [54].

Die Unterschiede im Mechanismus von Goldman *et al.* und von *LIKAT/Evonik* werden erst in den nachfolgenden Schritten deutlich. Während Goldman *et al.* (Abb. 2-5) zunächst die Eliminierung des Olefins ((**d**) zu (**e**) in Abb. 2-5) und anschließend den Verlust von  $\text{H}_2$  (bei gleichzeitiger) Anlagerung von CO an den Rh-Komplex ((**e**) zu (**f**) in Abb. 2-5) beschreiben, schlagen *LIKAT/Evonik* den genau umgekehrten Ablauf vor ((**d**) zu (**g**) zu (**a**) in Abb. 5-3).

Die Annahme von Goldman *et al.*, dass aus Komplex (**d**) keine Eliminierung des Wasserstoffs stattfindet, beruht auf Untersuchungen zur Transferdehydrierung. Hierbei wurde gezeigt, dass eine Hydrierung des Opferolefins nur mit Wasserstoff aus dem dehydrierten Substratmolekül erfolgt. Dies setzt voraus, dass nach der Dehydrierung des Substrates zunächst das erzeugte Olefin aus dem Rh-Komplex (**d**) abgespalten wird. Aus einem Analogieschluss zur akzeptorfreen Dehydrierung resultierte somit der Mechanismus nach Goldman *et al.* [54, 81].

Der Vorschlag der Eliminierung von  $\text{H}_2$  bei gleichzeitiger Addition von CO vor der Abspaltung des Olefins von *LIKAT/Evonik* beruht dagegen auf einem

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

---

Ableich von gemessenen und errechneten IR-Banden. Die sehr gute Korrelation der bei  $1986\text{ cm}^{-1}$  gemessenen mit der für den  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}(\text{octen})$ -Komplex ((g) in Abb. 5-3) errechneten Bande von  $1975\text{ cm}^{-1}$  legte die Existenz dieses Komplexes nahe.

*In-situ*-ATR-FT-IR-Messungen erlaubten zudem die Detektion von Absorptionsbanden, die mit Vergleichsmessungen in deuteriertem Octan und mit Hilfe von DFT-Rechnungen den Komplexen (a) und (c) zugeordnet werden konnten. Der zeitlich versetzte Verlauf, in dem die Banden erscheinen, unterstreicht den in Abb. 5-3 gezeigten Zyklus. Tab. 5-1 ordnet die gemessenen und errechneten Wellenzahlen den IR-Banden der jeweiligen Rh-Spezies zu.

Eine zusätzliche Bande mit  $2034\text{ cm}^{-1}$ , die sich im Laufe eines Experiments ausbildete und deren Intensität dann langsam und kontinuierlich anstieg, konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. DFT-Rechnungen lassen allerdings einen mehrfach carbonylierten oder einen dimeren Rh-Komplex ohne Phosphinliganden vermuten (Tab. 5-1).

**Tab. 5-1:** Zuordnung gemessener (*LİKAT*) und berechneter (*Evonik*) IR-Banden zu den entsprechenden Komplex-Spezies; die Bezeichnungen (a), (c) und (g) entsprechen denen in Abb. 5-3.

Komplex		IR-Bande	
		gemessen	berechnet
$\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$	(a)	$1963\text{ cm}^{-1}$	$1967\text{ cm}^{-1}$
$\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{H})(\text{octyl})$	(c)	$2064\text{ cm}^{-1}$	$2068\text{ cm}^{-1}$
$\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}(\text{octen})$	(g)	$1986\text{ cm}^{-1}$	$1975\text{ cm}^{-1}$
$\text{RhCl}(\text{CO})_4$	-	$2034\text{ cm}^{-1}$	$2044\text{ cm}^{-1}$
$[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$	-	$2034\text{ cm}^{-1}$	$2024\text{ cm}^{-1}$

Vergleicht man beide Mechanismen, so lässt sich der Schluss ziehen, dass eine Analogie zwischen der Transferdehydrierung und der akzeptorfreen Dehydrierung für die Aktivierung und die oxidative Addition des Alkans besteht. Im weiteren Verlauf des Mechanismus könnte die Hydrierung eines

## 5.2 Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen zur fotokatalytischen Dehydrierung durch die Projektpartner

---

Opferolefins ohne dessen Anlagerung an den Komplex stattfinden, so dass die Hydrierung des Opferolefins und die Reaktion von Komplex (**d**) zu (**g**) (Abb. 5-3) gleichzeitig ablaufen. Damit wäre die Ergebnisse von Goldman *et al.* und die IR-Messungen vom *LKAT* gleichermaßen mit dem Mechanismus in Abb. 5-3 vereinbar.

Denkbar ist allerdings auch, dass aufgrund der Exothermie der Hydrierung und der daraus resultierenden Triebkraft für diese Reaktion die Transferdehydrierung und die akzeptorfreie Dehydrierung entsprechend der unterschiedlichen Mechanismen ablaufen.

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur kinetischen Untersuchung der Octandehydrierung durch die Variation der Versuchsparameter diskutiert. Dazu werden zunächst die experimentellen Bedingungen kurz erläutert und in Tab. 5-2 zusammengefasst. Die Standardversuchsbedingungen sind jeweils unterstrichen. Werden für ein Experiment ein oder mehrere Parameter nicht explizit genannt, so wurden bzgl. dieser Parameter Standardbedingungen gewählt.

- Apparatur: Es wird zwischen den Kreislaufapparaturen KA I und KA II sowie einer Rückflussapparatur (RFA) unterschieden (Kap. 4.1.1).
- Katalysatorkonzentration: Konzentration des eingesetzten Rh-Komplexes  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  zu Reaktionsbeginn ( $M = 318,52 \text{ g mol}^{-1}$ ) (exp. Bestimmung im UV/Vis-Spektrometer; Abb. 4-5).
- Reaktortemperatur: Temperatur im bestrahlten Reaktionsraum (Messpunkte in Abb. 4-1, Abb. 4-2 bzw. Abb. 4-3).
- Vorlauftemperatur: Solltemperatur der Vorlaufheizung in KA I (H in Abb. 4-1 a)).
- Reaktordruck: Gesamtdruck im Reaktionssystem (Messpunkte in Abb. 4-1, Abb. 4-2 bzw. Abb. 4-3).
- Reaktorvolumen: Volumen des bestrahlten Reaktionsraumes.
- Volumenstrom: Pumprate zur Förderung des Reaktionsgemisches in den Kreislaufapparaturen.
- Reaktionsführung: Die Apparaturen wurden als offenes, geschlossenes oder stufenweise offenes System betrieben (kurzzeitiges Öffnen des geschlossenen Systems zur Druckentlastung).
- Akzeptorkonzentration: Anfangskonzentration des Wasserstoffakzeptors *tert*-Butylethylen (TBE).
- Additive: Untersuchung des Einflusses der Additive 2,2-Bipyridin (2-bipy), 4,4-Bipyridin (4-bipy) und Tri-*tert*-butylphosphin ( $\text{P}(\text{tBu})_3$ ).
- Reaktionsgas: Untersuchung des Einflusses der Gase  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ .

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

- Strahlungsintensität: Variation der Strahlungsintensität über verschiedene Einstellungen der Tauchlampe (3,4 - 13,6 kW m<sup>-2</sup>, Apparatur KA II) bzw. durch Verwendung des Flächenstrahlers (0,22 - 0,5 kW m<sup>-2</sup>, KA I).

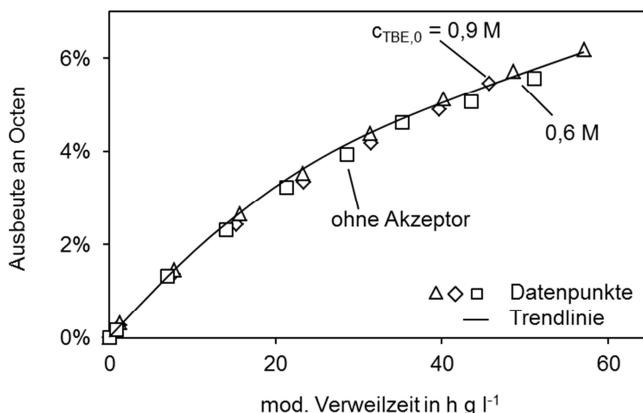
**Tab. 5-2:** Zusammenfassung der untersuchten Parametervariationen mit Definition der Standardbedingung durch Unterstreichung.

Parameter	Variable [Einheit]	Variationsbereich
Apparatur	-	<u>KA I</u> , KA II, RFA
Katalysatoranfangskonzentration	c <sub>Kat,0</sub> [mM]	0,25 - 2 <sup>29</sup>
Reaktortemperatur	T <sub>Rkt</sub> [°C]	23 - <u>65</u> - 86
Vorlauftemperatur	T <sub>VI</sub> [°C]	<u>110</u> - 140
Reaktordruck	p <sub>Rkt</sub> [bar]	<u>1</u> - 4
Reaktorvolumen	V <sub>Rkt</sub> [ml]	11 - <u>53</u> - 173
Volumenstrom	Ṡ [l h <sup>-1</sup> ]	0,5 - <u>1</u> - 1,25 (RFA: 0)
Reaktionsführung	-	<u>offen</u> , geschlossen, stufenweise offen
Akzeptorankonzentration	c <sub>TBE,0</sub> [M]	<u>0</u> - 0,9
Additiv	- (Konzentration: c <sub>Add</sub> [mM])	<u>ohne Additiv</u> , 2-bipy, 4-bipy, P('Bu) <sub>3</sub>
Reaktionsgas	- (Partialdruck: p <sub>Gas</sub> [bar])	<u>keines</u> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>
Lichtintensität	I [kW m <sup>-2</sup> ]	<u>0,22</u> - 13,6

<sup>29</sup> Es ist keine Standardbedingung bzgl. dieses Parameters definiert.

### 5.3.1 Einfluss des Wasserstoffakzeptors *tert*-Butylethylen auf die fotokatalytische Octandehydrierung

Die Octandehydrierung wurde unter Verwendung eines Wasserstoffakzeptors (Opferolefin) untersucht. Hierzu wurde *tert*-Butylethylen (TBE) als Akzeptor ausgewählt und dem Reaktionsmedium jeweils in vorher berechneter Menge zugegeben. Abb. 5-4 zeigt die Octenausbeuten als Funktion der modifizierten Verweilzeit bei einem Versuch ohne Akzeptor und mit einer TBE-Anfangskonzentration von 0,6 bzw. 0,9 M; das TBE wird im Verlauf eines Experimentes zum komplementären Alkan 2,2-Dimethylbutan hydriert.



**Abb. 5-4:** Vergleich der Octenausbeuten bei unterschiedlichen Konzentrationen des H<sub>2</sub>-Akzeptors TBE als Funktion der modifizierten Verweilzeit; Reaktionsbedingungen: geschlossenes System, Dreieck: c<sub>TBE,0</sub> = 0,6 M, c<sub>Kat,0</sub> = 2 mM, T<sub>Rkt</sub> = 63 °C, p<sub>Rkt</sub> = 1-2 bar; Raute: c<sub>TBE,0</sub> = 0,9 M, c<sub>Kat,0</sub> = 2 mM, p<sub>Rkt</sub> = 1-2 bar; Quadrat: ohne Akzeptor, c<sub>Kat,0</sub> = 1,9 mM, p<sub>Rkt</sub> = 1-4 bar; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

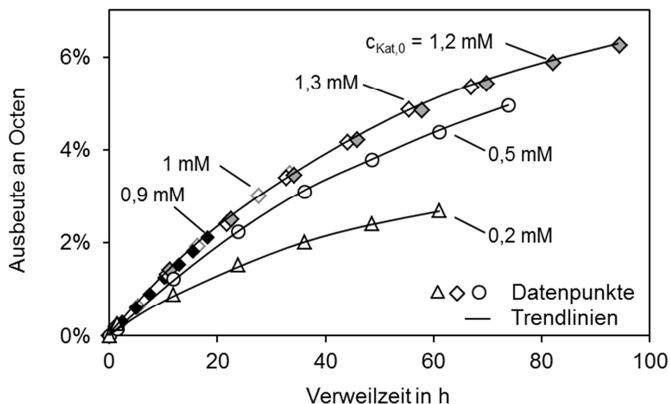
Der Reaktionsverlauf der drei Versuche zeigt, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen weder die TBE-Konzentration noch der freigesetzte Wasserstoff die Dehydrierung beeinflussen. Ohne Opferolefin steigt der Druck im Reaktorsystem aufgrund des gebildeten H<sub>2</sub>-Gases auf bis zu 4 bar an,

während er in den beiden Vergleichsexperimenten unabhängig von der TBE-Konzentration auf jeweils ca. 2 bar ansteigt. Dies und auch die Vergleichbarkeit der Ausbeutekurven der TBE-Hydrierung sprechen dafür, dass in einem System mit TBE bis zu einer Konzentration von 0,9 M die Transferdehydrierung [54, 81] und die Dehydrierung nach dem Mechanismus des akzeptorfreien Systems (Abb. 5-3) parallel ablaufen.

Die Hydriereschwindigkeit bei beiden TBE-Konzentrationen beträgt über den gesamten Versuchszeitraum (konstant)  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ M h}^{-1}$ . Dies zeigt, dass im Falle der Transferdehydrierung die Dehydrierung des Alkans den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt, was den Schritten (a) bis (d) in Abb. 5-3 entspricht. Dies bestätigt die Vermutung, dass bei der Dehydrierung von Octan in Analogie zum Cyclooctan (vgl. Kap. 5.2) die oxidative Addition des Alkans an den Katalysator geschwindigkeitsbestimmend ist. Der Druckanstieg in Gegenwart des Akzeptorolefins weist zudem darauf hin, dass die Katalysatorregeneration durch Hydrierung des (Opfer-)Olefins nicht schneller abläuft als durch die Koordination von CO.

#### **5.3.2 Einfluss der Katalysatoranfangskonzentration auf die fotokatalytische Dehydrierung**

Bei einer thermokatalytischen Reaktion ohne Einfluss von Stofftransportwiderständen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Katalysatorkonzentration und Reaktions-geschwindigkeit. Die Variation der Katalysatoranfangskonzentration zwischen 0,2 und 1,3 mM bei der fotokatalytischen Dehydrierung führt dagegen zu den in Abb. 5-5 gezeigten Verläufen. Die Katalysatoranfangskonzentration wurde jeweils durch die Messung der Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers ermittelt (vgl. Abb. 4-5).

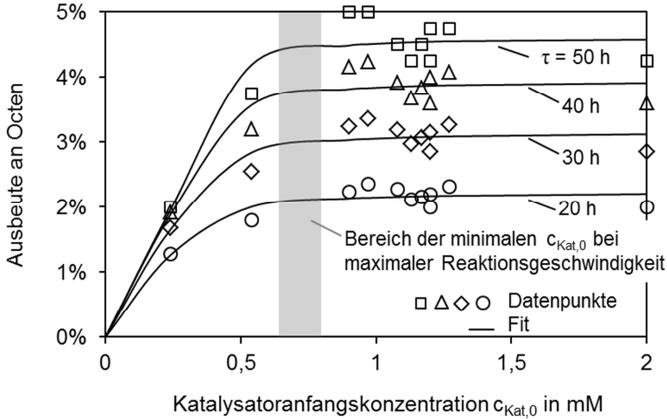


**Abb. 5-5:** Vergleich der Octenausbeuten bei unterschiedlichen Katalysatoranfängskonzentrationen in Abhängigkeit der Verweilzeit; Reaktionsbedingungen: Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 0,2 \text{ mM}$ ; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 0,5 \text{ mM}$ ; Raute (weiß):  $c_{\text{Kat},0} = 1,3 \text{ mM}$ ; Raute (grau):  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ; Raute (schwarz):  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 11 \text{ ml}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Raute (grauer Rand):  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 23,5 \text{ ml}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Obige Abbildung zeigt, dass zunächst mit höheren Katalysatorkonzentrationen ( $0,2 \rightarrow 0,5 \rightarrow 0,9 \text{ mM}$ ) auch schneller höhere Ausbeuten erzielt werden können, allerdings nur bis zu einer Konzentration zwischen  $0,5$  und  $0,9 \text{ mM}$ . Trägt man die Octenausbeuten  $Y$  über die Katalysatoranfängskonzentration  $c_{\text{Kat},0}$  für verschiedene Verweilzeiten  $\tau$  auf, so ist diese Abhängigkeit  $Y = f(c_{\text{Kat},0})$  durch den bei niedriger Konzentration steigenden und mit zunehmender Konzentration asymptotischen Kurvenverlauf gut erkennbar (Abb. 5-6). Die Anpassung mit einem quadratischen Fit nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats für die Verweilzeiten  $20, 30, 40$  und  $50 \text{ h}$  erlaubt in dieser Darstellung, die Grenzkonzentration auf den in Abb. 5-6 grau eingefärbten Bereich einzugrenzen; dieser liegt bei einer Katalysatoranfängskonzentration von  $0,65$  bis  $0,8 \text{ mM}$  und beschreibt die

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

minimale Konzentration bei der eine maximale Anfangsreaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann (max. Anstieg der Ausbeute).



**Abb. 5-6:** Darstellung der Octenausbeute über der Katalysatoranfängskonzentration bei verschiedenen Verweilzeiten mit dem jeweiligen quadratischen Fit nach der Methode der Minimierung des Fehlerquadrates; zusätzlich ist der Bereich minimaler Katalysatorkonzentration markiert (grau), bei der eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.  
Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{Kat},0} = 0,24\text{-}2$  mM,  $T_{\text{Rkt}} = 63\text{-}67$  °C,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}4$  bar, System offen bzw. g; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Diese Beobachtung ist der Tatsache geschuldet, dass es sich hier um eine fotoaktivierte Reaktion handelt. Somit können nur die Katalysatormoleküle zur Dehydrierung des Octans beitragen, die von der UV-Strahlung erreicht werden. Analog zum Lambert-Beerschen Gesetz (vgl. Gl. (2-2)) kann ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Ausbeute ( $\hat{=}$  Extinktion) nur bei niedrigen Konzentrationen bestehen. Mit zunehmender Komplexkonzentration sinkt die Wahrscheinlichkeit der Rh-Komplexe, mit dem Licht in Wechselwirkung zu treten und mit ihr reduziert sich der Anteil an aktivierten Komplexmolekülen. Dies mündet schlussendlich in einer maximal

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

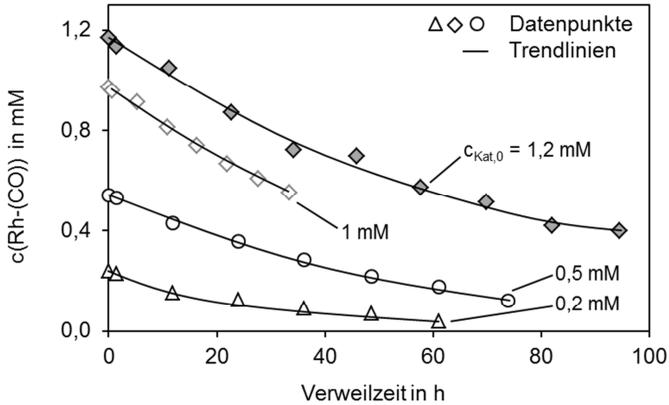
---

erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeit, was in Abb. 5-5 an der maximalen Steigung abgelesen werden kann. In den nachfolgenden Kapiteln 5.3.3 bis 5.3.11 werden Experimente in KA I mit  $c_{\text{Kat},0} \leq 0,8 \text{ mM}$  daher über die modifizierte Verweilzeit aufgetragen, da hier der Einfluss der Katalysatorkonzentration rechnerisch kompensiert wird (Gl. (4-7)) und nur so eine Vergleichbarkeit der Experimente gegeben ist.

Die Steigung der Graphen in Abb. 5-5 variiert nicht nur mit der Katalysatoranfangskonzentration, sondern vermindert sich auch mit zunehmender Verweilzeit, das heißt die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Versuchszeit. Dies ist entweder das Resultat der Annäherung an die Gleichgewichtslage (vgl. Kap. 5.1) oder einer Katalysatordeaktivierung. Da die oben gezeigten Experimente in einem offenen Anlagensystem durchgeführt wurden, in dem der gebildete Wasserstoff entweichen kann, ist das Erreichen des Gleichgewichts auszuschließen (*Le Chatelier* [7]); eine Deaktivierung des Katalysators konnte jedoch tatsächlich durch deutlich erkennbare Ablagerungen in der Kreislaufanlage und durch UV/Vis-spektrometrische Untersuchungen bestätigt werden. Abb. 5-7 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen von vier ausgewählten Experimenten aus Abb. 5-5 mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen.

Die Kurven zeigen eine leichte Abnahme der Desaktivierungsrate mit sinkender Anfangskonzentration. Für Katalysatoranfangskonzentrationen  $> 0,8 \text{ mM}$  (vgl. in Abb. 5-6 grau dargestellte „Grenzkonzentration“) liegt die Desaktivierungsrate bei ca.  $-10^{-4} \text{ mM h}^{-1}$ ; die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen sinkt nur mit einer Rate von ca.  $-10^{-8} \text{ h}^{-1}$ . Zudem läuft die Reaktion auch dann noch weiter, wenn die Katalysatorkonzentration auf sehr niedrige Werte ( $< 0,2 \text{ mM}$ ) gesunken ist [96], wie an einem Beispiel in Abb. 5-8 (oben) gezeigt ist.

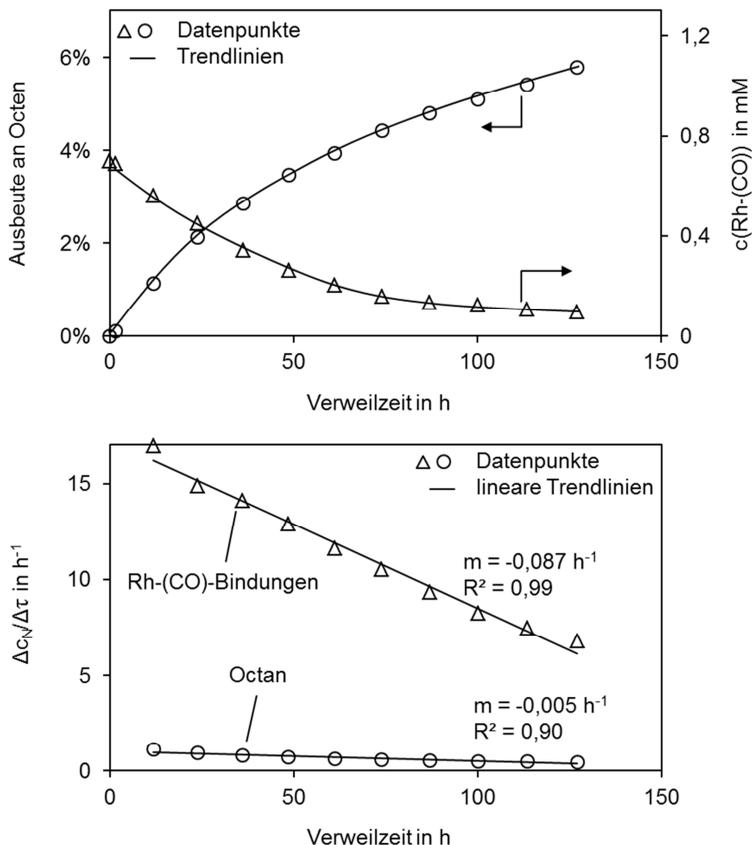
Noch deutlicher ist diese Diskrepanz im unteren Teil der Abb. 5-8 zu erkennen. Hierfür wurden die Konzentrationen der Komponenten  $i$  (Octan bzw. Rh-(CO)-Bindung) normiert  $\left( c_{\text{N},i}(\tau) = \frac{c_i(\tau)}{c_{i,0}} \right)$  und die Änderung dieser normierten Konzentrationen mit der Zeit  $(\Delta c_{\text{N}}/\Delta \tau)$  über die Verweilzeit im Zeitraum von 12 bis 127 h aufgetragen.



**Abb. 5-7:** Verläufe der Rh-(CO)-Konzentration von vier Experimenten mit unterschiedlichen Katalysatoranfangskonzentrationen; Reaktionsbedingungen: Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 0,2 \text{ mM}$ ; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 0,5 \text{ mM}$ ; Raute (grau):  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ; Raute (grauer Rand):  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 23,5 \text{ ml}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Es zeigt sich für Octan eine Steigung ( $m$ ) von  $-0,005 \text{ h}^{-1}$  und für die Rh-(CO)-Bindungen von  $-0,087 \text{ h}^{-1}$ . Aus dem Verhältnis dieser beiden Steigungen folgt, dass die Desaktivierung siebzehn mal schneller abläuft als die Dehydrierung verlangsamt wird.

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung



**Abb. 5-8:** Beispiel für eine fortlaufende Dehydrierungsreaktion trotz deutlicher Desaktivierung. Oben: Octenausbeute (Kreis) und Rh-(CO)-Bindungskonzentration (Dreieck) als Funktion der Verweilzeit; unten: Änderung der normierten Konzentration  $c_N$  von Octan (Kreis) bzw. der Rh-(CO)-Bindungen (Dreieck) über die Zeit; Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{Kat},0} = 0,7 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{H}_2}(74\text{-}100 \text{ h}) = 2 \text{ bar}$ ,  $\dot{V} = 1,25 \text{ l h}^{-1}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass durch UV/Vis-spektroskopischen Messungen zwar die Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen quantifiziert werden können, diese aber nicht mit der Konzentration aktiver Rh-Komplexe gleichbedeutend ist. Wie in Kapitel 4.1.4 ausführlicher beschrieben wurde, erfolgt die quantitative Rh-Komplex-Bestimmung anhand der UV-Schwingungsbande der Rh-(CO)-Bindung bei 360 nm. Spezies, die z. B. als Dihydridokomplex oder als carbonylfreie Dimere vorliegen, werden mit dieser Messmethode nicht erfasst, sind aber nicht zwangsläufig irreversibel desaktiviert. Da die fotolytische CO-Dissoziation die entscheidende Umstrukturierung des Ausgangskomplexes  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  zur Initiierung des Dehydrierungszyklus darstellt, wird die Abnahme der Rh-(CO)-Konzentration in dieser Arbeit weiterhin als Desaktivierung bezeichnet.

Der verwendete Rh-Komplex katalysiert neben der Dehydrierung bzw. Hydrierung auch die Isomerisierung von Olefinen, so dass sich im Verlauf eines Experiments die im Rahmen der Messgenauigkeit immer gleiche Isomerenverteilung einstellt. Tab. 5-3 zeigt diese Verteilung beispielhaft für das bereits oben dargestellte Experiment (vgl. Abb. 5-5 und Abb. 5-7) mit einer Katalysatoranfangskonzentration von 1,2 mM.

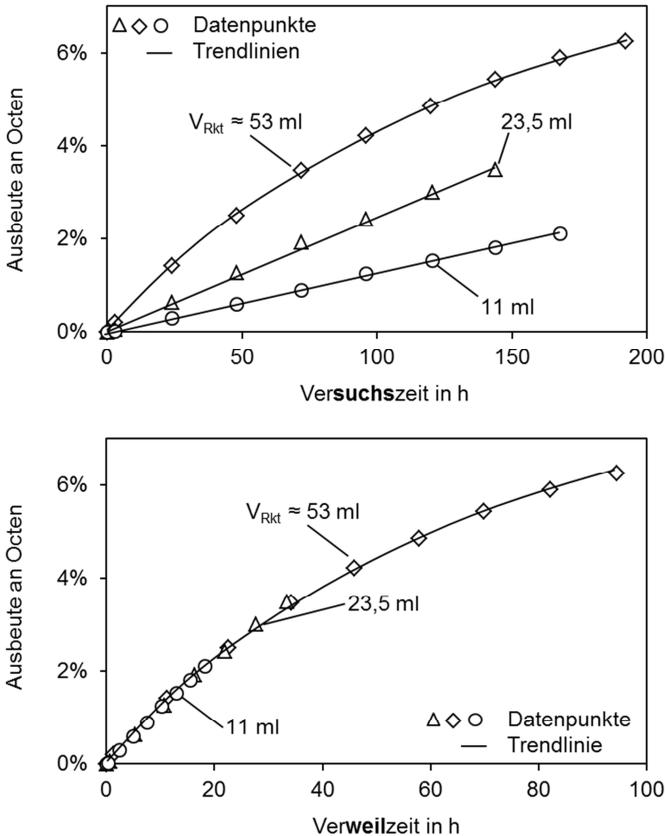
**Tab. 5-3:** Selektivitäten der Octenisomere bei der fotokatalytischen Dehydrierung von Octan (cis-3-Octen konnte nicht identifiziert werden); Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Isomer	Selektivität
$\Sigma(1- \text{ \& trans-3-Octen})$	34 %
trans-2-Octen	33 %
cis-2-Octen	9,5 %
trans-4-Octen	18 %
cis-4-Octen	5,5 %

### 5.3.3 Einfluss des (belichteten) Reaktorvolumens auf die Octenausbeute

Das belichtete Reaktorvolumen wurde mit einer UV-lichtundurchlässigen Folie variiert; der Glasreaktor wurde jeweils so mit dieser Folie ummantelt, dass nur die vorher berechneten Volumina für den Lichteinfall zur Verfügung standen. Die Octenausbeute von drei Versuchen mit belichteten Reaktorvolumina von 53 (gesamtes Reaktorvolumen), 23,5 und 11 ml als Funktion der **Versuchszeit** zeigten den erwarteten Verlauf: Mit zunehmendem Reaktionsvolumen wird ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit (= Steigung) gemessen (Abb. 5-9 oben). Durch die Betrachtung der Ergebnisse als Funktion der **Verweilzeit** kann der Einfluss der Reaktorvolumina kompensiert werden, da diese bei der Berechnung der Verweilzeit Berücksichtigung finden (vgl. Gl. (4-6)). Da die Auftragung der Octenausbeute für die drei Reaktorvolumina über die **Verweilzeit** (Abb. 5-9 unten) identische Verläufe zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass in der Anlage KA I über die gesamte Länge des Glasreaktors eine gleichmäßige Bestrahlung durch den Flächenstrahler gegeben ist (vgl. Abb. 4-1 b).

Die Auftragung der Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen als Funktion der Versuchszeit verläuft nahezu identisch (vgl. Abb. C-1 im Anhang C). Da beim Bezug auf die Versuchszeit bei kleineren Reaktionsvolumina geringere Gesamtbestrahlungszeiten zugrunde liegen, spricht dies für eine Desaktivierungsrate des Katalysatorkomplexes, die unabhängig von der Bestrahlungszeit ist.



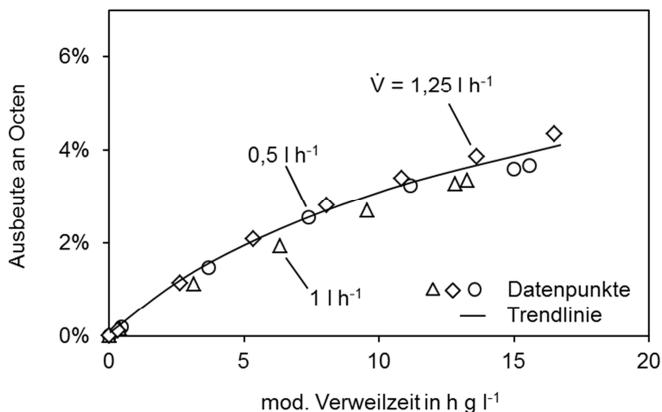
**Abb. 5-9:** Verlauf der Octenausbeuten bei unterschiedlichen Reaktorvolumina als Funktion der Versuchszeit (oben) und der Verweilzeit (unten); Reaktionsbedingungen: Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 53 \text{ ml}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 23,5 \text{ ml}$ ; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 11 \text{ ml}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 63 \text{ }^\circ\text{C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

### 5.3.4 Einfluss des Kreislaufvolumenstroms auf die Octandehydrierung

Um den Einfluss des Volumenstroms in der Kreislaufapparatur auf die Dehydrierungsreaktion zu untersuchen, wurden neben der Standardeinstellung

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

von  $1 \text{ h}^{-1}$  auch Experimente bei  $0,5$  und  $1,25 \text{ l h}^{-1}$  durchgeführt. Die Octenausbeuten als Funktion der modifizierten Verweilzeit lassen keinen Einfluss der Pumprate auf die Reaktion erkennen (Abb. 5-10).

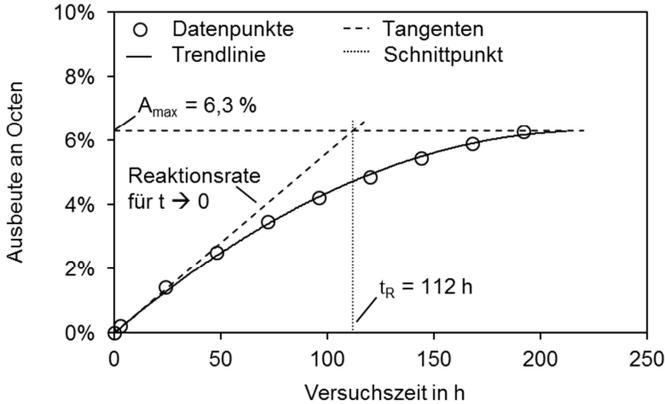


**Abb. 5-10:** Octenausbeute bei Experimenten mit unterschiedlichen Kreislaufvolumenströmen; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 0,5 \text{ l h}^{-1}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 68 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ l h}^{-1}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 0,7 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 1,25 \text{ l h}^{-1}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Bei einem Vergleich der Kreislaufapparatur mit einem Rührkessel kann ein Analogieschluss zwischen dem Volumenstrom in der Kreislaufapparatur und der Rührgeschwindigkeit im Rührkessel hergestellt werden. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Volumenstrom ist somit einer Unabhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit in einem ideal durchmischten Rührkessel gleichzusetzen; dies entspricht für eine Reaktion ohne Stofftransportwiderstände den Erwartungen und lässt sich durch den Vergleich der charakteristischen Reaktionszeit  $t_{\text{R}}$  und der systemspezifischen Mischzeit  $t_{\text{Misch}}$  quantifizieren. Die charakteristische Reaktionszeit kann mit Hilfe einer Tangentenkonstruktion aus einem Diagramm der Ausbeute als Funktion der Versuchszeit abgelesen werden (Abb. 5-11). Dafür werden an die Ausbeutekurve eines typischen Dehydrierungsexperiments die Tangenten der

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

maximalen Ausbeute und der Anfangssteigung ( $t \rightarrow 0$ ) eingezeichnet. Aus dem Schnittpunkt dieser beiden Tangenten ergibt sich dann die charakteristische Reaktionszeit von  $t_R = 112$  h.



**Abb. 5-11:** Tangentenkonstruktion in der Darstellung der Ausbeute über der Versuchszeit zur Ermittlung der charakteristischen Reaktionszeit  $t_R$ ; Reaktionsbedingungen:  $c_{Kat,0} = 1,2$  mM; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Mischzeit  $t_{Misch}$  ist definiert als der Quotient aus dem Gesamtvolumen  $V_{ges}$  der Apparatur und dem Kreislaufvolumenstrom  $\dot{V}$  (Gl. (5-1)).

$$t_{Misch} = \frac{V_{ges}}{\dot{V}} \quad (5-1)$$

Für ein typisches Gesamtvolumen in der Anlage KA I von 110 ml und mit dem geringsten Kreislaufvolumenstrom von  $0,5$  l  $h^{-1}$  (langsamste Durchmischung) ergibt sich eine Mischzeit von  $t_{Misch} = 13$  min. Dies zeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen bei langsamster Durchmischung diese um den Faktor 500 schneller abläuft als die Dehydrierungsreaktion, wodurch die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Volumenstrom (Abb. 5-11) erklärt werden kann.

Auf die Desaktivierung des Katalysators ist ebenfalls kein Einfluss durch die Variation des Volumenstroms feststellbar (vgl. Abb. C-2 im Anhang C).

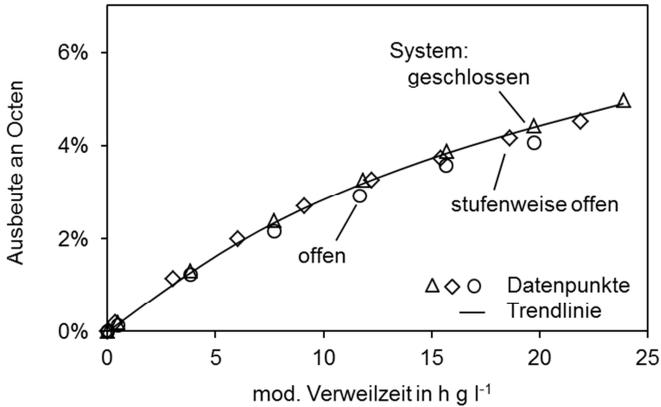
### 5.3.5 Einfluss der Reaktionsführung auf die Octandehydrierung

Über die Ventile V6 bzw. V4 am Vorratsbehälter der Kreislaufapparaturen KA I bzw. KA II (vgl. Abb. 4-1 bzw. Abb. 4-2) war es möglich, die Anlage in drei Systemzuständen zu betreiben.

- Geschlossenes System: Der Vorratsbehälter ist dicht verschlossen und durch den entstehenden Wasserstoff steigt der  $H_2$ -Partialdruck (und der Gesamtdruck) in der Anlage an.
- Offenes System: Gebildetes Gas kann aus der Anlage entweichen, so dass der Druck über die Versuchszeit konstant bleibt.
- Stufenweise offenes System: Ein geschlossenes System wird in regelmäßigen Abständen geöffnet und entstandenes Gas hierdurch aus dem System entlassen. Dies führt zu einer stufenförmigen Druckverlaufskurve mit immer wieder steigendem  $H_2$ -Partialdruck (und Gesamtdruck).

Die Octenausbeuten aus drei Experimenten, die mit den oben genannten Reaktorsystemen ausgeführt wurden, sind in Abb. 5-12 über die modifizierte Verweilzeit aufgetragen. Die identische Reaktionsgeschwindigkeit in allen drei Reaktorsystemen spricht dafür, dass die Reaktion sowohl vom Gesamtdruck als auch vom  $H_2$ -Partialdruck unabhängig ist, wie sich bereits in Kapitel 5.3.1 (Unabhängigkeit von der Konzentration eines Opferolefins) angedeutet hat.

Der Verlauf der Rh-(CO)-Konzentration (vgl. Abb. C-3 im Anhang C) zeigt eine leicht abgeschwächte Desaktivierung im Falle des geschlossenen Reaktorsystems, was sich jedoch nicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einer modifizierten Verweilzeit von ca.  $25 \text{ h g}^{-1}$  auswirkt. Dies bestärkt die Vermutung, dass es sich bei der im UV/Vis-Spektrometer gemessenen Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen nicht gleichzeitig um die Konzentration aktiver Spezies handelt, da sonst die beiden anderen Experimente eine im Vergleich niedrigere Ausbeute aufweisen müssten.



**Abb. 5-12:** Verlauf der Octenausbeuten bei unterschiedlicher Reaktionsführung im Kreislauf; Reaktionsbedingungen: Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}4 \text{ bar}$ , geschlossen; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}2 \text{ bar}$ , stufenweise offen; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1 \text{ bar}$ , offen,  $\dot{V} = 1,25 \text{ l h}^{-1}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2

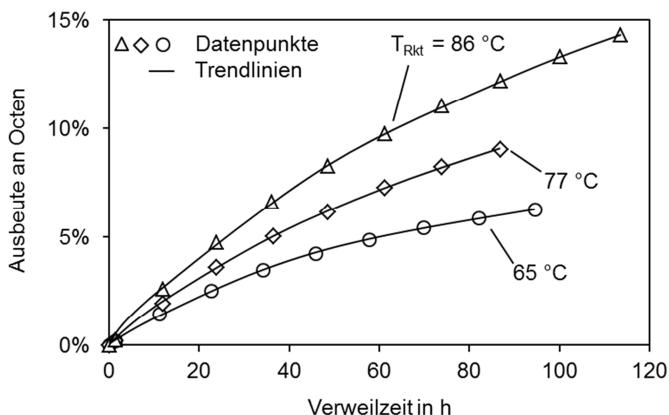
In der geschlossenen Anlage kann das fotolytisch dissoziierte CO nur in die Gasphase des Systems und von dort auch wieder in Lösung gehen, während in dem offenen und stufenweise offenen System das CO zusammen mit dem gebildeten Wasserstoff vollständig aus der Kreislaufanlage entweichen kann. Vermutlich ist im geschlossenen Anlagensystem die Desaktivierung verlangsamt, da nur so viel CO irreversibel vom Rh-Komplex abgespalten wird, bis sich ein Gleichgewicht der CO-Konzentration zwischen Gas- und Flüssigphase eingestellt hat. Dadurch ist eine Regeneration des Katalysators durch die CO-Koordination über einen längeren Zeitraum möglich (vgl. Kap. 5.2) [86].

### 5.3.6 Einfluss der Temperatur auf die Produktausbeute der Dehydrierung

Neben der Aktivierung des Katalysators durch Fotoenergie unterliegt die Reaktion auch dem Einfluss der Temperatur. Wie bereits in Kapitel 2.2.3

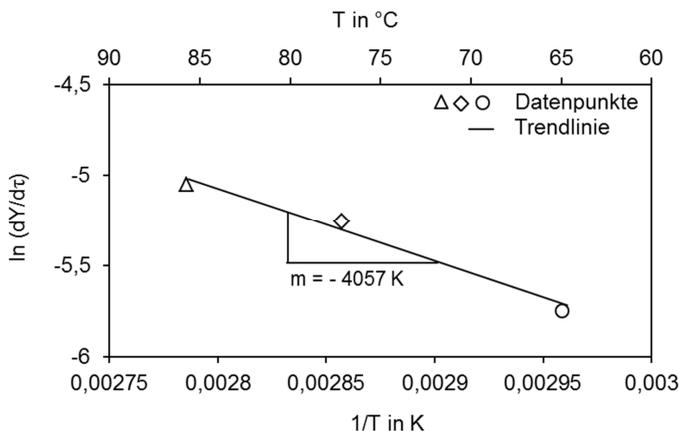
## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

erläutert und durch die Ergebnisse der Projektpartner bestätigt (vgl. Kap. 5.2), sind die Reaktionsschritte, die der fotolytischen Dissoziation von CO aus dem Komplex nachfolgen einschließlich der (wahrscheinlich) geschwindigkeitsbestimmenden oxidativen Addition des Alkans thermisch induziert. Dieser Temperatureinfluss wird durch einen Vergleich von drei Experimenten mit Reaktionstemperaturen von 65, 77 und 86 °C in Abb. 5-13 deutlich erkennbar.



**Abb. 5-13:** Verlauf der Octenausbeute bei verschiedenen Reaktionstemperaturen als Funktion der Verweilzeit; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 65 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 110 \text{ °C}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 77 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 125 \text{ °C}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 86 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 140 \text{ °C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Temperaturerhöhung resultiert in einer signifikanten Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur kommt noch deutlicher durch die Auftragung in der Arrhenius-Darstellung (vgl. Kap. 4.1.4) in der Form  $\ln\left(\frac{\Delta Y}{\Delta t}\right)$  in Abhängigkeit der reziproken Temperatur zum Ausdruck (Abb. 5-14). Aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Diagramm ergibt sich nach Gl. (4-13) eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 34 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

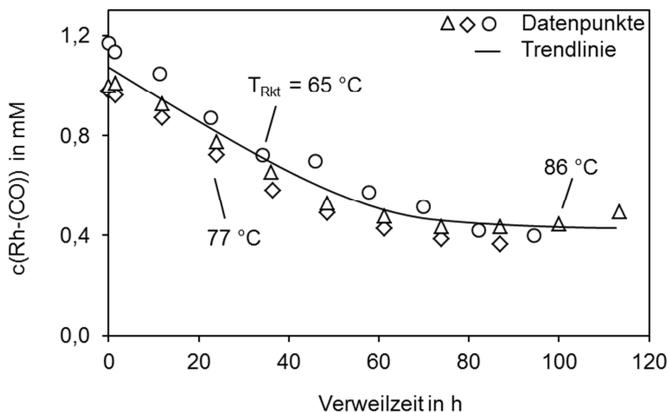


**Abb. 5-14:** Logarithmische Darstellung der Reaktionsrate für  $\tau \rightarrow 0$  über der reziproken Temperatur zur Berechnung der Aktivierungsenergie aus der Steigung  $m$  der linearen Trendlinien; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 65 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 110 \text{ °C}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 77 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 125 \text{ °C}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 86 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{VI}} = 140 \text{ °C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Temperatur und auch die daraus resultierende Beschleunigung des Dehydrierung zeigt hingegen keinen Einfluss auf den Konzentrationsverlauf der Rh-(CO)-Bindungen (Abb. 5-15); allerdings bildet sie nach 74 h bei einer Rh-(CO)-Bindungskonzentration von ca. 0,4 mM ein Plateau aus.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch die Anhebung der Reaktionstemperatur die Geschwindigkeit der Reaktionsschritte, die der fotolytischen Abspaltung von CO nachfolgen, stärker zunimmt als die der Desaktivierungsreaktionen [86]. Selbst die hohen Vorlauftemperaturen (vgl. H in Abb. 4-1) von bis zu 140 °C führen zu keiner verstärkten Desaktivierung durch eine thermische Zersetzung des Rh-Komplexes [96].

Eine Inhibierung der Isomerisierung mit steigender Temperatur, wie in der Literatur beschrieben, konnte hier nicht beobachtet werden [95, 99].



**Abb. 5-15:** Verlauf der Rh-(CO)-Konzentration als Funktion der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 65 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{V1}} = 110 \text{ °C}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 77 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{V1}} = 125 \text{ °C}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 86 \text{ °C}$ ,  $T_{\text{V1}} = 140 \text{ °C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

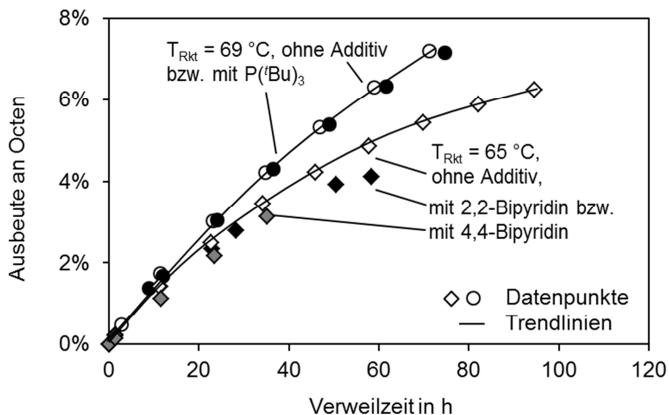
### 5.3.7 Einfluss von Additiven auf die Dehydrierungsreaktion

Die Desaktivierung des Katalysators ist ein stark limitierender Faktor für die technische Durchführung der Dehydrierungsreaktion. Daher wurde untersucht, ob die Zugabe von Additiven den Katalysator stabilisiert und zusätzlich die Reaktion beschleunigt.

Als Additiv wurde Tri-*tert*-butylphosphin ( $\text{P}(\text{tBu})_3$ ) eingesetzt, das als zusätzlicher Ligand sowohl die Ausbeute steigern als auch die Desaktivierung verursacht durch Ligandabspaltung unterdrücken bzw. Dimere wieder aufspalten sollte [87, 89, 96]. Außerdem wird einem Ligandüberschuss eine Verschiebung der Selektivität hin zum terminalen Olefin zugesprochen (Überschuss an  $\text{PMe}_3$ : [86, 95, 97, 98]). Hier wurde der Ligand  $\text{P}(\text{tBu})_3$  gewählt, um durch dessen sterisch anspruchsvolle Struktur den Effekt zu verstärken und die Isomerisierung weiter zu unterdrücken. Zusätzlich kamen 2,2-Bipyridin (2-bipy) und 4,4-Bipyridin (4-bipy) zum Einsatz, die beim

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

Projektpartner *LIKAT* einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigten [162]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5-16 dargestellt.



**Abb. 5-16:** Verlauf der Octenausbeuten bei der Dehydrierung unter Verwendung der Additive Tri-*tert*-butylphosphin ( $P(tBu)_3$ ), 2,2-Bipyridin (2-bipy) und 4,4-Bipyridin (4-bipy) über die Verweilzeit jeweils im Vergleich zum entsprechenden Experimente ohne Additiv; Reaktionsbedingungen: Kreis (weiß):  $c_{Kat,0} = 2 \text{ mM}$ ,  $T_{Rkt} = 69 \text{ °C}$ ,  $p_{Rkt} = 1-2,4 \text{ bar}$ , ohne Additiv, stufenweise offen; Kreis (schwarz):  $c_{Kat,0} = 2 \text{ mM}$ ,  $T_{Rkt} = 69 \text{ °C}$ ,  $p_{Rkt} = 1-2,3 \text{ bar}$ ,  $c_{P(tBu)_3} = 10 \text{ mM}$ , stufenweise offen; Raute (weiß):  $c_{Kat,0} = 1,2 \text{ mM}$ , ohne Additiv; Raute (grau):  $c_{Kat,0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $c_{4-bipy} = 5 \text{ mM}$ ; Raute (schwarz):  $c_{Kat,0} = 2 \text{ mM}$ ,  $c_{2-bipy} = 20 \text{ mM}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Der Einfluss von  $P(tBu)_3$  wurde in einem Experiment mit stufenweise offener Reaktionsführung und bei einer Temperatur von  $69 \text{ °C}$  untersucht; die Ergebnisse stimmen jedoch mit dem Vergleichsexperiment hinsichtlich der Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit über die gemessene Verweilzeit überein (bzgl. der Desaktivierung sind leider keine Daten (UV/Vis-Spektren) vorhanden). Die in der Literatur beschriebene Verschiebung der Selektivität zum terminalen Olefin durch Ligandüberschuss und die vom *LIKAT*

beobachtete Steigerung der Aktivität konnte hier nicht beobachtet werden. Möglicherweise wechselwirkt der Ligand mit den Eisenkomponenten der Stahlbauteile, wodurch eine Einflussnahme auf die Dehydrierungsreaktion unterbunden wird [163].

Der Einfluss der beiden Bipyridin-Additive wurde im offenen Reaktorsystem bei Standardtemperatur untersucht. Wie in Abb. 5-16 dargestellt, zeigt keines der Additive einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Stabilität des Reaktionssystems. Im Falle des 2,2-Bipyridins kann dies vermutlich auf die Bildung von in Octan unlöslichen Komplexen zurückgeführt werden, die sich während des Experiments an den Strahlbauteilen der Anlage anlagerten. Durch die Reinigung der Anlage mit polarem Lösungsmittel wurden die Komplexe gelöst und führten zu einer intensiven Rotfärbung [164]. Eine Rotfärbung wurde für 4,4-Bipyridin nicht beobachtet, dennoch konnte auch hier keine verbesserte Octenausbeute festgestellt werden. Die Abnahme der Rh-(CO)-Bindungskonzentration bei diesem Experiment mit 4,4-Bipyridin ist sogar deutlich verstärkt (vgl. Abb. C-4 im Anhang C). Dies könnte für eine tatsächliche Anlagerung des Additivs an den Rh-Komplex an Stelle des Kohlenmonoxids sprechen, was in der Folge aber auch zu einer verminderten Ausbeute führen müsste. Denkbar ist auch, dass das 4,4-Bipyridin einen anderen Liganden verdrängt und so eine Veränderung der Absorptionsintensität bewirkt.

### 5.3.8 Einfluss von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> auf die Octandehydrierung

#### Octandehydrierung unter CO bzw. CO<sub>2</sub>-Druck

Die Zugabe von Gasen erfolgte in ein offenes Reaktionssystem mit Argonatmosphäre, das heißt der Gesamtdruck ( $p_{\text{ges}} = p_{\text{Gas}} + 1 \text{ bar Ar}$ ) bleibt während des Experiments konstant und evtl. gebildetes Gas kann aus dem System entweichen. Durch diese Zugabe verschiedener Gase sollte versucht werden, die Katalysatordeaktivierung zu minimieren. Kohlenmonoxid ist der Ligand des Rh-Katalysators, der in Folge seiner fotolytischen Dissoziation den Reaktionszyklus initiiert und durch seine Addition die Regeneration des Komplexes bewirkt (vgl. Abb. 5-3); zudem ist CO in der Lage dimere Rh-Rh-

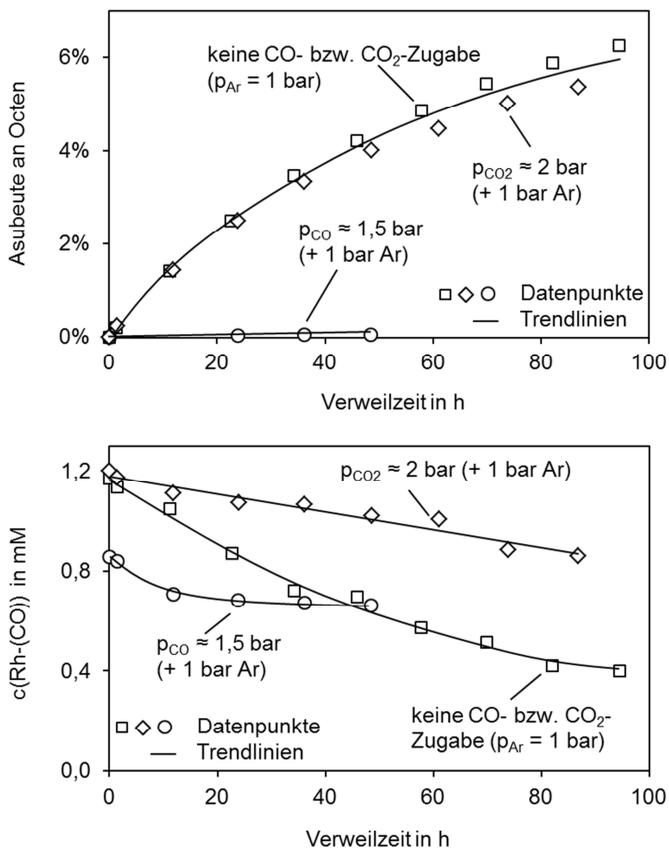
Komplexe zu spalten [90]. Somit bestand die Vermutung, dass ein Überschuss an CO zur Stabilisierung des Katalysators und zur Reaktivierung dimerisierter Komplexe führt. Die Zugabe von Kohlenmonoxid ( $p_{\text{CO}} = 1,5 \text{ bar} \rightarrow p_{\text{ges}} = 2,5 \text{ bar}$ ) führte jedoch zu einer deutlichen Inhibierung der Dehydrierungsreaktion (Abb. 5-17 oben) [54, 73, 81, 82]. Dies spiegelt sich auch im Verlauf der Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen wider (Abb. 5-17 unten), die nach einer leichten Abnahme nach einer Verweilzeit von ca. 12 h konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der CO-Dissoziation um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, die durch das Überangebot an CO auf die Seite des carbonylierten Komplexes verschoben wird. Anhand der UV/Vis-spektrometrischen Messungen kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich hierbei um eine tatsächliche Stabilisierung des ursprünglich eingesetzten Katalysatorkomplexes handelt oder ob zusätzlich andere Liganden (Cl,  $\text{PMe}_3$ ) gegen CO ausgetauscht wurden.

Die Detektion von nur Spuren von Produkt lässt vermuten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichtes aus carbonyliertem und CO-freiem Komplex sehr viel schneller abläuft als die Dehydrierung des Octans (vgl. (c) zu (a) in Abb. 2-5).

Eine Carbonylierung des Octans zum Aldehyd konnte nicht beobachtet werden [165 - 168].

Alternativ zum stark koordinierenden CO wurde der Einfluss von Kohlendioxid ( $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{ges}} = 3 \text{ bar}$ ) auf das System untersucht. Abb. 5-17 (oben) zeigt hinsichtlich der Dehydrierungsreaktion keinen (bzw. einen sehr schwach inhibierenden) Effekt im Vergleich zu einem System ohne  $\text{CO}_2$ -Zugabe ( $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$ , inert). Allerdings kann hier über den Verlauf des Experiments eine abgeschwächte Desaktivierung anhand der Rh-(CO)-Bindungskonzentration beobachtet werden (vgl. Abb. 5-17 unten). Dies deutet auf eine gesteigerte Langzeitstabilität des Rh-Komplexes hin, was auch vom Projektpartner *LİKAT* gefunden wurde [160]. Die Art der Wechselwirkung des  $\text{CO}_2$  mit dem Komplex, die zu dieser Stabilisierung führt, ist noch ungeklärt.

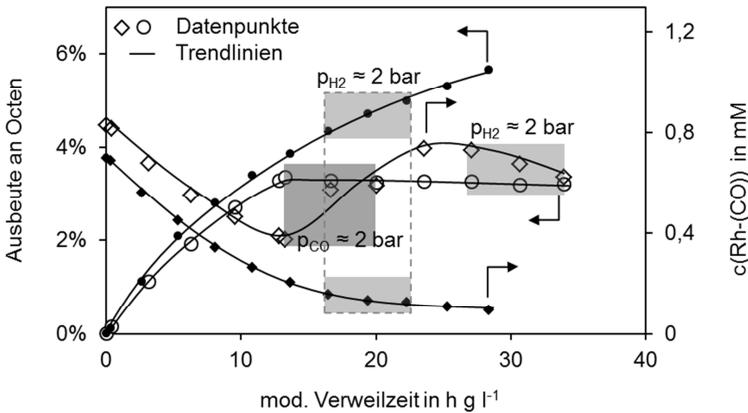
## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung



**Abb. 5-17:** Dehydrierungsverlauf und Entwicklung der Rh-(CO)-Bindungskonzentration unter dem Einfluss verschiedener Gase; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{CO}} = 1,5 \text{ bar}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ bar}$ ; Quadrat:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ , keine Gaszugabe ( $p_{\text{ges}} = 1 \text{ bar}$ ); sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

**Einfluss von zeitlich begrenzten H<sub>2</sub>- bzw. CO-Druckimpulsen auf das Reaktionssystem**

Neben CO ist auch Wasserstoff in der Lage dimere Rh-Komplexe zu spalten [90, 96]; daher wurde der Einfluss beider Komponenten in Form zeitlich begrenzter Druckimpulse untersucht. In Abb. 5-18 sind die Octenausbeuten (Kreis) und Rh-(CO)-Konzentrationen (Raute) für zwei Experimente dargestellt. Bei dem durch schwarze Symbole gekennzeichneten Versuch wurden nach einer modifizierten Verweilzeit von 16 h g l<sup>-1</sup> für ca. 6 h g l<sup>-1</sup> 2 bar Wasserstoff aufgepresst. Sowohl im Hinblick auf die Dehydrierungsreaktion als auch auf die Desaktivierung zeigt weder die Zugabe noch das Entfernen von H<sub>2</sub> einen Effekt.



**Abb. 5-18:** Einfluss kurzzeitiger CO- bzw. H<sub>2</sub>-Zugabe auf die Octenausbeute (Kreis) und die Rh-(CO)-Konzentration (Raute) bei der fotokatalytischen Dehydrierung; die Zeiträume der Gaszugabe sind grau hinterlegt (dunkel: CO, hell: H<sub>2</sub>); Reaktionsbedingungen: schwarz: c<sub>Kat,0</sub> = 0,7 mM, p<sub>H<sub>2</sub></sub>(16-22 h g l<sup>-1</sup>) = 2 bar,  $\dot{V}$  = 1,25 l h<sup>-1</sup>; weiß: c<sub>Kat,0</sub> = 0,8 mM, p<sub>CO</sub>(13-20 h g l<sup>-1</sup>) = 2 bar, p<sub>H<sub>2</sub></sub>(27-34 h g l<sup>-1</sup>) = 2 bar; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Unter der Annahme, dass sich die Löslichkeit von Wasserstoff im Reaktionsgemisch nach dem Gesetz von Henry verhält, kann nach diesem

Ergebnis unter den gewählten Bedingungen von einer 0. Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff ausgegangen werden.

In Kapitel 5.1 wurden bereits gezeigt, dass bei einem Druck von 3 bar die Hydrierung von Octen nur bis zu einem Anteil von ca. 6 % Octen in Octan abläuft (vgl. Abb. 5-1). Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte bisher nicht gefunden werden, es ist allerdings denkbar, dass sich durch die Verwendung von (UV-)Strahlung als „Energiepumpe“ unter den gegebenen Bedingungen eine Art „Systemgleichgewicht“ einstellt; bei H<sub>2</sub>-Partialdrücken (von 0) bis 3 bar (sonst Standardbedingungen) stellt sich dies nach bisherigen Untersuchungen zwischen 6 und 10 % ein.

In der Literatur finden sich sowohl Beschreibungen über eine hemmende Wirkung kleinster H<sub>2</sub>-Mengen [78, 86, 97, 99] als auch die Unabhängigkeit der Reaktionsrate vom Wasserstoff bis 3 bar [54, 81].

Bei dem durch weiß ausgefüllte Symbole gekennzeichneten Experiment wurde zunächst von 13 bis 20 h g l<sup>-1</sup> ein CO-Druck von 2 bar auf das System gegeben und von 27 bis 34 h g l<sup>-1</sup> ein H<sub>2</sub>-Druck von wiederum 2 bar. Kohlenmonoxid führte auch hier erwartungsgemäß (vgl. Abb. 5-17) zu einer nahezu vollständigen Inhibierung der Dehydrierung. Im Gegensatz zur dauerhaften CO-Zugabe, die zu einer konstanten Rh-(CO)-Bindungskonzentration führte, steigt hier die Konzentration an Rh-(CO)-Bindungen nicht nur im Zeitraum des CO-Überschusses, sondern sogar noch für eine modifizierte Verweilzeit von ca. 3,5 h g l<sup>-1</sup> darüber hinaus deutlich an; sie überschreitet allerdings nicht die Katalysatoranfangskonzentration  $c_{\text{Kat},0}$ . Der Anstieg der Rh-(CO)-Bindungskonzentration unter CO-Druck entspricht der Theorie, dass sich die carbonylierten und CO-freien Spezies im Gleichgewicht befinden. Dass die Konzentrationszunahme unmittelbar mit der CO-Zugabe eintritt und auch über den Zeitraum der CO-Zugabe hinaus beobachtet werden kann, spricht für eine gute Löslichkeit des Kohlenmonoxids in dem Komplex-Octan-Gemisch. Da die maximale Rh-(CO)-Konzentration  $(c(\text{Rh}-(\text{CO}))(24 \text{ h g}^{-1}) = 0,74 \text{ mM})$  allerdings nicht über die Eingangskonzentration ( $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ) ansteigt, ist dieses Verhalten kein Beleg für die Bildung mehrfach carbonylierter Rh-Spezies. Da trotz des Anstiegs der Rh-(CO)-Bindungskonzentration keine Zunahme der Octenausbeute detektiert wurde, kann man folgern, dass die CO-

Zugabe nicht zu einer Regeneration des Katalysators zu aktiven Rh-Spezies führt.

Nachdem die Komplexkonzentration zunächst auf diesem hohen Niveau konstant bleibt, fällt sie ab  $27 \text{ g l}^{-1}$  bei gleichzeitiger Zugabe von 2 bar  $\text{H}_2$  wieder ab. Dieser Effekt bestätigt erneut die Vermutung, dass die Carbonylierung und Decarbonylierung im Gleichgewicht mit dem gelösten Kohlenmonoxid stehen.

Optisch war weder durch die CO- noch durch die  $\text{H}_2$ -Zugabe eine Veränderung der Reaktionslösung erkennbar.

### **5.3.9 Einfluss des Anlagenkonzepts und der Lichtintensität auf die Dehydrierungsreaktion**

#### **Kreislaufapparatur I vs. Kreislaufapparatur II**

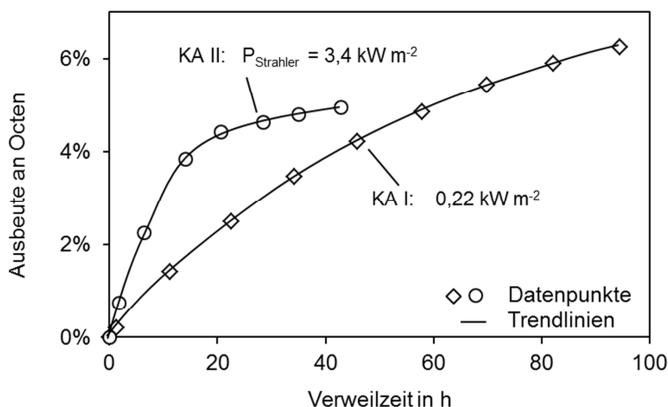
Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Kreislaufapparaturen entwickelt und eingesetzt, die sich vor allem durch zwei Merkmale unterscheiden (vgl. Abb. 4-1 und Abb. 4-2 in Kap. 4.1.1). In KA I wird ein Glasreaktor von außen mit einem Flächenstrahler bestrahlt, während die KA II mit einem Tauchlampenreaktor ausgestattet ist. Dieser ist aus Stahl und der Strahler taucht von oben in den durchströmten Reaktor ein. Dieser Aufbau führt zu einem sehr geringen Abstand zwischen Strahler und Reaktionsmedium, lediglich getrennt durch Kühlwasser, und ermöglicht, dass das ausgestrahlte Licht vollständig in das Reaktionsmedium eindringt. In KA I dagegen führen der Abstand von ca. 12,5 cm zwischen Strahler und Reaktor, Streuung an der Reaktorwand sowie die flächige, ebene Bestrahlung des Glasrohrs zu Verlusten hinsichtlich der Strahlerleistung (vgl. Abb. 4-1 und Abb. 4-2 in Kap. 4.1.1). Den zweiten Unterschied machen die Strahler selbst aus, die zwar beide ein Intensitätsmaximum im Wellenlängenbereich um 360 nm haben, sich aber durch ihre spezifische Leistung deutlich unterscheiden (Flächenstrahler in KA I:  $0,22 - 0,5 \text{ kW m}^{-2}$  bzw. Tauchlampe in KA II:  $3,4 - 13,6 \text{ kW m}^{-2}$ ). Bei Vernachlässigung möglicher Streuung oder Reflexion der auftreffenden Strahlung an der Reaktorwand wird in KA I eine maximale Leistung von 0,8 bis 1,7 W eingebracht. Dagegen erreicht das Reaktionsmedium in KA II eine absolute Leistung von 67 bis 268 W in Form von Strahlung, was einer

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

Vervielfachung um einen Faktor zwischen 40 und 335 erhöhte Leistung entspricht.

Die höhere Strahlerintensität und die gesteigerte Effizienz führt zu einer deutlichen Beschleunigung der Dehydrierungsreaktion in den ersten 20 h (Abb. 5-19). Die Steigerung der absoluten Leistung im Reaktor um den Faktor 84 gibt der Anstieg der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit jedoch nicht wider. Anschließend ( $\tau > 20$  h) bricht die Reaktionsgeschwindigkeit beinahe vollständig ein, so dass eine höhere Gesamtausbeute letztendlich mit KA I erzielt wird.

Im Gegensatz dazu verlaufen die Graphen der Rh-(CO)-Konzentration beider Experimente über die gesamte Verweilzeit nahezu identisch (vgl. Abb. C-5 in Anhang C).



**Abb. 5-19:** Octenausbeute als Funktion der Verweilzeit für je ein Experimentaus KA I und KA II; Reaktionsbedingungen: Raute: KA I,  $I \approx 0,22 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ; Kreis: KA II,  $I \approx 3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

In KA II wurden weitere Untersuchungen zum Temperatureinfluss, zum Effekt der Strahlerleistung innerhalb des Systems (KA II) und zum Einfluss von  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind sowohl hinsichtlich der

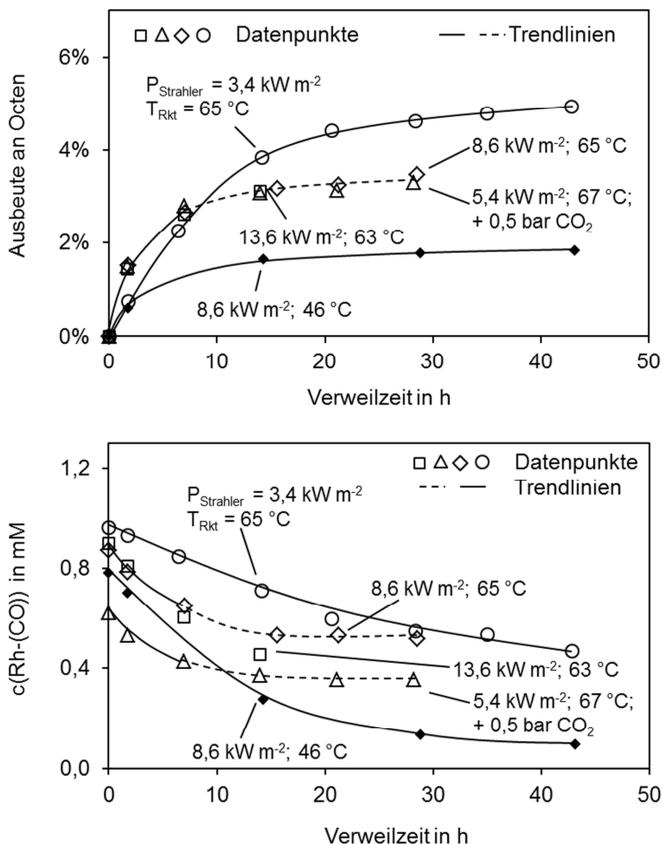
### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

---

Dehydrierung (oben) als auch der Desaktivierung (unten) in Abb. 5-20 dargestellt. Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass das Kühlwasser (VE-Wasser, möglicherweise durch Reste von Isopropanol und Ethylenglykol verunreinigt) im Laufe der Reaktion einen schwarzen Belag im Bereich des Strahlers verursacht hat; dies wurde bei drei der durchgeführten Versuche beobachtet (weiße Raute, Dreieck und Quadrat). Die Reinigung des Strahlers (bei Unterbrechung des Experimentes) führte wieder zu einer Zunahme der Dehydrierungs- und Desaktivierungsgeschwindigkeit (ohne Abb.). Für diese Experimente werden daher die Daten ab einer Verweilzeit von 10 h nicht weiter interpretiert, was in Abb. 5-20 durch die gestrichelte Trendlinie angedeutet ist.

In der Kreislaufapparatur II wird ein analoger Temperatureffekt beobachtet wie in KA I (vgl. Abb. 5-13). Bei einer Temperatur von  $T_{\text{Rkt}} = 65 \text{ °C}$  (Raute weiß ausgefüllt in Abb. 5-20) können deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden als bei einem Experiment mit  $T_{\text{Rkt}} = 46 \text{ °C}$  bei gleicher Strahlerleistung ( $8,6 \text{ kW m}^{-2}$ ) (Raute schwarz). In beiden Fällen kann über wenige Stunden Verweilzeit eine recht hohe Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden, die dann aber nahezu vollständig einbricht. Die Analogie gilt auch für das Desaktivierungsverhalten bis 10 h, das heißt die Desaktivierungsrate ist nahezu unabhängig von der Temperatur (KA I: kein Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierung, Abb. 5-15).

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung



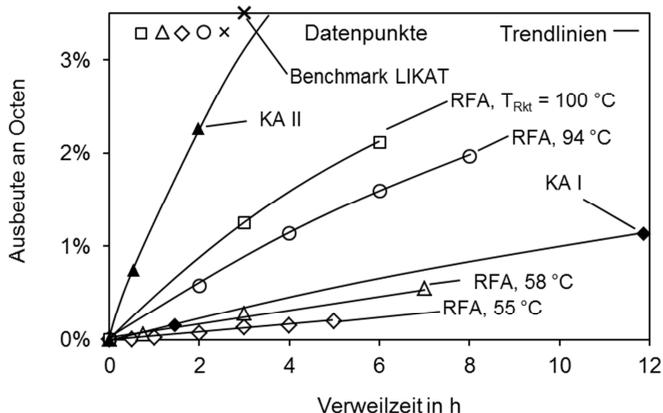
**Abb. 5-20:** Einfluss der Temperatur und der Bestrahlungsstärke auf die Dehydrierung von Octan (oben) und die Desaktivierung des Katalysators (unten); Reaktionsbedingungen: Kreis: KA II,  $I \approx 3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ; Raute (weiß): KA II,  $I \approx 8,6 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ; Raute (schwarz): KA II,  $I \approx 8,6 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 46 \text{ °C}$ ; Quadrat: KA II,  $I \approx 13,6 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 63 \text{ °C}$ ; Dreieck: KA II,  $I \approx 5,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 0,6 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 67 \text{ °C}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ bar}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Steigerung der Strahlerleistung von 3,4 auf 8,6 kW m<sup>-2</sup> (Kreis → Raute weiß) führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit; eine erneute Steigerung der Strahlerleistung (13,6 kW m<sup>-2</sup>) (Quadrat) zeigt allerdings keine weiteren Auswirkungen. Auch ein Experiment mit 5,4 kW m<sup>-2</sup> (Dreieck) ergibt einen identischen Verlauf der Ausbeute unter Zugabe von CO<sub>2</sub>. Unter der Annahme, dass sich CO<sub>2</sub> hinsichtlich der Dehydrierungsreaktion wie ein Inertgas verhält (vgl. Abb. 5-17), kann man schlussfolgern, dass schon eine Leistung von  $\leq 5,4 \text{ kW m}^{-2}$  ausreicht, um die maximale Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. In Bezug auf die Desaktivierung ergibt sich ein analoges Bild: Mit steigender Intensität nimmt die Desaktivierungsgeschwindigkeit der Rh-(CO)-Bindungskonzentration zu; hier ist ebenfalls bereits bei 5,4 kW m<sup>-2</sup> ein Maximum erreicht. Im Gegensatz zum Experiment in KA I hat die CO<sub>2</sub>-Zugabe hier keinen hemmenden Einfluss auf die Abnahme der Rh-(CO)-Bindungen.

#### **Kreislaufapparatur vs. Rückflussapparatur**

Zur Einordnung der Ergebnisse aus den Kreislaufapparaturen und zum Vergleich mit den Daten des Projektpartners *LIKAT* wurden Versuche in einer Rückflussapparatur (RFA) durchgeführt. Die eingestrahlte spezifische Leistung beträgt hier zwischen 0,22 und 0,5 kW m<sup>-2</sup>; eine genauere Bestimmung war zum Zeitpunkt der Durchführung der Experimente nicht möglich. In Abb. 5-21 sind die Octenausbeuten von Experimenten bei unterschiedlichen Bedingungen in der RFA und je ein Experiment mit Standardbedingungen aus KA I und KA II dargestellt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung



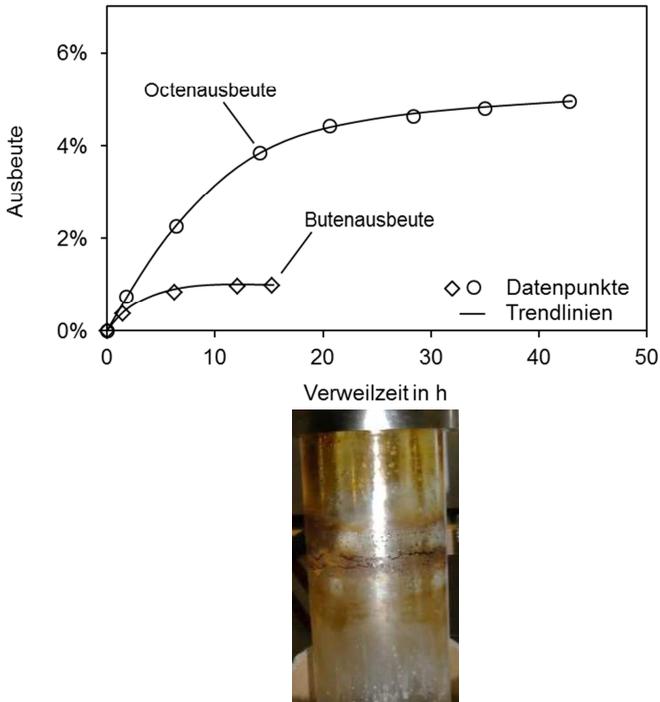
**Abb. 5-21:** Vergleich der Ergebnisse der Dehydrierung in der Rückflussapparatur (RFA) mit Ausbeuteverläufen aus beiden Kreislaufapparaturen (KA); Reaktionsbedingungen: Raute (schwarz): KA I,  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ; Dreieck (schwarz): KA II,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ; Raute (weiß): RFA,  $c_{\text{Kat},0} = 2 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ , geschlossen; Dreieck (weiß): RFA,  $c_{\text{Kat},0} = 3,6 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 58 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Quadrat (weiß): RFA,  $c_{\text{Kat},0} = 2 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Kreis (weiß): RFA,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 94 \text{ }^\circ\text{C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2; Kreuz: Benchmark-Ergebnis vom Projektpartner *LIKAT* (Reaktionsbedingungen [160]).

Die Ergebnisse der Experimente in der RFA liegen abhängig von der Temperatur in der gleichen Größenordnung wie in KA I; der Temperatureinfluss ist für beide Anlagenarten gleich. Die signifikant gesteigerte Ausbeute in KA II (bei lediglich  $T_{\text{Rkt}} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ist, wie auch gegenüber der KA I (vgl. Abb. 5-19), ein Resultat des verbesserten apparativen Aufbaus (TLR) und der höheren Strahlerintensität.

KA II liegt etwa im Bereich des Benchmark-Ergebnisses des Projektpartners *LIKAT*, was vermutlich ebenfalls auf eine deutlich höhere Strahlerleistung zurückzuführen ist (85 - 88 °C, 150 W Lumatec 400 Tatortlampe) [160].

### 5.3.10 Butandehydrierung

Die Dehydrierung von Butan in der Flüssigphase wurde ausschließlich in KA II durchgeführt, da der Glasreaktor in KA I nicht für die erforderlichen Drücke ausgelegt war. Abb. 5-22 (links) zeigt die Ausbeute an Olefinen der Butan- und der Octandehydrierung als Funktion der Verweilzeit.



**Abb. 5-22:** Ausbeuten der Dehydrierung von Octan und von Butan (links); Foto der Tauchlampe mit braunem Niederschlag nach der Butandehydrierung (rechts); Reaktionsbedingungen: Kreis: Octandehydrierung, KA II,  $I \approx 3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1 \text{ bar}$  (offen); Raute: Butandehydrierung, KA II,  $I \approx 3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 5,1 \text{ bar}$  (offen); sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Ausbeute an Buten ist erheblich niedriger als die von Octen, obwohl die Reaktionsenthalpie für die Butandehydrierung von  $\Delta_{\text{R}}H^0 \approx 115 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Octan:  $\Delta_{\text{R}}H^0 \approx 126 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) auf einen verbesserten Reaktionsverlauf schließen lässt [169].

Eine UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Rh-(CO)-Konzentration in flüssigem Butan konnte mit dem verfügbaren Messaufbau nicht durchgeführt werden: ein zeitlicher Verlauf der Katalysatordeaktivierung ist somit nicht bekannt. Gleichwohl ist die Desaktivierung bei der Butandehydrierung bei den gewählten Parametern sehr stark ausgeprägt, wovon Abb. 5-22 (rechts) einen Eindruck vermittelt (Tauchlampe bedeckt von einem braunen, öligen Belag). Vermutlich ist die extreme Desaktivierung ein Grund für die signifikant reduzierte Ausbeute gegenüber der Octandehydrierung, da hier eine Belagbildung in diesem Ausmaß nicht beobachtet wurde (vgl. Kap. 5.4).

### 5.3.11 Dehydrierung von Octan mit einem immobilisierten Katalysator

Bei den beiden hier getesteten Verfahren zur Heterogenisierung des homogenen Katalysators wurde als immobilisierendes Fluid die ionische Flüssigkeit (*ionic liquid*, IL) [EMIM][Ntf<sub>2</sub>]<sup>30</sup> ausgewählt. Wie die Bezeichnung „ionische Flüssigkeit“ schon andeutet, ist diese aus Ionen aufgebaut und somit sehr polar, was für die Immobilisierung des Katalysators gegenüber dem unpolaren Octan-Octen-Gemisch vorteilhaft ist. Die Temperaturstabilität wurde durch thermogravimetrische Messungen untersucht und der Dampfdruck mit einer Magnetschwebewaage unter Hochvakuum bestimmt (Tab. 5-4) [170, 171].

Bei der Immobilisierung des Katalysators besteht die Gefahr des Leachings des aktiven Komplexes oder/und der IL in die umgebende flüssige organische Phase. Um dies zu untersuchen, wurden gleiche Massen [EMIM][Ntf<sub>2</sub>] und mit 0,5 mM Katalysator versetztes Octan 100 h gerührt; nach vollständiger Phasentrennung (45 h) wurden Proben aus der organischen Phase entnommen. Diese wurden mittels UV/Vis-Spektrometrie auf ihren Gehalt an Rh-Komplex und über die Detektion von Stickstoff mit Hilfe der Elementaranalyse auf ihren

---

<sup>30</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid

### 5.3 Untersuchungen zur Kinetik der Octandehydrierung

IL-Gehalt untersucht. Der zuvor in Octan gelöste Katalysator befand sich nach dem Experiment zu 97,6 % in der IL-Phase, während sich lediglich 0,3 % der IL in Octan lösten. Des Weiteren konnten via NMR-Messung keine signifikanten Veränderungen der IL-Struktur durch Bestrahlung mit UV-Licht festgestellt werden.

**Tab. 5-4:** Maximale Betriebstemperatur zur Gewährleistung von höchstens 1 % Massenverlust über ein Jahr bzgl. Zersetzung und Verdunstung von [EMIM][Ntf<sub>2</sub>] [170, 171].

<b>T<sub>max</sub> für -1 % a<sup>-1</sup> in °C</b>		
	Zersetzung	Verdunstung <sup>31</sup>
[EMIM][Ntf <sub>2</sub> ]	286	≈ 225

Diese Ergebnisse zur Temperaturstabilität der IL, zur Mischungslücke von Octan und IL, zum Lösungsverhalten des Katalysators bezüglich Octan und IL sowie zur UV-Beständigkeit der IL weisen [EMIM][Ntf<sub>2</sub>] als ein geeignetes Lösungsmittel für die Immobilisierung des Rh-Komplexes im Rahmen dieser Untersuchungen aus.

Die IL mit dem gelösten Katalysator wurde einmal in einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem als Tropfensäule (vgl. Kap. 2.4.2) und einmal in einem Fest-Flüssig-Zweiphasensystem als SILP-Katalysator (vgl. Kap. 2.4.3) in der Kreislaufapparatur I eingesetzt. Für die Immobilisierung nach dem SILP-Konzept wurden poröse Glaspartikel als Trägermaterial verwendet, die am Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung (Prof. Dr. Willert-Porada, Uni Bayreuth) von Dr. Ali Saberi hergestellt wurden [172]. Das poröse Glas wurde für mindestens 7 Tage bei 110 °C gelagert, anschließend heiß im Vakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Charakterisierung der unbeschichteten Partikel sowie des SILP-Katalysators (Porenfüllgrad  $\alpha = 0,32$ , Rh-Katalysator:[EMIM][Ntf<sub>2</sub>] = 0,04 (molar)) mittels Physisorptionsmessungen lieferte die in Tab. 5-5 gezeigten Ergebnisse.

<sup>31</sup> Verdunstung bei einem Gasstrom von 100 m<sup>3</sup> (NTP) h<sup>-1</sup> m<sub>IL</sub><sup>-3</sup>.

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

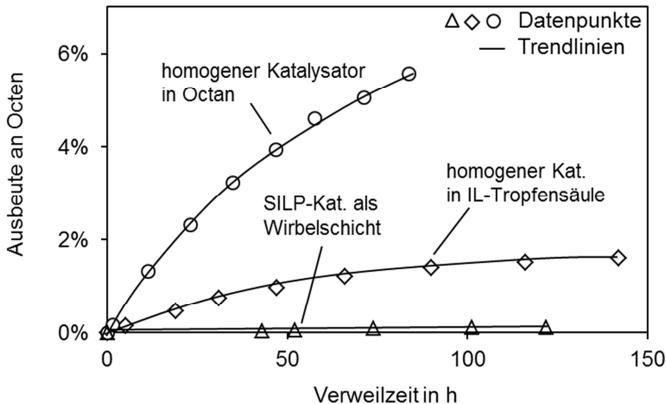
**Tab. 5-5:** Charakterisierung des unbeschichteten Trägermaterials und des SILP-Katalysators (Porenfüllgrad  $\alpha = 0,32$ , Rh-Katalysator:[EMIM][NTf<sub>2</sub>] = 0,04 (molar)) hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften.

		unbeschichtete Glaspartikel	SILP- Katalysator (= Glaspartikel + IL)
$A_{\text{BET}}$	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	380	112
$V_{\text{Pore}}$	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	1,1	0,7
$d_{\text{Pore,mittel}}$	[nm]	12	14

Die Versuchsdurchführung mit den immobilisierten Katalysatoren wurde bereits in Kapitel 4.1.3 ausführlich beschrieben. Die Resultate je eines Experiments mit Tropfensäule, SILP-Katalysator und homogener Einphasenkatalyse sind in Abb. 5-23 im Hinblick auf die Octenausbeute dargestellt. Der Vergleich der Experimente ist zulässig, da ein Einfluss unterschiedlicher Reaktionsführung, H<sub>2</sub>-Drücke und TBE-Konzentrationen bereits ausgeschlossen wurde (vgl. Kap. 5.3.5, 5.3.8 und 5.3.1).

Die Immobilisierung führt in beiden Fällen zu signifikant reduzierten Ausbeuten (Abb. 5-23). Im Falle des Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystems unter Verwendung der Tropfensäule ist die Limitierung auf Stofftransportwiderstände zurückzuführen (vgl. Kap. 2.4.2). Eine Optimierung des Systems zum Beispiel durch eine zusätzliche Vermischung war in der verwendeten Kreislaufapparatur (KA I) nicht realisierbar. Das Experiment zeigt allerdings deutlich, dass eine Dehydrierungsreaktion mit einer Tropfensäule möglich ist. Die deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit lässt auf eine im Vergleich zur einphasigen Reaktion erhöhte Desaktivierungsrate des Katalysators schließen, die auf Wechselwirkungen zwischen der IL und dem Katalysator zurückzuführen ist. Dies kann im Katalysator-IL-Gemisch zwar nicht UV/Vis-spektrometrisch überprüft werden, jedoch zeigt das NMR-Spektrum eines IL-Katalysator-Gemisches nach

Bestrahlung mit UV-Licht deutliche Veränderungen im Vergleich zum unbestrahlten IL-Katalysator-System.



**Abb. 5-23:** Vergleich der Octenausbeuten der homogenen Fotokatalyse mit einem Flüssig-Flüssig-Zweiphasensystem (Tropfensäule) und einem Fest-Flüssig-Zweiphasensystem (SILP); Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1,9 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}4 \text{ bar}$ , geschlossen, homogener Kat. in Octan; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 2,1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}2 \text{ bar}$ , stufenweise offen, Tropfensäule; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1,3 \text{ mM}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 71 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{TBE},0} = 0,2 \text{ M}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}1,3 \text{ bar}$ , geschlossen, SILP-Katalysator; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Die Verwendung eines SILP-Katalysators sollte zeigen, ob ein Wirbelschichtreaktor (vgl. Kap. 2.4.3) ein für die fotokatalytische Reaktion geeignetes Reaktorkonzept darstellt. Die sehr geringen Ausbeuten deuten darauf hin (Abb. 5-23), dass das Licht nur sehr schlecht in die Poren der porösen Katalysatorpartikel eindringt. Ein stark limitierender Faktor war dabei ein nur unzureichend ausgebildetes Wirbelbett verursacht durch eine extrem breite Partikelgrößenverteilung. Um den Austrag kleinerer Partikel aus dem Reaktor zu verhindern, musste der Volumenstrom im Kreislauf reduziert werden. Somit bildete sich kein vollständiges Wirbelbett aus und die einzelnen Partikel bzw. Komplexmoleküle waren für die UV-Strahlung nicht erreichbar.

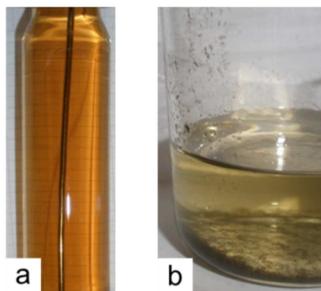
## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

---

Die Detektion von Spuren an Octen ist daher als Erfolg zu werten und zeigt, dass auch das SILP-Konzept in der Fest-Flüssig-Zweiphasenkatalyse für die Dehydrierung eine Alternative darstellen kann. Der Versuch durch Aussieben eine engere Partikelgrößenverteilung einzustellen, scheiterte an der extremen Sprödeheit der Glaspartikel; der Siebvorgang kam einem Mahlen gleich.

#### 5.4 Art und Geschwindigkeit der Katalysatordeaktivierung

Die Katalysatordeaktivierung wurde in Form der Abnahme des UV/Vis-Signals der Rh-(CO)-Bindung interpretiert (vgl. Kap. 4.1.4). Allerdings kann die Desaktivierung auch optisch beobachtet werden. Dabei treten zwei Phänomene auf, die in Abb. 5-24 dargestellt sind. Hierbei handelt es sich um eine Verfärbung der Lösung von schwach gelb (gelöster  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$ ) nach braun (Abb. 5-24 **a**) und zum anderen um die Bildung schwarzer Partikel (Abb. 5-24 **b**).



**Abb. 5-24:** Sichtbare Katalysatordeaktivierung in KA I durch Braunfärbung des Reaktionsgemisches (**a**) bzw. durch Bildung schwarzer Partikel (**b**); Reaktionsbedingungen: **a**:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $\tau = 128 \text{ h}$ ,  $p_{\text{CO}}(\Delta\tau = 13 \text{ h}) = 2 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{H}_2}(\Delta\tau = 14 \text{ h}) = 2 \text{ bar}$ ; **b**:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $\tau = 75 \text{ h}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}4 \text{ bar}$ , geschlossen; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Beide Desaktivierungsphänomene traten in beiden Kreislaufapparaturen auf, wobei die Braunfärbung in KA II und vor allem bei der Butandehydrierung deutlich intensiver war und schließlich zu braunen Ablagerungen im Reaktor führte (vgl. Abb. 5-22). Die Farbveränderung war bei allen Experimenten in KA II zu beobachten und ging einher mit einer schwarzgrauen Ablagerung unterhalb des Reaktors (sehr geringe Mengen). Die Ablagerungen ähnelten stark den Partikeln, die in der KA I vornehmlich im Pumpenkopf der Microzahnringpumpe (vgl. Anhang A.2.1, Tab. A-1) gefunden wurden. Die Partikel bildeten sich bei allen Experimenten in KA I; in den wenigen Fällen, in denen zusätzlich eine Braunfärbung zu beobachten war, trat die

Partikelbildung deutlich reduzierte auf. Im Rahmen der Experimente konnte die Ursache für das Eintreten eines bestimmten Desaktivierungsmechanismus nicht identifiziert werden.

Die braunen Beläge im Reaktor (vgl. Abb. 5-22) lösten sich gut in polaren Lösungsmitteln.

Schwarze Niederschläge auf der gläsernen Reaktoroberfläche im Verlauf jedes Experiments wurden auch vom Projektpartner *LİKAT* beobachtet. Das katalytisch inaktive Material konnte mit Hilfe verschiedenster Analysetechniken als Rhodium-Phosphid-Nanopartikel identifiziert werden [173]; ihre Entstehung wird auf die reduzierende Wirkung des freigesetzten Wasserstoffs zurückgeführt [160]. Daher ist die Annahme berechtigt, dass sich auch hier die Verbindung in Form von Ablagerungen gebildet hat.

Die Zusammensetzung der in der Kreislaufapparatur gebildeten Partikel wurden im ICP/OES untersucht. Zu diesem Zweck mussten die Partikel in Lösung gebracht werden, weshalb ein Mikrowellenaufschluss durchgeführt wurde. Weiße Anteile, die beim Aufschluss als Feststoff zurückblieben, konnten durch FT-IR-Messungen als PTFE identifiziert werden. Der gelöste Anteil bestand aus den Elementen des Katalysators Rhodium und Phosphor sowie metallischen Elementen wie Eisen, Nickel und Chrom. Eine mittlere Zusammensetzung der gelösten Bestandteile ist in Tab. 5-6 zusammengefasst (Mittelwert über fünf Experimente aus KA I); das Verhältnis von Rh und P liegt nach dieser Analyse bei 1,7.

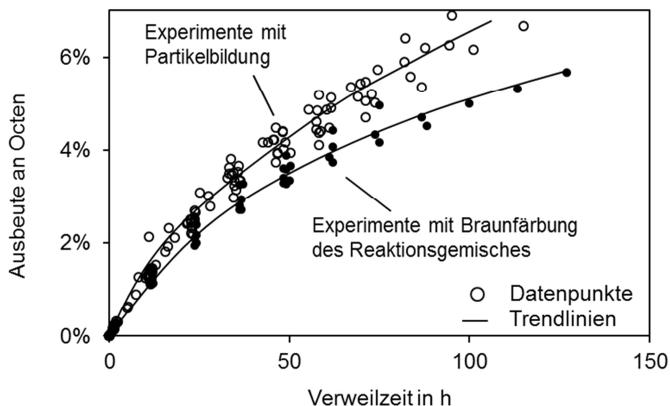
Die Katalysatorstabilität wurde durch die Gegenwart von Stahl, Teflon und Glas nicht beeinflusst. Die Ansammlung der Partikel im Pumpenkopf erklärt sich daher vermutlich durch mechanischen Abrieb. Die Rh<sub>2</sub>P-Nanopartikel konnten den vorgeschalteten Filter durchdringen und erreichten somit den empfindlichen Pumpenkopf. In diesem wurden Teflon- und Stahlbestandteile von den Partikeln abgerieben, wodurch die Partikel „wuchsen“ und von dem nachgeschalteten Filter zurückgehalten wurden.

Diese Ergebnisse erklären die Bildung der Partikel im Pumpenkopf und auch die Beschädigung des Pumpenkopfes, die einen regelmäßigen Austausch des Bauteils notwendig machte.

**Tab. 5-6:** Zusammensetzung der Partikel als Mittelwert von fünf Experimenten; der hier nicht berücksichtigte Teflonanteil betrug bis zu 80 Gew.-%.

<b>Element</b>	<b>Massenanteil in Gew.-%</b>
Rh	35
P	21
Fe	26
Cr	7
Ni	6
Ca	5

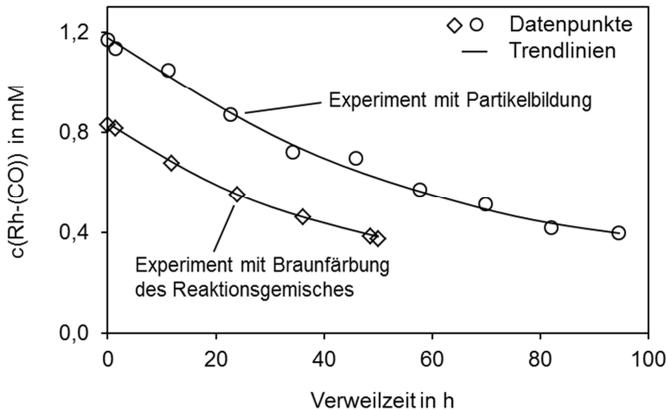
Die hier beobachteten unterschiedlichen Desaktivierungsmechanismen wirkten sich auch auf die Dehydrierungsreaktion aus, wie die Gegenüberstellung des zeitlichen Verlaufs der Octenausbeute vergleichbarer Experimente (vgl. Kap. 5.3.1 bis 5.3.8) zeigt. In Abb. 5-25 sind die Experimente mit ausgeprägter Partikelbildung (Kreise mit weißer Füllung) dargestellt sowie Versuche mit einer Braunfärbung (Kreise mit schwarzer Füllung). Die Graphik verdeutlicht, dass die Dehydrierungsgeschwindigkeit durch den Desaktivierungsmechanismus, der zu einer Braunfärbung führt, stärker abnimmt. Zudem scheint die maximal erreichbare Ausbeute im Vergleich zur Desaktivierung mit Partikelbildung geringer.



**Abb. 5-25:** Vergleich der Ausbeute der Octandehydrierung als Funktion der Verweilzeit bzgl. des vorliegenden Desaktivierungsmechanismus des Katalysators; Reaktionsbedingungen: homogene Einphasenkatalyse, KA I,  $T_{\text{Rkt}} = 63\text{-}68\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{\text{Kat},0} \geq 0,7\text{ mM}$ , kein CO; Kreis (weiß): Partikelbildung, Kreis (schwarz): Braunfärbung; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Aufgrund dieses Einflusses der Desaktivierung auf die Ausbeute wurden bei der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5.3.1 bis 5.3.8 nur Versuche mit jeweils gleichem Desaktivierungsmechanismus verglichen.

Die Desaktivierungsphänomene lassen sich nicht in einfacher Weise durch die Abnahme der Rh-(CO)-Bindungskonzentration erklären, wie beispielhaft an je einem Experiment für das jeweilige Desaktivierungsphänomen in Abb. 5-26 gezeigt. Entsprechend der Abhängigkeit der Desaktivierungsrate von der Katalysatoranfängskonzentration (vgl. Abb. 5-7) tritt für das Experiment mit Braunfärbung ( $c_{\text{Kat},0} = 0,7\text{ mM}$ ) eine nur leicht reduzierte Abnahme der Rh-(CO)-Bindungen ein.



**Abb. 5-26:** Typischer Verlauf der Desaktivierung zweier Experimente mit unterschiedlichen Desaktivierungsphänomenen; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ , Partikelbildung; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ , Braunfärbung; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Der identische Verlauf der Abnahme der Rh-(CO)-Bindungskonzentration spricht für einen gleichartigen Desaktivierungsmechanismus sowohl bei der Braunfärbung als auch bei der Partikelbildung. Die erläuterten Unterschiede könnten sich dadurch ergeben, dass die Desaktivierung nicht in gleichem Maße auftritt. Findet nach der CO-Dissoziation die Bildung der  $\text{Rh}_2\text{P}$ -Nanopartikel durch Dimerisierung und Abspaltung weiterer Liganden sehr schnell statt, so könnte dies zur Beschädigung des Pumpenkopfes durch Abrieb und dadurch zur Partikelbildung führen. Wird der Rh-Komplex dagegen nicht vollständig bis zur Ausbildung der Nanopartikel desaktiviert, so könnte er in Form von Rh-Rh-Dimeren in Lösung bleiben. Da die Dimerbildung nach Abspaltung des CO-Liganden stattfindet, könnte dies den identischen Verlauf der Rh-(CO)-Bindungskonzentration erklären. Die dunkle Verfärbung des Gemisches spricht ebenfalls für die Gegenwart von dimeren Rh-Spezies, da diese eine braunschwarze Färbung aufweisen können [174].

Die geringere Ausbeute im Falle der Braunfärbung resultiert möglicherweise daraus, dass die dimeren Rh-Spezies aufgrund ihrer braunen Farbe Strahlung

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

---

absorbieren und somit aktive Rh-Komplexe weniger Strahlung bzw. geringerer Strahlungsintensität ausgesetzt sind.

Die Auftragung der integralen Desaktivierungsrate bis zu einer Verweilzeit von ca. 36 h als Funktion der Katalysatoranfangskonzentration ermöglicht eine direkte Bewertung der untersuchten Parameter (vgl. Kap. 5.3.1 bis 5.3.8).

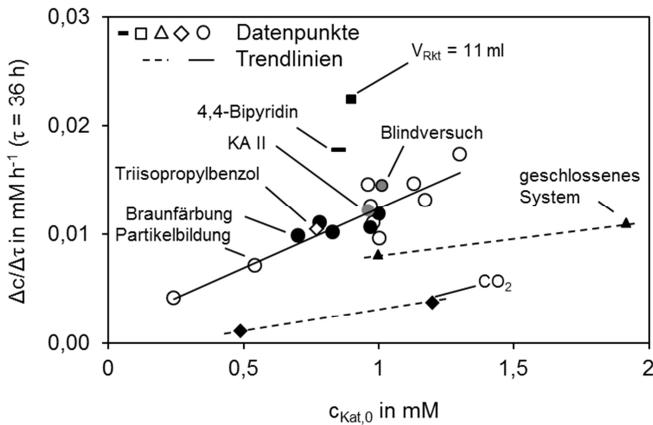
In Abb. 5-27 stellen die Kreise mit weißer Füllung die Desaktivierungsraten alle vergleichbaren Experimente mit dem Desaktivierungsmechanismus der Partikelbildung dar. Sie zeigen deutlich den Trend einer zunehmenden Desaktivierung mit steigender Komplexanfangskonzentration (vgl. Abb. 5-7). Durch die Kreise mit schwarzer Füllung sind, entsprechend zu oben, die Desaktivierungsraten einiger Experimente mit einer Braunfärbung wiedergegeben. Wie nach Abb. 5-26 bereits zu vermuten war, gruppieren sich auch diese Daten um die genannte Trendlinie.

Die reduzierte Desaktivierungsgeschwindigkeit bei einer geschlossenen Reaktionsführung (Dreieck schwarz) und unter CO<sub>2</sub>-Einfluss (Raute schwarz), die bereits in Abb. 5-12 bzw. Abb. 5-17 zu sehen ist, kann hier bestätigt werden. Der Trend einer geringeren Desaktivierungsrate bei niedrigeren Katalysatoranfangskonzentrationen bleibt in beiden Fällen bestehen (gestrichelte Trendlinien).

Ebenfalls bestätigt werden durch diese Graphik die negativen Auswirkungen des Additivs 4,4-Bipyridin (Strich schwarz) auf die Rh-(CO)-Bindungskonzentration durch eine hohe Desaktivierungsgeschwindigkeit.

Die hohe Desaktivierungsrate des Experiments mit einem Reaktorvolumen  $V_{Rkt}$  von 11 ml (Abb. 5-27 Quadrat schwarz) resultiert aus dem Bezug auf die **Verweilzeit**. Bei der analogen Auftragung, aber einer Desaktivierungsgeschwindigkeit definiert als  $\Delta c/\Delta t$  ( $t = \text{Versuchszeit}$ ) liegt der Datenpunkt sogar tendenziell leicht unterhalb der Trendlinie (ohne Abb.); dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Desaktivierung unabhängig von der Bestrahlungszeit ist.

## 5.4 Art und Geschwindigkeit der Katalysatordeaktivierung



**Abb. 5-27:** Desaktivierungsgeschwindigkeit als  $\Delta c/\Delta \tau$  bis zur Verweilzeit von ca. 36 h als Funktion der Katalysatoranfangskonzentration  $c_{\text{Kat},0}$ . Reaktionsbedingungen: homogene Einphasenkatalyse,  $T_{\text{Rkt}} = 63\text{--}68\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{Kat},0} \geq 0,7\text{ mM}$ , kein CO; Kreis (weiß): Partikelbildung, Kreis (schwarz): Braunfärbung, Raute (weiß): Triisopropylbenzol, Raute (schwarz):  $\text{CO}_2$ , Dreieck: geschlossenes System, Kreis (grau, schwarze Linie): Blindversuch (ohne UV-Licht), Kreis (grau): KA II, Strich: 4,4-Bipyridin, Quadrat:  $V_{\text{Rkt}} = 11\text{ ml}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

Dies wird durch die Desaktivierung bei einem Experiment ohne Verwendung von UV-Licht bestätigt. Dieser Blindversuch (Kreis grau, schwarze Linie) zeigt ein Desaktivierungsverhalten mit Partikelbildung, das im Rahmen der Streuung der Trendlinie entspricht.

Im Bereich der Trendlinie liegt auch die Desaktivierungsrate für ein Experimentes mit Triisopropylbenzol (TIPB) als Lösungsmittel (Raute weiß). Ziel war es, mit diesem als inert angenommenen Lösungsmittel [80] die Desaktivierung weitergehend zu untersuchen. Allerdings waren nach 61 h ca. 4 % des TIPB zu einem nicht identifizierten Produkt umgesetzt, was in der Größenordnung der Ausbeuten der Octandehydrierung liegt, so dass TIPB nicht als inert angenommen werden kann. Dies zeigt jedoch, dass die Desaktivierung unabhängig vom Substrat erfolgt.

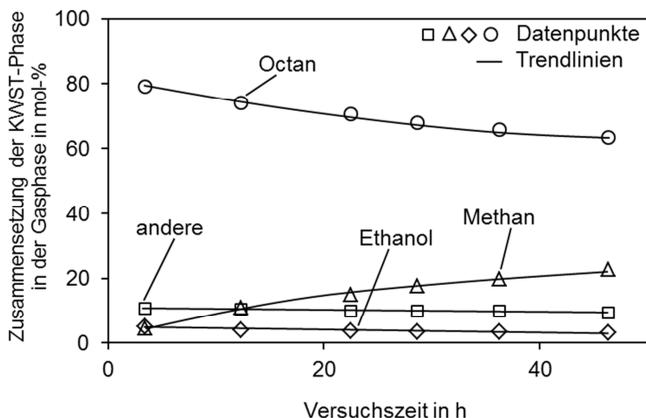
## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

---

In Abb. 5-27 ist zusätzlich ein Datenpunkt für einen Versuch aus KA II eingetragen (Kreis grau). Auch dieser liegt auf der Trendlinie, obwohl hier ein anderes Anlagensystem und eine deutlich höhere Lichtintensität verwendet wurden ( $3,4$  statt  $0,22 \text{ kW m}^{-2}$ ). Die Interpretation der Experimente mit höheren Lichtintensitäten ist aufgrund des geschilderten Umstandes der Bildung eines Niederschlags auf der Lampe nicht möglich (vgl. Kap. 5.3.9). Aufgrund der Datenpunkte bis zu einer Verweilzeit von  $10 \text{ h}$  muss allerdings von einer höheren Desaktivierungsgeschwindigkeit ausgegangen werden (ohne Abb.).

### 5.5 Zusammensetzung der Gasphase bei der Flüssigphasendehydrierung

Der Anlagenaufbau der Kreislaufapparaturen erlaubt es, während eines Experiments sowohl die Flüssigphase als auch die Gasphase zu untersuchen (vgl. Abb. 4-1 und Abb. 4-2 in Kap. 4.1.1 und 4.1.2). Die Gasproben wurden mittels Gaschromatographie auf ihre Kohlenwasserstoff-(KWST)-Zusammensetzung untersucht. Im Wesentlichen kann hierbei Octan, Methan und Ethanol detektiert werden. Unter „andere“ wurden die Octene, Octanisomere und weitere Octan-Zersetzungsprodukte aufsummiert (vgl. Abb. 5-28).



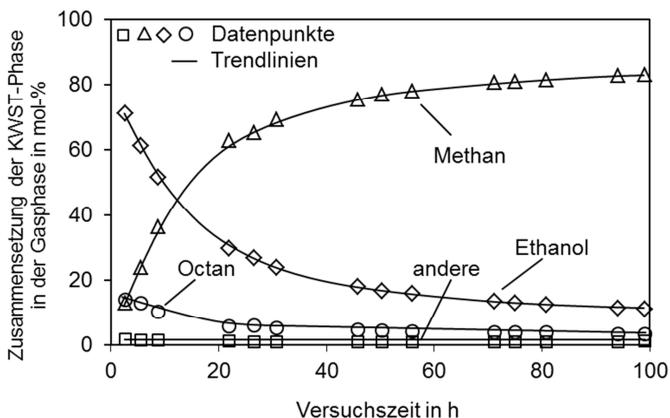
**Abb. 5-28:** Typische KWST-Zusammensetzung in der Gasphase von Dehydrierungsexperimenten mit geringen Mengen Ethanol im Kreislaufsystem; Reaktionsbedingungen: KA II,  $I \approx 8,6 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ .

Unter den „worst-case“-Voraussetzungen, wenn also das größtmögliche Gasvolumen (0,51 im Vorratsbehälter + 31 im Gasbeutel) bei einer Temperatur von 35 °C (meist 32 bis 33 °C) vollständig gefüllt ist, lässt sich über den Dampfdruck des Octans und die gemessenen Molverhältnisse eine Ausbeute an Methan aus Octan berechnen. In allen Fällen mit geringen Ethanolrückständen (< 10 mol-%) im System (vgl. Abb. 5-28), die aus dem

## 5 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur fotokatalytischen Alkandehydrierung

Reinigungsprozess stammen und z. B. im Pumpenkopf verbleiben, liegt die Methanausbeute bei  $< 0,1 \%$ .

Die Bildung von Methan ist mit der Menge an Ethanolresten in der Apparatur eindeutig verknüpft; dabei kann aber nicht das gesamte  $\text{CH}_4$  aus dem Ethanol selbst stammen. Im ungünstigsten Fall werden bei einem Ethanolanteil von 78 mol-% zu Versuchsbeginn (Versuchszeit ca. 2,5 h) ein Methananteil von bis zu 83 mol-% nach 100 h detektiert, wie das Beispiel in Abb. 5-29 zeigt. Unter der Annahme, dass aus jedem umgesetzten Ethanolmolekül ein Methanmolekül resultiert, ergibt sich eine theoretische Ausbeute bezüglich der Gesamtmenge Octan von ca. 1,5 % (bei Vernachlässigung des Ethanols: 1,9 %).



**Abb. 5-29:** Typische Entwicklung der Zusammensetzung der KWST in der Gasphase bei einem großen Ethanolrückstand aufgetragen über die Versuchszeit; Reaktionsbedingungen:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ .

Neben der Abhängigkeit von der Ethanolanfängskonzentration kann noch ein Zusammenhang für die Desaktivierungsrate des Katalysators eindeutig zugeordnet werden: Je schneller der Rh-Komplex desaktiviert, desto weniger Methan wird gebildet; dies legt den Schluss nahe, dass die  $\text{CH}_4$ -Bildung eine katalytische Reaktion ist. Die Untersuchungen hinsichtlich eines Zusammenhangs mit der Temperatur, der Katalysatorkonzentration, der

## 5.5 Zusammensetzung der Gasphase bei der Flüssigphasendehydrierung

Reaktionsführung, dem Volumenstrom, dem Reaktorvolumen und der Produktausbeute führten zu keinen Ergebnissen.

Somit konnten im Rahmen dieser Arbeit die Ursache(n) und Einflussfaktoren der Methanbildung nicht endgültig geklärt werden.



## 6 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub>

*In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Buten mit Kohlendioxid vorgestellt. Zunächst wird in Kapitel 6.1 das Potential eines Rutheniumkomplexes im SILP-System für die Gesamtreaktion der Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> im Fest-Gas-Zweiphasensystem untersucht. In Kapitel 6.2 wird anschließend die Kombination zweier SILP-Katalysatoren getestet, wobei hier ein Rutheniumkatalysator für die Umsetzung des CO<sub>2</sub> zu CO und ein Rhodiumkatalysator für die Hydroformylierung mit dem generierten CO dient.*

### 6.1 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> an einem Rutheniumkatalysator

Für die Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> in der Gasphase wurde zunächst der ausgewählte SILP-Katalysator hergestellt (vgl. Kap. 2.4.3 bzw. 4.2.3). Die Wahl des Metallkomplexes und der Liganden erfolgte auf Empfehlung des Projektpartners (LIKAT), der mit diesen in der homogenen Octenhydroformylierung gute Ausbeuten und Selektivitäten erzielen konnte [160, 175]. Der SILP-Katalysator wurde als Festbett in den Reaktor eingefüllt (vgl. Kap. 4.2.1) und mit den Einsatzgasen durchströmt. Alle Experimente wurden bei einer mittleren Temperatur von 125 °C (vgl. Temperaturprofil in Abb. 4-7) und einem Gesamtdruck von 21 bar ausgeführt.

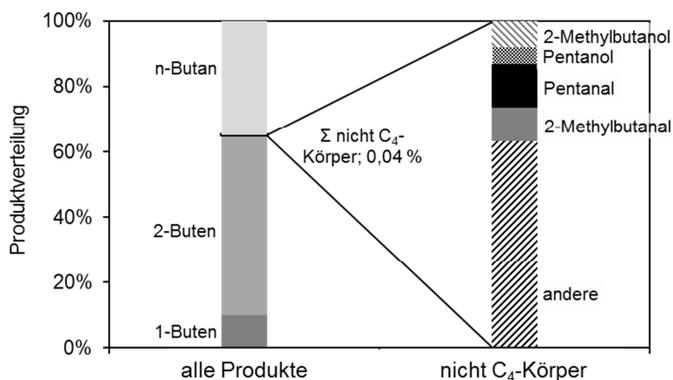
In Versuchsreihen wurden folgende Einflussfaktoren untersucht:

- Der H<sub>2</sub>-Partialdruck.
- Die Verweilzeit.
- Der Porenfüllgrad.
- Liganden.
- Der Chloridgehalt.
- Der CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Partialdruck.

Abb. 6-1 zeigt eine typische Produktverteilung eines Hydroformylierungsexperiments von 1-Buten mit CO<sub>2</sub>. Der linke Balken im Diagramm stellt die Summe aller Komponenten dar, wobei das

## 6 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub>

Isomerisierungsprodukt 2-Buten den größten Anteil besitzt, gefolgt von dem Hydrierprodukt n-Butan. Die (gewünschten) Hydroformylierungsprodukte ergeben in Summe mit anderen nicht-C<sub>4</sub>-Produkten einen Anteil von lediglich 0,04 %. Im rechten Balken ist die Zusammensetzung dieser 0,04 %-Fraktion aufgeschlüsselt, die neben den Wunschprodukten vorwiegend aus (dem Dimerisierungsprodukt) Octan und seinen gesättigten Zersetzungsprodukten (C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkane, ohne Butan) besteht. Die Ausbeute an Oxoprodukten liegt somit bei < 0,02 %.



**Abb. 6-1:** Typische Produktverteilung der Hydroformylierung von 1-Buten an einem SILP-Katalysator im kontinuierlichen Gasphasenprozess mit CO<sub>2</sub> (andere: C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkane, ohne Butan); Reaktionsbedingungen: T = 125 °C, p = 21 bar,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 8,1 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ , p(Buten/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) = (3,1/3,2/6,4) bar,  $\tau = 6,4 \text{ min}$ ; SILP: Träger: Silica 60, IL: [EMIM]Cl, Katalysator: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, m<sub>SILP</sub> = 32 g, x<sub>Ru</sub>(SILP) = 0,06 Gew.-%,  $\alpha = 0,17$  (SILP-3 in Tab. 4-1).

Die Variation einzelner Parameter wirkte sich vorwiegend auf die Anteile 1-Buten, 2-Buten und n-Butan aus, das heißt auf die Hydrierung und die Isomerisierung. Der Einfluss auf die Produktverteilung innerhalb der nicht-C<sub>4</sub>-Produkte führte aufgrund der geringen Gesamtmenge (einzelne Komponenten nahe der Nachweisgrenze) zu keinen belastbaren Aussagen.

## 6.1 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> an einem Rutheniumkatalysator

Die geringe Ausbeute an Hydroformylierungsprodukt legte nahe, dass unter den gegebenen Bedingungen der Ru-SILP-Katalysator die RWGS-Reaktion nur sehr schwach katalysierte und mithin kein CO im System vorlag. Daher wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen ein Experiment ohne 1-Buten durchgeführt. Dabei konnte eine RWGS-Aktivität des Katalysators bis zu 50 % des thermodynamischen Gleichgewichtumsatzes (von CO<sub>2</sub> zu CO) nachgewiesen werden, der allerdings unter den gegebenen Bedingungen (21 bar, 125 °C, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 2/1, kein Buten) bei nur ca. 3,5 % liegt [Simulation *ChemCad*].

Die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes auf die Seite von CO durch den sofortigen Verbrauch mit 1-Buten zum Valeraldehyd trat offenbar nicht ein. Dies lässt den Schluss zu, dass 1-Buten und CO<sub>2</sub> um die freie Koordinationsstelle am Katalysator konkurrieren, so dass die CO-Bildung nur eingeschränkt stattfinden kann. Ebenfalls ist denkbar, dass aufgrund des niedrigen Gesamtdruckes (hier: 21 bar) gebildetes CO nicht mit 1-Buten reagieren kann. Im Gegensatz dazu erreichte der Projektpartner *LIKAT* mit diesem Katalysator-Ligand-System in homogener Phase bei 60 bar folgendes Ergebnis: 12 % Octene, 48 % Octan, 36 % Nonanol (n:iso = 56:44), 4 % Nonanal (sonstige Bedingungen siehe [175]).

Experimente mit Synthesegas und den entwickelten Ru-Ligand-Systemen zeigten, dass diese ab einem bestimmten CO-Partialdruck nahezu inaktiv wurden. Selbst die Hydrier- und Isomerisierungsaktivität ging sehr stark zurück. Vermutlich wurde der aktive Metallkomplex durch eine vermehrte Koordination von CO inhibiert. Diese Inhibierung war jedoch reversibel, denn bei einem Austausch des CO gegen CO<sub>2</sub> (Senkung des CO-Partialdruckes) konnten wieder die bereits erhaltenen Mengen n-Butan und 2-Buten detektiert werden.

Eine Unterdrückung der Hydrierung durch die Zugabe von Chloridionen, wie bereits von Tominaga *et al.* [139] beschrieben, konnte im Rahmen der Experimente bestätigt werden (von ca. 90 % auf ca. 50 %). Die deutliche Verfärbung des orange-rötlichen Cl<sup>-</sup>-freien SILP-Katalysators hin zu schwarz während einer Versuchsreihe erhärtet zudem die von Tominaga *et al.* aufgestellte Vermutung, dass hier eine Präzipitation des Metalls durch Dissoziation der Carbonylliganden stattfindet.

## 6 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub>

---

Die Analyse der SILP-Katalysatoren mit einem FT-IR-Spektrometer ist durch die dünne Beschichtung der Partikel und die schlechte Auflage dieser Schicht auf dem ATR-Kristall präparativ schwierig und die detektierten Signale daher schwach ausgeprägt. Trotzdem konnte an Hand der gemessenen Wellenzahlen die Bildung von Katalysator-Ligand-Komplexen ((PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>) und Katalysator-Chlorid-Komplexen (z. B. Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>) auf den SILP-Partikeln nachgewiesen werden (vgl. Tab. 2-4). Auf SILP-Katalysatoren, die im Prozess eingesetzt wurden, konnte auch Signale der von Tominaga *et al.* für die Initiierung des Reaktionszyklus postulierten wesentlichen Spezies [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> detektiert werden [139, 146].

## 6.2 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> an einem bifunktionellen Katalysator aus Rhodium und Ruthenium

Die Hydroformylierung von 1-Buten mit CO an einem nach dem SILP-Konzept immobilisierten Katalysator in einer Fest-Gas-Reaktion ist bekannt und hinsichtlich Metallkomplex, Liganden und Additiven weit entwickelt [112, 158]. Da der im Rahmen des Projektes entwickelte Katalysator nach seiner Immobilisierung keine ausreichende Hydroformylierungsaktivität aufwies, jedoch die Durchführung der RWGS ermöglichte, wurde dieser mit einem SILP-Katalysator für die klassische Hydroformylierung kombiniert.

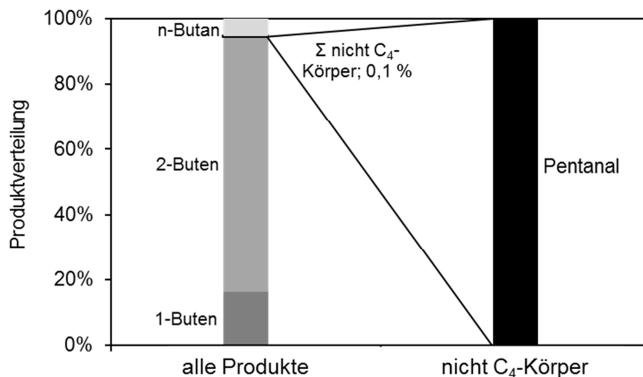
Dafür wurden in den Reaktor die beiden Katalysatoren in zwei Schichten eingefüllt, die durch eine Schüttung reines Silica getrennt waren. Das einströmende Reaktionsgas kontaktierte nun zunächst den RWGS-Katalysator (Ruthenium-Komplex) (vgl. SILP-9 in Tab. 4-1) zur Bildung von CO; das Koppelprodukt H<sub>2</sub>O wurde im nachfolgenden Silica-Bett adsorbiert. Anschließend durchströmt das Gas das Festbett des Hydroformylierungskatalysators (Rhodium-Komplex) (vgl. SILP-10 in Tab. 4-1). Die sonstige Versuchsdurchführung war identisch mit den bisherigen Untersuchungen (vgl. Kap. 4.2.2).

Das Ergebnis eines Experiments mit dieser Katalysator-Kombination ist in Abb. 6-2 gezeigt. Zwar ist der Anteil der nicht-C<sub>4</sub>-Produkte mit ca. 0,1 % immer noch sehr gering, allerdings ist hier die Selektivität zum gewünschten Oxoprodukt Pentanal nahezu 100 %. Die sehr schwache Neigung zur Hydrierung und Isomerisierung sowie die sehr geringe Menge an Nebenprodukten (< 0,5 %) im Vergleich zum Ergebnis in Abb. 6-1 ist auf eine geringere Aktivität des Ru-SILP-Katalysators SILP-9 gegenüber SILP-3 zurückzuführen.

Das hier entwickelte Konzept zeigt, dass eine Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> an immobilisierten Katalysatoren in einem Fest-Gas-Zweiphasensystem in einem einstufigen Prozess möglich ist. Eine Optimierung unter Beibehaltung eines einstufigen Verfahrens ist durch die Kombination beider Katalysesysteme (Ru + Rh + Liganden + Additive) in einem Festbett oder sogar in einem SILP-Katalysator denkbar, wenn durch die sofortige

## 6 Ergebnisse und Diskussion der Versuche zur Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub>

Reaktion des CO eine Verschiebung des RWGS-Gleichgewichtes stattfindet und das Katalysatorsystem gegen das Koppelprodukt der RWGS (H<sub>2</sub>O) unempfindlich ist.



**Abb. 6-2:** Produktverteilung bei einem Experiment unter Verwendung eines SILP-Katalysators zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu CO und eines zweiten zur Hydroformylierung von 1-Buten im kontinuierlichen Gasphasenprozess; Reaktionsbedingungen: T = 125 °C, p = 21 bar,  $\dot{V}_{\text{ges}} = 6,9 \text{ l}_N \text{ h}^{-1}$ , p(Buten/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) = (2,6/4,1/7,3) bar; RWGS-SILP: Träger: Silica 60, IL: [EMIM]Cl, Katalysator: Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, m<sub>SILP</sub> = 42,5, x<sub>Ru</sub>(SILP) = 0,06 Gew.-%, α = 0,17, τ<sub>Ru-SILP</sub> = 10 min (SILP-9 in Tab. 4-1); Hydrof.-SILP: Träger: Silica 90, IL: [EMIM][Ntf<sub>2</sub>], Katalysator: Rh(CO)<sub>2</sub>(acac), PPh<sub>3</sub>:Stabilisator:Ru = 37:97:1 [molar], m<sub>SILP</sub> = 2,8 g, x<sub>Rh</sub>(SILP) = 0,3 Gew.-%, α = 0,1, τ<sub>Rh-SILP</sub> = 0,4 min (SILP-10 in Tab. 4-1).

Die Verwendung zweier Katalysatoren, je einen für die reverse Wassergas-Shift-Reaktion sowie die Hydroformylierung, bietet nun allerdings auch Freiheitsgrade zur Optimierung in Form eines zweistufigen Systems. So könnte z. B. durch eine Einspritzung des 1-Butens nach der RWGS die Isomerisierung und die Hydrierung des 1-Butens verhindert und somit die Selektivität zum Valeraldehyd gesteigert werden. Zugleich ist durch ein

## 6.2 Hydroformylierung von 1-Buten mit CO<sub>2</sub> an einem bifunktionellen Katalysator aus Rhodium und Ruthenium

---

zweistufiges Verfahren eine Anpassung der Betriebsbedingungen an jeweils optimale Parameter möglich.



## 7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

*In diesem Kapitel folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Projektpartners Evonik zur Einordnung eines theoretischen Gesamtprozesses hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Gesichtspunkte. Dafür wurde für die Prozesskombination aus fotokatalytischer Alkandehydrierung und der Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> der sogenannte CO<sub>2</sub>-Fußabdruck ermittelt, eine Ökobilanz aufgestellt und eine Potentialanalyse durchgeführt. Die hier erstellte Zusammenfassung bedient sich vorrangig den Angaben des Projekt-Abschlussberichtes [160].*

### CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des Valery-Prozesses

Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck ist eine Kennzahl zur Beurteilung potentieller Klimaauswirkungen eines Produktes in Form von CO<sub>2</sub> äquivalenten Emissionen (CO<sub>2</sub>e). Sie beruht auf fachlich und technisch fundierten Daten über die Umweltauswirkungen aller Energie- und Stoffströme über den gesamten Lebenszyklus, das heißt von der Rohstoffgewinnung über die Herstellung und Nutzung bis zur Entsorgung (*cradle-to-grave*). Die Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks wurde mittels der von *Evonik* entwickelten CFE-Methodik (*carbon footprint estimation*) durchgeführt, die auf den Normen DIN EN ISO 14040/44 beruht. Die Bilanzierung erfolgt in den vier Phasen der Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens, der Erstellung der Sachbilanz, der Wirkungsabschätzung und abschließend der Auswertung. Die Bewertung anhand des CO<sub>2</sub>-Fußabdrucks erfolgte im Vergleich zu einem Benchmark-Prozess, der im Rahmen der gleichen Systemgrenzen und unter Berücksichtigung der gleichen funktionellen Einheit ebenfalls analysiert wurde. Innerhalb dieses Projektes wurde als Benchmark die thermokatalytische Dehydrierung mit anschließender Hydroformylierung mit Synthesegas definiert. Aufgrund des hohen Kommerzialisierungsgrades, der guten Selektivität und der (vergleichsweise) niedrigen Energiekosten wurde für die thermokatalytische Dehydrierung der *UOP Oleflex*-Prozess gewählt (vgl. Kap. 2.2.1). Für den zweiten Verfahrensschritt wurden die

## 7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

---

Prozessdaten der konventionellen Hydroformylierung mit CO/H<sub>2</sub> verwendet. Dem gegenüber steht die fotokatalytische Alkandehydrierung und Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub>, der im Folgenden als *Valery*-Prozess bezeichnet wird. Für die Simulation der fotokatalytischen Dehydrierung wurden die Nutzung von Sonnenlicht und ein Butanumsatz<sup>32</sup> von 93 % bei einer Selektivität zu 1-Buten von 99 % angenommen, das heißt ein im Vergleich zu den bisherigen experimentellen Ergebnissen deutlich verbesserter Dehydrierungsprozess. Die Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> wurde in Anlehnung an die Prozessparameter des konventionellen Hydroformylierungsverfahrens simuliert.

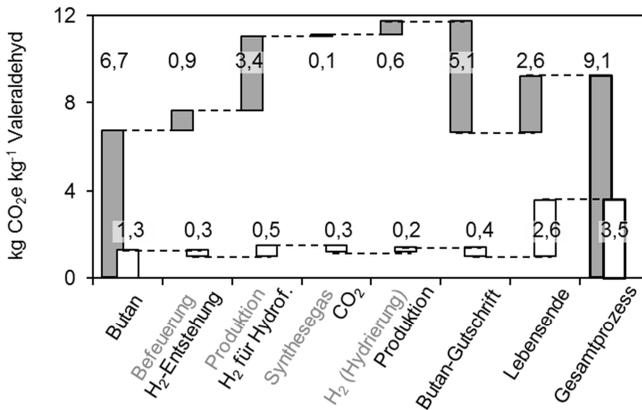
In der Simulation beider Prozesskombinationen wurde die Wärmeintegration sowie ein Stoff- und Wärmeverbundsystem berücksichtigt und als funktionelle Einheit 1 kg Valeraldehyd (= Produkt) zugrunde gelegt. Die mittels ASPEN<sup>33</sup>-Plus-Simulation erhaltenen Stoff- und Energieströme ermöglichten die Berechnung der CO<sub>2</sub>-Fußabdrücke beider Verfahren, die in Abb. 7-1 aufgeschlüsselt dargestellt sind.

---

<sup>32</sup>Die 93 % Umsatz ergeben sich aus der Annahme von je 50 % Umsatz ( $\cong$  thermokatalytisch) in vier intereinander geschalteten Reaktoren mit jeweils dazwischen angeordneter H<sub>2</sub>-Abtrennung.

<sup>33</sup>*advanced system for process engineering* (Prozesssimulationssoftware)

7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>



**Abb. 7-1:** CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des Benchmark-Prozesses bestehend aus thermokatalytischer Dehydrierung und Hydroformylierung mit Synthesegas (grau) und des Valery-Prozesses bestehend aus fotokatalytischer Alkandehydrierung und Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> (weiß).

Die erste Säule enthält bei beiden Bilanzen den sogenannten CO<sub>2</sub>-Rucksack des Einsatzstoffes Butan<sup>34</sup>. Unter Befuerung im Benchmark-Prozess (weiß) ist der CO<sub>2</sub>-Rucksack des benötigten Erdgases zu verstehen, während die CO<sub>2</sub>-Emissionen dieser Befuerung wie auch sonstige Abgase, Abwärme und benötigter elektrischer Strom im Punkt „Produktion“ zusammengefasst sind. Das Synthesegas ist das Einsatzgas für die Hydroformylierung und das H<sub>2</sub> wird für die Hydrierung von nicht-hydroformyliertem Buten benötigt, um einen reinen Butan-Strom zum Heizwert wieder in den Markt abzugeben. Im Valery-Prozess (grau) wird das entstandene H<sub>2</sub> für die Hydroformylierung weiter genutzt, allerdings muss zusätzlicher Wasserstoff mit dem CO<sub>2</sub> zugeführt werden. Unter „Produktion“ fallen auch hier alle prozessrelevanten Wärme-

<sup>34</sup>Die CO<sub>2</sub>-Rucksäcke der Stoffe und Energieträger wurden überwiegend der GaBi®-Datenbank entnommen und unter Berücksichtigung der jeweils benötigten Menge in die Simulation aufgenommen.

## 7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

---

und Stoffströme. Nicht umgesetztes Butan kann verkauft werden, was in beiden Bilanzen als Gutschrift aufgenommen wird. Die CO<sub>2</sub>e-Emission der anschließenden Nutzungsphase des Produktes wird nicht einbezogen, da sie unabhängig von den Prozessen ist und somit für einen direkten Vergleich von Benchmark und *Valery*-Prozess keinen Mehrwert erbringt. Am „Lebensende“ wird in beiden Fällen eine Verbrennung angenommen.

Wie aus Abb. 7-1 ersichtlich ist, liegen die CO<sub>2</sub>e-Emissionen des Benchmark mit 9,1 kg CO<sub>2</sub>e je kg Valeraldehyd um den Faktor 2,5 über denen des *Valery*-Prozesses. Aufgrund der geringen Effizienz (niedriger Umsatz, geringe Selektivität) des thermokatalytischen Dehydrierungsschrittes liegt der Gesamtumsatz des Benchmark bei lediglich 12 %. Dies führt zu einem hohen Rohstoffbedarf und entsprechend zu einem großen CO<sub>2</sub>-Rucksack zu Beginn des Prozesses. Zudem ist die thermokatalytische Dehydrierung sehr energieintensiv, was ebenfalls deutlich zu den Gesamt-CO<sub>2</sub>e-Emissionen beiträgt. Der Anteil der konventionellen Hydroformylierung mit Synthesegas ist dagegen sehr gering.

Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck des *Valery*-Prozesses beträgt ca. 3,5 kg CO<sub>2</sub>e je kg Valeraldehyd, was vorwiegend auf den CO<sub>2</sub>-Rucksack des Einsatzstoffes zurückgeführt werden kann. Die größten Einsparungen gegenüber dem Benchmark ergeben sich durch die energieeffiziente fotokatalytische Dehydrierung. Die Nutzung von CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffbaustein bei der Hydroformylierung bringt im Vergleich zum Benchmark dagegen nur eine geringe Einsparung von 0,3 kg CO<sub>2</sub>e je kg Valeraldehyd.

Eine Sensitivitätsanalyse<sup>35</sup> zum Vergleich der oben beschriebenen Dehydrierungsverfahren mit dem Steamcracking-Verfahren, der fotokatalytischen Alkandehydrierung mit Sonnenlicht bei nur 30 % Umsatz

---

<sup>35</sup> Als Rohstoff für die thermo- und fotokatalytische Dehydrierung wurde Butan aus der Gasfraktion der Erdöldestillation angenommen. Für das Steamcracking-Verfahren wurde als Einsatzstoff Naphtha gewählt. Für die Bereitstellung des UV-Lichtes wurde eine UV-LED Lampe mit einer monochromatischen Wellenlänge bei  $365 \pm 10$  nm und einer Effizienz von 20 % angenommen; die Quantenausbeute wurde mit 30 % angesetzt.

und bei Nutzung von UV-Licht (Umsatz: 93 %) ergab folgende Ergebnisse: Der CO<sub>2</sub>-Fußabdruck der fotokatalytischen Dehydrierung mit Sonnenlicht unterliegt einem nur sehr geringen Einfluss durch den Umsatz und ist gegenüber der thermokatalytischen Dehydrierung (-85 %) sowie dem Steamcracking (-74 %) deutlich niedriger. Die CO<sub>2</sub>e-Emissionen der fotokatalytischen Alkandehydrierung mit UV-Licht liegen jedoch um einen Faktor > 5 über den konventionellen Verfahren.

### Ökobilanz des Valery-Prozesses

Über die CFE-Methode wird nur die potentielle Klimaauswirkung durch die Umweltwirkungskategorie Treibhauspotential betrachtet. Die Ökobilanz dagegen umfasst noch etliche weitere Parameter, um die Umweltwirkung eines Produktes möglichst ganzheitlich zu analysieren. Die Ökobilanzierung erfolgt ebenfalls nach den Normen DIN EN ISO 14040/44, weshalb die gleichen Rahmenbedingungen wie bei der CFE gelten: Die Bilanzierung erfolgt in vier Phasen (Festlegung des Ziels und des Untersuchungsrahmens, Erstellung der Sachbilanz, Wirkungsabschätzung, Auswertung), der Untersuchungsrahmen umfasst den gesamten Lebenszyklus (*cradle to grave*), die funktionelle Einheit wird als 1 kg CO<sub>2</sub>e je kg Valeraldehyd gewählt und die Wirkungsabschätzung erfolgt im Vergleich zu einem Benchmark.

Die im Rahmen des Projektes erstellte Ökobilanz beurteilt das Potential des Valery-Prozesses in acht Umweltwirkungskategorien relativ zum Benchmark (= 100 %). Die Definition dieser Kategorien sowie die jeweiligen Referenzsubstanzen sind in Tab. 7-1 zusammengefasst.

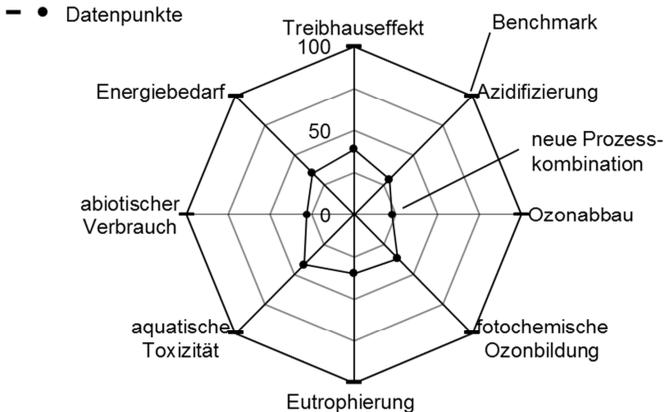
7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

**Tab. 7-1:** Definition von acht Umweltwirkungskategorien und der jeweiligen Referenzsubstanz, die bei der Ökobilanz Berücksichtigung finden.

<b>Kategorie</b>	<b>Definition und Referenzsubstanz</b>
Treibhauseffekt	Treibhauspotential gemessen an Kohlendioxid (CO <sub>2e</sub> )
Azidifizierung	Versauerung der Umgebung gemessen an Schwefeldioxid (SO <sub>2e</sub> )
Ozonabbau	Abbau der Ozonschicht gemessen an Trichlorfluormethan (R11e)
fotochemische Ozon- bildung	Bildung von bodennahem Ozon mittels Lichteinwirkung gemessen an Ethen (C <sub>2</sub> H <sub>4e</sub> )
Eutrophierung	Nährstoffeintrag in die Umgebung gemessen an Phosphat (PO <sub>4e</sub> )
aquatische Toxizität	Vergiftung von Gewässern gemessen an Dichlorbenzol (DCBe)
abiotischer Verbrauch	Verbrauch abiotischer Ressourcen gemessen an Antimon (Sbe)
Energiebedarf	kumulierter Energieverbrauch in Megajoule [MJ]

Das Ergebnis der Wirkungspotentialanalyse im Rahmen der Ökobilanz für den *Valery*-Prozess (Punkt) nach den in Tab. 7-1 beschriebenen Kategorien ist in Abb. 7-2 relativ zum Benchmark (= 100 %) (Strich) dargestellt. Die Graphik zeigt ein immenses ökologisches Verbesserungspotenzial in allen untersuchten Wirkungskategorien von 50 bis 75 % im Vergleich zum Bezugssystem. Dabei gilt weiterhin die Bedingung, dass die fotokatalytische Dehydrierungsreaktion unter Einwirkung von Sonnenlicht erfolgt.

## 7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>



**Abb. 7-2:** Ökobilanz des *Valery*-Prozesses (fotokatalytische Alkandehydrierung mit Sonnenlicht ( $X = 93\%$ ) und Hydroformylierung mit  $\text{CO}_2$ ) (Punkt) unter Nutzung des Benchmark-Prozesses (Strich) als Bezugspunkt.

### Potentialanalyse des *Valery*-Prozesses hinsichtlich ökonomischer Gesichtspunkte

Die Evaluierung im Hinblick auf ökonomische Rahmenbedingungen bezieht sich auf die Rohstoffkosten, die Kosten durch den bestehenden Energiebedarf und die Investitionskosten.

Beide Prozesse nutzen Butan als Rohstoff, das aufgrund seiner wenigen direkten Anwendungsmöglichkeiten vergleichsweise günstig verfügbar ist; zudem unterliegt es nur geringen Preisschwankungen. Das Synthesegas für die konventionelle Hydroformylierung kann aus dem Verbundnetz zu relativ stabilen Preisen bezogen werden wie auch der Wasserstoff für den *Valery*-Prozess. Bei der Einberechnung des  $\text{CO}_2$  wurden derzeitige Preise zugrunde gelegt, ohne  $\text{CO}_2$ -Zertifikate zu berücksichtigen. Ein Einfluss des  $\text{CO}_2$ -Zertifikatpreises wird durch das Überangebot an  $\text{CO}_2$  ausgeschlossen. Die Berechnung unter den genannten Voraussetzungen ergibt für den *Valery*-

## 7 Ökologische und ökonomische Evaluierung der fotokatalytischen Dehydrierung in Kombination mit der Hydroformylierung unter Verwendung von CO<sub>2</sub>

---

Prozess ein Einsparpotential bei den Rohstoffkosten um bis zu 50 %, wobei der bei der fotokatalytischen Alkandehydrierung angenommene Umsatz kaum Einfluss auf das Ergebnis nimmt. Der Kostenunterschied resultiert vor allem aus dem hohen Verlust an Butan bei der thermokatalytischen Dehydrierung durch Koksbildung, wodurch sich hier die benötigte Rohstoffmenge nahezu verdoppelt.

Der Energieverbrauch des *Valery*-Prozesses setzt sich im Wesentlichen aus Dampf und Kühlwasser zusammen, während das Bezugssystem zusätzlich größere Mengen Strom und Brennstoff verbraucht. In Summe führt dies zu einem Energieverbrauch von ca. 41 MJ je kg Valeraldehyd im Benchmark-Prozess und zu ca. 6 MJ je kg Valeraldehyd bei der fotokatalytischen Alkandehydrierung mit Sonnenlicht und mit einem Umsatz von 93 %. Beim Energieverbrauch ist eine starke Abhängigkeit vom Umsatz zu beobachten, allerdings liegt das Einsparpotential bei einem Umsatz von nur 30 % immer noch bei ca. 50 % gegenüber dem Bezugssystem.

Über die Investitionskosten kann derzeit keine konkrete Aussage getroffen werden; es ist jedoch zu erwarten, dass diese bei der fotokatalytischen Alkandehydrierung durch das notwendige spezielle Reaktordesign vergleichsweise hoch ausfallen werden. Für die Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub> kann angenommen werden, dass sich die Investitionskosten in der gleichen Größenordnung wie bei der konventionellen Hydroformylierung bewegen.

Der *Valery*-Prozess ist aufgrund seines niedrigen ökologischen Wirkungspotenzials und der Einsparmöglichkeiten bei Rohstoff- und Energiekosten eine vielversprechende Alternative zu den herkömmlichen Herstellungsprozessen von Valeraldehyd. Dafür müssen allerdings drei Voraussetzungen erfüllt sein:

- Zum einen die Weiterentwicklung des fotokatalytischen Dehydrierungsprozesses zu hohen Umsätzen bei der Butandehydrierung,
- des Weiteren die Nutzung von Sonnenlicht als Strahlungsquelle für die fotokatalytische Alkandehydrierung und
- zuletzt die Bereitstellung eines Fotoreaktors innerhalb eines vertretbaren Kostenrahmens.

## 8 Zusammenfassung

### Hintergrund und Umfang der Untersuchungen

Seit der Entdeckung der gezielten Synthese von Aldehyden durch die Hydroformylierung von Olefinen mit Synthesegas (Roelen, 1938) haben diese immer mehr an Bedeutung gewonnen. Heute stellen sie wichtige Basischemikalien für die Herstellung von Produkten in den unterschiedlichsten Industriezweigen dar; so betrug die Gesamtproduktionskapazität der Oxoprodukte (Aldehyde und als Folgeprodukt Alkohole) im Jahre 2012 ca. 12 Mio. t.

Die technische Herstellung von Aldehyden ausgehend von fossilen Rohstoffen erfolgt zunächst durch die Bereitstellung der erforderlichen Kohlenwasserstoffschnitte ( $C_2 - C_6$ ) innerhalb der Raffinerie. Durch die weitere petrochemische Aufbereitung werden diese vornehmlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen ( $C_nH_{2n+2}$ ) bestehenden Fraktionen im Steamcracker oder durch die katalytische Dehydrierung zu Olefinen ( $C_nH_{2n}$ ) umgesetzt. Das industriell wichtigste Verfahren zur Herstellung von Aldehyden ( $C_nH_{2n+1}CHO$ ) aus Olefinen ist die Hydroformylierung unter Verwendung von Synthesegas ( $CO/H_2$ ).

Bei der Optimierung solcher Prozesse traten in den letzten Jahren vermehrt Themen wie Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit (sog. „Green Chemistry“) in den Vordergrund. Diese Ziele wurden auch im Rahmen der Fördermaßnahme „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von  $CO_2$ “ des BMBF verfolgt. Innerhalb dieser Fördermaßnahme ist auch das in dieser Arbeit bearbeitete Projekt mit dem Titel „Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und  $CO_2$  - Valery“ angesiedelt.

Ausgehend von  $C_2$ - bis  $C_6$ -Alkanen lag im Rahmen des beschriebenen Gesamtprozesses der Schwerpunkt auf einer Steigerung der Energieeffizienz für die Alkandehydrierung zur Bereitstellung der erforderlichen Olefine; die Verbesserung der Energieeffizienz sollte durch die Nutzung von Licht(-energie) erfolgen, idealerweise im sichtbaren Wellenlängenbereich durch Sonnenlicht an Stelle von thermischer Energie. Der dabei gewonnene

Wasserstoff kann für die Synthese der Aldehyde aus den Olefinen eingesetzt werden. Für die Hydroformylierung lag das Bestreben in der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> und somit dem Austausch des (derzeit zumeist aus Kohle oder Erdgas) teuer produzierten Kohlenmonoxids. Für beide Verfahren war bereits bei der Prozessentwicklung die Machbarkeit der Heterogenisierung eines homogenen Katalysators ein wichtiges Ziel. Beteiligte an diesem Projekt waren neben dem Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth (CVT) auch das Leibniz Institut für Katalyse (LIKAT) in Rostock und die Evonik Industries AG (Evonik); die Aufgabenverteilung war wie folgt:

- *LIKAT*: Katalysatorentwicklung für beide Reaktionen, mechanistische Untersuchungen zur Alkandehydrierung, kinetische Untersuchungen zur Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub>.
- *CVT*: Anlagenentwicklung und kinetische Untersuchungen für die fotokatalytische Alkandehydrierung, Katalysatorimmobilisierung und Nutzung der immobilisierten Katalysatoren in beiden Reaktionen.
- *Evonik*: Bestimmung kinetischer Parameter beider Reaktionen, Erstellung eines Modells für ein Gesamtverfahren, ökonomische und ökologische Bewertung dieses neuen Verfahrens durch ein *Life-Cycle-Assessment*.

### Ergebnisse der Untersuchungen zur fotokatalytischen Dehydrierung

Das **thermodynamische Gleichgewicht** (vgl. Kap. 5.1) der Dehydrierungsreaktion von Octan (Octan → Octen + H<sub>2</sub>) liegt für Temperaturen kleiner 600 °C deutlich auf der Seite des Eduktes. Durch die Verwendung von elektromagnetischer Strahlung als (zusätzliche) Energiequelle kann eine Verschiebung hin zu den Produkten (Olefinen) auch bei niedrigen Temperaturen (< 100 °C) erreicht werden. Dafür muss allerdings der benötigte Fotokatalysator, hier der Rh-Komplex Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClCO, mit in die Betrachtung eines sogenannten **Systemgleichgewichts** aufgenommen werden (Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClCO + Octan → Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl(H<sub>2</sub>) + CO + Octen). Dieses Systemgleichgewicht stellt sich in Abhängigkeit einiger Parameter wie z. B der Strahlungsintensität und der Quantenausbeute sowie der Temperatur und der Wasserstoffkonzentration ein.

Der **Reaktionsmechanismus** (vgl. Kap. 5.2) der fotokatalytischen Dehydrierung wurde durch die Projektpartner *LIKAT* und *Evonik* mit Hilfe spektroskopischer *In-situ*-Messungen untersucht und mit DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) überprüft. Auf Basis dieser Untersuchungen gelang es einen Mechanismus vorzuschlagen, der im Vergleich zum bisher postulierten Mechanismus (Goldman *et al.*, 1989) neue Reaktionsschritte für die Katalysatorregeneration enthält.

Die **kinetischen Untersuchungen der fotokatalytischen Octandehydrierung** (vgl. Kap. 5.3) erfolgten in einer dafür entwickelten Kreislaufapparatur (KA I). Durch die Kreislaufförderung des Substrats wird der mit UV-Licht bestrahlte Glasrohrreaktor permanent durchströmt (Intensitätsmaximum bei ca. 360 nm). Als Standardbedingungen wurden folgende Parameter gewählt: Reaktortemperatur 65 °C, Vorlauftemperatur (Beheizung) 110 °C, Reaktordruck 1 bar, Reaktorvolumen 53 ml, Kreislaufvolumenstrom 1 l h<sup>-1</sup>, gegen Atmosphäre offenes Reaktionssystem, kein Akzeptorolefin, keine weiteren Additive oder Reaktionsgase, Lichtintensität ca. 0,22 kW m<sup>-2</sup>.

Die Variation der Katalysatoranfangskonzentration (vgl. Kap. 5.3.2) im Bereich von 0,25 bis 1,3 mM zeigt (sonst Standardbedingungen), dass für das Reaktorsystem in der Anlage KA I eine Grenzkonzentration zwischen 0,65 und 0,8 mM existiert, bei der die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Höhere Katalysatoranfangskonzentrationen führen zu keiner weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, da sich die Moleküle gegenseitig bei der Absorption von UV-Licht behindern.

Das Fortlaufen der Dehydrierung trotz sehr geringer Rh-(CO)-Bindungskonzentrationen, die durch UV/Vis-spektroskopische Messungen quantifiziert wurden, deutet darauf hin, dass die (gemessene) Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen nicht der Konzentration aktiver Rh-Komplexe entspricht.

Durch die Isomerisierungsaktivität des Rh-Komplexes stellt sich über den Versuchsverlauf eine immer gleiche Isomerenverteilung der linearen Olefine ein.

Die Variation der Reaktortemperatur (65, 77, 86 °C) (vgl. Kap. 5.3.6) führt zu einem deutlichen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender

Temperatur. Dies zeigt, dass die Dehydrierung trotz der Aktivierung des Katalysators durch die fotolytische Abspaltung des CO-Liganden vom Rh-Komplex einem deutlichen Temperatureinfluss unterliegt. Die aus dieser Temperaturvariation errechnete Aktivierungsenergie beläuft sich auf  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Weder die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit noch die erhöhte Vorlaufzeit von  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , die zur Bereitstellung einer Reaktortemperatur von  $86 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig ist ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$ : Vorlauf  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $77 \text{ }^\circ\text{C}$ : Vorlauf  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ ), führen zu einer beschleunigten Abnahme der Rh-(CO)-Komplexkonzentration. Die Zugabe von CO, CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub> (vgl. Kap. 5.3.8) zur fotokatalytischen Octandehydrierung hatte das Ziel, den Einfluss der Gase auf die Katalysatorstabilität zu untersuchen.

Eine CO-Zugabe ab einem Partialdruck von 1,5 bar inhibiert die Dehydrierungsreaktion vollständig. Wird das CO bereits zu Versuchsbeginn aufgepresst, so kann im Verlauf eine konstante Rh-(CO)-Bindungskonzentration gemessen werden; wird das CO erst zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben, so steigt die Rh-(CO)-Bindungskonzentration nach und nach wieder an. Eine Carbonylierung des Substrats konnte nicht beobachtet werden.

Durch CO<sub>2</sub> (2 bar) lässt sich eine Stabilisierung des Katalysators im Sinne einer reduzierten Abnahme der Rh-(CO)-Bindungen erreichen; Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch CO<sub>2</sub> nur geringfügig verringert.

Fügt man zu einem Experiment unter oben genannten Standardbedingungen erst während des Versuchs Wasserstoff (2 bar) zu, so ist bei Massenanteilen kleiner 6 % Octen (in Octan) kein Einfluss von H<sub>2</sub> erkennbar. Das Gleichgewicht des Gesamtsystems (siehe oben) stellt sich in Abhängigkeit der H<sub>2</sub>-Konzentration (0 bis 3 bar) (sonst Standardbedingungen) zwischen 6 und 10 % Octen (in Octan) ein.

Um den Einfluss des Reaktorsystems und der Strahlungsintensität (vgl. Kap. 5.3.9) zu untersuchen, wurde eine zweite Kreislaufapparatur (KA II) aufgebaut. In dieser Anlage kam ein Tauchlampenreaktor (TLR) zum Einsatz, wodurch die Effizienz der Bestrahlung im Vergleich zu Anlage KA I gesteigert wurde.

Die beiden Apparaturen unterscheiden sich neben dem Reaktoraufbau auch durch die Strahlungsintensitäten. Während bei Anlage KA I immer eine Intensität von ca.  $0,22 \text{ kW m}^{-2}$  eingestrahlt wird, ist die Intensität der Tauchlampe zwischen  $3,4$  und  $13,6 \text{ kW m}^{-2}$  stufenlos verstellbar. Ein Versuch in KA II ( $3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ) zeigt im Vergleich zu einem Standardexperiment (KA I) zunächst eine deutlich beschleunigte Dehydrierung (0 bis 20 h), die im weiteren Verlauf aber nahezu vollständig einbricht, so dass letztendlich keine höhere Gesamtausbeute erzielt werden konnte. Im Gegensatz dazu waren die Verläufe der Rh-(CO)-Bindungskonzentration der Vergleichsexperimente sehr ähnlich.

In KA II zeigte sich ein analoger Effekt der Temperatur auf die Dehydrierung wie in KA I.

Die Variation der Strahlungsintensität führt zunächst zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Intensität bis ca.  $5,4 \text{ kW m}^{-2}$ ; eine Steigerung bis  $13,6 \text{ kW m}^{-2}$  zeigt dagegen keinen weiteren Einfluss. Dieser Effekt gilt auch für die Rh-(CO)-Bindungen, die bis  $5,4 \text{ kW m}^{-2}$  stärker abnehmen, für höhere Intensitäten aber gleiche Desaktivierungsraten aufweisen.

Die Dehydrierung von Butan (vgl. Kap. 5.3.10), durchgeführt in KA II, zeigt eine im Vergleich zur Octandehydrierung deutlich reduzierte Olefinausbeute. Zwar war eine UV/Vis-spektroskopische Messung der Desaktivierungsrate nicht möglich, jedoch muss aufgrund eines stark ausgeprägten braunen, öligen Belags im Reaktor und auf der Tauchlampe von einer signifikanten Desaktivierung ausgegangen werden.

Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei Wege zur Immobilisierung des Katalysators (vgl. Kap. 5.3.11) getestet. In beiden Fällen diente als Lösemittel für den Katalysator die ionische Flüssigkeit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([EMIM][Ntf<sub>2</sub>]), die einmal als Flüssigkeit in einem Tropfensäulenreaktor verwendet wurde und einmal auf einen porösen Glasträger aufgezogen in Form eines als SILP-Katalysators eingesetzt wurde. In beiden Fällen sinkt im Vergleich zur homogen katalysierten Dehydrierung sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Gesamtausbeute signifikant. Dies ist im Wesentlichen auf Stofftransporteffekte zurückzuführen und wird im Falle der Fest-Flüssig-

Zweiphasenkatalyse zusätzlich durch eine unzureichende Bestrahlung jedes einzelnen Partikels verstärkt.

Die Desaktivierung des Katalysators (vgl. Kap. 5.4), die durch die Messung der Rh-(CO)-Bindungskonzentration ausgedrückt wurde, kann auch optisch durch Veränderungen des Reaktionsgemisches in Form einer Braunfärbung oder einer Partikelbildung verfolgt werden. In beiden Fällen handelt es sich vermutlich um den gleichen Desaktivierungsmechanismus, der unterschiedlich ausgeprägt abläuft. Bei einer vollständigen Desaktivierung werden Rh<sub>2</sub>P-Nanopartikel gebildet, die in der Anlage KA I den Pumpenkopf ausschaben und dadurch zu sichtbaren Partikeln anwachsen. Wird die Desaktivierung im Stadium dimerer Rh-Komplexe (z. B. [RhCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) gestoppt, so können diese Spezies für die Braunfärbung verantwortlich gemacht werden.

Die Untersuchung der Gasphase (vgl. Kap. 5.5), die sich über dem Reaktionsgemisch bildete, zeigt die Bildung von Methan mit zunehmender Versuchszeit. Dieses stammt zum Teil aus Resten des Reinigungsmittels Ethanol und zum Teil aus der Zersetzung von Octan. Im ungünstigsten Fall wurden über eine Versuchszeit von mehreren Tagen aber nur bis zu 1,5 % des Octans zu Methan zersetzt.

Die Variation weiterer Parameter zeigt keinen Einfluss auf die Dehydrierungsreaktion oder die Abnahme der Rh-(CO)-Bindungskonzentration. Hierbei sind zu nennen:

- Akzeptorolefin: Variation der Konzentration von *tert*-Butylethylen (vgl. Kap. 5.3.1).
- Variation des Reaktorvolumens (11 ml, 23,5 ml, 53 ml) (vgl. Kap. 5.3.3).
- Variation des Kreislaufvolumenstroms (0,5 l h<sup>-1</sup>, 1 l h<sup>-1</sup>, 1,25 l h<sup>-1</sup>) (vgl. Kap. 5.3.4)
- Variation der Reaktionsführung: geschlossenes System, offenes System (Gas kann entweichen), stufenweise offenes System (Gas wird in regelmäßigen Abständen aus einem sonst geschlossenen System entlassen) (vgl. Kap. 5.3.5)
- Additive: Tri-*tert*-Butylphosphin, 2,2-Bipyridin, 4,4-Bipyridin (vgl. Kap. 5.3.7)

---

## Ergebnisse der Untersuchung zur Hydroformylierung mit CO<sub>2</sub>

Die Hydroformylierung von Buten mit CO<sub>2</sub> (vgl. Kap. 6) bestehend aus der Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu CO (RWGS) und der anschließenden Hydroformylierung des Olefins mit dem gebildeten CO (und H<sub>2</sub>) wurde in einem Fest-Gas-Zweiphasensystem an einem SILP-Katalysator untersucht. Als aktive Metallkomponente wurde Ruthenium verwendet, als Liganden kamen Triphenylphosphin und Tris(2,3-ditert-butylphenyl)phosphit zum Einsatz und als Lösungsmittel für den Katalysator dienten die ionischen Flüssigkeiten (IL) [EMIM][Ntf<sub>2</sub>], [EMIM]Cl, [BMIM][Ntf<sub>2</sub>], [BMIM]Cl<sup>36</sup> sowie Mischungen daraus. Der SILP-Katalysator wurde als Festbett bei einer mittleren Temperatur von 125 °C und einem Gesamtdruck von 21 bar von den Reaktionsgasen durchströmt.

Obwohl die SILP-Katalysatoren eine RWGS-Aktivität bis zu 50 % des thermodynamischen Gleichgewichts aufweisen, besteht eine typische Produktverteilung der Hydroformylierungs-experimente mit CO<sub>2</sub> vor allem aus Hydrier- und Isomerisierungsprodukten, aber nur sehr geringe Mengen an nicht-C<sub>4</sub>-Körpern. Der Anteil der nicht-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe besteht neben den Oxoprodukten auch noch aus dem Dimerisierungsprodukt Octan und seinen gesättigten Zersetzungsprodukten (C<sub>1</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkane, ohne Butan). Die Ausbeute an Oxoprodukten liegt somit weit unter einem technisch relevanten Bereich. Die Variation der Parameter H<sub>2</sub>-Partialdruck, Verweilzeit, Porenfüllgrad des SILP-Katalysators, Liganden, Chloridgehalt und CO- bzw. CO<sub>2</sub>-Partialdruck führt nicht zu einem signifikanten Anstieg der Aldehyd- bzw. Alkoholausbeute, sondern hat lediglich Einfluss auf die Anteile von Butan und von den Isomerisierungsprodukten.

Die Kombination eines SILP-Katalysators nach obigem Schema für die RWGS und eines SILP-Katalysators für die Hydroformylierung mit CO/H<sub>2</sub>, könnte prinzipiell eine bessere Verwertung des durch RWGS gebildeten Kohlenmonoxids ermöglichen. Da aber unter den gegebenen Bedingungen die

---

<sup>36</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid,  
1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid,  
1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid,  
1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid

RWGS stark durch das thermodynamische Gleichgewicht limitiert ist, konnten auch hier nur geringe Aldehydausbeuten erzielt werden.

### **Untersuchung des Gesamtprozesses im Rahmen des Life-Cycle-Assessment**

Im Rahmen des *Life-Cycle-Assessment* (vgl. Kap. 7) wurden vom Projektpartner *Evonik* für den *Valery*-Prozess bestehend aus fotokatalytischer Dehydrierung und anschließender Hydroformylierung mit  $\text{CO}_2$  eine CFT (*carbon footprint estimation*, Bilanzierung des Kohlenstofffußabdrucks) sowie eine Ökobilanz durchgeführt. Als Vergleichsprozesse dienten die thermokatalytische Dehydrierung und die konventionelle Hydroformylierung mit Synthesegas ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ).

In allen Kategorien (Treibhauspotenzial, Energiebedarf, Toxizität, etc.) kann durch den *Valery*-Prozess eine deutliche Verbesserung erzielt werden. Dies gilt allerdings nur unter folgenden Voraussetzungen:

- Weiterentwicklung der fotokatalytischen Dehydrierung zu hohen (Butan-) Umsätzen.
- Nutzung von Sonnenlicht als Strahlungsquelle für die fotokatalytische Alkandehydrierung.
- Bereitstellung eines Fotoreaktors innerhalb eines vertretbaren Kostenrahmens.

### **Fazit und Ausblick**

Die Aldehydsynthese durch eine fotokatalytische Alkandehydrierung und eine anschließende Hydroformylierung der Olefine mit  $\text{CO}_2$  ist prinzipiell machbar. Die fotokatalytische Dehydrierung mit UV-Licht zeigt unter bestimmten Bedingungen (hohe Temperaturen ( $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ ), erhöhte Strahlerintensitäten, geringe  $\text{H}_2$ -Konzentrationen, etc.) gute Ausbeuten, allerdings erst bei sehr hohen Verweilzeiten. Neben dieser geringen Katalysatoraktivität ist die Instabilität des Rh-Komplexes ein weiteres großes Problem. Trotzdem gelang es eine Apparatur zu entwickeln, in der eine semikontinuierliche Dehydrierung, das heißt mit permanenter  $\text{H}_2$ -Abtrennung, durchgeführt werden konnte. Für eine Heterogenisierung des Katalysators bei der fotokatalytischen

Dehydrierung ist zunächst ein tieferes Verständnis des Desaktivierungsmechanismus erforderlich. Es konnte aber gezeigt werden, dass die Immobilisierung durch ionische Flüssigkeiten als Tropfensäule oder nach dem SILP-Konzept Potential haben. Ökonomische und ökologische Vorteile hat die fotokatalytische gegenüber der thermokatalytischen Dehydrierung allerdings nur dann, wenn diese mit Sonnenlicht (statt UV-Licht) durchgeführt werden kann (*Evonik*). Die Entwicklung eines Fotokatalysators, der im Wellenlängenbereich des Sonnenlichts aktiv ist, gelang im Rahmen dieses Projektes nicht (*LIKAT*).

Bei der Hydroformylierung mit  $\text{CO}_2$  konnten im absatzweise betriebenen Rührkessel durch die Wahl der Reaktionsbedingungen und Liganden gute Ausbeuten und Selektivitäten erzielt werden (*LIKAT*). Im heterogenisierten Reaktionssystem war eine Reproduktion der Ergebnisse allerdings nicht möglich. Durch die starke Limitierung der Gesamtreaktion aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts der RWGS bei niedrigen Temperaturen kann eine erfolgreiche Kombination aus RWGS und Hydroformylierung nur gelingen, wenn das gebildete CO sofort weiterreagiert und dadurch das Gleichgewicht verschoben wird.



## 9 Summary

Since the first observation of aldehyde production during investigations on Fischer-Tropsch synthesis (Otto Roelen, 1938) the demand of oxoproducts (aldehydes and alcohols as secondary products) was growing continuously up to a production capacity of ca. 12 m. t worldwide in 2012. Today oxoproducts are an important intermediate for a variety of products in different industrial sectors.

The selective aldehyde synthesis based on saturated hydrocarbons ( $C_2 - C_6$ ) consists of two reaction steps: the conversion of alkanes ( $C_nH_{2n+2}$ ) to olefins ( $C_nH_{2n}$ ) and the reaction of olefins to oxoproducts ( $C_nH_{2n+1}CHO$ ,  $C_nH_{2n+1}CHOH$ ). The olefin is in general a product of the steamcracking or the catalytic dehydrogenation process; the most important process for the conversion of the olefin to the aldehyde is the hydroformylation with synthesis gas ( $CO/H_2$ ).

Topics like sustainability and environmental protection became more and more important during the last decades. Consequently these topics are key aspects also within the optimization of chemical processes and were as well objects of the assistance by the German Federal Ministry of Education and Research with the title „*Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von  $CO_2$* “. It deals with the improvement of chemical processes concerning sustainability, climate protection and the usage of carbon dioxide as  $C_1$ -feedstock instead of CO. The project, which results are presented in this work, was also part of this assistance and comprises the development of energy efficient processes for the synthesis of aldehydes from alkanes (mainly butane) and  $CO_2$  (to valeraldehyde) (Title: „*Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Butan und  $CO_2$  - Valery*“).

In this context the improvement of the entire process from alkanes to aldehydes focused on the increase of energy efficiency by using energy by radiation instead of thermal energy for the dehydrogenation process. Concerning the hydroformylation the key aspect was the use of carbon dioxide as a  $C_1$ -feedstock. In both processes the immobilization of the homogeneous catalyst was an important aim.

The allocation of tasks within this project among the partners *CVT* (Department of Chemical Engineering, University of Bayreuth), *LIKAT* (Leibniz Institute for Catalysis, Rostock) and *Evonik* (Evonik Industries AG, Essen) was as follows:

- *LIKAT*: development of suitable catalysts for both reactions (dehydrogenation, hydroformylation), mechanistic investigations on dehydrogenation, kinetic investigations on hydroformylation.
- *CVT*: development of a reactor concept for the photocatalytic dehydrogenation, kinetic studies on the dehydrogenation process, immobilization of the catalyst for both reactions, implementation of the immobilized catalyst in both reactions.
- *Evonik*: simulation of the entire process including the kinetic parameters of both reactions, economical and ecological evaluation of this process on the basis of life cycle assessment.

### Results of the investigation on photocatalytic dehydrogenation

Regarding the dehydrogenation of octane into octene and hydrogen the thermodynamic equilibrium (see chapter 5.1) considerably favors the alkane at temperatures below 600 °C. The application of electromagnetic radiation as (additional) source of energy can increase the yield of olefins even at temperatures lower than 100 °C. Thereby the Rh-complex, used as a photocatalyst, has to be taken into account in a so-called **system equilibrium** ( $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO} + \text{Octan} \rightarrow \text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}(\text{H}_2) + \text{CO} + \text{Octen}$ ). This system equilibrium depends on several parameters, e. g. intensity of radiation, quantum yield, temperature and hydrogen concentration.

The **mechanism** (see chapter 5.2) of the photocatalytic dehydrogenation was investigated via spectroscopic *in-situ*-measurements by (the project partner) *LIKAT* and was verified on the basis of DFT calculations (*density functional theory*) by *Evonik*. With these results, a mechanism was proposed that presents a new path of catalyst regeneration compared to the mechanism suggested by Goldman *at al.* (in 1989).

The **kinetic investigations on photocatalytic dehydrogenation** (see chapter 5.3) were performed in a specially developed loop set-up (KA I). The reaction

solution consisted of octane,  $\text{Rh}(\text{PMe}_3)_2\text{ClCO}$  as homogeneous catalyst and optional other compounds. The reactor itself was a glass tube irradiated with an UV lamp (maximum intensity at 360 nm). At standard conditions the following parameters were applied: reactor temperature 65 °C, heating temperature 110 °C, reactor pressure 1 bar, reactor volume 53 ml, circulation flow  $1\text{ l h}^{-1}$ , loop plant open to atmosphere, no acceptor olefin, no additives or reaction gases, light intensity  $0.22\text{ kW m}^{-2}$ . The composition of hydrocarbons in the reaction mixture and the gas phase of the system were analyzed by gas chromatography and the concentration of catalyst in the form of the concentration of Rh-(CO) complexes was quantified by UV/Vis-spectroscopy. The variation of the initial catalyst concentration (see chapter 5.3.2) between 0.25 and 1.3 mM (else: standard conditions) showed for (the set-up) KA I the existence of a limiting concentration between 0.65 to 0.8 mM. Above this concentration range the optical density limited the amount of Rh-complexes accessible for the photons.

The Rh-(CO) bond concentration decreased with time on stream, because of deactivation. A continuing dehydrogenation even at very low Rh-(CO) complex concentration indicated that the concentration of Rh-(CO) bond containing complexes is not identical with the concentration of active Rh-complexes.

All experiments ended up showing the same distribution of octene isomers because of the activity toward isomerization of the catalyst.

The variation of reactor temperature (see chapter 5.3.6) from 65 to 77 and 86 °C led to a considerable increase in the reaction rate. Hence, there was a massive temperature influence on the reactions steps of the dehydrogenation after the activation of the catalyst via CO dissociation by UV light. The activation energy was calculated to  $E_A = 34\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Neither the increased reaction rate nor the (high) heating temperature of 140 °C necessary to reach 86 °C within the reactor (65 °C: heating 110 C; 77 °C: heating 125 C; 86 °C: heating 140 C) entailed increased deactivation.

Furthermore, the effect of the addition of CO, CO<sub>2</sub> resp. H<sub>2</sub> (see chapter 5.3.8) on the catalyst performance was studied. At 1.5 bar partial pressure, carbon monoxide inhibited the dehydrogenation completely. However, the initial addition of CO led to a constant level of the Rh-(CO) complex concentration;

CO addition during time on stream restored the concentration of the Rh-(CO) complexes, but no carbonylation occurred.

With CO<sub>2</sub> (2 bar) stabilization of the catalyst in terms of a reduced decrease of the Rh-(CO) complex concentration was obtained. Nevertheless, CO<sub>2</sub> addition shows no positive effect on the yield of dehydrogenation.

The addition of hydrogen (2 bar) during experimental time showed no effect on dehydrogenation until an octene yield of 6 % was obtained. At an experiment with 10 % octene in octane and a H<sub>2</sub> partial pressure of 3 bar hydrogenation down to 6 % octene in octane was observed. This led to the assumption, that the system equilibrium (see above) appeared between 6 and 10 % depending on the hydrogen concentration (up to 3 bar) (else: standard conditions).

The investigation of the effect of reactor setup and intensity of irradiation (see chapter 5.3.9) required a second loop plant (KA II). Hence, the reactor was designed as a steel tube with the radiator, protected by a glass cloak, inside (German: Tauchlampenreaktor (TLR)). Hereby, the radiation is trapped inside the reactor and the radiated area as well as the penetration into the reaction solution was increased. This led to a significant improvement in the efficiency of UV light irradiation. Besides the differences in the reactor setup the plants differed as well in the intensity of radiation. In KA I continuous intensity of around 0.22 kW m<sup>-2</sup> was inserted, whereas in KA II the intensity was steplessly variable between 3.4 and 13.6 kW m<sup>-2</sup>. The comparison of experiments in KA II (3.4 kW m<sup>-2</sup>) with experiments in KA I (standard conditions) showed a considerably accelerated dehydrogenation rate at the initial part of the experiment. However, the reaction rate decreased almost completely after 20 h time on stream. Overall, it was not possible to reach a higher yield in KA II. The decrease of Rh-(CO) bond concentration in KA II resembled the decrease in KA I. In both plants, the effect of temperature was similar. The rate of the dehydrogenation reaction as well as the deactivation gained with the increasing of irradiation intensity until 5.4 kW m<sup>-2</sup>; a further rise of intensity had no effect on the dehydrogenation and deactivation rate, respectively.

The dehydrogenation of butane (see chapter 5.3.10) performed in KA II yielded the olefin in much lower amount compared to the octane

dehydrogenation. Due to limited pressure resistance of the UV/Vis cells, spectroscopic measurements could not be carried out with the catalyst in liquid butane solution. Nevertheless, significant coating of both the reactor and the irradiator with a brownish and greasy precipitate indicated rapid deactivation. Within this work two methods of immobilization of the catalyst (see chapter 5.3.11) have been investigated. In both cases the catalyst was dissolved in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluorosulfonyl)imide ([EMIM][Ntf<sub>2</sub>]). For one thing the solution was used as a liquid in a drop column reactor and for another thing supported on porous glass particles (SILP catalyst). For both types of immobilization the reaction rate as well as the total yield decreases significantly in contrast to the homogeneous dehydrogenation. Basically this effect was the result of mass transport limitations. Concerning the solid-liquid twophase catalysis the irradiation of each particle was insufficient.

The deactivation of the catalyst (see chapter 5.4), characterized by the concentration of Rh-(CO) complexes, could be observed by changes of the reaction solution as well. In some cases a brownish discoloration appeared during the experiment and in some cases black particles were formed. In both cases the trend of the Rh-(CO) bond concentration was quite similar, but the brown discoloration led to a reduced dehydrogenation rate. It can be assumed, the discoloration and the particle formation underlie the same deactivation pathway, but at different stages. Complete deactivation resulted in black Rh<sub>2</sub>P nanoparticles agglomerating to visible particle sizes. The reaction solution turned brown when the deactivation mechanism stopped at the formation of dimeric structures (e. g. [RhCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>).

In the gas phase (see chapter 5.5) of the loop plant, methane was detected as a result of the decomposition of ethanol that was used as cleaning agent, and octane. In the most unfavorable case, 1.5 % of octane decomposed to methane. The variation of other parameters showed no effect on dehydrogenation or deactivation behavior:

- Acceptor olefin: variation of concentration (see chapter 5.3.1)
- Variation of the reactor volume (11 ml, 23.5 ml, 53 ml) (see chapter 5.3.3)

- Variation of flow rate in the loop (0.5 l h<sup>-1</sup>, 1 l h<sup>-1</sup>, 1.25 l h<sup>-1</sup>) (see chapter 5.3.4)
- Variation of the mode of operation of the loop plant: closed system, opened system (produced gas escapes), stepwise opened system (periodical discharge of the produced gas from a closed system) (see chapter 5.3.5)
- Additives: tri-*tert*-butylphosphine, 2,2-bipyridine, 4,4-bipyridine (see chapter 5.3.7)

### Results of the investigation on hydroformylation with carbon dioxide

The hydroformylation of butene with CO<sub>2</sub> (see chapter 6) took place in two steps: (i) the CO<sub>2</sub> was converted into CO (RWGS) and (ii) the formed CO was consumed in the hydroformylation reaction. The reaction was performed in a solid-gas twophase system with a SILP catalyst. Ruthenium was chosen as catalytic metal, triphenylphosphine and tris(2,3-*di**tert*-butylphenyl)phosphite were used as ligands. The ionic liquids [EMIM][Ntf<sub>2</sub>], [EMIM]Cl, [BMIM][Ntf<sub>2</sub>], [BMIM]Cl<sup>37</sup> as well as mixtures of them were selected as solvents for the catalysts. The experiments were conducted at a temperature of 125 °C and a pressure of 21 bar.

Although the SILP catalysts exhibited a RWGS activity up to 50 % of its thermodynamic equilibrium in all hydroformylation experiments, mostly butane and the olefin isomers were detected, but hardly any non-C<sub>4</sub>-hydrocarbons. The non-C<sub>4</sub>-hydrocarbons contained, besides oxoproducts, also the dimerization product and its saturated decomposition products (C<sub>1</sub>- to C<sub>7</sub>-alkanes, except butane). Thus, the yield of oxoproducts is far from technical interesting values. The variation of several parameters (H<sub>2</sub>-pressure, retention time, pore filling degree of the SILP catalyst, ligands, amount of chloride, CO- and CO<sub>2</sub>-pressure) did not lead to a significant increase in aldehyde and alcohol formation, but effected the ratio of hydrogenation and isomerization products.

---

<sup>37</sup> 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid,  
1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid,  
1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid,  
1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid.

The combination of a SILP catalyst (consisting of components mentioned above) for RWGS and a SILP catalyst for hydroformylation with CO/H<sub>2</sub> led to an improved consumption of the CO formed. The low aldehyde yield, also in those experiments, is due to the strong limitation of RWGS by the thermodynamic equilibrium at reaction conditions.

### Results of the life cycle assessment of the entire process

In the context of life cycle assessment (LCA) (see chapter 7) examined by (the project partner) *Evonik*, the entire process (= *valery process*) comprising the photocatalytic dehydrogenation and the hydroformylation with CO<sub>2</sub> was evaluated. The LCA based on a relation to a reference system consisting of thermocatalytic dehydrogenation and hydroformylation with synthesis gas (CO/H<sub>2</sub>). In all categories (global warming potential, energy consumption, toxicity, etc.), the *valery process* showed a much better performance than the reference system. But this is valid only under the following conditions:

- Further development of the photocatalytic dehydrogenation to reach high (butane) consumptions.
- Utilization of sun light and not UV light as radiation source for the photocatalytic dehydrogenation.
- Supply of a photoreactor within tolerable investment costs.

### Conclusion and outlook

The synthesis of aldehydes using a photocatalytic alkane dehydrogenation process followed by hydroformylation of the olefins with carbon dioxide is feasible. The photocatalytic dehydrogenation with UV radiation shows good yield under certain conditions (high temperature ( $\approx 100$  °C), high radiation intensity, low H<sub>2</sub> concentration, etc.), but only at long residence times. Besides this low activity of the catalyst, instability of the Rh-complex is another huge problem. Nevertheless, a plant was developed that allows semi-continuous dehydrogenation that means permanent H<sub>2</sub> discharge during the reaction. For the photocatalytic dehydrogenation with an immobilized catalyst, an improved understanding of the deactivation mechanism is necessary although both immobilization methods used show a high potential. In comparison to the

thermocatalytic dehydrogenation, the photocatalytic process has economic and ecological advantages if sun light can be used as radiation source. The development of a photocatalyst that is active at wavelength of visible light was not successful in the context of this project.

Concerning hydroformylation with  $\text{CO}_2$ , high yield and selectivity were obtained in a batchwise driven tank reactor by adjusting the reaction conditions and ligands (by *LIKAT*). The immobilization of this reaction system led to significant deterioration of the results. Due to thermodynamic limitation of the RWGS at low temperatures the combination of RWGS and hydroformylation can only be successful if the CO formed is immediately consumed in the hydrofomylation reaction and, thereby, shifting the equilibrium.

## Literaturverzeichnis

- [1] Walden, P., *Carl Wilhelm Scheele. Ein Gedenkblatt zu seinem 200. Geburtstag.* Z. Anorg. Allg. Chem. 3-4 (1943), 230-235. DOI: 10.1002/zaac.19432500302.
- [2] Eckert, M., Fleischmann, G., Jira, R., Bolt, H. M., Golka, K., *Acetaldehyde*, in: Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000. DOI: 10.1002/14356007.a01\_031.pub2.
- [3] Prof. Dr. Blume, *Die Macht des Zufalls: Scheeles Entdeckung der Aldehyde.* <http://www.chemieunterricht.de/dc2/r-cho/c-gesch.htm>, zuletzt abgerufen am: **12.06.2014**.
- [4] Brock, W. H., *Justus von Liebig: The chemical gatekeeper.* Cambridge University Press, 2002. DOI: 10.2277/0521524733.
- [5] IHS Chemical, *New generation oxo alcohols.* Process economics program (2012).
- [6] IHS Chemical, *Oxo chemicals.* Chemical economics handbook (2012).
- [7] Jess, A., Wasserscheid, P., *Chemical technology: An integral textbook.* Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [8] Kohlpaintner, C., Schulte, M., Falbe, J., Lappe, P., Weber, J., Frey, G. D., *Aldehydes, aliphatic*, in: Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2000. DOI: 10.1002/14356007.a01\_321.pub3.
- [9] Aresta, M., *Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere*, in: Aresta, M. (Hrsg.), *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley-VCH, Weinheim, 2010. DOI: 10.1002/9783527629916.ch1.
- [10] Anastas, P. T., Warner, J. C., *Green chemistry: Theory and practice.* Oxford University Press, Oxford, New York, 1998.

- [11] Weiler, E. W., Nover, L., Nultsch, W., *Allgemeine und molekulare Botanik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2008**.
- [12] Smith, E. L., *Limiting factors in photosynthesis: light and carbon dioxide*. J. Gen. Physiol. (**1938**), 21-35. DOI: 10.1085/jgp.22.1.21.
- [13] Calzaferri, G., Devaux, A., *Nanochannel materials for artificial photosynthesis*, in: Reschetilowski, W. (Hrsg.), *On catalysis*. Verl. für Wiss. und Bildung, Berlin, **2010**.
- [14] Gerthsen, C., Meschede, D., *Gerthsen Physik: Teilchen, Wellen, mikroskopische Physik*. Springer, Heidelberg [u.a.], **2010**.
- [15] Behr, A., *Angewandte homogene Katalyse*. Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [16] Joachim Herz Stiftung, *Atomarer Energieaustausch*. <http://www.leifiphysik.de/themenbereiche/atomarer-energieaustausch>, zuletzt abgerufen am: **14.05.2014**.
- [17] Kuchling, H., *Taschenbuch der Physik*. Carl Hanser Verlag, München, **2007**.
- [18] Braslavsky, S. E., Houk, K. N., *Glossary of terms used in photochemistry (Recommendations 1988)*. Pure & Appl. Chem. 7 (**1988**). DOI: 10.1351/pac198860071055.
- [19] Braslavsky, S. E., *Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC recommendations 2006)*. Pure & Appl. Chem. 3 (**2007**), 293-465.
- [20] Cornils, B., Herrmann, W. A., Wong, C.-H., Schrögl, R., *Catalysis from A to Z: A concise encyclopedia*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [21] Chanon, M., Schiavello, M., *Introduction to photocatalysis*, in: Chanon, M. (Hrsg.), *Homogeneous photocatalysis*. Wiley, Chichester, New York, **1997**.
- [22] Kotal, C., *Transition metal complexes and homogeneous photocatalytic transformations of organic substrates*, in: Chanon, M.

- (Hrsg.), *Homogeneous photocatalysis*. Wiley, Chichester, New York, **1997**.
- [23] Serpone, N., Emeline, A. V., *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis*. Int. J. Photoenergy 3 (**2002**), 91-131. DOI: 10.1155/S1110662X02000144.
- [24] Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N., *Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011)*. Pure & Appl. Chem. 5 (**2011**). DOI: 10.1351/PAC-REC-09-09-36\_errata.
- [25] Reimer, G. (Hrsg.), *Sitzungsberichte der königlich preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*. Verlag der Königl. Akademie der Wissenschaften, Berlin, **1899**.
- [26] Wedler, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, **1985**.
- [27] Beer A., *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, in: Poggendorf J. G. (Hrsg.), *Annalen der Physik und Chemie*. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1852**.
- [28] Gerthsen, C., Meschede, D., *Gerthsen Physik: Strahlungsfelder*. Springer, Heidelberg [u.a.], **2010**.
- [29] Herrmann, J.-M., *Photocatalysis: perspectives in fine, environmental and green chemistry*, in: Reschetilowski, W. (Hrsg.), *On catalysis*. Verl. für Wiss. und Bildung, Berlin, **2010**.
- [30] Zamaraev, K. I., Parmon, V. N., *Potential methods and perspectives of solar energy conversion via photocatalytic processes*. Cat. Rev. 2 (**1980**), 261-324. DOI: 10.1080/03602458008066536.
- [31] Mu, W., Herrmann, J.-M., Pichat, P., *Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO<sub>2</sub>*. Cat. Lett. 1 (**1989**), 73-84. DOI: 10.1007/BF00765057.

- [32] Herrmann, J. M., *From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis*. Top. Catal. 1-2 (2006), 3-10. DOI: 10.1007/s11244-006-0032-7.
- [33] Herrmann, J.-M., Courbon, H., Pichat, P., *Regioselective isotopic exchange between propane and deuterium over illuminated Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst below room temperature*. J. Cat. 2 (1987), 426-432. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90190-4.
- [34] Lewandowski, M., Ollis, D. F., *Extension of a two-site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies*. Appl. Cat. B: Envi. 3 (2003), 223-238. DOI: 10.1016/S0926-3373(03)00165-6.
- [35] Herrmann, J.-M., Disdier, J., Pichat, P., Malato, S., Blanco, J., *TiO<sub>2</sub>-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants. Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofuran*. Appl. Cat. B: Envi. 1-2 (1998), 15-23. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00098-2.
- [36] Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I., Herrmann, J.-M., *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*. Appl. Cat. B: Envi. 2 (2003), 319-332. DOI: 10.1016/S0926-3373(03)00264-9.
- [37] Gumy, D., Rincon, A. G., Hajdu, R., Pulgarin, C., *Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study*. Solar Energy 10 (2006), 1376-1381. DOI: 10.1016/j.solener.2005.04.026.
- [38] Herrmann, J.-M., Disdier, J., Pichat, P., *Photocatalytic deposition of silver on powder titania: consequences for the recovery of silver*. J. Cat. 1 (1988), 72-81. DOI: 10.1016/0021-9517(88)90238-2.

- [39] SOLWATER, *Solar treatment of water facilities*. <http://www.psa.es/webeng/instalaciones/aguas.php>, zuletzt abgerufen am: **10.4.2014**.
- [40] Herrmann, J. M., Guillard, C., Philibert, E., Bertrand, C., Chevrier, J. P., *Device for treatment of an air flow, in particular for a refrigerator FR2868333A1*, Brandt Industries, **2005**.
- [41] EVONIK, *Prinzip der Fotokatalyse an TiO<sub>2</sub>*. <https://www.aerosil.com/product/aerosil/de/effekte/photokatalyse/fotokatalyse-prinzip/pages/default.aspx>, zuletzt abgerufen am: **10.04.2014**.
- [42] Heumann, A., Chanon, M., *Special catalysts and processes: Homogeneous photocatalysis Section 3.2.9*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, **2002**. DOI: 10.1002/9783527618231.ch3d.
- [43] Yanagisawa, A., Noritake, Y., Yamamoto, H., *Selective 1,5-diene synthesis. A radical approach*. Chem. Lett. 11 (**1988**), 1899-1902. DOI: 10.1246/cl.1988.1899.
- [44] Curran, D. P., Chen, M. H., Kim, D., *Atom transfer cyclization reactions of hex-5-ynyl iodides: synthetic and mechanistic studies*. J. Am. Chem. Soc. 16 (**1989**), 6265-6276. DOI: 10.1021/ja00198a043.
- [45] Ishiyama, T., Murata, M., Suzuki, A., Miyaura, N., *Synthesis of ketones from iodoalkenes, carbon monoxide and 9-alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane derivatives via a radical cyclization and palladium-catalysed carbonylative cross-coupling sequence*. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 3 (**1995**), 295-296. DOI: 10.1039/c39950000295.
- [46] Schuster, D. I., Lem, G., Kaprinidis, N. A., *New insights into an old mechanism: [2+2] photocycloaddition of enones to alkenes*. Chem. Rev. 93 (**1993**), 3-22.

- [47] Kakiuchi, K., Yamaguchi, B., Tobe, Y., *Novel photochemical ring contraction of 1-naphthols promoted by aluminum halides*. J. Org. Chem. 20 (1991), 5745-5747. DOI: 10.1021/jo00020a005.
- [48] Salomon, R. G., Kochi, J. K., *Copper(I) catalysis in photocycloadditions. I. Norbornene*. J. Amer. Chem. Soc. 4 (1974), 1137-1144. DOI: 10.1021/ja00811a030.
- [49] Adam, W., Braun, M., Griesbeck, A., Lucchini, V., Staab, E., Will, B., *Photooxygenation of olefins in the presence of titanium(IV) catalyst. A convenient "one-pot" synthesis of epoxy alcohols*. J. Am. Chem. Soc. 1 (1989), 203-212. DOI: 10.1021/ja00183a032.
- [50] Sakakura, T., Abe, F., Tanaka, M., *Reduction of carbonyl compounds using alkane as a hydrogen source*. Chem. Lett. 4 (1990), 583-584. DOI: 10.1246/cl.1990.583.
- [51] Lehn, J.-M., Ziessel, R., *Photochemical reduction of carbon dioxide to formate catalyzed by 2,2'-bipyridine- or 1,10-phenanthroline-ruthenium(II) complexes*. J. Organomet. Chem. 1-2 (1990), 157-173. DOI: 10.1016/0022-328X(90)85224-M.
- [52] Iranpoor, N., Mottaghinejad, E., *Dodecacarbonyl triiron, an efficient catalyst for photochemical isomerization of unsaturated alcohols, ethers and ester to their corresponding carbonyl compounds, enol ethers and esters*. J. Organomet. Chem. 3 (1992), 399-404. DOI: 10.1016/0022-328X(92)83133-3.
- [53] Gita, B., Sundararajan, G., *Synthesis of homo and block copolymers of norbornene with W(CO)<sub>6</sub> via photo-initiation*. Tetrahedron Lett. 38 (1993), 6123-6126. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)61746-X.
- [54] Maguire, J. A., Boese, W. T., Goldman, A. S., *Photochemical dehydrogenation of alkanes catalyzed by trans-carbonylchlorobis(trimethylphosphine)rhodium: aspects of selectivity and mechanism*. J. Am. Chem. Soc. 18 (1989), 7088-7093. DOI: 10.1021/ja00200a030.

- [55] DLR, *Parabolrinnenanlage* *PROPHIS*.  
[http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-7284/12223\\_read-12298/gallery-1/51\\_read-2/](http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-7284/12223_read-12298/gallery-1/51_read-2/), zuletzt abgerufen am: **09.05.2014**.
- [56] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, A., *Technische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [57] Arpe, H.-J., Weissermel, K., *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [58] Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley, Hoboken, New Jersey, **2006**.
- [59] Sanfilippo, D., Rylander, P. N., *Hydrogenation and dehydrogenation*, in: Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a13\_487.pub2.
- [60] UOP LLC, A Honeywell Company, *UOP light olefin solutions for propylene and ethylene production*.  
<http://www.uop.com/?document=uop-olefin-production-solutions-brochure&download=1>, zuletzt abgerufen am: **14.04.2014**.
- [61] Zimmermann, H., *Propene*, in: Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a22\_211.pub3.
- [62] Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.-W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D., Höke, H., Schmidt, R., *Hydrocarbons*, in: Ullmann, F., Gerhartz, W., Yamamoto, Y. S., Campbell, F. T., Pfefferkorn, R., Rounsaville, J. F. (Hrsg.), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2000**. DOI: 10.1002/14356007.a13\_227.pub2.

- [63] Linde AG, *Alpha-SABLIN® – eine zukunftsweisender Prozess zur Herstellung linearer alpha Olefine*. [http://www.linde-engineering.de/de/process\\_plants/chemical\\_and\\_petrochemical\\_plants/linear\\_alpha\\_olefins/alpha\\_sablin/index.html](http://www.linde-engineering.de/de/process_plants/chemical_and_petrochemical_plants/linear_alpha_olefins/alpha_sablin/index.html), zuletzt abgerufen am: **15.05.2014**.
- [64] Leeuwen, P. W. N. M. van, *Homogeneous catalysis: Understanding the art*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, **2004**.
- [65] Olivier-Bourbigou, H., Hugues, F., *Applications of ionic liquids to biphasic catalysis*, in: Rogers, R. D., Seddon, K. R., Volkov, S. (Hrsg.), *Green industrial applications of ionic liquids*. Springer Netherlands, **2002**. DOI: 10.1007/978-94-010-0127-4\_4.
- [66] Hagen, J., *Industrial catalysis: A practical approach*. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [67] Mortimer, C. M., *Chemie: das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [68] Fogler, H. S., *Elements of chemical reaction engineering*. Prentice Hall PTR international series in the physical and chemical engineering sciences. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, **2006**.
- [69] Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*. Wiley, Hoboken, New Jersey, **1998**.
- [70] Brunner, E., *Solubility of hydrogen in 10 organic solvents at 298.15, 323.15, and 373.15 K*. J. Chem. Eng. Data 3 (**1985**), 269-273. DOI: 10.1021/je00041a010.
- [71] Crabtree, R. H., Mellea, M. F., Mihelcic, J. M., Quirk, J. M., *Alkane dehydrogenation by iridium complexes*. J. Am. Chem. Soc. 1 (**1982**), 107-113.
- [72] Crabtree, R. H., *The organometallic chemistry of alkanes*. Chem. Rev. 4 (**1985**), 245-269. DOI: 10.1021/cr00068a002.

- [73] Esswein, A. J., Nocera, D. G., *Hydrogen production by molecular photocatalysis*. Chem. Rev. 10 (2007), 4022-4047. DOI: 10.1021/cr050193e.
- [74] Crabtree, R. H., Mihelcic, J. M., Quirk, J. M., *Iridium complexes in alkane dehydrogenation*. J. Am. Chem. Soc. 26 (1979), 7738-7740.
- [75] Burk, M. J., Crabtree, R. H., McGrath, D. V., *Thermal and photochemical catalytic dehydrogenation of alkanes with  $[IrH_2(CF_3CO_2)(PR_3)_2](R = C_6H_4F-p \text{ and cyclohexyl})$* . J. Chem. Soc., Chem. Comm. 24 (1985), 1829-1830.
- [76] Burk, M. J., Crabtree, R. H., *Selective catalytic dehydrogenation of alkanes to alkenes*. J. Am. Chem. Soc. 26 (1987), 8025-8032. DOI: 10.1021/ja00260a013.
- [77] Vaska, L., DiLuzio, J. W., *Carbonyl and hydrido-carbonyl complexes of iridium by reaction with alcohols. Hydrido complexes by reaction with acid*. J. Am. Chem. Soc. 12 (1961), 2784-2785. DOI: 10.1021/ja01473a054.
- [78] Sakakura, T., Sodeyama, T., Tokunaga, Y., Tanaka, M., *Highly catalytic dehydrogenation of alkanes to olefins via C-H activation in the presence of  $RhCl(CO)(PMe_3)_2$  under irradiation*. Chem. Lett. 2 (1988), 263-264. DOI: 10.1246/cl.1988.263.
- [79] Nomura, K., Saito, Y., *n-Alkene and dihydrogen formation from n-alkanes by photocatalysis using carbonyl(chloro)phosphine-rhodium complexes*. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 3 (1988), 161-162. DOI: 10.1039/C39880000161.
- [80] Shilov, A. E., Shul'pin, G. B., *Activation of C-H bonds by metal complexes*. Chem. Rev. 8 (1997), 2879-2932.
- [81] Maguire, J. A., Boese, W. T., Goldman, M. E., Goldman, A. S., *Mechanism of the photochemical dehydrogenation and transfer-dehydrogenation of alkanes catalyzed by  $trans-Rh(PMe_3)_2(CO)Cl$* .

- Coord. Chem. Rev. (1990), 179-192. DOI: 10.1016/0010-8545(90)80088-B.
- [82] Rosini, G. P., Soubra, S., Vixamar, M., Wang, S., Goldman, A. S., *Kinetics of photochemical alkane dehydrogenation catalyzed by Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl: implications concerning the C-H bond activation step.* J. Organom. Chem. 1 (1998), 41-47. DOI: 10.1016/S0022-328X(97)00260-X.
- [83] Spillett, C. T., Ford, P. C., *Flash photolysis studies of RhCl(CO)L<sub>2</sub> (L = trimethyl- or tritolylphosphine). Evidence for intermediates in the photocatalytic carbonylation of hydrocarbons.* J. Am. Chem. Soc. 5 (1989), 1932-1933. DOI: 10.1021/ja00187a087.
- [84] Geoffroy, G. L., Denton, D. A., Keeney, M. E., Bucks, R. R., *Photoinduced oxidation of coordinated ligands in trans-[RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Generation of a decarbonylation agent.* Inorg. Chem 10 (1976), 2382-2385. DOI: 10.1021/ic50164a014.
- [85] Morton, D., Cole-Hamilton, D. J., Utuk, I. D., Paneque-Sosa, M., Lopez-Poveda, M., *Hydrogen production from ethanol catalysed by Group 8 metal complexes.* J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3 (1989), 489-495. DOI: 10.1039/DT9890000489.
- [86] Sakakura, T., Sodeyama, T., Tanaka, M., *Dehydrogenation of alkanes via carbon-hydrogen bond activation catalyzed by carbonylchlorobis(trimethylphosphine)rhodium(I) under irradiation.* New J. Chem. 10-11 (1989), 737-745.
- [87] Hieber, W., Heusinger, H., Vohler, O., *Bildung und Struktur von Rhodiumcarbonyl-komplexen.* Chem. Ber. 10 (1957), 2425-2434.
- [88] Schumann, H., Heisler, M., Pickardt, J., *Carbonylchlorobis(tri-tert-butylphosphin)rhodium(I).* Chem. Ber. 3 (1977), 1020-1026. DOI: 10.1002/cber.19771100322.
- [89] Binger, P., Haas, J., Glaser, G., Goddard, R., Krüger, C., *Dimere Bis(trialkylphosphan)rhodiumchloride: Darstellung und*

- Charakterisierung*. Chem. Ber. 10 (1994), 1927-1929. DOI: 10.1002/cber.19941271017.
- [90] Wang, K., Rosini, G. P., Nolan, S. P., Goldman, A. S., *Thermodynamics of addition of CO, isocyanide, and H<sub>2</sub> to Rh(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl*. J. Am. Chem. Soc. 18 (1995), 5082-5088. DOI: 10.1021/ja00123a010.
- [91] Tolman, C. A., Meakin, P. Z., Lindner, D. I., Jesson, J. P., *Triarylphosphine, hydride, and ethylene complexes of rhodium(I) chloride*. J. Am. Chem. Soc. 9 (1974), 2762-2774. DOI: 10.1021/ja00816a018.
- [92] Wink, D., Ford, P. C., *Flash photolysis investigations of RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: reaction dynamics of the Wilkinson's catalysis intermediate RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. J. Am. Chem. Soc. 6 (1985), 1794-1796.
- [93] Shih, K. C., Goldman, A. S., *Alkane dehydrogenation catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes: observation of the stoichiometric alkane-to-rhodium hydrogen-transfer step*. Organometallics 9 (1993), 3390-3392. DOI: 10.1021/om00033a005.
- [94] Duckett, S. B., Eisenberg, R., Goldman, A. S., *Activation of H<sub>2</sub> by chlorocarbonylbis(trimethylphosphine)rhodium(I) labilizes CO and produces the new binuclear complex H(Cl)Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-H)(μ-Cl)Rh(PMe<sub>3</sub>)(CO)*. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 15 (1993), 1185-1187. DOI: 10.1039/c39930001185.
- [95] Simpson, M. C., Cole-Hamilton, D. J., *Catalytic applications of rhodium complexes containing trialkylphosphines*. Coord. Chem. Rev. (1996), 163-207.
- [96] Wang, K., Goldman, M. E., Emge, T. J., Goldman, A. S., *Transfer-dehydrogenation of alkanes catalyzed by rhodium(I) phosphine complexes*. J. Org. Chem. 1-2 (1996), 55-68. DOI: 10.1016/0022-328X(96)06116-5.

- [97] Tanaka, M., Sakakura, T., *Catalytic C-H activation by RhCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-hv system*. Pure & Appl. Chem. 6 (1990), 1147-1150. DOI: 10.1351/pac199062061147.
- [98] Sakakura, T., Sodeyama, T., Tanaka, M., *Terminal selective C-H activation: dehydrogenation of n-alkane to alk-1-ene*. Chem. Ind. (London) 16 (1988), 530-531.
- [99] Nomura, K., Saito, Y., *Alkene and dihydrogen formation by catalytic dehydrogenation of alkane with RhCl(Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub> photogenerated from RhCl(CO)(Pr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. J. Mol. Cat. A: Chem. 1 (1989), 57-64. DOI: 10.1016/0304-5102(89)80138-5.
- [100] Stull, D. R., Westrum, E. F. Jr., Sinke, G. C., *The chemical thermodynamics of organic compounds*. Wiley, New York, 1969.
- [101] NIST Chemistry Webbook, *Standardbildungsenthalpie von CO*. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C630080&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>, zuletzt abgerufen am: 4.5.2014.
- [102] Roelen, O., *Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen* DE849548 C, Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen, 1938.
- [103] Hibbel, J., Wiebus, E., Cornils, B., *75 Jahre Hydroformylierung - Oxoreaktoren und Oxoanlagen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013*. Chem. Ing. Tech. 12 (2013), 1853-1871. DOI: 10.1002/cite.201300098.
- [104] Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [105] Mathison, C. R., Cole-Hamilton, D.-J., *Fluorous biphasic catalysis*, in: Cole-Hamilton, D.-J., Tooze, R. P. (Hrsg.), *Catalyst separation, recovery and recycling*. Springer, Netherlands, 2006. DOI: 10.1007/1-4020-4087-3\_6.

- [106] Haumann, M., Riisager, A., *Hydroformylation in room temperature ionic liquids (RTILs): catalyst and process developments*. Chem. Rev. 4 (2008), 1474-1497. DOI: 10.1021/cr078374z.
- [107] Reek, J. N.H., Leeuwen, P. W. N. M., Ham, A. G. J., Haan, A. B., *Supported catalysts*, in: Cole-Hamilton, D.-J., Tooze, R. P. (Hrsg.), *Catalyst separation, recovery and recycling*. Springer, Netherlands, 2006. DOI: 10.1007/1-4020-4087-3\_3.
- [108] Oosterom, G. E., Steffens, S., Reek, J. H., Kamer, P. J., van Leeuwen, Piet W. N. M., *Core-functionalized dendrimeric mono- and diphosphine rhodium complexes; application in hydroformylation and hydrogenation*. Top. Cat. 1 (2002), 61-73. DOI: 10.1023/A:1013833316453.
- [109] Cole-Hamilton, D.-J., Tooze, R. P. (Hrsg.), *Catalyst Separation, Recovery and Recycling*. Springer, Netherlands, 2006.
- [110] Gordon, C. M., Leitner, W., *Supercritical fluids*, in: Cole-Hamilton, D.-J., Tooze, R. P. (Hrsg.), *Catalyst separation, recovery and recycling*. Springer, Netherlands, 2006. DOI: 10.1007/1-4020-4087-3\_8.
- [111] Peters, M., Langanke, J., Leitner, W., *Catalysis in and with carbon dioxide - current trends and recent examples*, in: Reschetilowski, W. (Hrsg.), *On catalysis*. Verl. für Wiss. und Bildung, Berlin, 2010.
- [112] Riisager, A., Wasserscheid, P., van Hal, R., Fehrmann, R., *Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts*. J. Cat. 2 (2003), 452-455. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00223-9.
- [113] Mehnert, C. P., Cook, R. A., Dispenziere, N. C., Afeworki, M., *Supported ionic liquid catalysis – A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis*. J. Am. Chem. Soc 44 (2002), 12932-12933. DOI: 10.1021/ja0279242.

- [114] Franke, R., Rudek, M., Baumgarten, G., *Nanofiltration developed to application readiness*. elements - Evonik science newsletter 30 (2010), 6-11.
- [115] IPCC working group I, *Policymakers summary*, in: Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J. J. (Hrsg.), *Climate change: The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [116] Andreae, M., Charlson, R., Cicerone, R., Coakley, J., Derwent, R., Elkins, J., Fehsenfeld, F., Fraser, P., Gammon, R., Grassl, H., Harriss, R., Heimann, M., Houghton, R., Kirchhoff, V., Kohlmaier, G., Lal, S., Liss, P., Logan, J., Luxmoore, R., Merlivat, L., Minami, K., Pearman, G., Penkett, S., Raynaud, D., Sanhueza, E., Simon, P., Su, W., Svensson, B., Thompson, A., Vitousek, P., Watson, A., Whitfield, M., Winkler, P., Wofsy, S., *Greenhouse gases and aerosols*, in: Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J. J. (Hrsg.), *Climate change: The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [117] Ausfelder, F., Bazzanella, A., *Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>*. Positionspapier VCI e. V. - DECHEMA e. V. (2009).
- [118] Ausfelder, F., Bazzanella, A., *Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>*. Diskussionspapier DECHEMA e. V. (2008).
- [119] Sakakura, T., Choi, J.-C., Yasuda, H., *Transformation of carbon dioxide*. Chem. Rev. 6 (2007), 2365-2387. DOI: 10.1021/cr068357u.
- [120] Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A. T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., DuBois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. Wayne, Keller, J., Kubas, G. J., Kung, H. H., Lyons, J. E., Manzer, L. E., Marks, T. J., Morokuma, K., Nicholas, K. M., Periana, R., Que, L., Rostrup-Nielson, J., Sachtler, Wolfgang M. H., Schmidt, L. D., Sen, A., Somorjai, G. A., Stair, P. C., Stults, B. Ray, Tumas, W., *Catalysis research of relevance to*

- carbon management: progress, challenges, and opportunities*. Chem. Rev. 4 (2001), 953-996. DOI: 10.1021/cr000018s.
- [121] Winnacker, K., Küchler, L., *Chemische Technik: Prozesse und Produkte (Bd. 4)*. Wiley-VCH, Weinheim, 2004-2006.
- [122] Hutschka, F., Dedieu, A., Leitner, W.,  *$\sigma$ -Metathese als entscheidender Schritt für die Übergangsmetall-katalysierte Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxid und Wasserstoff? – Eine ab-initio-Untersuchung*. Angew. Chem. 16 (1995), 1905-1908. DOI: 10.1002/ange.19951071625.
- [123] U.S. Department of Energy, *Basic research needs: catalysis for energy*, Bethesda, Maryland, USA, 2007.
- [124] Gattrell, M., Gupta, N., Co, A., *A review of the aqueous electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons at copper*. J. Electroanal. Chem. 1 (2006), 1-19. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.05.013.
- [125] Pathak, P., Meziani, M. J., Li, Y., Cureton, L. T., Sun, Y.-P., *Improving photoreduction of CO<sub>2</sub> with homogeneously dispersed nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts*. Chem. Comm. 10 (2004), 1234-1235. DOI: 10.1039/B400326H.
- [126] Goettmann, F., Thomas, A., Antonietti, M., *Metallfreie Aktivierung von CO<sub>2</sub> mit mesoporösem graphitischem Kohlenstoffnitrid*. Angew. Chem. 15 (2007), 2773-2776. DOI: 10.1002/ange.200603478.
- [127] Wang, Y., Kováčik, R., Meyer, B., Kotsis, K., Stodt, D., Staemmler, V., Qiu, H., Traeger, F., Langenberg, D., Muhler, M., Wöll, C., *CO<sub>2</sub>-Aktivierung durch ZnO unter Bildung eines ungewöhnlichen dreizähligen Oberflächencarbonats*. Angew. Chem. 29 (2007), 5722-5725. DOI: 10.1002/ange.200700564.
- [128] Jess, A., Kaiser, P., Kern, C., Unde, R. B., Olshausen, C. von, *Considerations concerning the energy demand and energy mix for*

- global welfare and stable ecosystems*. Chem. Ing. Tech. 11 (2011), 1777-1791. DOI: 10.1002/cite.201100066.
- [129] Centi, G., Perathoner, S., *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Cat. Today 3-4 (2009), 191-205. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.075.
- [130] NIST Chemistry Webbook, *Standardbildungsenthalpie von CO<sub>2</sub>*. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>, zuletzt abgerufen am: **4.5.2014**.
- [131] NIST Chemistry Webbook, *Standardbildungsenthalpie von H<sub>2</sub>O*. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas>, zuletzt abgerufen am: **4.5.2014**.
- [132] Unde, R. B., *Kinetics and reaction engineering aspects of syngas production by the heterogeneously catalysed reverse water gas shift reaction*, Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2012**.
- [133] Evans, D., Osborn, J. A., Jardine, F. H., Wilkinson, G., *Homogeneous hydrogenation and hydroformylation using ruthenium complexes*. Nature 5016 (1965), 1203-1204. DOI: 10.1038/2081203b0.
- [134] Evans, D., Osborn, J. A., Wilkinson, G., *Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts*. J. Chem. Soc., A (1968), 3133-3142. DOI: 10.1039/j19680003133.
- [135] Laine, R. M., Rinker, R. G., Ford, P. C., *Homogeneous catalysis by ruthenium carbonyl in alkaline solution: the water gas shift reaction*. J. Am. Chem. Soc. 1 (1977), 252-253. DOI: 10.1021/ja00443a049.
- [136] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., Kawai, M., Watanabe, T., Saito, M., *Ruthenium complex catalysed hydrogenation of carbon dioxide to carbon monoxide, methanol and methane*. J. Chem. Soc., Chem. Comm. 7 (1993), 629-631. DOI: 10.1039/c39930000629.
- [137] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., Hagihara, K., Watanabe, T., Saito, M., *Reverse water-gas shift reaction catalyzed by ruthenium cluster anions*. Chem. Lett. (1994), 1391-1394.

- [138] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., *New approaches in homogeneous hydrogenation of carbon dioxide*. Recent Res. Dev. in Pure & Appl. Chem. 1 (1998), 217-229.
- [139] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., *Ruthenium-catalyzed one-pot hydroformylation of alkenes using carbon dioxide as a reactant*. J. Mol. Cat. A: Chem. 2 (2004), 159-165. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.06.009.
- [140] Dombek, B., *Hydrogenation of carbon monoxide by ruthenium complexes with iodide promoters: catalytic and mechanistic investigations*. J. Organomet. Chem. 1 (1983), 467-483. DOI: 10.1016/0022-328X(83)85070-0.
- [141] Bricker, J. C., Nagel, C. C., Shore, S. G., *Reactivities of ruthenium cluster anions: implications for catalysis of the water-gas shift reaction*. J. Am. Chem. Soc. 5 (1982), 1444-1445. DOI: 10.1021/ja00369a058.
- [142] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., *Ruthenium complex-catalyzed hydroformylation of alkenes with carbon dioxide*. Cat. Comm. 1-4 (2000), 1-3. DOI: 10.1016/S1566-7367(00)00006-6.
- [143] Jääskeläinen, S., Haukka, M., *The use of carbon dioxide in ruthenium carbonyl catalyzed 1-hexene hydroformylation promoted by alkali metal and alkaline earth salts*. Appl. Cat. A: Gen. 1 (2003), 95-100. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00063-2.
- [144] Fujita, S.-i., Okamura, S., Akiyama, Y., Arai, M., *Hydroformylation of cyclohexene with carbon dioxide and hydrogen using ruthenium carbonyl catalyst: influence of pressures of gaseous components*. Int. J. Mol. Sci. (2007), 749-759.
- [145] Beamson, G., Papworth, A. J., Philipps, C., Smith, A. M., Whyman, R., *Selective hydrogenation of amides using ruthenium/molybdenum catalysts*. Adv. Synth. Cat. 5 (2010), 869-883. DOI: 10.1002/adsc.200900824.

- [146] Hayashi, T., Hui Gu, Z., Sakakura, T., Tanaka, M., *High catalytic activity of [HRu(CO)<sub>4</sub>]- for hydroformylation of olefins*. J. Org. Chem. 3 (1988), 373-378. DOI: 10.1016/0022-328X(88)83126-7.
- [147] Johnson, B. F.G., Johnston, R. D., Josty, P. L., Lewis, J., Williams, I. G., *Some reactions of triruthenium dodecacarbonyl*. Nature 5079 (1967), 901-902. DOI: 10.1038/213901b0.
- [148] Tominaga, K.-i., Sasaki, Y., *Biphasic hydroformylation of 1-hexene with carbon dioxide catalyzed by ruthenium complex in ionic liquids*. Chem. Lett. 1 (2004), 14-15. DOI: 10.1246/cl.2004.14.
- [149] Tominaga, K.-i., *An environmentally friendly hydroformylation using carbon dioxide as a reactant catalyzed by immobilized Ru-complex in ionic liquids*. Cat. Today 1-4 (2006), 70-72. DOI: 10.1016/j.cattod.2006.02.019.
- [150] Tominaga, K.-i., Sato, K., Kamei, J., Maruyama, T., Kobayashi, A., *Method for producing alcohol by using carbon dioxide as raw material* WO 2007/111091, Hitachi Chemical Co. Ltd., National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2007.
- [151] Drießen-Hölscher, B., Wasserscheid, P., Keim, W., *Recycle of homogeneous transition metal catalysts in two liquid phases*. CATTECH (1998), 47-52.
- [152] Böhm, V. P. W., *Non-aqueous ionic liquids*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [153] Aschauer, S. J., *Kontinuierliche Isobutan/2-Buten Alkylierung in einem Tropfensäulenreaktor unter Verwendung von aciden ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren*, Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2012.
- [154] Panster, P., Wieland, S., *Immobilization*, in: Cornils, B., Herrmann, W. A. (Hrsg.), *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

- [155] ROBU® Glasfilter-Geräte GmbH, *VitraPOR® Filter - Porositätsklassen*. <http://www.robuglas.com/porositaeten0.html>, zuletzt abgerufen am: **19.05.2014**.
- [156] Zörner, P.-E., *Bild: Rückflusskühler*. <http://www.wikiweise.de/wiki/Dimroth-K%C3%BChler>, zuletzt abgerufen am: **07.04.2014**.
- [157] NIST Chemistry Webbook, *Dampfdruck Butan (20 °C)*. [http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Load&ID=C106978&Type=IsoTherm&Digits=5&PLow=0&PHigh=5&PInc=&T=20&RefState=DEF&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=g%2Fml&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa\\*s&STUnit=N%2Fm](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Load&ID=C106978&Type=IsoTherm&Digits=5&PLow=0&PHigh=5&PInc=&T=20&RefState=DEF&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=g%2Fml&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=Pa*s&STUnit=N%2Fm), zuletzt abgerufen am: **07.04.2014**.
- [158] Jakuttis, M., Schönweiz, A., Werner, S., Franke, R., Wiese, K.-D., Haumann, M., Wasserscheid, P., *Rhodium-phosphite SILP catalysis for the highly selective hydroformylation of mixed C<sub>4</sub> feedstocks*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 19 (2011), 4492-4495. DOI: 10.1002/anie.201007164.
- [159] NIST Chemistry Webbook, *Wärmekapazität von Octan bei 1 bar*. [http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Load&ID=C111659&Type=IsoBar&Digits=5&P=1&THigh=500&TLow=-273&TInc=&RefState=DEF&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=g%2Fml&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa\\*s&STUnit=N%2Fm](http://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?Action=Load&ID=C111659&Type=IsoBar&Digits=5&P=1&THigh=500&TLow=-273&TInc=&RefState=DEF&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=g%2Fml&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm), zuletzt abgerufen am: **13.05.2014**.
- [160] Julis, J., Jess, A., Beller, M., Franke, R., *Energieeffiziente Synthese von aliphatischen Aldehyden aus Alkanen und Kohlendioxid: Valeraldehyd aus Alkanen und CO<sub>2</sub> - Valery*. Abschlussbericht des BMBF-Projektes (Förderkennzeichen: 033 RC 1011A-D) (2014).
- [161] Chowdhury, A. D., Weding, N., Julis, J., Priebe, J. B., Grabow, K., Hannebauer, B., Bentrup, U., Adam, M., Brückner, A., Franke, R., Jackstell, R., Beller, M., *Photocatalytic acceptorless alkane*

- dehydrogenation: scope, mechanism and conquer the deactivation with carbon dioxide*. In Vorbereitung (2014).
- [162] Chowdhury, A. D., Weding, N., Julis, J., Franke, R., Jackstell, R., Beller, M., *Towards a practical development of light-driven acceptorless alkane dehydrogenation*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (2014), 6595-6599. DOI: 10.1002/anie.201402287.
- [163] Schumann, H., Köhrich, K.-H., Meißner, M., *Organometallphosphin-substituierte Übergangsmetallkomplexe, XIX*. *Z. Naturforsch.* (1983), 705-710.
- [164] Mueller, G. O., *Textbook of applied chemistry, Vol. 3: Quantitative inorganic practicum*. Hirzel Verlag, Leipzig, 1976.
- [165] Sakakura, T., Tanaka, M., *Efficient catalytic C-H activation of alkanes: regioselective carbonylation of the terminal methyl group of n-pentane by RhCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 10 (1987), 758-759. DOI: 10.1039/C39870000758.
- [166] Sakakura, T., Tanaka, M., *Efficiently catalytic C-H activation. Direct and mild carbonylation of benzene and cyclohexane by RhCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> under irradiation*. *Chem. Lett.* 2 (1987), 249-252. DOI: 10.1246/cl.1987.249.
- [167] Sakakura, T., Sodeyama, T., Sasaki, K., Wada, K., Tanaka, M., *Carbonylation of hydrocarbons via carbon-hydrogen activation catalyzed by RhCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> under irradiation*. *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1990), 7221-7229. DOI: 10.1021/ja00176a022.
- [168] Rosini, G. P., Boese, W. T., Goldman, A. S., *Study of the mechanism of photochemical carbonylation of benzene catalyzed by Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)Cl*. *J. Am. Chem. Soc.* 21 (1994), 9498-9505. DOI: 10.1021/ja00100a013.
- [169] NIST Chemistry Webbook, *Standardreaktionsenthalpie der Butandehydrierung*.

- <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106978&Units=SI&Mask=8#Thermo-React>, zuletzt abgerufen am: **08.06.2014**.
- [170] Heym, F., Kern, C., Thiessen, J., Jess, A., *Transport phenomena, evaporation, and thermal stability of supported ionic liquids*, in: Fehrmann, R. (Hrsg.), *Supported ionic liquids*. Wiley-VCH, Weinheim, **2014**. DOI: 10.1002/9783527654789.ch6.
- [171] Heym, F., Etzold, B. J.M., Kern, C., Jess, A., *Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum*. Green Chem. 6 (**2011**), 1453-1466. DOI: 10.1039/C0GC00876A.
- [172] Volmer, R., Betreuung: Dr. A. Saberi, *Entwicklung poröser Gläser als Separatoren für Lithium-Ionen-Batterien*, Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Bayreuth, **2011**.
- [173] Carencó, S., Portehault, D., Boissière, C., Mézailles, N., Sanchez, C., *Nanoscaled metal borides and phosphides: recent developments and perspectives*. Chem. Rev. 10 (**2013**), 7981-8065. DOI: 10.1021/cr400020d.
- [174] W. Hieber, R. Kummer, *Über das Verhalten zweizähliger Phosphine und Arsine gegenüber Rhodium- und Iridiumcarbonylchlorid*. Chem. Ber. 100 (**1967**), 148-159.
- [175] Liu, Q., Wu, L., Fleischer, I., Selent, D., Franke, R., Jackstell, R., Beller, M., *Development of a ruthenium/phosphite catalyst system for domino hydroformylation–reduction of olefins with carbon dioxide*. Chem. Eur. J. 23 (**2014**), 6888-6894. DOI: 10.1002/chem.201400358.
- [176] swagelok, *Schnellkupplungen*. [www.swagelok.de/downloads/WebCatalogs/DE/MS-01-138.pdf](http://www.swagelok.de/downloads/WebCatalogs/DE/MS-01-138.pdf), zuletzt abgerufen am: **08.05.2014**.
- [177] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 2 (**1938**), 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.

- [178] NIST Chemistry Webbook, *Antoine-Parameter für 1-Butan*.  
[http://webbook.nist.gov/  
cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C106989&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase),  
zuletzt abgerufen am: **08.05.2014**.
- [179] NIST Chemistry Webbook, *Standardentropie von H<sub>2</sub>*.  
[http://webbook.nist.gov/cgi/  
cbook.cgi?ID=C1333740&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas](http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&Units=SI&Mask=1#Thermo-Gas), zuletzt  
abgerufen am: **15.4.2014**.

## A Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

### A.1 Ergänzungen zur Probenentnahme bei der Dehydrierung von Butan

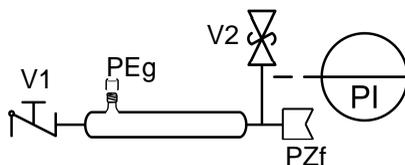
Die Probenentnahme bei der Dehydrierung von Flüssiggas erfolgt über das Schnellkupplungssystem *Double-End Shutoff* der Firma *Swagelok*. An der Probenentnahmestelle für Flüssigproben PEF in Kreislaufapparatur II (vgl. Abb. 4-2) wird dazu der Body dieses Kupplungssystems (Abb. A-1 jeweils rechts) angeschlossen.



**Abb. A-1:** Darstellung der beiden Komponenten *Stem* (jeweils links) und *Body* (jeweils rechts) des Schnellkupplungssystems der Firma *Swagelok* als Foto (links) und in gekoppeltem Zustand als Querschnittsskizze (rechts) [176].

Als Probenkörper dient ein Teflonschlauchstück, dessen eine Seite mit einem Blindstopfen und dessen gegenüberliegende Seite mit dem *Stem* des Kupplungssystems verschlossen ist. Über den *Stem* wird der Probenkörper an die Anlage gekoppelt und das Flüssiggas über den Systemdruck der Anlage eingefüllt. Zum Entleeren des Probenkörpers kann dieser abgekoppelt und das Öffnen von Hand ausgelöst werden. Dies wird zweimal ausgeführt, um Material aus dem Totvolumen der Probenentnahmestelle zu entfernen. Befindet sich die gewünschte Probe im Probenkörper wird der *Stem* an einen zweiten *Body* gekoppelt (PZf), der an ein Glasrohr montiert ist (vgl. Abb. A-2).

Dieser Behälter ist mit einem Absperrhahn (V1), einem Überströmventil (V2) und einer Probenentnahmestelle für gasförmige Proben (PEg) ausgestattet. Mit Hilfe des Absperrhahns kann der Glasbehälter, der als Gassammelrohr dient, vorher mit Inertgas gespült werden. Das Überströmventil mit Manometer dient zur Sicherung vor zu hohem Überdruck im Behälter. Die Proben werden mit einer Spritze durch ein Septum entnommen und anschließend im Gaschromatographen analysiert.



**Abb. A-2:** Aufbau des Behälters zur Verdampfung der Flüssigprobe durch Volumenvergrößerung; PZf: Probenzugabe (flüssig), PEG: Probenentnahme (gasförmig), PI: *pressure indication* (Druckmessung), V1/V2: Ventile.

## A.2 Verwendete Bauteile und Analytik

### A.2.1 Dehydrierung

In Tab. A-1 sind die in den Kreislaufapparaturen und der Rückflussapparatur eingebauten Bauteile aufgelistet inklusive ihrer in den Abb. 4-1, Abb. 4-2 und Abb. 4-3 verwendeten Abkürzungen, der Bezugsquellen und des Gerätetyps.

**Tab. A-1:** Liste der verwendeten Bauteile bei der Dehydrierung in KA I, KA II und der Rückflussapparatur.

Bauteil	Nennung im Text	Bezugsquellen	Typ
Mikrozahnring-pumpe	MZP Abb. 4-1	Micropump	External Gear Pump
Kolbenpumpe	KP Abb. 4-2	Knauer	smartline
Schlauchpumpe	SP Abb. 4-2	Ismatec	k. A.
UV-Lampe Strahler	Lampe Abb. 4-1 UV-A Metallhalogenidstrahler (MHL/ES450), eisendotiert, mit Blaufilterscheibe	Hartmann	UV-F 400
Tauchlampe Strahler	TLR Abb. 4-2 UV-A, 400 W Mitteldruckstrahler HTC 400, Hg, ozonfrei	UV/EL	UV_KOMP_029
Kryostat	- Abb. 4-2	Lauda	Eco Gold
Thermostat	(K) Abb. 4-2	Haake	S / F3
Heizregler	(H) Abb. 4-1	Horst	HT MC1

**Tab. A-1** (Fortsetzung)

<b>Bauteil</b>	<b>Nennung im Text</b>		<b>Bezugsquellen</b>	<b>Typ</b>
Durchflussregler	CF	Abb. 4-1	Bronkhorst CORI-TECH	k. A.
Thermoelement	T	Abb. 4-1	TC direct	Typ K
	T	Abb. 4-2		
	(TFR)	Abb. 4-3		

Die Tabellen Tab. A-2, Tab. A-3 und Tab. A-4 enthalten die verwendeten GC-Methoden für die Analyse der Proben (flüssig und gasförmig) der Dehydrierungsexperimente.

**Tab. A-2:** GC-Parameter zur Analyse der Proben der Flüssigphase der Octandehydrierung mit dem *CP 3800* der Firma *Varian*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trägergas	Helium 4.6 (2 ml min <sup>-1</sup> , Split: 1:50)
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Kapillarsäule	DB-Wax (60 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm DF)
Temperaturen	Injektor: 200 °C, Detektor: 250 °C
Temperaturprogramm	isotherm: 30 °C für 20 min, aufheizen auf 37 °C (1 °C min <sup>-1</sup> ), isotherm: 37 °C für 5 min, aufheizen auf 230 °C (40 °C min <sup>-1</sup> ), isotherm: 230 °C für 4 min
Injektionsvolumen	1 µl (flüssig)
Auswertungssoftware	<i>Star Chromatography Workstation</i> Version 6.41

**Tab. A-3:** GC-Parameter zur Analyse der Proben der Gasphase der Dehydrierung mit dem *Clarus 500* der Firma *PerkinElmer*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trägergas	Helium 4.6
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Kapillarsäule	PONA (100 m x 0,25 mm ID x 0,5 µm DF)
Säulenvordruck	isobar: 48,5 psi
Temperaturen	Injektor: 200 °C, Detektor: 250 °C
Temperaturprogramm	isotherm: 5 °C für 10 min, aufheizen auf 48 °C (5 °C min <sup>-1</sup> ), isotherm: 48 °C für 57,4 min, aufheizen auf 170 °C (1,3 °C min <sup>-1</sup> )
Injektionsvolumen	0,2 µl (flüssig), 1 ml (gasförmig)
Auswertungssoftware	<i>ARNEL DHA</i>

**Tab. A-4:** GC-Methode zur Analyse der Flüssiggasproben im gasförmigen Zustand der Butandehydrierung mit dem *450-GC* der Firma *Bruker*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trägergas	Helium 4.6 (1,3 ml min <sup>-1</sup> ; Split: 1:22)
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Kapillarsäule	Ultra 2 (50 m x 0,32 mm ID x 0,5 µm DF)
Temperaturen	Injektor: 220 °C, Detektor: 280 °C
Temperaturprogramm	isotherm: 5 °C für 7 min, aufheizen auf 250 °C (40 °C min <sup>-1</sup> ), isotherm: 250 °C für 7 min
Injektionsvolumen	250 µl (gasförmig)
Auswertungssoftware	<i>Galaxie Chromatography Data System Version 1.9</i>

**Tab. A-5:** Messmethode des UV/Vis-Spektralphotometer *SPECORD 200 PLUS* der Firma *analytikjena*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Deuteriumlampe	190 - 320 nm
Halogenlampe	320 - 1100 nm
Schrittweite	2 nm
Geschwindigkeit	50 nm s <sup>-1</sup>
Integrationszeit	0,04 s
Auswertungssoftware	WinASPECT PLUS Version 3.9

### A.2.2 Hydroformylierung

In Tab. A-6 sind die im kontinuierlichen Gasphasenprozess verwendeten Bauteile aufgelistet, inklusive der Abkürzungen (vgl. Abb. 4-6), der Bezugsquellen und des Gerätetyps.

**Tab. A-6:** Liste der verwendeten Bauteile im kontinuierlichen Gasphasenprozess der Hydroformylierung.

<b>Bauteil</b>	<b>Nennung im Text</b>	<b>Bezugsquellen</b>	<b>Typ</b>
Massendurchflussregler	MFC	Abb. 4-6 Abb. 4-6 Abb. 4-6	Brooks TR 5850
Thermostat	(H1)	Abb. 4-6	Haake S / F3
Heizregler	(H2)/(H3)	Abb. 4-6	Horst HT MC1
Schwebekörper-Durchflussregler	SKD	Abb. 4-6	Novodirect k. A.
Thermoelement	T	Abb. 4-7	TC direct Typ K

Die Tabellen Tab. A-7 und

Tab. A-8 geben die GC-Methode für die Analyse der Gasproben der Hydroformylierungsexperimente wieder.

## A Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

---

**Tab. A-7:** GC-Methode zur Analyse der Proben der Hydroformylierung mit dem 450-GC der Firma *Bruker*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trägergas	Helium 4.6 (1,3 ml min <sup>-1</sup> ; Split: 1:30)
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Kapillarsäule	Ultra 2 (50 m x 0,32 mm ID x 0,5 µm DF)
Temperaturen	Injektor: 220°C, Detektor: 300°C
Temperaturprogramm	isotherm: 5°C für 4 min, aufheizen auf 200°C (10°C min <sup>-1</sup> )
Injektionsvolumen	250 µl (gasförmig)
Auswertungssoftware	<i>Galaxie Chromatography Data System</i> Version 1.9

**Tab. A-8:** GC-Methode zur Analyse der Proben der RWGS mit dem 450-GC der Firma *Brucker*.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Trägergas	Helium 4.6
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Kapillarsäule	ShinCarbon ST 80/100 (2 m x 2 mm ID SILCO)
Temperaturen	Injektor: 100 °C, Detektor: 250 °C, Filamenttemperatur: 390 °C
Temperaturprogramm	isotherm: 40 °C für 3 min, aufheizen auf 250 °C (8 °C min <sup>-1</sup> ) isotherm: 250 °C für 30 min
Druckprogramm	isobar: 28 psi für 3 min, aufpressen auf 46 psi (1,3 psi min <sup>-1</sup> ) isobar: 46 psi für 30 min
Injektionsvolumen	250 µl (gasförmig)
Auswertungssoftware	<i>Galaxie Chromatography Data System</i> Version 1.9

**ICP-OES:** Um den Metall- und Ligandgehalt zu überprüfen, wurden die SILP-Katalysatoren im ICP-OES *Optima 7300 DV* der Firma *PerkinElmer* untersucht. Der Mikrowellenaufschluss der Proben erfolgte mit der *Multiwave 3000* der Firma *Anton Paar*. In Tab. A-9 zeigt die Messparameter.

**Tab. A-9:** Parameter der ICP-OES-Messungen und des Mikrowellenaufschlusses.

ICP-OES		Aufschluss	
Parameter	Einstellung	Parameter	Einstellung
Zerstäuber	Mira-Mist	Säuremischung	2 ml HNO <sub>3</sub> , 6 ml HCl
Zerstäuberkammer	baffled cyclonic chamber	Leistung	mit 10 W min <sup>-1</sup> auf 1400 W für 60 min (0 W für 15 min)
Leistung	1400 W		
Plasmagasfluss	15 l min <sup>-1</sup>		
Zerstäubergasfluss	0,6 l min <sup>-1</sup>	Druck	mit 0,5 bar s <sup>-1</sup> auf 60 bar
Hilfsgasfluss	0,2 l min <sup>-1</sup>		
Pumprate	1,8 ml min <sup>-1</sup>	Temperatur	240 °C
Analyserichtung	axial (für P zusätzlich radial)		
Messsoftware	WinLab 32, Version: 5.3		

**FT-IR:** Die in der IL-Schicht gebildeten Katalysatorkomplexe wurden durch FT-IR-Messungen identifiziert. Die Messparameter des *NEXUS 470 FT-IR* der Firma *Thermo Nicolet* zeigt Tab. A-10.

**Tab. A-10:** Messparameter der FT-IR Analyse.

<b>Parameter</b>	<b>Einstellung</b>
Messeinheit	ATR
Messprinzip	Transmission
Messbereich	4000-700 cm <sup>-1</sup>
Scanzahl	16
Auflösung	32
Verstärkung	8
Apertur	100
Detektor-Typ	DTGS KBr
Messsoftware	Omic 6.0
Auswertesoftware	TQ Analyst 6.1

**BET:** Die Charakterisierung der SILP-Katalysatoren hinsichtlich der Gesamtoberfläche, des mittleren Porenradius und der Porenradienverteilung erfolgte durch Physisorptionsmessungen mit Stickstoff bei Referenzdrücken von  $p/p_0 = 0,025 - 1$  und Temperaturen von  $-196\text{ °C}$  in einer *Gemini 2375* der Firma *Micromeritics*. Die Proben wurden vor der Analyse 4 h bei Raumtemperatur evakuiert. Die Berechnung der Oberfläche nach der BET-Methode von Brunauer, Emmett und Teller [177] erfolgte in einem Partialdruckbereich von 5 bis 30 % durch die Software *StarDriver* Version 2.03.

### A.3 Reinheiten der verwendeten Chemikalien

Tab. A-11 zeigt die Bezugsquellen und Reinheiten der verwendeten Chemikalien.

**Tab. A-11:** Bezugsquellen und Reinheiten der bei den Dehydrierungs- und Hydroformylierungsexperimenten verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit	Trocknung / Lagerung
<b>Dehydrierung</b>			
Argon <sup>38</sup>	Rießner	99,996	-
2,2-Bipyridin	Alfa Aesar	99+ %	Glovebox
4,4-Bipyridin	Alfa Aesar	98 %	Glovebox
n-Butan	Rießner	99,95 %	-
Cyclohexan	VWR	100,0 %	-
Dichlormethan <sup>38</sup>	VWR	99,8 %	mittels Trocknungskartusche getrocknet, unter Ar gelagert
3,3-Dimethyl-1-buten	Aldrich	95 %	Glovebox
[EMIM][Ntf <sub>2</sub> ] <sup>38</sup>	io-li-tec	99 %	mittels HV getrocknet, unter Ar gelagert
Glasträger	Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung	k. A.	ca. 6 d bei 110 °C, sekuriert, unter Ar gelagert
n-Methyl-2-pyrrolidon	Alfa Aesar	99+ %	mit Ar durchströmt, unter Ar gelagert
n-Nonan	Fluka	99 %	-
n-Octan	VWR	95 %	unter Ar mit Natrium destilliert, in Glovebox gelagert
1-Octen	Aldrich	95 %	unter Ar mit Natrium destilliert, in Glovebox gelagert
Rh(CO)Cl(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	LIKAT	k. A.	Glovebox

<sup>38</sup> Die Chemikalie wurde auch bei der Hydroformylierung eingesetzt.

Tab. A-11 (Fortsetzung)

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit	Trocknung / Lagerung
<b>Dehydrierung</b>			
1,3,5-Triisopropylbenzol	Aldrich	95 %	mit Molekularsieb und in Ar-Strom getrocknet und entgast
Tri- <i>tert</i> -butylphosphin	ABCR	95-99 %	Glovebox
<b>Hydroformylierung</b>			
Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat	Alfa Aesar	98 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert
[BMIM][Ntf <sub>2</sub> ]	Merck	> 97 %	mittels HV getrocknet, unter Ar gelagert
[BMIM]Cl	io-li-tec	k. A.	mittels HV getrocknet, unter Ar gelagert
1-Buten	Rießner	99,6 %	-
[EMIM]Cl	io-li-tec	98 %	mittels HV getrocknet, unter Ar gelagert
Helium	Rießner	99,996	-
Lithiumchlorid	Sigma-Aldrich	99 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert
Rh(CO) <sub>2</sub> (acac)	Aldrich	98 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert
Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	ABCR	99 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert
Silica 60 (250-500 μm)	Fluka	k. A.	14 h bei 250 °C ausgeheizt, sekuriert, unter Ar gelagert
Silica 90 (63-250 μm)	Fluka	k. A.	14 h bei 250 °C ausgeheizt, sekuriert, unter Ar gelagert
Triphenylphosphin	Fluka	> 95 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert

Tab. A-11 (Fortsetzung)

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit	Trocknung / Lagerung
<b>Hydroformylierung</b>			
Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit	Aldrich	98 %	unter Ar gelagert, regelmäßig sekuriert

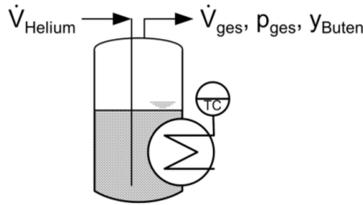
#### A.4 Herstellung eines SILP-Katalysators für die Dehydrierung

Für die Herstellung der SILP-Katalysatoren für die Dehydrierungsexperimente dienen als Trägermaterial poröse Glaspartikel. Diese wurden am Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung (Prof. Dr. Willert-Porada) von Herrn Dr. Ali Saberi hergestellt und charakterisiert (BET-Oberfläche:  $394 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; Porenvolumen:  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ; mittlerer Porendurchmesser:  $12,8 \text{ nm}$ ; sehr weiter Partikelgrößenbereich) [172].

Das getrocknete Trägermaterial wird zusammen mit der benötigten Menge [EMIM][Ntf<sub>2</sub>] und dem Lösungsmittel DCM in Schlenkkolben in die Glovebox eingeschleust. Analog zur Herstellung der SILP-Katalysatoren für die Hydroformylierung (vgl. Kap. 4.2.3) werden die gewünschten Mengen Katalysator, IL und Lösungsmittel vermischt und solange gerührt, bis der Katalysator gelöst ist. Anschließend wird das poröse Glas zugegeben und der Kolben ausgeschleust. Am Rotationsverdampfer wird das DCM unter leichtem Vakuum entfernt. Zurück bleibt der fertige SILP-Katalysator, der bis zu seiner Verwendung in der Glovebox gelagert wird.

#### A.5 Bestimmung des 1-Butengehalts im Sättigerstrom

Im Folgenden wird die Korrelation für den Trägergas-Volumenstroms  $\dot{V}_{\text{He}}$  und den Butenvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Buten}}$  hergeleitet; „Buten“ steht im Folgenden jeweils für 1-Buten. In Abb. A-3 ist ein schematischer Aufbau des Sättigers mit dem entsprechenden Eingangs- und Ausgangsvolumenstrom gezeigt.



**Abb. A-3:** Schematische Darstellung des Sättigeraufbaus mit der Bezeichnung des jeweiligen Eingangs- und Ausgangsstroms;  $\dot{V}_{\text{Helium}}$ : Volumenstrom des Trägergases Helium,  $\dot{V}_{\text{ges}}$ : Gesamtvolumenstrom,  $p_{\text{ges}}$ : Gesamtdruck,  $y_{\text{Buten}}$ : Stoffmengenanteil von Buten.

Der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{ges}}$  setzt sich aus den beiden Komponenten Helium und Buten zusammen (vgl. Gl. (A-1)).

$$\dot{V}_{\text{ges}} = \dot{V}_{\text{Helium}} + \dot{V}_{\text{Buten}} \quad (\text{A-1})$$

Der Butenvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{Buten}}$  kann über den Stoffmengenanteil  $y_{\text{Buten}}$  wie folgt beschrieben werden:

$$\dot{V}_{\text{Buten}} = y_{\text{Buten}} \cdot \dot{V}_{\text{ges}} \quad (\text{A-2})$$

Nach dem Gesetz von Dalton ist der Stoffmengenanteil des Butens  $y_{\text{Buten}}$  gleich dem Quotienten aus Butenpartialdruck im Sättiger  $p_{\text{Buten,Sättiger}}$  und dem Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  (vgl. Gl. (A-3)).

$$y_{\text{Buten}} = \frac{p_{\text{Buten,Sättiger}}}{p_{\text{ges}}} \quad (\text{A-3})$$

Der Partialdruck von Buten kann aus der Antoinegleichung ( $A = 4,247 \text{ bar}$ ,  $B = 1099,27 \text{ bar K}$ ,  $C = -8,256 \text{ K [178]}$ ) berechnet werden:

$$p_{\text{Buten,Sättiger}} = A - \frac{B}{C + T_{\text{Sättiger}}} \quad (\text{A-4})$$

Fasst man die Gl. (A-1)-(A-3) zusammen, so erhält man eine Korrelation für die Berechnung des Butenvolumenstroms  $\dot{V}_{\text{Buten}}$  in Abhängigkeit vom Butenpartialdruck im Sättiger  $p_{\text{Buten,Sättiger}}$ , vom Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  sowie vom Volumenstrom des Trägergases Helium  $\dot{V}_{\text{Helium}}$ .

$$\dot{V}_{\text{Buten}} = \frac{1}{1 - \frac{p_{\text{ges}}}{p_{\text{Buten,Sättiger}}}} \cdot \dot{V}_{\text{He}} \quad (\text{A-5})$$

Durch die Wahl des Trägergasstroms oder der Temperatur im Sättiger kann so der gewünschte Stoffmengenanteil von Buten eingestellt werden.

#### **A.6 Befüllen des Sättigers mit 1-Buten**

Für die Befüllung des Sättigers mit 1-Buten wird dieser evakuiert, vom Thermostaten getrennt und stattdessen mit dem laborinternen Kühlkreislauf verbunden (ca. 15 °C). Die 1-Buten-Gasflasche wird über einen 6 mm Teflonschlauch mit dem Absperrhahn V1 (vgl. Abb. 4-6) des Sättigers verbunden. Vor dem Befüllen des Sättigers wird das Gewicht der Gasflasche bestimmt. Nun werden die Gasflasche und der Sättiger (V1) geöffnet und die Gasflasche über den Sättiger gehoben. So kann das 1-Buten in den Sättiger strömen, da die Gasflasche kein Steigrohr besitzt. Über das Gewicht der Flasche kann auf die Masse 1-Buten, die in den Sättiger gefüllt wurde, geschlossen werden. Es werden 400 bis 500 g 1-Buten eingefüllt ( $\approx$  ca. 630 - 800 ml).



## B Ergänzende Grundlagen

### B.1 Standardbildungsenthalpien und Standardentropien

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  (vgl. Kap. 2.2.2) wurden für die Standardbildungsenthalpien und Standardentropien Literaturwerte verwendet. Diese sind in Tab. B-1 zusammen mit der jeweiligen Quelle aufgelistet.

**Tab. B-1:** Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B H_g^0$  und Standardentropien  $S_g^0$  für Octan, 1-Octen und Wasserstoff bei 300 K und 400 K.

	Größe	Einheit	Quelle	Temperatur [K]	
				300	400
<b>Octan</b>	$\Delta_B H_g^0$	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[100]	-208,74	-224,58
	$S_g^0$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		467,9	529,49
<b>1-Octen</b>	$\Delta_B H_g^0$	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[100]	-83,18	-94,39
	$S_g^0$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		463,67	521,62
<b>Wasserstoff</b>	$\Delta_B H_g^0$	[kJ mol <sup>-1</sup> ]	[179]	0	0
	$S_g^0$	[J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		130,86	139,22

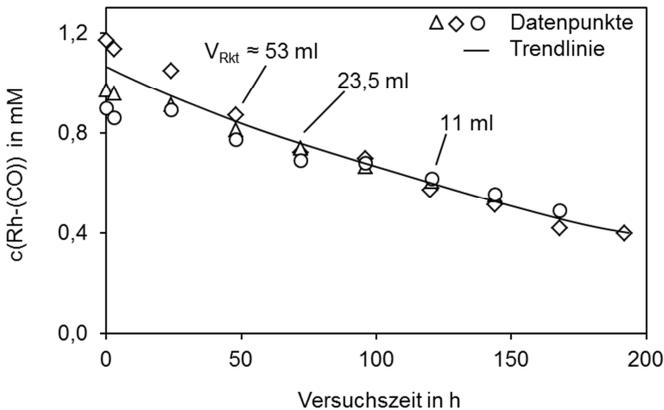


## C Ergänzende Diagramme zur Rh-(CO)-Konzentration

Im Kapitel C des Anhangs werden einige Diagramme als Ergänzung zu den in Kapitel 5.3 diskutierten Ergebnissen gezeigt. Die Diagramme stellen jeweils die Konzentration der Rh-(CO)-Bindungen unter dem Einfluss eines (variierten) Parameters dar. Die Zeitachse der Darstellungen und die verwendeten Symbole sind zur besseren Vergleichbarkeit an die Darstellungen des jeweiligen Ergebnisteils angepasst.

### Einfluss des Reaktorvolumens

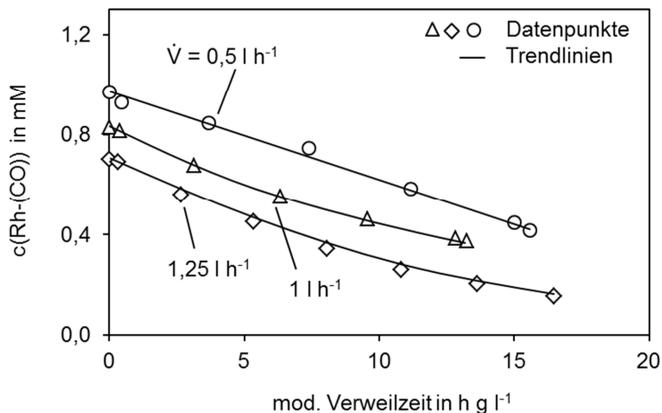
Abb. C-1 zeigt keinen Einfluss unterschiedlicher Reaktorvolumina auf die Abnahme der Rh-(CO)-Bindungskonzentration über die Versuchszeit. Weitere Ergebnisse und Interpretationen finden sich in Kapitel 5.3.3 und 5.4.



**Abb. C-1:** Entwicklung der Katalysatorkonzentration bei unterschiedlichen Reaktorvolumina aufgetragen über die Versuchszeit; Reaktionsbedingungen: Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 53 \text{ ml}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 23,5 \text{ ml}$ ; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $V_{\text{Rkt}} = 11 \text{ ml}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 63 \text{ °C}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

### Einfluss des Volumenstroms

Abb. C-2 zeigt keinen Einfluss unterschiedlicher Volumenströme auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit der Rh-(CO)-Spezies über die modifizierte Verweilzeit. Weitere Ergebnisse und Interpretationen finden sich in Kapitel 5.3.4 und 5.4.

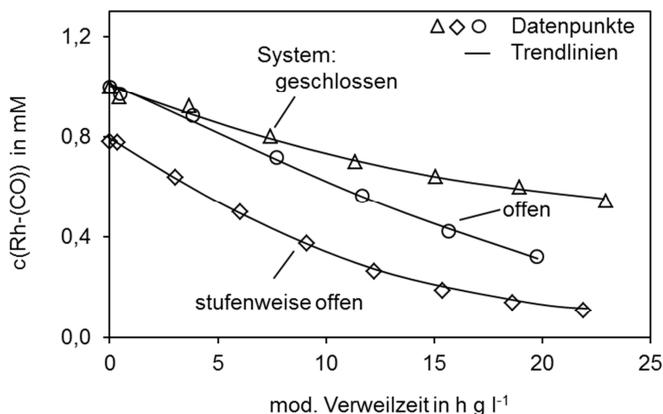


**Abb. C-2:** Entwicklung des Konzentrationsverlaufs der Rh-(CO)-Bindungen bei Experimenten mit unterschiedlichen Volumenströmen im Kreislauf; Reaktionsbedingungen: Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 0,5 \text{ l h}^{-1}$ ,  $T_{\text{Rkt}} = 68 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 1 \text{ l h}^{-1}$ ; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 0,7 \text{ mM}$ ,  $\dot{V} = 1,25 \text{ l h}^{-1}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

### Einfluss der Reaktionsführung

Die Desaktivierungsgeschwindigkeit des Rh-Komplexes wird durch die Reaktionsführung nur geringfügig beeinflusst. Wie Abb. C-3 zeigt, nimmt sie in einem geschlossen System leicht ab. Entsprechend der Abhängigkeit der Desaktivierungsrate von der Katalysatoranfangskonzentration (vgl. Abb. 5-7) ist für das Experiment mit stufenweise offenem System ( $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ) eine verlangsamte Abnahme der Rh-(CO)-Bindungen zu erwarten, was nach Abb.

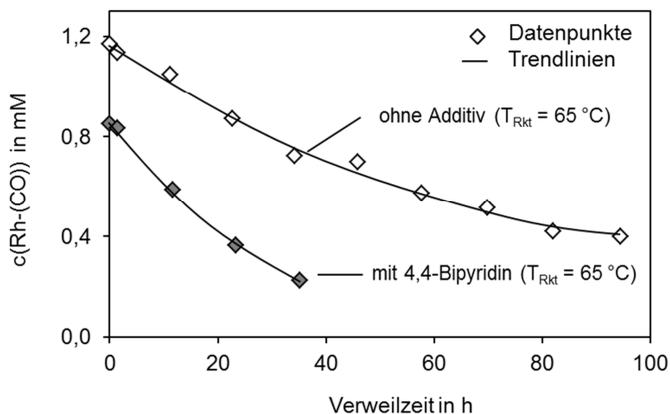
C-3 auch eintritt. Weitere Ergebnisse und Interpretationen finden sich in Kapitel 5.3.5 und 5.4.



**Abb. C-3:** Entwicklung der Rh-(CO)-Konzentration über den Verlauf eines Experiments im geschlossenen System (Dreieck), im offenen System (Kreis) und im stufenweise offenen System (Raute); Reaktionsbedingungen: Dreieck:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}4 \text{ bar}$ , geschlossen; Raute:  $c_{\text{Kat},0} = 0,8 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1\text{-}2 \text{ bar}$ , stufenweise offen; Kreis:  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ,  $p_{\text{Rkt}} = 1 \text{ bar}$ , offen; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

### Einfluss der Additive

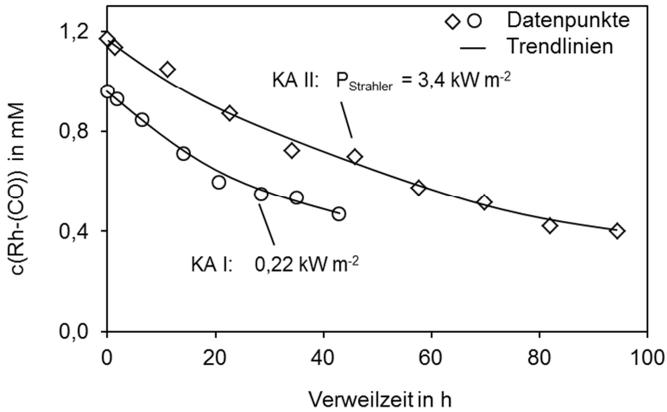
Entsprechend der Abhängigkeit der Desaktivierungsrate von der Katalysatoranfangskonzentration (vgl. Abb. 5-7) wäre für das Experiment mit dem Additiv 4,4-Bipyridin ( $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ) eine verlangsamte Abnahme der Rh-(CO)-Bindungen zu erwarten. Wie Abb. C-4 zeigt, tritt das Gegenteil ein. Weitere Ergebnisse und Interpretationen finden sich in Kapitel 5.3.7 und 5.4.



**Abb. C-4:** Einfluss des Additivs 4,4-Bipyridin auf die Entwicklung der Rh-(CO)-Konzentration im Vergleich zur Katalysatordeaktivierung ohne Zugabe eines Additivs; Reaktionsbedingungen: Raute (weiß):  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ , ohne Additiv; Raute (grau):  $c_{\text{Kat},0} = 0,9 \text{ mM}$ ,  $c_{4\text{-bipy}} = 5 \text{ mM}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.

#### Einfluss der Apparatur: KA I vs. KA II

Abb. C-5 zeigt, dass die Desaktivierungsraten der Rh-(CO)-Spezies, aufgetragen über die Verweilzeit, in beiden Kreislaufapparaturen trotz großer Unterschiede im Reaktoraufbau und der Strahlungsintensität nahezu identisch sind. Weitere Ergebnisse und Interpretation finden sich in Kapitel 5.3.9 und 5.4.



**Abb. C-5:** Einfluss des Reaktoraufbaus und der Strahlungsintensität auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit des Katalysators durch die Verwendung von KA I bzw. KA II; Reaktionsbedingungen: Raute: KA I,  $I \approx 0,22 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1,2 \text{ mM}$ ; Kreis: KA II,  $I \approx 3,4 \text{ kW m}^{-2}$ ,  $c_{\text{Kat},0} = 1 \text{ mM}$ ; sonstige Bedingungen siehe Standardbedingungen in Tab. 5-2.



# Lebenslauf

SUSANNE FRITSCHI

## PERSÖNLICHE DATEN

geboren am 25.02.1985 in Bad Tölz

## BERUFSTÄTIGKEIT

seit 02/2011                      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (Leiter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess), Universität Bayreuth

## STUDIUM

12/2010                              Abschluss des Studiums mit dem Grad „Diplom-Ingenieur“

06/2010 - 12/2010                Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth; Thema: *Untersuchung der Isobutan/Buten Alkylierung mit ionischen Flüssigkeiten im Tropfensäulenreaktor*

20/2005 - 12/2010                Studium der Umweltingenieurwissenschaft (Werkstoff- und Verfahrenstechnik) an der Universität Bayreuth; Studienschwerpunkt: Energietechnik

## SCHULAUSSBILDUNG

06/2004                              Abitur

09/1995 - 06/2004                St.-Ursula Gymnasium Hohenburg in Lengries

Bayreuth, den

\_\_\_\_\_

Datum

\_\_\_\_\_

Unterschrift