

Reaktionskinetik der Epoxidierung von Cycloocten mit perrhenat- und wolframatbasierten ionischen Flüssigkeiten

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

von

M. Sc. Bastian Zehner
aus Eschenbach in der Oberpfalz

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing, Andreas Jess
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Ruth Freitag
Tag der Prüfung: 15.11.2023

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
Universität Bayreuth

2023

Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um meinen aufrichtigen Dank an all die Personen auszudrücken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben. Ihre Beiträge und Unterstützung haben diese Reise zu einem unvergesslichen und bereichernden Erlebnis gemacht.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. Jess, meine Dankbarkeit aussprechen. Seine kontinuierliche Anleitung, Ermutigung und fachliche Expertise waren entscheidend für den Erfolg dieser Arbeit. Zudem möchte ich mich für das Vertrauen, die Freiheiten in der Bearbeitung meines Themas und das stets hilfreiche Feedback im Laufe meiner Arbeit bedanken.

Ein ebenso herzliches Dankeschön gilt meinem Betreuer Dr. Wolfgang Korth. Sein Fachwissen, seine wichtigen Ideen und sein Engagement haben mich stets inspiriert und mir geholfen, die Herausforderungen der Forschung zu meistern. Seine Anregungen haben mich in meiner Arbeit stets angeleitet und haben mir dabei geholfen, diese Arbeit erfolgreich fertigzustellen. Auch unsere angeregten Diskussionen im Korth Studio werde ich stets in Erinnerung behalten.

Diese Arbeit ist im Zuge einer Kooperation zwischen der TU München und der Universität Bayreuth entstanden. Ich möchte mich bei meinem Projektpartner Dr. Fabian Schmidt und seinem Betreuer Dr. Mirza Cokoja für die stets konstruktive und gute Zusammenarbeit bedanken. Ein besonderer Dank auch für die Herstellung der katalytisch aktiven IL, die in dieser Arbeit verwendet wurde.

Weiterhin gilt mein Dank den technischen Mitarbeitern des Lehrstuhls des CVTs. Frau Birgit Brunner möchte ich danken für die stete Hilfe und Tipps bei analytischen Problemen. Zudem möchte ich mich für die analytischen Messungen von Frau Brunner bedanken. Herrn Jörg Gerchau möchte ich danken für die Hilfe bei sämtlichen Problemen beim Aufbau meiner Anlage bedanken. Ohne den großen Einsatz der technischen Mitarbeiter wäre meine

Zudem ein großes Dankeschön an alle meine Kollegen am Lehrstuhl. Für die Zeit, die wir auf der Arbeit zusammen verbracht haben, aber auch außerhalb der Arbeitszeit. Ich habe in der Zeit meiner Dissertation viele Freunde gefunden. Besonders möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Eva Kratzer und Andreas Reul bedanken. Die angenehme Zusammenarbeit, ihre Unterstützung und der Spaß, den wir zusammen hatten, haben meinen Arbeitstag immer bereichert.

Ein besonderes Dankeschön gebührt auch meiner Familie. Vor allem meine Frau Katharina hat mich immer unterstützt. Ihre bedingungslose Unterstützung und ihre Ermutigung haben mir in den schweren Zeiten Kraft gegeben und in guten Zeiten Freude bereitet. Ohne sie wäre diese Reise nicht dieselbe gewesen.

Abschließend möchte ich jedem Einzelnen von Ihnen meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Ihre Beiträge haben dazu beigetragen, diese Arbeit zu dem zu machen, was sie ist, und ich bin zutiefst dankbar für Ihre Unterstützung.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Beiträge in Fachzeitschriften:

B. Zehner, F. Schmidt, W. Korth, M. Cokoja, A. Jess; Determination of the Critical Micelle Concentration of Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Hydrogen Peroxide, *Langmuir* 2019, 35(49), 16297–16303.

B. Zehner, W. Korth, F. Schmidt, M. Cokoja, A. Jess, Kinetics of Epoxidation of Cyclooctene with Ionic Liquids Containing Tungstate as Micellar Catalyst; *Chem. Eng. Technol.* 2021, 44(12), 2374–2381.

Beiträge auf Tagungen:

Zehner, Bastian; Korth, Wolfgang; Jess, Andreas, Hydrophobic Ionic Liquids as Bifunctional Catalysts in the Epoxidation of Cyclooctene.. 2018 51. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 14.-16.03.2018, Weimar.

Zehner, Bastian; Korth, Wolfgang; Jess, Andreas, Bifunctional ionic liquids as catalysts for the epoxidation of long chain olefins. 2018 Jahrestreffen Reaktionstechnik 2018, 07.-09.05.2018, Würzburg.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	3
2.1	Stand der Technik in der Epoxidierung von Olefinen	3
2.2	Bedeutung der Epoxidierung in der chemischen Industrie	3
2.2.1	Industriell eingesetzte Verfahren zur Epoxidierung	4
2.3	Ionische Flüssigkeiten und ihr Einsatz in der Katalyse	7
2.3.1	Ionische Flüssigkeiten	8
2.3.2	Zweiphasige Flüssig-Flüssig-Katalyse	9
2.3.3	Supported Ionic Liquid Phase (SILP)	10
2.3.4	Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)	12
2.4	Mizellen und mizellare Katalyse	14
2.4.1	Mizellen und ihre Charakterisierung	14
2.4.2	Mizellare Katalyse und ihr Einsatz in der Technik	18
2.5	Reaktorkonzepte für die Epoxidierung durch mizellare Katalyse	20
2.5.1	Loop-Reaktor	20
2.5.2	Kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR)	22
3	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	25
4	EXPERIMENTELLE METHODEN UND VERSUCHSAUSWERTUNG	27
4.1	Messung der kritischen Mizellkonzentration in Wasser und in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen 27	
4.1.1	Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung	27
4.1.2	Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Oberflächen-spannung	28
4.2	Zusammensetzung der an der Reaktion beteiligten Phasen	28
4.2.1	Löslichkeit des Cyclooctens (COE) in der wässrigen H ₂ O ₂ /IL-Lösung	28
4.2.2	Ternäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten und deren Abhängigkeit von der Gegenwart einer weiteren organischen Phase	29
4.2.3	Analyse der Zusammensetzung der Phasen unter Reaktionsbedingungen	30

4.3	Kinetische Messungen im Batch-Reaktor	30
4.3.1	Versuchsaufbau	30
4.3.2	Versuchsdurchführung	30
4.3.3	Versuchsauswertung	31
4.3.4	Messungen im Loop-Reaktor	32
5	VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
5.1	Eingesetzte ionische Flüssigkeiten und Phaseneigenschaften	37
5.1.1	Übersicht über die verwendeten ionischen Flüssigkeiten	37
5.1.2	Thermische Stabilität der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten	37
5.1.3	Phasenzusammensetzungen der verschiedenen Reaktionssysteme	40
5.1.4	Einfluss der organischen Matrix auf das Phasenverhalten	45
5.1.5	Löslichkeit der organischen Verbindungen in der Mizellaren wässrigen Phase	48
5.1.6	Kritische Mizellkonzentration der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten	54
5.2	Epoxidierung von Cycloocten mit mizellaren Katalysatoren synthetisiert aus Wolframaten und ionischen Flüssigkeit mit inertem Anion	65
5.2.1	Versuche zur Ermittlung einer Stofftransportlimitierung im Batch-Reaktor	66
5.2.2	Screening nach der aktivsten Kombination aus ionischer Flüssigkeit und Wolframatsalz für die Epoxidierung von Cycloocten	67
5.2.3	Stabilität des Wasserstoffperoxids - Epoxidierung im Batch-Reaktor	75
5.2.4	Epoxidierung mit mizellaren Wolframatkatalysatoren – Bestimmung der Reaktionskinetik	77
5.3	Modellierung eines Batch-Reaktors	80
5.3.2	Semikontinuierlicher Betrieb im Loop-Reaktor	88
5.3.3	Kontinuierlicher Betrieb im Loop-Reaktor	98
6	ZUSAMMENFASSUNG	108
7	SUMMARY AND OUTLOOK	111
8	LITERATURVERZEICHNIS	114
9	ANHANG	123

Abkürzungsverzeichnis

Symbole (lateinisch)

A_i	Fläche der Komponente i	cm^2
A	Empirisch bestimmte Konstante	-
c_i	Konzentration der Komponente i	mmol/L
d	Durchmesser	cm
Da	Dammköhler Zahl	-
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/molK
F	Kraft	N
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 0. Ordnung	s^{-1}
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung	$\text{m}^3 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-2}$
K	Korrekturfaktor	-
L	Länge	m
M	Molare Masse	mol/kg
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol
N	Anzahl	-
N_A	Avogadro Konstante	$1/\text{mol}$
O	Oberfläche	m^2
r	Radius	m
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mmol/s
R	Reaktor	-
S	Selektivität	-
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
V	Volumen	m^3
\dot{V}	Volumenstrom	L/s

Abbildungsverzeichnis

w	Massenanteil	-
x_i	Stoffmengenanteil	-
X	Umsatz	-
Y	Ausbeute	-

Abkürzungen:

CMC	Kritische Mizellenkonzentration
COA	Cyclooctan
COE	Cycloocten
COO	Cyclooctanoxid
CSTR	Kontinuierliche rRührkesselreaktor
DecMIM	1-Decyl-3-Methylimidazolium
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DodMIM	1-Dodecyl-3-Methylimidazolium
GC	Gaschromatographie
HexMIM	1-Hexyl-3-Methylimidazolium
IL	Ionische Flüssigkeit
ICP	Optische Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
NMR	Kernresonanzspektroskopie
OMIM	1-Octyl-3-Methylimidazolium
PFR	Rohrreaktor
PPA	Phenylphosphonsäure
R	Reaktor
SCILL	feste Katalysatoren mit ionischer Flüssigkeitsschicht
SDS	Natriumdodocylsulfat
SILP	Geträgerte ionische Flüssigkeitsphase
SLS	Statische Lichtstreuung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOF	Wechselfrequenz

Griechische Symbole:

α	Grad der Ionisation	-
β	Stärke der Bindung der Gegenionen	-
τ	Verweilzeit	s
θ	Kontaktwinkel	°
σ	Oberflächenspannung	N/m ²

Indizes:

0	Am Start
A	Komponente A
Abscheider	Im Abscheider
aq	Bezogen auf die wässrige Phase
aus	Am Ausgang
c	Bezogen auf die Konzentration
COA	Cyclooctan
COE	Cycloocten
COO	Cyclooctanoxid
Diol	Bezogen auf das Diol
ein	Am Eingang
Einwaage	Eingewogene Menge
Feed	Im Zulauf des Reaktors
ges	gesamt
i_n	Zustand zum Zeitpunkt n
i_{n+1}	Zustand zum Zeitpunkt n+1
Kat	Bezogen auf den Katalysator
miz	Bezogen auf die Mizelle
org	Bezogen auf die organische Phase
R	Reaktor

Abbildungsverzeichnis

Start	Am Start
T	Bezogen auf die Zeit
verd	verdünnt
Zugabe	Hinzugegeben während der Messreihe

1 Einleitung

In der heutigen Zeit ist man sowohl in der Entwicklung neuer chemischen Verfahren als auch im Betrieb schon bestehender Prozesse stets darauf Bedacht den Einfluss auf die Umwelt so gering wie möglich zu halten. Für chemische Prozesse wurde aus diesem Grund vor einiger Zeit der Begriff der „grünen Chemie“ geprägt. Für diesen Begriff wurden von verschiedenen Personen Definitionen und Richtlinien entwickelt. In diesem Zusammenhang haben Paul Anastas und John Warner zwölf Grundprinzipien entwickelt [1], welche die „green chemistry“ beschreiben. Darunter sind auch die Vermeidung von Abfall und der Einsatz von sicheren Lösungsmitteln. Lösungsmittelleinsatz ist eines der großen umweltbelastenden Themen der chemischen Industrie, da viele eingesetzten Lösungsmittel einen schädlichen Einfluss auf die Umwelt haben und bereits in geringen Konzentrationen zu großen Problemen führen können [2]. Viele dieser Lösungsmittel müssen am Ende des Prozesses wieder abgetrennt und anschließend verbrannt oder deponiert werden. Vor allem in der homogenen Katalyse ist der Einsatz organischer Lösungsmittel beinahe unabdingbar und es wird an Alternativen geforscht.

Allerdings ist die Wahl des Lösungsmittels für die homogene Katalyse von einer sehr großen Bedeutung, da die Vorteile der homogenen Katalyse (wie zum Beispiel die hohe Selektivität und Aktivität im Vergleich zur heterogenen Katalyse) vor allem auch von der Wahl des Lösungsmittels abhängen. Somit ist ein Ersatz des Lösungsmittels ein Vorhaben, das mit vielen verfahrenstechnischen und chemischen Herausforderungen verbunden ist [3].

Im Zuge der Forschung an grüneren Lösungsmitteln ist Wasser schon seit einiger Zeit ein idealer Kandidat [4]. Es ist ungiftig, nicht brennbar, fast überall verfügbar und auch die Aufbereitung von Wasser ist ein gut untersuchter und etablierter Prozess. Vor allem im Bereich von Oxidationsreaktionen, in denen Wasserstoffperoxid als Oxidans eingesetzt werden kann, ist Wasser ein ideales Lösungsmittel. Noyori hat 2005 den Einsatz von in Wasser gelöstem H_2O_2 eine der drei wichtigsten Entwicklungen für die grüne Chemie genannt. Allerdings hat Wasser auch einen entscheidenden Nachteil: Viele organische Edukte sind sehr schlecht in Wasser löslich, was dazu führt, dass die Reaktionsrate nur sehr gering ist, wenn Wasser als Lösungsmittel eingesetzt wird. Dies macht den Einsatz von Wasser unwirtschaftlich.

Ein Fokus der Forschung ist seit einigen Jahren die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) [5–7]. Dies sind ionische Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind. ILs sind durch ihre Anpassbarkeit durch Modifikationen an den funktionalen Gruppen eine sehr flexible Stoffgruppe. In der Theorie können somit die physikalisch chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit auf ihren Verwendungszweck als Lösungsmittel angepasst werden. Allerdings werden für den Einsatz als Lösungsmittel große Mengen benötigt, was durch die komplexen Syntheserouten und oft Vorstufen, die halogenhaltig sind, ein Problem für den Gedanken der Green Chemistry sind. [8]

Aus diesem Grund ist es sinnvoller ionische Flüssigkeit zu verwenden, um die Lösungseigenschaften von Wasser zu verbessern. Es wurde in vielen Arbeiten der letzten Jahre gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten mit der richtigen Molekülstruktur in wässrigem Milieu Mizellen bilden können [9]. Diese

Einleitung

sind in der Lage die Löslichkeit von organischen Edukten in der wässrigen Phase zu vervielfachen und somit den großen Nachteil von Wasser zu beheben. Zudem werden dafür auch nur geringe Mengen der ionischen Flüssigkeit benötigt, was positiv für die Kosten des Prozesses und den Umwelteinfluss ist. Ein weiterer Vorteil ist die Wiederverwendbarkeit der IL, da diese nicht in der Reaktion verbraucht wird.

In der Vorgängerarbeit von J. Schäffer [10] wurde bereits gezeigt, dass die IL OMIM BF₄ in Kombination mit dem katalytisch aktivem Salz Perrhenat eine gute Selektivität und Aktivität in Bezug auf die Epoxidierung von Cycloocten mit H₂O₂ als Oxidans zeigt. Auch die Anwesenheit von Mizellen wurde nachgewiesen. In dieser Arbeit sollte deswegen dieser Prozess auf ein weiteres Katalysatorsystem (Wolframat) übertragen und auf Basis der Kinetik ein kontinuierlicher Prozess für die Epoxidierung entwickelt werden.

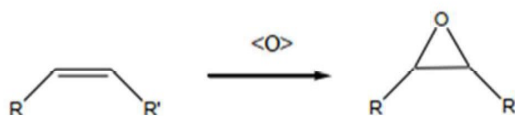
2 Theoretische Grundlagen

2.1 Stand der Technik in der Epoxidierung von Olefinen

Zuerst wird in diesem Kapitel eine Übersicht darüber gegeben, wofür Epoxide in der chemischen Industrie eingesetzt und verwendet werden. Außerdem werden die verschiedenen, industriell angewendeten Epoxidierungsverfahren sowie ihre Mechanismen und Vor- bzw. Nachteile vorgestellt.

2.2 Bedeutung der Epoxidierung in der chemischen Industrie

Bei der Epoxidierung handelt es sich um eine Addition eines Sauerstoffatoms an eine C=C-Doppelbindung eines Olefins unter der Bildung eines Dreirings gemäß Schema 1 [11]. Die hierbei gebildeten Produkte werden als Epoxide, Oxirane oder Oxacyclopropane bezeichnet. Industriell ist die Epoxidierung eines der wichtigsten Verfahren der Sauerstofffunktionalisierung von organischen Verbindungen.



Schema 1

Die instabile chemische Konfiguration des Dreirings führt auf der einen Seite dazu, dass die meisten Epoxide sehr reaktiv sind, was darin zum Ausdruck kommt, dass sie leicht entzündlich, beziehungsweise explosiv und für Lebewesen äußerst toxisch sind. Auf der anderen Seite ist diese hohe Reaktivität der Epoxide für die Chemie äußerst vorteilhaft, da diese oft nur Intermediate in der chemischen Industrie darstellen und leicht zu Endprodukten umgewandelt werden können [11].

Für die chemische Industrie sind vor allem Ethylenoxid (EO, 18 Mt/a weltweit) und Propylenoxid (PO, 9 Mt/a) [12] von Bedeutung, welche als Zwischenprodukte für eine Vielzahl von wichtigen Chemikalien Verwendung finden. Das Haupteinsatzgebiet für Ethylenoxid, also dem Epoxid von Ethen, ist die Herstellung von Ethylenglykolen (ca. 75% der Jahresproduktion) [13]. Diese spielen bei der Herstellung von Polymeren wie z.B. Polyestern, Polyurethanen und Polyethylenterephthalat sowie von Polyethylenglykolen eine wichtige Rolle. Auch bei Propylenoxid wird ein Großteil der Jahresproduktion für die Herstellung von Polymeren verwendet. Teilweise finden Epoxide allerdings auch Verwendung als Insektizide oder Desinfektionsmittel [14].

Neben EO und PO besitzen weitere Epoxide vor allem eine Bedeutung in der Spezialchemie, z. B. als Additive für Polymere [13]. Diese können in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Epoxide auf der Basis langkettiger 1-Olefine (mehr als 8 C-Atome) werden als Stabilisatoren für halogenierte Kohlenwasserstoffe, Additive zur Herstellung von Epoxidharzen oder als Ausgangsstoff für die Synthese von Tensiden eingesetzt [15].
- Epoxide auf der Basis von verzweigten, cyclischen oder aromatischen Olefinen finden Einsatz als Ausgangsstoffe zur Synthese von Arzneimitteln, Weichmachern in Epoxidharzen und

Stabilisatoren [16].

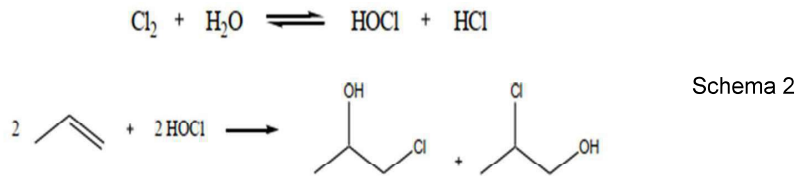
- Funktionalisierte Epoxide und Epoxide auf der Basis von Fettsäuren werden als Synthesebausteine für Arzneimittel und Tenside [17] sowie für Weichmacher und Stabilisatoren in chlorhaltigen Polymeren (z.B. Polyvinylchlorid) verwendet [18].

2.2.1 Industriell eingesetzte Verfahren zur Epoxidierung

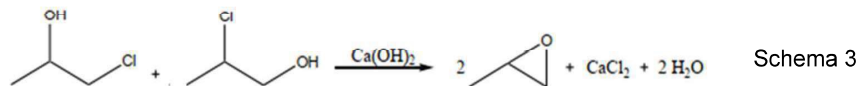
Ethylenoxid wurde vom französischen Chemiker Charles Adolphe Wurtz im Jahr 1859 entdeckt. Allerdings sollten noch einige Jahrzehnte vergehen, bis die Union Carbide Corporation (UCC) einen industriellen Prozess zur Herstellung von Ethylenoxid entwickeln konnte [14]. Dieser Prozess wird auch als Chlorhydrinverfahren bezeichnet. In den 1930er Jahren konnte ein neues heterogen-katalytisches Verfahren zur Direktoxidation von Ethen mit Sauerstoff auf der Basis von Silberkatalysatoren entwickelt werden. Allerdings ist mit der Direktoxidation nur die technische Herstellung von Ethylenoxid wirtschaftlich möglich, so dass bis heute ein großer Anteil des Propylenoxids über das Chlorhydrinverfahren gewonnen wird. Die Problematik des Chlorhydrinverfahrens liegt vor allem an der hohen Umweltbelastung. Zudem finden die chlorierten Nebenprodukte keinen bedeutenden Absatzmarkt, was zu einer geringeren Wirtschaftlichkeit des Prozesses führt. So werden für 100 kg Propylenoxid 200 kg Calciumchlorid frei, die zu einer erheblichen Abwasserbelastung führen. Für andere Epoxide ist es ebenfalls noch nicht gelungen eine Direktoxidation des Olefins mit molekularem Sauerstoff industriell umzusetzen. Dabei ist vor allem die geringe Selektivität zum Epoxid maßgeblich. Durch die geringe Stabilität des Epoxidringes kommt es bei der Direktoxidation immer zu Folgereaktionen, die bis zur Totaloxidation des eingesetzten Olefins führen können. Aus diesem Grund werden viele Epoxide heutzutage mit Hilfe anderer Oxidationsmittel (wie zum Beispiel HOCl oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$) hergestellt.

Chlorhydrinverfahren

Wie schon in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, ist das zweistufige Chlorhydrinverfahren immer noch eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid [13]. Dieses Verfahren beruht darauf, dass sich in einer Gleichgewichtsreaktion hypochlorige Säure (HOCl) bei der Einleitung von Chlor in Wasser neben HCl bildet und HOCl schneller an Propen anlagert als Cl_2 . Im ersten Schritt, der Chlorhydrinierung, wird bei 35 bis 50°C und einem Druck von ca. 3 bar die hypochlorige Säure HOCl an die Doppelbindung addiert. Dabei entstehen, wie Schema 3 zu entnehmen ist, die beiden Isomere des Chlorhydrins in hohen Ausbeuten [15].



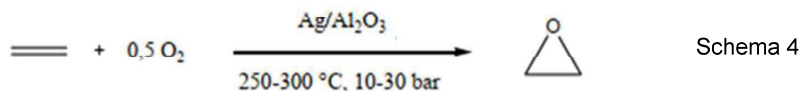
Im zweiten Verfahrensschritt, der Dechlorierung, wird aus den Chlorhydrinen durch die Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder NaOH bei einer Temperatur von ca. 25°C Propylenoxid gebildet, wobei als Koppelprodukt entweder Calciumchlorid oder Kochsalz anfällt (siehe Schema 4). Dadurch wird zugleich die entstandene Salzsäure neutralisiert.



Der große Nachteil der Chlorhydrinverfahrens ist der hohe Bedarf an Chlor in Bezug auf die hergestellte Menge Epoxid. Zudem entstehen chlorierte Nebenprodukte, die nicht mehr industriell weiterverarbeitet werden. Aus diesem Grund werden heute keinen neuen Chlorhydrinanlagen in Betrieb genommen [13–15].

Direktoxidation von Ethen

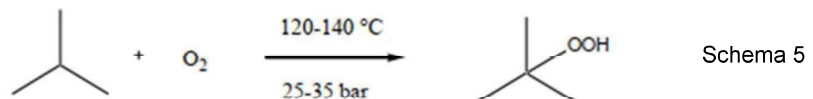
Die Direktoxidation von Ethen ist ein großindustriell durchgeführtes, heterogen-katalysiertes Verfahren zur Herstellung von Ethylenoxid, in dem Ethen mit Sauerstoff mittels eines Silberkatalysators zum Zielprodukt oxidiert wird, gemäß Schema 4.



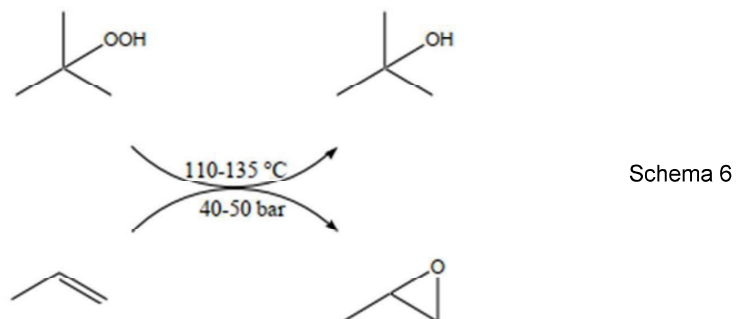
Die hohe Exothermie ($\Delta_R H = -105 \text{ kJ/mol}$) der Reaktion erfordert eine starke Temperaturkontrolle des Reaktors. Dies wird zum einen über eine stufenweise Reaktionsführung mit Zwischenkühlung und zum anderen über eine Verdünnung des Ethen-Sauerstoffgemisches mit einem Inertgas bewerkstelligt. Als Inertgas wird in den heutigen Anlagen vor allem Methan, Ethan oder CO_2 verwendet. Die Verdünnung des Reaktionsgemisches dient zudem dazu, die Bildung eines explosiven Gemisches aus Ethen, Ethylenoxid und Sauerstoff zu verhindern. Die Reaktion ist auf eine Selektivität von ca. 80% beschränkt, was auf den Reaktionsmechanismus am Silberkatalysator zurückgeführt wird. Der Einsatz von reinem Sauerstoff ist notwendig, da der Einsatz von Luft die Selektivität auf unter 65% reduzieren würde [14].

Oxiran-Verfahren (indirekte Oxidation mit Hydroperoxiden)

Das Oxiran-Verfahren wurde als Alternative zum vorstehend beschriebenen Chlorhydrinverfahrens entwickelt. Hierbei handelt es sich um eine indirekte Oxidation des Olefins durch organische Hydroperoxide oder Wasserstoffperoxid [14]. Da im Oxiran-Verfahren aus dem organischen Hydroperoxid als Koppelprodukt der korrespondierende Alkohol entsteht, wird ein organisches Hydroperoxid gewonnen, dessen Alkohol sich weiterverwenden oder als Produkt direkt verkaufen lässt. So wird z. B. Isobutan im ersten Schritt bei 15 bis 40°C und hohem Druck (25 bis 35 bar) durch reinen Sauerstoff in sein Hydroperoxid umgewandelt (siehe Schema 5).



Das tert-Butylhydroperoxid wird dann im zweiten Reaktionsschritt mit Propen unter Bildung von Propylenoxid und tert-Butylalkohol umgesetzt. Diese Reaktion findet bei 120°C und Drücken zwischen 35 und 50 bar in der Flüssigphase statt (siehe Schema 6). Als Katalysatoren kommen meist Mo-, V-, und Ti-Salze zum Einsatz. Die Selektivität dieses Schrittes liegt bei über 90% und aufgrund der hohen Wärmeentwicklung können Umsätze bis zu 10% je Reaktordurchgang erreicht werden.



Es besteht allerdings auch die Möglichkeit die Verfahrensschritte des zweistufigen Prozesses zu einem einstufigen Verfahren zusammenzuführen. Dabei wird das Hydroperoxid in situ in Gegenwart des Propens gebildet. Da Isobutan spontan in Verbindung mit Hydroperoxid zum Alkohol zerfällt, entsteht als Koppelprodukt tert-Butanol [19].

Der Vorteil des Oxiran-Verfahrens liegt darin, dass im Vergleich zum Chlorhydrinverfahrens kein Chlor produziert werden muss bzw. die chlorhaltigen Nebenprodukte wegfallen und damit keine Umweltprobleme entstehen. Allerdings ist die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark davon abhängig, ob die gebildeten Koppelprodukte zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beitragen oder weiterverarbeitet werden können. Aus diesem Grund gibt es derzeit nur zwei Ausgangsstoffe, die für das Oxiran-Verfahren eingesetzt werden: Zum einen das im Beispiel oben genannte Isobutan, das als Koppelprodukt tert-

Butanol bildet, und zum anderen Ethylbenzol, aus dem als Koppelprodukt 1-Phenylethanol entsteht, das in der Styrolproduktion eingesetzt werden kann [13–15].

Prileschajew-Reaktion (indirekte Oxidation mit organischen Persäuren)

Die Epoxidierung von Olefinen kann technisch auch durch die Prileschajew-Reaktion erfolgen. Wie im Falle der Epoxidierung mit Hydroperoxiden handelt es sich auch hier um eine indirekte Oxidation, die aber hier mit organischen Persäuren stattfindet. Die Prileschajew-Reaktion wird hauptsächlich für die Epoxidierung von langkettigen und cyclischen Olefinen genutzt. Zudem ist es damit auch möglich, ungesättigte Fettsäuren zu epoxidieren [15,20–22]. Als Persäuren dienen zumeist Perameisen- und Peressigsäure.

Im ersten Prozessschritt wird organische Persäure katalytisch aus einer organischen Säure mittels Wasserstoffperoxid bei Temperaturen bis zu 70°C erzeugt (siehe Schema 7). Als Katalysator wird meist Schwefelsäure eingesetzt. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, wird die Reaktion meist in organischen Säuren als Lösungsmittel durchgeführt, da so das Gleichgewicht in Richtung der gewünschten Persäure verschoben wird. Zur Vorbereitung auf die weiteren Prozessschritte kann nun entweder die Persäure durch ein organisches Lösungsmittel extrahiert oder die Schwefelsäure neutralisiert werden [22], da ein zu saures Milieu die Selektivität der Folgereaktion zum Epoxid deutlich verringert.



Schema 7

Im zweiten Reaktionsschritt wird der Sauerstoff von der Persäure auf das Olefin übertragen. Dabei wird meist Ameisensäure oder Essigsäure als Vorstufe zur Persäure eingesetzt. Zur Erhöhung der Reaktivität der Säure kann zudem eine Chlorierung der Säure vorgeschaltet werden. Dabei entsteht zuerst ein bicyclischer Übergangszustand, der anschließend zum Epoxid und der Säure reagiert. Auch dieser Prozess kann einstufig ausgeführt werden, allerdings ist dann eine exakte Temperaturkontrolle notwendig, um eine explosionsartige Zersetzung der Persäure zu verhindern [23–25].

2.3 Ionische Flüssigkeiten und ihr Einsatz in der Katalyse

Im folgenden Kapitel wird eine kurze Übersicht über die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten (IL) gegeben. Neben der Erklärung des Begriffs ionische Flüssigkeit sollen wichtige physikalische und chemische Eigenschaften vorgestellt werden. Zudem wird in den Kapiteln 2.2.2 bis 2.2.4 eine Übersicht darüber gegeben, auf welche Weise die besonderen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten für die Katalyse genutzt werden können. Dazu zählen der Einsatz als eigentlicher homogener Katalysator sowie die Beschichtung von festen Trägermaterialien mit der ionischen Flüssigkeit, in der ein

homogener Katalysator gelöst vorliegt, um so in einer zweiphasigen Katalyse die Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse zu verbinden.

2.3.1 Ionische Flüssigkeiten

Als ionische Flüssigkeiten (ILs) werden Salze bezeichnet, die durch die molekulare Struktur ihrer Ionen einen sehr niedrigen Schmelzpunkt haben und auch oft bereits bei Raumtemperatur flüssig sind. In der Literatur wird oft ein oberer Grenzwert von 100°C für den Schmelzpunkt angegeben, wobei dieser Wert recht willkürlich gewählt wurde [25–28]. Ionischen Flüssigkeiten werden in der Chemie hauptsächlich als Alternative zu klassischen organischen Lösungsmitteln verwendet. Aber sie spielen auch eine große Rolle in der Elektrochemie und der Katalyse, da sie als Elektrolyte genutzt werden bzw. als Katalysatoren und Lösungsmittel für homogene Katalysatoren.

Ionische Flüssigkeiten bestehen fast immer aus organischen Kationen und einem anorganischen oder organischen Anion. Ionische Flüssigkeiten, die auf der Basis von Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Imidazolium- oder Pyridinium-Kationen aufgebaut sind, haben sich in der Forschung und Anwendung am weitesten verbreitet. Zur weiteren Modifizierung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit kann der Grundkörper des Kations zusätzlich noch mit verschiedenen Alkylresten versehen werden [29]. Als anorganische Anionen sind vor allem Halogenide, Nf_2 , Hexafluorophosphat und Tetrafluoroborat verbreitet [27]; zudem finden auch komplexe Ionen wie AlCl_4 Verwendung. Als organische Anionen findet man vor allem Alkylsulfate und Carboxylate. Die hohe Kombinationsvielfalt und Flexibilität in der Gestaltung des Kations sind für die Chemie äußerst interessant, da sie eine große Vielfalt an ILs erlauben und eine ionische Flüssigkeit gezielt für bestimmte Zwecke aufgebaut werden kann.

Die Herstellung von ionischen Flüssigkeiten erfolgt entweder über eine direkte Synthese oder über einen Anionenaustausch (indirekte Synthese). Während ILs mit Halogeniden und Alkylsulfaten als Anionen über eine Quaternisierung des gewünschten Grundkörpers des Kations (z.B. Alkylimidazol oder Trialkylphosphin) erhalten werden, [27] können ILs mit anderen Ionen nur über einen Anionenaustausch gewonnen werden.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich ionische Flüssigkeiten durch ihre hohe synthetische Vielfalt und damit die gezielte Einstellung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften aus. Einige besondere Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten sollen daher hier aufgelistet werden [10,25]:

- hohe Leitfähigkeit [30],
- hohe Wärmekapazität [26],
- sehr niedriger Dampfdruck [31,32],
- gute Lösungseigenschaften für Gase und Flüssigkeiten [25,31,33–36],
- hohe Anpassbarkeit durch Variation der Molekülstruktur und
- die Bildung von Mizellen bei bestimmten ionischen Flüssigkeiten.

2.3.2 Zweiphasige Flüssig-Flüssig-Katalyse

Viele wichtige industrielle Prozesse sind säurekatalysiert [5]. Dafür werden meist starke Säuren verwendet, die großtechnisch produziert werden und am Markt günstig eingekauft werden können. Allerdings sind diese in den meisten Fällen umweltschädlich. Zudem muss für die Produktgewinnung die Reaktionslösung aufbereitet werden, was zu einer großen Menge an säurehaltigem Abwasser führt. Das Abwasser ist zudem mit organischen Resten aus den Reaktionen belastet, so dass eine komplexe Abwasseraufbereitung notwendig ist.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wurden in den letzten Jahren acide ILs als mögliche Katalysatoren für säurekatalysierte Reaktionen untersucht. Ionische Flüssigkeiten bieten den Vorteil, dass die Eigenschaften der IL auf die Reaktion individuell eingestellt werden können [37–39]. Als vielversprechende Kandidaten für die Säurekatalyse werden Chloroaluminat-basierte ILs angesehen, die durch die Mischung von AlCl_3 mit organischen Salzen mit Halogenidionen hergestellt werden [40,41]. Hierbei wird Aluminiumchlorid im stöchiometrischen Überschuss hinzugegeben, wodurch die erhaltene ionische Flüssigkeit einen Lewis-sauren Charakter annimmt; die Acidität der Lewis-Säure kann über den Molanteil an AlCl_3 gesteuert werden. Die gezielte Zugabe von protischen Stoffen wie z.B. Wasser erlaubt es zudem, auch Brønsted-saure Zentren zu erzeugen und diese katalytisch zu nutzen. Es ist aber darauf zu achten, dass nicht zu große Mengen an protischen Verbindungen in die IL gelangen, da diese ansonsten durch Hydrolyse zerstört wird und ihre katalytischen Eigenschaften verliert. Neben AlCl_3 können auch andere Lewis-Säuren wie z.B. AlBr_3 , FeCl_3 oder ZnCl_2 zugegeben werden, durch die sich die Acidität wiederum einstellen lässt.

Chloroaluminat-ILs sind als saure Katalysatoren unter anderem für die Forschungen zur IL-katalysierten Friedel-Craft-Alkylierung [42–45], Friedel-Craft-Acylierung [42,46–49] und Carbonylierung [50–52] bekannt. Zudem gibt es Berichte darüber, dass Chloroaluminat-ILs Oligomerisierungs- und Cracking-sowie Alkylierungsreaktionen katalysieren [47,53–57]. Im Falle der Alkylierung werden kurzkettige Olefine mit Isobutan zu hochoktanigen Kraftstoffen umgesetzt. Ein solcher Prozess wird von PetroChina bereits kommerziell eingesetzt. Dabei wird eine saure Chloroaluminat-IL eingesetzt, der zusätzlich Kupferchlorid zugegeben wird, was die Selektivität zu den erwünschten Oktanen erhöht [58,59]. Die Produktionsmenge dieser Anlage beträgt ungefähr 100.000 t/a und ersetzt damit eine Anlage, die pro Jahr ca. 65.000 t/a Schwefelsäure verbraucht. Eine weitere Verwendung von ionischen Flüssigkeiten in der Alkylierung hat die Honeywell UOP 2016 bekannt gegeben. Mit Hilfe der ISOALKYL-Anlage in der Raffinerie in Salt Lake City konnte eine HF Alkylierungsanlage ersetzt werden [60].

Weiterhin wurde die Eignung von ionischen Flüssigkeiten zur Bildung, Stabilisierung und Immobilisierung von katalytisch aktiven Nanopartikeln intensiv untersucht [61].

Da die Mischbarkeit von ionischen Flüssigkeiten mit organischen Flüssigkeiten durch ihre synthetische Vielfalt gleichsam maßgeschneidert werden kann, wurden ionische Flüssigkeiten außerdem als Lösungsmittel für homogene Katalysatoren in der zweiphasigen Katalyse eingesetzt. Damit soll das vielleicht größte Problem der homogenen Katalyse umgangen werden, der Austrag des zumeist sehr wertvollen Katalysators mit dem Produktstrom. Auf diesem Wege lässt sich ein aufwändiger

Aufbereitungsprozess vermeiden oder der Verlust an Katalysator kann minimiert werden. Dafür muss die IL allerdings folgende Eigenschaften erfüllen:

- große Mischungslücke mit dem gewünschten Produkt und Nebenprodukten,
- begrenzte Mischbarkeit mit den Reaktanden,
- ausreichende Lösungseigenschaften der Reaktanden in der Reaktionsphase und
- keine Deaktivierung des Katalysators durch die Immobilisierung in der ionischen Flüssigkeit.

Da die Anzahl an ionischen Flüssigkeiten, die synthetisch zugänglich sind, sehr groß ist und ihre Eigenschaften somit durch Änderungen der molekularen Struktur an die betrachtete Reaktion angepasst werden können, sind die genannten Eigenschaften für eine erfolgreiche Zweiphasenkatalyse mit ILs sehr gut zu verwirklichen [62]. Die in der IL gelösten Katalysatoren lassen sich somit zurückhalten, einfach aufarbeiten und wieder im Prozess einsetzen. Da sowohl die Katalysatoren als auch die IL vergleichsweise hohe Investitionskosten verursachen, ist dies ein großer Vorteil im Vergleich zu herkömmlichen homogen katalysierten Reaktionen.

Ein sehr wichtiger Aspekt bei der zweiphasigen Flüssig-Flüssig-Katalyse mit Übergangsmetallkatalysatoren ist der Ligand, der an das aktive Metall gebunden ist und zur Aktivität und Selektivität des Katalysators beiträgt. Zur Vermeidung des Austrags des Katalysators muss der Ligand entweder stark polar oder ionisch sein. Um dieses Problem zu lösen, wurde viel geforscht, um die bekannte elektronische und sterische Wirkung eines bestimmten Liganden zu erhalten [63–66].

Die Forschung zur homogenen Katalyse mit ILs als Katalysatoren oder als Lösungsmittel für Katalysatoren hat in den letzten Jahren eine Vielzahl an Erkenntnissen hervorgebracht, die eine homogene Katalyse bei milden Temperaturen ermöglichen und zu erhöhten Selektivitäten im Vergleich zu klassischen organischen Lösungsmitteln geführt hat. Eine Übersicht hierüber findet sich in Reviews [67–74].

2.3.3 Supported Ionic Liquid Phase (SILP)

Ein großer Nachteil der industriellen Anwendung von ionischen Flüssigkeiten ist der vergleichsweise hohe Preis ionischer Flüssigkeiten sowie das Risiko, die IL durch z.B. Auswaschen oder thermische bzw. chemische Zersetzung zu verlieren. Derzeit sind ionische Flüssigkeiten immer noch 10 bis 50 mal teurer als organische Lösungsmittel. Neben den finanziellen Aspekten gibt es allerdings noch andere Herausforderungen, denen man sich stellen muss, um ionische Flüssigkeiten in technischen Prozessen einsetzen zu können. Darunter fallen zum Beispiel, dass die IL zu Korrosion oder Versprödung von Anlagenmaterialien, Pumpen, Ventilen oder Dichtungen führen kann. Außerdem ist die Frage der umweltgerechten Entsorgung großer IL-Mengen noch ungeklärt. Um diesen Problemen entgegenzuwirken, wurde in den letzten Jahren das Konzept der geträgerten ionischen Flüssigkeit, **Supported Ionic Liquid Phase (SILP)**, entwickelt und verschiedene Anwendungsbereiche dieser SILP-Technologie erforscht. In der SILP-Technologie wird eine möglichst dünne IL-Schicht auf die innere Porenoberfläche eines weitgehend inerten Trägers imprägniert und somit in dem Trägerpartikel immobilisiert. Die IL wird dabei hauptsächlich durch Kapillarkräfte, elektrostatische Wechselwirkungen

und Wasserstoff-Brückenbindungen in den Poren des Trägers gehalten. Hierdurch wird zwar die innere Oberfläche des Partikels verringert, aber dadurch, dass die IL-Schicht sehr dünn gewählt werden kann – im Bereich einer IL-Monolage – ist die aktive innere Oberfläche des SILP-Partikels immer noch sehr groß. [5] Ist nun die IL selbst der Katalysator oder ein Katalysator in der ionischen Flüssigkeit gelöst, so werden innere Oberflächen erreicht, die mit heterogenen Katalysatoren vergleichbar sind.

Da die IL-Schicht im Partikel äußerst dünn ist, können Diffusionslimitierungen innerhalb der ionischen Flüssigkeit ausgeschlossen werden, womit das ganze Volumen der IL zur Katalyse bereitsteht und ein hoher Wirkungsgrad erzielt werden kann. Dies kann allerdings durch die Gegenwart oder die Bildung einer weiteren flüssigen Phase gestört werden, wenn diese die Schichtdicke erhöht bzw. das Porenvolumen füllt; so könnte beispielsweise ein Produktkondensat in den Poren des Trägers zu Stofftransportlimitierungen führen. Das SILP-Konzept kombiniert die Vorteile der homogenen Katalyse mit dem einfachen Handling eines heterogenen Katalysators. SILP-Katalysatoren sind besonders gut zur Verwendung für Reaktionen in der Gasphase geeignet, da dort ein Auswaschen der IL durch Edukte oder Produkte ausgeschlossen werden kann. Bei Flüssigreaktionen muss gewährleistet sein, dass die IL weder im Edukt noch im Produkt löslich ist, um den Austrag von Katalysator bzw. IL zu verhindern. Dabei ist allerdings zu beachten, dass bei zu hohen Temperaturen die verringerte Viskosität der ionischen Flüssigkeit dazu führt, dass die IL aus den Poren des Trägers auslaufen kann.

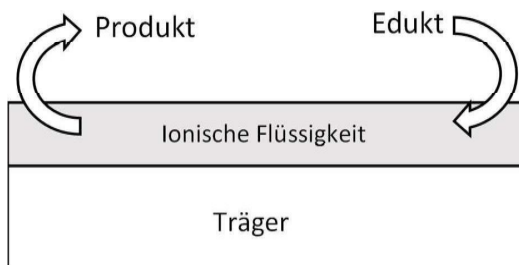


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des SILP-Konzeptes mit einer katalytisch aktiven Schicht aus ionischer Flüssigkeit immobilisiert auf einem inaktiven Träger

Die ersten Berichte über die SILP-Katalyse stammen von Mehnert et al. 2002 [75,76], die SILP-Katalysatoren für Hydroformylierungen und Hydrierungen in einem Flüssigphasenreaktor eingesetzt haben. Kurz darauf erschien die erste Veröffentlichung von Riisager et al. [77], die SILP-Katalysatoren in einem kontinuierlichen Gasphasenreaktor untersucht haben. Mittlerweile gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, die SILP-Katalysatoren für viele verschiedene Reaktionen beschreiben, darunter Hydrierungen, Hydroformylierungen, Wasser-Gas-Shift-Reaktion, enantioselektive Hydrierungen und die Carbonylierung von Methanol [78–90].

Neben der katalytischen Aktivität der SILP-Systeme in verschiedenen chemischen Reaktionen steht zudem die Bildung der IL-Schicht auf dem Träger im Fokus der Untersuchungen. Durch Untersuchungen mittels Festkörper-NMR wurde postuliert [91], dass sich bei einer geringen Benetzung

mit IL (< 10%) sich keine zusammenhängende Schicht ausbildet, sondern die IL sich in Form von Inseln auf dem Träger anordnet. Lemus et al. [92] untersuchten mittels Ad- und Desorptionsisothermen von Stickstoff bei 77 K die Befüllung der Poren von Aktivkohle durch $[C_8C_1Im][PF_6]$. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich zuerst die Mikroporen befüllen, danach die Mesoporen und am Ende die Makroporen. Weitere Untersuchungen zur Beschichtung der Oberfläche des Trägers von Lercher et al. [93] zeigten, dass die untersuchte Silica-Oberfläche vollständig von der ionischen Flüssigkeit bedeckt war. Zudem zeigten Jess et al. [94] anhand der IL $[C_4C_1Im][O_3SO_4]$ eine Verringerung der Porenoberfläche von Ni/SiO₂ in Abhängigkeit von der IL-Beladung. Bei einem Porenfüllgrad von 20% waren bereits Mikro- und Makroporen durch die IL verstopft. Daraus ließ sich schließen, dass für eine IL-Monolage mit einer Schichtdicke von 0,5 nm ein Porenfüllgrad von typischerweise 10% benötigt wird. Die weitere Zugabe von IL führt nur zu einer Blockade der Mikroporen.

SILP-Katalysatoren wurden auch für die Säurekatalyse erfolgreich eingesetzt. Bereits im Jahr 2000 berichteten Hölderich et al. [95] über den Einsatz von auf einem Träger fixierten sauren Chloroaluminat-ILs für die Alkylierung von Aromaten. Zur Herstellung des SILP-Katalysators wurden verschiedene handelsübliche Träger (SiO₂, Al₂O₃) mit der sauren ionischen Flüssigkeit $[C_4C_1Im]Cl/AlCl_3$ imprägniert. Die überschüssige IL wurde mit organischen Lösungsmitteln entfernt; allerdings zeigte nur der SILP-Katalysator mit SiO₂ als Trägermaterial Aktivität in der Alkylierung.

Weitere Untersuchungen ergaben, dass die IL mit den freien Hydroxyl-Gruppen des Trägers reagiert und damit die katalytische Aktivität abnimmt. Durch eine geeignete Vorbehandlung und die daraus folgende Blockade der Brønsted-sauren Zentren konnte allerdings erfolgreich ein stabiler Katalysator mit SiO₂ als Träger hergestellt werden [96,97]. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Hölderich et al. war bei diesem Katalysator die IL nicht kovalent an den Träger gebunden, sondern wurde nur durch Kapillarkräfte in den Poren gehalten. Diese Katalysatoren wurden auch erfolgreich für Friedel-Crafts-Alkylierungen eingesetzt werden.

2.3.4 Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL)

Während bei den SILP-Katalysatoren die IL selbst die aktive Komponente ist oder der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit gelöst vorliegt und der Träger die Aufgabe übernimmt, die IL-Katalysator-Lösung zu immobilisieren, ist bei den SCILL-Katalysatoren der Feststoff bereits katalytisch, also ein heterogener Katalysator, und die aufgebrachte IL erfüllt hier andere Aufgaben:

- Durch unterschiedlichen Lösungs-, bzw. Absorptionseigenschaften und Diffusionskoeffizienten in der IL ändert sich die Konzentration von verschiedenen Edukten oder Zwischenprodukten und auch damit einen Einfluss auf die Selektivität oder Aktivität [98].
- Durch Interaktion der katalytisch aktiven Zentren mit der IL können die Adsorptionseigenschaften der Zentren verändert werden. Dies kann zur Folge haben, dass entweder die Edukte besser adsorbieren oder eventuelle Katalysatorgifte die aktiven Zentren nicht blockieren können, was zur Unterdrückung unerwünschter Nebenreaktionen bzw.

Folgereaktionen oder zu einer geringeren Deaktivierung des Katalysators während der Reaktion führt [99–101].

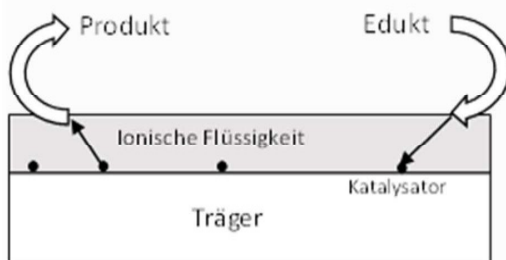


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des SCILL-Konzeptes mit einer nicht-katalytisch aktiven IL-Schicht aufgetragen auf einem katalytisch aktiven Träger

SCILL-Katalysatoren wurden von Jess et al. das erste Mal für die selektive Hydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten und dann für weitere selektive Hydrierungen eingeführt [98,102]. Dafür wurde ein kommerziell erhältlicher Ni/SiO₂-Katalysator verwendet, der mit der IL [C₄C₁Im][C₈H₁₇SO₄] beschichtet wurde. Die IL erhöhte die Selektivität zum Cycloocten von 40% mit dem unbeschichteten Katalysatorpartikel auf über 70% mit dem SCILL-Katalysator. Zwar konnte mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Edukte und des Intermediats in der IL ein Teil der Selektivitätsänderung erklärt werden, allerdings konnte das Ausmaß des Selektivitätsanstiegs hiermit nicht befriedigend erklärt werden. Dies deutet darauf hin, dass die IL nicht nur Einfluss auf die Löslichkeit des Eduktes nimmt, sondern auch die Adsorption der Edukte und Produkte auf die Katalysatoroberfläche beeinflusst.

Die Gruppe von Claus untersuchte einen Pd-Katalysator, der mit [N(CN)₂]⁻, [Tf₂N]⁻ und [PF₆]⁻ ILs beschichtet wurde, für die regioselektive Hydrierung von Citral. Durch die Modifizierung des Katalysators mit den ILs konnten auch hier hohe Selektivitätssteigerungen erzielt werden, ohne eine Minderung der Aktivität des Katalysators zu verursachen [99,103]

Ein weiteres Beispiel für das SCILL-Katalysatoren ist ein von Lercher et al. untersuchter Pt-Katalysator, auf dem eine dünne Schicht 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumtrifluormethansulfonat aufgezogen wurde [93]. Der Fokus der Arbeitsgruppe lag dabei vor allem auf der Interaktion zwischen den katalytisch aktiven Platinclustern auf der Oberfläche des Trägers und der ionischen Flüssigkeit. Die Untersuchungen zeigten, dass zwischen dem Silica und der IL hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, während zwischen den Platin-Clustern und der IL Wechselwirkungen vorliegen, die auf der lokalen Änderung der Polarität der IL in der Nähe eines Pt-Clusters beruhen. Zudem wird durch die IL die Oxidation des Platins verhindert.

Sowohl das SILP- als auch das SCILL-Konzept haben nicht nur das Interesse der Forschung, sondern auch das der Industrie geweckt. Durch die hocheffiziente Nutzung können sowohl die Investitionskosten als auch die Risiken des Einsatzes von ionischen Flüssigkeiten in industriellem Maßstab verringert werden. Aber vor allem der hohe Immobilisierungsgrad des Katalysators und der IL im Prozess ist ein wichtiges Argument für diese beiden innovativen Konzepte.

2.4 Mizellen und mizellare Katalyse

In diesem Kapitel werden im Abschnitt 2.3.1 zunächst die Eigenschaften von Mizellen beschrieben. Zudem wird aufgezeigt, welche analytischen Methoden existieren, um Mizellen zu charakterisieren. Der zweite Abschnitt gibt eine Einführung in die mizellare Katalyse; hierin werden zuerst die verschiedenen Arten der mizellaren Katalyse aufgezeigt und anschließend ausgewählte Beispiele der mizellaren Katalyse beschrieben.

2.4.1 Mizellen und ihre Charakterisierung

Als Tenside bezeichnet man Stoffe, die an den Grenzflächen verschiedener nicht mischbarer Flüssigkeiten eine Adsorptionsschicht ausbilden; Tenside, die auch als oberflächenaktive Stoffe bezeichnet werden, setzen die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herab oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten, so dass sich Dispersionen ausbilden können. Bei höheren Konzentrationen bilden Tenside in der Flüssigkeit Mizellen (Abbildung 2.3) [104]. Mizellen sind hierbei Aggregate aus amphiphilen Molekülen, die sich in einem Dispersionsmedium – häufig Wasser – spontan zusammenlagern; amphiphile Substanzen weisen eine Affinität sowohl zu Wasser als auch zu Ölen und Fetten auf. Oft bezeichnet man Mizellen auch als Emulgatoren, Tenside, Amphiphile oder Netzmittel. Die amphiphile Molekülstruktur der Tenside ist auch der Grund für ihre Grenzflächenaktivität. Tenside bestehen aus einem unpolaren und einem polaren Teil, so dass ein Teil des Moleküls von dem Lösungsmittel angezogen wird, während der andere abgestoßen wird. Der polare Teil wird auch als Kopfgruppe bezeichnet, während der unpolare Teil aufgrund seiner Länge als Schwanzgruppe bezeichnet wird. Durch diese Eigenschaft lagern sich Tenside bei geringen Konzentrationen an der Grenzfläche der Flüssigkeit an [104, 105].

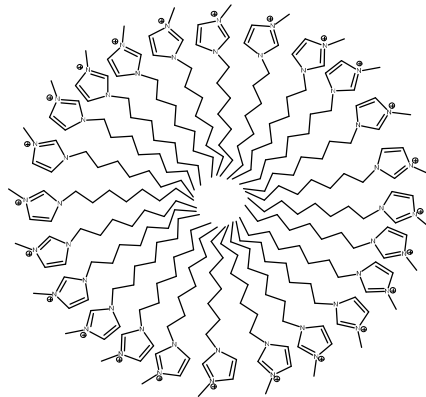


Abbildung 2.3: Darstellung einer Mizelle aus [OMIM][BF₄] in einem polaren Lösungsmittel. Während sich die polaren Mizellenköpfe außen in Richtung des Lösungsmittels anordnen, zeigen die unpolaren Schwänze der Tensidmoleküle, die langen Alkylketten, in das Zentrum der Mizelle

Bei Tensiden unterscheidet man zwischen anionischen, kationischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden [104,106]. Abhängig von der Konzentration und dem molekularen Aufbau des Tensids bilden sich in der wässrigen Phase verschiedene Formen von Mizellen. Ist die Konzentration des Tensids ausreichend hoch, bilden sich zuerst Kugelmizellen, mit steigender Konzentration können sich die Kugelmizellen zu Stäbchenmizellen oder Scheibenmizellen umlagern. Entscheidend für die begünstigte räumliche Gestalt der Mizelle ist ihre Kopfform; ist der Kopf eher kugelförmig, bilden sich auch vorrangig Kugelmizellen aus. Ist dieser hingegen zylinderförmig, neigen sie zur Ausformung von Stäbchenmizellen [104].

Einer der wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Fähigkeit einer Substanz in einem Lösungsmittel Mizellen zu bilden, ist die kritische Mizellkonzentration (CMC, critical micelle concentration). Der CMC-Wert bezeichnet die Tensidkonzentration im Lösungsmittel, die zur Bildung von Mizellen führt. Unterhalb des CMC-Werts befinden sich alle Tensidmoleküle an der Grenzfläche der Flüssigkeit [25,107]. Ist die kritische Mizellkonzentration erreicht, ist die Grenzfläche vollständig besetzt, so dass keine weiteren Moleküle dort Platz finden. Unmittelbar oberhalb dieses Grenzwerts beginnen die Moleküle sich in Mizellstrukturen anzuordnen. Diese Strukturen stehen in einem konstanten Gleichgewicht zu den Tensidmolekülen, die sich in Lösung und an der Grenzfläche befinden. Die mizellare Lösung ist also ein hochdynamisches System. Typische CMC-Werte für ionische Tenside liegen zwischen 0,0001 und 0,1 mol/L. Der CMC-Wert hängt maßgeblich von den nachfolgenden Faktoren ab [25,104,108–110]:

- molekulare Struktur des Tensids,
- der Temperatur und
- Art des Lösungsmittels.

Die molekulare Struktur des Tensids beeinflusst den CMC-Wert vor allem durch die Größe der hydrophoben Alkylkette und des hydrophilen Kopfes des Moleküls. Für Tenside in polaren

Lösungsmitteln existiert eine empirische Gleichung, um den CMC-Wert in Abhängigkeit der hydrophoben Alkylkette abzuschätzen [108]:

$$\log\left(\frac{CMC}{mol\ l^{-1}}\right) = A + B N_c \quad (1)$$

Hierbei handelt es sich bei A und B um empirisch ermittelte Konstanten. Die für jedes Tensidsystem experimentell ermittelt werden können. Bei N_c handelt es sich um die Anzahl der C-Atome im hydrophoben Schwanzteil des Tensids.

Allerdings hat nicht nur die Gestalt der Schwanzgruppe einen Einfluss auf den CMC-Wert. Auch der Dissoziationsgrad im jeweiligen Lösungsmittel und die Form des Gegenions am Tensid üben einen wichtigen Einfluss auf die Mizellbildung aus. Während bei einem kleinen Gegenion kaum eine Auswirkung auf den CMC-Wert zu erkennen ist, wird bei einem großen Gegenion und einer geringen Dissoziation im Lösungsmittel beobachtet, dass das sperrige Gegenion an der Mizelle verbleibt und damit durch seine Größe den Aufbau der Mizelle behindert. Somit erhöht sich in diesem Fall der CMC-Wert des Tensids [111].

Die Temperatur beeinflusst den CMC-Wert vor allem dadurch, dass die Interaktion zwischen dem Lösungsmittel und der IL verändert wird. Durch die höhere kinetische Energie der Lösungsmittelmoleküle wird die Hydrathülle, die sich um die Alkylkette bildet, geschwächt. Die Schwächung der Hydrathülle behindert die Mizellbildung, so dass bei höheren Temperaturen ein höherer CMC-Wert gemessen wird. Es wird aber auch beobachtet, dass manche Tenside erst ab einer gewissen Temperatur, die als Krafft-Punkt bezeichnet wird, überhaupt erst Mizellen in einem Lösungsmittel bilden. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass erst ab einer gewissen Temperatur eine ausreichende Löslichkeit des Tensids im Lösungsmittel erreicht wird, so dass folglich erst ab dem Krafft-Punkt der CMC-Wert erreicht werden kann [104].

Natürlich hat auch das Lösungsmittel einen Einfluss auf die Fähigkeit von Tensiden Mizellen zu bilden, da die Polaritätsunterschiede zwischen dem Tensidmolekül und dem Lösungsmittel zueinander im richtigen Verhältnis stehen müssen. Es sei nochmal darauf hingewiesen, dass sich Mizellen sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln ausbilden können. Da Mizellen in polaren Lösungsmitteln häufiger auftreten, werden Mizellen in unpolaren Lösungsmitteln auch als inverse Mizellen bezeichnet, bei denen die Alkylkette nach außen zeigt und die polaren Kopfgruppen den Mizellkern bilden.

Der CMC-Wert zeichnet sich dadurch aus, dass sich durch die Ordnung der Tensidmoleküle durch die Bildung von Mizellen viele physikalische Eigenschaften der Lösung verändern. Diese Tatsache macht man sich bei der Bestimmung des CMC-Werts zu nutze. Somit gibt es neben dem direkten Nachweis für Mizellen in einem Lösungsmittel viele indirekte Möglichkeiten zur Bestimmung des CMC-Wertes. Für die direkte Bestimmung der Mizellen sowie ihrer Größe können Messmethoden eingesetzt werden, mit denen auch kolloidale Systeme mit Feststoffpartikeln untersucht werden, zum Beispiel Cryo-TEM (Elektronenmikroskopie einer gefrorenen Probe der Mizelllösung), dynamische oder statische Lichtstreuung (DLS oder SLS) sowie Röntgenwinkelstreuung (SAXS). Diese analytischen Techniken sind in ihrer Umsetzung meist aufwendig, liefern aber neben einem Nachweis der Mizellen zusätzlich

Aussagen über die Struktur und die Größe der vorliegenden Mizellen. Die indirekten Methoden zur Bestimmung des CMC-Werts beruhen darauf, dass die Änderung der folgenden Parameter beobachtet wird [104,109]:

- Leitfähigkeit,
- Grenzflächenspannung,
- Osmotischer Druck,
- Dichte und
- Lösungsvermögen.

Die CMC-Bestimmung erfolgte in dieser Arbeit über die Messung der Leitfähigkeit, der Grenzflächenspannung und des Lösungsvermögens. Auch durch die starke Änderung der Aktivität der ionischen Flüssigkeit in der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten kann der CMC-Wert abgeleitet werden. Im Folgenden soll kurz die Bestimmung des CMC-Werts über die Leitfähigkeit und die Oberflächenspannung beschrieben werden:

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten lässt sich mit verschiedenen Methoden mit einem Tensiometer ermitteln, darunter fallen die Plattenmethode nach Wilhelmy und die Ringmethode nach du Nouy. In beiden Fällen wird ein gut benetzbares Material, in der Regel eine Platin-Titan-Legierung, in die Flüssigkeit getaucht und dann langsam herausgezogen. Das Tensiometer bestimmt die Kraft, die auf das Plättchen wirkt. Aus den geometrischen Daten des Plättchens und der gemessenen Kraft kann dann die Oberflächenspannung berechnet werden. Unterhalb der kritischen Mizellkonzentration ändert sich die Oberflächenspannung mit der Zugabe weiterer Tensidmoleküle, da diese sich an der Grenzfläche anordnen und die Oberflächenspannung des Lösungsmittels verringern. Ist der CMC-Wert erreicht, können, wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, keine weiteren Moleküle an der Grenzfläche eingebaut werden. Aus diesem Grund ändert sich die Oberflächenspannung bei weiterer Tensidzugabe nicht mehr.

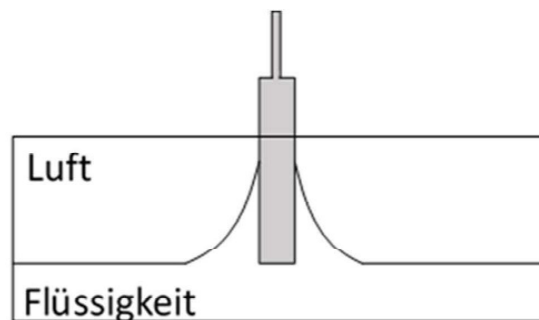


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Bestimmung der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit durch die Wilhelmy-Plattenmethode; die Flüssigkeit benetzt das Platin-Plättchen und zieht mit einer definierten Kraft am Plättchen. Aus der aufgewendeten Kraft und der Plattengeometrie kann die Oberflächenspannung berechnet werden.

Die Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration über die Leitfähigkeit nutzt die Tatsache, dass Mizellen eine geringere Leitfähigkeit haben als die einzelnen nicht-aggregierten Ionen. Durch die Größe der Mizellen nimmt ihre Trägheit zu mit der Folge, dass sie den Strom nicht so gut leiten können wie die einzelnen nicht-aggregierten Ionen. Daraus folgt ein Knick im ansonsten linearen Anstieg der Leitfähigkeit als Funktion der Tensidkonzentration. Ein weiterer Knick, der bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentrationen auftritt, deutet auf eine Änderung in der Mizellstruktur hin, wie zum Beispiel der Änderung der Form von Kugel- zu Stäbchenmizellen.

2.4.2 Mizellare Katalyse und ihr Einsatz in der Technik

Wird eine chemische Reaktion durch die Gegenwart von Mizellen beschleunigt, so spricht man von mizellarer Katalyse. Dabei gibt es verschiedene Gründe, warum die Mizelle die chemische Reaktion positiv beeinflusst [112–114]:

1. Die Mizelle dient als Lösungsvermittler für das nicht in der katalysatorreichen Phase lösliche Edukt.
2. Die Mizelle begünstigt die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Edukt.
3. Das Tensid selbst ist das Edukt.
4. Die Mizelle enthält die katalytisch aktive Substanz [115].

Die beiden zuerst aufgeführten Ursachen werden am häufigsten in der Literatur beschrieben. Im zweiten Fall kann die Begünstigung der Reaktion zudem verschiedene Ursachen haben. Zum einen kann die niedrigere Dielektrizitätskonstante der Mizelle organische Reaktionen begünstigen [116], zum anderen kann die Mizelle einen ansonsten instabilen Übergangszustand stabilisieren, so dass Reaktionspfade mit niedrigerer Aktivierungsenergie eröffnet werden können [25,117].

Der erste Fall sorgt durch die lokale Erhöhung der Konzentration des Eduktes in der Reaktionsphase zwar zu keiner Aktivitätssteigerung des Katalysators an sich, aber durch das höhere Angebot an Edukt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Dieses Prinzip steht in direkter Konkurrenz zur Phasentransferkatalyse, weshalb manchmal die mizellare Katalyse auch als inverse Phasentransferkatalyse bezeichnet wird. Obwohl Phasentransferkatalysatoren eine strukturelle Ähnlichkeit zu Tensiden für die mizellare Katalyse haben, beruht die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der mizellaren Katalyse auf einem anderen Prinzip. Während sich der Phasentransferkatalysator das organische Edukt direkt aus der organischen Phase holt und die Reaktion hauptsächlich an der Grenzfläche abläuft, bilden die Mizellen eine weitere Phase, die fein dispergiert in der wässrigen Phase vorliegt und an deren Grenzfläche die Reaktion stattfindet. Zudem gibt es bei der Phasentransferkatalyse - im Gegensatz zur mizellaren Katalyse - keine Mindestkonzentration des Phasentransferreagenzes, da Mizellen nicht gebildet werden müssen.

Eine weitere Möglichkeit die mizellare Katalyse weiter zu beschleunigen, ist die Verwendung eines nicht katalytisch aktiven Cotensids [118,119]. Dieses erhöht durch die Steigerung der Größe und Anzahl der Mizellen die Eduktkonzentration in der wässrigen Phase, ohne den Katalysatoreinsatz zu erhöhen, da

in den meisten Fällen eher die Solubilisierung des Eduktes in der wässrigen Phase und nicht die Aktivität des Katalysators der limitierende Faktor ist.

Die mizellare Katalyse ist ein Grenzfall zwischen der homogenen und heterogenen Katalyse. Die mizellare Katalyse kann aus makroskopischer Sicht als homogene Katalyse angesehen werden, da die Reaktion in einer tensidhaltigen einphasigen Flüssigkeit stattfindet. Da aber Mizellen mikroskopisch gesehen Kolloidgruppen, die sich durch ihre Eigenschaften deutlich von der wässrigen Phase unterscheiden, darstellen, kann man die mizellare Katalyse auch als heterogene Katalyse betrachten. Die Reaktion findet hierbei an der Grenzfläche zwischen der wässrigen Phase und der Mizelle statt. Aus diesem Grund werden Mizellen in der Literatur auch oft als Nanoreaktoren bezeichnet [120].

In der Literatur gibt es bereits zahlreiche Berichte über Reaktionen, die mit mizellar katalysiert durchgeführt werden, darunter fallen Oxidationen, Aldolreaktionen, Hydrierungen, Reduktionen und viele mehr [112,113,117,121].

Ein großer Vorteil der mizellaren Katalyse ist, dass Wasser als Lösungsmittel verwendet werden kann [122,123] und mithin meist toxische oder umweltschädliche organische Lösungsmittel vermieden werden können. Damit kann die Umweltfreundlichkeit eines Prozesses deutlich verbessert werden [124]. Dies ist nicht nur ein großer Gewinn für die Umwelt, sondern auch für die Betreiber der Anlagen, da die Prozessführung mit Wasser meist wesentlich einfacher ist und Wasser günstiger ist als organische Lösungsmittel. Mittlerweile existieren viele Projekte mit dem Ziel, durch mizellare Katalyse etablierte technische Prozesse ökonomisch günstiger und umweltfreundlicher zu gestalten [125,126]. Dabei bezieht sich die Forschung nicht nur auf die Prozessführung, sondern auch vermehrt auf die Synthese von Tensiden, die die optimalen Eigenschaften für die gesuchten Prozesse besitzen.

Auch die mizellar-katalysierte Epoxidierung von Olefinen findet sich in der Literatur. Da diese Reaktion Thema der vorliegenden Arbeit ist, sollen hier einige Beispiele im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt werden:

Ein Weg, die Epoxidierung von Olefinen mizellar-katalysiert durchzuführen, ist die Verwendung tensidischer Katalysatoren. Hierbei ist das Kation der tensidische Bestandteil und verantwortlich für die Bildung der Mizelle, während das Anion als Katalysator für die Epoxidierung fungiert. Somit ist das Tensid in diesem Fall ein bifunktionaler Katalysator, der zum einen die Reaktion über das Gegenion katalysiert, zum anderen die Lösungsvermittlung über das Tensidmolekülkation und die daraus gebildeten Mizellen übernimmt. Dieser Weg wurde von zwei Arbeitsgruppen für die Epoxidierung von α,β ungesättigten Ketonen besprochen [127,128]. Yao und Richardson konnten nachweisen, dass wasserlösliche Olefine mit Hilfe von Wasserstoffperoxid als Oxidans und in Gegenwart von Hydrogencarbonat oxidiert werden können [129]. In einer weiteren Veröffentlichung wurde das Verfahren auf wasserunlösliche Olefine ausgeweitet. Um diese Aufgabe zu erfüllen, haben die Autoren ein kationisches Tensid mit Hydrogencarbonat als Gegenion synthetisiert und erfolgreich in der Epoxidierung eingesetzt. Nach einem ähnlichen Verfahren findet die Epoxidierung des Cyclooctens in dieser Arbeit statt. Während das katalytisch inaktive Kation des Tensids, die gleichzeitig eine ionische

Flüssigkeit darstellt, die Lösungsvermittlung übernimmt, ist das Anion dieses Tensids katalytisch aktiv und im Zusammenspiel bilden sie einen bifunktionalen Katalysator.

Eine andere Herangehensweise beruht auf der Bildung von Nanoreaktoren, die zwar selbst nicht katalytisch aktiv sind, aber einen Katalysator enthalten. Monti et al. [130,131] haben zuerst hierüber berichtet. Dabei wurden Metallkatalysatoren in Mizellen gelöst, die wiederum im Anschluss einen Reaktionsraum für das unpolare Edukt und das polare Lösungsmittel geschaffen haben. Mit Hilfe dieses Konzepts untersuchten die Autoren CTAB als Tensid und Natriumhypochlorid als Oxidationsmittel. Als Katalysatoren wurden drei verschiedene Mangan-basierte Porphyrine synthetisiert und ihre Eignung für die Epoxidierung von 1-Octen, Cyclohexen und Cycloocten untersucht, wobei stark variierende Ausbeuten erzielt wurden. In vielen Fällen konnten die mizellar-katalysierten Versuche die Ausbeuten der Lösungsmittelgemische übertreffen. Zudem konnte das System auch auf Styrol ausgeweitet werden. Auch Ru- und Pt-Katalysatoren wurden erfolgreich mit diesem System getestet [132,133]. In einer Weiterentwicklung des Systems von Lu et al. wurde die CTAB-Mizelle durch Polymermizellen ersetzt, was die Abtrennung des Katalysators erheblich erleichterte [133]. Zusätzlich finden sich in einer Veröffentlichung auch Ideen, dieses Verfahren auf größere Reaktoren auszuweiten und somit bis zu 150000 t/a Propylenoxid herzustellen [134]. Ein weiteres Einsatzgebiet der Mn-basierten Porphyrinkatalysatoren wurde von Heijnen et al. veröffentlicht, die hiermit die Epoxidierung von Propen durchführten [112]. Durch Ultrafiltration konnte in ihrem Reaktorkonzept das überschüssige Wasser mit dem Produkt abgezogen werden, während der Katalysator im Reaktor verblieb.

2.5 Reaktorkonzepte für die Epoxidierung durch mizellare Katalyse

Im folgenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Reaktortypen gegeben. Zuerst wird der Loop-Reaktor hinsichtlich seiner Vorteile, Bauarten und reaktionstechnischen Eigenschaften beschrieben. Anschließend wird auf den kontinuierlichen gerührten Rührkessel eingegangen.

2.5.1 Loop-Reaktor

Die Entwicklung der Loop-Reaktoren erfolgte vor dem Hintergrund, bestehende Prozesse und die zugrundeliegende Technik zu bessern mit dem Ziel, die Verfahren wirtschaftlicher und effizienter zu gestalten. Hieraus ist letztendlich die Disziplin der Prozessintensivierung hervorgegangen [135–137].

Das Konzept der Loop-Reaktoren beruht darauf, Flüssigkeiten ohne einen externen Energieeintrag durch mechanisches Rühren zu mischen. Ein Loop-Reaktor oder Schlaufenreaktor ist ein Rohrreaktor mit einer Stoffrückführung. Hierbei werden die Reaktanden in den Reaktor eingespeist, die Produkte am Ausgang entnommen und das Lösungsmittel oder die nicht-verbrauchten Einsatzstoffe zurückgeführt. Der Loop-Reaktor zeichnet sich dadurch aus, dass Stoffströme in einer definierten Form im Kreislauf geführt werden. Der Schlaufenreaktor kann so ausgelegt werden, dass er Eigenschaften aufweist, die zwischen einem Rohrreaktor und einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor liegen; zudem kann mittels eines Loop-Reaktors der Batch-Reaktor umgangen werden. Durch den kontinuierlichen Betrieb kann zudem, durch den Entfall von Rüstzeiten, eine höhere Produktausbeute bei gleichem

Reaktorvolumen erreicht werden. Der Schlaufenreaktor erlaubt es auch zwei Flüssigkeiten so zu mischen, dass ein externer Energieeintrag durch einen mechanischen Rührer vermieden werden kann. Die intensive Durchmischung und damit einhergehend die Vermeidung von Stoffübertragungslimitierungen sind einer der wichtigsten Aspekte des Reaktordesigns. Die Verwendung von Rührern erfordert oftmals eine detaillierte und zeitaufwendige Planung des Rührwerks sowie große Investitionen für die Rühranlage. Vor allem für Anwendungen mit empfindlichen Kolloiden oder in der Biotechnologie, wo Scherkräfte die Organismen wie z.B. Tierzellen beschädigen können, stellen Loop-Reaktoren eine gute Alternative für die Durchmischung der Reaktionslösung dar. Des Weiteren kann es bei aggressiven Reaktionsmedien, die das Reaktor- und Rührmaterial angreifen können, von Vorteil sein ein Design zu verwenden, das den Rührer überflüssig macht. Ein weiterer Vorteil von Schlaufenreaktoren liegt darin, dass sie einfach skaliert werden, da es für größere Reaktoren schwieriger wird, einen passenden Rührer zu designen. Die Probleme von CSTR-Reaktoren wurden von Stitt gut zusammengefasst [138]. Aus diesem Grund wurde für größere Reaktoren oft auf Blasensäulenreaktoren zurückgegriffen, die allerdings keine so gute und kontrollierte Durchmischung wie CSTRs oder Loop-Reaktoren aufweisen. Der entscheidende Nachteil der Blasensäulenreaktoren ist allerdings die limitierte Verweilzeit. Seit der ersten Vorstellung der Loop-Reaktoren wurde viel Forschung und Entwicklung betrieben, um das System zu optimieren [139–144].

Die Vorteile von Loop-Reaktoren können also wie folgt zusammengefasst werden [143,145]:

- einfacher Aufbau,
- einfacher Betrieb,
- gute und definierte Mischung der Reaktionskomponenten,
- guter Stoff- und Wärmetransfer und
- gute Skalierbarkeit.

In der Praxis werden zwei verschiedene Arten an Loop-Reaktoren verwendet, die sich an der Art der Rückführung der Flüssigkeit unterscheiden: 1) Schlaufenreaktoren mit internem Kreislauf und 2) Loop-Reaktoren mit einem externen Kreislauf (Abbildung 2.5). Im ersten Fall wird die Zirkulation durch ein Strömungsrohr im Reaktor ermöglicht, und der Kreislauf schließt sich, indem die Flüssigkeit durch das Rohr nach oben strömt und neben dem Rohr wieder herunterfließt. Im zweiten Fall gibt es neben dem Reaktionsrohr einen (oder mehrere) externe Kreisläufe, in dem die Flüssigkeit rezykliert wird. Die Strömung der Reaktionskomponenten oder der Flüssigkeiten (bei nicht reaktiven Systemen) hängt von der Art des verwendeten Mechanismus ab. Die Klassifizierung von Schlaufenreaktoren erfolgt auf der Grundlage der Strömungsrichtung der Reaktanden: Schlaufenreaktoren werden daher in Airlift-Schlaufenreaktoren, Propeller-Schlaufenreaktoren und Düsen-Schlaufenreaktoren unterteilt.

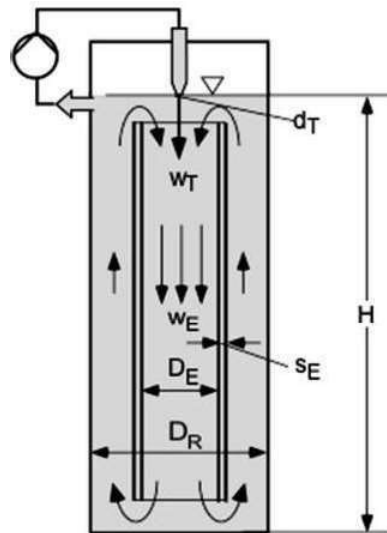


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Loop-Reaktors, der einen internen Kreislauf besitzt. Die Strömung wird durch die Düse am Einlass des Reaktors verursacht.

Experimentelle Untersuchungen über die Verweilzeitverteilung von Gas/Flüssig-Reaktionen in Airlift-Schleifenreaktoren von Essadki [14] zeigen eine Zunahme der Dispersion der Gasphase bei Erhöhung der Turbulenz in Folge einer Steigerung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit. Das Strömungsmodell wurde als axiales Strömungsmodell identifiziert, und es wurde festgestellt, dass bei kontinuierlicher Strömung keine Schleifenbildung von Flüssigkeiten stattfindet. Für einen Strahlschleifenreaktor wurde festgestellt, dass die Verweilzeitverteilung einer Kaskade aus Rührkesselreaktoren (CAS) gleicht. Es wurde gefolgert, dass die Verweilzeitverteilung für einen Strahlschleifenreaktor in einem Bereich zwischen der eines idealen kontinuierlichen Rührkesselreaktors und eines idealen Strömungsrohrreaktors liegt [146,147].

2.5.2 Kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR)

Der kontinuierliche Rührkesselreaktor zeichnet sich dadurch aus, dass er eine konstante Zu- und Abfuhrate an Reaktionslösung aufweist und im Reaktor die Reaktionslösung in jedem Volumenelement ideal durchmischt, also homogen, vorliegt. Das Design eines CSTR ist damit relativ einfach: Der CSTR besteht aus einem Rührkessel, in dem ein Rührer die Reaktionslösung ständig vermischt und er Zuleitungen für verschiedene Edukte und eine Ableitung für das Produkt besitzt (Abbildung 2.6).

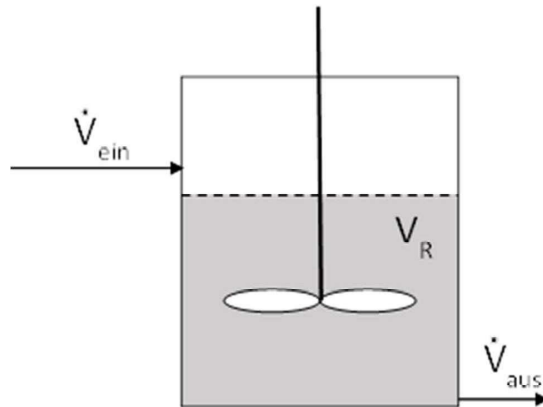


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (CSTR).

Mathematisch kann ein CSTR unter Annahme idealer Vermischung wie folgt beschrieben werden.

Die Verweilzeit eines CSTR ist durch das Reaktorvolumen und den Volumenstrom des Zu- bzw. Abflusses klar definiert:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (2)$$

Da der kontinuierliche Rührkesselreaktor als ideal durchmischt angesehen wird, gibt es keinen Konzentrationsgradienten im Reaktor; somit ist die Konzentration des Eduktes bzw. Produktes im Reaktor also jederzeit gleich der Abflusskonzentration. Der Umsatz im Reaktor kann über die Damköhler-Zahl (Da) beschrieben werden:

$$X_A = 1 - \frac{c_{A,aus}}{c_{A,ein}} \quad (3)$$

$$\frac{c_{A,aus}}{c_{A,ein}} = \frac{1}{1 + k \frac{V_R}{\dot{V}}} = \frac{1}{1 + Da} \quad (4)$$

Damit kann für eine einfache Reaktion 1. Ordnung folgende Gleichung für den Umsatz z.B. einer Komponente A (X_A) in einem CSTR aufgestellt werden:

$$X_A = \frac{Da}{1 + Da} \quad (5)$$

Die obigen Gleichungen und der Umstand, dass ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor immer bei den Konzentrationen des Abflusses arbeitet, zeigen sowohl den Vorteil als auch den Nachteil des CSTR auf. So ist der CSTR von Vorteil, wenn ein Reaktand die Reaktion inhibiert, da die Konzentration dieses Edukts kontrolliert geringgehalten werden kann und die Reaktion somit unter optimalen Bedingungen ablaufen kann. Die Verwendung eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors besitzt allerdings den Nachteil, dass der Umsatz bei Reaktionen, deren Kinetik von höherer Ordnung als $n = 0$ ist im Vergleich z.B. mit einem Rohrreaktor mit einer höheren Verweilzeit verbunden ist. Hier erweist sich ein Rohrreaktor

in der Regel als überlegen, da in diesem Fall die Konzentrationen der Edukte im Mittel größer sind als im CSTR und somit die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist [13].

3 Zielsetzung der Arbeit

Die Dissertation von Schäffer [10] über die Mizellar-katalysierte Epoxidierung von Cycloocten durch H_2O_2 mit der IL 1-Octyl-3-methylimidazoliumperhenat ($[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$) im wässrigen Milieu (Abbildung 3.1) gaben den Anstoß zu dieser Arbeit, da sich aus den Ergebnissen, die Schäffer erhalten hat, weiterführende Fragestellungen zur technischen Durchführung der Epoxidierung von Cycloocten mit mizellaren Katalysatoren ergaben. Schäffer konnte in seiner Arbeit zeigen, dass die ionische Flüssigkeit $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$ in wässriger Lösung Mizellen bildet und die Epoxidierung von Cycloocten von diesen Mizellen katalysiert wird, also hier eine mizellare Katalyse vorliegt. Des Weiteren gelang es ihm, die katalytisch aktiven Mizellen durch die Mischung des katalytisch nicht aktiven Salzes NaReO_4 und einer IL, die das $[\text{OMIM}]$ -Kation beinhaltet, in wässriger H_2O_2 herzustellen. Dies ist von erheblichem Vorteil, wenn die Perrhenat-IL synthetisch nur schwer zugänglich ist.

Ziel dieser Arbeit war es nun, das von Schäffer erarbeitete Konzept dahingehend zu erweitern, dass es potentiell in einen einem technischen Maßstab umgesetzt werden kann. Zudem sollten mittels analytischer Methoden die Struktur und die Bildung der Mizellen der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird, genauer untersucht werden.

Für den ersten Teil der Arbeit wurde zunächst wieder die Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid als Oxidans als Modellreaktion genutzt. Dies erfolgte mit dem Ziel, aktivere und günstigere mizellare Katalysatoren zu finden.

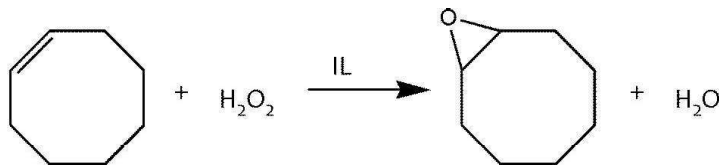


Abbildung 3.1: Schema und Reaktionsgleichung der Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid als Oxidans.

Für den reaktionskinetischen Teil der Arbeit lassen sich folgende Ziele formulieren:

- Screening nach einem aktiveren und preiswerteren Metallsalz zur in situ Synthese eines mizellaren Katalysators für die Epoxidierung von Cycloocten,
- Weitere Untersuchungen zur Optimierung der in situ Synthese des mizellaren Katalysators,
- experimentelle Bestimmung der Kinetik der neuen mizellaren Katalysatoren,
- Einsatz des Katalysators in einem halbkontinuierlichen und kontinuierlichen Reaktor und die
- Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der experimentell ermittelten kinetischen Daten.

Um die Epoxidierung von Olefinen mit mizellaren Katalysatoren in einen technisch relevanten Maßstab skalieren zu können, müssen die Parameter, die diese Reaktion entscheidend beeinflussen, eingehender verstanden werden. Hierbei handelt es sich zum einen um das Phasenverhalten dieser zunächst zweiphasigen Reaktion; so bilden die wässrige Wasserstoffperoxidphase, die zudem den Katalysator enthält, und die organische Phase aus Cycloocten und Cyclooctenoxid, das während der

Reaktion entsteht, im Verlauf der Reaktion eine mindestens zeitweise auftretende dritte Phase. Zum anderen ist die Bildung der katalytisch aktiven Mizellen bzw. die Stabilität der Mizellen während der Reaktion ein entscheidender Faktor.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden parallel zu den reaktionskinetischen Messungen auch physikalische Messungen zur Charakterisierung der Eigenschaften der Mizellen durchgeführt. Für die Bestimmung der mizellaren Eigenschaften wurden vor allem das Lösungsvermögen der Mizellen in der wässrigen und organischen Phase und die kritische Mizellkonzentration (CMC-Wert), also die Konzentration der ionischen Flüssigkeit, ab der sich im Lösungsmittel Mizellen bilden, betrachtet. Der CMC-Wert wurde hier sowohl in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Wasser und Wasserstoffperoxid/Wasser-Mischung) als auch von der Temperatur untersucht. Für die Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration wurde ein von der DFG gefördertes Tensiometer (K10 der Firma Krüss) angeschafft und eine Messmethode für die Messung in Wasserstoffperoxid entwickelt. Zum Abgleich der Ergebnisse und um genauere Informationen über die Mizelleigenschaften zu bekommen, wurde der CMC zusätzlich über die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Aus diesen Daten konnte nicht nur der CMC, sondern auch die Form der Mizellen abgeschätzt werden.

4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Der experimentelle Teil der Arbeit kann in drei Teile gegliedert werden. Im ersten Teil wird das Screening des Wolframatkatalysators betrachtet, der als vielversprechende Alternative zum Perrhenat-System gefunden wurde. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der weiteren Erforschung der Mizellbildung der ionischen Flüssigkeiten und im dritten Teil geht es schließlich um die Anwendung des mizellaren Katalysators in einem kontinuierlichen Reaktor zur zweiphasigen Epoxidierung von Cycloocten mit H₂O₂ als Oxidans.

In diesem Kapitel werden die experimentelle Vorgehensweise und die Auswertung der Experimente beschrieben.

In den Kapiteln 4.1 und 4.2 werden die Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten und die Untersuchung der Mizellbildung und der Phaseneigenschaften dargestellt und in den Kapitel 4.3 werden die kinetischen Messungen beschrieben.

4.1 Messung der kritischen Mizellkonzentration in Wasser und in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen

4.1.1 Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Messreihen zur Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration mittels Oberflächenspannung σ wurden mit einem Krüss K10 Tensiometer durchgeführt. Die Standardmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung ist die Plattenmethode nach Wilhelmy. Dabei wird eine Platin-Iridium-Platte soweit in eine Flüssigkeit eingetaucht, bis sich die Platte mit der Flüssigkeit benetzt. Über eine Feinwaage mit einer hohen Ablesegenauigkeit, die an der Aufhängung der Platte gekoppelt ist, wird die Kraft gemessen, mit der die Flüssigkeit an der Platte zieht. Die Kraft F_G berechnet sich nach Gl. (6), wobei θ_c den Benetzungswinkel der Flüssigkeit zu der Plattenoberfläche beschreibt und L die benetzte Länge der Platte ist.

$$\sigma = \frac{F_G}{L \cos\theta_c} \quad (6)$$

Für die Platin-Iridium-Platte ist der Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$ und somit $\cos\theta = 1$. Dies ermöglicht eine direkte Messung der Oberflächenspannung.

Da Platin Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt und mithin die Zusammensetzung der Lösung sich schnell mit der Zeit ändert, konnte für die Messungen in wässrigen H₂O₂-Lösungen das Standardverfahren nicht eingesetzt werden. Des Weiteren führt die Zersetzung zu Gasbläschen aus O₂-Molekülen, die die Messung valider Werte der Oberflächenspannung nahezu unmöglich machen. Aus diesem Grund wurden für die Messungen Glasplättchen, wie sie für die Mikroskopie benutzt werden, als Platten verwendet. Die Verifizierung des Verfahrens wird im Kapitel 5.1.6 ausführlich beschrieben. Vor der eigentlichen Messung wurden die Glasplättchen mit Isopropanol gereinigt und anschließend mit einem Gasbrenner abgeflammt, um die Glasoberfläche vollständig von Verunreinigungen zu befreien.

Der Probenbehälter aus Glas wurde ebenfalls mit Isopropanol und Aceton gereinigt, bevor die Testlösung angesetzt wurde. Anschließend wurde eine Probemessung mit demineralisiertem Wasser, dessen Oberflächenspannung bekannt ist, durchgeführt, um sicherzustellen, dass keine Verunreinigungen im Probenbehälter die Messungen verfälschen.

Die Messreihen wurden entweder durch Verdünnung der Lösung oder durch Zugabe einer hochkonzentrierten IL-Lösung durchgeführt. Bei der experimentellen Bestimmung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden vor allem bei höheren Temperaturen die Verluste an Wasser aufgrund von Verdunstung gravimetrisch bestimmt und nach jeder Messung der Verlust durch demineralisiertes Wasser ausgeglichen. Die Oberflächenspannung wird in Abhängigkeit der IL-Konzentration gemessen und logarithmisch aufgetragen. Bei Konzentrationen oberhalb des CMC-Werts bleibt die Oberflächenspannung annähernd konstant, während sie unterhalb des CMC-Werts mit abnehmender Tensidkonzentration ansteigt.

4.1.2 Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Messgerät der Firma Metrohm durchgeführt. Da kommerzielle Leitfähigkeitssonden für die Anwendung in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen nicht geeignet sind, wurde für diesen Zweck eine Leitfähigkeitssonde in der Werkstatt der Universität Bayreuth angefertigt. Diese besteht aus einem Teflongriff und zwei Zinnelektroden. Zinn zeigt eine im Vergleich zu anderen Metallen geringe katalytische Aktivität für die Zersetzung von H_2O_2 . Die Elektroden wurden mit Lüsterklemmen mit dem Messgerät verbunden. Die Sonde wurde regelmäßig auf Korrosion überprüft, und im Falle einer zu starken Beschädigung wurden die Elektroden ausgetauscht. Die Kalibrierung der Elektrode mit Kaliumchloridlösung wurde eine Zellkonstante von $0,875 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Probengefäße (40 ml Schnapdeckelgläser) wurden in ein temperiertes Wasserbad gestellt, um die Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur genau bestimmen zu können. Wasser, das zur Verdünnung der Probe zugegeben wurde, wurde ebenfalls temperiert, um die Temperatur konstant und die Messzeit so kurz wie möglich zu halten. Bei höheren Temperaturen konnte eine leichte Zersetzung von H_2O_2 an der Sonde nicht unterdrückt werden und die Ergebnisse sind damit mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.

4.2 Zusammensetzung der an der Reaktion beteiligten Phasen

4.2.1 Löslichkeit des Cyclooctens (COE) in der wässrigen H_2O_2 /IL-Lösung

Für die Bestimmung der Konzentration des solubilisierten Cyclooctens in der mizellaren wässrigen Phase wurde eine Lösung aus H_2O_2 (50 Gew.-% in Wasser) mit der IL hergestellt, sodass die Konzentration der IL deutlich über dem CMC-Wert lag. Dafür wurde 1 mmol IL in 50 mmol H_2O_2 (50 Gew.-% in Wasser) gelöst ($c_{\text{IL}} = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$). Anschließend wurde zu dieser Lösung ein Überschuss an Cycloocten bzw. Cycloocten/Cyclooctenoxid (COE/COO) gegeben (20 mmol). Die organische Phase

bestand aus Mischungen des Olefins und Epoxids in verschiedenen Verhältnissen, um verschiedene Umsätze zu darstellen. Die Lösung wurde auf 70°C erwärmt, durch ständiges Rühren intensiv durchmischt und anschließend in einer Zentrifuge bei 6500 1/min für 1 Minute zentrifugiert. Aus der wässrigen Phase wurde 1 ml Probe entnommen und mit 2 ml Heptan die organischen Komponenten extrahiert. Dabei kann angenommen werden, dass die gesamte organische Phase durch das Heptan aus der wässrigen Phase extrahiert wurde. Dies konnte auch durch eine wiederholte Extraktion bestätigt werden. Aus der Heptanlösung wurde 1 ml in ein GC-Vial überführt, mit einem internen Standard von 10 µl Cyclohexen versehen und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die Konzentration an Cycloocten in der wässrigen Phase kann über die folgende Gleichung ermittelt werden.

$$c_{COE,aq} = \frac{c_{COE,GC} V_{Heptan}}{V_{aq}} \quad (7)$$

Die Konzentration des Cyclooctens in der GC-Probe $c_{COE,GC}$ ergibt sich aus den GC-Flächen des COEs und des internen Standards nach Gleichung 8. Hierbei steht K für den Korrekturfaktor für Cycloocten im Vergleich zu Cyclohexen.

$$c_{COE,GC} = K \frac{A_{COE,GC}}{A_{CHex,GC} V_{Heptan}} \quad (8)$$

4.2.2 Ternäre Gemische mit ionischen Flüssigkeiten und deren Abhängigkeit von der Gegenwart einer weiteren organischen Phase

Für Mischungen aus IL, H₂O₂ und Wasser in Gegenwart einer organischen Phase, die aus COE und COO bestand, wurden Mischungsdreiecke bei 70°C erstellt. Für die Ermittlung der ternären Phasengleichgewichte wurde eine definierte Konzentration an IL und COE/COO Gemisch in Wasser vorbereitet und dann so viel 50 wt% Wasserstoffperoxid in Wasser zugegeben, bis ein Zweiphasengebiet erreicht wurde. Anschließend wurde eine definierte Menge an IL zugegeben und dann solange Wasser hinzugefügt, bis wieder ein Dreiphasengebiet auftrat. Dieser Vorgang wurde für jeden Punkt auf der Binodalkurve wiederholt. Für jede Konzentration an COO in der organischen Phase wurde eine Messreihe ausgehend von reiner IL und reinem Wasser durchgeführt und die entstandenen Punkte in einem Diagramm zusammengefügt. Die Massenanteile der jeweiligen Komponenten n können über Gleichung (9) bestimmt werden:

$$w_{n,Binodalkurve} = \frac{m_n}{m_{H_2O, Einwaage} + m_{H_2O, Zugabe} + m_{H_2O_2, Zugabe} + m_{IL, Einwaage}} \quad (9)$$

4.2.3 Analyse der Zusammensetzung der Phasen unter Reaktionsbedingungen

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen des Reaktionsgemisches wurden für die jeweiligen Umsätze Gemische aus H_2O_2 , H_2O , IL, Katalysatorsalz (zum Beispiel NaReO_4 oder Na_2WO_4), Cyclooctan und Cyclooctenoxid hergestellt und bei 70°C 10 Minuten gerührt; die Gemische stellen die Zusammensetzungen zu verschiedenen Zeitpunkten während der Epoxidierung nach. Anschließend wurden die einzelnen Phasen mit einer temperierten Pipette beprobt und die Stoffmengenanteile der jeweiligen Komponenten mit folgenden Methoden analytisch untersucht:

Tabelle 4.1: Vorstellung der analytischen Methoden.

Analyt	Analytische Methode	Beschreibung in Kapitel
Cycloctan	GC	4.4.3.1
Cyclooctenoxid	GC	4.4.3.1
H_2O_2	UV/VIS	4.2
IL	NMR	4.1
Katalysatorsalz	ICP-OES	-

4.3 Kinetische Messungen im Batch-Reaktor

4.3.1 Versuchsaufbau

Die katalytischen Experimente und das Screening der verschiedenen Katalysatoren wurden in einem Batch-Reaktor durchgeführt. Die Glasreaktoren wurden von der Glasbläserei der Universität Bayreuth gefertigt. Glas wurde als Reaktormaterial ausgewählt, da es Wasserstoffperoxid nicht zersetzt und zudem inert gegenüber der Reaktionslösung. Außerdem kann das Phasenverhalten der Reaktionsmischung sehr gut beobachtet werden. Durch die zusätzlich an den Schlenck-Kolben angebrachte seitliche Öffnung, die mit einem Septum verschlossen werden kann, ist eine Probenahme während der Reaktion problemlos möglich. Das Volumen der Reaktoren wurde so gewählt, dass der Magnetrührer die Reaktionslösung intensiv durchmischen konnte. Die Beheizung des Reaktors wurde mit einem temperierten Silikonölbäd vorgenommen. Der Reaktor wurde zudem mit einem Rückflusskühler versehen, so dass ein Verdunsten der organischen Phase während des Versuchs verhindert werden konnte. Die Reaktion wurde stets bei Umgebungsdruck durchgeführt.

4.3.2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuche wurden die katalytische IL bzw. die Tensid-IL und das katalytisch aktive Salz in den Glasreaktor eingewogen und die berechnete Menge 50 Gew.-%ige H_2O_2 in Wasser zugegeben. Dann wurde die Lösung unter Rühren in einem Ölbad vorgeheizt und nach 10 Minuten eine definierte

Menge an Cycloocten mit einer Spritze durch das Septum hinzugegeben. Hierdurch soll verhindert werden, dass die anfängliche Reaktionsrate durch das Aufheizen der Reaktionslösung auf die Reaktionstemperatur verfälscht wird. Je nach Versuch und Versuchsdauer wurden Proben in Intervallen zwischen 5 und 30 Minuten entnommen, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion akkurat abzubilden. Für die Beprobung wurde der Rührer gestoppt und nach der Phasentrennung (5 bis 10 Sekunden) 2 bis 3 Tropfen der organischen Lösung über eine Spritze aus dem Reaktor entnommen. Die entnommene Probe wurde in 1 ml Heptan in einem GC-Vial gelöst und gaschromatographisch analysiert. Als interner Standard wurde das mit 3% Molanteil im Cycloocten enthaltene Cyclooctan verwendet. Für die Bestimmung des Katalysator- und IL-Gehalts in den jeweiligen Phasen wurden jeweils 10 μl der wässrigen bzw. organischen Phase in ein NMR-Röhrchen gegeben und mit 290 μl D_2O (wässrige Phase) oder Chloroform (organische Phase) gelöst. Die Probe wurde in einem 50 MHz Benchtop-NMR der Firma Magnitek mittels ^1H -NMR untersucht. Zudem wurden zur Bestimmung des Katalysatorgehalts in der organischen Phase ICP-OES-Analysen durchgeführt. Dazu wurden 100 mg der Probe in ein zuvor tariertes Probengefäß eingewogen, anschließend mit 45 ml 2%iger HNO_3 verdünnt und im ICP-OES-Spektrometer untersucht. Für die Bestimmung des Gehalts an Wasserstoffperoxid im Glasreaktor wurden 0,1 g der wässrigen Phase mit 12,5 g demineralisiertem Wasser verdünnt. Von dieser Lösung wurden 0,2 g in ein Schnappdeckelglas überführt und mit 20,3 g Wasser verdünnt. Anschließend wurden 2,5 ml verdünnte Schwefelsäure und 2 g einer frisch hergestellten Titanoxalat-Lösung zugesetzt. Die gelbgefärbte Lösung wurde anschließend im UV/VIS-Spektrometer in einem Wellenlängenbereich von 370 bis 450 nm untersucht.

Die Referenzeinwaagen eines typischen Kinetik- und Screening-Experiments waren 50 mmol H_2O_2 , 1 mmol IL, 0,5 mmol Wolframat Salz bzw. 1 mmol Wolframat-IL bei einer Reaktionstemperatur von 70°C (ohne Phenylphosphonsäure, PPA) bzw. 40°C (mit PPA). Die Versuchsdauer belief sich auf 6 h. In dieser Zeit wurden Umsätze von 30 bis 100% erreicht.

4.3.3 Versuchsauswertung

4.3.3.1 Umsatz, Selektivität und Ausbeute

Umsatz und Selektivität sind die wichtigsten Parameter zum Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme. Diese Parameter wurden in dieser Arbeit über die Zusammensetzung der organischen Phase unter der Annahme bestimmt, dass der Anteil der in der wässrigen Phase gelösten organischen Verbindungen so gering ist, dass diese keinen Einfluss auf die erhaltenen Werte hat.

Die Stoffmengenanteile x_{COA} , x_{COE} und x_{COO} in der organischen Phase wurden gaschromatographisch bestimmt. Hierzu wurden die Korrekturfaktoren der einzelnen Stoffe bestimmt. Während die Korrekturfaktoren von COE und COA den Wert 1 annahmen, errechnete sich für COO ein Korrekturfaktor von 1,1. Weiterhin wurde untersucht, ob sich Cyclooctandiol als Nebenprodukt in der organischen Phase befindet. Der Umsatz konnte so auf zwei verschiedene Weisen bestimmt werden. Im Falle einer Selektivität von 1 (nur COO als Produkt) konnte der Umsatz gemäß Formel (10) bestimmt

werden. Falls die Selektivität nicht 1 (neben COO auch Cyclooctandiol) war, wurde der Umsatz über Gleichung (11) berechnet.

$$X_{COE} = \frac{n_{COO}}{n_{COE,0}} \quad (10)$$

$$X_{COE} = \frac{n_{COE,0} - n_{COE}}{n_{COE,0}} = \frac{\frac{x_{COE,0}}{x_{COA,0}} - \frac{x_{COE}}{x_{COA,0}}}{\frac{x_{COE,0}}{x_{COA,0}}} = 1 - \frac{x_{COE} x_{COA,0}}{x_{COA} x_{COE,0}} \quad (11)$$

Die Selektivität der Reaktion kann aus den Stoffmengen von Epoxid (Zielprodukt) und Cyclooctandiol (Folgeprodukt) unter der Annahme berechnet werden, dass keine weiteren Nebenprodukte entstehen.

$$S_{Epoxid} = \frac{n_{COO}}{n_{COO} + n_{Diol}} \quad (12)$$

Anschließend kann aus dem Umsatz und der Selektivität die Ausbeute nach Gleichung (13) berechnet werden.

$$Y_{Epoxid} = S_{Epoxid} X_{COE} \quad (13)$$

Ein weiterer wichtiger Wert für die Ermittlung der Reaktivität eines Katalysatorsystems in der homogenen Katalyse ist die Turn Over Frequency (TOF). Diese beschreibt, wie viele Mole Edukt pro Mol Katalysator in einer bestimmten Zeitspanne umgesetzt werden. Die TOF verknüpft also den erreichten Umsatz mit der Versuchsdauer und der Katalysatormenge und wird mit Formel (14) berechnet.

$$TOF = \frac{n_{COE,0} - n_{COE}}{n_{Kat} t} = \frac{X_{COE} n_{COE,0}}{n_{Kat} t} \quad (14)$$

4.3.4 Messungen im Loop-Reaktor

4.3.4.1 Loop-Reaktor – semikontinuierliche Betriebsweise

Der Loop-Reaktor Typ „RR-11HC-SS“ Art 56202“, der für die experimentellen Untersuchungen verwendet wurde, wurde von der Firma Fluitec gefertigt. Der Reaktor ist gemeinsam mit der Firma Fluitec entwickelt und speziell für die Verwendung in dieser Arbeit ausgelegt worden. Die Versuchsanlage besteht aus einem Reaktionsrohr mit einem statischen Mischer, einem Abscheider aus Glas, sowie einem Rücklaufrohr und einer Kreiselpumpe des Typs „Gather P84495“. Die Pumpe fördert die flüssige Phase im Kreislauf. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit und den statischen Mischer im Reaktionsrohr wird für eine gute Durchmischung zwischen wässriger und organischer Phase gesorgt.

Der statische Mischer ist vom Typ CSE-X/6 der Firma Fluitec mit 7,9 mm Durchmesser und einer Gesamtlänge von 81,4 mm. Zur besseren Reinigung des Reaktors besteht der statische Mischer aus drei baugleichen Teilen, die übereinander im Reaktor angeordnet sind. Der obere Teil des statischen Mixers besitzt eine Bohrung im Zentrum, in die zur Temperaturkontrolle des Systems ein PT100 Thermoelement eingeführt wird. Die Förderleistung der Pumpe kann stufenlos zwischen 0 und 160 l/h

geregelt werden. Die organische Phase wird mittels einer HPLC-Pumpe aus der Vorlage in den Reaktor gefördert. Die HPLC-Pumpe der Firma Knauer Modell Smartline 100 hat einen 10 ml Titanpumpenkopf und ermöglicht eine Förderrate von 0,5 bis 10 ml/min. Um eine pulsationsfreie Förderung zu gewährleisten, wird eine Kapillare mit den Maßen 1/16", 0,1 mm ID, 1 m (Länge) eingesetzt. Die Pumpe fördert aus einem vorgeheizten Rundkolben direkt in den unteren Teil des Reaktionsrohres.

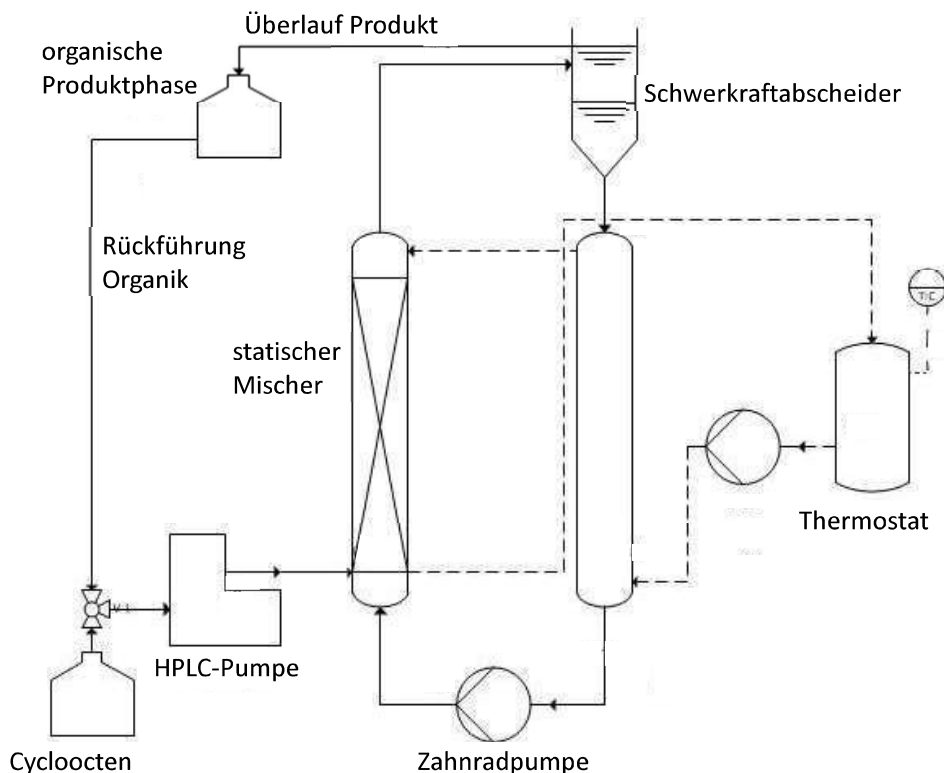


Abbildung 4.1: Fließbild der Versuchsanlage für die semikontinuierliche Betriebsweise des Loop-Reaktors, bestehend aus dem Reaktor selbst, dem Thermostaten, der Zuführung des organischen Eduktes sowie dem Sammelbehälter für das Produkt (mit der Möglichkeit zur Rückführung des Produktes in den Eduktstrom).

Zur Trennung der Emulsion ist ein Abscheider aus Glas mit einem Volumen von 20 ml hinter dem Reaktionsrohr eingebaut. Die Reaktionslösung wird über ein Rohr im Abscheider nach oben geführt und über Löcher an der Seite gegen die Wand des Abscheiders geleitet, um Turbulenzen im Abscheider zu minimieren. Um die Abscheideleistung zu verbessern, sind Lochbleche, die am unteren Ende des zylinderförmigen Abscheiders angebracht sind, montiert. Durch einen Überlauf am oberen Ende des Abscheiders kann die organische Phase abgetrennt werden. Um eine Probenahme auch innerhalb des Abscheiders zu ermöglichen, befindet sich am Deckel des Abscheiders ein Septum. Am unteren Ende des Abscheiders befindet sich ein Ablauf, der zum Rückführrohr und anschließend zur Zahnradpumpe führt.

Das Nennvolumen des Reaktorrohrs beträgt 11 ml. Als Dichtungen im Reaktor werden FFKM (Perfluorkautschuk)-Dichtungen verwendet, um die Materialverträglichkeit für Wasserstoffperoxid in Kombination mit der organischen Matrix zu gewährleisten. Auch in der Pumpe sind statt der sonst üblichen Carbonlager Gleitlager aus Polyetherketon (PEEK) verbaut worden. Der Reaktor ist als Doppelmantelrohr ausgeführt worden, so dass die Temperierung des Reaktors durch den äußeren Mantel mit Wasser als Heiz/Kühlmedium erfolgen kann. Zur Temperierung wird Wasser mit einem Thermostaten der Firma Lauda (A103) aufgeheizt und durch den Mantel gepumpt.

Versuchsdurchführung im Loop-Reaktor (semikontinuierliche Betriebsweise)

Vor Beginn der Reaktion wird die wässrige Phase, die das Oxidans und den Katalysator enthält, in einem Becherglas angesetzt und mit einem Magnetrührer homogen durchmischt. Für ein typisches Experiment werden 29 ml wässrige H_2O_2 -Lösung (50 Gew.%; 35 g Lösung, 0,515 mol (H_2O_2), $M = 34 \text{ g mol}^{-1}$), 2,90 g [OMIM][BF_4] (0,010 mol, $M = 282 \text{ g mol}^{-1}$) und 0,01 mol des Katalysators in ein Becherglas eingewogen, gerührt und erwärmt, bis sich der Katalysator vollständig gelöst hat. Für den Fall, dass Phenylphosphonsäure (PPA) als Additiv mit zu der Reaktionslösung gegeben wird, wird diese Säure im molaren Verhältnis 1:2 zum Katalysator zugemischt. Die Lösung wird auf Versuchstemperatur gebracht und über die Öffnung am Abscheider, an der das Septum zur Probenahme angebracht ist, in den Reaktor eingefüllt. Dann wird die Pumpe auf die gewünschte Förderleistung eingestellt. Zuletzt wird Cycloocten im Rundkolben eingewogen und die Ansaugleitung der HPLC-Pumpe in die Flüssigkeit getaucht. Die HPLC-Pumpe wird entlüftet und der Versuch gestartet, indem die Förderleistung der organischen Phase eingestellt wird. Die Probenahme der organischen Phase erfolgt mit einer Spritze über das Septum des Abscheiders; hierbei wird wie im Falle der Batch-Versuche vorgegangen. Die Beprobung der wässrigen Phase während des Versuches erfordert die vorsichtige Öffnung des Ablaufventils am unteren Ende des Rückführrohres. Dabei wird die Schraube der Probenahme so weit geöffnet, bis langsam die wässrige Phase aus dem Reaktor tropft. Diese wird aufgefangen und der H_2O_2 -Gehalt UV/VIS-spektroskopisch bestimmt.

4.3.4.2 Loop-Reaktor - kontinuierlicher Betrieb

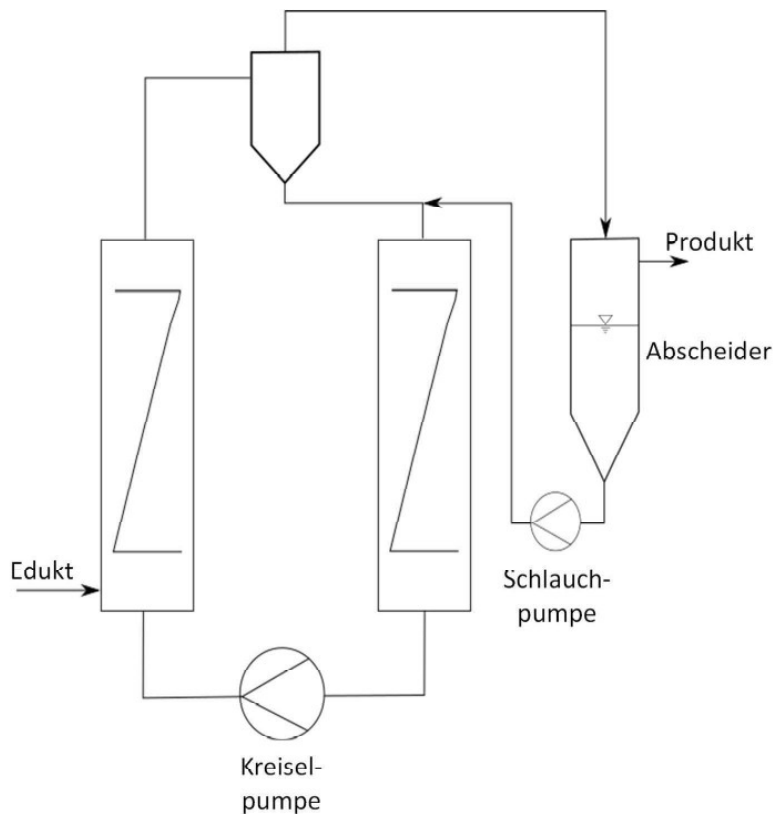


Abbildung 4.2: Fließbild des Reaktors nach dem Umbau zu der kontinuierlichen Betriebsweise. Einbau eines größeren externen Abscheiders und Einbau einer zusätzlichen Pumpe, um die wässrige Phase wieder in den Reaktor zu speisen.

Für den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors musste dieser umgebaut werden. Aufgrund des ursprünglichen Reaktorentwurfs eines semikontinuierlichen Betriebes war es nicht möglich, diesen Loop-Reaktor kontinuierlich zu betreiben.

Allerdings konnte der Loop-Reaktor nach einigen Umbaumaßnahmen als CSTR betrieben werden. Die wichtigste Änderung ist der Anschluss eines externen größeren Abscheiders, der zudem mit Wasser gekühlt werden kann. Der Abscheider lässt sich nun, im Gegensatz zu dem vorherigen Abscheider mit Kühlwasser, aus der Hausleitung kühlen. Vom unteren Ende des Abscheiders wird die wässrige Phase mit einer Schlauchpumpe in den Reaktor zurückgeführt. Um das Verhalten eines CSTRs zu erreichen, wird in das Rückführrohr ein baugleicher statischer Mischer eingebaut und die Förderrate der Zahnradpumpe auf 120 l/h fest eingestellt. Damit ist gewährleistet, dass auch in dem Glaszylinder, der im semikontinuierlichen Betrieb als Abscheider benutzt wird, eine gute Durchmischung erreicht wird und keine sichtbare Entmischung der Emulsion stattfindet. Die Emulsion fließt über den Überlauf des

Glaszylinders direkt in den Abscheider. Das organische Produkt kann aus dem Abscheider über den Überlauf abgetrennt werden.

Versuchsdurchführung im Loop-Reaktor (kontinuierliche Betriebsweise)

Die Versuchsdurchführung der kontinuierlichen Versuche entspricht weitestgehend der semikontinuierlichen Versuchsführung. Für einen Standardversuch im kontinuierlichen Betrieb muss eine größere Menge wässriger Phase (ca. 200 ml) angesetzt werden. Hierdurch wird sichergestellt, dass ein ausreichender Vorrat an Wasserstoffperoxid in der Vorlage vorhanden ist, um die Versuche über einen Zeitraum von mindestens 1h kontinuierlich zu fahren. Die wässrige Phase besteht aus 200 ml wässriger H₂O₂-Lösung (50 Gew.-%, 240 g Lösung), 9,8 g [OMIM]₂[WO₄] und 9,3 g PPA. Die wässrige Phase wird dann über die Schlauchpumpe in den Reaktor eingeleitet und auf Versuchstemperatur erhitzt. Sobald genug wässrige Phase für einen Kreislaufbetrieb im Reaktor vorhanden ist, wird die Kreislaufpumpe gestartet. Wenn die wässrige Phase über den Überlauf des Reaktors fließt und die Temperatur im Reaktor erreicht ist, wird mit der Zufuhr des vorher abgewogenen Cyclooctens begonnen. Die Probenahme erfolgt über den ehemaligen Abscheider: Jede Probe der Emulsion hat ein Volumen von 5 ml und wird in einem kleinen Schnappdeckelglas im Abzug für fünf Minuten zur Phasentrennung abgestellt. Sobald die Phasen sichtbar getrennt sind, wird ein Teil der organischen Phase für die GC-Analyse vorbereitet und der H₂O₂-Gehalt mit einem Teil der wässrigen Phase im UV/VIS-Spektrometer bestimmt. Der Rest der Probe wird in den Abscheider zurückgegeben.

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Eingesetzte ionische Flüssigkeiten und Phaseneigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse genereller Untersuchungen der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten vorgestellt. Zunächst sollen die eingesetzten ILs und ihre Eigenschaften vorgestellt werden. Anschließend wird die thermische Stabilität der ILs, die thermogravimetrisch bestimmt wurden, beschrieben. Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit im Reaktionsmedium. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei hauptsächlich auf das Phasenverhalten der Reaktionsmischung während der Reaktion sowie dem Solubilisierungsvermögen der IL für das eingesetzte Edukt.

5.1.1 Übersicht über die verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten und einige für diese Arbeit wichtigen Eigenschaften der ILs kann der folgenden Tabelle entnommen werden:

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten ILs.

	Dichte [g/cm ³]	Schmelzpunkt	molare Masse [g/mol]	Quelle
[OMIM] ₂ [WO ₄]	1,1	17°C	684	TUM ¹
[OMIM][ReO ₄]	1,1	-	354	TUM ¹
[OMIM][BF ₄]	1,0	-81°C	282	Iolitec
[OMIM]Cl	1,0	12°C	271	Iolitec

¹ Kooperationspartner Arbeitsgruppe Cokoja

Neben dem Schmelzpunkt und der Dichte spielt auch die Viskosität eine wichtige Rolle für die Prozessführung und auch Wiedergewinnung einer ionischen Flüssigkeit. Während [OMIM]Cl, [OMOM][ReO₄] und [OMIM][BF₄] eine Viskosität von ca. 700 cP bei 20°C besitzen, ist [OMIM]₂[WO₄], auch bedingt durch die zwei organischen Kationen, bei Raumtemperatur so hoch viskos, so dass es nur bei höheren Temperaturen (> 40°C) gut verwendet werden kann.

5.1.2 Thermische Stabilität der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten

Der Temperaturbereich der thermischen Zersetzung der in dieser Arbeit eingesetzten ILs wurde durch eine thermogravimetrische Analyse bestimmt. Bedingungen der TG-Messung können Kapitel 4.1 entnommen werden. Die ionische Flüssigkeit wurde nach der Einwaage 60 Minuten in der TG-Apparatur bei 70°C getrocknet, sodass während der Messung eine Verfälschung der Messergebnisse durch das Verdampfen des in der IL gelösten Wassers ausgeschlossen werden konnte. Vor allem bei der Wolframat-IL ist durch Voruntersuchungen bekannt, dass sie stark hygroskopisch ist und aus der Umgebungsluft Wasser aufnimmt. Ein recht hoher Gehalt an Wasser, das während der

Trocknungsphase entweicht, bestätigt die Hygroskopie dieser IL. Während bei [OMIM][ReO₄] und [OMIM][BF₄] kaum ein Massenverlust während der Trocknungsphase zu beobachten war, sank die Masse der Wolframat-IL um ca. 0,5 Gew.-%. Die normierte Massenabnahme der jeweiligen IL ist in Abbildung 5.1 als Funktion der Temperatur dargestellt und kann über einen weiten Bereich mit einer Zersetzungskinetik 1. Ordnung beschrieben werden.

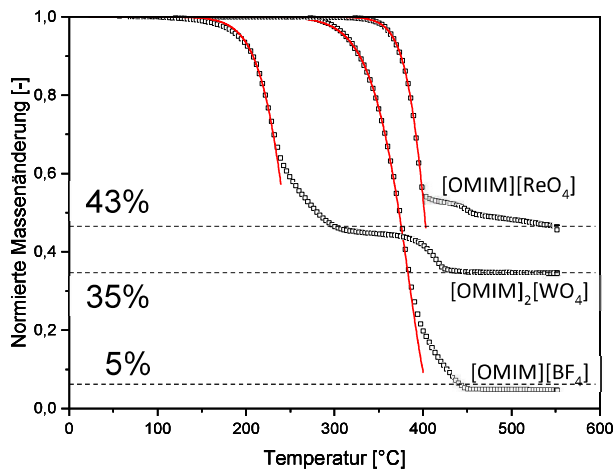


Abbildung 5.1: Thermische Stabilität der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten gemäß der thermogravimetrischen Analyse, Heizrampe: 4 K/min, 30 min isotherm bei 550°C. Modellierte Zersetzungskinetik 1. Ordnung (durchgezogene Linie) [148].

In den TG-Messungen wird deutlich, dass das Imidazolium-Kation thermisch vollständig zersetzt wird. Während bei [OMIM]BF₄ kaum feste Bestandteile nach der Messung übriggeblieben sind, der Anteil der Rückstände bei der Wolframat- und Perrhenat-IL wesentlich höher. Dies liegt vor allem an den Anionen der beiden ILs. Wenn man den Anteil des Wolframats in dem IL-Molekül mit dem Anteil des Rückstandes vergleicht, stellt man fest, dass der Rückstand hauptsächlich aus Wolfram besteht (35 Gew.% Anteil nicht flüchtiger Bestandteile zu 40 Gew.% Metallanteil in der IL).

Tabelle 5.2: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der untersuchten ILs [OMIM][BF₄], [OMIM][ReO₄] und [OMIM]₂[WO₄].

	eingewogene Masse [g]	Anteil flüchtiger Bestandteile (T = 550°C)
[OMIM] ₂ [WO ₄]	0,341	57%
[OMIM][ReO ₄]	0,287	65%
[OMIM][BF ₄]	0,297	95%

Der Kurvenverlauf der Zersetzung von [OMIM]₂[WO₄] und [OMIM][ReO₄] zeigt, dass die Zersetzung beider ILs in zwei verschiedenen Teilreaktionen verläuft. Dies gilt, wenn auch schwächer ausgeprägt,

ebenso für [OMIM][BF₄]. Eine mögliche Erklärung für die zwei verschiedenen Zersetzungsschritte ist, dass schon bei geringeren Temperaturen die Alkylkette des Kations thermisch abgespalten wird, während erst ab einer Temperatur von ca. 400°C der Imidazoliumring pyrolysiert wird. Dies wird ebenfalls in [149] berichtet.

Die Kinetik der Zersetzung wurde allerdings nur bis zum Beginn der ersten Zersetzungsstufe betrachtet, da diese den Beginn der Zersetzung beschreibt. Für die Zersetzung der ILs wurden die in Tabelle 5.3 angegebenen kinetischen Parameter bestimmt:

Tabelle 5.3: Kinetischen Daten für eine Zersetzungskinetik 1. Ordnung der ILs [OMIM][BF₄], [OMIM][ReO₄] und [OMIM]₂[WO₄] und eine daraus errechnete Temperatur, bei der eine Massenabnahme von 1% innerhalb eines Jahres auftritt.

	k_0 ($\cdot 10^{15}$) [1/s]	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	$T_{1\%/Jahr}$ [°C]
[OMIM] ₂ [WO ₄]	1,44	199,9	151
[OMIM][ReO ₄]	2,5	250,6	253
[OMIM][BF ₄]	1,48	251,9	260

Die Temperatur bei der die IL 1% ihrer Masse pro Jahr durch Zersetzung verliert, wurde nach folgender Formel bestimmt, wobei für die Zeit 1 Jahr eingesetzt wurde.

$$X = 0,01 = 1 - e^{-kt} \quad (15)$$

In Abbildung 5.2 wurden die in Tabelle 5.3 aufgeführten Daten in Gl. (15) eingesetzt. Die waagrechte gestrichelte Linie markiert den Wert für k, bei der 1% der IL thermisch in einem Jahr zersetzt werden. Somit kann aus dem Schnittpunkt der Graphen und der Linie die Temperatur abgelesen werden.

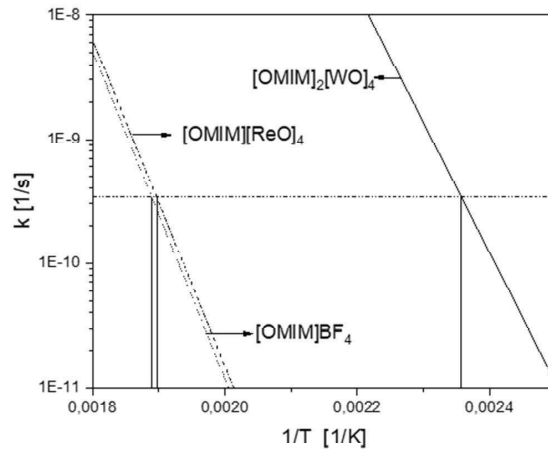


Abbildung 5.2: Einsetzen der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie und k_0 in Gl. (15). Temperatur bei der 1% der IL in einem Jahr thermisch zersetzt wird.

Die Zersetzung beginnt bei $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ schon deutlich früher als bei den anderen beiden untersuchten ILs. $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ ist also thermisch wesentlich instabiler. Eine mögliche Erklärung für die thermische Instabilität ist die sterische Sperrigkeit durch die Koppelung von zwei IL-Kationen an ein Wolframat-Anion. Die experimentellen Daten führen dazu, dass eine Abnahme der Masse um 1% pro Jahr durch thermische Zersetzung bei einer Temperatur von 112°C erreicht wird. Für die beiden ILs $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ (219°C) und $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ (238°C) liegen die Temperaturen dagegen deutlich höher. Da die Epoxidierung unterhalb der Zersetzungstemperatur durchgeführt wird, ist eine thermische Zersetzung der Wolframat-IL auch bei längeren Reaktionszeiten nicht zu erwarten. Dies gilt umso mehr, da die Temperatur der Epoxidierung durch den Siedepunkt von Wasser und Wasserstoffperoxid auf unter 100°C beschränkt ist. Allerdings muss beachtet werden, dass die Temperatur beim Recycling des Katalysators höher ist als bei der Reaktion im Reaktor, so dass ein Zerfall der IL bei längerer Verwendung eintreten kann.

5.1.3 Phasenzusammensetzungen der verschiedenen Reaktionssysteme

Im folgenden Kapitel werden die während der Reaktion entstehenden Phasen auf ihre Zusammensetzung und ihre Abhängigkeit von den Reaktionsparametern genauer beschrieben. Die Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen kann Kapitel 4.2.3 entnommen werden.

Phasenverhalten der $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ - NaReO_4 -Kompositkatalysatoren

Schon Schäffer [10] konnte in seiner Arbeit feststellen, dass während der Batch-Versuche verschiedene Phasenkonstellationen auftreten. Dieses Phasenverhalten wurde sowohl für die Reaktionssysteme von Schäffer als auch für die neu in dieser Arbeit verwendeten Systeme untersucht. Die Ergebnisse werden

im Folgenden beschrieben. In Abbildung 5.3 ist das normierte Phasenvolumen während eines Standardversuches in einem der Glas-Batch-Reaktoren nach dem Stoppen des Magnetrührkerns aufgezeigt.

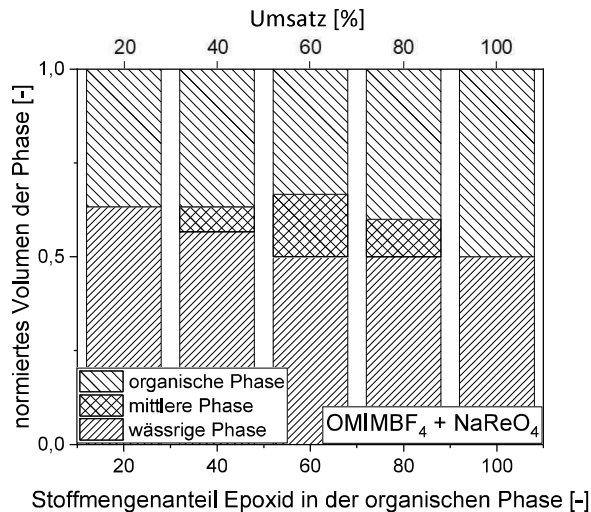


Abbildung 5.3: Phasenvolumen in Batch-Versuchen bei dem Einsatz von [OMIM][BF₄] und NaReO₄ als Katalysator bei verschiedenen Umsätzen. 3-Phasensystem während des Versuches, 2 Phasensystem am Start und Ende. Temperatur 70°C, Konzentration H₂O₂ 17 mol/L, Konzentration der IL 350 mmol/L.

Während des Versuches bildet sich im Umsatzbereich zwischen 25 und 70% eine dritte Phase aus. Diese Phase entsteht durch die unterschiedliche Löslichkeit zwischen Edukt-Produkt-Wasserstoffperoxid und IL. Zu Beginn der Reaktion liegen zwei Phasen im Reaktionsgefäß vor; die wässrige Phase, die den Katalysator und die IL beinhaltet, und die organische Phase, die nur Cycloocten enthält. Bei ansteigendem Cyclooctenoxid-Gehalt in der organischen Phase ändert sich das Mischungsverhalten zwischen den organischen Komponenten und der ionischen Flüssigkeit(en). Bei einem COO-Anteil von über 30% bildet sich eine weitere dritte Phase aus. Diese besteht aus (einem Teil) der ionischen Flüssigkeit und Cyclooctenoxid; zudem können geringe Mengen an Wasserstoffperoxid und Cycloocten nachgewiesen werden. Bei weiter steigendem Cyclooctenoxid-Gehalt wird die zweite Phase zunächst größer und löst sich gegen Ende der Reaktion (Umsatz 100%) aber wieder auf. Der Grund dafür, dass am Ende der Reaktion wieder zwei Phasen vorliegen, liegt darin, dass die Löslichkeit von [OMIM][BF₄] in der organischen Phase mit steigendem Cyclooctenoxid-Anteil zunimmt; die IL ist also in COO gut löslich. Sobald ein bestimmter Umsatz an COE erreicht wird, löst sich die IL fast vollständig aus der wässrigen Phase und wandert in die organische Phase, in der sie in signifikanten Mengen nachweisbar ist. Die Zusammensetzung der drei Phasen ist in Tabelle 5.2 für ein Experiment bei 70°C für verschiedene Umsätze gezeigt.

Tabelle 5.4: Phasenzusammensetzung des [OMIM][BF₄]/NaReO₄- Reaktionssystems, T = 70°C, n(H₂O₂) = 50 mmol/L, n([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L, n(COE) = 20 mmol/L.

Umsatz	wässrige Phase		mittlere Phase				organische Phase			
	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mol]	COE [mmol]	COO [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mol]	COE [mmol]	COO [mmol]
0%	350	50	-	-	-	-	0	0	20	0
20%	350	46	-	-	-	-	0	0	16	4
40%	220	36	130	4	0,2	0,5	0	0	12	7,5
60%	52	32	150	6	3	5	48	0	5	9
80%	52	28	100	8	1	2.5	200	0	2	14
100%	52	30	-	-	-	-	320	0	0	20

Phasenverhalten von [OMIM][ReO₄]

In Abbildung 5.4 ist hierfür die Phasenverteilung in Form des normierten Volumens der auftretenden Phasen in Abhängigkeit vom Umsatz dargestellt:

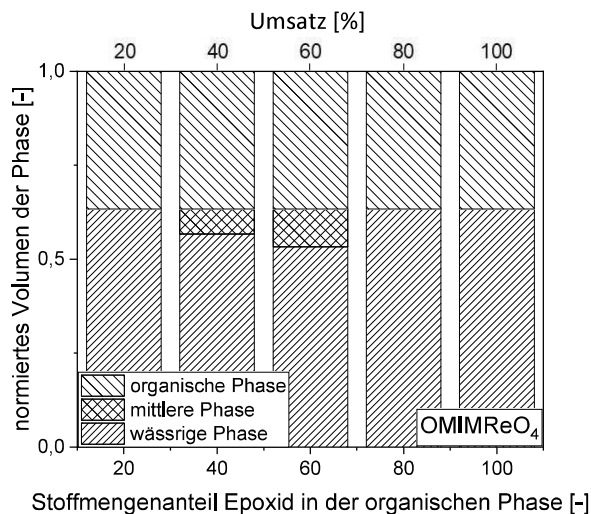


Abbildung 5.4: Phasenvolumen in Batch-Versuchen beim Einsatz von [OMIM][ReO₄] als Katalysator bei verschiedenen Umsätzen. 3-Phasensystem während des Versuches, 2-Phasensystem am Start und Ende. Temperatur 70°C, Konzentration H₂O₂ 17 mol/L, Konzentration [OMIM][ReO₄] 350 mmol/L.

Auch hier ist ein Dreiphasengebiet im Umsatzbereich von 20 bis 50% zu sehen. Allerdings kann man erkennen, dass die normierten Volumina der wässrigen und organischen Phase zu Beginn und am Ende der Reaktion (vollständiger Umsatz von Cycloocten) wieder identisch sind. Dies lässt darauf schließen, dass zwar während der Reaktion eine Entmischung der wässrigen Phase und der IL auftritt, aber nach

einer gewissen Zeit die IL wieder in die wässrige Phase zurückkehrt. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Analyse der Zusammensetzung der drei Phasen bestätigt. Es ist anzunehmen, dass Tetrafluorborat ILs eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen und aus diesem Grund [OMIM][BF₄] bei einem hohen Umsatz in der organischen Phase gelöst wird. Die Perrhenat-IL dagegen ist am Ende der Reaktion immer noch in der wässrigen Phase gelöst.

Tabelle 5.5: Phasenzusammensetzung des [OMIM][ReO₄]- Reaktionssystems, T = 70°C, n(H₂O₂) = 50 mmol/L, n([OMIM][ReO₄]) = 350 mmol/L, n(COE) = 20 mmol/L.

Umsatz	wässrige Phase		mittlere Phase				organische Phase			
	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mol]	COE [mmol]	COO [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	COE [mmol]	COO [mmol]
0%	350	50	-	-	-	-	0	0	20	0
20%	20	350	46	-	-	-	-	0	0	
40%	40	220	42					0	0	12
60%	60	150	32	200	5	2	6	0	0	5
80%	80	52	26	140	7	3	3,5	160	0	2
100%	100	72	30	-	-	-	-	280	0	0

Phasenverhalten von [OMIM][BF₄]-Na₂WO₄-Kompositkatalysatoren

Das Katalysatorsystem [OMIM][BF₄] und Na₂WO₄ zeigt ein ähnliches Phasenverhalten in der Epoxidierung wie das System aus [OMIM][BF₄] und NaReO₄. In Abbildung 5.5 ist hierfür die Phasenverteilung in Form des normierten Volumens der auftretenden Phasen in Abhängigkeit des Umsatzes dargestellt.

Es ist ein ähnlicher Verlauf der normierten Volumina der jeweiligen Phasen zu erkennen wie beim Kompositkatalysator aus [OMIM][BF₄] und NaReO₄. Während des Versuchs bildet sich ein 3-Phasensystem im Reaktor, wobei die dritte (mittlere) Phase hauptsächlich aus IL und Epoxid besteht. Am Ende der Reaktion zeigt sich, dass die normierten Volumina der wässrigen bzw. der organischen Phasen nicht mehr den jeweiligen Volumina zu Beginn der Reaktion entsprechen. Dies liegt daran, dass ionische Flüssigkeit in die organische Phase gewandert ist.

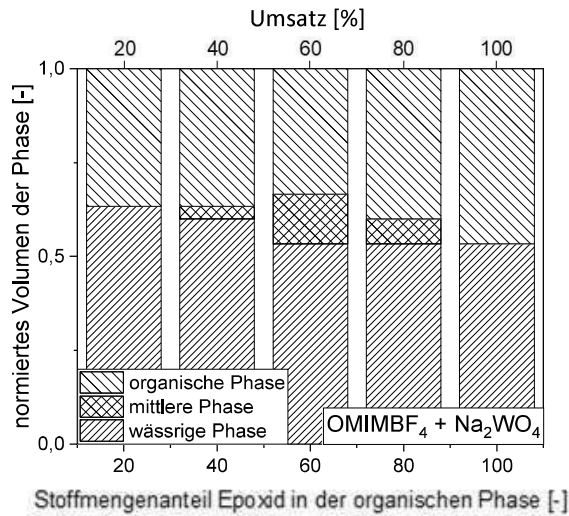


Abbildung 5.5 Phasenvolumen in Batch-Versuchen beim Einsatz von [OMIM][BF₄] und Na₂WO₄ als Katalysatorsystem bei verschiedenen Umsätzen. 3-Phasensystem während des Versuches, 2-Phasensystem am Start und Ende. Temperatur 70°C; Konzentration H₂O₂ 17 mol/L, Konzentration [OMIM][BF₄] 350 mmol/L, Konzentration Na₂WO₄ 175 mmol/L.

Das Cyclooctenoxid löst offensichtlich die IL und die IL besitzt zusätzlich eine höhere Affinität zum entstandenen Epoxid als zur wässrigen Phase. Dies wird durch den experimentellen Befund erhärtet, dass die IL in der organischen Phase nachgewiesen werden konnte, während in der wässrigen Phase nur noch geringe Mengen nachzuweisen waren.

Tabelle 5.6: Phasenzusammensetzung des [OMIM][BF₄]/Na₂[WO₄] Reaktionssystems, T = 70°C, n(H₂O₂) = 50 mmol/L, n([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L, n(COE) = 20 mmol/L.

Umsatz	wässrige Phase		mittlere Phase				organische Phase			
	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mol]	COE [mmol]	COO [mmol]	IL [mmol]	H ₂ O ₂ [mmol]	COE [mmol]	COO [mmol]
0%	350	50	-	-	-	-	0	0	20	0
20%	350	46	-	-	-	-	0	0		-
40%	240	36	110	4	0,2	0,5	0	0	12	7,5
60%	52	32	170	5	3	5	28	0	5	9
80%	52	28	130	7	1	2.5	170	0	2	14
100%	52	30	-	-	-	-	320	0	0	20

Phasenverhalten von $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$

Eine entsprechende Versuchsreihe wurde auch für den $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ -Katalysator durchgeführt; die Ergebnisse für das normierte Volumen der jeweiligen Phasen als Funktion des Umsatzes sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

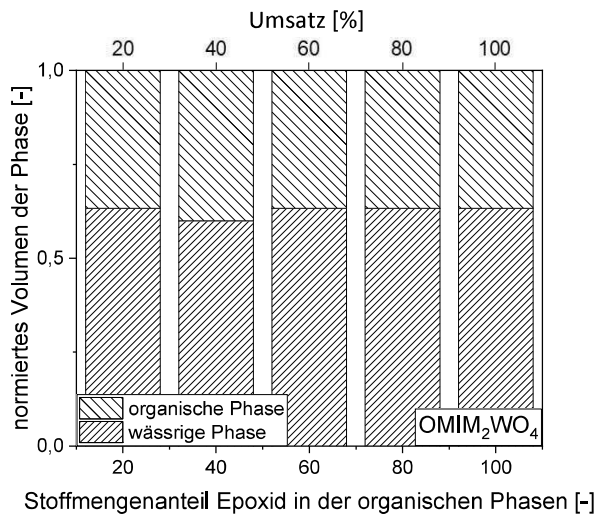


Abbildung 5.6 Phasenvolumen in Batch-Versuchen bei dem Einsatz von $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ als Katalysator bei verschiedenen Umsätzen. 2-Phasensystem während des Versuches über den ganzen Versuchsverlauf. Temperatur 70°C , Konzentration H_2O_2 17 mol/L, Konzentration $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ 175 mmol/L.

Die experimentellen Daten zeigen deutlich den Vorteil des $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ -Katalysators im Vergleich zu $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ und $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ -Kompositkatalysatoren. Während der gesamten Reaktionszeit bildet sich keine dritte Phase, so dass die Reaktion nur in der wässrigen Phase stattfinden kann. Hierdurch erleichtert dieser Katalysator eine kontinuierliche Betriebsweise, da zum einen in diesem Umsatzbereich gearbeitet werden soll und eine dritte Phase gar nicht erst gebildet wird. Diese dritte Phase, die einen Teil des Katalysators enthält, würde die Auftrennung der Phasen nach der Reaktion und das Recycling der wässrigen Phase deutlich erschweren. Ein weiterer wichtiger Vorteil dieses Katalysators ist, dass am Ende der Reaktion bei Vollumsatz kein Katalysator in der organischen Phase nachgewiesen werden konnte. Somit kann ein Auswaschen des Katalysators ausgeschlossen werden.

5.1.4 Einfluss der organischen Matrix auf das Phasenverhalten

Der Einfluss des Wasserstoffperoxids auf die Löslichkeit wurde bereits in der Dissertation von Schäffer [10] untersucht und ein ternäres Mischungsdreieck für das System $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ erstellt. Um das Phasenverhalten der betrachteten Epoxidierung eingehender zu verstehen, wurde die von Schäffer verwendete ternäre Mischung um eine vierte Komponente ergänzt, da während der Batch-Experimente festgestellt wurde, dass die Mischungslücke sowohl vom Cycloocten als auch vom Cyclooctenoxid bzw. ihrer jeweiligen Anteile während der Reaktion abhängen. Aus diesem Grund wurden für verschiedene

Umsatzgrade einzelne Mischungsdreiecke erstellt und verglichen. Hierbei wurde das Verhältnis von Cycloocten und Cyclooctenoxid immer konstant gehalten. Somit handelt es sich in diesem Fall bei der Mischungslücke um ein Dreiphasensystem, während außerhalb der Mischungslücke ein Zweiphasensystem gebildet wird.

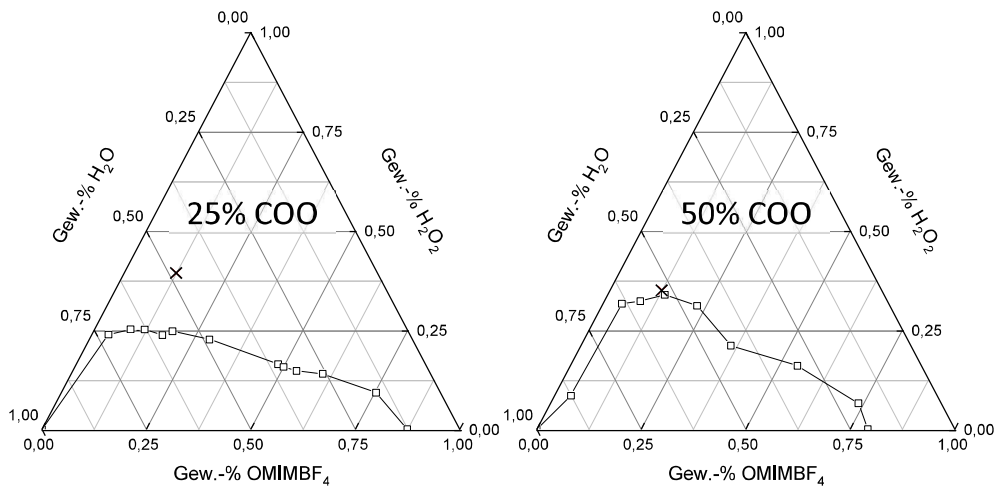


Abbildung 5.7: Mischungsdigramm für Massenanteile von H₂O, H₂O₂ und [OMIM][BF₄] bei 70°C mit der experimentell bestimmten Binodalkurve (offene Symbole) bei Anwesenheit einer organischen Phase mit 25 mol-% Cyclooctenoxid (links) und 50% COO (rechts). Das Kreuz zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung für den Umsatz in den Batch-Experimenten.

Die Abbildung 5.7 zeigt die verschiedenen experimentell bestimmten Mischungsdreiecke bei einem Umsatzgrad von 25% (links) und 50% (rechts). Die Kreuze geben die Zusammensetzung der wässrigen Phase wieder, die sich bei einem Standard-Batch-Versuch im Reaktor befindet. Während die Mischungslücke bei einem 25%igen Anteil von COO in der organischen Phase noch klein ist und der Betriebspunkt der Batch Reaktionen deutlich im Zweiphasengebiet liegt, so erkennt man bei einer Erhöhung des Epoxidanteils in der Organik schon eine deutlich größere Mischungslücke. Der Betriebspunkt der Batch-Reaktionen liegt in diesem Fall nur noch knapp im Zweiphasengebiet. Diese Ergebnisse decken sich auch mit den Beobachtungen, die während der Batch-Reaktionen gemacht werden konnten. Während am Anfang der Reaktion, also bei einem geringem Epoxidanteil in der Organik, der Betriebspunkt des Batch-Reaktors noch außerhalb der Mischungslücke liegt und das System damit zweiphasig ist, so liegt der Betriebspunkt bei 50% COO (50% Umsatz an Cycloocten) in der organischen Phase bereits auf der Kurve, da die Mischungslücke durch die Anwesenheit des Cyclooctens stark gewachsen ist.

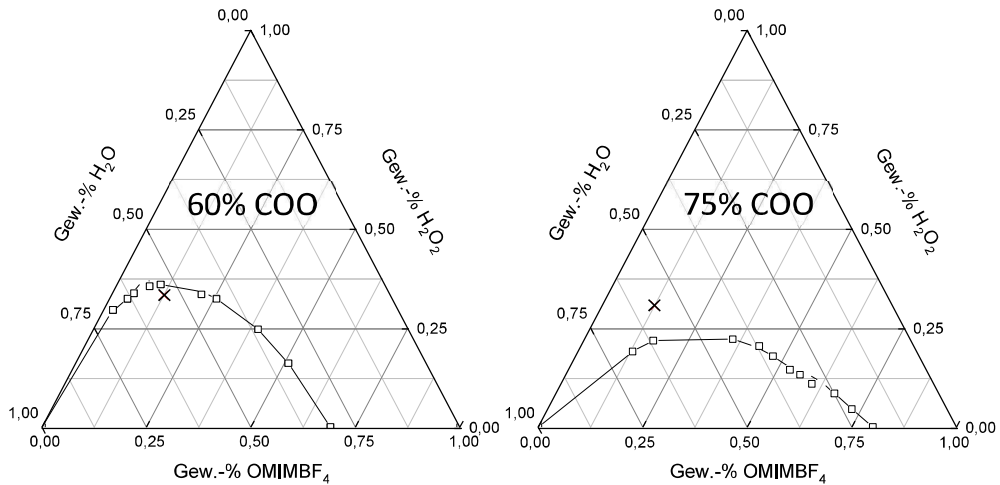


Abbildung 5.8: Mischungsdiagramm für Massenanteile von H₂O, H₂O₂ und [OMIM][BF₄] bei 70°C mit der experimentell bestimmten Binodalkurve (offene Symbole) bei Anwesenheit einer organischen Phase mit 60 mol-% (links) und 75 mol-% (rechts) Cyclooctenoxid. Das Kreuz zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei dem Umsatz in den Batch-Experimenten

Bei 60% COO in der Organik wächst die Mischungslücke noch weiter und der Betriebspunkt liegt deutlich innerhalb der Mischungslücke. Während der Batch Versuche konnte hier eine dritte Phase deutlich beobachtet werden. Diese enthielt hauptsächlich die IL und das gebildete Cyclooctenoxid. Die IL geht also durch die bessere Löslichkeit in dem Epoxid in eine dritte Phase über. Dieser Effekt wird in den Versuchen durch den Verbrauch des Wasserstoffperoxids noch verstärkt, da die IL wesentlich besser in H₂O₂ als in reinem Wasser löslich ist. Bei weiterer Erhöhung der Cyclooctenoxid-Konzentration in der organischen Matrix schrumpft die Mischungslücke wieder deutlich, und es sind nur noch zwei Phasen im Reagenzglas zu beobachten. Es konnte also gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der organischen Matrix in diesem Reaktionssystem einen großen Einfluss auf die Mischungslücke und damit auf das Phasenverhalten hat.

In den bisherigen Versuchen wurde nur das Phasenverhalten einer Lösung von wässrigem H₂O₂ und der katalytisch nicht aktiven [OMIM][BF₄]-IL untersucht. Da allerdings während der Versuche ein weiteres, katalytisch aktives, Salz, zum Beispiel Na₂WO₄, zugegeben wurde, soll in einem weiteren Versuch geklärt werden, inwiefern dieses einen Einfluss auf das Phasenbild hat. Zu diesem Zweck wurde in dem nächsten Versuch neben der IL Na₂WO₄ im molaren Verhältnis 2:1 zugegeben, sodass ein äquimolarer Anteil OMIM-Kationen und WO₄-Anionen in Lösung waren.

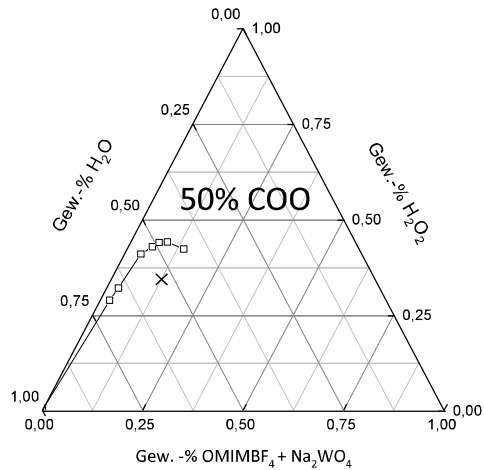


Abbildung 5.9: Mischungsdiagramm für Massenanteile von H_2O , H_2O_2 und $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ und $\text{Na}_2[\text{WO}_4]$ bei 70°C mit der experimentell bestimmten Binodalkurve (offene Symbole) bei Anwesenheit einer organischen Phase mit 50 mol-% Cyclooctenoxid. Das Kreuz zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei dem Umsatz in den Batch-Experimenten

Abbildung 5.9 zeigt die Binodalkurve im Falle der Anwesenheit der IL $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ und des katalytisch aktiven Salzes $\text{Na}_2[\text{WO}_4]$ bei einer Cyclooctenkonzentration von 50 mol% in der organischen Phase bei 70°C . Durch die katalytische Aktivität des Wolframat in Bezug auf die Zersetzung des in der Lösung anwesenden H_2O_2 konnte die Versuchsreihe nur bei geringen IL Konzentrationen durchgeführt werden. Der sich bildende Schaum (Anwesenheit eines Tensides und freiwerdender Sauerstoff durch die Zersetzung des H_2O_2) machte eine genauere Untersuchung des Phasenverhaltens bei höheren Wolframatkonzentrationen unmöglich. Es ist aber bereits bei geringen Konzentrationen zu erkennen, dass das Dreiphasengebiet dieser Mischung wesentlich größer ist, als bei den Versuchen ohne katalytisch aktives Salz. Dies zeigt, dass auch die Wahl des katalytisch aktiven Salzes einen Einfluss auf die Phaseigenschaften des Gemisches hat.

5.1.5 Löslichkeit der organischen Verbindungen in der mizellaren wässrigen Phase

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Solubilisierung der organischen Substanzen in der mizellaren wässrigen Phase und die Mizellenstruktur eingehend diskutiert. Zuerst wird gezeigt, inwieweit sich die organischen Verbindungen, die in dieser Reaktion eine Rolle spielen, in der wässrigen Phase durch die Mizellen gelöst und mit in die wässrige Phase überführt werden. Anschließend wird anhand der experimentell bestimmten Daten für das $[\text{OMIM}]$ -Kation und der CryoTEM-Bilder der Mizellenstruktur, die vom Projektpartner der TUM aufgenommen wurden, ein Zusammenhang zwischen der Größe der Mizellen und der Solubilisierung der organischen Phase aufgezeigt. Am Ende des Kapitels wird die Löslichkeit des $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ -Katalysators in der wässrigen

und organischen Phase gezeigt und der Einfluss der Löslichkeit auf die Solubilisierung der organischen Komponenten in der wässrigen Phase genauer betrachtet.

Um eine reaktionskinetische Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung von Cycloocten durch den bifunktionalen Katalysator aufstellen zu können, ist es von entscheidender Bedeutung den Effekt der Lösungsvermittlung durch die Mizellbildung der IL genau zu verstehen und experimentell zu ermitteln. Aus diesem Grund wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, die das Lösungsvermögen der Mizellen in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des Kations der ionischen Flüssigkeit aufzeigen sollte. Daher wurden zunächst die jeweiligen Versuchsreihen für Cycloocten und Cyclooctan ausgeführt, um eventuelle Unterschiede zwischen beiden Verbindungen in Bezug auf die Solubilisierung zu ermitteln. Dies erscheint auf den ersten Blick unverständlich, da Cyclooctan kein Reaktand bzw. Produkt der Epoxidierung ist. Da aber bei höheren Temperaturen Cyclooctan im Gegensatz zum homologen Olefin nicht reaktiv ist, kann - wenn sich die Solubilisierungen beider Stoffe in den Experimenten nicht unterscheiden – Cyclooctan als Stellvertreter für das Olefin genutzt werden, um auch bei höheren Temperaturen die Löslichkeiten in der wässrigen mizellaren Phase zu bestimmen. Die Versuche haben ergeben, dass kein Unterschied zwischen beiden Substanzen in Bezug auf die Solubilisierung durch die ionische Flüssigkeit besteht. Somit war es möglich, die Löslichkeit von Cyclooctan bei 70°C in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des IL-Kations zu ermitteln; in Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse der Messreihe hierzu aufgetragen.

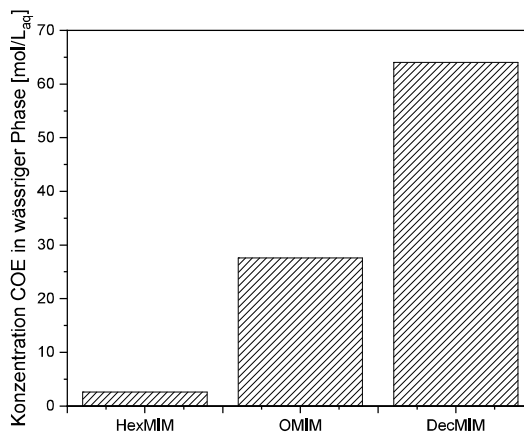


Abbildung 5.10: Lösungsvermögen von den ILs ([HexMIM][BF₄], [OMIM][BF₄] und [DecMIM][BF₄]) für Cyclooctan als stabiler Stellvertreter für Cycloocten in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkylrestes an der ionischen Flüssigkeit; T = 70°C und c(IL) = 350 mmol/L.

Da reines [OMIM]₂[WO₄] sowie die kurzkettingen Homologen dieser IL nur mit großem Aufwand synthetisiert werden können und damit die verfügbaren Mengen der ILs begrenzt waren, wurden die Versuche so durchgeführt, dass Natriumwolframat (Na₂WO₄) mit den jeweiligen Tetrafluorborat-ILs in der wässrigen H₂O₂-Mischung gelöst wurden. Dieser Weg wurde gewählt, da aus den Arbeiten von

Schäffer bekannt war, dass sich katalytisch aktive Wolframat-ILs bilden und man somit den Reaktionsbedingungen der Batch-Versuche so nahe wie möglich kommen konnte [150]. In Abbildung 5.10 ist deutlich zu erkennen, dass bei gleicher IL-Konzentration die Solubilisierung von COA durch die C6-Seitenkette im Dialkylimidazoliumkation um ein Vielfaches schlechter erfolgt als die durch C10-Seitenkette im [DecMIM]-Kation. Dies hat verschiedene Gründe: Bei gleicher IL-Konzentration in der Lösung steht eine unterschiedliche Anzahl an Molekülen zur Mizellbildung zur Verfügung, da sich die CMC-Werte der ILs unterscheiden. Somit bilden sich bei [HexMIM]-Kationen deutlich weniger Mizellen als bei [DecMIM]-Kationen, da der CMC-Wert hier vor allem vom organischen Kation abhängt (CMC-Wert für [HexMIM]X < [DecMIM]X). Zudem führt die kürzere Alkylkette des [HexMIM]-Kations zu kleineren Mizellen, die weniger organische Moleküle aufnehmen können als die größeren Mizellen, die von [OMIM]- bzw. [DecMIM]-Kationen geformt werden. Die [OMIM]-IL liegt erwartungsgemäß zwischen den beiden anderen ionischen Flüssigkeiten. Hier werden nur noch die Ergebnisse für [OMIM]-basierte ionische Flüssigkeiten vorgestellt und diskutiert.

Um die Mizellbildung genauer zu verstehen, wurden CryoTEM-Aufnahmen von [OMIM]₂[WO₄]-Mizellen in 50 Gew.-%igem wässrigen Wasserstoffperoxid an der TU München durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von Wasserstoffperoxid und IL bei 50°C mit Cycloocten gesättigt und nach dem Auftragen auf den Objektträger sofort schockgefroren (-196 °C). Hierdurch wird eine Entmischung, die durch langsames Abkühlen auftritt, und eine dadurch folgende Veränderung der Solubilisierung verhindert. Zum Vergleich wurde CryoTEM-Aufnahme einer ungesättigten Lösung der IL-H₂O₂-Phase angefertigt: In Abbildung 5.11 ist der Vergleich zwischen den gesättigten und ungesättigten Mizellen zu sehen.

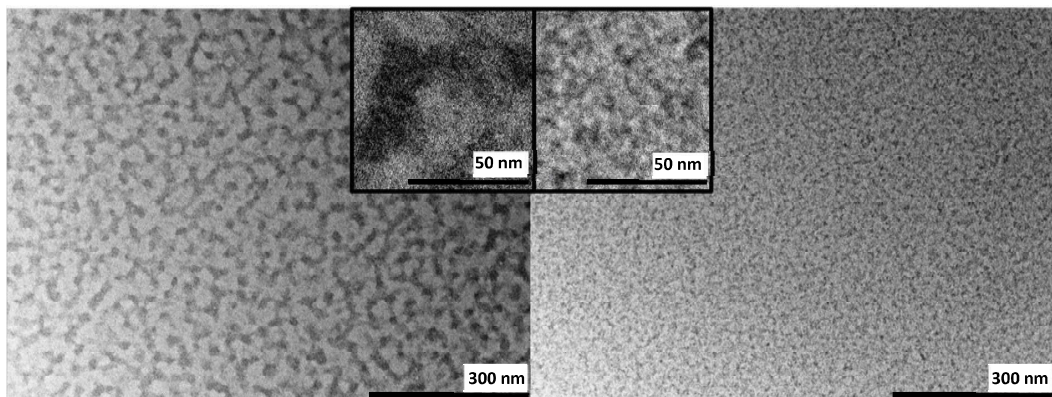


Abbildung 5.11: CryoTEM-Aufnahmen der Mizellen aus [OMIM]₂[WO₄]. Die Lösung wurde bei 70°C mit Cycloocten gesättigt und anschließend schockgefroren. $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}$ Rechts: ungesättigte Lösung aus wässrigem H₂O₂ und [OMIM]₂[WO₄] (durchschnittliche Größe der Mizellen 5-10 nm). Links: Lösung gesättigt mit Cycloocten, resultierendes Wachstum der Mizellen auf 25 nm.

Die gesättigten Mizellen, die in Abbildung 5.11 (links) zu sehen sind, weisen einen mittleren Durchmesser von 25 nm auf, wenn man eine kugelförmige Gestalt der Mizellen annimmt. Allerdings kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, dass sich auch zylinderförmige Mizellen gebildet haben; hierzu erlaubt die CryoTEM-Analyse keinen eindeutigen Schluss. Zudem gibt es keine Möglichkeit zu bestimmen, wie groß die Schichtdicke der gemessenen Probe war. Literaturquellen

geben für CryoTEM-Aufnahmen eine Schichtdicke zwischen 50 und 200 nm an [151]. Die hier durchgeführten Cryo-TEM-Messungen lassen auch den Schluss zu, dass eine zylinderförmige Mizelle eigentlich eine Überlagerung mehrerer Kugelmizellen ist und somit nur scheinbar vorliegt. Für die Bestimmung der mittleren Durchmesser wurden möglichst viele kreisförmige Mizellen herangezogen. Die Menge an COE, die pro Mizelle gelöst werden kann, lässt sich über den Volumenzuwachs der Mizellen berechnen:

$$\begin{aligned} V_{Organik,Mizelle} &= V_{Mizelle,gesättigt} - V_{Mizelle,ungesättigt} \\ &= \frac{4}{3} \pi (d_{Mizelle,gesättigt}^3 - d_{Mizelle,ungesättigt}^3) \end{aligned} \quad (16)$$

Nimmt man vereinfachend an, dass sich die Dichte des Olefins innerhalb und außerhalb der Mizelle nicht unterscheiden, kann mit Formel (17) die Anzahl der Moleküle N an COE bestimmt werden, die pro Mizelle gelöst werden:

$$N_{COE,Mizelle} = \frac{n_{COE,Mizelle}}{N_A} = \frac{\rho_{COE} V_{Organik,Mizelle}}{M_{COE} N_A} \quad (17)$$

Die Menge an IL-Molekülen in einer Mizelle kann über den Platzbedarf, den die IL-Kopfgruppe an der Oberfläche der Mizelle benötigt, abgeschätzt werden; die Größe der Kopfgruppe wurde hier zu $0,5 \text{ \AA}^2$ bestimmt. Die Anzahl der IL-Moleküle in der Mizelhülle kann also mit der folgenden Formel errechnet werden:

$$N_{IL,Mizelle} = \frac{O_{Mizelle}}{A_{Kopfgruppe}} = \frac{\pi r^2}{A_{Kopfgruppe}} \quad (18)$$

Aus diesen beiden Werten, lässt sich nun das Verhältnis zwischen IL- und COE-Molekülen in einer Mizelle bestimmen. Für die [OMIM][BF₄]-Mizellen ergibt sich dabei ein Wert von 0,15 COE-Molekülen pro IL-Molekül. Dies stimmt mit den Werten, die von Schäffer [10] abgeschätzt wurden, gut überein.

Des Weiteren ist es von Interesse, wie sich die Solubilisierungskapazität - und damit auch die Konzentration in den organischen Verbindungen - der IL mit einer sich stetig wandelnden Zusammensetzung der organischen Phase verändert. Die Resultate der Vorversuche zur Löslichkeitsuntersuchung zeigten bereits, dass Cyclooctan und Cycloocten die gleiche Löslichkeit in der mizellaren Phase besitzen. Allerdings war der Einfluss des Epoxids, das im Laufe der Reaktion gebildet wird, zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt. Aufgrund der geringen Vorräte an Wolframat-IL wurde auch diese Versuchsreihe mit [OMIM][BF₄] und Wolframsalzen durchgeführt. In Abbildung 5.12 ist die Konzentration des Reaktanden Cycloocten in der wässrigen Phase in Abhängigkeit vom molaren Anteil von Cycloocten in der organischen Phase aufgetragen.

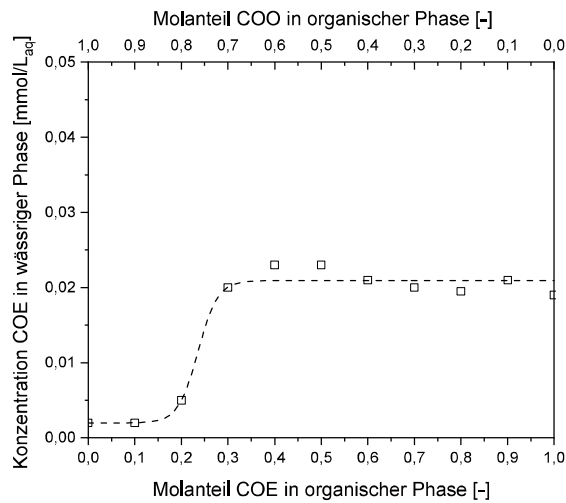


Abbildung 5.12: Konzentration an COE in wässrigem H₂O₂ bei unterschiedlicher Zusammensetzung der organischen Phase im System [OMIM][BF₄] und Na₂WO₄. T = 70°C, c[OMIM][BF₄] = 350 mmol/L.

Bei einem hohen Epoxidanteil (größer als 70%) bzw. einem COE-Anteil in der organischen Phase unter 30% kann kaum Cycloocten in der wässrigen Phase nachgewiesen werden, welcher sich durch die reine Löslichkeit des COEs in der wässrigen Phase erklären lässt. Dies liegt, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, an dem Übergang der IL von der wässrigen Phase in die organische Phase bei einem hohen Epoxidanteil im System. Durch die Anwesenheit des Tetrafluorborat-Anions wird die Löslichkeit der IL in der organischen Phase verbessert, was zu einem Phasenübergang der IL in die organische Phase führt. Bei geringeren Epoxidkonzentrationen (kleiner als 70%) fällt auf, dass sich die Konzentration des Eduktes (COE) in der wässrigen Phase nicht verändert, obwohl sich das molare Verhältnis der beiden organischen Stoffe verändert. Bei gleicher Tendenz der Mizellen, die jeweiligen organischen Verbindungen aufzunehmen, müsste man davon ausgehen, dass sich auch in der Mizelle das Stoffmengenverhältnis der organischen Phase widerspiegelt. Allerdings kann gemessen werden, dass die Mizellen mit einer hohen Selektivität das unpolare COE aufnehmen. Somit ist in den Mizellen fast ausschließlich Cycloocten gelöst.

Um den Phasenübergang der IL analytisch nachzuweisen, wurden Proben der organischen Phase mit und ohne Anwesenheit des Tetrafluorborat-Anions bei verschiedenen Umsatzgraden genommen. Diese wurden mit einer ¹H-NMR Spektroskopie untersucht. In Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 sind die ¹H-NMR-Spektren für einen COO-Anteil von 60 bzw. 90% dargestellt.

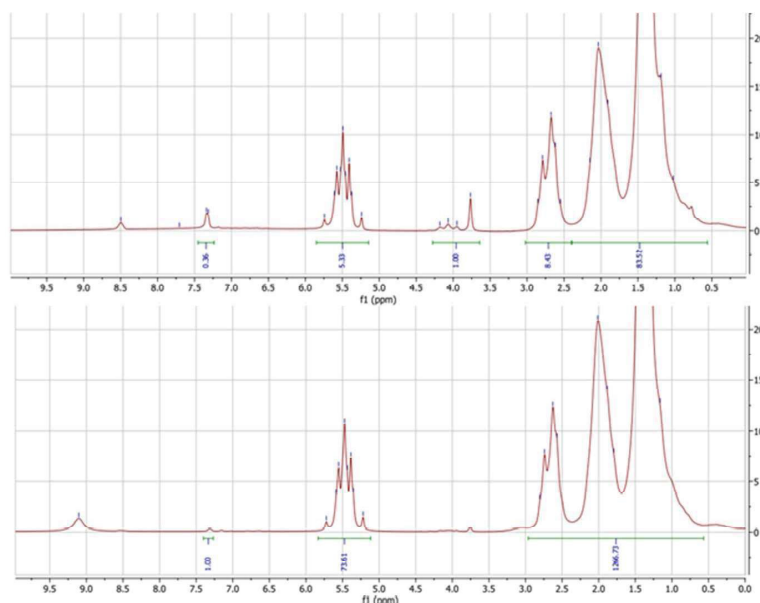


Abbildung 5.13: ^1H -NMR-Spektrum der Zusammensetzung der organischen Phase bei einem Epoxidgehalt von 60%. oben: ohne Na_2WO_4 (nur $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$) zeigt einen Austrag der IL bereits ab 50%, zu erkennen an den Peaks bei 7,5 und 8,5 ppm. Unten: gleiche Lösung nach Zugabe von Natriumwolframat.

In den ^1H -NMR-Spektren sieht man deutlich, dass nicht nur die $[\text{BF}_4]$ -Anionen einen Einfluss auf die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit haben. Während bei einem Epoxidanteil von 60% bereits ein großer Anteil der IL in die organische Phase übergeht, wenn nur $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ in der wässrigen Phase zugegen ist, findet ein solcher Phasentransfer in Gegenwart des Wolframsalzes nicht statt; zumindest ist die Wanderung der IL NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Allerdings erfolgt ein Phasentransfer der IL von der wässrigen in die organische Phase bei einem Epoxidanteil von 90% auch in Anwesenheit des Wolframsalzes; hier wandert auch ein großer Anteil der IL in die organische Phase. Dies ist im ^1H -NMR-Spektrum an den Peaks bei 7,5 und 8,5 ppm zu erkennen, die für das IL-Kation typisch sind.

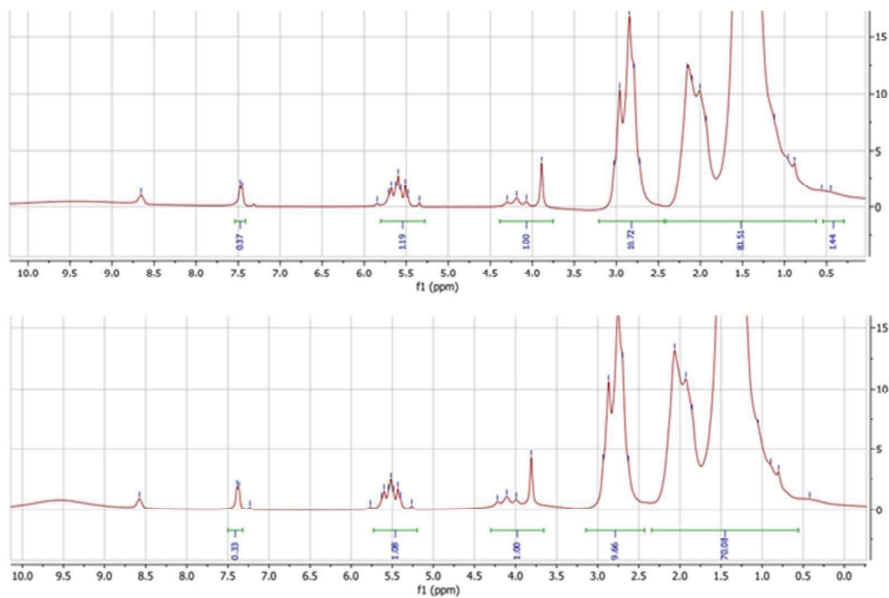


Abbildung 5.14: ^1H -NMR-Spektrum der Zusammensetzung der organischen Phase bei einem Epoxidgehalt von 90% Epoxid. Oben: ohne Na_2WO_4 (nur $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$) zeigt einen Austrag der IL, zu erkennen an den Peaks bei 7,5 und 8,5 ppm. Rechts: gleiche Lösung nach Zugabe von Natriumwolframat, die ebenfalls die Peaks der IL aufweist.

5.1.6 Kritische Mizellkonzentration der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu Bestimmung der kritischen Mizellkonzentration (CMCs) der in dieser Arbeit eingesetzten ionischen Flüssigkeiten vorgestellt und diskutiert. Die kritische Mizellkonzentration ist die Konzentration eines Tensids, bei der Mizellen gebildet werden. Dieser Wert ist für die mizellare Katalyse von großem Interesse, da die Moleküle, die nicht zur Mizellbildung beitragen, auch kaum Einfluss auf die Katalyse ausüben. Diese lagern sich an der Phasengrenzfläche zwischen Organik und der wässrigen Phase an. Da diese um ein Vielfaches geringer ist als die Oberfläche der Mizellen, ist der Beitrag dieser Moleküle zur Aktivität des Gesamtsystems vernachlässigbar. Untersucht wurde der Einfluss der Temperatur, des Lösungsmittels und der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation auf die Mizellbildung. Hierzu wurden Tensiometrie- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

5.1.6.1 Validierung der Messmethode

Da eine Messung des CMC-Werts mit den Standardmesskörpern, die in den gängigen Messmethoden wie Tensiometrie und Konduktometrie eingesetzt werden, durch die Gegenwart von Wasserstoffperoxid nicht möglich war, mussten im Rahmen dieser Arbeit andere Messkörper für die Analyse gefunden werden.

Um die CMC-Werte über die Leitfähigkeit bestimmen zu können, wurde aus diesem Grund eine Leitfähigkeitssonde aus Teflon und Zinn als Elektrodenmaterial verwendet. Zinn bietet sich an, da es eine gute Leitfähigkeit und gleichzeitig sowohl eine vergleichsweise hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber H_2O_2 als auch eine geringe Neigung zur katalytischen Zersetzung von H_2O_2 besitzt. Dies zeigten die Versuche zur Beständigkeit von Wasserstoffperoxid gegenüber Zinn eindeutig. Abbildung 6.1 zeigt, dass während der Versuchsdauer nur ein sehr geringer Teil des Wasserstoffperoxids zersetzt wird. Auch die leichte Blasenbildung an den Elektroden führt zu keiner erhöhten Schwankung der Messwerte. Um die Messmethode zu validieren, wurde eine Testmessung durchgeführt, bei der ein Natriumlaurylsulfat, SDS, verwendet wurde, da von diesem Tensid die CMC-Werte gut bekannt sind. Der Literaturwert der kritischen Mizellkonzentration von SDS in Wasser liegt bei 25 °C bei 8,4 mmol/L [152]. Wie in Abbildung 5.15 zu erkennen ist, liefert die Leitfähigkeitssonde einen CMC-Wert von 8,2 mmol/L, der nur um zwei Prozent abweicht, und die Sonde weist zudem keine Schwankungen in der Messreihe auf. Dies lässt den Schluss zu, dass die Messungen mit der Sn-Leitfähigkeitssonde eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweisen.

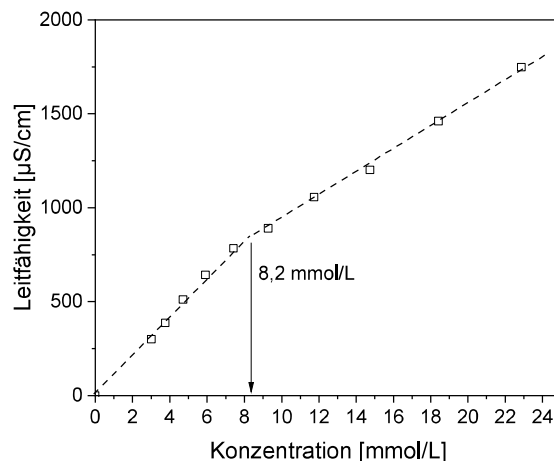


Abbildung 5.15: CMC-Messung mit der selbst-entwickelten Leitfähigkeitssonde mit Zinnelektroden. Konduktometrische Messungen von Natriumlaurylsulfat bei 25°C. Der Knick bei 8,2 mmol/L gibt die Mizellbildung des Tensides an.

Auch für die tensiometrischen Messungen mussten aus den oben genannten Gründen für die Platinplättchen, die üblicherweise verwendet werden, ein Ersatzmaterial gefunden werden. Hierfür konnten Glasplättchen, wie sie für die Mikroskopie verwendet werden, als einfacher Ersatz identifiziert werden, die allerdings einer gewissen Vorbehandlung bedürfen. Da Glas die Zersetzung von Wasserstoffperoxid nicht katalysiert, musste die Zersetzung für dieses System nicht separat getestet werden. Allerdings musste der CMC-Wert für SDS tensiometrisch mit den Glasplättchen bestimmt werden, um die Methode zu validieren. Hier musste überprüft werden, ob die Glasplättchen einen ähnlichen Benetzungswinkel wie die Platinplättchen haben. Zudem musste getestet werden, ob die

durch die Herstellung bedingten leicht rauen Kanten der Glasplättchen zu Schwankungen der Messwerte führen. Daher wurden zwei Messreihen durchgeführt, um zu zeigen, dass verschiedene Glasplättchen das gleiche Ergebnis liefern und mit ein und demselben Plättchen auch eine gesamte Messreihe durchgeführt werden kann. Die Ergebnisse finden sich im Anhang (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2). Die Glasplättchen zeigten nach Aktivierung und Reinigung mit Isopropanol und Abflammen mit einem Gasbrenner (was ebenfalls bei Platinplättchen durchgeführt wird) keinen Unterschied in den Messwerten im Vergleich zum untersuchten Platinmaterial. Auch innerhalb einer Messreihe, bei der mit einem Plättchen mehrere Proben gemessen wurden, wurde keine signifikante Streuung der Messergebnisse gefunden. Abbildung 5.16 zeigt die Ergebnisse für die Oberflächenspannung von Natriumlaurylsulfat in halblogarithmischer Auftragung für eine Testmessung mit Glasplättchen.

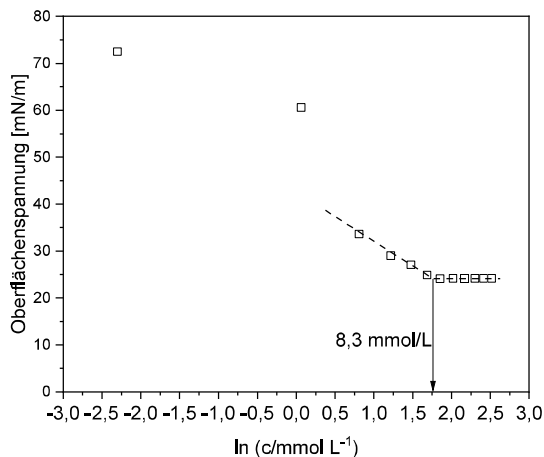


Abbildung 5.16: Tensiometrische Messung von Natriumlaurylsulfat mit Mikroskopierplättchen aus Glas für die Messung bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Die halblogarithmische Auftragung wird gewählt, um den Knick, der dem CMC-Wert entspricht, im Verlauf der Leitfähigkeitsmessung besser erkennen zu können. Auch diese Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung der kritischen Mizellkonzentration mit dem bereits oben erwähnten CMC-Wert von 8,4 mmol/L.

5.1.6.2 Konduktometrische Messung des CMC-Wertes von [OMIM][ReO₄] und [OMMIM][ReO₄]

Für die mizellar katalysierte Epoxidierung von Cycloocten mit den katalytisch aktiven ionischen Flüssigkeiten [OMIM][ReO₄] und [OMMIM][ReO₄] konnte Schäffer [10] bei der Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionsrate zeigen, dass die Steigerung der Reaktionsrate für die IL [OMIM][ReO₄] ab einer Konzentration von 200 mmol/L einen zweiten Knick und damit eine Veränderung

der Steigung des bis dahin linearen Verlaufs aufweist; dieses Verhalten tritt bei $[\text{OMMIM}][\text{ReO}_4]$ nicht auf. Ein solches Verhalten ist meist auf die Veränderung der Mizellenstruktur zurückzuführen, was auch von Schäffer postuliert wurde [10]. Um diese Vermutung zu bestätigen bzw. zu widerlegen, wurde eine konduktometrische CMC-Messung durchgeführt, die es erlaubt, die Struktur der Mizelle zu ermitteln. Die Leitfähigkeitsmessungen für die von Schäffer verwendeten ILs sind in Abbildung 5.17 dargestellt.

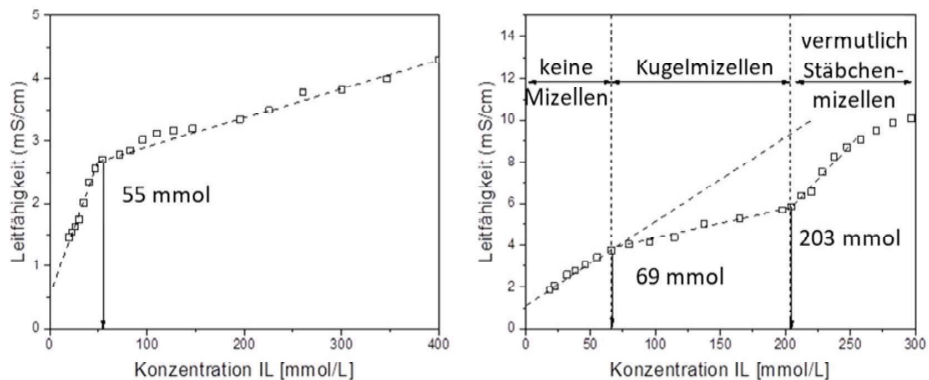


Abbildung 5.17: Vergleich der Messkurven der konduktometrischen Messung von $[\text{OMMIM}][\text{ReO}_4]$ (links) und $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ (rechts); $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ weist einen zweiten Knick bei ca. 200 mmol/L auf.

Die Messungen der Leitfähigkeiten als Funktion der IL-Konzentration bestätigen die Annahme von Schäffer [10], dass sich die Struktur der Mizellen mit steigender Konzentration verändert. Die Leitfähigkeiten erlauben einen Rückschluss auf die Bildung von Mizellen und die Änderung ihrer Struktur, da die Leitfähigkeit abhängig von der Beweglichkeit der Ionen in der Lösung ist. Bei niedrigen IL-Konzentrationen können sich noch keine Mizellen bilden, so dass sich die einzelnen IL-Ionen frei in der Lösung bewegen können. Die Leitfähigkeit nimmt in diesem Bereich linear zu und die Steigung ist hier am höchsten (siehe Abbildung 5.17). Ist die Konzentration der IL ausreichend hoch, also am CMC-Wert der betrachteten IL, beginnt die Mizellbildung, wobei in den meisten Fällen Kugelmizellen gebildet werden. Da diese großen Strukturen, die aus einer Ansammlung vieler IL-Ionen bestehen, eine geringere Beweglichkeit in der Lösung zeigen, steigt die Leitfähigkeit zwar immer noch linear, aber nicht mehr so stark an. Dieses Verhalten kann in der Abbildung 5.17 sowohl im rechten als auch im linken Diagramm erkannt werden. Im Falle von $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ findet sich noch ein zweiter Knick, bei dem dann die Leitfähigkeit wieder linear ansteigt. Hier ist, wie im rechten Graphen der Abbildung 5.17 zu erkennen ist, die Steigung größer als im mittleren Abschnitt. Das stärkere Ansteigen nach dem zweiten Knick spricht dafür, dass die Kugelmizellen ihre Struktur verändern und sich aus diesen entweder Stäbchenmizellen oder eine Flüssigkristallstruktur ausbilden, die zu einer höheren Leitfähigkeit als sphärische Mizellen führen. Nimmt man die Versuchsergebnisse von Schäffer hinzu, so spricht dies eher für die Ausbildung von Stäbchenmizellen [10]. Im Gegensatz dazu befindet sich in der Messung des $[\text{OMMIM}][\text{ReO}_4]$ kein weiterer Knick (linker Graph in Abbildung 5.16). Dies deutet darauf hin, dass

die zusätzliche Methylgruppe in C2-Position des Imidazoliumringes die Bildung der Stäbchenmizellen verhindert bzw. die sphärische Mizellstruktur stabilisiert.

5.1.6.3 Temperaturabhängigkeit der kritischen Mizellkonzentration

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Temperaturabhängigkeit der kritischen Mizellkonzentration von [OMIM][BF₄] untersucht. Der CMC-Wert ist für die Modellierung der Kinetik der Mizellaren Katalyse besonders wichtig, da der CMC-Wert Aufschluss darüber gibt, wie viel IL in der wässrigen H₂O₂-Lösung als Katalysator für die Epoxidierung zur Verfügung steht; d.h. der CMC-Wert muss von der zugesetzten Stoffmenge des Katalysators abgezogen werden, da die frei beweglichen IL-Anionen katalytisch kaum aktiv sind. Aus der Literatur ist bekannt, dass die kritische Mizellkonzentration von Tensiden in dem hier untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur zunimmt [9]. Die diesbezüglich durchgeführten Messungen, die in Abbildung 5.18 wiedergegeben sind, bestätigen dies.

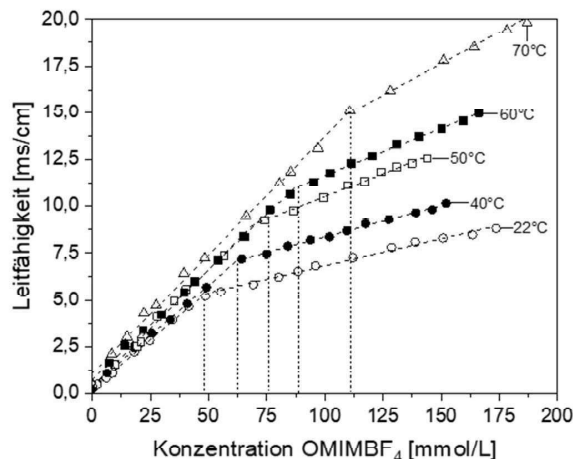


Abbildung 5.18: Konduktometrische Messungen für [OMIM][BF₄] bei Temperaturen von 22-70°C in 50 Gew.-%igem wässrigen H₂O₂. Die kritische Mizellkonzentration nimmt mit steigender Temperatur zu.

Die höhere Steigung vor dem Knick, der dem CMC-Wert entspricht, ist eine Folge der höheren Leitfähigkeit der frei beweglichen Kationen und Anionen, aus denen das Tensid aufgebaut ist, in diesem Fall [OMIM]-Kationen und Tetrafluorboratanionen.

Für kationische Tenside erhöht sich der CMC-Wert oberhalb einer Temperatur von 20°C, wobei der Wert bei ca. 20°C ein Minimum darstellt; unterhalb von 20°C steigt der CMC-Wert wieder an. Dieses Temperaturverhalten lässt sich durch das Zusammenspiel zwei verschiedener Effekte erklären: Mit höherer Temperatur wird die Hydratation der hydrophilen Gruppen verstärkt, wodurch die Mizellbildung begünstigt wird. Andererseits nimmt mit steigender Temperatur die kinetische Energie der polaren Moleküle des Lösungsmittels, die die Hydrathülle um die hydrophobe Alkylkette bilden, zu. Dies erhöht

den Einfluss der unpolaren Gruppe am Tensid, der einer Mizellbildung entgegenwirkt. Dieser Effekt überwiegt bei höheren Temperaturen die Hydratisierung.

Für die IL [OMIM][BF₄], die in dieser Arbeit untersucht worden ist, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und CMC, wie in Abbildung 5.19 zu sehen.

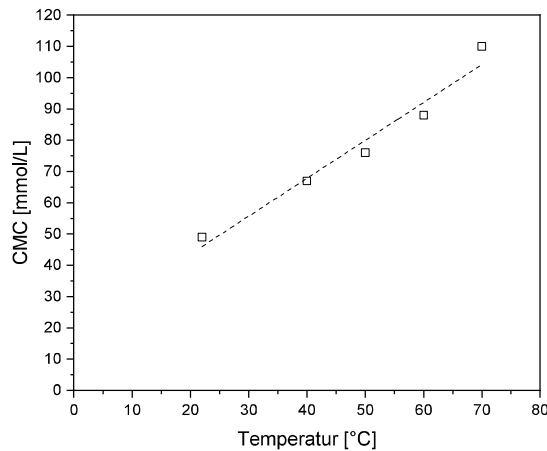


Abbildung 5.19: CMC-Werte von [OMIM][BF₄] in 50 Gew.%igem wässrigen H₂O₂ als Funktion der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich.

Der CMC-Wert von [OMIM][BF₄] lässt sich als Funktion der Temperatur mit der folgenden Geradengleichung berechnen.

$$CMC(T) = 1,031 \frac{mmol}{^{\circ}C L} T[^{\circ}C] + 21 \frac{mmol}{L} \quad (19)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist eine genaue Berechnung des CMC-Werts für verschiedene Temperaturen (zumindest im untersuchten Temperaturbereich) gegeben. Weiterhin kann man aus der Steigung der jeweiligen Geraden vor und nach dem CMC-Wert Schlüsse auf den Grad der Ionisation der Mizellen ziehen, indem man das Modell der gemischten Elektrolyte nach Shanks und Franses heranzieht [153]. Für den hier vorliegenden Fall eines kationischen Tensids bedeutet dies, dass ein Teil α der Anionen des kationischen Tensids von den Mizellen dissoziiert und die Mizellen somit positiv geladen sind. Der Wert α – auch Grad der Ionisation genannt – ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Mizellen und gibt Aufschluss darüber wie stark die Mizellen des Tensids mit ihren jeweiligen Gegenionen interagieren. Der Grad der Ionisation kann gemäß der Formel 19 berechnet werden:

$$\alpha = \frac{\text{Steigung nach dem CMC}}{\text{Steigung vor dem CMC}} \quad (20)$$

Aus dem Grad der Ionisation α kann direkt die Stärke der Bindung der Gegenionen (β) an die Mizellen berechnet werden; hier für die [BF₄]-Anionen:

$$\beta = 1 - \alpha \quad (21)$$

Der Grad der Ionisation für die Messungen aus Abbildung 5.18 berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Grad der Ionisation der Mizellen, berechnet aus den experimentell bestimmten Daten der Temperaturabhängigkeit des CMC-Werts von [OMIM][BF₄].

Temperatur / [°C]	Grad der Ionisation α / [-]
22	0,44
40	0,41
50	0,39
60	0,37
70	0,51

Der Grad der Ionisation beträgt bei den Messungen von 20 bis 60°C im Mittel ca. 0,4, wobei mit steigender Temperatur eine Abnahme der Ionisation zu erkennen ist. Dies kann durch die höhere Ionenbeweglichkeit bei höheren Temperaturen erklärt werden. Je höher die Temperatur, desto mehr kinetische Energie besitzen in diesem Fall die Anionen der Mizelle und können die Anziehungskräfte der hier positiv geladenen Mizelle überwinden. Der erhöhte Wert von 0,51 bei 70°C ist auf das Zinn als Elektrodenmaterial zurückzuführen. Zinn zeigt zwar bei Umgebungstemperaturen nur eine geringe katalytische Wirkung zur Zersetzung von Wasserstoffperoxid, aber bei 70°C zersetzt auch Zinn H₂O₂ katalytisch in nennenswerten Mengen, was an der Elektrode deutliche Bläschenbildung auf der Elektrode zu beobachten war; hierdurch werde die Messwerte naturgemäß ungenauer. Der CMC-Wert konnte zwar über die Tensiometrie bestätigt werden, allerdings war der genaue Wert der Steigung nach dem CMC-Wert auch hier nicht verlässlich zu ermitteln.

5.1.6.4 Abhängigkeit der kritischen Mizellkonzentration von der Länge der Alkylgruppe am Methylimidazoliumring

In dieser Arbeit wurden die CMC-Werte für die ionischen Flüssigkeiten [HexMIM][BF₄], [OMIM][BF₄], [DecMIM][BF₄], [DodMIM][BF₄], [HexMIM]Cl, [OMIM]Cl, [DecMIM]Cl und [DodMIM]Cl in wässrigem H₂O₂ (50 Gew.% in Wasser) mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Oberflächenspannungsmessungen bestimmt, um den Einfluss des CMC-Werts auf die Katalyse in den späteren Kapiteln beurteilen zu können. Es ist bereits sehr gut untersucht worden, dass Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten in Wasser Mizellen bilden können [9]. Die Ergebnisse, die in der Literatur zu finden sind, zeigen eindeutig, dass der CMC-Wert mit steigender Alkylkettenlänge immer weiter abnimmt. Jungnickel et al. berichten, dass ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und dem CMC-Wert besteht

[9]. Für die, in dieser Arbeit zumeist verwendeten, Tetrafluorborat-ILs wurde dieser Zusammenhang sowohl in Wasser, als auch in wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen untersucht.

Der Einfluss der IL-Konzentration auf die Oberflächenspannung der vier Tetrafluorborat-ILs ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die zugehörigen CMC-Werte und die Daten für die Leitfähigkeit und Oberflächenspannung sind in Tabelle 5.6 aufgeführt und werden mit Literaturwerten für die CMC-Werte in Wasser verglichen.

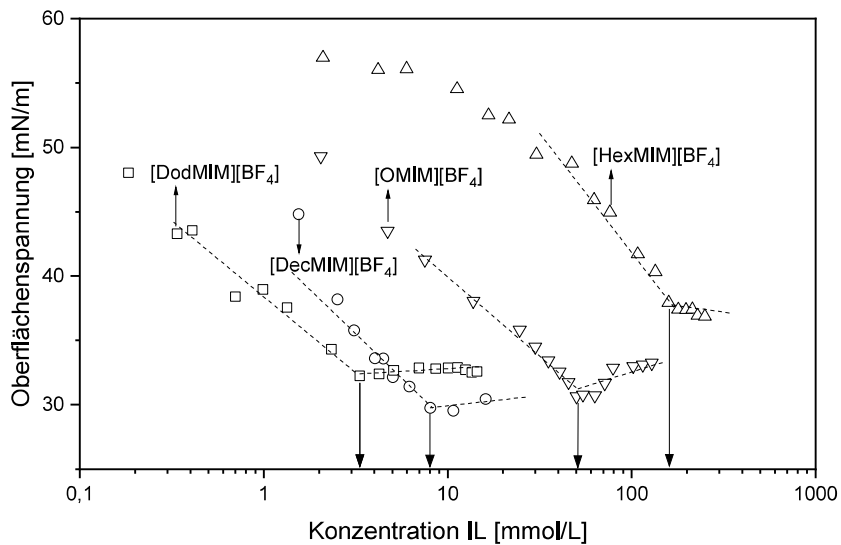


Abbildung 5.20: Tensiometrische Messungen von [HexMIM][BF₄], [OMIM][BF₄], [DecMIM][BF₄] und [DodMIM][BF₄] - gelöst in 50 Gew.%igem wässrigen H₂O₂ bei 25°C.

Die CMC-Werte von [OMIM]Cl in Wasser variieren zwischen 90 und 220 mmol/L, wohingegen hier ein CMC-Wert in Wasserstoffperoxid (50 Gew-% in Wasser) von 56 mmol/L gemessen wurde. Das deutet darauf hin, dass das Lösungsmittel (vor allem die Polarität des Lösungsmittels) einen signifikanten Einfluss auf den CMC-Wert des betrachteten Tensids hat. Ähnliche Trends sind auch bei den anderen in der Literatur angegebenen Referenzwerten zu beobachten. Ein möglicher Grund für diese Änderung der kritischen Mizellkonzentration zwischen Wasser und wässrigem Wasserstoffperoxid liegt in den unterschiedlichen Dipolmomenten beider Lösungsmittel. Während Wasser ein Dipolmoment von 1,8 D besitzt, liegt das Dipolmoment von H₂O₂ bei 2,26 D. Dies wird in Mischungen von Wasser und Wasserstoffperoxid die Interaktion des Lösungsmittels mit der Alkylkette des Tensids beeinflussen und damit den CMC-Wert verändern. Eine weitere Ursache, die die Abweichung der Werte zwischen Wasser und wässrigem H₂O₂ erklären kann, ist die veränderte Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in den jeweiligen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.6: CMC bei Raumtemperatur in wässrigem H₂O₂ (50 wt%) der reinen IL des beigefügten Salzes. Salze wurden in äquimolarer Konzentration in Bezug auf die IL-Konzentration hinzugefügt.

Ionische Flüssigkeit	CMC in H ₂ O ₂ / [mmol/L]		CMC in H ₂ O / [mmol/L] ²⁰
	Leitfähigkeit	Oberflächenspannung	
[HexMIM]Cl	180	178	900
[OMIM]Cl	56	60	90 – 220
[DecMIM]Cl	10,2	11	18
[DodMIM]Cl	3,1	3,4	4
[HexMIM][BF ₄]	160	164	-
[OMIM][BF ₄]	47	48	-
[DecMIM][BF ₄]	8	8,4	-
[DodMIM][BF ₄]	2,3	3,1	7,6 - 9,2
[TetradecMIM][BF ₄]	-	-	2,8
[OMIM][BF ₄] + Na ₂ WO ₄	47	45	-
[OMIM] ₂ [WO ₄]	52 ^a	43 ^a	-
[OMIM][BF ₄] + NaReO ₄	48	43	-
[OMIM][ReO ₄]	51	48	-
[OMIM][BF ₄] + NaCl	51	53	-

Der Vergleich zwischen den CMC-Werten von [OMIM]BF₄ in den beiden Lösungsmitteln ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Die CMC-Werte bilden in halblogarithmischer Darstellung eine Gerade, wobei beide Geraden parallel verlaufen und die Gerade für wässriges Wasserstoffperoxid nach unten verschoben ist.

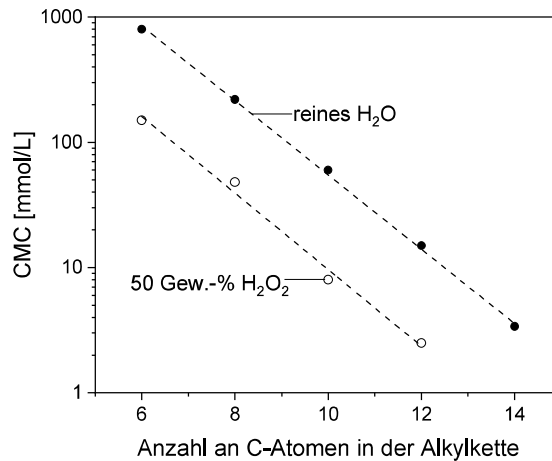


Abbildung 5.21: Linearer Zusammenhang zwischen Alkylkettenlänge und CMC-Wert von HexMIM bis TetradecanMIMBF₄. Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

Zusätzlich wurde untersucht, ob die experimentell bestimmten Daten das Stauff-Klevens-Gesetz bestätigen. Das Stauff-Klevens-Gesetz ist eine empirische Gleichung (22), mit der der CMC-Wert als Funktion der Alkylkettenlänge abgeschätzt werden kann:

$$\log\left(\frac{CMC}{\text{mmol l}^{-1}}\right) = A + B N_c \quad (22)$$

Dabei sind A und B Konstanten, die auf das spezifische Tensid-Lösungsmittel-System angepasst werden. N_c beschreibt die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Beiden Konstanten können physikalische Eigenschaften des Systems zugeschrieben werden. So beschreibt die Konstante A die Art und die Eigenschaften der hydrophoben Gruppen des Tensidmoleküls, sowie die Interaktionen des Tensids mit dem polaren Lösungsmittel. Die Konstante B beschreibt den Einfluss der Anzahl der Methylgruppen im hydrophoben Teil des Tensidmoleküls auf den CMC-Wert.

Die für die Formel verwendeten Daten sind in Abbildung 5.21 dargestellt und es ergeben sich für 50 Gew.-% H₂O₂ in Wasser folgende Parameter für die oben genannte Gleichung:

$$\log\left(\frac{CMC}{\text{mmol l}^{-1}}\right) = 4.04 - 0.3 N_c \quad (23)$$

Verglichen mit den Werten von Jungnickel et al. für den CMC-Wert in Wasser sind die Steigungen der Geraden sehr ähnlich (-0.3 vs. -0.28). Dies weist darauf hin, dass die Änderung der kritischen Mizellkonzentration aufgrund der Addition von Methylgruppen an die hydrophobe Alkylgruppe des Tensids nicht von der Art des Lösungsmittels abhängig ist. Die absoluten CMC-Werte für die untersuchten ILs sind ungefähr um einen Faktor 5 niedriger als die Werte in reinem Wasser (y-Achsenabschnitt 4,51 in wässrigem H₂O₂, im Gegensatz 4,04 in reinem Wasser). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sich die Interaktion der hydrophoben Kopfgruppen des Tensids mit dem Lösungsmittel stark verändert, wenn Wasserstoffperoxid im System vorhanden ist.

5.1.6.5 Einfluss ausgewählter Wolframat-Salze auf den CMC-Wert der ionischen Flüssigkeit [OMIM][BF₄] in wässrigem H₂O₂

Die Darstellung reiner, katalytisch aktiver ionischer Flüssigkeiten, die Mizellen bilden und somit als mizellare Katalysatoren eingesetzt werden können, ist mitunter mit einem erheblichen synthetischen Aufwand verbunden. Dies ist auch für die katalytisch aktiven Wolframat-ILs der Fall. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen und ausreichende Mengen an ionischer Flüssigkeit für die Untersuchungen zu erhalten, wurden in dieser Arbeit die mizellaren Katalysatoren auf einem anderen Weg hergestellt. Hierzu wurde ein anorganisches Salz, das das aktive Anion enthält, und eine ionische Flüssigkeit, die ein mizellbildendes Kation besitzt, in einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung gelöst. Bei der Auswahl der IL ist dabei zu beachten, dass das Anion inert ist und somit H₂O₂ nicht katalytisch zersetzt. In dieser Arbeit fiel die Auswahl der IL auf [OMIM][BF₄] und Natriumwolframat oder Wolframsäure, da das Wolframat die Epoxidierung katalysiert und Tetrafluoroborat keine nennenswerte Neigung zeigt Wasserstoffperoxid katalytisch zu zersetzen. Beide Salze reagieren in der Weise, dass sich eine Mizelle aus [OMIM]₂[WO₄] formt und NaBF₄ in der wässrigen Phase gelöst vorliegt. Diese Syntheseroute führt jedoch dazu, dass sich in der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung neben dem mizellaren Katalysator auch ein weiteres Salz – im Idealfall durch einen vollständigen Austausch nur NaBF₄ – in Lösung befindet. Somit kann durch die Änderung der Ionenstärke der Lösung ein Einfluss auf die Mizellbildung und den CMC-Wert nicht ausgeschlossen werden. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Mizelle neben Wolframat- auch Tetrafluoroboratanionen enthält. Es galt also zu klären, inwieweit sich der CMC-Wert des mizellaren Katalysators [OMIM]₂[WO₄] vom CMC-Wert eines Gemischs aus Na₂WO₄ und [OMIM][BF₄] in der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung unterscheidet. Für die tensiometrischen Messungen wurde zu einer Lösung aus [OMIM][BF₄] in wässrigem H₂O₂ zusätzlich äquimolar zur IL-Menge Wolframat gegeben und anschließend solange gerührt, bis sich das Salz vollständig gelöst hat. Die Ergebnisse dieser tensiometrischen Messungen wurden anschließend mit den tensiometrischen Messungen des von F. Schmidt an der TU München hergestellten reinen [OMIM]₂[WO₄] verglichen. Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Aus den Daten in Tabelle 5.6 ist klar ersichtlich, dass durch die Zugabe von Na₂WO₄ der CMC-Wert sehr gut mit dem Wert für reines [OMIM]₂[WO₄] übereinstimmt. Die Annahme, dass die Anionen nahezu vollständig austauschen und die Mizelle überwiegend aus [OMIM]₂[WO₄] besteht, erscheint folglich gerechtfertigt. So liegt die kritische Mizellkonzentration von [OMIM][BF₄] in H₂O₂ sehr nahe bei dem von reinem [OMIM]₂[WO₄] in H₂O₂. Der CMC-Wert von [OMIM]₂[WO₄] liegt ca. um die Hälfte niedriger, da [OMIM]₂[WO₄] zwei tensidisch wirkende Kationen beinhaltet. Somit ist der CMC-Wert bezogen auf die Anzahl der Tensidmoleküle konstant.

5.1.6.6 Einfluss von Cycloocten und Cyclooctenoxid auf die kritische Mizellkonzentration

Für die ionische Flüssigkeit [OMIM][BF₄], die in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielt, wurde überprüft, ob die kritische Mizellkonzentration durch die Anwesenheit von Cycloocten bzw. Cyclooctenoxid (oder

Mischungen beider Komponenten) beeinflusst wird. Für diese Versuchsreihe wurden Lösungen mit verschiedenen IL-Konzentrationen bei Raumtemperatur hergestellt und anschließend mit Cycloocten oder beiden organischen Komponenten (50% Cycloocten) gesättigt, bis sich eine zweite Phase ausgebildet hat. Die Mischung wurde zunächst intensiv gerührt und nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit einer Pipette in das Messgefäß des Tensiometers gegeben. Alle Messungen zeigten, dass die beiden organischen Verbindungen oder ihre Mischungen den CMC-Wert nicht beeinflussen. Die im Vergleich zum Olefin höhere Polarität der Epoxidmoleküle hat also keinen Einfluss auf die Mizellbildung in dem System. Abbildung 5.22 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe einer mit Cycloocten gesättigten IL/Wasserstoffperoxidlösung. Der CMC-Wert verändert sich dabei im Vergleich zu einer ungesättigten Lösung (ohne Organik) nicht.

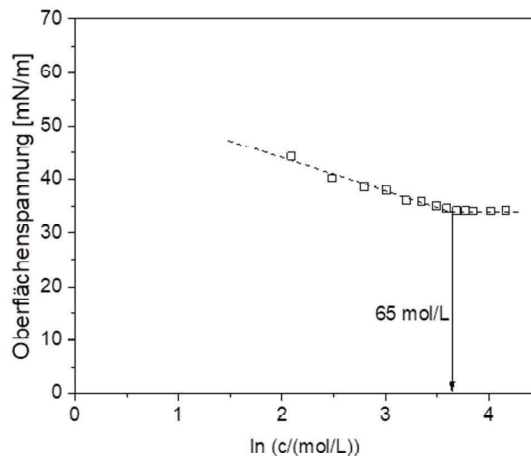


Abbildung 5.22: Tensiometrische CMC-Messung einer mit Cycloocten gesättigten Lösung aus [OMIM][BF₄] in 50 Gew.-%igem H₂O₂.

5.2 Epoxidierung von Cycloocten mit mizellaren Katalysatoren synthetisiert aus Wolframat und ionischen Flüssigkeit mit inertem Anion

In diesem Kapitel wird die katalytische Aktivität verschiedener mizellarer Katalysatoren, die durch Lösung von Natriumwolframat und/oder Wolframsäure sowie einer ionischen Flüssigkeit mit inertem Anion in wässrigem H₂O₂ hergestellt wurden, beschrieben. Zuerst wurde ein Katalysatorscreening durchgeführt. Das heißt, es wurde nach der besten Wolframat/IL-Kombination gesucht. Weiterhin wurde eine Gleichung zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Epoxidierung von Cycloocten auf der Basis eines Potenzansatzes entwickelt. Das effektivste Katalysatorsystem wurde zudem noch mit einem literaturbekannten Additiv, Phenylphosphonsäure, modifiziert. Diese Modifikation erwies sich als erfolgreich und konnte die Reaktionsrate der Epoxidierung deutlich erhöhen. Auch hierfür wurde

eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt. Die kinetischen Gleichungen waren dann die Grundlage für eine Modellierung der Reaktion im Batch-Reaktor.

5.2.1 Versuche zur Ermittlung einer Stofftransportlimitierung im Batch-Reaktor

Bei der vorliegenden Reaktion handelt es sich, wie zu Beginn der Arbeit beschrieben, um eine Zweiphasenreaktion. Hierbei befindet sich der mizellare Katalysator in einer wässrigen H_2O_2 -Lösung und der organische Reaktand Cycloocten sowie das Produkt Cyclooctenoxid bilden die zweite, organische Phase. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Cyclooctens in der Katalysatorphase, die zusätzlich das Oxidans, Wasserstoffperoxid, enthält, ist der Stoffübergang von der organischen in wässrige Phase von entscheidender Bedeutung. Daher sollte auch untersucht werden, ob gegebenenfalls eine Stofftransportlimitierung über die Phasen hinweg für das Olefin vorliegt, da ansonsten die intrinsische Kinetik nicht korrekt bestimmt werden kann. Im hier vorliegenden System einer mizellaren Katalyse muss man eigentlich drei Stofftransportvorgänge betrachten:

- Stoffübergang von der organischen in die wässrige Phase,
- Stoffübergang zwischen organischer Phase und Mizellen und
- Stoffübergang zwischen Mizellen und wässriger Phase.

Für die hier untersuchte Reaktion ist vor allem der Stoffübergang zwischen der organischen Phase und den Mizellen entscheidend, da durch die geringe Löslichkeit des Reaktanden in der wässrigen H_2O_2 -Phase ohne die Mizellen kaum eine Reaktion in der wässrigen Phase stattfindet. Durch die geringe Größe der Mizellen und der damit sehr großen Kontaktfläche zwischen Mizellen und wässriger Phase kann eine Stofftransportlimitierung zwischen Mizellen und wässriger Phase ausgeschlossen werden. Der Stofftransport zwischen Cycloocten und wässriger H_2O_2 -Phase wird maßgeblich durch die Grenzfläche dieser beiden Phasen beeinflusst. Im Batch-Reaktor kann eine Maximierung der Grenzfläche durch die Erhöhung der Rührerdrehzahl mit einem Magnetrührer erreicht werden. Durch die Steigerung der Rührgeschwindigkeit werden die Tröpfchen der organischen Phase durch die erhöhten Scherkräfte, die der Rührer hervorruft, zerkleinert bis eine Emulsion aus Tröpfchen in der wässrigen Phase entsteht. Gleichungen zur Abschätzung der Tröpfchengröße für Magnetrührern sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, allerdings ist davon auszugehen, dass die Tröpfchen einer so genannten weißen Emulsion einen Größenbereich zwischen 0,1 und 100 μm aufweisen. Durch das hohe Verhältnis des Volumens der organischen Matrix zum Volumen der wässrigen Phase ist zudem davon auszugehen, dass die Größenverteilung der Tröpfchen eine hohe Streuung aufweist. Um den Bereich der Stofftransportlimitierung zu erfassen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in der die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Rührerdrehzahl ermittelt wurde. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe bei 70°C für das mizellar-katalytische System $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ und $\text{Na}_2\text{WO}_4 / \text{H}_2\text{WO}_4$ sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

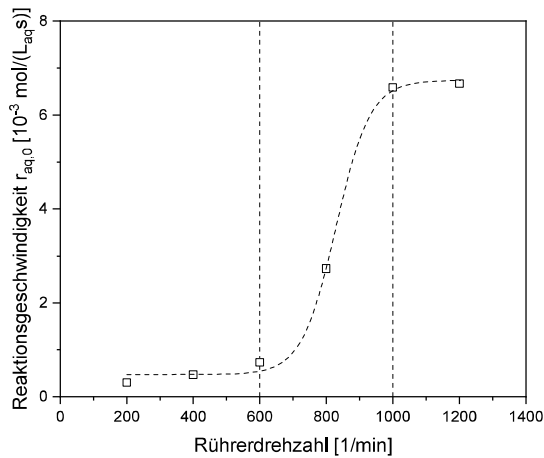


Abbildung 5.23: Reaktionsrate r in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl des Magnetrührers. Bedingungen: $T = 70^{\circ}\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bis zu einer Rührerdrehzahl von 600 min^{-1} das zweiphasige System keine gute Durchmischung aufweist. Dies war auch optisch zu erkennen, da die organische Phase große Blasen im Reaktor ausformte und sich keine Emulsion ausbildete. Bis zu einer Rührerdrehzahl von 1000 min^{-1} ist eine deutliche Steigerung der Reaktionsrate zu erkennen. Die Tröpfchen werden in diesem Drehzahlbereich durch den Rührer weiter zerkleinert, und es war eine milchig trübe Reaktionslösung im Reaktor zu sehen. Oberhalb einer Rührerdrehzahl von 1000 min^{-1} ist keine weitere Steigerung der Reaktionsrate zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktionsrate hier keiner Stofftransportlimitierung mehr unterliegt und die Kontaktfläche zwischen der organischen Phase und der mizellaren wässrigen H_2O_2 -Phase so groß ist, dass keine Stofftransportlimitierung mehr vorliegt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch bei den höheren Reaktionsraten des Wolframatkatalysators keine Stofftransportlimitierung auftritt und intrinsische kinetische Daten gemessen werden können, wenn die Rührerdrehzahl oberhalb von 1000 min^{-1} liegt.

5.2.2 Screening nach der aktivsten Kombination aus ionischer Flüssigkeit und Wolframsalz für die Epoxidierung von Cycloocten

In diesem Kapitel wird das Katalysator-Screening für die Epoxidierung von Cycloocten beschrieben. Dabei wurde vor allem auf folgende Kriterien geachtet: Die Fähigkeit des mizellaren Katalysators das Edukt in der wässrigen Phase zu lösen, sowie Aktivität und Selektivität des mizellaren Katalysators.

5.2.2.1 Katalysator-Screening

In der Arbeit von Schäffer [10], die der Ausgangspunkt für die hier vorliegende Arbeit ist, findet sich bereits für die Epoxidierung von Cycloocten mit einem Perrhenat-basierten Mizellaren Katalysator eine Variation der Alkylkettenlänge am tensidischen Dialkylimidazoliumkation, allerdings ohne exakte Kenntnisse über die Mizellaren Eigenschaften der jeweiligen Systeme zu haben. Die vielversprechendsten Kandidaten für die Epoxidierung wurden aus diesem Grund für das Wolframat-Anion getestet und mit Hilfe der Ergebnisse aus Kapitel 5.1.6 ausgewertet. Für das Katalysator-Screening wurden Parameter für einen Standardversuch festgelegt und diese Versuche anschließend mit den ILs [OMIM][BF₄], [DecMIM][BF₄] und [HexMIM][BF₄] sowie Na₂WO₄ und H₂WO₄ + Na₂WO₄ durchgeführt. In Abbildung 5.24 sind die Umsatzkurven als Funktion der Reaktionszeit der drei IL-Wolframat-Systeme dargestellt.

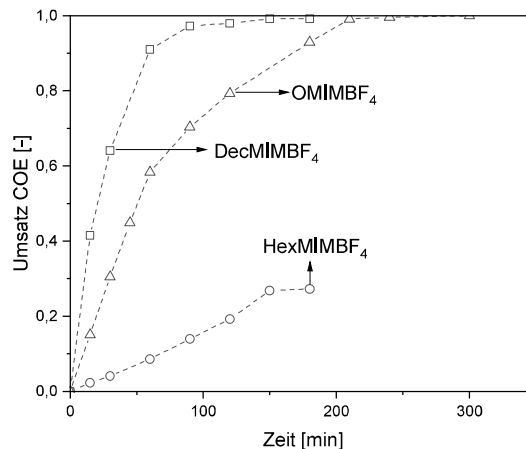


Abbildung 5.24: Katalysator-Screening unter Variation der Alkylkettenlänge am Imidazoliumring mit den Katalysatoren [HexMIM][BF₄]/H₂WO₄/Na₂WO₄, [OMIM][BF₄]/H₂WO₄/Na₂WO₄ und [DecMIM][BF₄]/H₂WO₄/Na₂WO₄. Bedingungen: T = 70°C; c([OMIM]BF₄) = 350 mmol/L; c(Na₂WO₄) = 75 mmol/L; c(H₂WO₄) = 75 mmol/L.

Der Umsatz von Cycloocten ist bei der Verwendung von [HexMIM][BF₄] deutlich niedriger als im Falle von [OMIM][BF₄] und [DecMIM][BF₄]. Das heißt, dass mit zunehmender Länge der Alkylkette bei gleicher Stoffmenge eingesetzter IL die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Diese Erhöhung der Aktivität lässt sich darauf zurückführen, dass der CMC-Wert mit steigender C-Zahl der Seitenkette abnimmt und damit bereits bei geringeren IL-Konzentrationen Mizellen gebildet werden und sich die Löslichkeit des Cyclooctens in den Mizellen mit der Länge der Seitenketten erhöht. Das heißt, dass die Konzentration am Katalysator höher ist und folglich die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies wird in Abbildung 5.25 veranschaulicht; das Diagramm zeigt, dass der Schluss naheliegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten und das Lösungsvermögen für die einzelnen ILs mit der Aktivität der Epoxidierung von Cycloocten zusammenhängen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass zwar die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Volumen der wässrigen Phase beim Einsatz der drei ILs unterschiedlich ist, allerdings, wenn man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion betrachtet, unterscheiden sich die drei ILs kaum.

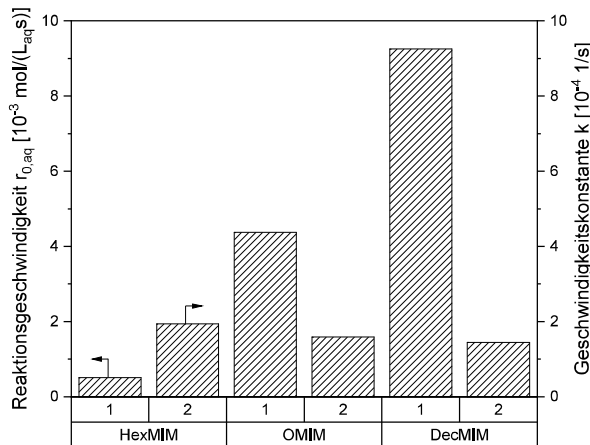


Abbildung 5.25: Variation der Alkylkettenlänge des Imidazoliumringes mit dem Katalysator $[\text{OMIM}]\text{BF}_4 + \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$. Bedingungen: $T = 70^\circ\text{C}$; $c([\text{OMIM}]\text{BF}_4) = 350 \text{ mmol/L}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$; $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$.

Der Unterschied der Reaktionsraten lässt sich alleine durch die Unterschiede in CMC und das Lösungsvermögen für das Edukt erklären. Während im Falle von $[\text{HexMIM}][\text{BF}_4]$ nur $0,005 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$ an Cycloocten in der Mizellaren Phase gelöst werden können, ist es bei $[\text{DecMIM}][\text{BF}_4]$ die fünffache Menge. Nimmt man nun an, dass die Löslichkeiten auch auf die katalytisch aktiven Mizellen $[\text{HexMIM}]_2[\text{WO}_4]$ bei $[\text{DecMIM}]_2[\text{WO}_4]$ übertragen werden können (da die Mizellen Cycloocten schnell katalytisch umsetzen, ist eine Bestimmung der Löslichkeit des Olefins in den Wolfram-ILs nur schwer möglich), bestätigt sich die Annahme, dass das Imidazoliumkation in der Reaktion die Rolle des Lösungsvermittlers annimmt und die Konzentration an Olefin am Katalysator erhöht, aber keinen direkten Einfluss auf die katalytisch aktive Spezies des Wolframat (oder Perrhenats) ausübt. Dies ist eine wichtige Voraussetzung dafür das modulare Katalysatorsystem genauer untersuchen zu können, da mit dieser Annahme lösungs- und katalytische Eigenschaften getrennt voneinander betrachtet werden können. Des Weiteren lässt sich so auch verstehen, warum die anorganischen Wolframat- und Perrhenatsalze keine katalytische Aktivität zeigen: Es ist schlicht zu wenig Olefin in der wässrigen H_2O_2 -Lösung vorhanden.

Die Epoxidierung mit $[\text{DecMIM}][\text{BF}_4]$ führte während der Versuchszeit zur Bildung einer großen dritten Phase. Dies konnte ebenfalls, wenn auch in geringerem Ausmaß, im Falle von $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ festgestellt werden. Näheres dazu findet sich in Kapitel 5.1. Auch im Falle von $[\text{DecMIM}][\text{BF}_4]$ besteht die dritte Phase hauptsächlich aus dem Epoxid und der IL. Die dritte Phase führte zudem dazu, dass sich der Zeitraum, der für die Phasentrennung notwendig war, verlängerte, wodurch sich natürlich auch die

Probennahme verzögerte (25 Sekunden bis die Phasen vollständig getrennt waren im Gegensatz zu 5 Sekunden für [OMIM][BF₄] bzw. [HexMIM][BF₄]).

Als Zwischenergebnis des Katalysator-Screenings lässt sich also festhalten, dass [OMIM]-basierte Mizellare Katalysatoren den besten Kompromiss aus Lösungsvermögen und Phaseigenschaften (im Sinne der Vermeidung einer dritten Phase) für die Epoxidierung von Cycloocten darstellen. Bei [HexMIM]-basierten Mizellen ist die Solubilisierung des organischen Eduktes in der wässrigen Phase zu gering und damit ist auch die Reaktionsgeschwindigkeit klein. Im Falle der [DecMIM]-basierten Mizellaren Katalysatoren ist zwar die Löslichkeit für das Olefin und damit verbunden die Reaktionsgeschwindigkeit für die hier untersuchten ILs am höchsten, doch die Bildung einer dritten Phase während der Reaktion ist für einen kontinuierlichen Prozess von Nachteil, da sich die Phasentrennung verzögert und der verfahrenstechnische Aufwand sich erhöht.

5.2.2.2 Katalysator-Screening – Auswahl der Wolframatsalze

Für die Wahl des richtigen Katalysators, sind folgende Eigenschaften bedeutsam:

- geringe Aktivität in Bezug auf die Zersetzung von Wasserstoffperoxid,
- hohe Aktivität in Bezug auf die Epoxidierung des Alkens und
- hohe Selektivität zum Epoxid.

Wie bereits in einem vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist die Synthese eines hochreinen mizellaren Katalysators synthetisch bisweilen sehr aufwendig. Um eine ausreichende Menge für die katalytischen Experimente zu generieren, kann der mizellare Katalysator in situ gebildet werden, wenn eine tensidisch wirkende, aber katalytisch inaktive IL mit einem anorganischen Wolframatsalz in der wässrigen H₂O₂-Lösung gelöst werden. Hierbei findet ein Anionenaustausch statt, durch den sich der mizellare Katalysator bildet. Voraussetzung ist natürlich, dass sowohl die ionische Flüssigkeit als auch das Wolframatsalz in ausreichenden Mengen und rein zugänglich sind. Als anorganische Wolframatsalze wurden in dieser Arbeit hauptsächlich Na₂WO₄ und H₂WO₄ verwendet; K₂WO₄ wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von KBF₄ in der Reaktionslösung beim Anionenaustausch mit [OMIM][BF₄] für die Batch-Reaktionen nicht weiter betrachtet. Es zeigte aber trotz des weißlichen Niederschlages eine ähnliche Reaktionsrate und sonstige Eigenschaften wie Na₂WO₄. Die Salze wurden unter Standardbedingungen auf ihre Eignung für die mizellare Katalyse untersucht. In Abbildung 5.26 sind die Umsatzkurven der einzelnen IL/Wolframatsalz-Kombinationen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gezeigt.

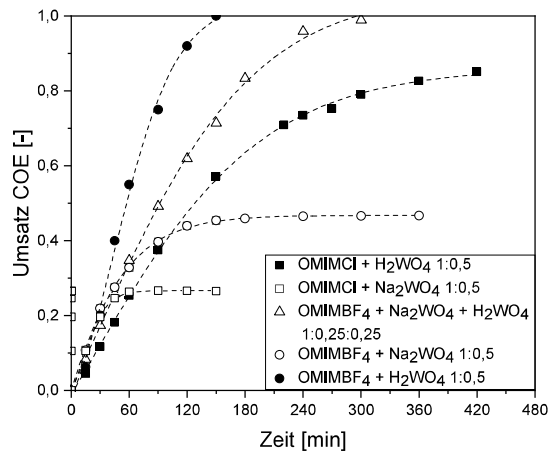


Abbildung 5.26: Screening nach dem meist geeigneten Wolframatanion. [OMIM][BF₄] + H₂WO₄ zeigt die höchste Reaktionsrate. [OMIM][BF₄] und eine Mischung aus Na₂WO₄ und H₂WO₄ zeigt eine ähnlich hohe Reaktionsrate. T = 70°C; c([OMIM]X) = 350 mmol/L; c([WO₄]²⁻) = 150 mmol/L.

Die Reaktionsraten zu Beginn sind für alle getesteten Systeme mit Ausnahme von [OMIM]Cl+H₂WO₄ vergleichbar, sodass man daraus schließen kann, dass in den Systemen eine ähnliche aktive Spezies gebildet wird. Abbildung 5.25 zeigt zudem, dass für die beiden Systeme aus [OMIM]Cl + Na₂WO₄ sowie [OMIM][BF₄] + Na₂WO₄ nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten kein Vollumsatz erreicht wird. Dies kann dadurch verursacht worden sein, dass mit der Zeit die aktive Spezies deaktiviert oder Wasserstoffperoxid als Nebenreaktion zersetzt wird. Diese Nebenreaktion ist für Halogenidionen wie Bromid bekannt. Eine genauere Untersuchung dieses Phänomens wird in Kapitel 5.2.3 vorgenommen. Der niedrigere pH-Wert der Reaktionslösung, der durch den Zusatz von Wolframsäure verursacht wird, erhöht die Stabilität des Wasserstoffperoxids, was auch durch eine verminderte Schaumbildung, sprich Zersetzung in H₂O mit dem Produkt O₂, im Reaktionsgefäß zu beobachten war. Der geringe pH-Wert führt für zu einer Steigerung der Reaktionsrate der Epoxidierung. Für das System aus [OMIM][BF₄] + H₂WO₄ ging dies allerdings zu Lasten der Selektivität, die von > 99% auf ca. 50% abfiel. Dieser Effekt kann nicht nur durch den pH-Wert der Reaktionslösung erklärt werden, da für das System aus [OMIM]Cl + H₂WO₄ ein ähnlicher pH-Wert gemessen wurde, aber keine Selektivitätsänderung zu erkennen war. Die Kombination aus dem niedrigen pH-Wert und dem Tetrafluoroboratanion erhöht die Chance auf eine Ringöffnung des Epoxidringes und damit die Bildung des hauptsächlichen Nebenproduktes Cyclooctandiol. Das Screening ergab, dass das Katalysatorsystem bestehend aus einer Mischung aus H₂WO₄, Na₂WO₄ und [OMIM][BF₄] die besten Ergebnisse in der Epoxidierung in Bezug auf Aktivität und Selektivität liefert. Die reine Wolframat-IL [OMIM]₂[WO₄], die vom Projektpartner an der TUM synthetisiert wurde, liefert im Experiment die gleichen kinetischen Daten wie das Katalysatorsystem aus [OMIM][BF₄] + Na₂WO₄. Dies deutet darauf hin, dass das Tetrafluoroboratanion und das Natriumkation keinen Einfluss auf die Reaktion nehmen.

Da eine merkliche Zersetzung von H_2O_2 immer dann festgestellt werden konnte, wenn Chloridionen in der Lösung vorhanden waren, wurde auch der Einfluss dieses Halogenidions auf die Aktivität in Bezug auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxids und der Epoxidierung untersucht. Hierzu wurden zum einen Versuche mit $[\text{OMIM}]\text{Cl}$ und zum anderen Versuch unter Zugabe von NaCl unter Verwendung von $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$ durchgeführt. In Abbildung 5.27 sind die Versuche zum Einfluss des Chlorids in der Reaktionslösung wiedergegeben.

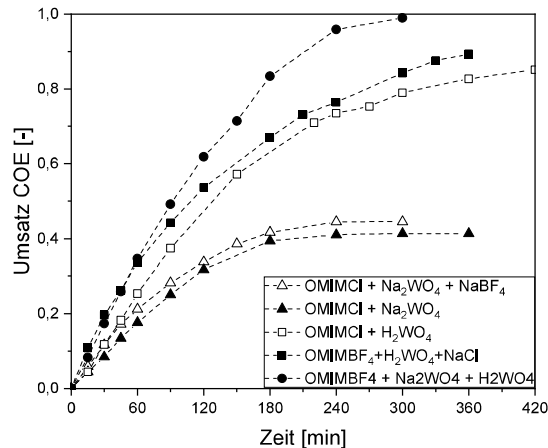


Abbildung 5.27: Vergleich der Reaktionsraten mit und ohne Cl-Ionen in der Reaktionslösung. $T = 70^\circ\text{C}$; $c([\text{OMIM}]\text{X}) = 350 \text{ mmol/L}$; $c([\text{WO}_4]^{2-}) = 150 \text{ mmol/L}$, $c(\text{NaCl}) = 350 \text{ mmol/L}$.

Wird dem Katalysatorsystem $[\text{OMIM}][\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{WO}_4$ eine äquimolare Menge Kochsalz zugesetzt, nahm die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung stark ab und näherte sich der Reaktivität des Katalysatorsystems $[\text{OMIM}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{WO}_4$ an. Andererseits ist durch die Zugabe des Chlorids kein Selektivitätsverlust zu erkennen. Die Zugabe von Chlorid hat also keinen positiven Einfluss auf die Selektivität, aber einen negativen auf die Reaktionsrate. Dagegen ist bei der Zugabe von NaBF_4 zu einem Chlorid enthaltenden System kein positiver Effekt auf die Reaktionsrate zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass Chlorid die Bildung einer aktiveren Wolframat-Spezies verhindert und damit eine irreversible Hemmung der Reaktion verursacht.

In den Vorversuchen, deren Ergebnisse in Abbildung 5.26 dargestellt sind, hat sich gezeigt, dass ein Katalysatorsystem aus $[\text{OMIM}][\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{WO}_4$ zwar die höchste Reaktionsrate aufweist, aber durch die geringere Selektivität zum Epoxid nicht das optimale Katalysatorsystem ist. Dagegen zeigt eine Mischung aus Na_2WO_4 und H_2WO_4 in einem molaren Verhältnis von 1:1 die nächsthöhere Aktivität (vgl. Abb. 5.25) bei einer Selektivität von 1. Um das optimale Verhältnis von Wolframsäure zu Natriumwolframat zu finden, wurde daher eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Natriumwolframat/Wolframsäure-Verhältnissen durchgeführt. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 5.28 aufgezeigt.

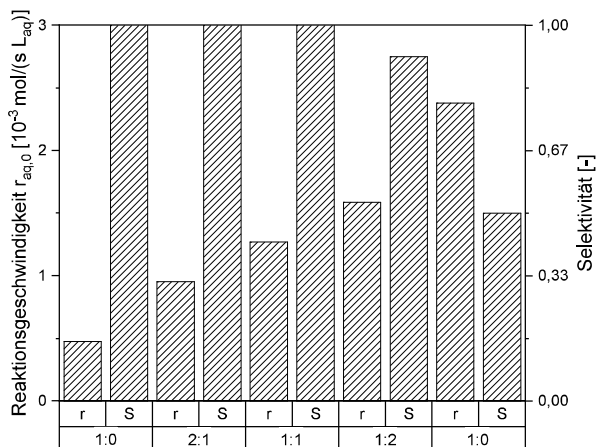


Abbildung 5.28: Reaktionsrate und Selektivität für unterschiedliche Verhältnisse von Na_2WO_4 und H_2WO_4 . Die Rate steigt mit zunehmender Menge an H_2WO_4 an, allerdings sinkt die Selektivität ab einem Verhältnis von 1:1. $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Wolframat}) = 150 \text{ mmol/L}$.

Während für Na_2WO_4 eine sehr geringe Reaktionsrate gemessen wird, sieht man mit zunehmendem Gehalt an H_2WO_4 eine deutliche Erhöhung der Reaktionsrate. Die Selektivität bleibt bis zu einem Verhältnis von 1:1 konstant bei über 0,99 bzw. 99%. Bei einem Verhältnis von 1:2 ist zwar noch eine weitere Steigerung der Reaktionsrate in Bezug auf Cycloocten zu erkennen, allerdings sinkt die Selektivität zum Epoxid. Dieser Trend setzt sich bis zur reinen Wolframsäure fort. Während der pH-Wert der Reaktionslösung bei reiner Wolframsäure bei ca. 2 lag, ergab die Messung des pH-Werts für Natriumwolframat einen pH-Wert von 4, was dem pH-Wert von 50 Gew.-%igem wässrigen H_2O_2 entspricht. Der pH-Wert der Mischungen lag zwischen 3 und 4. Da die Messung mit einer pH-Wert Sonde in H_2O_2 nicht möglich war, wurde der pH-Wert der Lösungen durch ein pH-Indikatorpapier bestimmt.

Abschließend lässt sich sagen, dass hinsichtlich der Reaktivität und der Selektivität das Katalysatorsystem aus $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ und einer äquimolaren Mischung aus Wolframsäure und Natriumwolframat das beste hier untersuchte Katalysatorsystem für die Epoxidierung von Cycloocten ist.

5.2.2.3 Ort der Reaktion

In Kapitel 5.1.3 wurde bereits das Phasenverhalten der Reaktion eingehend aufgezeigt. Bei der hier untersuchten Reaktion handelt es sich eine zweiphasige Reaktion, die je nach Katalysator sogar eine dritte Phase während der Reaktion bildet. Die Reaktionskinetik wird also vor allem durch die auftretenden Phasen und die Verteilung des Katalysators und der Reaktanden - Wasserstoffperoxid sowie Cycloocten - beeinflusst. So wurde in Kapitel 5.1.3 bereits gezeigt, dass bei dem

Katalysatorsystem, das sich aus [OMIM][BF₄], Wolframsäure sowie Natriumwolframat zusammensetzt, oberhalb eines Umsatzes von 50% eine dritte Phase auftritt und auch der Mizellarer Katalysator aus der wässrigen Phase in die organische Phase übergeht. Es sollte sich daher ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit verändern, da sich nun zum einen inverse katalytisch aktiven Mizellen im Cycloocten befinden und Wasserstoffperoxid in der organischen Phase solubilisieren; zum anderen bildet sich eine dritte Phase, in der die katalytisch aktive IL (mizellarer Katalysator) und Cycloocten in ähnlichen Anteilen gelöst sind. Der Katalysator wandert also in erheblichen Mengen aus der wässrigen H₂O₂-Phase ab. Dieser Vorgang kann allerdings unter den gewählten Standardbedingungen nicht optisch erkannt werden. Dies liegt daran, dass sich die Volumina der wässrigen und organischen Phase nur geringfügig unterscheiden (2,8 ml wässrige Phase zu 3 ml organische Phase). Daher wurde eine Versuchsreihe gefahren, bei der die Epoxidierung mit verschiedenen Volumina an organischer Phase und konstantem Volumen an wässriger Phase durchgeführt wurde, während das Volumen der wässrigen Phase konstant blieb. In Abbildung 5.29 sind die experimentell erhaltenen Resultate wiedergegeben. In der Versuchsdurchführung wurde speziell darauf geachtet, dass stets eine gute Durchmischung beider Phasen im Reaktor sichergestellt war.

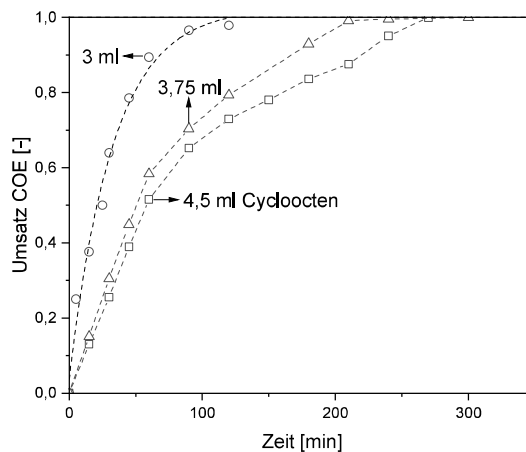


Abbildung 5.29: Variation des Volumens der organischen Phase bei konstantem Volumen der wässrigen H₂O₂-Phase (2,8 ml). T = 70°C, c(H₂O₂) = 17 mol/L, c([OMIM]BF₄) = 350 mmol/L, c(Na₂WO₄) = 75 mmol/L, c(H₂WO₄) = 75 mmol/L.

Zu beachten ist, dass durch die erhöhte Menge an Cycloocten der Umsatz nicht mit der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Versuchen vergleichbar ist. Man kann in den Umsatzkurven der drei Messungen aber erkennen, dass sich bei geringen Umsätzen doch ein ähnlicher Versuchsverlauf zeigt, da hier noch keine dritte Phase entstanden ist. Die Verläufe zwischen dem Versuch mit 3 ml Cycloocten zu den anderen beiden Versuchen mit 3,75 ml bzw. 4 ml Olefin unterscheiden sich jedoch erheblich. Die Umsatzkurven für die Versuche mit 3,75 bzw. 4,5 ml Cycloocten lassen ab ca. 55 bis 60% Umsatz deutlich einen Knick erkennen; die hierzu gehörende

Versuchszeit entspricht dem Zeitpunkt, an dem ein Katalysatorverlust aus der wässrigen Phase auch analytisch detektiert werden konnte. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.30 die Reaktionsgeschwindigkeit der drei Versuche in Abhängigkeit vom Umsatz aufgetragen.

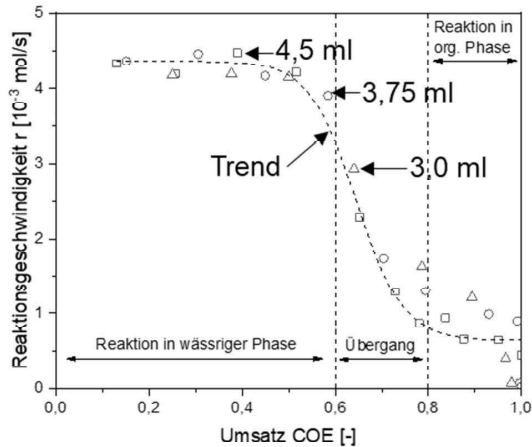


Abbildung 5.30: Reaktionsrate als Funktion des Umsatzes während der Variation des Volumens der organischen Phase. Linker Bereich im Graphen: Reaktion in der wässrigen Phase, Mittlerer Bereich: Reaktion in der wässrigen und mittleren Phase, Rechter Bereich: Reaktion in der organischen Phase. Versuchsparameter: $T = 70^{\circ}\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$.

Während bei den drei Versuchen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei geringen Umsätzen identisch sind, zeigt sich ein deutlicher Abfall ab 60% Umsatz. Dies entspricht dem Zeitpunkt, an dem der Katalysator teilweise in allen drei Phasen zugegen ist. Dies führt zu einem deutlichen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit, da sich der Katalysator und das Tensid auf die einzelnen Phasen verteilen und damit im Mittel eine deutlich geringere Solubilität der beiden Reaktanden Cycloocten und Wasserstoffperoxid in den drei Phasen vorliegt. Bei einem Umsatz von 80% verschwindet die dritte Phase und das System wird, wie zu Beginn, zweiphasig. Die Reaktionsraten sind jetzt wieder für alle drei Experimente bis kurz vor Erreichen des Vollumsatzes relativ konstant. Dies liegt aber jetzt daran, dass die Mizellare Katalyse in der organischen Phase stattfindet und nun eine konstante Menge an Wasserstoffperoxid durch die inversen katalytisch aktiven Mizellen in der organischen Phase gelöst wird. Des Weiteren ist im Graphen zu erkennen, dass durch die niedrigere Konzentration des Katalysators bei dem größten organischen Volumen (Quadrate) die Reaktionsrate niedriger ist als bei dem Standardversuch (Dreiecke).

5.2.3 Stabilität des Wasserstoffperoxids - Epoxidierung im Batch-Reaktor

Da Wasserstoffperoxid von vielen Metallionen zersetzt wird, umfasste das Katalysatorscreenings auch eine Untersuchung der Stabilität dieses Reaktanden, da H_2O_2 ein wertvolles Edukt und die Selektivität

von H_2O_2 zum Epoxid für eine technische Durchführung einer mizellaren Katalyse eine entscheidende Größe darstellt. Um die Stabilität des Wasserstoffperoxids mit verschiedenen Katalysatorsystemen zu untersuchen, wurden während der Reaktion im Glasreaktor, die unter Standardbedingungen, aber ohne Cycloocten durchgeführt wurde, Proben aus der wässrigen Phase entnommen und der H_2O_2 -Gehalt über Titration bestimmt. Abbildung 5.31 zeigt die Messungen, in denen die Konzentration an Wasserstoffperoxid als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen ist.

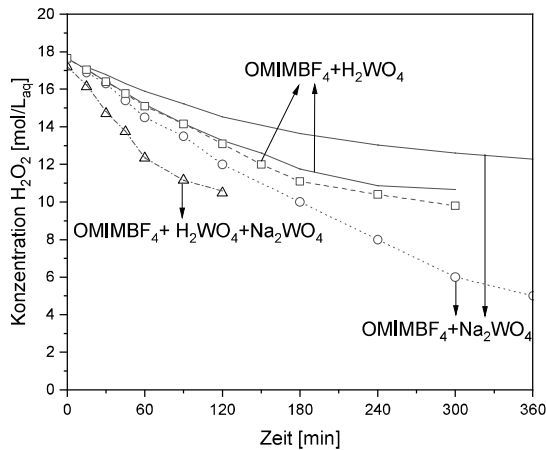


Abbildung 5.31: Stabilität des Wasserstoffperoxids im Glasreaktor mit den Katalysatorsystemen aus dem Screening. Die Symbole geben die Messwerte der H_2O_2 -Titration an, durchgezogene Linien der berechneten H_2O_2 -Verbrauch der Reaktion. Die gestrichelten Linien stellen den Trend der Messungen dar. Versuchparameter: $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c([\text{OMIM}]\text{BF}_4) = 350 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}$.

Die durchgezogenen Linien zeigen die H_2O_2 -Konzentration im Reaktor, wenn kein Zerfall des Wasserstoffperoxids stattfinden würde. Die Abnahme ist sowohl durch die thermische Zersetzung des Wasserstoffperoxids als auch durch eine geringe Zersetzung des H_2O_2 in Anwesenheit des Katalysators gegeben. Die gestrichelten Linien stellen den Trend der Messpunkte aus der Titration dar. Während sich Wasserstoffperoxid bei einem höheren pH-Wert im System $[\text{OMIM}][\text{BF}_4] + \text{Na}_2[\text{WO}_4]$, das einen pH-Wert von 2,4 aufweist, stark zersetzt und nur eine Selektivität von 40% für Wasserstoffperoxid in der Epoxidierung zeigt, so führt das sauerste System mit reiner Wolframsäure und $[\text{OMIM}]\text{BF}_4$, das einen pH-Wert von 1,4 besitzt, zu einer H_2O_2 -Selektivität von 98% und leistet so gut wie keinen Beitrag zur Zersetzung von Wasserstoffperoxid. Die Mischung aus IL, Wolframsäure und Natriumwolframat weist eine zufriedenstellende Selektivität von H_2O_2 von 95% auf. Somit ist das System aus $[\text{OMIM}][\text{BF}_4] + \text{H}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ auch in Bezug auf die Stabilität gegenüber H_2O_2 als guter Katalysator für die Epoxidierung von Cycloocten zu bezeichnen.

5.2.4 Epoxidierung mit mizellaren Wolframatkatalysatoren – Bestimmung der Reaktionskinetik

Im Folgenden wird der Katalysator, der sich als besonders aussichtsreich für die mizellare Katalyse für die Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid erwiesen hat, eingehend auf seine Reaktionskinetik hin untersucht und anschließend das Verhalten eines Batch-Reaktors mit diesem kinetischen Ansatz modelliert. Als Basis für die Kinetik wird ein allgemeiner Potenzansatz verwendet. Zuerst werden in Kapitel 5.2.4.1 die Reaktionsordnungen für die an der Reaktion beteiligten Komponenten bestimmt. Da sich im Laufe der Arbeit herausgestellt hat, dass bestimmte Additive die Aktivität des mizellaren Katalysators verbessern, werden diese Ergebnisse in diesem Kapitel ebenfalls vorgestellt und auch ein kinetischer Ansatz präsentiert, der die Additive berücksichtigt.

5.2.4.1 Kinetik des Wolframatkatalysators

Für die Kinetik eines mizellar katalysierten Reaktionssystems werden in der Literatur verschiedene reaktionskinetische Ansätze gewählt, die den mizellaren Charakter der Reaktionslösung mit in Betracht ziehen (z.B. Enzymkinetik) [154,155]. In dieser Arbeit wurde die Kinetik mit Hilfe eines Potenzansatzes bestimmt, was auf den ersten Blick überraschen mag, da dieser Ansatz den mizellaren Charakter der Reaktion nicht mitberücksichtigt. Den verwendeten Potenzansatz zeigt folgende Gleichung:

$$r = \frac{dn_{COE}}{dt} = k c_{WO_4}^a c_{H_2O_2}^b c_{COE,aq}^c \quad (24)$$

Der mizellare Charakter der Reaktion kommt in dieser Gleichung dadurch zum Ausdruck, dass die Konzentration des Olefins durch Solubilisierungseigenschaften des Tensids für das Olefin ausgedrückt wird. Mit anderen Worten: Im Potenzansatz wird die Cyclooctenkonzentration am Wirkort, also in der wässrigen H₂O₂-Phase, die den mizellaren Katalysator enthält, verwendet und nicht die Bulk-Konzentration des Olefins. Um diese bestimmen zu können, ist eine genaue Kenntnis des Lösungsvermögens der ionischen Flüssigkeit für das Olefin notwendig. Damit verbunden ist natürlich die Kenntnis der mizellaren Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel, welche eingehend in Kapitel 5.1.6 vorgestellt wurden.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsrate von Wasserstoffperoxid wurde die Konzentration von Wasserstoffperoxid variiert. Dazu wurden Versuche unter den Standardbedingungen durchgeführt, in denen die H₂O₂-Konzentration durch Zugabe von demineralisiertem Wasser verringert wurde. In Abbildung 5.32 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihen in doppeltlogarithmischer Auftragung dargestellt; in dem Graphen ist die Reaktionsrate als Funktion der H₂O₂-Konzentration aufgetragen. Diese Auftragung erlaubt es in einfacher Weise, aus der Steigung der Geraden die Reaktionsordnung zu ermitteln. Für Wasserstoffperoxid konnte mit dem mizellaren Wolframatkatalysator eine Reaktionsordnung von 1 bestimmt werden. Vergleicht man diese Reaktionsordnung mit der Reaktionsordnung für H₂O₂ von 2, die mit dem mizellaren Perrhenatkatalysator von Schäffer gefunden wurde, so liegt der Schluss nahe, dass die Epoxidierung mit dem Wolframatkatalysator nach einem

anderen Mechanismus abläuft als die Epoxidierung durch den Perrhenatkatalysator. Für Perrhenat wird angenommen, dass die Aktivierung von Wasserstoffperoxid durch einen Outer-Sphere-Mechanismus erfolgt, also ohne direkte Beteiligung des Metallatoms im Zentrum des ReO_4^- . Bei diesem Mechanismus sind zwei H_2O_2 -Atome beteiligt, wodurch eine Reaktion 2. Ordnung resultiert. Die Reaktionsordnung von 1 für Wolframat deutet darauf hin, dass die Katalyse über einen Inner-Sphere-Mechanismus verläuft, d.h. das Wolframatom direkt an der Aktivierung von H_2O_2 beteiligt ist.

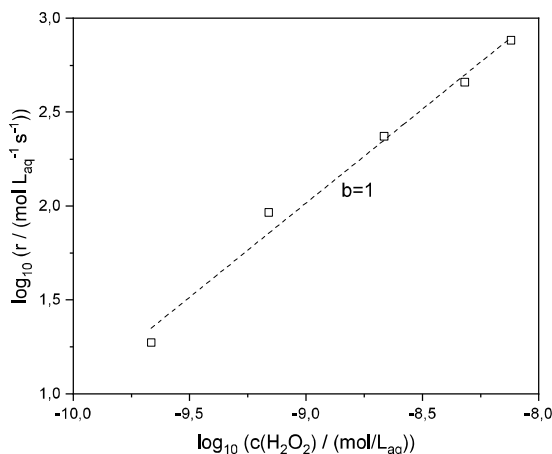


Abbildung 5.32: Reaktionsordnung für H_2O_2 mit dem Katalysator des $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{WO}_4$, Versuchsparameter: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 - 3,4 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $T = 70^\circ\text{C}$.

Weiterhin wurde die Reaktionsordnung von Cycloocten durch eine Variation der Olefinkonzentration bestimmt. Bereits bei den Screening-Versuchen, die in Kapitel 5.2.2 vorgestellt wurden, ist auffällig, dass der Umsatzverlauf des $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/\text{H}_2\text{WO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Katalysators bis zu einem Umsatz von ca. 60% annähernd linear verläuft. Man muss sich hier vor Augen führen, dass es sich um eine mizellare Katalyse handelt und nur die Olefinkonzentration in der wässrigen Reaktionsphase, also in den Mizellen, zum Tragen kommt. Um die Konzentration an Cycloocten zu variieren, müsste die Löslichkeit des Produkts, Cyclooctenoxid, in den Mizellen ausreichend hoch sein, damit sich die Konzentration an organischen Reaktanden verändert. Wird Cyclooctenoxid dagegen unendlich schnell aus der Mizelle verdrängt, dann ist eine Variation der Olefinkonzentration nur möglich, wenn eine andere, inerte Verbindung gefunden wird, die sich ähnlich wie Cycloocten in der Mizelle löst. Da das entstehende Epoxid die Mizelle zu schnell verlässt, musste also eine solche Ersatzverbindung gefunden werden, die mit Cyclooctan auch gefunden werden konnte. In Abbildung 5.34 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihen dargestellt. Die Verdünnung der organischen Phase erfolgte zum einen mit dem Epoxid (dem Produkt) und zum anderen mit Cyclooctan (einem inerten, aber strukturell sehr ähnlichen Molekül).

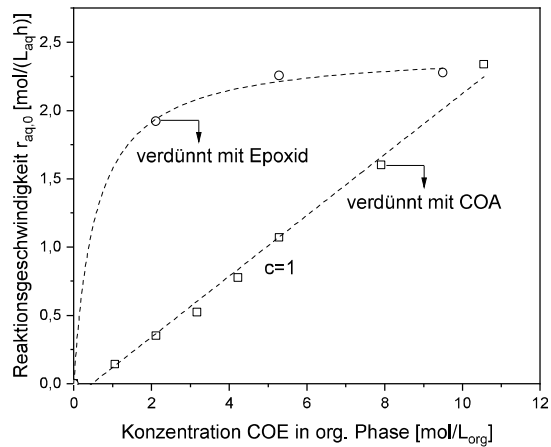


Abbildung 5.33: Verdünnung der organischen Phase mit Epoxid (Kreise) bzw. dem strukturell ähnlichen, aber nicht reaktiven Cyclooctan (Quadrate). Versuchsparameter: $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Cycloocten}) = 1 - 11 \text{ mol/L}_{\text{org}}$, $T = 70^\circ\text{C}$.

Es zeigt sich deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für Cycloocten bei der Verdünnung mit Cyclooctan einen linearen Verlauf aufweist. Trägt man wiederum die Daten in einer doppellogarithmischen Darstellung auf, ergibt sich daraus eine Reaktionsordnung von 1 für Cycloocten. Es ist aber auch eindeutig zu erkennen, dass bei einer Verdünnung mit Cyclooctenoxid eine Reaktionsordnung von 0 für hohe Konzentrationen an Cycloocten gemessen werden kann. Dies kann nur durch die unterschiedliche Solubilisierung des Produkts und des Eduktes in den Mizellen erklärt werden. Schon in Kapitel 4.3.3 wurde gezeigt, dass unabhängig vom Umsatzverlauf immer die gleiche Menge an Cycloocten in der wässrigen Phase gelöst ist. Dies kann damit begründet werden, dass das durch den Oxiranring polarere Epoxid durch die Mizellen nicht gut in der wässrigen Phase solubilisiert werden kann. Wenn dagegen die Konzentration an Cycloocten durch die Zugabe von Cyclooctan variiert wird, wird dieses ebenso gut in den Mizellen gelöst; Cyclooctan löst sich aufgrund seiner hohen strukturellen Ähnlichkeit zum Cycloocten nahezu gleich wie das Olefin. Damit verringert sich die Konzentration des Eduktes in der Mizelle mit der Folge, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit verringert. Somit kann zusammengefasst gesagt werden, dass die Reaktionsordnung von 0 für Cycloocten daraus folgt, dass das Produkt nicht in der Mizelle vorliegt und sich die Konzentration an Cycloocten in der Mizelle während der Reaktion nicht verändert. Dies ändert sich aber, sobald eine weitere Verbindung, hier Cyclooctan, in der Mizelle vorhanden ist. Dann ist die Reaktion 1. Ordnung bezüglich Cycloocten. (Wählt man für die Epoxidierung ein organisches Lösungsmittel für das Produkt bzw. das Olefin, so muss genau darauf geachtet werden, ob sich dieses Lösungsmittel in der Mizelle aufhält.) Aus diesem Grund werden für die Konzentration an Cycloocten in der wässrigen Phase die ermittelten Messwerte zur Löslichkeit dieses Olefins hierin herangezogen.

Die Reaktionsordnung des mizellaren Katalysators ergab, wie zu erwarten, einen Wert von $n = 1$. Für die experimentelle Bestimmung wurde ein Konzentrationsbereich von 15 bis 650 mmol/L_{aq} untersucht, da oberhalb dieser Konzentrationen die Stabilität des Wasserstoffperoxids deutlich abnimmt.

Für die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A und der Geschwindigkeitskonstanten k_0 wurde innerhalb einer Versuchsreihe die Temperatur variiert und ein Arrhenius-Plot erstellt; die Versuchsergebnisse von 30 bis 90°C sind in Abbildung 5.34 zu sehen.

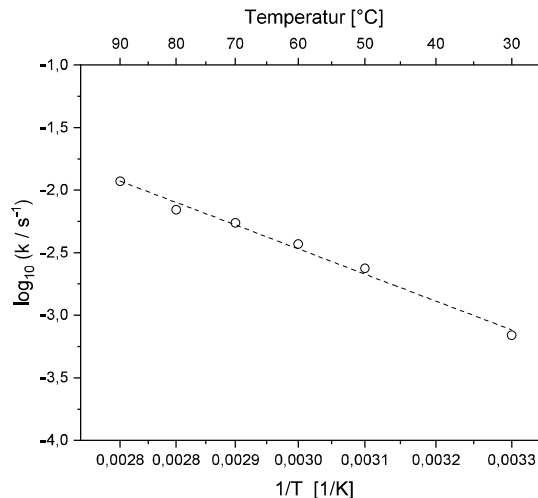


Abbildung 5.34: Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors des [OMIM][BF₄]/Na₂WO₄/H₂WO₄-Katalysators, Versuchsparameter: $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $T = 30\text{--}90^\circ\text{C}$.

Für die Berechnung der Aktivierungsenergie musste zudem die temperaturabhängige kritische Mizellkonzentration berücksichtigt werden. Da der CMC-Wert mit steigender Temperatur ansteigt, nimmt die Konzentration an (aktivem) mizellaren Katalysator für die Reaktion bei höheren Temperaturen ab und zum anderen verringert sich die Solubilisierung des Olefinreaktanden in der wässrigen Phase, also in den Mizellen: Da weniger IL-Moleküle zur Bildung von Mizellen bereitstehen, kann weniger organisches Edukt in den Mizellen gelöst werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 45 kJ/mol; dieser Wert stimmt mit Literaturdaten für verschiedene Epoxidierungsreaktionen in Gas- und Flüssigphase gut überein [156].

5.3 Modellierung eines Batch-Reaktors

In diesem Kapitel wird die Modellierung eines Batch-Reaktors vorgestellt und anschließend die Ergebnisse mit den Messungen, die zur Erstellung der Kinetik verwendet wurden, verglichen.

Die Modellierung wurde mit dem Programm Matlab durchgeführt. In Abbildung 5.35 ist ein Schema der Funktionsweise des Matlab-Modells dargestellt. Aus den Startbedingungen werden die notwendigen

Parameter für den Startvektor des Modells berechnet; die H_2O_2 -Konzentration wird über die Menge und Konzentration (Gew.-%) des eingesetzten verdünnten Wasserstoffperoxids berechnet:

$$c_{molar,H2O2} = \frac{m_{H2O2,verd}}{M_{H2O2}V_{aq}}$$

Die Konzentration des Cyclooctens in der wässrigen Phase ergibt sich aus der Löslichkeit des Olefins in der wässrigen Phase (d.h. in den Mizellen), die vor allem vom CMC-Wert der IL in der wässrigen Phase abhängt. Die kritische Mizellkonzentration wiederum ist abhängig von der Reaktionstemperatur.

Die Temperaturabhängigkeit des CMC-Werts wurde bereits in Kapitel 5.1.6.3 diskutiert und dort wurde auch die Formel zur Berechnung vorgestellt, die ebenfalls im Modell hinterlegt worden ist.

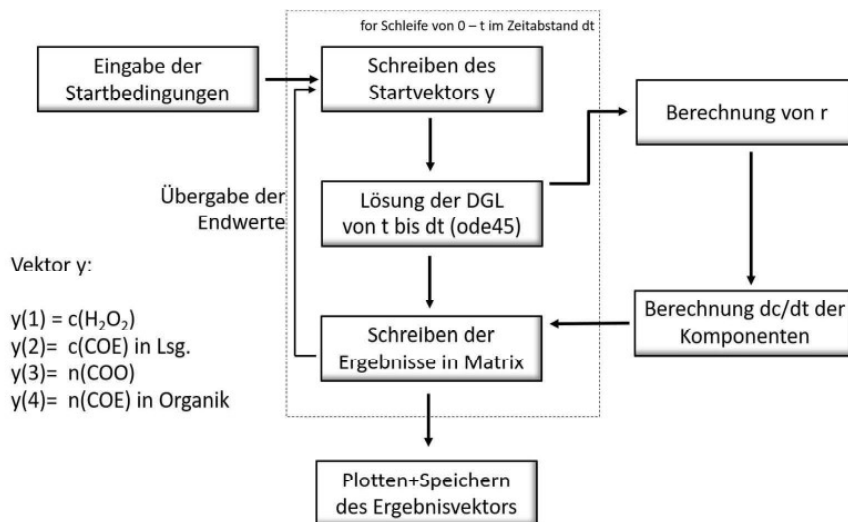


Abbildung 5.35: Schema der Funktionsweise des Batch-Reaktor-Modells für die Epoxidierung von Cycloocten.

Um die Reaktionsordnung des Wasserstoffperoxids im Modell korrekt zu berücksichtigen, wurde die Differentialgleichung für die Berechnung des Umsatzes in eine Zeitschleife implementiert. Dies war erforderlich, da dem Modell durch die pseudo 0. Ordnung eine konstante Konzentration an Cycloocten im Reaktor vorgegeben wird. Würde man die Modellierung ohne Einschränkung ablaufen lassen, würde der Endumsatz einen Wert größer 1 annehmen, was in der Realität nicht möglich und sinnvoll ist. Das Modell berechnet den Umsatz bis zum Zeitpunkt $t + n$ und erstellt anschließend einen neuen Startvektor. Der solver für die Lösung der Differentialgleichung ist ein ode45 solver aus der Matlab Bibliothek. Die umgesetzte Menge an Olefin wird berechnet und anschließend in einen weiteren Vektor geschrieben. Zu jedem Zeitschritt wird die in der Organik vorhandene Menge an Cycloocten mit der maximalen Solubilität des Cyclooctens in der wässrigen Phase verglichen. Falls die Menge an Cycloocten ausreicht, um die Mizellen vollständig zu füllen, wird der Differentialgleichung wieder die maximale solubilisierbare Menge des organischen Reaktanden in der wässrigen Phase vorgegeben. Der

Endpunkt des jeweiligen Zeitschritts wird in einen separaten Lösungsvektor außerhalb der Zeitschleife geschrieben. Der neue Startvektor wird anschließend wieder in die Differentialgleichung gegeben, bis der nächste Zeitschritt erreicht wird. Sobald die Menge an Edukt in der organischen Phase die maximale Löslichkeit in den Mizellen unterschreitet, „löst“ das Modell die maximale Menge an Cycloocten in der wässrigen Phase, so dass trotz konstanter Eduktkonzentration über einen Großteil der Reaktion der Vollumsatz nicht überschritten werden kann. Nach Ende der Berechnung wird der Lösungsvektor ausgegeben, der Umsatz und Wasserstoffperoxidgehalt über die Zeit graphisch aufgetragen und sämtliche Ergebnisse in ein Excel-Sheet geschrieben. In das Modell wurden kleine Zeitintervalle hinterlegt. Das führt zu dem Nachteil, dass diese Berechnungsmethode eine vergleichsweise hohe Rechenzeit erfordert, da sich der ode solver bei jedem Zeitschritt langsam dem Endergebnis annähert, während dieser bei größeren Zeitschritten wesentlich schneller approximieren kann.

In Abbildung 5.36 ist ein Vergleich der modellierten und gemessenen Daten für die Variation der H_2O_2 -Konzentration dargestellt; Abbildung 5.37 zeigt einen Vergleich der Daten der Modellierung mit den experimentellen Ergebnissen für die Variation der Temperatur.

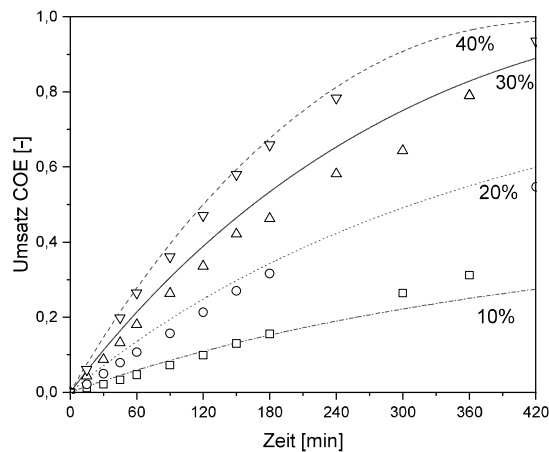


Abbildung 5.36: Vergleich des Modelles mit den Versuchsergebnissen für die H_2O_2 -Variation. Bedingungen: $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $T = 70^\circ\text{C}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1,7 - 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$.

In diesen Simulationen wurde der Zerfall des Wasserstoffperoxids im Reaktor vernachlässigt. Dieser war bei den Versuchen im Glasreaktor vernachlässigbar gering.

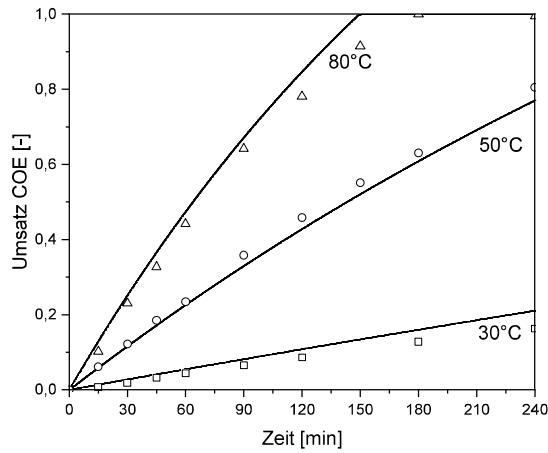


Abbildung 5.37: Vergleich Modell und Experimente für die Temperaturvariation. Bedingungen: $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $T = 30 - 80^\circ\text{C}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$.

In Abbildung 5.38 ist der Parity Plot der Modellierung, in dem die modellierten Ergebnisse mit den Ergebnissen der Versuche aufgezeichnet sind, dargestellt.

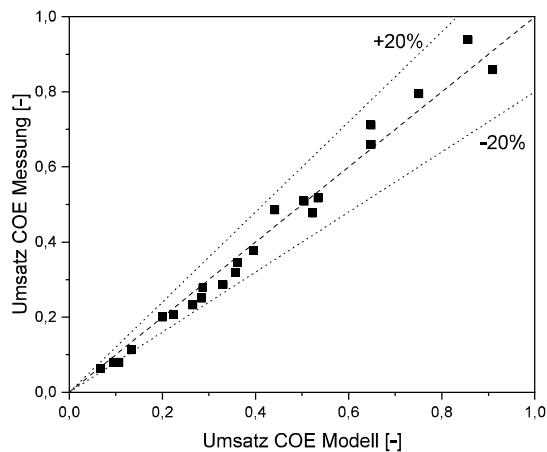


Abbildung 5.38: Parity-Plot der Modellierung der für die Kinetik verwendeten Batch-Experimente, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,4 - 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Kat}) = 70\text{-}350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 140 - 700 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$. $T = 30 - 90^\circ\text{C}$.

Alle Ergebnisse, die für die Kinetikmessungen und Screening Versuche des Katalysators produziert wurden, konnten mit einer geringeren Abweichung als 20% vom Messwert wiedergegeben werden,

wobei auffällt, dass das Modell vor allem bei höherem Umsatz im Batch-Reaktor den Umsatz eher überschätzt.

5.3.1.1 Additive zur Verbesserung der Reaktionsrate

Noyouri et al. [157] untersuchten die Epoxidierung von Olefinen mit Phasentransferkatalysatoren. Hierbei konnten sie zeigen, dass die Zugabe von Phenylphosphonaten die Reaktionsrate der Epoxidierung deutlich steigert. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls für die mizellare Katalyse gewählt und als Additiv Phenylphosphonsäure (PPA) eingesetzt. Um auszuschließen, dass das Additiv phasentransferkatalytisch aktiv ist, wurde zuerst ein Versuch mit PPA und Na_2WO_4 , aber ohne mizellbildendes Tensid durchgeführt. Die experimentell bestimmte Reaktionsrate war sehr gering, sodass ausgeschlossen werden kann, dass das Additiv einen Einfluss auf die Löslichkeit von Cycloocten in der wässrigen Phase hat. Die PPA-Zugabe führte im Standardversuch dazu, dass bereits nach fünf Minuten Vollumsatz bei 70°C erreicht wurde. Daher mussten geringere Temperaturen eingestellt werden, um valide kinetische Daten für das neue Reaktionssystem zu ermitteln. Zuerst wurde das optimale Verhältnis zwischen den Wolframaten (Na_2WO_4 , H_2WO_4) und Phenylphosphonsäure bestimmt. Abbildung 5.39 gibt die Ergebnisse für die Variation der PPA-Konzentration bei konstanter Katalysatorkonzentration wieder. Der Versuch wurde aufgrund der hohen Reaktivität des Systems bei 40°C anstelle von 70°C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen das Epoxid für die Ermittlung valider kinetischer Daten zu schnell umgesetzt wird. Außerdem wurde ein Referenzversuch ohne PPA in das Diagramm eingefügt, um die aktivitätssteigernde Wirkung dieses Additivs zu verdeutlichen.

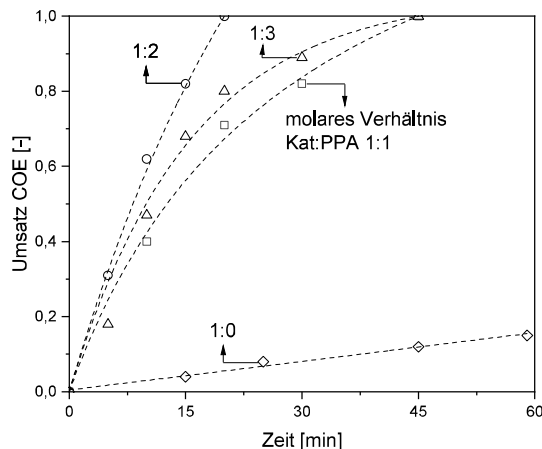


Abbildung 5.39: Vergleich des Reaktionsverlaufs des bisher aktivsten Katalysators $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/\text{H}_2\text{WO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_4$ und $(\text{OMIM})[\text{BF}_4]/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PPA}$; $T = 40^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$ und $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einsatz von PPA eine sehr hohe Steigerung der Reaktionsrate herbeiführt. Ein Vergleich der Umsätze für den Standardversuch bei 40°C mit dem Versuch unter

Verwendung des Additivs zeigt eine Umsatzerhöhung um den Faktor 120. Das ideale Verhältnis von PPA zu Katalysator liegt bei 2:1, eine weitere Zugabe von PPA führt zu keiner weiteren Veränderung der Reaktionsrate. Dies lässt darauf schließen, dass es sich bei der Wirkung des Additivs um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Wird die Konzentration an PPA erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der aktiveren Katalysatorspezies. Die Aktivität des ursprünglichen Katalysators wird also so lange erhöht, bis dieser vollständig in die aktivere Form umgewandelt worden ist. Darüber hinaus zeigt die weitere Zugabe keine weitere Wirkung auf die Reaktionsrate.

Anschließend wurde die Kinetik des Katalysators mit dem Additiv PPA durch weitere Untersuchungen ermittelt. Die Versuche haben aufgezeigt, dass das Additiv keinen Einfluss auf die Reaktionsordnungen der Reaktanden und Mizellaren Katalysators ausübt. Ebenfalls konnte kein Einfluss des Additivs auf die Mizellaren Eigenschaften (Solubilisierung des Olefins und CMC-Wert) festgestellt werden. Beide Befunde weisen darauf hin, dass sich der Reaktionsmechanismus nicht ändert und weiterhin die Inner-Sphere-Aktivierung des Wasserstoffperoxids - auch nach der Zugabe von PPA - erfolgt. In weiteren Versuchen wurden die Aktivierungsenergie und die Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Mit den erhaltenen Daten wurden über ein Arrhenius-Diagramm die Aktivierungsenergie und der Stoßfaktor berechnet. Der Arrhenius-Plot ist in Abbildung 5.40 dargestellt.

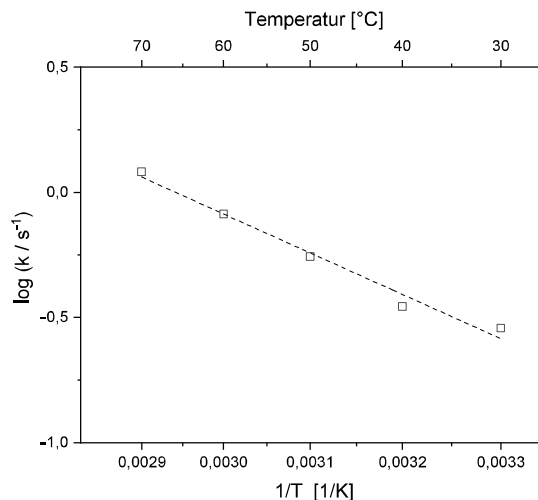


Abbildung 5.40: Arrhenius-Diagramm für den [OMIM][BF₄]/Na₂WO₄/PPA-Katalysator. Vergleich des Reaktionsverlaufs des bisher aktivsten Katalysators [OMIM][BF₄]/H₂WO₄/Na₂WO₄ und [OMIM][BF₄]/Na₂WO₄/PPA; T = 30 - 70°C, c(H₂O₂) = 17 mol/L_{aq}, c([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L_{aq}, c(Katalysator)=175 mmol/L_{aq} und c(PPA)=350 mmol/L_{aq}.

Die Aktivierungsenergie des Katalysators mit Additiv liegt bei 42,5 kJ/mol und ist damit nur um 7 kJ/mol geringer als für den bisher besten Katalysator. Dies deutet darauf hin, dass eine aktivere Katalysatorspezies gebildet wurde. F. Schmidt [61] konnte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen die aktive Spezies der Wolframate und des Wolframats mit Additiv identifizieren. Während sich bei der Epoxidierung ohne Additiv Peroxowolframate bilden, die für die Aktivierung des

Wasserstoffperoxids verantwortlich sind, bilden sich durch die Anwesenheit der PPA eine Peroxo-Spezies. Es ist anzunehmen, dass durch die Sauerstoffatome, die die Peroxowolframate umgeben, der Zugang zu dem Wolframat Atom für das Wasserstoffperoxid erschwert ist. Durch die günstigere Verteilung des Sauerstoffs bei der Oxowolframat-Spezies, kann das Wasserstoffperoxid besser an das Wolframat gelangen und die Aktivität des Wolframs steigt.

5.3.1.2 Mizellar katalysierte Epoxidierung weiterer Olefine

Cycloocten bietet sich aufgrund seiner hohen Reaktivität hin zum Epoxid als Modellsubstanz an. Außerdem weist Cyclooctenoxid im Gegensatz zu vielen anderen Epoxiden eine hohe Stabilität auf. Der Oxiranring neigt wegen seiner hohen Ringspannung unter Ringöffnung weiter zu reagieren. So bildet sich z.B. mit Wasser unter geeigneten Bedingungen das Diol. Die Stabilität der Epoxygruppe im Cycloocten wird wesentlich durch den achtgliedrigen Kohlenstoffring hervorgerufen; diese Stabilisierung fehlt bei n-Alkanen. Da jedoch Cyclooctenoxid technisch keine Bedeutung besitzt, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch weitere Olefine, die von technischem Interesse sind, in der mizellar katalysierten Epoxidierung mit dem $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]/\text{PPA}$ -Katalysator eingesetzt. In Abbildung 5.41 sind Umsatz und Selektivität der Epoxidierungsexperimente von 1-Octen bei 70°C dargestellt.

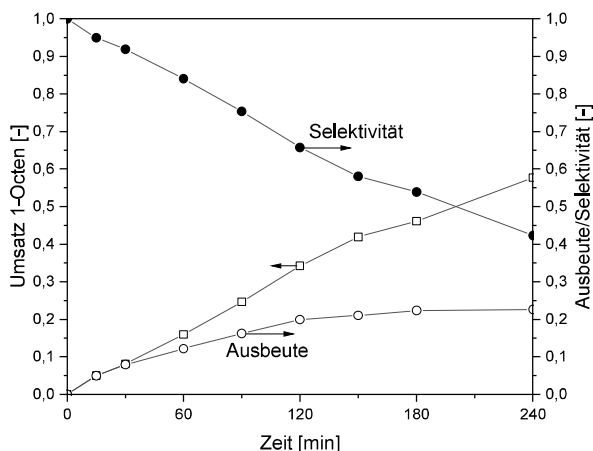


Abbildung 5.41: Epoxidierung von 1-Octen mit $[\text{OMIM}][\text{WO}_4] + \text{PPA}$, $c([\text{OMIM}][\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $T = 70^\circ\text{C}$. Ausbeute und Selektivität in Bezug auf das Epoxid.

Aus dem Graphen ist ersichtlich, dass trotz der stark erhöhten Reaktionstemperatur die Reaktionsrate für 1-Octen wesentlich geringer ist als für Cycloocten. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Selektivität, die bei den Versuchen mit Cycloocten mit diesem Katalysator stets über 99% lag, für 1-Octen nach 6 h nur noch 40% beträgt. Dies liegt daran, dass das entstandene Epoxid unter den gewählten Reaktionsbedingungen einer Ringöffnung unterliegt und mit Wasser zum Diol abreagiert. Dies ist auch das hauptsächlichliche Nebenprodukt, das identifiziert wurde. Genauere Analysen der weiteren Produktverteilung wurden nicht durchgeführt.

Auch für 1-Octen wurden ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Längen der Alkylseitenkette am Imidazoliumkation getestet. Abbildung 5.42 zeigt beispielhaft die experimentellen Daten der Epoxidierung von 1-Octen mit dem 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumkation. Die Versuchsergebnisse zeigen keinen großen Einfluss der Kettenlänge auf die Selektivität und die Reaktionsrate, was darauf schließen lässt, dass es bei der Löslichkeit des Eduktes und Produktes kaum eine Veränderung zum [OMIM]-Kation ergibt.

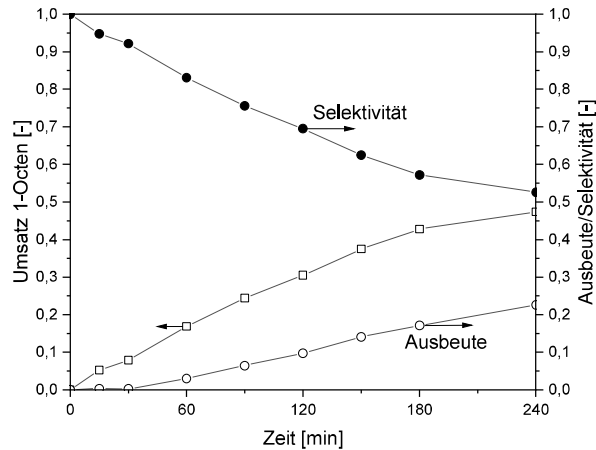


Abbildung 5.42: Epoxidierung von 1-Octen mit [DodMIM][BF₄], c([DodMIM][BF₄]) = 350 mmol/L_{aq}, c(Na₂WO₄) = 175 mmol/L_{aq}, c(PPA) = 350 mmol/L_{aq}, T = 70°C. Ausbeute und Selektivität in Bezug auf das Epoxid.

Weiterhin wurde die Mizellar-katalytische Epoxidierung von 1-Octen auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 5.43 zeigt die Ergebnisse für eine Temperatur von 70°C. Die höheren Temperaturen wurden gewählt, um festzustellen, ob die Temperaturabhängigkeit der Epoxidierung stärker ist als die der Diolbildung durch Ringöffnung. Es zeigt sich aber, dass die Ringöffnung bei diesen hohen Temperaturen schneller abläuft und die Selektivität zum Epoxid auf 0 absinkt. Es lässt sich zusammenfassen, dass der Mizellar-Wolframatkatalysator sehr gut dazu geeignet ist, Cycloocten selektiv zu epoxidieren. 1-Octen wird zwar ebenfalls vom Katalysator epoxidiert, allerdings ist das gebildete Epoxid unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil. Dies liegt vor allem am niedrigen pH-Wert und der damit verbundenen hohen Protonenkonzentration, die die säurekatalysierte Ringöffnung katalysiert.

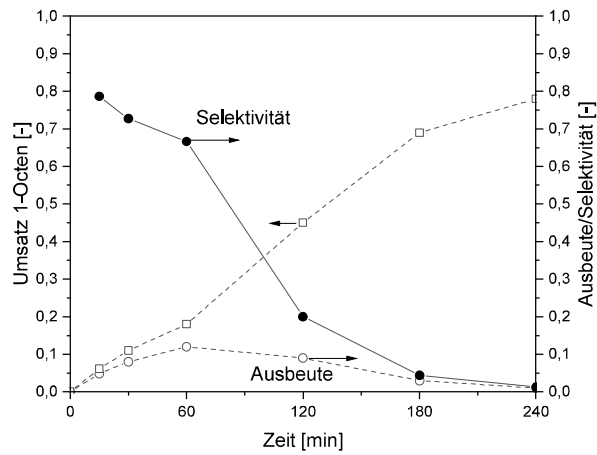


Abbildung 5.43: Epoxidierung von 1-Octen mit $c([\text{DodMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $T = 70^\circ\text{C}$. Ausbeute und Selektivität in Bezug auf das Epoxid.

5.3.2 Semikontinuierlicher Betrieb im Loop-Reaktor

In Abbildung 5.44 ist ein Bild des Aufbaus der Versuchsanlage mit dem semikontinuierlichen Reaktor zu sehen.

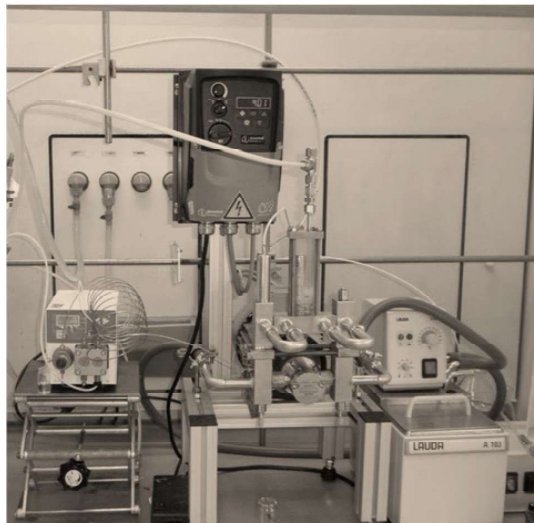


Abbildung 5.44: Foto des Aufbaus des semikontinuierlichen Loop-Reaktors.

Die HPLC-Pumpe (links) fördert das organische Edukt aus einer Vorlage direkt in den Reaktor. Der Reaktor besteht aus einem Reaktionsrohr (linkes Rohr), dem Abscheider aus Glas (oben), einem Rücklaufrohr und der Pumpe für die Zirkulation des wässrigen Mediums. Das organische Produkt wird

über einen Überlauf aus dem Reaktor abgeleitet. Zudem ist das Thermostat zu sehen, mit dem der Reaktor durch Wasser beheizt werden kann.

5.3.2.1 Charakterisierung des Loop-Reaktors

Verweilzeitmessungen im semikontinuierlichen Reaktor

Um das Verhalten eines Reaktors beschreiben zu können, muss dieser charakterisiert werden. Hierzu gehört vor allem die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens des Reaktors. Daher wurde das Verweilzeitverhalten des Loop-Reaktors in dieser Arbeit bestimmt. Für die Verweilzeitmessungen im semikontinuierlichen Loop-Reaktor wurde ein Verdrängungsversuch mit Heptan und Cyclooctan durchgeführt. Die über die Zeit normierte Durchbruchkurve ist in Abbildung 5.45 aufgezeigt.

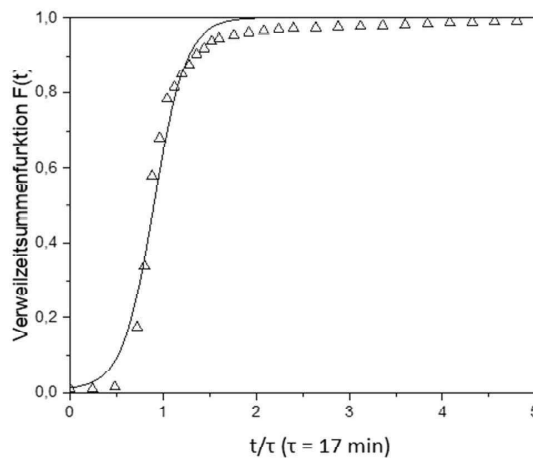


Abbildung 5.45: Verweilzeitverhalten des semikontinuierlichen Loop-Reaktors; Verdrängung von Cycloheptan mit Cyclooctan bei 70°C. Die Summenfunktion entspricht der einer Kaskade von 16 CSTR. $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}$; Volumenstrom (organische Matrix) = 2 ml/min.

Die Durchbruchkurve weist zwar nicht die Form eines idealen PFR auf, aber sie ist einem PFR wesentlich ähnlicher als einem CSTR-Reaktor. Um die Verweilzeit zu beschreiben, ist es möglich, die Verweilzeit mit einer Kaskade aus CSTR-Reaktoren zu vergleichen; je höher die Anzahl an CSTR-Reaktoren ist, die benötigt werden, um die gegebene Verweilzeit zu beschreiben, desto ähnlicher ist das Verweilzeitverhalten dem eines PFRs. Das Verweilzeitverhalten für den Reaktor kann gut beschrieben werden, wenn der Loop-Reaktor als eine Kaskade aus 16 CSTR-Reaktoren betrachtet wird. Dies kommt einem PFR schon sehr nahe, so dass bei der späteren Modellierung mit einem PFR-Modell gerechnet werden konnte.

Um zu bestimmen, bei welchem Volumenstrom der wässrigen Phase der semikontinuierliche Reaktor betrieben werden muss, um Stofftransportlimitierungen während der Reaktion ausschließen zu können, wurde eine Umlaufvolumenstromvariation in dem Bereich durchgeführt, in dem der Reaktor als PFR

beschrieben werden kann. Allerdings war ab einem Volumenstrom von 600 ml/min die Durchmischung dann so hoch, dass im Abscheider keine Phasentrennung im Reaktor zu erkennen war, sodass der Reaktor dann doch eher als kontinuierlich betriebener Rührkessel betrachtet werden sollte. In Abbildung 5.46 ist das Ergebnis der Volumenstromvariation der wässrigen Phase aufgezeigt.

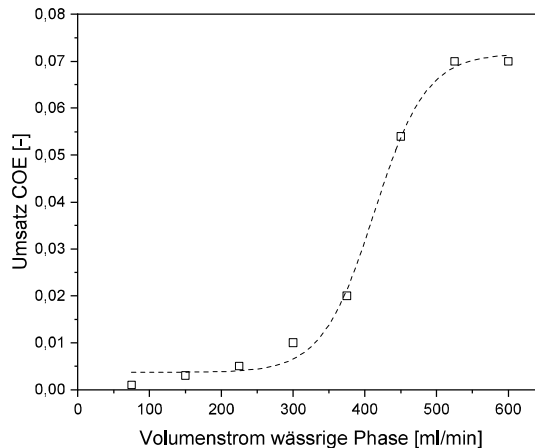


Abbildung 5.46: Variation des Umlaufvolumenstroms im Loop-Reaktor. Bedingungen: $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 75 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $T = 70^\circ\text{C}$.

5.3.2.2 Kinetik der H_2O_2 -Zersetzung im Loop-Reaktor

Wie bereits in vorherigen Kapiteln beschrieben wurde, findet unter den gewählten Reaktionsbedingungen immer auch eine katalytische Zersetzung des Wasserstoffperoxids statt. Dies ist natürlich unerwünscht, da so ein wertvoller Reaktand verloren geht. Daher wurde die Stabilität von H_2O_2 experimentell in Versuchsreihen untersucht. Hierzu mussten verschiedene Versuchsreihen durchgeführt werden, um den Einfluss der einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches im Zusammenspiel mit der Edelstahlwand des Reaktors und den anderen Materialien, die mit H_2O_2 in Kontakt kommen, genau zu ermitteln. Zuerst wurde der katalytische Einfluss des Edelstahls untersucht, d.h. die Versuche wurden ohne mizellaren Katalysator oder Wolframate bzw. Perrhenate gefahren. Hierfür wurde die Reaktionsmischung bei verschiedenen Temperaturen im Reaktor im Kreis gefahren; die Reaktionslösung enthielt neben der wässrigen Wasserstoffperoxidlösung noch die ionische Flüssigkeit $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$, da diese IL als inert gegenüber einer H_2O_2 -Zersetzung angesehen werden kann und die wässrige Phase damit den katalytischen Bedingungen sehr nahe kommt. Zur Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration wurde in Intervallen von 30 Minuten eine Probe der wässrigen Phase direkt aus dem Reaktor gezogen und UV/VIS-spektroskopisch analysiert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen sind in Abbildung 5.47 abgebildet.

Es zeigt sich, dass im Loop-Reaktor der Edelstahl die Zersetzung von H_2O_2 – im Gegensatz zum Glas – katalysiert und ein Kontakt mit Edelstahl daher vermieden werden sollte. Nach 6 h Versuchszeit bei 30°C ist noch ausreichend H_2O_2 vorhanden (Abnahme geringer als 5%) und die Zersetzung spielt kaum eine Rolle. Aber bei Temperaturen (60 bis 70°C), die für relevante Umsätze notwendig sind, wird bereits nach drei Stunden die Hälfte des Wasserstoffperoxids verbraucht. Aus den erhaltenen Daten konnte durch die Auftragung in einem Arrhenius-Diagramm die Aktivierungsenergie für den Zerfall, katalysiert durch das Material der Innenwand des Reaktors, zu 75 kJ/mol bestimmt werden.

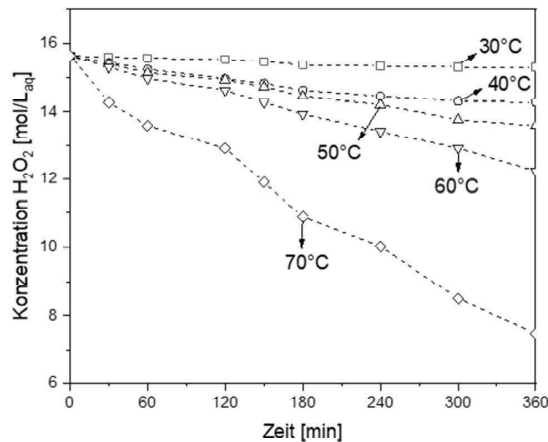


Abbildung 5.47: H_2O_2 -Zersetzung im Loop-Reaktor aus Edelstahl in Anwesenheit von $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ bei verschiedenen Temperaturen. Bedingungen: $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $T = 30\text{--}70^\circ\text{C}$.

Weiterhin wurden auch ausgewählte mizellare Katalysatoren hinsichtlich der H_2O_2 -Zersetzung im Loop-Reaktor untersucht. Dabei wurden folgende Reaktionssysteme untersucht:

- $[\text{OMIM}]\text{BF}_4 / \text{NaReO}_4$,
- $[\text{OMIM}]\text{BF}_4 / \text{Na}_2\text{WO}_4 / \text{H}_2\text{WO}_4$ und
- $\text{OMIM}_2\text{WO}_4 / \text{PPA}$.

Die Ergebnisse der Messung für den Perrhenatkatalysator sind in Abbildung 5.48 dargestellt. Wie schon in den Versuchen im Glasreaktor zeigen die katalytisch aktiven Perrhenatanionen keine Neigung zur Zersetzung des Wasserstoffperoxids im System. Die Werte sind vergleichbar mit dem Vorversuch ohne aktive Spezies. Da es keinen Einfluss bei Zugabe von Perrhenat gab, konnte auf eine genauere Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit verzichtet werden. Auch die Temperaturabhängigkeit der Zersetzung änderte sich nicht. Die Versuche mit $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ und PPA führen zu einem ähnlichen Ergebnis wie für Perrhenat. Es zeigt sich zwar eine Erhöhung des Wasserstoffperoxidzerfalls, allerdings bleiben die Werte vergleichbar mit der Messung ohne Katalysator.

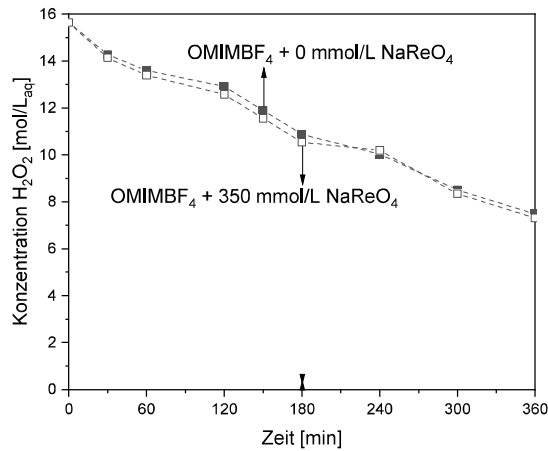


Abbildung 5.48: H₂O₂-Zersetzung im Loop-Reaktor aus Edelstahl in Anwesenheit von [OMIM][BF₄] und [ReO₄]⁻. Bedingungen: c([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L_{aq}; c(NaReO₄) = 350 mmol/L_{aq}; c(H₂O₂) = 17 mol/L_{aq}, T = 70°C.

Das katalytische System aus einer Mischung der beiden Wolframsalze Na₂WO₄/H₂WO₄ wurde, wie oben erwähnt, ebenfalls untersucht. In den Glasreaktoren hat diese Kombination sehr zufriedenstellende Ergebnisse in Bezug auf Stabilität des Wasserstoffperoxids gezeigt. In Abbildung 5.49 sind die Ergebnisse einer Temperaturvariation im Loop-Reaktor aufgezeigt. Dieses System ist zudem für die vorliegende Arbeit von größerer Relevanz als die Perrhenatkatalysatoren; die Perrhenate wurden untersucht, um Vergleichswerte für die Wolframate zu haben.

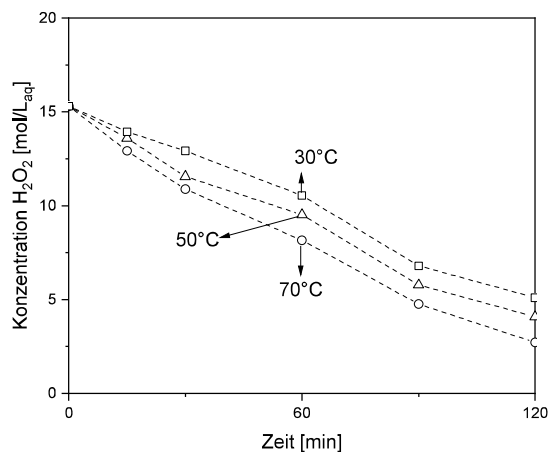


Abbildung 5.49: H₂O₂-Zersetzung Loop-Reaktor aus Edelstahl in Anwesenheit von [OMIM][BF₄] und Natriumwolframat. Bedingungen: c([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L_{aq}; c(Na₂WO₄) = 75 mmol/L_{aq}; c(H₂WO₄) = 75 mmol/L_{aq}, c(H₂O₂) = 17 mol/L_{aq}, T = 30 - 70°C.

Es zeigt sich, dass Wasserstoffperoxid vom Wolframatkatalysator ohne PPA sehr schnell zersetzt wird. Die Zersetzung erfolgt in diesen Versuchsreihen um den Faktor 4 schneller als in den Referenzversuchen ohne Katalysator. Um zu klären, wo der Zerfall stattfindet, wurde der statische Mischer aus dem Reaktor ausgebaut und in einem Schnappdeckelglas in die Reaktionslösung getaucht. Unmittelbar nachdem der Mischer mit der Flüssigkeit in Kontakt getreten war, begann eine Bläschenbildung an der Oberfläche des Mixers. Es handelt sich also um eine Oberflächenreaktion durch die Interaktion des Wolframat mit dem Edelstahl. Ist PPA zugegen, erfolgt eine derartige Zersetzung nicht. Dies könnte zwei Ursachen haben: Zum einen ist die Veränderung des pH-Wertes von 2,5 auf 2 eine mögliche Erklärung für die Unterbindung der Reaktion oder die neue aktive Spezies, die durch die Reaktion zwischen den Wolframat anionen und PPA gebildet wird, besitzt nur eine sehr geringe Aktivität in Bezug auf die Zersetzung von H_2O_2 . Wird der pH-Wert in den Versuchen im Schnappdeckelglas variiert (Veränderung des Verhältnisses von Na_2WO_4 zu H_2WO_4), so wird die Stabilität von Wasserstoffperoxid nicht erhöht. Dies weist darauf hin, dass die neue aktive Spezies eine weitaus geringere Neigung besitzt H_2O_2 katalytisch zu zersetzen. Die Abhängigkeit des Zerfalls von H_2O_2 in Bezug auf die Wolframatkonzentration wurde ebenfalls untersucht und die Ergebnisse finden sich in Abbildung 5.50.

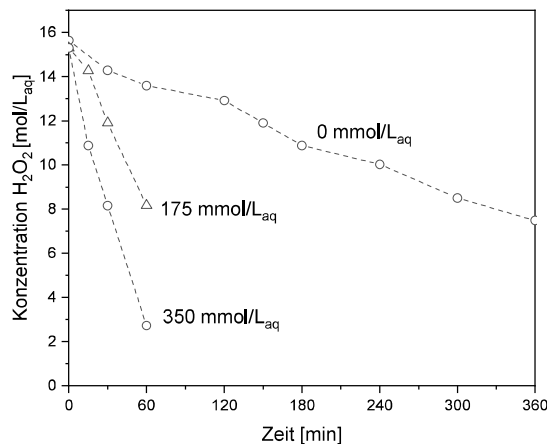


Abbildung 5.50: Konzentrationsabhängigkeit der H_2O_2 -Zersetzung von der $[\text{WO}_4]^{2-}$ -Konzentration in der wässrigen Phase. $([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 0 - 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 0 - 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$ $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $T = 70^\circ\text{C}$.

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit des Zerfalls von der Wolframatkonzentration. Bei Zugabe der doppelten Menge verdoppelt sich auch die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion. Dies lässt auf eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die H_2O_2 -Zersetzung schließen.

5.3.2.3 Epoxidierung mit Perrhenat-Katalysator

Für die semikontinuierlichen Versuche wurde für die erste Stunde der Versuchszeit reines Cycloocten als Edukt verwendet und anschließend der Umsatz im Abscheider gemessen. Abbildung 5.51 zeigt einen Versuch mit Perrhenat als Katalysator. Es zeigt sich, dass bei diesen Versuchen ein Umsatz von 3,5% erreicht werden konnte. Das Einlaufverhalten des Reaktors deckt sich gut mit dem gemessenen Verweilzeitverhalten des Reaktors im PFR-Betrieb.

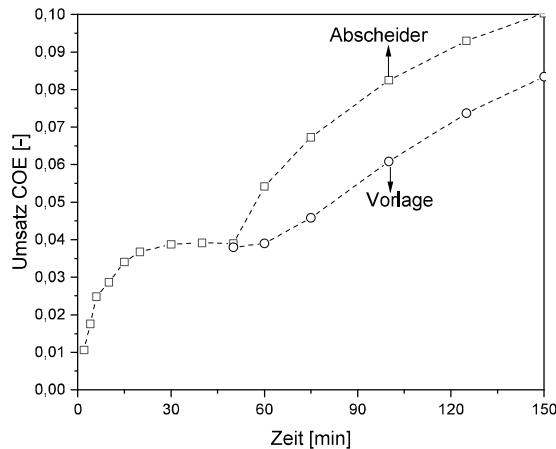


Abbildung 5.51: Epoxidierung mit $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ im semikontinuierlichen Schlaufenreaktor. Nach 50 Minuten wurde das organische Produkt recycelt und als Edukt verwendet. $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{ReO}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, Volumenstrom (Edukt) = 2 ml/min.

Nach 1h Versuchszeit wurde das gesammelte Produkt, das nach dem ersten Durchlauf 3,5% Epoxid enthielt, als Edukt für den Reaktor herangezogen. Die Differenz zwischen der Konzentration des Epoxids im Abscheider und in der Vorlage entspricht also dem Umsatz, der in einem Reaktordurchlauf erzielt werden kann. Während der Versuchsdauer von 2,5 Stunden ist dieser Umsatz von 2,5% auf 2% gesunken. Dies lässt sich durch die Differenz der gemessenen Umsätze im Abscheider und in der Vorlage bestimmen. Dies ist auf die Abnahme der H_2O_2 -Konzentration durch die Zersetzung und den Verbrauch durch die Epoxidierung zurückzuführen. Vergleicht man die Reaktionsraten des semikontinuierlichen Reaktors mit dem des Batch-Reaktors, so fällt auf, dass die berechnete Reaktionsrate im Loop-Reaktor höher liegt, wenn man als Reaktionsvolumen im Loop-Reaktor nur das Reaktionsrohr bis zum Abscheider einrechnet. Dies verfälscht aber die im gesamten Reaktor ablaufende Reaktion, da sowohl im Abscheider als auch im Rückführrohr die Reaktion stattfindet.

5.3.2.4 Epoxidierung mit dem Wolframatkatalysator

Epoxidierung ohne PPA-Additiv

Der gleiche Versuch, der im vorherigen Kapitel für den Perrhenatkatalysator beschrieben wurde, wurde ebenfalls mit dem Wolframatkatalysator durchgeführt. Die höhere Aktivität des Wolframats lässt einen höheren Umsatz im Reaktor erwarten. Abbildung 5.52 zeigt die Versuchsergebnisse für die Variation der Wolframatkonzentration im Loop-Reaktor.

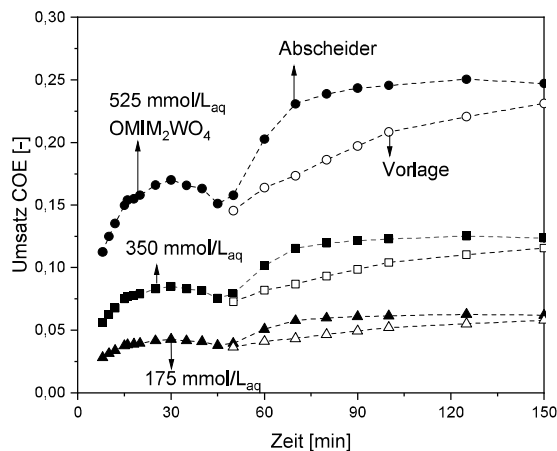


Abbildung 5.52: Wolframat mit $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ im Loop-Reaktor, $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 82,5 - 262,5 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$; $(\text{H}_2\text{WO}_4) = 82,5 - 262,5 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 175 - 525 \text{ mmol/L}$, Volumenstrom (Edukt) = 2 ml/min.

Wie schon in den Voruntersuchungen mit dem Wolframatkatalysator festgestellt wurde, stellt die Stabilität des Wasserstoffperoxids im Reaktor das größte Problem dar. Der Umsatz ist, wie erwartet, ungefähr doppelt so hoch wie im Falle des Perrhenatkatalysators, wenn man sich auf die Katalysatormenge bezieht. Allerdings ist auch zu erkennen, dass nach 1 h Versuchsdauer und damit dem Beginn der Kreislaufführung des Epoxids ein starker Abfall des Umsatzes pro Durchlauf zu beobachten ist. Durch die hohe Zersetzungsrates des Wasserstoffperoxids in Gegenwart von Wolframat ohne PPA und dem erhöhten Verbrauch durch die Epoxidierung sinkt die H_2O_2 -Konzentration im Reaktor deutlich schneller, was einen wesentlich geringeren Umsatz an Cycloocten zur Folge hat.

Epoxidierung mit PPA-Additiv

Für die semikontinuierliche Epoxidierung mit dem $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{PPA}$ -Katalysatorsystem wurde eine Versuchsreihe unter Variation der Temperatur durchgeführt. Diese Versuchsreihe zeigte eindeutig, dass die Bildung einer dritten Phase während der Reaktion (siehe hierzu Kapitel 5.1.3) den Betrieb des Reaktors bei höheren Umsätzen signifikant erschwert. Die zugehörigen Versuchsergebnisse sind in Abbildung 5.53 wiedergegeben.

Während der Versuch bei 30°C einen Umsatz von 20% nach dem Abscheider aufweist und einen stabilen Versuchsverlauf aufzeigt, erkennt man, dass bei einer Reaktionstemperatur von 40°C eine unkontrollierte Zunahme des Umsatzes bereits zu Beginn der Messwerterfassung auftritt (Umsatz steigt sehr stark an und erreicht innerhalb kurzer Zeit fast Vollumsatz). Der Aufbau des Versuches erlaubte es nicht, Proben vor einer Reaktionszeit von ca. 10 Minuten zu entnehmen. Der Versuch bei 40°C führte des Weiteren zur Bildung einer dritten Phase im Abscheider, da hier der Umsatz an Cycloocten (und H₂O₂) so groß ist, dass sich das Reaktionssystem im Dreiphasengebiet befindet. Während im Batchreaktor durch die gute Durchmischung der drei Phasen keine Probleme aufkommen, gibt es durch die Phasentrennung im Abscheider und die hohe Reaktionsenthalpie der Epoxidierung von Cycloocten einen starken Temperaturanstieg in der neu entstandenen IL-reichen Phase. Die Reaktionswärme kann nur unzureichend abtransportiert werden, so dass im Abscheider die Reaktion unkontrolliert weiterläuft und sich die Reaktionslösung so erwärmt, bis die Temperatur im Abscheider auf die Siedetemperatur des Wasserstoffperoxid-Wasser-Gemisches ansteigt (ca. 100 °C). Durch die hohe Temperatur im Abscheider werden dort wesentlich mehr Reaktanden umgesetzt als im eigentlichen Reaktor selbst, und es kommt zum Vollumsatz.

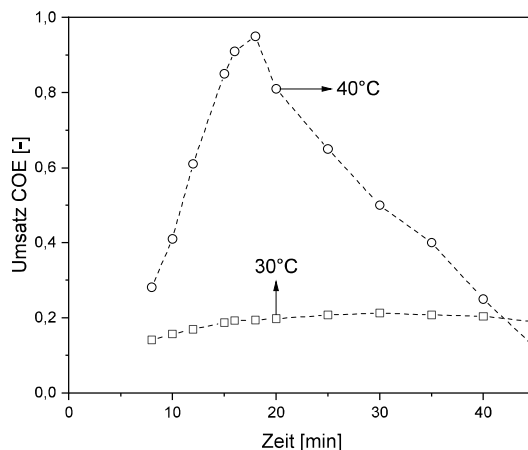


Abbildung 5.53: Vergleich zwischen [OMIM][BF₄], Na₂WO₄ mit PPA bei 30°C und 40°C. c(H₂O₂) = 17 mol/L, c(Na₂WO₄) = 82,5 mmol/L_{aq}; c(H₂WO₄) = 82,5 mmol/L_{aq}, c([OMIM][BF₄]) = 350 mmol/L, c(PPA) = 350 mmol/L, Volumenstrom(Edukt) = 2 ml/min.

Da bedingt durch das kleine Reaktorvolumen nur eine bestimmte Menge an Wasserstoffperoxid am Anfang der Reaktion zur Verfügung steht, ist durch den Vollumsatz und die hohen Temperaturen im Abscheider dieses nach ca. 20 Minuten vollständig verbraucht. Zudem wurde bereits in Kapitel 5.1.3 gezeigt, dass im [OMIM][BF₄]-Katalysatorsystem ein Auswaschen des Katalysators und der IL bei hohen Umsätzen unvermeidlich ist. Dies trägt dazu bei, dass nach 20 Minuten keine Reaktion mehr im Reaktor stattfindet und das im Abscheider befindliche Epoxid nur noch durch das weiter dem Reaktor zugeführte Cycloocten verdünnt wird.

5.3.2.5 Modellierung des semikontinuierlichen Loop-Reaktors

Die Modellierung des semikontinuierlichen Prozesses wurde mit Hilfe einer MatLab Simulation nach folgendem Ablaufschema durchgeführt:

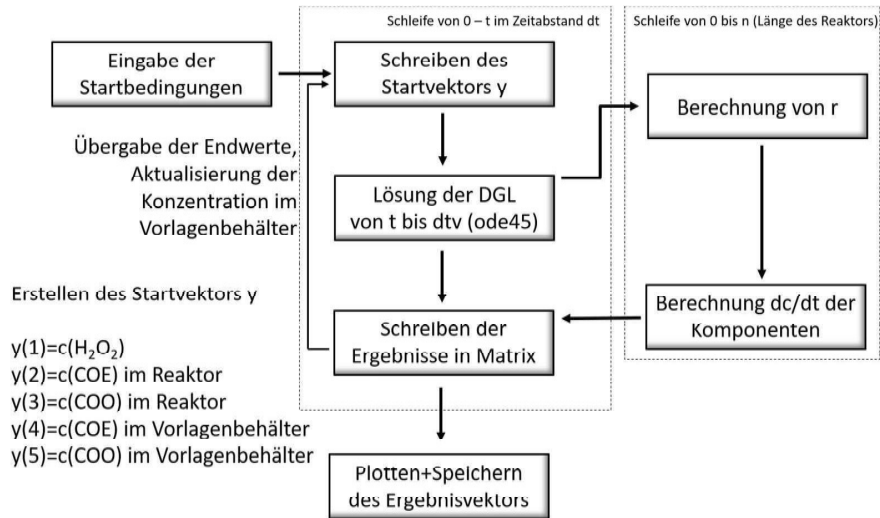


Abbildung 5.54: Schema der Modellierung des kontinuierlichen Reaktors.

Wie in Abbildung 5.55 und Abbildung 5.56 zu erkennen ist, überschätzt die Modellierung des semikontinuierlichen Prozesses den Umsatz in den Experimenten deutlich. Für die Modellierung des semikontinuierlichen Prozesses wurde zuerst das Reaktionsrohr mit dem statischen Mischer bis zum Abscheider als idealer PFR-Reaktor angenommen.

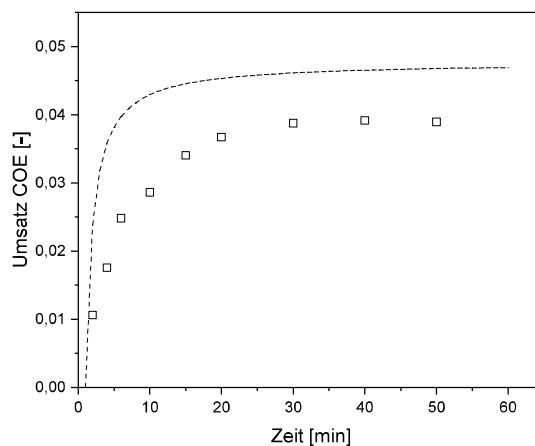


Abbildung 5.55: Vergleich der Epoxidierung von Cycloocten im semikontinuierlichen Loop-Reaktor zwischen $[\text{OMIM}][\text{ReO}_4]$ und dem Modell. $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{ReO}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, Volumenstrom (Edukt) = 2 ml/min.

Allerdings führte diese Art der Modellierung zu einer deutlichen Überschätzung der gemessenen Umsätze. Der Grund dafür liegt an der nicht vollständigen Abscheidung der organischen Phase im Abscheider bei den für den Ausschluss von Stofftransportlimitierung benötigten Umlaufgeschwindigkeiten der wässrigen Phase. Dies führt zu in einem größeren Reaktionsvolumen als im Modell angenommen. Deshalb wurde für die Modellierung die gesamte in den Reaktionsrohren befindliche wässrige Phase als Reaktionsvolumen angenommen.

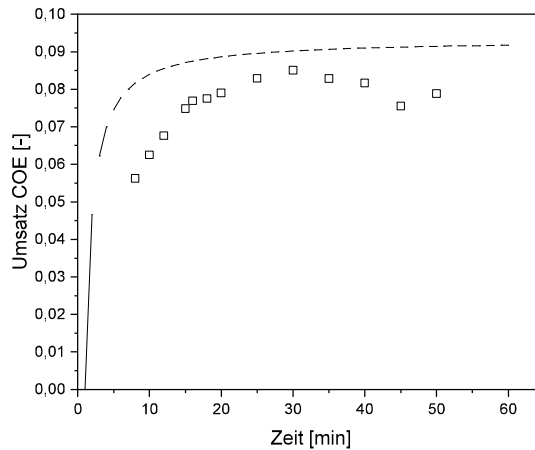


Abbildung 5.56: Vergleich der Epoxidierung von Cycloocten im semikontinuierlichen Loop-Reaktor zwischen $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]/[\text{Na}_2\text{WO}_4]/[\text{H}_2\text{WO}_4]$ -Katalysator und Wolframat und Modell. $T = 70^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 82,5 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{H}_2\text{WO}_4) = 82,5 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, Volumenstrom(Edukt) = 2 ml/min.

Hieraus ergibt sich zwar eine Überschätzung des Umsatzes im semikontinuierlichen Reaktor, aber die Ergebnisse geben die experimentellen Daten besser wieder, als wenn das Volumen nur bis zum Abscheider herangezogen wird. Der Unterschied während der Einlaufphase lässt sich auch mit dem schlechteren Abscheidegrad des Abscheiders erklären. Da der Reaktor in der Modellierung als idealer PFR-Reaktor betrachtet wurde, ist die Einlaufzeit relativ kurz. Durch die unzureichende Abtrennung der organischen Phase gleicht der Reaktor im Realbetrieb eher einem nicht idealen PFR-Reaktor.

5.3.3 Kontinuierlicher Betrieb im Loop-Reaktor

Im folgenden Unterkapitel wird der Umbau auf den kontinuierlichen Prozess beschrieben. In Abbildung 5.57: Foto der Versuchsanlage mit dem Loop-Reaktor, der im kontinuierlichen Betrieb als CSTR betrieben wurde, ist die fertige Anlage mit dem Reaktor in der Mitte und rechts daneben dem größeren Abscheider zu sehen.

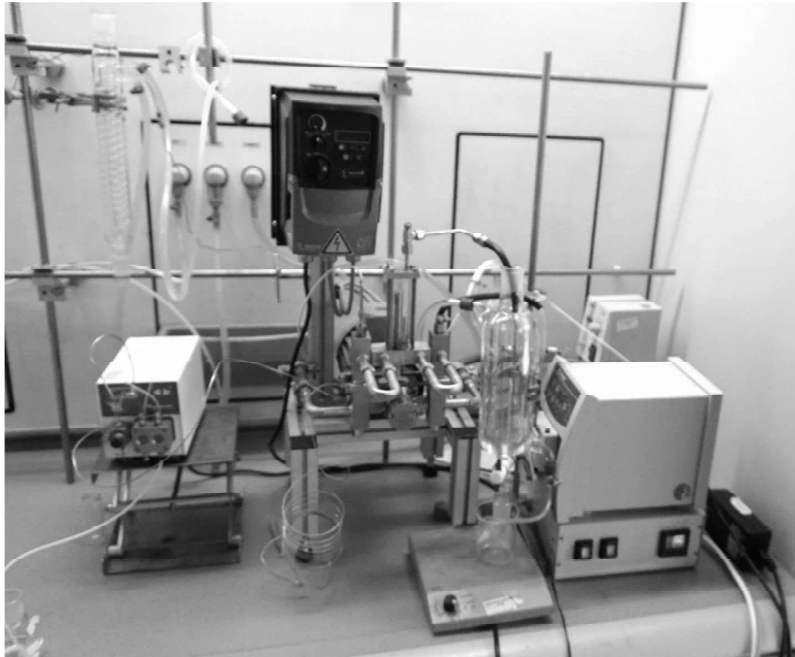


Abbildung 5.57: Foto der Versuchsanlage mit dem Loop-Reaktor, der im kontinuierlichen Betrieb als CSTR betrieben wurde.

5.3.3.1 Charakterisierung des kontinuierlichen Loop -Reaktors

Für eine kontinuierliche Reaktionsführung kamen zwei Optionen in die engere Auswahl:

- Umbau des Loop-Reaktors zu einem CSTR-Reaktor und
- Umbau des Loop-Reaktors zu einem kontinuierlichen PFR-Reaktor.

Die Auswahl fiel schlussendlich auf die Betriebsweise eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors, da er die Möglichkeit bietet, die Versuchsanlage, die in Abbildung 5.58 dargestellt ist, zu verwenden. Somit war die Konstruktion und der Aufbau CSTRs einfacher zu verwirklichen, da, wie in Kapitel 5.3.2 schon beschrieben, der Abscheider des ursprünglichen Reaktors zu klein war, um eine gute Phasentrennung aufgrund des kurzen Aufenthalts der Reaktionsmischung im Abscheider zu gewährleisten. Werden hohe Umsätze angestrebt, dann ist ein CSTR in der Regel eine schlechte Wahl, da durch die geringe Eduktkonzentration im Rührkessel die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich niedriger als in einem PFR-Reaktor ist. Dies stellt sich im Falle der mizellar katalysierten Epoxidierung anders dar; hier ist durch die mizellaren Eigenschaften und das besondere Lösungsverhalten der Mizellen (fast nur die Solubilisierung des Olefins in den Mizellen) die Konzentration des Cyclooctens in der wässrigen Phase konstant hoch, sodass auch bei hohen Umsätzen zufriedenstellende Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht werden.

Die Füllmenge des kontinuierlichen Reaktors beträgt insgesamt 50 ml, was dem Volumen in dem Reaktionsrohr und dem in den semikontinuierlichen Versuchen als Abscheider verwendeten

Glasaufsatz entspricht. Durch die hohe Umlaufgeschwindigkeit im Reaktor findet allerdings keine Phasentrennung im ursprünglich als Abscheider gedachten Bauteil statt. Stattdessen fließt das Gemisch aus wässriger und organischer Phase über den Überlauf ab und wird anschließend in einem externen, mit Wasser gekühlten Glasabscheider in seine Phasen getrennt. Die untere wässrige Phase wird in den Vorlagebehälter für die wässrige Phase zurückgeführt und kann nun wieder in den Reaktor zurückgepumpt werden. Die organische Phase kann oben durch einen Überlauf abgetrennt werden. Um sicherzustellen, dass sich der Reaktor annähernd wie ein CSTR verhält, wurde das Verweilzeitverhalten wieder durch einen Verdrängungsversuch bestimmt. In Abbildung 5.58 sind die Ergebnisse des Versuches dargestellt. Die leeren Quadrate geben die Durchbruchkurve der Verweilzeitmessung wieder und die gestrichelte Linie entspricht der Verweilzeitkurve für einen CSTR-Reaktor. Daraus lässt sich schließen, dass sich der Reaktor weitgehend wie ein CSTR verhält, sodass in der Modellierung die Gleichungen für einen CSTR verwendet werden können.

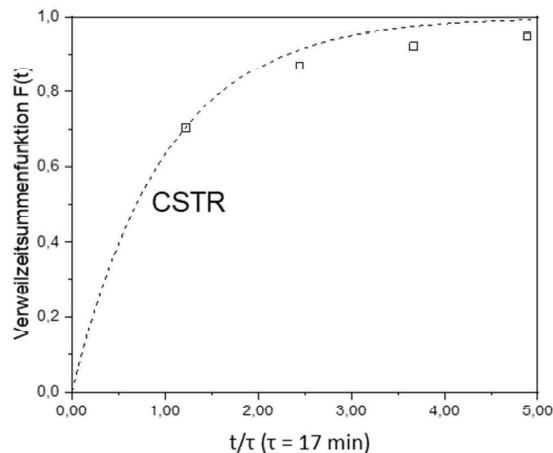


Abbildung 5.58: Verweilzeitverhalten des Loop-Reaktors im Vergleich zu einem CSTR-Reaktor ermittelt aus einem Verdrängungsversuch von Heptan mit Cyclooctan bei $T = 50^{\circ}\text{C}$, $([\text{OMIM}][\text{BF}_4]) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$; $\dot{V}_{\text{org.}} = 2 \text{ ml/min}$, $\dot{V}_{\text{aq.}} = 10 \text{ ml/min}$.

5.3.3.2 Epoxidierung im kontinuierlichen Loop-Reaktor

Als Katalysator im kontinuierlichen Reaktor wurde ausschließlich $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ und PPA als Katalysatorsystem verwendet. Durch die hohe Reaktivität des Katalysators können bereits bei moderaten Temperaturen zufriedenstellende Umsätze erreicht werden und ein Verlust des Katalysators ist auch nicht zu befürchten, da auf $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ verzichtet werden kann. $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ ist für die Mizellbildung nur notwendig, wenn Na_2WO_4 oder H_2WO_4 eingesetzt wird. Die Ergebnisse der Versuchsreihe für verschiedene Temperaturen ist in Abbildung 5.59 dargestellt.

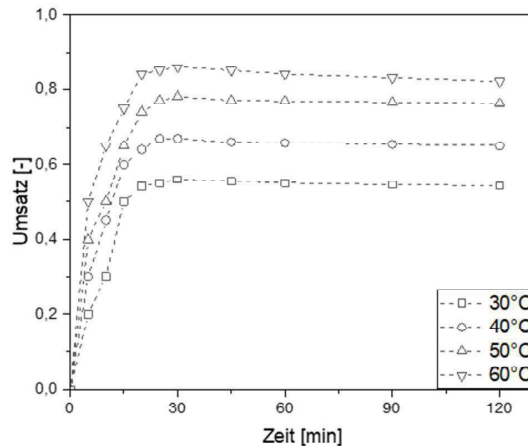


Abbildung 5.59: Temperaturvariation mit dem Katalysator [OMIM]₂[WO₄]/PPA im kontinuierlichen Rührkesselreaktor. T = 30 - 60°C, c(H₂O₂) = 17 mol/L_{aq}, c([OMIM]₂[WO₄]) = 175 mmol/L_{aq}, c(PPA) = 350 mmol/L_{aq}, Volumenströme: $\dot{V}_{\text{org.}} = 1 \text{ ml/min}$, $\dot{V}_{\text{aq.}} = 10 \text{ ml/min}$.

Schon bei 30°C erreicht das Reaktionssystem einen Umsatz von 50% bei einem Volumenstrom der organischen Phase von 1 ml/min. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 60°C kann der Umsatz auf bis zu 80% gesteigert werden. Wie nach den Verweilzeitmessungen zu erwarten ist, stellt sich nach ca. 20 Minuten ein konstanter Umsatz ein. Die leichte Abnahme des Umsatzes nach Erreichen des stationären Zustands kann durch den Verbrauch des Wasserstoffperoxids durch die Reaktion erklärt werden. Da die wässrige Phase aus der großen Vorlage zurück in den Reaktor gepumpt wird, ist die Konzentration des Wasserstoffperoxids im Reaktor über die gesamte Versuchsdauer nicht konstant. Zwar nimmt die Konzentration durch die wesentlich größere Menge an wässriger Phase deutlich langsamer ab als bei den semikontinuierlichen Versuchen, doch eine leichte Abnahme kann dennoch nicht verhindert werden. Aus diesem Grund ist auch zu erkennen, dass bei höherer Temperatur der Umsatzverlust höher ist als bei niedrigen, da durch den höheren Umsatz und größeren H₂O₂-Verlust durch Nebenreaktionen die Konzentration im System schneller absinkt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde der Volumenstrom der wässrigen Phase variiert. Auf den ersten Blick wäre zu erwarten, dass durch den höheren Volumenstrom der wässrigen Phase und somit eine verkürzte Verweilzeit die Umsätze sinken. In Abbildung 5.60, die die zugehörigen Versuchsergebnisse zeigt, ist allerdings zu sehen, dass der Umsatz im Reaktor mit steigendem Volumenstrom der wässrigen Phase sogar etwas zunimmt.

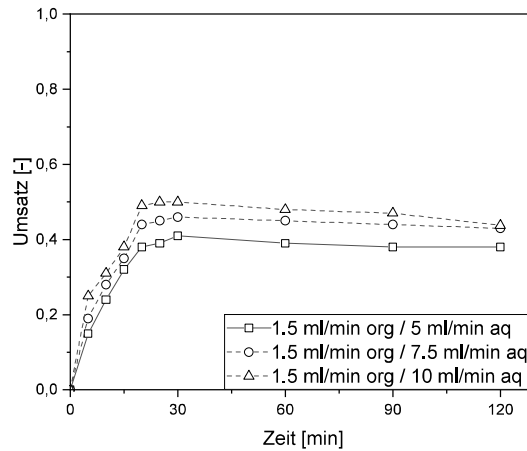


Abbildung 5.60: Temperaturvariation mit dem Katalysatorsystem $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]/\text{PPA}$ im kontinuierlichen Reaktor. $T = 30^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $\dot{V}_{\text{org.}} = 1.5 \text{ ml/min}$, $\dot{V}_{\text{aq.}} = 5 - 10 \text{ ml/min}$.

Dies erklärt sich durch die unterschiedlichen Phasenverhältnisse im Reaktor und die Tatsache, dass die Reaktion ausschließlich in der wässrigen Phase, also im mizellaren Katalysator, stattfindet. Durch den erhöhten Volumenstrom der wässrigen Phase ist die Verweilzeit der organischen Phase im Reaktor zwar kürzer, allerdings ändert sich das Verhältnis der Phasen zu Gunsten der wässrigen Phase. Bei 1,5 mol/min organischer Phase zu 5 ml/min wässriger Phase bestehen 23% der flüssigen Phase aus organischer Matrix, die nicht als reaktive Phase zur Verfügung steht. Demgegenüber bestehen bei 1,5 ml/min organischer Phase zu 10 ml/min wässriger Phase nur 13% der flüssigen Phase im Reaktor aus organischer Matrix. Durch die nur sehr begrenzte Aufnahmefähigkeit der wässrigen Phase für das Cycloocten hat eine größere Menge an Olefin im Reaktor keinerlei Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der wässrigen Phase. Dies erklärt den höheren Umsatz in der Volumenstromvariation.

Regeneration der wässrigen H_2O_2 -Lösung

Für die Anwendung des Katalysatorsystems im industriellen Maßstab muss es eine Möglichkeit geben die wässrige Phase, die das Oxidans und den Katalysator enthält, wiederaufzubereiten und erneut in dem Prozess einzusetzen. Durch die Bildung von Wasser als Koppelprodukt der Epoxidierung mit Wasserstoffperoxid wird die wässrige Phase immer weiter verdünnt, sodass eine Möglichkeit gefunden werden musste, den Katalysator erneut im Prozess einzusetzen. Dafür gibt es einige Möglichkeiten:

- Extraktion der IL aus der wässrigen Phase und erneuter Einsatz mit frischer wässriger H_2O_2 -Lösung,
- Aufkonzentrierung der wässrigen Phase durch Membranen und
- Aufkonzentrierung der wässrigen Phase durch Verdunsten von Wasser.

Da Wasserstoffperoxid ein wertvolles Edukt ist, muss aus wirtschaftlichen Überlegungen technisch so viel nicht verbrauchtes H_2O_2 wie möglich zusammen mit dem Katalysator recycelt werden. Allerdings muss für die Extraktion der IL aus der wässrigen Phase das H_2O_2 zersetzt werden, so dass eine andere Wiederaufbereitungsmethode zu bevorzugen ist. Durch das Einbringen einer Membran in das System werden unnötige Komplikationen des Membranmaterials mit dem Wasserstoffperoxid verursacht, sodass nach Möglichkeit ein anderes Verfahren bevorzugt werden sollte. Wasser und Wasserstoffperoxid (mit einem Normsiedepunkt bei 150°C) besitzen unterschiedliche Dampfdrücke, wodurch es möglich ist, Wasserstoffperoxid durch gezieltes Verdampfen von Wasser in der Reaktionslösung aufzukonzentrieren und anschließend das durch die Epoxidierung verbrauchte H_2O_2 zu ersetzen. Zuerst wurde dafür die in der wässrigen Phase verbliebene organische Matrix mit Heptan aus der wässrigen Phase extrahiert. Anschließend wurde durch ein stetiges Verdampfen von Wasser bei 80°C die notwendige Wasserstoffperoxidkonzentration von 43 Gew.% erreicht. Durch die vergleichsweise niedrige Temperatur konnte zudem die Zersetzung von Wasserstoffperoxid minimiert werden. Die stetige Messung der H_2O_2 -Konzentration ermöglichte es, zu hohe Konzentrationen von Wasserstoffperoxid zu vermeiden. Somit konnte der nach der Reaktion auf 20 Gew.% gesunkene Wasserstoffperoxidgehalt der Lösung nach 24h Regeneration wieder auf 43 Gew.% gesteigert werden; dies entspricht fast der Konzentration der wässrigen H_2O_2 -Lösung zu Reaktionsbeginn. In Abbildung 5.61 und Abbildung 5.62 sind die Ergebnisse der weiteren Versuche mit der regenerierten Reaktionslösung gezeigt. Durch den konstant gehaltenen Maximalumsatz und gleichbleibenden Reaktionsverlauf können eine Deaktivierung des Katalysators und Änderung der Lösungseigenschaften der IL, also des mizellaren Katalysators, durch die Regeneration ausgeschlossen werden.

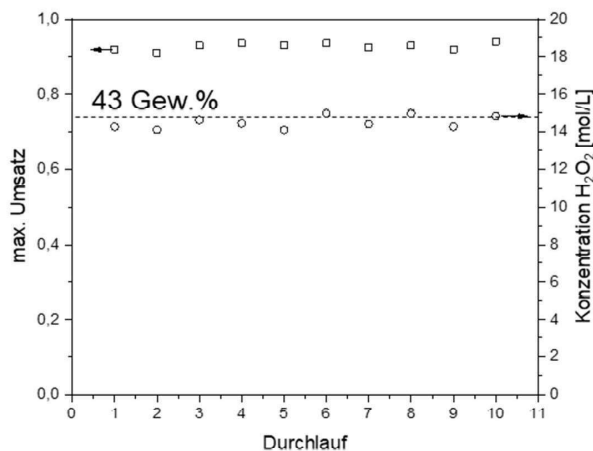


Abbildung 5.61: Umsatz und Startkonzentration der recycelten wässrigen Phase nach 10 kontinuierlichen Versuchen durch Verdampfen des entstandenen Wassers; $T = 60^\circ\text{C}$, $\text{Volumenstrom}(\text{org}) = 1 \text{ ml/min}$, $\text{Volumenstrom}(\text{aq}) = 10 \text{ ml/min}$; $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15,5 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$.

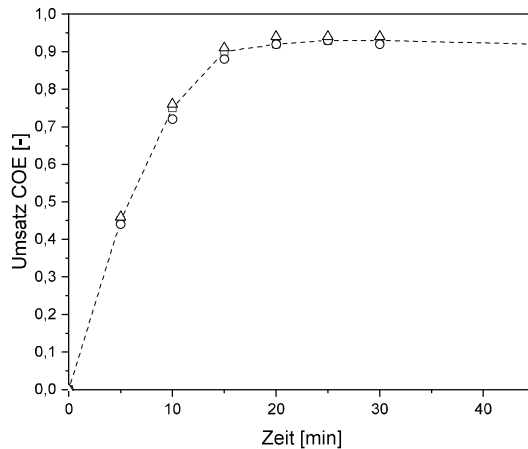


Abbildung 5.62: Recycling der wässrigen Phase nach den kontinuierlichen Versuchen durch Verdampfen des entstandenen Wassers, Vergleich von drei Versuchen (1, 5, 10); $T = 60^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{Volumenstrom(org)}} = 1 \text{ ml/min}$, $V_{\text{Volumenstrom(aq)}} = 10 \text{ ml/min}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15,5 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}$.

5.3.3.3 Modellierung des kontinuierlichen Loop-Reaktors

Für die Modellierung des kontinuierlichen Reaktors wurde in dem bereits weiter oben erwähnten Modell ein weiterer Vektor eingeführt, der die Konzentration des Wasserstoffperoxids im Vorlagebehälter der wässrigen Phase beinhaltet. Für die kontinuierliche Berechnung dieser Konzentration wurde eine Massenbilanz um den Vorlagebehälter erstellt. Der restliche Ablauf des Modells ist in Abbildung 5.54 dargestellt.

Für die Modellierung des CSTR wurde unterstellt, dass sich dieser ideal verhält. Damit kann man annehmen, dass die Konzentration im Reaktor der Konzentration am Ausgang entspricht. Zu jedem Zeitschritt wird somit die Konzentration am Ausgang des Reaktors in den Startvektor des neuen Zeitschritts als Startwert der Konzentration geschrieben.

$$c_{\text{aus},i,n} = c_{\text{start},i,n+1} \quad (25)$$

Der Startvektor wird dem ode45 solver übergeben, der über folgende Gleichung die Änderung der Konzentrationen im Reaktor über den Zeitschritt berechnet:

$$\frac{\delta y}{\delta t} c_{i,n+1} = \frac{V_{\text{ein}}}{V_{\text{Reaktor}}} (c_{i,\text{Feed}} - c_{i,n}) + r_{i,n} V_{\text{aq}} \quad (26)$$

Um die Konzentration des Wasserstoffperoxids im Abscheider zu berücksichtigen, die der neuen Feedkonzentration entspricht, wird diese über eine Massenbilanz um den Abscheider in jedem Zeitschritt neu berechnet:

$$\frac{dn_{H_2O_2, Abscheider}}{dt} = \dot{V}_{ein} c_{H_2O_2, aus} - \dot{V}_{Feed} c_{Abscheider} \quad (27)$$

Der Anteil an organischer Phase wird über das Verhältnis der im Reaktor befindlichen Volumina bestimmt:

$$x_{org} = \frac{V_{org}}{V_{Reaktor}} \quad (28)$$

Daraus kann für jeden Zeitschritt die Änderung der organischen und wässrigen Phasenvolumina im Reaktor bestimmt werden.

$$\frac{dV_{org}}{dt} = \dot{V}_{org, ein} - x_{org} \dot{V}_{ges, aus} \quad (29)$$

Analoges gilt für das Volumen der wässrigen Phase:

$$\frac{dV_{aq}}{dt} = \dot{V}_{aq, ein} - (1 - x_{org}) \dot{V}_{ges, aus} \quad (30)$$

Wie bei der Modellierung des semikontinuierlichen Reaktors ist die Konzentration des COEs in der wässrigen Phase, die an der Reaktion teilnimmt (in Mizellen gelöst ist), konstant über die Versuchsdauer, also unabhängig vom Umsatz der Reaktion (ausgenommen Umsätze über 99%). Um zu gewährleisten, dass das Modell nicht mit einem Überschuss an COE rechnet, wenn die Konzentration des Eduktes im Reaktor stark absinkt, überprüft das Modell bei jedem Zeitschritt, ob die im Reaktor vorhandene Menge an COE ausreicht, diese Konzentration aufrechtzuhalten. Sollte dies nicht der Fall sein, wird die aktuelle Konzentration des COE zur Berechnung der Kinetik herangezogen.

Im Folgenden werden die in vorhergehenden Kapiteln gezeigten Versuchsergebnisse im kontinuierlichen Reaktor den Modellierungsergebnissen verglichen.

In Abbildung 5.63 werden die Umsätze bei verschiedenen Temperaturen beim Einsatz des Wolframat/PPA-Katalysatorsystems modelliert. Es ist ersichtlich, dass das Einlaufverhalten des CSTR sehr gut beschrieben wird. Die experimentellen Versuchswerte nach der maximalen Versuchszeit von 1,5 h werden allerdings leicht überschätzt. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass das aktive Reaktionsvolumen als zu groß angenommen wird. Während durch die hohe Pumpgeschwindigkeit der wässrigen Phase zwar in den beiden Rohren durch die Anwesenheit von statischen Mischern eine sehr gute Durchmischung ohne Einflüsse des Stofftransports gewährleistet werden kann, kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass im Glaszylinder des ursprünglich als Abscheider ausgelegten Bauteils keine intensive Mischung und damit eine leicht verringerte Reaktionsrate vorherrscht. Somit wäre das Reaktorvolumen, das wirklich an der Reaktion teilnimmt, nicht das Volumen, das dem Modell „übergeben“ wird.

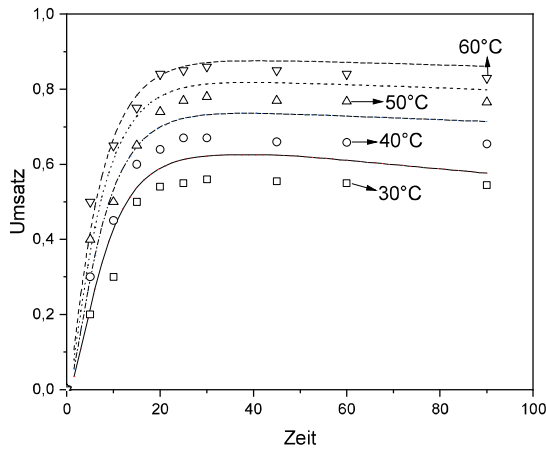


Abbildung 5.63: Modellierung der Umsatz bei verschiedenen Temperaturen im kontinuierlichen Betrieb. $T = 30\text{--}60^\circ\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}_{\text{aq}}$, $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, Volumenströme: org = 1 ml/min, aq = 10 ml/min.

In Abbildung 5.64 sieht man die Umsatzkurven bei gleichbleibendem organischem Zulaufstrom, die aus dem Modell erhalten wurden, und als Vergleich die experimentellen Daten. Es ist zu erkennen, dass die Modellierung am Start des Versuches die Reaktion teilweise deutlich unterschätzt. Vor allem bei hohen Volumenströmen (10 ml/min) sieht man eine deutliche Diskrepanz. Ein möglicher Grund dafür könnte die rasche Änderung der Verhältnisse zwischen der organischen und wässrigen Phase sein. Dagegen stimmen die Werte bei stationärem Betrieb des Reaktors gut mit den Ergebnissen des Modells überein. Allerdings nimmt der Umsatz des Versuches mit Zulaufströmen von 10 ml/min für die wässrige Lösung schneller ab, als das Modell dies vorhersagt. Ein möglicher Grund liegt wieder im Zerfall des Wasserstoffperoxids. Das Wasserstoffperoxid hat sich in diesem Versuch vermutlich schneller zersetzt, als das Modell dies vorhersagt. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Der wahrscheinlichste Grund ist, dass sich die höhere Reaktionsrate der Glaszylinder (der ehemalige Abscheider) stärker aufgeheizt hat, so dass die H_2O_2 -Zersetzung schneller ablief, als vorhergesagt.

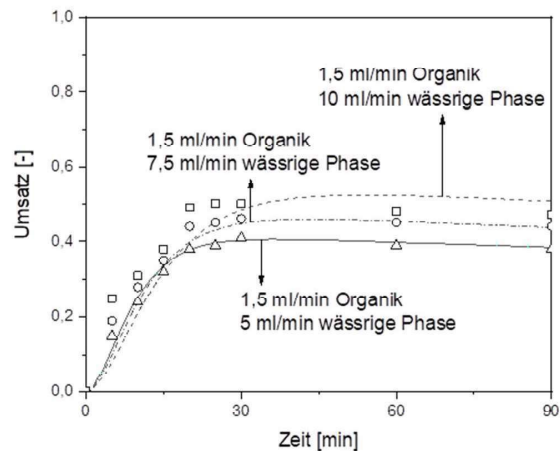


Abbildung 5.64: Modellierung der Temperaturvariation im kontinuierlichen Betrieb. $T = 30^{\circ}\text{C}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 17 \text{ mol/L}$, $c([\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]) = 175 \text{ mmol/L}_{\text{aq}}$, $c(\text{PPA}) = 350 \text{ mmol/L}$, Volumenströme: $\dot{V}_{\text{org.}} = 1,5 \text{ ml/min}$, $\dot{V}_{\text{aq.}} = 5\text{-}10 \text{ ml/min}$.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit, die im Rahmen eines DFG-Gemeinschaftsprojektes mit der TU München (Arbeitskreis Mirza Cokoja) durchgeführt wurde, sollte die Mizellare Katalyse mit ionischen Flüssigkeiten (ILs) untersucht werden. Als Modellreaktion diente die Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid in Cyclooctenoxid (und Wasser). Die Ziele und der Umfang der Arbeit können in drei Teile eingeteilt werden:

1. Für ein grundlegend besseres Verständnis der mizellaren Katalyse durch ILs sollten die physikalischen Eigenschaften der Mizellen genauer studiert werden. Dabei sollte insbesondere das Phasenverhalten und die kritische Mizellkonzentration, der sogenannte CMC-Wert, in Abhängigkeit der Prozessparameter (Lösungsmittel, Temperatur, IL/Kat.-System) bestimmt werden.
2. Der von Johannes Schäffer in einer Vorgängerarbeit entwickelte Perrhenat-basierte Katalysator zur Epoxidierung von Cycloocten sollte verbessert werden. Da Rhenium ein seltenes und teures Metall ist, sollten weitere Katalysatorsysteme gescreent werden. Die Auswahl fiel nach ersten Vorversuchen auf Wolfram als Aktivmetall. Für das Katalysatorscreening wurden Wolframsalze zusammen mit verschiedenen mizellbildenden ionischen Flüssigkeiten eingesetzt, um letztlich die aktivste Kombination zu finden. Parallel zu dieser Arbeit wurden beim Kooperationspartner an der TU München katalytische ILs synthetisiert, die direkt im Anion das aktive Wolfram enthalten. Auch diese wurden untersucht.
3. Der am besten geeignete Katalysator sollte in weiteren kinetische Studien und in einem kontinuierlichen Loop-Reaktor eingesetzt werden. Dabei sollte auch untersucht werden, ob und in welchem Umfang die unerwünschte Zersetzung des Wasserstoffperoxids (z. B. katalysiert durch die Edelstahlwand des Reaktors) abläuft.

Physikalischer Eigenschaften der Mizellen

Die Wahl der IL hat einen erheblichen Einfluss auf die mizellaren Eigenschaften des Katalysators. Der CMC-Wert sind mit der Länge der unpolare Alkylkette der IL. Dies ist entspricht den Erwartungen auf der Basis von Literaturangaben. Mit Hilfe der durch Tensiometrie- und Leitfähigkeitsmessungen ermittelten CMC-Werte der Imidazolium-ILs, die in dieser Arbeit verwendet wurden, konnte eine Formel zu Abschätzung des CMC-Wertes von der Kettenlänge der IL und der Temperatur aufgestellt werden. Neben den CMC-Werten wurden auch die Solubilisierung des Eduktes in der wässrigen Phase untersucht und die daraus gewonnenen Erkenntnisse bei der Erstellung der Formalkinetik berücksichtigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass bei der [OMIM][BF₄]-IL unabhängig vom Umsatzgrad des Cyclooctens eine konstante Konzentration dieses Eduktes in den Mizellen der wässrigen Phase vorliegt. Damit sind beim Einsatz eines CSTRs (im Vergleich zu einem Rohrreaktor) keine Einbußen bei der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Ein weiterer wichtiger Faktor für eine Mehrphasenreaktion ist das Phasenverhalten der Reaktionsmischung bei verschiedenen Umsatzgraden. Während dies für Batchversuche nur eine untergeordnete Rolle spielt, ist das genaue Phasenverhalten für kontinuierliche Prozesse sehr

bedeutsam. Es zeigte sich, dass während der Reaktion bei der IL $[\text{OMIM}]_2[\text{WO}_4]$ keine dritte Phase auftritt, während dies bei $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ und Wolframsalzen immer der Fall war. Ein ähnliches Bild ergab sich auch schon bei den Perrhenat-Katalysatoren, allerdings tritt bei $[\text{OMIM}]\text{ReO}_4$ nur ein sehr kleines Dreiphasengebiet auf. Es zeigte sich, dass bei Verwendung von $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ das Katalysatorsalz und die IL bei einem hohem Umsatzgrad in die organische Phase übertreten und demnach nicht mehr in der wässrigen Phase zu finden sind. Dies ist in den Batchversuchen nicht aufgefallen, da sich umgekehrte Mizellen gebildet haben und die Reaktion in der organischen Phase stattfinden konnte. In den kontinuierlichen Versuchen im Edelstahlreaktor wurde allerdings der Katalysator ausgewaschen und damit die Reaktion schnell beendet.

Weiterentwicklung des Katalysators zur Epoxidierung von Cycloocten

Es wurden verschiedene ILs in Kombination mit Wolframsalzen gescreent, um die höchste Aktivität bei gleichzeitig hoher Stabilität des Wasserstoffperoxids zu erlangen. Es stellte sich heraus, dass $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ weiterhin die beste inerte und tensidisch wirkende IL für die Epoxidierung von Cycloocten ist. Allerdings gab es bei der Wahl des Wolframsalzes größere Schwierigkeiten als bei Perrhenat: Bei der Epoxidierung mit Wolframat ist der pH-Wert der Lösung sowohl für die Aktivität als auch für die Selektivität und Wasserstoffperoxidstabilität wichtig. Als vielversprechende Wolframsysteme erwiesen sich Wolframsäure und Natriumwolframat; allerdings war bei reinem Natriumwolframat die Wasserstoffperoxidstabilität so gering, dass selbst bei einem Überschuss an H_2O_2 im Batchversuch kein Vollumsatz erreicht werden konnte. Dagegen war die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wolframsäure in Kombination mit $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ sehr hoch. Allerdings ist die Reaktionslösung dann so sauer, dass das Epoxid zur Ringöffnung neigt. Mit einer 1:1-Mischung aus Wolframsäure und Natriumwolframat wurden die besten Ergebnisse erzielt. Dann hat im Vergleich zu Perrhenat der Wolframatkatalysator eine ungefähr doppelt so hohe Aktivität. Dieses Ergebnis ohne Additiv wird von einem Katalysator aus $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$, Natriumwolframat und dem Additiv Phenylphosphonsäure (PPA) sogar noch weit übertroffen. Dieses Katalysatorsystem ist um ein Vielfaches aktiver bei gleicher Stabilität des H_2O_2 und wurde dann als Standard für spätere kontinuierliche Versuche verwendet. Neben den in situ gebildeten Katalysatoren aus Wolframsalzen und $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ wurde auch ein Katalysator des Projektpartners an der TU München eingesetzt, der das Wolframat direkt im IL-Molekül enthielt. Dieser zeigte die gleichen katalytischen Eigenschaften und die gleiche Reaktionskinetik wie die in-situ gebildeten Katalysatoren. Auch die Zugabe von PPA zeigte den gleichen Effekt und erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls um ein Vielfaches.

Kinetik der Epoxidierung und Anwendung des neuen Katalysators in einem kontinuierlichen Reaktor

Die Kinetik der in dieser Arbeit untersuchten Epoxidierungen von Cycloocten katalysiert durch den Wolframat-IL-Katalysator ergab eine 1. Ordnung zu dem Oxidans Wasserstoffperoxid und dem Edukt Cycloocten. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion nicht wie die Epoxidierung mit dem Perrhenat-Katalysator durch einen Outer-Sphere Mechanismus abläuft, sondern durch einen Inner-

Sphere Mechanismus. Die Aktivierungsenergie der Reaktion entspricht 47 kJ/mol und bewegt sich damit in der von Literaturquellen angegebenen Aktivierungsenergie der Epoxidierung von Cycloocten.

Die wichtigsten Aspekte des kontinuierlichen Reaktors waren die Beständigkeit des Wasserstoffperoxids im Reaktor und das Erreichen eines relevanten Umsatzes. Für beide Fälle war die Entdeckung des PPA als sehr gutes Additiv für die Epoxidierung von entscheidender Bedeutung. Da die Epoxidierung von COE im Loop-Reaktor durch den Zusatz von PPA bei geringeren Temperaturen (30°C im Vergleich zu 70°C) durchgeführt werden konnte, reduzierte sich die ungewünschte Wasserstoffperoxid-Zersetzung deutlich, sodass längere Versuche ohne signifikante H₂O₂-Verluste möglich waren.

Allerdings ergaben sich andere Probleme: Zum einen musste eine gute Abtrennung der organischen Phase vor dem Rücklauf gewährleistet werden. Zum anderen war die Bildung einer dritten Phase im Abscheider (bei der Verwendung von [OMIM][BF₄] + Na₂WO₄ und PPA), die eine hohe Menge des Katalysators und der IL enthielt, für die kontinuierliche Prozessführung problematisch. In dieser dritten Phase lief die exotherme Epoxidierung im ungekühlten Abscheider unkontrolliert ab, so dass der Abscheider nach kurzer Zeit „kochte“.

Um diese Probleme zu lösen, wurde der Reaktor durch einen externen größeren, wassergekühlten Abscheider erweitert. Da die Reaktion unabhängig von der Produktkonzentration in der organischen Phase ist, bietet es sich an, einen CSTR zu verwenden. Der Loop-Reaktor wurde daher durch eine sehr hohe Umlaufgeschwindigkeit der wässrigen Phase als CSTR betrieben. Dies hatte zugleich den Vorteil, dass das Reaktionsvolumen um das Rücklaufrohr und den Abscheider erweitert werden konnte. Bei zu hohen Umsätzen wurde durch Löslichkeitsphänomene beim System [OMIM][BF₄]/Na₂WO₄/PPA Katalysator ausgetragen und die Reaktion kam schnell zum Erliegen. Dies konnte aber durch den Einsatz des in München hergestellten [OMIM]₂[WO₄]-Katalysators behoben werden. Somit konnten im CSTR ein hoher und konstanter Umsatz über einen Zeitraum von 1 Stunde gefahren werden; längere Versuche waren durch die begrenzte Menge an Katalysator und Edukt nicht möglich.

Eine Aufbereitung der wässrigen Phase erfolgte zufriedenstellend durch die Verdampfung des bei der Reaktion aus H₂O₂ entstehenden Wassers und die Zugabe von Wasserstoffperoxid. Die so aufgearbeitete wässrige Phase wurde erfolgreich mehrmals ohne Anzeichen von Aktivitätsverlusten im Reaktor eingesetzt.

7 Summary and Outlook

In the present work, which was carried out within the framework of a DFG joint project with the Technical University of Munich (Mirza Cokoja working group), micellar catalysis with ionic liquids (ILs) was to be investigated. The epoxidation of cyclooctene with hydrogen peroxide in cyclooctene oxide (and water) served as a model reaction. The objectives and scope of the work can be divided into three parts:

1. For a fundamentally better understanding of micellar catalysis by ILs, the physical properties of the micelles should be studied in more detail. In particular, the phase behavior and the critical micelle concentration, the so-called CMC value, should be determined as a function of the process parameters (solvent, temperature, IL/cat. system).
2. The perrhenate-based catalyst for the epoxidation of cyclooctene developed by Johannes Schäffer in a previous work should be improved. Since rhenium is a rare and expensive metal, other catalyst systems were to be screened. After initial preliminary tests, tungstate was selected as the active metal. For the catalyst screening, tungstate salts were used together with various micelle-forming ionic liquids in order to ultimately find the most active combination. In parallel to this work, catalytic ILs containing the active tungstate directly in the anion were synthesized at the cooperation partner at the TU Munich. These were also investigated.
3. The most suitable catalyst was to be used in further kinetic studies and in a continuous loop reactor. It should also be investigated whether and to what extent the undesired decomposition of the hydrogen peroxide (e.g. catalyzed by the stainless-steel wall of the reactor) takes place.

Physical properties of the micelles

The choice of IL has a significant effect on the micellar properties of the catalyst. The CMC values are related to the length of the nonpolar alkyl chain of the IL. This is consistent with expectations based on literature data. Using the CMC values of the imidazolium ILs determined by tensiometry and conductivity measurements used in this work, a formula for estimating the CMC value from the chain length of the IL and temperature could be established. In addition to the CMC values, the solubilization of the reactant in the aqueous phase was also investigated and the knowledge gained was considered in the preparation of the formal kinetics. It was shown that in the [OMIM][BF₄]-IL, a constant concentration of this reactant is present in the micelles of the aqueous phase, regardless of the degree of conversion of the cyclooctene. Thus, no loss in reaction rate can be expected when using a CSTR (compared to a tubular reactor).

Another important factor for a multiphase reaction is the phase behavior of the reaction mixture at different degrees of conversion. While this plays only a minor role for batch experiments, the exact phase behavior is very significant for continuous processes. It was found that no third phase appears during the reaction for IL [OMIM]₂[WO₄], while this was always the case for [OMIM][BF₄] and tungstate salts. A similar picture was already found for the perrhenate catalysts, but only a very small three-phase region occurs for [OMIM]ReO₄. It was found that when [OMIM][BF₄] was used, the catalyst salt and the IL transferred to the organic phase at a high degree of conversion and consequently could no longer be

found in the aqueous phase. This was not noticed in the batch experiments because inverted micelles were formed and the reaction could take place in the organic phase. In the continuous experiments in the stainless-steel reactor, however, the catalyst was washed out and thus the reaction was quickly terminated.

Further development of the catalyst for the epoxidation of cyclooctene

Different ILs in combination with tungstate salts were screened to obtain the highest activity while maintaining high stability of hydrogen peroxide. It was found that [OMIM][BF₄] continued to be the best inert and surfactant IL for the epoxidation of cyclooctene. However, there were more difficulties in the choice of tungstate salt than perrhenate: In tungstate epoxidation, the pH of the solution is important for both activity and selectivity and hydrogen peroxide stability. Tungstic acid and sodium tungstate proved to be promising tungstate systems; however, in the case of pure sodium tungstate, hydrogen peroxide stability was so low that full conversion could not be achieved even with an excess of H₂O₂ in the batch experiment. In contrast, the reaction rate was very high for the tungstic acid in combination with [OMIM][BF₄]. However, the reaction solution is then so acidic that the epoxide tends to ring opening. The best results were obtained with a 1:1 mixture of tungstic acid and sodium tungstate. Then, compared to perrhenate, the tungstate catalyst has about twice the activity. This result without additive is even far exceeded by a catalyst consisting of [OMIM][BF₄], sodium tungstate and the additive phenylphosphonic acid (PPA). This catalyst system is many times more active with the same stability of H₂O₂ and was then used as a standard for subsequent continuous experiments. In addition to the catalysts formed in situ from tungstate salts and [OMIM][BF₄], a catalyst from the project partner at the Technical University of Munich was also used, which contained the tungstate directly in the IL molecule. This showed the same catalytic properties and reaction kinetics as the catalysts formed in situ. The addition of PPA also showed the same effect and also increased the reaction rate several times.

Kinetics of epoxidation and application of the catalyst in a continuous reactor

The kinetics of the epoxidations of cyclooctene catalyzed by the tungstate IL catalyst studied in this work revealed a 1st order to the oxidant hydrogen peroxide and the reactant cyclooctene. It can be concluded that the reaction does not proceed by an outer-sphere mechanism like the epoxidation with the perrhenate catalyst, but by an inner-sphere mechanism. The activation energy of the reaction corresponds to 47 kJ/mol, which is within the activation energy of the epoxidation of cyclooctene reported by literature sources.

The most important aspects of the continuous reactor were the persistence of hydrogen peroxide in the reactor and the achievement of a relevant conversion. For both cases, the discovery of PPA as a very good additive for epoxidation was crucial. Since the epoxidation of COE in the loop reactor could be carried out at lower temperatures (30°C compared to 70°C) due to the addition of PPA, the unwanted hydrogen peroxide decomposition was significantly reduced, allowing longer experiments without significant H₂O₂ losses.

However, other problems arose: First, good separation of the organic phase before reflux had to be ensured. Second, the formation of a third phase in the separator (when [OMIM][BF₄] + Na₂WO₄ and PPA were used), which contained a high amount of the catalyst and IL, was problematic for continuous process control. In this third phase, the exothermic epoxidation in the uncooled separator proceeded in an uncontrolled manner, so that the separator "boiled" after a short time.

To solve these problems, the reactor was extended by an external larger, water-cooled separator. Since the reaction is independent of the product concentration in the organic phase, it makes sense to use a CSTR. The loop reactor was therefore operated as a CSTR by circulating the aqueous phase at a very high rate. This also had the advantage that the reaction volume could be expanded to include the return tube and the separator. When the conversion rates were too high, catalyst was discharged due to solubility phenomena in the [OMIM][BF₄]/Na₂WO₄/PPA system and the reaction quickly came to a standstill. However, this was remedied by using the [OMIM]₂[WO₄] catalyst produced in Munich. Thus, a high and constant conversion could be run in the CSTR over a period of 1 hour; longer experiments were not possible due to the limited amount of catalyst and reactant.

Treatment of the aqueous phase was satisfactorily accomplished by evaporation of the water formed from H₂O₂ during the reaction and addition of hydrogen peroxide. The aqueous phase thus prepared was successfully used several times in the reactor without any sign of loss of activity.

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [2] Sheldon R. A., "The E Factor: fifteen years on," *Green Chem.* 9 (**2007**), p. 1273, 2007.
- [3] Behr A., *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] Cornils, Wolfgang H. A., *Aqueous-phase organometallic catalysis: Concepts and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] Steinrück H.-P., Wasserscheid P., "Ionic Liquids in Catalysis," *Catalysis Letters* 145, no. 1, pp. 380–397, (**2015**).
- [6] Dupont J., *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*, Springer: Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [7] Benedetto A., "Room-temperature ionic liquids meet bio-membranes: the state-of-the-art," *Biophysical Reviews* 9, pp. 309–320, (**2017**).
- [8] Scammells P. J., Scott J. L., Singer R. D., "Ionic Liquids: The Neglected Issues," *Australian Journal of Chemistry* 58, p. 155, (**2005**).
- [9] Jungnickel C., Łuczak J., Ranke J. et al., "Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 316, pp. 278–284, (2008).
- [10] Schäffer, J., Epoxidierung von Cycloocten mit perrhenatbasierten Ionischen Flüssigkeiten als mizellaren Katalysatoren, Dissertation, Universität Bayreuth, **2018**.
- [11] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, Germany, **2000**.
- [12] Cavani F., Teles J. H., "Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution," *ChemSusChem* 2, pp. 508–534, (**2009**).
- [13] Jess A. and Wasserscheid P., *Chemical technology: An integral textbook*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [14] Weissermel K., Arpe H.-J., *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Hoboken, **2008**.
- [15] Siel G., Rieth R., Rowbottom K. T., "Epoxides," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 99, p. 1, **2000**.
- [16] "Styroloxid," <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-19-04547>, zuletzt abgerufen am: 21.03.2023.
- [17] "Glycodiol," <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-07-01498>, zuletzt abgerufen am: 21.03.2023
- [18] "Epoxyweichmacher," <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-01443>, zuletzt abgerufen am: 21.03.2023
- [19] Baer H., Bergamo M., Forlin A., et al., "Propylene Oxide," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2000**.
- [20] Käbisch G., Trübe R., Wittmann H., Raupach S., Malitius H., *Verfahren zur Epoxidierung von Cyclododecen und Tricyclododecen-3*. EP 0034206.
- [21] Käbisch, G., Trübe, R., Wittmann, H., Raupach, S., Malitius, H., Lindemann, *Verfahren zur Herstellung von alpha-Epoxiden mit 11 bis 24 Kohlenstoffatomen: DE3002826C2*, **1980**

- [22] Ott C., *Method of epoxidizing olefins*: EP1124812A1 **1999**.
- [23] Dieckelmann G., Eckwert K., Jeromin L., Peukert E., Steinberner U., *Continuous process for the catalytic epoxidation of olefinic double bonds with hydrogen peroxide and formic acid*: US 458390, **1986**.
- [24] Oyama S. T., *Mechanisms in homogeneous and heterogeneous epoxidation catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (**2008**).
- [25] Schoenfeldt N. J., Ni Z., Korinda A. W. et al., "Manganese triazacyclononane oxidation catalysts grafted under reaction conditions on solid cocatalytic supports," *Journal of the American Chemical Society* 133, pp. 18684–18695, **2011**.
- [26] Holbrey J. D., Turner M. B., Rogers R. D., "Selection of Ionic Liquids for Green Chemical Applications," in *Ionic Liquids as Green Solvents* 856, pp. 2–12, **2003**.
- [27] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (**2003**).
- [28] Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.-C. et al., "On the chemical stabilities of ionic liquids," *Molecules* 14, pp. 3780–3813, **2009**.
- [29] Hallett J. P., Welton T., "Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2," *Chemical reviews* 111, pp. 3508–3576, **2011**.
- [30] Ohno H., *Electrochemical aspects of ionic liquids*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, (**2005**).
- [31] Coleman D., Gathergood N., "Biodegradation studies of ionic liquids," *Chemical Society reviews* 39, pp. 600–637, **2010**.
- [32] Wang B., Qin L., Mu T. et al., "Are Ionic Liquids Chemically Stable?," *Chemical reviews* 117, pp. 7113–7131, **2017**.
- [33] Olivier-Bourbigou H., Magna L., D. Morvan, "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications," *Applied Catalysis A: General* 373, pp. 1–56, **2010**.
- [34] Hardacre C., Parvulescu V., *Catalysis in ionic liquids: From catalyst synthesis to application*, RSC Publ, Cambridge, **2014**.
- [35] Lei Z., Dai C., Chen B., "Gas solubility in ionic liquids," *Chemical reviews* 114, pp. 1289–1326, **2014**.
- [36] Rogers R. D., Seddon K. R., "Chemistry. Ionic liquids—solvents of the future?," *Science* 302 pp. 792–793, **2003**.
- [37] Earle M. J., Seddon K. R., Adams C. J. et al., "Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids," *Chemical communications* 19, pp. 2097–2098, **1998**.
- [38] Wang Y., Gong X., Wang Z. et al., "SO₃H-functionalized ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the synthesis of pentaerythritol diacetals and diketals," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 322, pp. 7–16, **2010**.
- [39] Estager J., Holbrey J. D., Swadźba-Kwaśny M., "Halometallate ionic liquids revisited," *Chemical Society reviews* 43, pp. 847–886, **2014**.
- [40] Noel M. A. M., Trulove P. C., Osteryoung R. A., "Removal of protons from ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids," *Analytical Chemistry* 63, pp. 2892–2896, **1991**.

- [41] Smith G. P., Dworkin A. S., Pagni R. M. et al., "Quantitative study of the acidity of hydrogen chloride in a molten chloroaluminate system (aluminum chloride/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0-66.4 mol% AlCl₃)," *Journal of the American Chemical Society* 111, pp. 5075–5077, **1989**.
- [42] Surette J.K.D., Green L., Singer R.D., *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene*, *Chem Comm*, pp. 2753–2754, **1996**.
- [43] Abdul-Sada A.A.K., Atkins M.P., Ellis B., Hodgson PKG, Morgan MLM, *WO*.
- [44] Sherif F.G., Shyu L-J, Greco C.C., Talma A.G., Lacroix CPM, *WO*.
- [45] Joni J., Schmitt D., Schukz P. et al., "Detailed kinetic study of cumene isopropylation in a liquid-liquid biphasic system using acidic chloroaluminate ionic liquids," *Journal of Catalysis*, 258, pp. 401–409, **2008**.
- [46] Liu Z. C., Meng X. H., Zhang R. et al., "Friedel-Crafts Acylation of Aromatic Compounds in Ionic Liquids," *Petroleum Science and Technology* 27, pp. 226–237, **2009**.
- [47] Adams C. J., Earle M. J., Seddon K. R., "Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes," *Green Chem* 2, pp. 21–24, **2000**.
- [48] Boon J. A., Levisky J. A., Pflug J. L. et al., "Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts," *The Journal of organic chemistry* 51, pp. 480–483, **1986**.
- [49] Liu, Z. & Zhang, R. & Xu, C. & Xia, R., *Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline*. *Oil and Gas Journal*. 104, pp 52-56, **2006**.
- [50] Angueira E. J., White M. G., "Arene carbonylation in acidic, chloroaluminate ionic liquids," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 227, pp. 51–58, **2005**.
- [51] Zhao W. J., Jiang X. Z., "Efficient Synthesis of Benzaldehyde by Direct Carbonylation of Benzene in Ionic Liquids," *Catalysis Letters* 107, pp. 123–125, **2006**.
- [52] Brausch N., Metlen A., Wasserscheid P., "New highly effective acidic ionic liquid systems and their application in the carbonylation of toluene," *Chem Comm*, pp. 1552–1553, **2004**.
- [53] Stenzel O., Brüll R., Wahner U. M. et al., "Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 192, pp. 217–222, **2003**.
- [54] Xiao L., "Alkane cracking, alkene polymerization, and Friedel-Crafts alkylation in liquids containing the acidic anions HX₂⁻, XH(AIX₄)⁻, XH(AI₂X₇)⁻, and AI₂X₇⁻ (X = chlorine, bromine)," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214, pp. 121–127, **2004**.
- [55] Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H., "Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts as catalysts," *Journal of Molecular Catalysis*. 92, pp. 155–165, **1994**.
- [56] Aschauer S., Schilder L., Korth W. et al., "Liquid-Phase Isobutane/Butene-Alkylation Using Promoted Lewis-Acidic IL-Catalysts," *Catalysis Letters* 141, pp. 1405–1419, **2011**.
- [57] Yoo K., "Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene," *Journal of Catalysis* 222, , pp. 511–519, **2004**.
- [58] Liu Y., Hu R., Xu C. et al., "Alkylation of isobutene with 2-butene using composite ionic liquid catalysts," *Applied Catalysis A: General* 346, pp. 189–193, **2008**.

- [59] Huang C.-P., Liu Z.-C., Xu C.-M. et al., "Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene," *Applied Catalysis A: General* 277, pp. 41–43, **2004**.
- [60] "ISOALKYL," <https://www.ogj.com/refining-processing/refining/article/14201279/chevrons-salt-lake-city-refinery-starts-up-isoalky-unit>. Zuletzt abgerufen am: 23.03.2023
- [61] Gu Y., Li G., "Ionic Liquids-Based Catalysis with Solids: State of the Art," *Advanced Synthesis & Catalysis* 351, pp. 817–847, **2009**.
- [62] Hallett J. P., Welton T., "Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis," *Chemical reviews* 111, pp. 3508–3576, **2011**.
- [63] Keith A., Kosik S., Tillekeratne L. et al., "Ion-Tagged Phosphines as Ligands for Suzuki Coupling of Aryl Halides in a Phosphonium Ionic Liquid," *Synlett* 25, pp. 977–982, **2014**.
- [64] Ambrose K., Hurisso B. B., Singer R. D., "Recyclable ionic liquid tagged Co(salen) catalysts for the oxidation of lignin model compounds," *Can. J. Chem.* 91, pp. 1258–1261, **2013**.
- [65] Autenrieth B., Willig F., Pursley D. et al., "Ionically Tagged Ru-Alkyldenes for Metathesis Reactions under Biphasic Liquid-Liquid Conditions," *ChemCatChem* 5, pp. 3033–3040, **2013**.
- [66] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Hoboken, (2008).
- [67] V. I. Pârvulescu and C. Hardacre, "Catalysis in ionic liquids," *Chemical reviews* 107, pp. 2615–2665, **2007**.
- [68] Wu B., Liu W., Zhang Y. et al., "Do we understand the recyclability of ionic liquids?," *Chemistry – A European Journal* 15, pp. 1804–1810, **2009**.
- [69] Fairlamb I., Lynam J. M., Wright D. S. et al., *Organometallic chemistry: Volume 34*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [70] Haumann M. and Riisager A., "Hydroformylation in room temperature ionic liquids (RTILs): catalyst and process developments," *Chemical reviews* 108, pp. 1474–1497, **2008**.
- [71] Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D., "Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications," *Applied Catalysis A: General* 373, pp. 1–56, **2010**.
- [72] Jutz F., Andanson J.-M., Baiker A., "Ionic liquids and dense carbon dioxide: a beneficial biphasic system for catalysis," *Chemical reviews* 111, pp. 322–353, **2011**.
- [73] Antonietti M., Kuang D., Smarsly B. et al., "Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures," *Angewandte Chemie International Edition* 43, pp. 4988–4992, **2004**.
- [74] Scholten J. D. Leal., B. C. and Dupont J., "Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids," *ACS Catalysis* 2, pp. 184–200, **2012**.
- [75] Mehnert C. P., Cook R. A., Dispenziere N. C. et al., "Supported ionic liquid catalysis--a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis," *Journal of the American Chemical Society* 124, pp. 12932–12933, **2002**.
- [76] Mehnert C. P., "Supported ionic liquid catalysis," *Chemistry* 11, pp. 50–56, **2004**.
- [77] Riisager A., "Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts," *Journal of Catalysis* 219, pp. 452–455, **2003**.

- [78] Jakuttis M., Schönweiz A., Werner S. et al., "*Rhodium-phosphite SILP catalysis for the highly selective hydroformylation of mixed C4 feedstocks*," *Angewandte Chemie International Edition* 50, pp. 4492–4495, **2011**.
- [79] Haumann M., Jakuttis M., Franke R. et al., "*Continuous Gas-Phase Hydroformylation of a Highly Diluted Technical C4 Feed using Supported Ionic Liquid Phase Catalysts*," *ChemCatChem* 3, pp. 1822–1827, **2011**.
- [80] Mikkola J.-P. T., Virtanen P. P., Kordás K. et al., "*SILCA—Supported ionic liquid catalysts for fine chemicals*," *Applied Catalysis A: General* 328, pp. 68–76, **2007**.
- [81] E. Öchsner, M. J. Schneider, C. Meyer et al., "Challenging the scope of continuous, gas-phase reactions with supported ionic liquid phase (SILP) catalysts—Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate," *Applied Catalysis A: General*, vol. 399, 1–2, pp. 35–41, 2011.
- [82] Hintermair U., Höfener T., Pullmann T. et al., "*Continuous Enantioselective Hydrogenation with a Molecular Catalyst in Supported Ionic Liquid Phase under Supercritical CO₂ Flow*," *ChemCatChem* 2, pp. 150–154, **2010**.
- [83] Werner S., Szesni N., Kaiser M. et al., "*Ultra-Low-Temperature Water-Gas Shift Catalysis using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Materials*," *ChemCatChem* 2, pp. 1399–1402, **2010**.
- [84] Werner S., Szesni N., Bittermann A. et al., "*Screening of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts for the very low temperature water–gas-shift reaction*," *Applied Catalysis A: General* 377, pp. 70–75, **2010**.
- [85] Duque R., Öchsner E., Clavier H. et al., "Continuous flow homogeneous alkene metathesis with built-in catalyst separation," *Green Chem* 13, p. 1187, **2011**.
- [86] Breitenlechner S., "*Solid catalysts on the basis of supported ionic liquids and their use in hydroamination reactions*," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214, pp. 175–179, **2004**.
- [87] Riisager A., Jørgensen B., Wasserscheid P. et al., "*First application of supported ionic liquid phase (SILP) catalysis for continuous methanol carbonylation*," *Chemical communications*, pp. 994–996, **2006**.
- [88] Riisager A., Fehrmann R., Haumann M. et al., "*Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors*," *European Journal of Inorganic Chemistry* 4, pp. 695–706, **2006**.
- [89] Gu Y. and Li G., "*Ionic Liquids-Based Catalysis with Solids: State of the Art*," *Advanced Synthesis & Catalysis* 351, pp. 817–847, **2009**.
- [90] van Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P. et al., "*Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases*," *Dalton transactions* 39, pp. 8377–8390, **2010**.
- [91] Haumann M., Schönweiz A., Breitzke H. et al., "*Solid-State NMR Investigations of Supported Ionic Liquid Phase Water-Gas Shift Catalysts: Ionic Liquid Film Distribution vs. Catalyst Performance*," *Chemical Engineering & Technology* 35, pp. 1421–1426, **2012**.
- [92] Lemus J., Palomar J., Gilarranz M. A. et al., "*Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports*," *Adsorption* 17, pp. 561–571, **2011**.
- [93] Knapp R., Jentys A., and Lercher J. A., "*Impact of supported ionic liquids on supported Pt catalysts*," *Green Chem* 11, p. 656, **2009**.

- [94] Jess A., Kern C., Korth W., "Selective hydrogenation of 1,3 butadien: improving the selectivity to butene using a solid Pt-catalyst with an ionic liquid layer," *OIL GAS European magazine*, pp. 38–45, **2012**.
- [95] DeCastro C., Sauvage E., Valkenberg M. H. et al., "Immobilised Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene," *Journal of Catalysis* 196, pp. 86–94, **2000**.
- [96] Joni J., Haumann M., and Wasserscheid P., "Continuous gas-phase isopropylation of toluene and cumene using highly acidic Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts," *Applied Catalysis A: General* 372, pp. 8–15, **2010**.
- [97] Joni J., Haumann M., and Wasserscheid P., "Development of a Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalyst for Slurry-Phase Friedel-Crafts Alkylations of Cumene," *Advanced Synthesis & Catalysis* 351, pp. 423–431, 2009.
- [98] Kernchen U., Etzold B., Korth W. et al., "Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by Hydrogenation of Cyclooctadiene," *Chemical Engineering & Technology* 30, pp. 985–994, **2007**.
- [99] Arras J., Paki E., Roth C. et al., "How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption," *The Journal of Physical Chemistry C* 114, pp. 10520–10526, **2010**.
- [100] Arras J., Steffan M., Shayeghi Y. et al., "Regioselective catalytic hydrogenation of citral with ionic liquids as reaction modifiers," *Green Chem* 11, p. 716, **2009**.
- [101] Steinrück H.-P., Libuda J., Wasserscheid P. et al., "Surface science and model catalysis with ionic liquid-modified materials," *Advanced materials* 23, pp. 2571–2587, **2011**.
- [102] Jess A., Korth W., Etzold B., *New porous heterogeneous catalyst whose inner surface is coated with an ionic liquid, useful e.g. for hydrogenation of aromatic compound to cycloolefins and for hydrogenation of acetylene to ethylene: DE.*
- [103] Arras J., Steffan M., Shayeghi Y. et al., "The promoting effect of a dicyanamide based ionic liquid in the selective hydrogenation of citral," *Chemical communications* 34, pp. 4058–4060, **2008**.
- [104] Dörfler H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer, Berlin, (**2002**).
- [105] Moroi Y., *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Springer, Boston, MA, (**1992**).
- [106] Williams R. O., "Solubility and Solubilization in Aqueous Media," *Journal of the American Chemical Society* 122, p. 9882, **2000**.
- [107] *Colloidal Surfactants*, Amsterdam, Elsevier, (**1963**).
- [108] Kosswig K., Stache H., Adam W., *Die Tenside*, Hanser, München, (**1993**).
- [109] Khan M. N., *Micellar catalysis*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, (**2007**).
- [110] Pritzkow W., "Die Tenside" *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* 336, p. 473, **1994**.
- [111] Morgan J. D., Napper D. H., G. G. Warr, "Thermodynamics of Ion Exchange Selectivity at Interfaces," *The Journal of Physical Chemistry* 99, pp. 9458–9465, **1995**.
- [112] Heijnen J., V Bruijn. de, van den Broeke L., "Micellar catalysis for selective epoxidations of linear alkenes," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 42, pp. 223–230, **2003**.

- [113] Romsted L. S., Bunton C. A., Yao J., "Micellar catalysis, a useful misnomer," *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2, pp. 622–628, **1997**.
- [114] Cornils B., Herrmann W. A., *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Hoboken, (2006).
- [115] Morawetz H., "Catalysis and Inhibition in Solutions of Synthetic Polymers and in Micellar Solutions," *Advances in Catalysis* 20, pp. 341–371, **1969**.
- [116] Ruttloff H., Dunnill P., Wiseman A., Blakebrough N., *Enzymic and Non-Enzymic Catalysis*. Ellis Horwood Ltd., Chichester, (1980).
- [117] Rathman J. F., "Micellar catalysis," *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1, pp. 514–518, **1996**.
- [118] Schomcker R., Holmberg K., "Reactions in Organised Surfactant Systems," *Microemulsions: Background, new concepts, applications, perspectives* pp. 148–179, **2009**.
- [119] Schwuger M.-J., Stickdorn K., and Schomaecker R., "Microemulsions in Technical Processes," *Chemical reviews* 95, pp. 849–864, **1995**.
- [120] Dwars T., Paetzold E., Oehme G., "Reaktionen in Mizellaren Systemen," *Angewandte Chemie*, 117, pp. 7338–7364, **2005**.
- [121] Yetra S. R., Rogge T., Warratz S. et al., "Micellar Catalysis for Ruthenium(II)-Catalyzed C-H Arylation: Weak-Coordination-Enabled C-H Activation in H₂O," *Angewandte Chemie* 58, pp. 7490–7494, **2019**.
- [122] Chanda A. and Fokin V. V., "Organic synthesis "on water"," *Chemical reviews* 109, pp. 725–748, **2009**.
- [123] Li C.-J., Chen L., "Organic chemistry in water," *Chemical Society reviews* 35, pp. 68–82, **2006**.
- [124] Lipshutz B. H., Isley N. A., Fennewald J. C. et al., "On the way towards greener transition-metal-catalyzed processes as quantified by E factors," *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 52, pp. 10952–10958, **2013**.
- [125] Novartis-MIT Center for Continuous Manufacturing. <https://novartis-mit.mit.edu/>, zuletzt abgerufen am: 15.03.2021
- [126] Gallou F., Isley N. A., Ganic A. et al., "Surfactant technology applied toward an active pharmaceutical ingredient: more than a simple green chemistry advance," *Green Chem.* 18, pp. 14–19, **2016**.
- [127] Boyer B., Hambarzoumian A., Roque J.-P. et al., "Inverse Phase Transfer Catalysis. III. - Optimization of the epoxidation reaction of α,β -unsaturated ketones by hydrogen peroxide," *Tetrahedron* 55, pp. 6147–6152, **1999**.
- [128] Yao H., Richardson D. E., "Epoxidation of Alkenes with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide," *Journal of the American Chemical Society* 122, pp. 3220–3221, **2000**.
- [129] Yao H., Richardson D. E., "Bicarbonate surfoxidants: micellar oxidations of aryl sulfides with bicarbonate-activated hydrogen peroxide," *Journal of the American Chemical Society* 125, pp. 6211–6221, **2003**.

- [130]Monti D., Pastorini A., Mancini G. et al., "Structural effects on the NaOCl epoxidation of styrene in micellar media catalysed by amphiphilised Mn(III)metalloporphyrins," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179, pp. 125–131, **2002**.
- [131]Monti D., Tagliatesta P., Mancini G. et al., "Micelle-Bound Metalloporphyrins as Highly Selective Catalysts for the Epoxidation of Alkenes," *Angewandte Chemie International Edition* 37, pp. 1131–1133, **1998**.
- [132]Colladon M., Scarso A., Strukul G., "Towards a Greener Epoxidation Method: Use of Water-Surfactant Media and Catalyst Recycling in the Platinum-Catalyzed Asymmetric Epoxidation of Terminal Alkenes with Hydrogen Peroxide," *Advanced Synthesis & Catalysis* 349, pp. 797–801, **2007**.
- [133] Lu J., Liang L., Weck M., "Micelle-based nanoreactors containing Ru-porphyrin for the epoxidation of terminal olefins in water," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 417, pp. 122–125, **2016**.
- [134]van den Broeke L. J. P., de Bruijn V. G., Heijnen J. H. M. et al., "Micellar Catalysis for Epoxidation Reactions," *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, pp. 5240–5245, **2001**.
- [135]Ramshaw C., "The Incentive for Process Intensification," *Proceedings, 1st Intl. Conf. Proc. Intensif. for Chem. Ind.*, **1995**.
- [136]Andrzej J., *Process intensification: transforming chemical engineering*, **2000**.
- [137]Yagna Prasad K. and Ramanujam T. K., "Enhancement of gas-liquid mass transfer in a modified reversed flow jet loop reactor with three-phase system," *Chemical Engineering Science* 50, pp. 2997–3000, **1995**.
- [138]Stitt E., "Alternative multiphase reactors for fine chemicals," *Chemical Engineering Journal* 90, pp. 47–60, **2002**.
- [139]Blenke H., "Loop reactors," in *Mass Transfer and process control*, W. Hampel, Ed., vol. 13, **1979**, pp. 121–214, Springer, Berlin.
- [140]Kulkarni A., Shah Y., Schumpe A., "Hydrodynamics and mass transfer in a downflow bubble column," *Chemical Engineering Communications* 24, pp. 307–337, **1983**.
- [141]Tebel K. H., Zehner P., "Fluid dynamic description of jet-loop reactors in multiphase operation," *Chemical Engineering & Technology* 12, pp. 274–280, **1989**.
- [142]Wachsmann U., Rabiger N., Vogelpohl A., "Biological treatment of waste water in the compact reactor," *Chemical Engineering and Processing* 19, pp. 229–233, **1985**.
- [143]M. Velan and T. K. Ramanujam, "Hydrodynamics in down flow jet loop reactor," *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69, pp. 1257–1261, **1991**.
- [144]Padmavathi G., and Remananda Rao K., "Hydrodynamics of reversed jet flow loop reactor as a gas-liquid-solid contactor," *Chem Engng Sci.* 46, pp. 3293–3296, **1981**.
- [145]Sato Y., Murakami Y., Hirose T. et al., "Flow pattern, circulation velocity and pressure loss in loop reactor," *Journal of chemical engineering of Japan* 12, pp. 448–453, **1979**.
- [146]Rábiger N., *Hydrodynamik und Stoffaustausch in strahlangetriebenen Schlaufenreaktoren*, Verl. TÜV Rheinland, Köln, (**1988**).

- [147] Luft G., Herbertz H.-A., "Zur Auslegung von Kreislaufapparaturen für reaktionskinetische Messungen," *Chemie Ingenieur Technik* 41, pp. 667–675, **1969**.
- [148] Jander W., "Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 163, pp. 1–30, **1927**.
- [149] Clarke C. J., Bui-Le L., Hallett J. P. et al., "Thermally-Stable Imidazolium Dicationic Ionic Liquids with Pyridine Functional Groups," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8, pp. 8762–8772, **2020**.
- [150] Schäffer J., Alber M., Korth W. et al., "Ionic Liquids as Micellar Agents in Perrhenate-catalysed Olefin Epoxidation," *ChemistrySelect* 2, pp. 11891–11898, **2017**.
- [151] Cho H.-J., Hyun H.-K., Kim J.-G. et al., "Measurement of ice thickness on vitreous ice embedded cryo-EM grids: investigation of optimizing condition for visualizing macromolecules," *Journal of Analytical Science and Technology* 4, **2013**.
- [152] Williams R. J., Phillips J. N., K. J. Mysels, "The critical micelle concentration of sodium lauryl sulphate at 25° C," *Trans. Faraday Soc.* 51, pp. 728–737, **1955**.
- [153] Shanks P. C., Franses E. I., "Estimation of micellization parameters of aqueous sodium dodecyl sulfate from conductivity data," *The Journal of Physical Chemistry* 96, pp. 1794–1805, **1992**.
- [154] Fendler E. J., Fendler J. H., "Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications," *Advances in Physical Organic Chemistry* 8, pp. 271–406, **1970**.
- [155] Khan M. N., *Micellar catalysis*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, (**2007**).
- [156] Schäffer J., Zehner B., Korth W. et al., "Kinetic Model of Two-Phase Epoxidation with Ionic Liquids as Micellar Catalysts," *Chemical Engineering & Technology* 42, pp. 232–240, **2019**.
- [157] Noyori R., Aoki M., Sato K., "Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide," *Chemical communications* 16, pp. 1977–1986, **2003**.

9 Anhang

A.1 Validierungsmessungen für die Bestimmung des CMC

Für die Methoden der CMC Bestimmungen wurden verschiedene Messmethoden validiert. Für die Sonde zur Bestimmung der Leitfähigkeit mit Zinnekroden musste ermittelt werden, inwiefern die Elektroden zur katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxids führen. Hierzu wurden zwei Schnapdeckelgläser (40 ml) mit 15 ml 50%igem Wasserstoffperoxid befüllt, in einem Ölbad auf 70°C erwärmt. Zum Start der Messreihe wurde die Leitfähigkeitssonde in eines der beiden Schnapdeckelgläser eingetaucht. Jede Stunde wurde eine Probe zur Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehalts genommen, welche über UV/VIS Spektroskopie ausgewertet wurden. In Abbildung 9.1 sind die Messwerte aufgetragen.

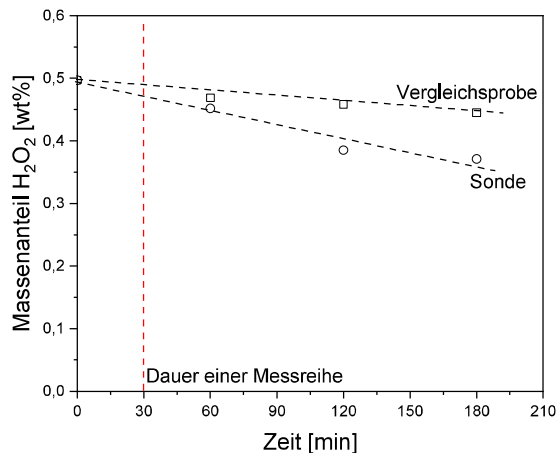


Abbildung 9.1 Untersuchung der Stabilität des Wasserstoffperoxids an den Zinnekroden der Leitfähigkeitssonde bei 70°C. Zum Vergleich eine Probe ohne Sonde.

An der Sonde waren während der Messung eine leichte Bläschenbildung zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sich ein kleiner Anteil des Wasserstoffperoxids an der Elektrode zersetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich während der 3 Stunden Versuchsdauer in dem Schnapdeckelglas mit der Sonde der Gehalt an Wasserstoffperoxid auf 37wt% verringert hat, während die Referenzprobe noch einen Wasserstoffperoxidgehalt von 46wt% hat. Allerdings waren die Bedingungen des Versuches auch extrem, da eine Messung maximal 30 Minuten dauerte und bei den höchsten Temperaturen gemessen wurde, die in den realen Versuchsreihen gebraucht wurden. Somit ist zwar eine Zersetzung des Wasserstoffperoxids feststellbar, allerdings in einem für die Zwecke der Versuche in einem annehmbaren Rahmen.

Für die Oberflächenspannungsmessungen mit Glasplättchen musste bestimmt werden, ob die Messungen mit Glasplättchen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Für die Messungen wurden kommerziell erhältliche 12*12 mm Glasplättchen zur Mikroskopie verwendet. Um festzustellen, ob die Messungen zwischen verschiedenen Glasplättchen vergleichbar mit der mitgelieferten Platinplatte vergleichbar sind, wurden 7 Glasplättchen verwendet, um die Oberflächenspannung von demineralisiertem Wasser zu messen. Im rechten Diagramm sieht man die Messungen im unbehandelten und behandelten Zustand. Zur Behandlung wurden die Plättchen mit Isopropanol abgespült und anschließend abgeflammt. Während die unbehandelten Plättchen unregelmäßige und zu niedrige Oberflächenspannungen gemessen haben, lieferten die behandelten Glasplättchen reproduzierbare Ergebnisse.

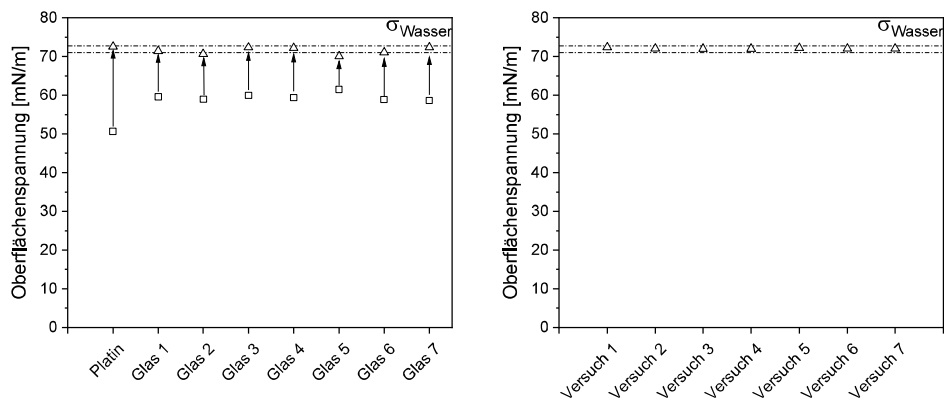


Abbildung 9.2: Verifizierung der Messmethode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen mit Hilfe von 12*12 mm Glasplättchen. Links: Vergleich verschiedener Plättchen der gleichen Charge mit dem standardmäßigem Platinplättchen. Untere Reihe ohne Vorbehandlung durch Abflammen, obere Reihe nach Reinigung. Rechts: Messreihe mit demselben Plättchen zum Nachweis der Reproduzierbarkeit der Messungen

Um zudem zu verifizieren, dass ein Plättchen für eine gesamte Messreihe verwendet werden kann, wurde eine Wasserprobe mit demselben Plättchen im Abstand von 10 Minuten 7-mal gemessen. In Abbildung 9.2 auf dem rechten Diagramm sind die Ergebnisse dieser Messreihe zusammengefasst. Das Glasplättchen lieferte reproduzierbare Ergebnisse über eine gesamte Messreihe, was zur Folge hat, dass für eine Messreihe einer CMC Bestimmung das gleiche Glasplättchen benutzt werden konnte.

A.2 Ergänzungen zur CMC Bestimmung mit Hilfe der Leitfähigkeitssonde

In Abbildung 9.3 sind die Leitfähigkeitsmessungen der IIs [HexMIM] BF_4 bis [DodMIM] BF_4 aufgezeigt.

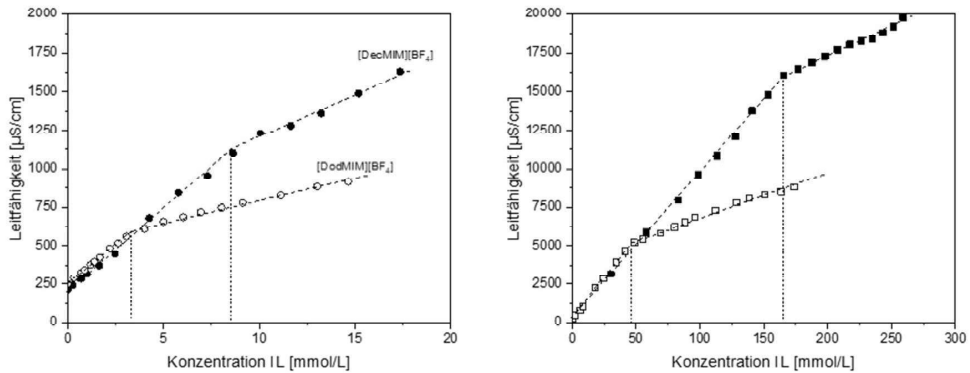


Abbildung 9.3: CMC-Messungen von [OMIM] BF_4 und [DodMIM] BF_4 bei 25°C

A.3 Beschreibung der Analysegeräte

Gaschromatographie

Die Umsatzanalysen und Bestimmungen der Zusammensetzung der organischen Phase erfolgten über einen Gaschromatograph (450-GC der Firma Bruker)

Tabelle 9.1 Parameter und Ausstattung des Gaschromatographen

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Trärgas	He (1.5 ml/min)
Detektor	FID
Kapillarsäule	Ultra 2 (50 m x 0,32 mm x 0,5 µm)
Detektortemperatur	100 °C
Injektionsvolumen	250 µl
Temperaturrampen	50 °C für 5 min Bis 150 °C Rate: 20°C/min Bis 280 °C Rate: 50°C/min 280°C für 2,5 min
Software	Galaxy Chromatography Data System

UV/VIS Spektroskopie

Der Gehalt des Wasserstoffperoxids in den wässrigen Lösungen wurden mit Hilfe von UV/VIS Spektroskopie bestimmt. Dazu wurde ein Spektrometer der Firma Analytik Jena verwendet (Specord 200 plus). Das Wasserstoffperoxid wurde mit Hilfe von Ti^{4+} in das orangefarbene Peroxotitanyl umgewandelt und bei 400 nm im Spektrometer detektiert. Die Lösung musste für diese Messungen stark verdünnt werden (maximal 2 mmol/L).

Stammlösung:

Das Ansetzen der Stammlösung erfolgte in größeren Mengen u, um viele Proben mit der gleichen Stammlösung messen zu können. Dazu wurden 40g $TiCl_4$ in 100 ml konzentrierter Salzsäure gelöst. Sobald eine Klare Lösung entstanden ist, wurde diese mit 250 ml Wasser versetzt.

Probenmessung:

Zur Messung der Proben wurde eine Probe mit 0,25 g auf 25 ml verdünnt. Anschließend wurde diese mit 0,1 g der Reagenzlösung versetzt und sofort im Spektrometer vermessen.

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Der Re und Wo Gehalt der wässrigen und organischen Proben wurde über ICP-OES ermittelt. Zur Probenvorbereitung wurden 0,2 g der Probe eingewogen und mit HNO_3 (2% in H_2O) verdünnt. Die Einstellungen können Tabelle 9.2 entnommen werden.

Tabelle 9.2 Parameter und Ausstattung der ICP-OES

<i>Parameter</i>	<i>Einstellung</i>
Zerstäuber	Meinhard
Zerstäuberkammer	Unbluffed cyclonic chamber
Plasmagasfluss	15 L/min
Zerstäubergasfluss	0,6 L/min
Hilfsgasfluss	0,2 L/min
Pumprate	1 ml/min
Analyserichtung	axial
Software	WinLab 32, Version 5.3

A.4 Eingesetzte Chemikalien

Die verwendeten Wolframat IIs wurden am Lehrstuhl für anorganische Chemie der TU München von der Gruppe M. Cokoja von Fabian Schmidt synthetisiert und analysiert. Die anderen IIs wurden von der Firma Iolitec GmbH, Heilbronn bezogen. Eine Auflistung aller verwendeten Chemikalien befindet sich in Tabelle 9.3.

<i>Chemikalie</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheit</i>
[OMIM]ReO ₄	Gruppe Cokoja, TUM	>99 %
[OMMIM]ReO ₄	Gruppe Cokoja, TUM	>99 %
[OMIM] ₂ WO ₄	Gruppe Cokoja, TUM	>99 %
[HexMIM]BF ₄	Iolitec GmbH	>99 %
[OMIM]BF ₄	Iolitec GmbH	>99 %
[DecMIM]BF ₄	Iolitec GmbH	>99 %
[DodMIM]BF ₄	Iolitec GmbH	>99 %
[OMIM]Cl	Iolitec GmbH	>99 %
NaRO ₄	Alfa Aesar	>99 %
KReO ₄	Alfa Aesar	99 %
Na ₂ WO ₄	Sigma Aldrich	>99 %
H ₂ WO ₄	Sigma Aldrich	>99 %
K ₂ WO ₄	Sigma Aldrich	>99 %
KBf ₄	Alfa Aesar	98 %
NaCl	Acros Organics	p.a.
Na[DoSO ₄]	Riedel de Haen	90 %
H ₂ O ₂	VWR Chemicals	>99 %
Cycloocten	Alfa Aesar	95 %
Cyclooctan	Sigma Aldrich	>99 %
Cyclooctenoxid	Merck	>98 %
Cyclohexan	Alfa Aesar	>99 %
Heptan	Grüssing	p.a.
1-Octen	Alfa Aesar	95 %

1-Decen		Alfa Aesar		95 %
1-Dodecen		Alfa Aesar		95 %