

**Reaktionsanalyse und Modellierung der
Rhodium-BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung
langkettiger Alkene**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von M.Sc. Martin Gerlach
geboren am 08. Januar 1987 in Berlin

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission: Prof. Dr. rer. nat. Helmut Weiß (Vorsitz)
Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern
(Gutachter)
Prof. Dr.-Ing. Gabriele Sadowski (Gutachterin)
Prof. Dr. rer. nat. Armin Börner (Gutachter)

Eingereicht am: 20. April 2022

Promotionskolloquium am: 11.07.2022

Wonach ich suchte war ohnehin nie das Neue, sondern das Alte, welches das Neue ausdrückte.
Karl Ove Knausgård in „Im Frühling“

Erklärung zu gemeinsamen Ergebnissen

Die vorliegende Promotionsschrift wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Transregio 63 (SFB/TR63) der Deutschen Forschungsgemeinschaft angefertigt. Zur erfolgreichen Bearbeitung von Arbeitspaketen wurde fachübergreifend kooperiert.

Im Rahmen der vorliegenden Promotionsschrift wurden u.a. der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktion der Hydroformylierung untersucht. Dies erfolgte in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Gabriele Sadowski (Lehrstuhl für Thermodynamik, Technische Universität Dortmund (TUD)), insbesondere mit Ihren Mitarbeitern Max Lemberg und Fabian Huxoll. Ergebnisse aufwendiger thermodynamischer Berechnungen insbesondere von Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten sowie von Gaslöslichkeiten mithilfe der PC-SAFT (engl. *Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory*)-Zustandsgleichung wurden durch Max Lemberg und Fabian Huxoll durchgeführt und sind keine Eigenleistung des Verfassers dieser Promotionsschrift.

Ferner wurde mit der Arbeitsgruppe von Prof. Matthias Stein (Molekulare Simulationen und Design (MSD), MPI Magdeburg), insbesondere mit seiner Mitarbeiterin Emilija Kohls und seinem Mitarbeiter Froze Jameel, kooperiert. Ergebnisse aufwendiger quantenchemischer Berechnungen, insbesondere von thermodynamischen Bildungsgrößen, wurden durch Emilija Kohls und Froze Jameel durchgeführt und sind keine Eigenleistung des Verfassers dieser Promotionsschrift.

Die Verwendung von durch die genannten Kooperationspartner erzielten Ergebnisse wurde in der vorliegenden Promotionsschrift an den betreffenden Stellen kenntlich gemacht.

Abstract

The objective of this work was the experimental and model-based investigation of the rhodium/BiPhePhos-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene with synthesis gas ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$) with special consideration of the influence of solvents. The motivation is the use of thermomorphic multiphase solvent systems (TMS) for efficient catalyst recycling. TMS offer a high optimization potential due to the combination of solvents of different polarity. However, potential solvent influences can be masked by gas/liquid mass transport limitations and impurities through catalyst deactivation. These aspects must be decoupled in a detailed reaction analysis. In this work, a specific TMS consisting of 1-dodecene, decane and *N,N*-dimethylformamide (DMF) was used. Important key performance parameters evaluated were the selectivity and regioselectivity of the reaction towards the desired products.

The reaction analysis indicated that often less considered problematic effects as gas/liquid mass transfer limitations and impurities significantly influence selectivity and regioselectivity towards the desired *n*-selective hydroformylation. They increase an unwanted substrate specific consumption in the side reactions of isomerization and iso-selective hydroformylation. Thus, both types of problematic effects may mask potential solvent influence. Mass transfer limitations for CO and H₂ were observed in the system studied experimentally for low pressures and low mass transfer coefficients. The concentrations of the dissolved gases CO and H₂ were calculated numerically based on a simple mass transport model using experimental pressure values and reaction data. Thus, areas of mass transfer and reaction limitation could be identified for kinetic hydroformylation experiments. The area of reaction limitation was characterized by an almost adjusted gas/liquid equilibrium (GLE) for CO and H₂. In this area, the rate of hydroformylation was independent of syngas pressure and a selectivity of 85% as well as a regioselectivity of 99% for the desired *n*-aldehyde were obtained. Impurities in the form of intrinsic hydroperoxides led to catalyst deactivation due to the degradation of the ligand BiPhePhos. Unsaturated hydroperoxides were identified and quantified in different supplied samples of 1-dodecene by NMR and UV/VIS spectroscopy. In the presence of hydroperoxides, an apparent solvent influence was shown for the TMS decane/DMF. For increasing DMF fraction significantly higher yields and selectivities towards the desired *n*-aldehyde were achieved. In contrast, in the absence of hydroperoxides, there was no significant influence of the solvent based on key performance parameters. Postulating simple model reactions of the oxidation of the ligand BiPhePhos, a kinetic model of the deactivation was suggested and could be parameterized. The model fitted the supposed experimental time-dependent critical degradation of the ligand BiPhePhos well for different temperatures and hydroperoxide concentrations. The developed model can be used as a basis for process stabilization and optimization of hydroformylation considering the presence of hydroperoxides in future. The supposed experimental time-dependent critical degradation of the ligand BiPhePhos was based on the hypothesis that a change in (regio)selectivity correlates to a structural change of the hydroformylation catalyst. In dynamic *operando* FTIR spectroscopic perturbation experiments, this hypothesis could be validated. These experiments revealed the temporal correlation of change of catalyst specific CO vibrational bands with the loss of

regioselectivity towards n-selective hydroformylation. Thus, the change hydroformylation regioselectivity was identified to be a suitable indicator of catalyst deactivation.

To model the kinetics of hydroformylation under consideration of solvent influences, two reduced alternative kinetic models were developed based on a mechanistic reference model. Both models considered the independence of the rate of hydroformylation with respect to the two gaseous reactants CO and H₂. A concentration-based kinetic model was derived evaluating own experimental findings, whereas an activity-based kinetic model was developed and tested in joint work with the group of Prof. Gabriele Sadowski (Max Lemberg, Fabian Huxoll, TU Dortmund). The hypothesis, that thermodynamic activity and fugacity coefficients of all components of a reaction system can be used to consider solvent influences was validated in cooperation with the groups of Prof. Sadowski and Prof. Stein (Emilija Kohls, MPI Magdeburg) for the equilibrium of hydroformylation (Lemberg et al. 2017). The solvent influence on the kinetics of hydroformylation was also investigated in cooperation with the group of Prof. Sadowski considering activity coefficients. As a result, the independence of the rate of hydroformylation from CO and H₂ was predicted for a stoichiometric mixture of both gases (CO/H₂=1/1). Moreover, a significant influence of the composition of the TMS decane/DMF on the rate of hydroformylation was predicted (Gerlach et al. 2022).

Using extensive kinetic experiments, the developed three kinetic models were successfully parameterized. In the area of reaction limitation, the two reduced kinetic models based on activities and concentrations showed good agreement with the experimental data. Thus, for reaction limitation, independence of the rate of hydroformylation from CO and H₂ for a stoichiometric mixture of both gases (CO/H₂=1/1) could be confirmed. In the area of mass-transport limitations, the mechanistic kinetic reference model based on concentrations showed the best results. The mechanistic kinetic reference model considered the mass transport of the gases CO and H₂ in the reactor model. No significant solvent influence of TMS decane/DMF on the chemical equilibrium and reaction kinetics of hydroformylation was found. This was confirmed by both extensive experimental and model-based data. The model-based kinetic studies revealed that the meaningful use of activity coefficients, calculated by the group of Prof. Gabriele Sadowski and determined in the joint work, is restricted to the area of reaction limitation. In this area, the required and supposed gas/liquid equilibrium of the reaction system can be guaranteed for calculating thermodynamic equilibrium quantities.

This work contributes to the understanding and modeling of rates of homogeneously catalyzed gas/liquid reactions considering problematic effects of impurities and mass transfer limitations.

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die experimentelle und modellgestützte Untersuchung der Rhodium/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$) unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Lösungsmitteln. Die Motivation ist die Verwendung thermomorpher Mehrphasen-Lösungsmittelsysteme (TMS) zum effizienten Katalysator-Recycling. TMS offerieren ein hohes Optimierungspotential aufgrund der Kombination von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Ein potentieller Lösungsmittel-Einfluss kann dabei durch den Einfluss von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und von Verunreinigungen durch eine Katalysator-Deaktivierung maskiert werden. Deshalb müssen diese Einflüsse zunächst in einer detaillierten Reaktionsanalyse entkoppelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein TMS, bestehend aus 1-Dodecen, Decan und *N,N*-Dimethylformamid (DMF), verwendet. Wichtige Bewertungsgrößen für einen potentiellen Einfluss waren die Selektivität und Regioselektivität der gewünschten Produkte.

Die durchgeführte Reaktionsanalyse zeigte auf, dass problematische Effekte in Form von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und Verunreinigungen die Selektivität und Regioselektivität der gewünschten *n*-selektiven Hydroformylierung signifikant beeinflussen. Diese bewirken, dass das Substrat 1-Dodecen verstärkt in den unerwünschten Nebenreaktionen der Isomerisierung und iso-selektiven Hydroformylierung spezifisch verbraucht wird. Somit können beide problematischen Effekte einen potentiell möglichen Lösungsmittel-Einfluss maskieren. Stofftransport-Limitierungen für CO und H₂ wurden experimentell für niedrige Drücke und niedrige Stofftransport-Koeffizienten beobachtet. Auf Grundlage eines einfachen Stofftransport-Modells und unter Verwendung experimenteller Daten des Druckes und der Reaktion wurden die Konzentrationen der gelösten Gase CO und H₂ numerisch berechnet. Somit konnten die Bereiche der Stofftransport- und Reaktionslimitierung für kinetische Experimente zur Hydroformylierung definiert werden. Der Bereich der Reaktionslimitierung war gekennzeichnet durch ein annähernd eingestelltes Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE) für CO und H₂. In diesem Bereich war die Rate der Hydroformylierung unabhängig vom Synthesegas-Druck und es wurden Selektivitäten von 85 % und Regioselektivitäten von 99 % für den gewünschten *n*-Aldehyd erzielt. Verunreinigungen in Form intrinsischer Hydroperoxide führten zu einer Katalysator-Deaktivierung durch den Abbau des Liganden BiPhePhos. Ungesättigte Hydroperoxide wurden in verschiedenen Chargen von 1-Dodecen mithilfe der NMR- und UV/VIS-Spektroskopie identifiziert und quantifiziert. Im Zusammenhang mit Hydroperoxiden zeigte sich ein scheinbarer Lösungsmittel-Einfluss für das TMS Decan/DMF. Mit steigendem DMF-Anteil wurden deutlich höhere Ausbeuten und Selektivitäten des gewünschten *n*-Aldehyds erzielt. In Abwesenheit von Hydroperoxiden hingegen zeigte sich in Bezug auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen kein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels. Auf Grundlage einfacher Modell-Reaktionen der Oxidation des Liganden BiPhePhos wurde ein kinetisches Modell der Deaktivierung angenommen und parametrisiert. Dieses Modell bildete die angenommenen experimentellen Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BiPhePhos für verschiedene Temperaturen und Hydroperoxid-Konzentrationen sehr gut ab. Das entwickelte Modell kann zukünftig als Basis für die Prozess-Stabilisierung und -Optimierung der Hydroformylierung unter Berücksichtigung von Hydroperoxiden verwendet werden. Die

angenommenen experimentellen Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BiPhePhos basierten auf der Hypothese, dass eine Änderung der (Regio-)Selektivität mit einer Änderung der Struktur des Katalysators der Hydroformylierung korreliert. In dynamischen *operando* FTIR-spektroskopischen Perturbationsexperimenten konnte diese Hypothese validiert werden. Diese Experimente zeigten eine zeitliche Korrelation der Änderung der Katalysator-spezifischen CO-Schwingungsbanden mit der Regioselektivität der n-selektiven Hydroformylierung. Somit wurde die Änderung der Regioselektivität der Hydroformylierung als Indikator der Deaktivierung identifiziert.

Zur Modellierung der Kinetik der Hydroformylierung unter Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen wurden auf Basis eines mechanistischen kinetischen Referenz-Modells zwei reduzierte Alternativ-Modelle erarbeitet. Beide Modelle berücksichtigten die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung in Bezug auf die beiden gasförmigen Reaktanden CO und H₂. Ein konzentrationsbasiertes kinetisches Modell wurde aus eigenen experimentellen Befunden abgeleitet, wohingegen ein aktivitätsbasiertes kinetisches Modell in gemeinsamen Arbeiten mit der Arbeitsgruppe von Prof. Gabriele Sadowski (Max Lemberg, Fabian Huxoll, TU Dortmund) erarbeitet und überprüft wurde. Die Hypothese, dass thermodynamische Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten aller Komponenten eines Reaktionssystems zur Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen verwendet werden können, wurde in Kooperation mit den Gruppen von Prof. Sadowski und Prof. Stein (Emilija Kohls, MPI Magdeburg) für das Gleichgewicht der Hydroformylierung validiert (Lemberg et al. 2017). Der Lösungsmittel-Einfluss auf die Kinetik der Hydroformylierung wurde ebenfalls in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Sadowski unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten untersucht. Im Ergebnis wurde die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung von CO und H₂ für eine stöchiometrische Mischung beider Gase (CO/H₂=1/1) vorhergesagt. Darüber hinaus wurde ein signifikanter Einfluss der Zusammensetzung des TMS Decan/DMF auf die Rate der Hydroformylierung vorhergesagt (Gerlach et al. 2022).

Mithilfe umfangreicher kinetischer Experimente wurden die drei abgeleiteten kinetischen Modelle erfolgreich parametrisiert. Im reaktionslimitierten Bereich zeigten die reduzierten kinetischen Modelle auf Grundlage von Aktivitäten und Konzentrationen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Somit konnte im Bereich der Reaktionslimitierung die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung von CO und H₂ für eine stöchiometrische Mischung (CO/H₂=1/1) bestätigt werden. Im stofftransportlimitierten Bereich zeigte das mechanistische kinetische Referenz-Modell auf Grundlage von Konzentrationen die besten Ergebnisse. Das mechanistische kinetische Referenz-Modell berücksichtigte den Stofftransport der Gase CO und H₂ im Reaktormodell. Ein Lösungsmittel-Einfluss des TMS Decan/DMF auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik der Hydroformylierung konnte auf Grundlage umfangreicher experimenteller und modellbasierter Daten nicht gefunden werden. Die modellgestützten kinetischen Untersuchungen zeigten, dass die sinnvolle Verwendung von Aktivitätskoeffizienten, welche durch die Arbeitsgruppe von Prof. Gabriele Sadowski berechnet und in der gemeinsamen Arbeit bestimmt wurden, auf den Bereich der Reaktionslimitierung begrenzt ist. In diesem Bereich kann das geforderte und angenommene Gas/Flüssig-Gleichgewicht des Reaktionssystems zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtsgrößen gewährleistet werden.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis und der Modellierung homogener katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen unter Berücksichtigung problematischer Effekte durch Verunreinigungen und Stofftransport-Limitierungen.

Nomenklatur

Lateinische Symbole

A, B	Kinetischer Parameter des reparametrisierten Arrhenius-Ansatzes	-
A	Fläche	m^2
a	Thermodynamische Aktivität	-
c	Konzentration	mol L^{-1}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{min}^{-1}$
E	Energie	kJ mol^{-1}
f	Fugazität	bar
G	Freie Enthalpie	kJ
g	molare Freie Enthalpie	kJ mol^{-1}
\bar{g}	Partielle molare Freie Enthalpie	kJ mol^{-1}
H	Henry-Konstante	bar L mol^{-1}
h	spezifische Enthalpie	kJ mol^{-1}
J	Stoffstromdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{min}^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante, Inhibierungskonstante	-, $(\text{L mol}^{-1})^{[n-1]} \text{min}^{-1}$, abhängig von Reaktionsordnung n
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$(\text{L mol}^{-1})^{[n-1]} \text{min}^{-1}$, abhängig von Reaktionsordnung n
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter	-
l	Länge des Diffusionsweges	m
M	molare Masse	g mol^{-1}
m	Masse	g
N	Anzahl	-
n	Stoffmenge	mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	mol min^{-1}
p	Druck	bar
R	Reaktionsterm	mol min^{-1}
r	volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
RS	Regioselektivität	%
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	$\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$
S, s	Entropie, spezifische	kJ K^{-1} , $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S_k	Selektivität eines Reaktionsproduktes k	%

T	Temperatur	°C, K
t	Zeit	min
TOF	Wechselzahl, engl. <i>turnover frequency</i>	h^{-1}
V, v	Volumen, spezifisches	mL, mL kg^{-1}
X	Umsatz	%
x	Molenbruch	-
Y	Ausbeute	%
y	molares Verhältnis	-
Z	Anzahl Zusammenstöße	-

Indices

0	Reinstoff
const	konstant
i, j, k, m, t	Zählvariablen
inter	interpoliert
K	Komponenten
hin	Hinreaktion
R	Reaktionen
rück	Rückreaktion
tot	gesamt

Hochgestellte Symbole

0	Startzeitpunkt
A	Aktivierung
a	aktivitätsbasiert
asso	Assoziation
B	Bildung
c	konzentrationsbasiert
const	konstant
dipol	Dipol
disp	Dispersion
Dos	Dosierung
E	Exzess
f	Fugazität
hc	harte Kugel, (engl. <i>hard chain</i>)
id	ideal
R	Reaktion
real	real
ref	Referenz
res	residuale
sat	Sättigung
ST	Stofftransport

x molenbruchbasiert

Konstanten

c^+	Standardkonzentration	1 mol L^{-1}
\hbar	Planck-Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$
p^+	Standarddruck	1 bar
R	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Griechische Symbole

α	Verhältnis der Produkte aus Molenbruch und Fugazitätskoeffizient zweier Komponenten	-
β	Bisswinkel, Stoffübergangskoeffizient	$^\circ, \text{ m min}^{-1}$
γ	Aktivitätskoeffizient	-
δ	Schichtdicke	m
Θ	Kegelwinkel	$^\circ$
η	Sättigung	-
μ	Chemisches Potential	kJ mol^{-1}
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}
ξ	Reaktionslaufzahl	mol
ρ	Dichte	kg mL^{-1}
φ	Fugazitätskoeffizient	-
Φ	Verhältnis iso-Dodecen zu 1-Dodecen	-

Abkürzungen

1D	1-Dodecen
2-EH	2-Ethylhexanol
ARKM	Aktivitätsbasiertes reduziertes kinetisches Modell
ATR	abgeschwächte Totalreflexion, engl. <i>attenuated total reflection</i>
BHT	butyliertes Hydroxytoluol
BPP	BiPhePhos, 6,6'-[(3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(6 <i>H</i> -dibenzo[<i>d,f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin), CAS-Nr.: 121627-17-6
BTEM	engl. <i>band target entropy minimization</i>
CKM	Konzentrationsbasiertes kinetisches Modell
CO	Carbonyl
COSMO-RS	engl. <i>Conductor-like Screening Model for Real Solvents</i>
CRKM	konzentrationsbasiertes reduziertes kinetisches Modell
def2-TZVP	engl. <i>valence triple-zeta polarization</i>
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid

DPEphos	Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether, CAS-Nr.: 166330-10-5
DPPE	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), CAS-Nr.: 1663-45-2
EHS	engl. <i>Environmental, Health, Safety</i>
ES	Energiespanne, engl. <i>energetic span</i>
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
(G)	Gasphase
GC	Gaschromatographie
(GI)	gasseitige Grenzschicht
GLE	Gas/Flüssig-Gleichgewicht, engl. <i>gas-liquid-equilibrium</i>
H	Hydrid
HALS	engl. <i>hindered amine light stabilizer</i>
HAT	Wasserstoff-Atom-Transfer, engl. <i>hydrogen atom transfer</i>
HMBC	engl. <i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HP	Hydroperoxid
HSQC	engl. <i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HYD	Hydrierung
(I)	Kontaktfläche zwischen Gas- und Flüssigphase
iHP	internes ungesättigtes Hydroperoxid
(IL)	flüssigseitige Grenzschicht
ISO	Isomerisierung
isoAld	iso-Aldehyd
isoHYFO	iso-selektive Hydroformylierung
IUPAC	engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KI	Konfidenzintervall
(L)	Flüssigphase
LPO-Verfahren	Niederdruckverfahren, engl. <i>low pressure oxo</i>
MACBETH	engl. <i>Membranes and Catalysts Beyond Economic and Technological Hurdles</i>
MACS	am häufigsten vorkommende katalytische Spezies, engl. <i>most abundant catalytic species</i>
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie, zweite Ordnung
MS	Massenspektrometrie
MSD	Molekulare Simulationen und Design
nAld	n-Aldehyd
NaPhos	2,2'-Bis[(diphenylphosphino)methyl]-1,1'-binaphthalen
nHYFO	n-selektive Hydroformylierung
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanz-Spektroskopie, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
PC	Propylencarbonat, CAS-Nr.: 108-32-7
PC-SAFT	engl. <i>Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
PVC	Polyvinylchlorid
QC	quantenchemisch
RC/RP-Verfahren	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren
RDS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, engl. <i>rate determining step</i>
REACH	engl. <i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>
RL	Reaktionslimitierung

ROMEO	engl. <i>Reactor Optimization by Membrane Enhanced Operation</i>
ROOH	ungesättigte Hydroperoxide
SFB/TR63	Sonderforschungsbereich Transregio 63
SL	Stofftransport-Limitierung
SulfoXantPhos	Natrium-4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethyl-9H-xanthen-2,7-disulfonat
tBuOOH	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TDI	engl. <i>TOF-determining intermediate</i>
TDTS	engl. <i>TOF-determining transition state</i>
tHP, <i>cis/trans</i> -	terminales ungesättigtes Hydroperoxid
Tinuvin 770	Sebacinsäure-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ester, CAS-Nr.: 52829-07-9
TMS	thermomorphes Mehrphasen-Lösungsmittelsystem
TOF	Wechselzahlen, engl. <i>turnover frequency</i>
TPP	Triphenylphosphin
TPPTS	Trinatrium-3,3',3''-phosphantriytri(benzen-1-sulfonat), CAS-Nr.: 63995-70-0
TUD	Technische Universität Dortmund
UCC	Union Carbide Corporation
ÜZ	Übergangszustand
XantPhos	(9,9-Dimethyl-9H-xanthen-4,5-diyl)bis(diphenylphosphan), CAS-Nr.: 161265-03-8

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie	1
1.2	Hydroformylierung	1
1.2.1	Industrielle Bedeutung	1
1.2.2	Übergangsmetall-Katalysatoren	3
1.2.3	Liganden	4
1.2.4	Lösungsmittelsysteme	7
1.3	Problematische Effekte in der homogenen Katalyse.....	9
1.3.1	Einfluss von Stofftransport-Limitierungen	10
1.3.2	Einfluss von Verunreinigungen.....	11
1.3.3	Einfluss des Lösungsmittels.....	13
1.4	Ziele der Arbeit.....	14
2	Theorie und Modellierung.....	19
2.1	Allgemeine Stoffbilanz von Rührkessel-Reaktoren.....	19
2.2	Gas/Flüssig-Stofftransport	21
2.2.1	Stofftransportkinetik.....	21
2.3	Reaktion.....	24
2.3.1	Reaktionskinetik	24
2.3.2	Mechanistische kinetische Modelle für Reaktionsnetzwerke	27
2.4	Reaktionstechnische Bewertungsgrößen	32
2.5	Zusammenfassung.....	33
3	Reaktionsnetzwerk und kinetische Modellierung der Hydroformylierung.....	35
3.1	Reaktionsnetzwerk	35
3.2	Reaktionsmechanismus.....	37
3.3	Mechanistische kinetische Modellierung	39
3.4	Zusammenfassung.....	43
4	Reaktionsanalyse.....	45
4.1	Einfluss von Stofftransport-Limitierungen	46
4.1.1	Design und Aufbau der Experimente	46
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion	52
4.1.3	Zwischenfazit	62
4.2	Einfluss von Verunreinigungen.....	64
4.2.1	Charakterisierung von Verunreinigungen.....	64
4.2.2	Einfluss von Verunreinigungen auf die Reaktionskinetik.....	67

4.2.3	Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung	72
4.2.4	Strategien zur Kompensation	78
4.3	Kinetik der Deaktivierung	82
4.3.1	Design der Experimente	82
4.3.2	Versuche mit ungesättigtem Hydroperoxiden	83
4.3.3	Versuche mit einem Modell-Hydroperoxid	85
4.3.4	Modellierung der Deaktivierungskinetik	86
4.3.5	<i>Operando</i> spektroskopischer Nachweis der Deaktivierung	90
4.4	Zusammenfassung	94
4.5	Schlussfolgerungen für die kinetische Modellierung	95
5	Reaktionsgleichgewicht der Hydroformylierung	97
5.1	Chemisches Gleichgewicht	98
5.2	Kinetik der Hydroformylierung	100
	Analyse der Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten	102
5.3	Zusammenfassung	106
6	Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktionstechnik	107
6.1	Kinetische Modellierung	108
6.1.1	Reduziertes Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung	109
6.1.2	Regioselektivität	109
6.1.3	Reaktionskinetik	113
6.1.4	Modellunabhängige kinetische Konstanten	117
6.1.5	Reaktormodell für die Hydroformylierung	119
6.1.6	Implementierung des Optimierungsproblems	121
6.2	Kinetische Experimente und Parameterschätzung	123
6.2.1	Experimentelles Design	123
6.2.2	Experimente im reaktionslimitierten Bereich	124
6.2.3	Experimente im stofftransportlimitierten Bereich	127
6.2.4	Diskussion	129
6.3	Zusammenfassung	135
7	Zusammenfassung und Ausblick	139
7.1	Zusammenfassung	139
7.2	Ausblick	144
7.3	Abschließende Bemerkungen	145
8	Literatur	147
	Appendizes	A-1-D-7

1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Auswahl des Reaktionssystems der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung gelegt. Besonders wichtig sind dabei die Aktivitäts- und Selektivitätsbeziehungen von Übergangsmetallen und der Liganden-Struktur in der Hydroformylierung, welche die anwendungsbezogene Auswahl von Rhodium und BiPhePhos als Katalysator ermöglichen. Beides sind wertvolle Komponenten, die recycelt werden müssen. Aufgrund der Komplexität des Reaktionssystems können reale Effekte, wie Einflüsse von Stofftransport-Limitierungen, Verunreinigungen und Lösungsmitteln, die Reaktion jedoch beeinflussen. Deren Berücksichtigung ist der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

1.1 Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie

Das am 24. Juni 2021 im deutschen Bundestag beschlossene verschärfte Klimaschutzgesetz sieht die Klimaneutralität Deutschlands bis zum Jahr 2045 vor. Klimaneutralität bedeutet dabei, dass nur noch so viel Treibhausgase ausgestoßen werden können, wie die Natur wieder aufnehmen kann. Die geschätzte Gesamtemission an Treibhausgasen in Deutschland betrug im Jahr 2020 ca. 739 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalente (Umweltbundesamt 2021), wobei 112,8 Mio. Tonnen (15 %) auf die chemische Industrie entfielen (Geres et al. 2019). In der „Roadmap Chemie 2050“ der DECHEMA wurde der Pfad zur Treibhausneutralität der chemischen Industrie untersucht. Dieser sieht erhebliche Investitionen von 68 Mrd. € in neue Prozesstechnologien der Basis- und Spezialchemie zur Reduktion der energiebedingten und Prozessemission vor. Die chemische Reaktionstechnik versteht sich in diesem Zusammenhang als Schlüsseldisziplin zur Entwicklung und Implementierung innovativer Produktionskonzepte und liefert die Grundlagen für die Wandlung zur Nachhaltigkeit in der chemischen Industrie (DECHEMA 2017). Die Katalyse ist auf dem Weg zur „grünen Chemie“ eine Schlüsseltechnologie. Besonders die homogene Katalyse ermöglicht eine energieeffiziente und atomökonomische Produktion chemischer Produkte durch milde Reaktionsbedingungen und eine selektive Reaktionsführung. In diesem Zusammenhang ist die homogen-katalysierte Hydroformylierung eine der bedeutendsten industriellen Reaktionen zur Synthese wertvoller Zwischenprodukte. Das stetig wachsende Verständnis und die Entwicklung hochselektiver Katalysatoren begründet die industrielle und akademische Attraktivität der Hydroformylierung, welche als Modellreaktion im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wird.

1.2 Hydroformylierung

1.2.1 Industrielle Bedeutung

Die Hydroformylierung ist einer der wirtschaftlich bedeutendsten homogenkatalysierten Prozesse mit einer weltweiten Produktion von mehr als 10 Mio. Tonnen pro Jahr (Frey & Dämbkes 2013, S. 209). Erstmals wurde sie durch Otto Roelen bei Forschungen zur Fischer-Tropsch-Synthese im Jahr 1938 mit einem Co/Th-Kontaktkatalysator (SiO₂-Träger) entdeckt und beschreibt die

Reaktion von Alkenen mit Synthesegas, einem Gemisch aus CO und H₂, welche zur Bildung von Aldehyden führt (**Abb. 1-1**).

Mit einem Anteil von 75 % der weltweiten Aldehyd-Produktion ist der C₄-Aldehyd n-Butanal das wichtigste Produkt der Hydroformylierung. Butanal ist ein wichtiges Intermediat und wird in einer Aldolreaktion und anschließenden katalytischen Hydrierung zu 2-Ethylhexanol (2-EH) umgesetzt (Kessen et al. 1986). 2-EH dient zur Produktion von Diethylhexylphtalat, welcher als wichtiger Weichmacher für Polyvinylchlorid (PVC) eingesetzt wird. Mit Ausnahme von Nonanal mit einem Anteil von 18 % haben langkettige Aldehyde bisher nur eine geringe wirtschaftliche Bedeutung (Frey & Dämbkes 2013, S. 209).

Neben Alkoholen werden Aldehyde ebenfalls als wertvolle Intermediate zur Produktion von Carbonsäuren, Estern und Aminen verwendet. Langkettige Carbonsäuren werden u.a. zur Produktion synthetischer Schmiermittel benötigt, während langkettige Amine u.a. zur Gewinnung von Tensiden und als Schmiermittelzusätze verwendet werden (Frey & Dämbkes 2013, S. 248-252). Langkettige Ester werden vor allem zu speziellen Weichmachern für PVC weiterverarbeitet.

Die Wertschöpfungskette auch langkettiger Aldehyde ist vielfältig, sodass Produkte der Hydroformylierung auf Basis nachwachsender oleochemischer Rohstoffe ein Potential zur nachhaltigen Produktion von Feinchemikalien haben. Die Hydroformylierung ein- und mehrfach ungesättigter Fettsäuremethylester ist bereits lange bekannt (Frankel 1971; Frankel et al. 1973) und in

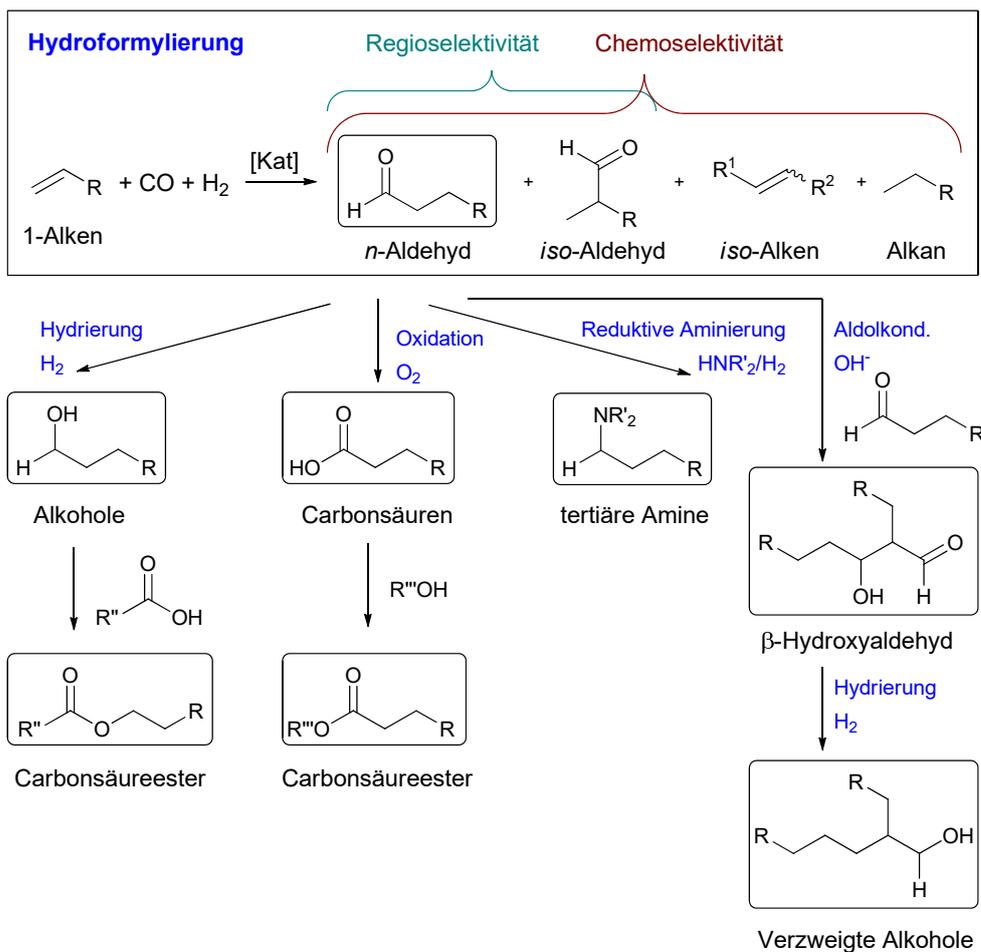


Abb. 1-1 Die homogen-katalysierte Hydroformylierung eines 1-Alkens und Synthesegas (CO/H₂) zum gewünschten n-Aldehyd und weiteren Nebenprodukten. Der n-Aldehyd wird als Intermediat zu weiteren Folgeprodukten verarbeitet. (Abbildung angelehnt an (Frey & Dämbkes 2013, S. 240)

industriellen Verfahren werden u.a. Sojaöl (Renuva-Verfahren, Dow Chemical) und Rizinusöl (BASF-Verfahren) zu wertvollen Polyolen überführt, welche u.a. zur Herstellung von viskoelastischen Polyurethanen und Polyetherpolyolen verwendet werden (Behr & Seidensticker 2018, S. 62-64).

Bei der Hydroformylierung werden neben den gewünschten terminalen n-Aldehyden interne iso-Aldehyde, sowie interne iso-Alkene (mit Ausnahme von Ethen) und Alkane gebildet, sodass die Regio- und Selektivität von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung ist. Diese Selektivitäten können neben den Reaktionsbedingungen durch die Wahl des Übergangsmetalls sowie des Liganden wesentlich beeinflusst werden.

1.2.2 Übergangsmetall-Katalysatoren

Die Aktivität von Übergangsmetall-Katalysatoren in der Hydroformylierung wird auf die Azidität und somit die Polarität der M-H-Bindung der Hydrido-Metallcarbonyle zurückgeführt (Börner & Franke 2016, S. 5) und wurde durch Imjanitov und Rudkovskij (1969) für verschiedene Übergangsmetalle wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir und Pt untersucht. In der Hydroformylierung von Cyclohexen zeigten Rh und Co mit Abstand die höchste Aktivität unter harschen Reaktionsbedingungen von 250 bar ($\text{CO}/\text{H}_2 = 3/2$) und 150 °C. Die folgende Reihenfolge der Aktivität nichtmodifizierter Übergangsmetall-Carbonyle in der Hydroformylierung wurde durch Behr und Neubert (2012, S. 275), Franke et al. (2012) sowie Börner und Franke (2016, S. 8) berichtet:



Die hohe Aktivität ist einer der Hauptgründe für den Erfolg Rh-basierter Hydroformylierungsprozesse und die Substitution Co-basierter Prozesse. 2,5 Mio. Tonnen an „Oxo“-Produkten (ca. 25 %) werden über Co-katalysierte Prozesse hergestellt (Pospech et al. 2013). Die Diversität an Katalysator-basierten Herstellungsprozessen kann im Hinblick auf die begrenzten Ressourcen und enormen Fluktuation der Weltmarktpreise für Übergangsmetalle ein entscheidender Faktor für eine stabile und wirtschaftliche Herstellung chemischer Produkte darstellen (Abb. 1-2). Besonders im Hinblick

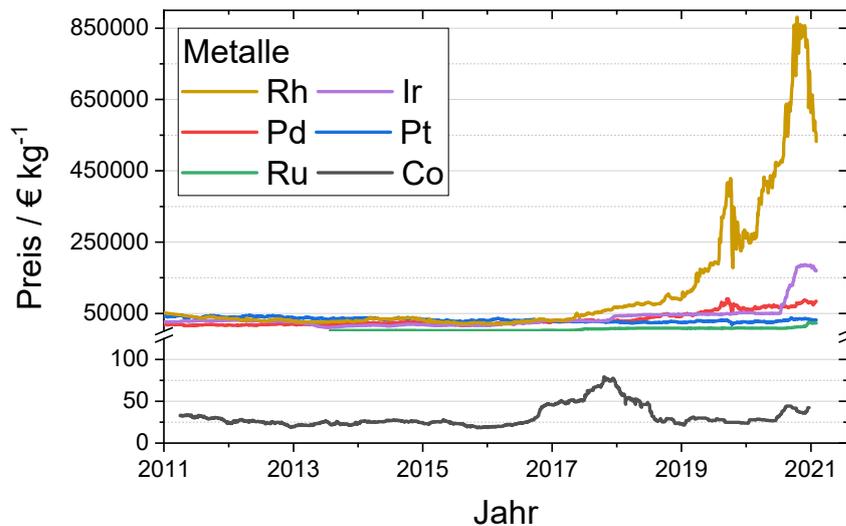


Abb. 1-2 Preisverlauf für Übergangsmetalle am Weltmarkt (Umicore 2021; Fusion Media Ltd. 2021).

auf die natürliche geringe Verfügbarkeit von Rh sind effiziente Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung des wertvollen Übergangsmetalls zwingend notwendig (Pospech et al. 2013), welche im nachfolgenden Abschnitt 1.2.4 „Lösungsmittelsysteme“ näher erläutert werden. Akademische Forschungen zu alternativen Übergangsmetallen (neben Rh und Co) in der Hydroformylierung und zur Steigerung der Aktivität durch Liganden-Modifikationen sind eminent wichtig. Durch Pospech et al. (2013) wurden aktuelle Forschungsergebnisse zur Nutzung von Ru, Ir, Pd, Pt und Fe als Katalysator-Metalle in der Hydroformylierung zusammengefasst. Bisher zeigen diese alternativen Übergangsmetalle eine zu geringe Aktivität und Produktivität für eine wirtschaftliche industrielle Verwendung im Vergleich zu Rh und Co.

Die Aktivität, wie auch die Selektivität und Regioselektivität kann durch die Modifikation der Katalysatoren mit Liganden wesentlich beeinflusst werden und wird im Folgenden für Rh-basierte Katalysatoren erläutert.

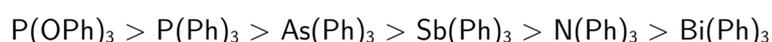
1.2.3 Liganden

Organische Liganden ermöglichen zusammen mit Übergangsmetallen maßgeschneiderte katalysierte Reaktionen durch eine nahezu unbegrenzte Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften.

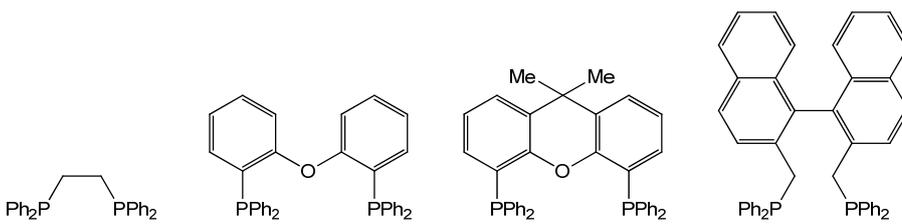
Im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften sind die σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften entscheidend für die Stabilität der Metall-Hydrid (H) und Metall-Carbonyl (CO)-Bindung (Börner & Franke 2016, S. 10). Übergangsmetalle besitzen freie d- und f-Orbitale und besetzte Hybrid-Orbitale der Liganden können mit den unbesetzten Hybrid-Orbitalen der Übergangsmetalle überlappen (σ -Donor-Bindung). Darüber hinaus können besetzte Orbitale des Übergangsmetalls mit unbesetzten π^* -Orbitalen des Liganden überlappen (π -Akzeptor-Rückbindung) (Behr & Neubert 2012, S. 49). Die Stabilität von Metall-Carbonyl-Komplexen (Aktivierung des CO-Liganden für die Hydroformylierung) kann somit durch die Wahl des Liganden über deren Donor-Eigenschaften (Basizität) beeinflusst werden.

Starke Lewis-Basen (starke σ -Donoren, schwache π -Akzeptoren) wie Phosphine erhöhen die Elektronendichte am Metall-Zentrum, wodurch die π -Akzeptor-Rückbindung zur Carbonylgruppe verstärkt wird. Schwache Lewis-Basen (schwache σ -Donoren, starke π -Akzeptoren) wie Phosphite erniedrigen wiederum die Elektronendichte am Metall-Zentrum, wodurch das Phosphit und der CO-Liganden um die π -Akzeptor-Rückbindung konkurrieren (Behr & Neubert 2012, S. 82). Die Basizität von Liganden wird zusätzlich durch Elektronen-ziehende (Basizität \downarrow) oder Elektronen-schiebende (Basizität \uparrow) Substituenten beeinflusst.

In spektroskopischen Messungen mithilfe der Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie zeigt sich der Einfluss der Basizität des Liganden in der Wellenzahl der CO-Streckschwingung $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ des Metall-Carbonyls. Für Phosphite ist $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben im Vergleich zu Phosphinen (Tolman 1977), was auf eine schwächere Bindung des CO-Liganden hindeutet. In der Rh-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen wurden verschiedene Triphenyl-Derivate der siebten Hauptgruppenelemente untersucht, wobei Triphenylphosphin (TPP) die höchste Aktivität zeigte (Carlock 1984). In Ergänzung zu diesen Untersuchungen ergab sich folgende Reihenfolge für die Aktivität der Rh-katalysierten Hydroformylierung, bei der Phosphite die höchste Aktivität aufweisen (Börner & Franke 2016, S. 13):



Der sterische Anspruch von Liganden bestimmt die Regioselektivität der Reaktion und kann durch entsprechende Substituenten beeinflusst werden. Die sterischen Eigenschaften werden durch den Kegelwinkel Θ für monodentate Liganden und den Bisswinkel β für bidentate Liganden charakterisiert. Ein hoher sterischer Anspruch des Liganden führt zu einer hohen Regioselektivität und verbessert zudem die Koordinierung von Alkenen sowie die reduktive Eliminierung der Produkte (Behr & Neubert 2012, S. 89). Bidentate Liganden sind über den sogenannten *Backbone* (engl. Rückgrat) miteinander verbunden und chelatisieren das Metallzentrum. Der signifikante Einfluss des Bisswinkels β in der Rh-katalysierten Hydroformylierung für verschiedene Diphosphine wurde durch Jiao et al. (2017) zusammengefasst und zeigte eine signifikante Steigerung der Regioselektivität mit steigendem Bisswinkel β (**Abb. 1-3**).



Ligand	DPPE	DPEphos	XantPhos	NaPhos
Bisswinkel β / °	87	102,2	111,7	123
Regioselekt. / %	72	87	98	99

Abb. 1-3 Einfluss des Bisswinkels auf die Regioselektivität in Rh-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen (Jiao et al. 2017).

Detaillierte Untersuchungen der Struktur-Aktivität-Beziehung in der Rh-katalysierten Hydroformylierung bilden die Grundlage für ein rationales Katalysator-Design (van Leeuwen et al. 2000). Die hohe Aktivität und Regioselektivität in der Rh-katalysierten Hydroformylierung begründet die hohe industrielle Bedeutung Phosphor-basierter Liganden und eine umfassende Übersicht wird u.a. durch van Leeuwen und Claver (2002) sowie Börner und Franke (2016) gegeben. Im Folgenden werden einige Phosphor-basierte Liganden anhand wichtiger Beispiele aus industriellen Anwendungen und akademischer Forschung vorgestellt (**Abb. 1-4**).

Nach der erfolgreichen Anwendung von TPP-modifizierten Rh-Katalysatoren in der Hydroformylierung von 1-Alkenen durch Wilkinson im Jahr 1965 (Osborn et al. 1965; Montelatici et al. 1968; O'Connor & Wilkinson 1968; Evans et al. 1968) wird seit 1974 TPP erfolgreich als Ligand in der Rh-katalysierten Hydroformylierung von Propen im LPO-Verfahren (Niederdruckverfahren, engl. *low pressure oxo*) der Union Carbide Corporation (UCC, heute DowDuPont Inc.) eingesetzt. Dabei werden Regioselektivitäten von 92 % und Raum-Zeit-Ausbeuten von 100-200 kg m⁻³ h⁻¹ an Butanal erzielt (Beller et al. 1995; Frey & Dämbkes 2013). Die Abtrennung des Katalysator-Produkt-Gemisches erfolgt über eine Destillation, nach welcher der Katalysator dem Prozess zurückgeführt wird.

Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren (RC/RP) wird seit 1984 erfolgreich das wasserlösliche Natriumsalz des Monophosphins Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS) in einem kontinuierlichen Zweiphasenprozess ebenfalls für die Rh-katalysierte Hydroformylierung von Propen eingesetzt. Dabei werden hohe Regioselektivitäten von mehr als 95 % und Raum-Zeit-Ausbeuten von mehr als 200 kg m⁻³ h⁻¹ an Butanal erzielt (Beller et al. 1995; Frey & Dämbkes 2013). Eine Abtrennung des Katalysators in einer separaten Prozesseinheit ist nicht notwendig, da dieser immobilisiert in

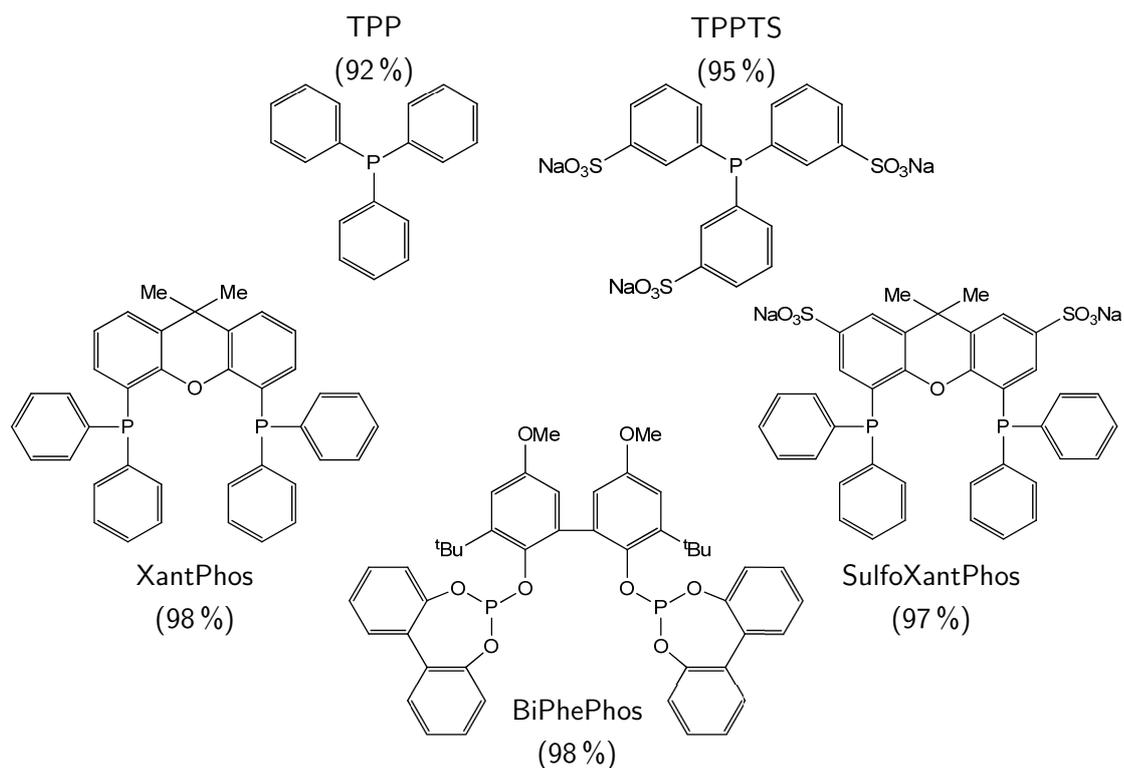


Abb. 1-4 Phosphor-basierte monodentate und bidentate Liganden. In Klammern ist die beobachtete Regioselektivität der Liganden in Rh-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen gegeben.

der wässrigen Phase vorliegt und das Produkt in der öligen Phase über einen Überlauf abgetrennt wird. Das einfache Recycling und die hohe Stabilität des Rh/TPPTS-Katalysators ist ein wesentlicher technologischer und ökonomischer Vorteil des RC/RP-Verfahrens gegenüber dem LPO-Verfahren.

Die Gruppe um Piet W. N. M. van Leeuwen entwickelte 1995, angetrieben durch Studien zum Einfluss des Bisswinkels in der Rh-Hydroformylierung, den Diphosphin-Liganden XantPhos mit einem Xanthen-Backbone. In der Rh/XantPhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen konnte dabei eine sehr hohe Regioselektivität von 98 % sowie Wechselzahlen (TOF, engl. *turnover frequency*) von 10-800 h⁻¹ in einem Temperaturbereich von 40-80 °C erzielt werden (Kranenburg et al. 1995; van Leeuwen et al. 2000; van Leeuwen & Kamer 2018). Um die verfahrenstechnischen Vorteile der Immobilisierung der Katalysators in einer wässrigen Phase analog zum RC/RP-Verfahren zu nutzen, wurde der wasserlösliche Ligand SulfoXantPhos erfolgreich in der Hydroformylierung von 1-Penten (Strohmann et al. 2020) und 1-Dodecen (Hamerla et al. 2013) eingesetzt, bei denen ebenfalls sehr hohe Regioselektivitäten von mehr als 97 % sowie TOF von bis zu 642 h⁻¹ berichtet wurden.

Eine weitere Gruppe aussichtsreicher Diphosphit-Liganden wurde von UCC im Jahr 1987 patentiert (Billig et al. 1985). Innerhalb dieser Gruppe zeigte BiPhePhos (BPP) sehr gute Ergebnisse in der Rh-katalysierten Hydroformylierung von Propen. Dabei wurden hohe Regioselektivitäten von 98 % und eine Prozessstabilität von drei Tagen im Miniplant-Maßstab berichtet. Die erfolgreiche Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung zahlreicher 1-Alkene von 1-Penten bis 1-Dodecen mit hohen Regioselektivitäten von bis zu 99 % und überragenden TOF von 1895-44000 h⁻¹ wurde durch Vogl et al. (2005) berichtet. Neben der Hydroformylierung wurde ebenfalls die Isomerisierung zu

internen Alkenen beobachtet. Im Hinblick auf die Selektivität ist dies ein scheinbar charakteristisches Merkmal des BPP-Liganden. Für die Verwendung von Substraten auf Grundlage nachwachsender Rohstoffe mit internen Doppelbindungen wie Ölsäuremethylester ist diese zusätzliche Selektivität der Isomerisierung von Vorteil. Die erfolgreiche n-selektive isomerisierende Hydroformylierung von *trans*-4-Octen und Methyl-3-hexenoat mit einem Rh/BPP-Katalysator wurde durch Behr et al. (2003; 2005) sowie Gaide et al. (2017a) berichtet.

Modifikationen zur Steigerung der Aktivität durch hochselektive Liganden wie BPP tragen neben den Übergangsmetallen (Abschnitt 1.2.2) ebenfalls erheblich zu den Gesamtkosten des Prozesses der Hydroformylierung bei (Pospech et al. 2013), sodass technologische Ansätze notwendig sind, um das Recycling des modifizierten Katalysators (Übergangsmetall und Ligand) zu ermöglichen.

1.2.4 Lösungsmittelsysteme

Das schonende Recycling der wertvollen Übergangsmetalle, im Besonderen von Rh (**Abb. 1-2**) und der Liganden sowie die effiziente Abtrennung des Produktes in homogen-katalysierten Reaktionen, ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen sinnvoll.

Im Hinblick auf die Funktionalisierung langkettiger nachwachsender Rohstoffe ist die ausschließliche Verwendung kurzkettiger Alkene bis Buten eine wichtige Limitierung des zweiphasigen RC/RP-Verfahrens zur Hydroformylierung (Abschnitt 1.2.3). Der Grund liegt in der geringen Wasserlöslichkeit der Alkene mit steigender Kettenlänge (Cornils 1998), welche zu deutlichen Umsatzverlusten aufgrund von Flüssig/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen führt (Frey & Dämbkes 2013, S. 204). Einphasige Verfahrensalternativen ermöglichen die effiziente Durchführung der Reaktion ohne Stofftransport-Limitierungen. Dabei muss jedoch auf konventionelle Trennverfahren wie Extraktion oder Destillation zur Produkt- und Katalysator-Separation zurückgegriffen werden. Aufgrund der hohen Siedepunkte der entsprechenden langkettigen Produkte sind bei der Destillation hohe Temperaturen erforderlich, wodurch die thermische Stabilität der Metall-Liganden-Komplexe ebenfalls einen limitierenden Faktor darstellt. Technologien, welche die Vorteile ein- und zweiphasiger Systeme kombinieren, sind für die Verwendung nachwachsender Rohstoffquellen dringend erforderlich. Zu diesem Zweck sind verschiedene Konzepte Gegenstand aktueller Forschungen zur Hydroformylierung langkettiger Alkene ($> C_4$):

- Mizellare Lösungsmittelsysteme (Haumann et al. 2002; Dwars et al. 2005; Schwarze et al. 2015; Pogrzeba et al. 2019)
- Pickering-Emulsionen (Stehl et al. 2019; Stock et al. 2021)
- Mizellenartige Polymerpartikel (Bibouche et al. 2018)
- Ionische Flüssigkeiten (Sharma et al. 2010; Deshpande et al. 2011)
- Überkritisches CO₂ als Lösungsmittel (Jin & Subramaniam 2004; Webb et al. 2005; Koeken et al. 2008)

Die Gruppe um Arno Behr und Andreas Vorholt (TU Dortmund) konnte zudem erfolgreich die kontinuierliche Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem sogenannten thermomorphen Mehrphasen-Lösungsmittelsystem (TMS) im Miniplant-Maßstab demonstrieren (Zagajewski et al. 2014; Dreimann et al. 2016; Dreimann et al. 2017). Die industrielle Attraktivität von Rh/BPP-Katalysatoren zeigt sich ebenfalls in den derzeitigen Forschungsvorhaben der Evonik Performance Materials GmbH im Rahmen der Forschungsprojekte ROMEO (*Reactor Optimization by Membrane Enhanced Operation*) und MACBETH (*Membranes and Catalysts Beyond Economic*

and Technological Hurdles). Hierbei wird ein immobilisierter Rh/BPP-Katalysator zur Hydroformylierung von 1-Buten in einem Extraktor-Membran-Reaktor untersucht (Marinkovic et al. 2019; Logemann et al. 2020b; Logemann et al. 2020a).

Im Fokus dieser Arbeit stehen TMS, welche zuerst im Jahr 1999 in der Gruppe von Arno Behr (TU Dortmund) entwickelt wurden. TMS verbinden die Vorteile einer homogenen Reaktionsführung und effizienten Katalysator-Abtrennung (Behr & Neubert 2012, S. 251). Das TMS-Prinzip beruht auf der Temperatur-kontrollierten Änderung des Phasenverhaltens der Reaktionsmischung, wobei TMS grundsätzlich aus einem unpolaren, einem mäßig polaren und einem polaren Lösungsmittel bestehen (Abb. 1-5). Das Temperatur-abhängige Phasenverhalten wird durch die Zusammensetzung des TMS bestimmt. Bei Reaktionstemperatur soll das TMS einphasig sein, sodass sich der Betriebspunkt oberhalb der Mischungslücke befindet. Durch die Erniedrigung der Temperatur befindet sich der Betriebspunkt innerhalb der Mischungslücke und das TMS ist zweiphasig. Der Metall-Liganden-Komplex liegt gelöst in der polaren Phase vor, sodass eine effiziente Trennung, z.B. in einem Dekanter, möglich ist.

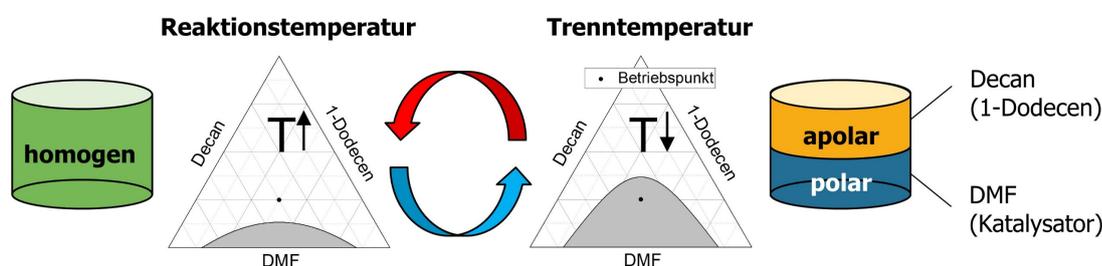


Abb. 1-5 Prinzip der Funktionsweise thermomorpher Mehrphasen-Lösungsmittelsysteme (TMS) am Beispiel eines TMS bestehend aus Decan, 1-Dodecen und DMF.

Die erfolgreiche Verwendung verschiedener TMS in zahlreichen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wie Hydrierung, Hydrosilylierung, C-C-Kreuzkupplung, Methoxycarbonylierung u.v.m. wurde kürzlich umfassend durch Bianga et al. (2019) zusammengefasst.

Die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene unter Verwendung von TMS wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereich Transregio 63 (SFB/TR63) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) intensiv im Zeitraum von 2010 bis heute untersucht. Für die Hydroformylierung von 1-Dodecen (mäßig polar) wurde ein TMS bestehend aus Decan (unpolar) und *N,N*-Dimethylformamid (DMF, polar) erfolgreich verwendet.

Das Phasen- und Reaktionsverhalten verschiedener Decan/DMF-TMS unterschiedlicher Zusammensetzung wurde erstmals durch Schäfer et al. (2012) untersucht, wobei hohe Ausbeuten und Regioselektivitäten von 87 % und 99 % berichtet wurden. Es konnte gezeigt werden, dass 1-Dodecen phasenvermittelnd wirkt und die Mischungslücke des TMS verkleinert. Zudem zeigte sich ein Verlust (engl. *leaching*) des Katalysators von 7-24 ppm in Bezug auf Rh und 7-26 ppm in Bezug auf den Liganden BPP.

Ein stabiler kontinuierlicher Miniplant-Betrieb mit einem Decan/DMF-TMS für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde erfolgreich demonstriert (Dreimann et al. 2016). Dabei wurde eine mittlere Ausbeute von 55 % und eine Selektivität von 93 % in Bezug auf den *n*-Aldehyd Tridecanal erzielt.

Anstelle von DMF als polare TMS-Komponente wurde ebenfalls Propylencarbonat (PC) erfolgreich in der Hydroformylierung von *trans*-4-Octen (Behr et al. 2005) und der Hydroaminomethylierung von 1-Octen angewendet.

Entsprechend der EU-Chemikalienverordnung REACH (engl. *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*) wird DMF aufgrund seiner Toxizität gemäß den EHS (engl. *Environmental, Health, Safety*)-Kriterien als besorgniserregende Substanz geführt (European Chemicals Agency 2012), welches durch alternative „grüne“ Lösungsmittel substituiert werden sollte. Zu diesem Zweck wurde durch Linke et al. (2020) ein automatisierter Ansatz zur Lösungsmittel-Auswahl für die Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen in einem TMS vorgestellt. Mithilfe der quantenmechanischen Methode COSMO-RS (engl. *Conductor-like Screening Model for Real Solvents*) zur Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften wurden unter Berücksichtigung der EHS-Kriterien insgesamt 7800 Moleküle als TMS-Lösungsmittel simulativ überprüft. Als aussichtsreiches Lösungsmittel wurde Diethylsulfoxid identifiziert, welches im Vergleich zu DMF eine verbesserte Katalysatorextraktion und Produkttrennung aufweisen soll.

Die Verwendung von Lösungsmitteln und Gemischen im Fall von TMS, der Gas/Flüssig-Stofftransport sowie Verunreinigungen können die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung signifikant beeinflussen und erschweren die notwendige kinetische Modellierung der Reaktion als Teil der Prozessauslegung. Die genannten Einflüsse werden im Rahmen dieser Arbeit als reale Effekte bezeichnet und sollen im Folgenden näher erläutert werden.

1.3 Problematische Effekte in der homogenen Katalyse

Im akademischen Bereich zur Erforschung katalytischer Prozesse wird versucht, unter möglichst idealen und reproduzierbaren Bedingungen zu arbeiten. Diese idealen Bedingungen beinhalten die Gewährleistung optimaler Reaktionsbedingungen, welche die Untersuchung des intrinsischen chemischen Prozesses ermöglichen.

In Bezug auf katalysierte Reaktionen ist mit einem intrinsischen chemischen Prozess der Reaktionsmechanismus (Mikrokinetik) für einen bestimmten Metall-Liganden-Komplex gemeint. Dieser geht mit einer charakteristischen Selektivität und Regioselektivität und entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten bei definierten Reaktionsbedingungen einher.

Die Mikrokinetik bildet die Grundlage der mechanistischen kinetischen Modellierung im Bereich der Reaktionstechnik und ermöglicht eine zielgerichtete Optimierung der Reaktion im Hinblick auf verschiedene reaktionstechnische Zielgrößen. Zudem ermöglicht sie eine Übertragbarkeit auf ähnliche Reaktanden und Lösungsmittel.

Makroskopische Einflüsse in Form von Stofftransport-Prozessen (Makrokinetik), Einflüsse durch Verunreinigungen und Lösungsmittel können die Mikrokinetik überlagern. Die genannten Einflüsse erschweren die Übertragbarkeit und Vorhersagekraft kinetischer Modelle, wenn diese überlagerten Prozesse nicht adäquat in der Modellierung und der Maßstabsvergrößerung berücksichtigt oder von vornherein vermieden werden. Diese problematischen Effekte können den Reaktionsprozess maßgeblich beeinflussen und die charakteristische Selektivität und Regioselektivität sowie die Reaktionsgeschwindigkeit der Metall-Liganden-Komplexe in der Hydroformylierung (Abschnitt 1.2) verändern.

1.3.1 Einfluss von Stofftransport-Limitierungen

In Bezug auf homogen-katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen wie der Hydroformylierung ist der Stofftransport von besonderer Bedeutung. Dabei werden die gasförmigen Reaktanden in die flüssige Phase transportiert, um dort mit dem Katalysator und dem Substrat in einer Abfolge von Elementarreaktionen zu reagieren.

Durch Garland (2002) wurde explizit hervorgehoben, dass der Stofftransport in der homogenen Katalyse oftmals erst im Nachhinein untersucht bzw. berücksichtigt wird und die Reaktionsrate sowie die Selektivität einer Reaktion maßgeblich beeinflussen kann. Die mangelnde Berücksichtigung von Stofftransport-Effekten sei zudem oft ein Hindernis für die Reproduzierbarkeit experimenteller Daten.

Durch Bellefon (2002) wurden Ansätze zur Reduktion von Stofftransport-Limitierungen aufgeführt, welche die Untersuchung intrinsischer chemischer Prozesse ermöglichen. Daraus können wesentlichen Anforderungen für ein optimales Design von Laborreaktoren für das Hochdurchsatz-Screening von Mehrphasen-Reaktionen abgeleitet werden. Die Autoren merken dabei an, dass für den speziellen Fall von Gas/Flüssig-Reaktionen oftmals die Abhängigkeit einer Zielgröße wie der Selektivität lediglich vom Druck gegeben wird, welche auf Stofftransport-Limitierungen zurückgeführt werden können.

Der Einfluss des Stofftransportes auf die Rh-katalysierte Hydrierung eines Alkins wurde durch Luo et al. (2017) untersucht. Die Verringerung der H_2 -Konzentration und Erhöhung der Katalysator-Konzentration führte dabei zu einer signifikanten Erniedrigung der Reaktionsrate, welche auf eine verstärkte Stofftransport-Limitierung zurückgeführt wurde. Die Erhöhung des Gas-zu-Flüssig-Volumens und der Phasengrenzfläche des Reaktionsgefäßes sowie das Rühren während der Reaktion führten hingegen zu einer Steigerung der Reaktionsraten.

Für die Hydroformylierung von 1-Octen mit einem Phosphin-modifizierten Rh-Katalysator in einem mehrphasigen Emulsionssystem wurden ebenfalls steigende Reaktionsraten bei erhöhter Rührerdrehzahl gefunden (Lekhal et al. 1999). Erreichte die Reaktionslösung die Konzentration des Gas/Flüssig-Phasengleichgewichtes (GLE, engl. *gas-liquid equilibrium*) war die Reaktionsrate unabhängig von der Rührerdrehzahl. Ein Einfluss des Stofftransportes auf die Selektivität und Regioselektivität zum n-Aldehyd konnte dabei nicht beobachtet werden.

Der Einfluss des Stofftransportes in der $Rh(acac)(CO)_2$ -katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen wurde durch Guha et al. (2007) experimentell und modellgestützt untersucht. Mithilfe der dimensionslosen Damköhler-Zahl (Da_{II}), welche die charakteristische Zeit des Stofftransportes und der Reaktion ins Verhältnis setzte, konnte ein Zusammenhang zwischen geringem Stofftransport und einer langen Induktionsperiode sowie geringen Reaktionsraten gefunden werden.

Eine signifikante Verringerung des Umsatzes und der Regioselektivität in der Rh/Cyclohexyldiphenylphosphin-katalysierten Hydroformylierung von Propen wurde durch Bernas et al. (2008; 2010) für niedrige Rührerdrehzahlen berichtet.

Im Hinblick auf die Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung, welche im Rahmen dieser Promotionschrift untersucht wird, sind die spektroskopischen Untersuchungen durch Moasser et al. (1995) wegweisend. Dabei zeigten sich Hinweise zum Einfluss des Stofftransportes auf die Selektivität und Regioselektivität sowie die Deaktivierung des Katalysators. Für die Hydroformylierung von 1-Octen wurden aufgrund der starken Isomerisierung zu internen iso-Octenen eine ungewöhnlich niedrige Selektivität und Regioselektivität beobachtet (**Abb. 1-6**). Diese signifikante Verschiebung der Selektivität wurde auf Stofftransport-Limitierungen für CO und H_2 zurückgeführt, welche aus der

Gasphase des NMR-Röhrchens nicht effektiv in die Flüssigphase nachgeführt werden konnten. Darüber hinaus wurde bei vollständigem Umsatz an H_2 die reversible Bildung bimetallischer Rh-Spezies nachgewiesen. Zielgerichtete Untersuchungen zur Isomerisierung von 1-Octen unter Abwesenheit von CO und H_2 zeigten eine schnelle, aber kurzlebige Isomerisierung, welche mit der irreversiblen Bildung nicht identifizierter Rh-Spezies einherging. Die Rate der Isomerisierung konnte durch die Zugabe von CO verringert werden.

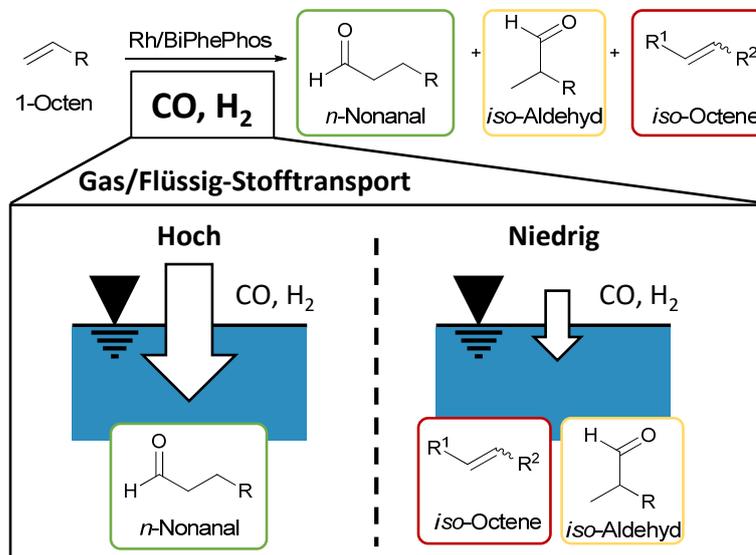


Abb. 1-6 Beobachtete Abhängigkeit der Selektivität und Regioselektivität vom Gas/Flüssig-Stofftransport für CO und H_2 in der Rh/BPP -katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen nach (Moasser et al. 1995).

1.3.2 Einfluss von Verunreinigungen

Einflüsse von Verunreinigungen können ebenfalls die Mikrokinetik eines Katalysators überlagern, indem sie die katalytische Reaktion temporär verlangsamen oder durch die Deaktivierung des eigentlichen Metall-Liganden-Komplexes neue katalytisch aktive Spezies hervorbringen. Sie können somit die Bestimmung intrinsischer chemischer Prozesse erschweren und limitieren die Vorhersagekraft bzw. Übertragbarkeit kinetischer Modelle zur Reaktorauslegung und -optimierung.

Verunreinigungen in realen Ausgangsmaterialien stellen eine große Herausforderung und Hürde für die Anwendung von Katalysatoren zur Produktion im industriellen Maßstab dar. Ein rigoroser Ausschluss von Verunreinigungen ist schwer zu erreichen (Hess et al. 2009) und bedarf einer aufwendigen Aufarbeitung. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausgewählte Aspekte im Zusammenhang mit dem Einfluss von Verunreinigungen auf die Rh -katalysierte Hydroformylierung beleuchtet. Ein umfassender Überblick zur übergeordneten Thematik der Katalysator-Stabilität ist bei van Leeuwen (2001), van Leeuwen und Chadwick (2011) sowie Börner und Franke (2016, S. 73-266) zu finden.

1.3.2.1 Inhibierung des Katalysators

Die Inhibierung des Katalysators durch Verunreinigungen wird auf die Bildung sogenannter *Dormant States* (engl. schlafender Zustand) zurückgeführt, welche eine höhere Reaktivität im Vergleich zu Alkenen in Bezug auf den Katalysator aufweisen. Diese *Dormant States* bewirken eine zeitweise Blockierung des Katalysators, welche mit dem Verlust der katalytischen Aktivität einhergeht (van Leeuwen & Chadwick 2011, S. 223).

In der kompetitiven Rh/Diphosphin-katalysierten Hydroformylierung von 1,3-Butadien und 1-Hepten wurde ausschließlich das Dien umgesetzt (van Leeuwen & Roobeek 1985). Im Vergleich zur Hydroformylierung von 1-Hepten war die Reaktionsrate dabei deutlich niedriger. Die niedrige Reaktionsrate wurde auf die Bildung eines stabilen η_3 -Komplexes zwischen dem Katalysator und dem konjugierten Dien zurückgeführt.

Inhibierende Einflüsse durch Spuren konjugierter Diene mit einem nicht-modifizierten Rh-Katalysator wurden ebenfalls berichtet (Liu & Garland 2000). Neben konjugierten Dienen wurden u.a. Alkine und Enone als charakteristische Verunreinigungen in Alken-Gemischen untersucht, welche als Ausgangsmaterialien aus der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet werden (van Leeuwen et al. 2008). In diesem Zusammenhang wurden in Walczuk et al. (2003) neben kinetischen Studien *in situ* NMR (Kernspinresonanz, engl. *nuclear magnetic resonance*)- und FTIR-Experimente durchgeführt, um den strukturellen Einfluss dieser Verunreinigungen auf den Katalysator sichtbar zu machen. Dabei zeigte sich in den zeitaufgelösten FTIR-Spektren eine Schwächung der charakteristischen Carbonyl-Banden der Katalysator-Spezies $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ durch die gezielte Dosierung verschiedener konjugierter Diene, Enone und 1-Octin. Zeitgleich konnte die Bildung neuer Carbonyl-Banden nachgewiesen werden, welche auf neue Rh-Spezies hindeuteten. Nach der Funktionalisierung der Verunreinigungen wurde die Katalysator-Spezies $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ wieder regeneriert. Durch die Dosierung von reinem 1-Octen hingegen blieben die Carbonyl-Banden der Katalysator-Spezies $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ unverändert.

1.3.2.2 Deaktivierung des Katalysators

Die Deaktivierung eines Katalysators ist durch die Abweichung von einer charakteristischen Selektivität und Aktivität infolge struktureller Umwandlungen gekennzeichnet. Die damit verbundene Stabilität eines Katalysators ist entscheidend für dessen industrielle Anwendung.

In der Hydroformylierung ist, neben der Fällung des Übergangsmetalls (van Leeuwen 2001), der schrittweise Abbau des Phosphor-basierten Liganden durch Oxidation oder Hydrolyse eine der wichtigsten Ursachen für die Deaktivierung im industriellen Prozess (Börner & Franke 2016, S. 119). Insbesondere die Oxidation von trivalenten Phosphor-Liganden wie Phosphinen und Phosphiten durch Sauerstoff oder Peroxide (**Abb. 1-7**) führt zur Bildung pentavalenter Phosphor-Verbindungen wie Phosphinoxiden und Phosphaten (Buckler 1962; Börner & Franke 2016, S. 120), welche nicht mehr in der Lage sind, am Metallzentrum zu koordinieren. Die Oxidation des Phosphoratoms verläuft dabei über einen komplexen Radikalketten-Mechanismus.

Phosphite beispielsweise sind äußerst reaktiv in radikalischen Oxidationsreaktionen mit organischen Hydroperoxiden. Sie werden daher als Antioxidantien zur Stabilisierung von Polymeren bei der Herstellung, Verarbeitung und Lagerung verwendet (Schwetlick & Habicher 1995), wobei ihre Stabilität gegenüber der Oxidation mit dem sterischen Anspruch der Substituenten zunimmt. Durch van Leeuwen und Chadwick (2011, S. 227) wird explizit darauf hingewiesen, dass Hydroperoxide in der Hydroformylierung unbedingt vermieden werden müssen und die Aufreinigung der verwendeten Alkene als Quelle von Hydroperoxiden durch die Autoxidation mit Sauerstoff oftmals vernachlässigt wird. Hierbei zeigt sich das Spannungsfeld zwischen akademischer Forschung und

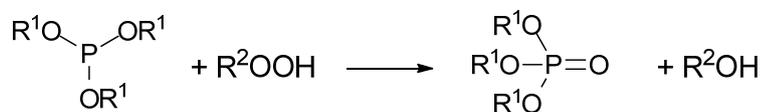


Abb. 1-7 Oxidation von Phosphiten durch Hydroperoxide (Schwetlick & Habicher 1995).

industrieller Wirklichkeit, in welcher der rigorose Ausschluss von Verunreinigungen nicht immer möglich ist (Hess et al. 2009). Der Einfluss von Hydroperoxiden in der Hydroformylierung wurde bisher nicht systematisch untersucht und ist ein wichtiges Teilziel dieser Arbeit.

1.3.3 Einfluss des Lösungsmittels

Die Selektivität und Kinetik einer Reaktion können durch die Wahl des Lösungsmittels signifikant beeinflusst werden (Varghese & Mushrif 2019). Ein umfassender Überblick zum Einfluss von Lösungsmitteln auf das chemische Gleichgewicht und die Kinetik verschiedener nicht-katalysierter Reaktionen wird durch Reichardt und Welton (2011) gegeben. Lösungsmittel sind dabei in der Lage (katalysierte) Reaktionen auf verschiedenen Ebenen zu beeinflussen.

Auf der ersten Ebene ist zunächst ein grundlegendes Verständnis in Bezug auf die Gaslöslichkeiten und den Stofftransport notwendig (Dyson & Jessop 2016) (Abschnitt 1.3.1), welches eine Überlagerung von realen Effekten des Stofftransportes und Lösungsmitteln verdeutlicht. Bei mehrphasigen Reaktionen, wie der Hydroformylierung mit einem Gas/Flüssig-Stofftransport von CO und H₂, können Lösungsmittel die absolute Gaslöslichkeit signifikant beeinflussen.

Die Gaslöslichkeit wurde für das thermomorphe Mehrphasen-Lösungsmittelsystem bestehend aus Decan und DMF für verschiedene Zusammensetzungen, Temperaturen und Drücke experimentell und theoretisch untersucht (Vogelpohl et al. 2013, 2014). Dabei konnte gezeigt werden, dass die Gaslöslichkeiten der Gase CO und H₂ mit steigendem Anteil an Decan sowie der Temperatur zunimmt.

In Bezug auf die Kinetik der Reaktion spielt die Gaslöslichkeit eine zweideutige Rolle: Zum einen ist die Reaktionsgeschwindigkeit selbst proportional zur Aktivität der gelösten Gase in der Flüssigphase. Im Gas/Flüssig-Phasengleichgewicht (GLE, Sättigung der Reaktionslösung) wiederum ist die Aktivität durch das Verhältnis von Partialdruck zum Gesamtdruck (Molenbruch in der Gasphase) bestimmt und nicht durch die absolute Gaslöslichkeit (Huxoll et al. 2021). Dies entspricht der thermodynamischen Bedingung der Isofugazität und impliziert eine Unabhängigkeit vom Gesamtdruck für Gas/Flüssig-Reaktionen im GLE. Zum anderen können Abweichungen von diesem GLE auftreten, wenn die Stofftransportrate von der Gas- in die Flüssigphase deutlich langsamer ist als die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Stofftransport-Limitierungen führen zu einer scheinbaren Abhängigkeit der Reaktion vom Druck und damit der Konzentration gelöster Gase (siehe Abschnitt 1.3.1).

Auf der nächsten Ebene sind Lösungsmittel in der Lage, die Reaktion durch komplexe attraktive und repulsive Wechselwirkungen mit den Reaktanten und dem Katalysator zu beeinflussen. Diese Wechselwirkungen sind zum einen auf unspezifische gerichtete, induzierte und Dispersionskräfte zurückzuführen und zum anderen auf spezifische Wasserstoff-Brückenbindungen sowie Elektronenpaar-Donor-Akzeptor-Kräfte (Reichardt 2006; Reichardt & Welton 2011, S. 13).

In der Chemie werden Einflüsse von Lösungsmitteln üblicherweise auf deren Polarität zurückgeführt. Nach IUPAC (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) ist die Lösungsmittel-Polarität ein unzureichend definierter Term, welcher als Gesamtlösungsvermögen verstanden werden kann (Gold 2019, S. 1142-1143). Zur Quantifizierung der Lösungsmittel-Polarität werden verschiedene makroskopische physikalische Eigenschaften wie die relative Permittivität ϵ_r , das Dipolmoment μ sowie semi-empirischen Parameter wie Reichardts $E_T(30)$ - und E_T^N -Werte (Reichardt 1982; Reichardt & Welton 2011) sowie Kamlet/Taft-Parameter α , β und π^* (Kamlet & Taft 1976) verwendet.

In diesem Zusammenhang wurde durch Martin et al. (2013) sowie Murzin (2016) erfolgreich die Implementierung der relativen Permittivität ϵ_r und des Dipolmoments μ zur mathematischen Modellierung des Lösungsmittel-Einflusses in komplexen katalysierten Reaktionen demonstriert. Darüber hinaus wurde eine Lösungsmittel-induzierte Inhibierung in Form einer Blockierung von Bindungsstellen am Katalysator berücksichtigt.

Ein anderer Ansatz zur Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen ist die Verwendung von thermodynamischen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten, die vom Lösungsmittel und den Reaktanden (Zusammensetzung) abhängen. Die Aktivität kann als „thermodynamisch wahrgenommene Konzentration“ (engl. „*thermodynamically perceived concentration*“, (Monk 2005, S. 308)) verstanden werden, die je nach Zusammensetzung variieren kann. In der Gleichgewichtsthermodynamik werden Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten verwendet, um Phasengleichgewichte von realen Gemischen genau zu beschreiben.

Dieser thermodynamische Ansatz unter Verwendung von Aktivitätskoeffizienten wurde erfolgreich zur Vorhersage von Lösungsmittel-Einflüssen auf das chemische Gleichgewicht und die Kinetik von Veresterungs- und Umesterungsreaktionen (Riechert et al. 2015; Lemberg & Sadowski 2017; Lemberg et al. 2018) sowie enzymkatalysierten Reaktionen (Wangler et al. 2018d; Wangler et al. 2018a, 2018b; Wangler et al. 2018c; Wangler et al. 2019b; Wangler et al. 2019a) in verschiedenen Lösungsmitteln angewendet. Besonders im Hinblick auf thermomorphe Mehrphasen-Lösungsmittelsysteme (TMS) wird somit die Auswahl der TMS-Komponenten eine wichtige Zielgröße zur Optimierung reaktionstechnischer Parameter wie der Raum-Zeit-Ausbeute und der Selektivität.

Erst kürzlich wurde ein Verfahrensablauf zur Lösungsmittelauswahl in der Rh/XantPhos-katalysierten reduktiven Aminierung von Undecanal zur Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität vorgestellt (Huxoll et al. 2021). Der Verfahrensablauf kombinierte die thermodynamische Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und quantenchemische Berechnungen der Übergangszustände im Reaktionsprofil der katalysierten Reaktion. Dabei wurden übereinstimmend Alkohole als optimale Lösungsmittel vorhergesagt und erfolgreich experimentell validiert, welche DMF als übliche TMS-Komponente substituieren können.

Durch Falbe und Bahrmann (1980, S. 84-89) wurden Einflüsse von Lösungsmitteln in der Co-katalysierten Hydroformylierung von Propen zusammengefasst. Für polare Lösungsmittel wurden höhere Reaktionsraten und Selektivitäten festgestellt, welche auf eine Inhibierung der Isomerisierung durch Co-Carbonyl zurückgeführt wurde.

Für die homogen-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene kann der Einfluss von Nichtidealitäten wie dem Gas/Flüssig-Stofftransport, Verunreinigungen und Lösungsmitteln von Bedeutung sein, welche den intrinsischen chemischen Prozess überlagern.

1.4 Ziele der Arbeit

Die modellgestützte Vorhersage der Einflüsse des Lösungsmittels und weiterer realer sowie problematischer Effekte, wie Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und Katalysator-Deaktivierungen in homogen-katalysierten Reaktionen soll ein zielgerichtetes Reaktordesign und die Optimierung von Reaktionsbedingungen ermöglichen. Dies birgt ein hohes Potential für die Steigerung der Nachhaltigkeit in einer frühen Phase der Verfahrensentwicklung, wenn der experimentelle Aufwand und optimale Lösungsmittel/Lösungsmittel-Gemische schnell identifiziert werden können. Im Hinblick auf bereits etablierte Prozesse kann die Lösungsmittel-Optimierung zu nachhaltigen Umstrukturierungen führen.

In der vorliegenden Arbeit soll die Rhodium/BiPhePhos-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen mit stöchiometrisch zusammengesetztem Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$) experimentell und modellgestützt untersucht werden (**Abb. 1-8**). Das Ziel ist die Modellierung der Kinetik der Reaktion unter Berücksichtigung von Lösungsmitteln, welche auch den Einfluss von Stofftransport-Limitierungen und von Verunreinigungen berücksichtigen soll (**Abb. 1-9**). 1-Dodecen dient hierbei als Modellsubstrat für langkettige ungesättigte Substrate auf Grundlage nachwachsender Rohstoffe. Als Lösungsmittel-System wird ein TMS bestehend aus Decan und DMF verwendet, welches in seiner Zusammensetzung variiert wird.

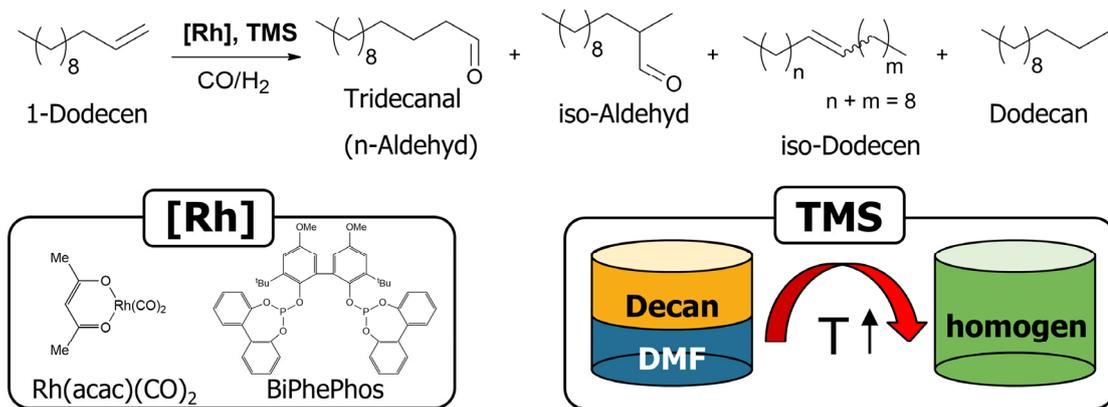


Abb. 1-8 Rh/BiPhePhos-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem thermomorphen-Mehrphasen-Lösungsmittelsystem bestehend aus Decan und DMF.

In einer detaillierten Reaktionsanalyse werden die maskierenden Einflüsse von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und der Katalysator-Deaktivierung durch Verunreinigungen experimentell und modellgestützt untersucht. Neben einer primären mechanistischen kinetischen Modellierung der Reaktion ohne explizite Berücksichtigung Lösungsmittel-spezifischer Parameter sollten in Kooperation mit der AG Sadowski (TUD) potentielle Lösungsmittel-Einflüsse unter Verwendung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten bewertet und quantifiziert werden.

In **Kapitel 2** „Theorie und Modellierung“ werden die Grundlagen zur Bilanzierung von Rührkessel-Reaktoren sowie der dynamischen Prozesse des Gas/Flüssig-Stofftransportes und der Reaktion anhand theoretischer Modelle erläutert. Es wird zudem ein Zusammenhang zum thermodynamischen Gleichgewicht als Triebkraft dieser kinetischen Prozesse hergestellt. Die mathematische Beschreibung der Reaktionskinetik erfolgt unter Verwendung mechanistischer kinetischer Modelle. Die Methodik zur Ableitung dieser Modelle wird für ein allgemeines Beispiel demonstriert. Zur Bewertung des Einflusses von Stofftransport-Limitierungen, Verunreinigungen und Lösungsmittel-Zusammensetzungen werden relevante reaktionstechnische Größen eingeführt.

In **Kapitel 3** „Reaktionsnetzwerk und kinetische Modellierung der Hydroformylierung“ werden Vorarbeiten zur Hydroformylierung in der Arbeitsgruppe Reaktionstechnik des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik zusammengefasst. Hierin werden wichtige Erkenntnisse zum Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf das Reaktionsnetzwerk und zum Reaktionsmechanismus der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen erläutert. Die Grundlage der modellgestützten Beschreibung der Hydroformylierung unter besonderer Berücksichtigung des Lösungsmittel-Einflusses auf die Reaktionskinetik bilden mechanistische kinetische Modelle. Die

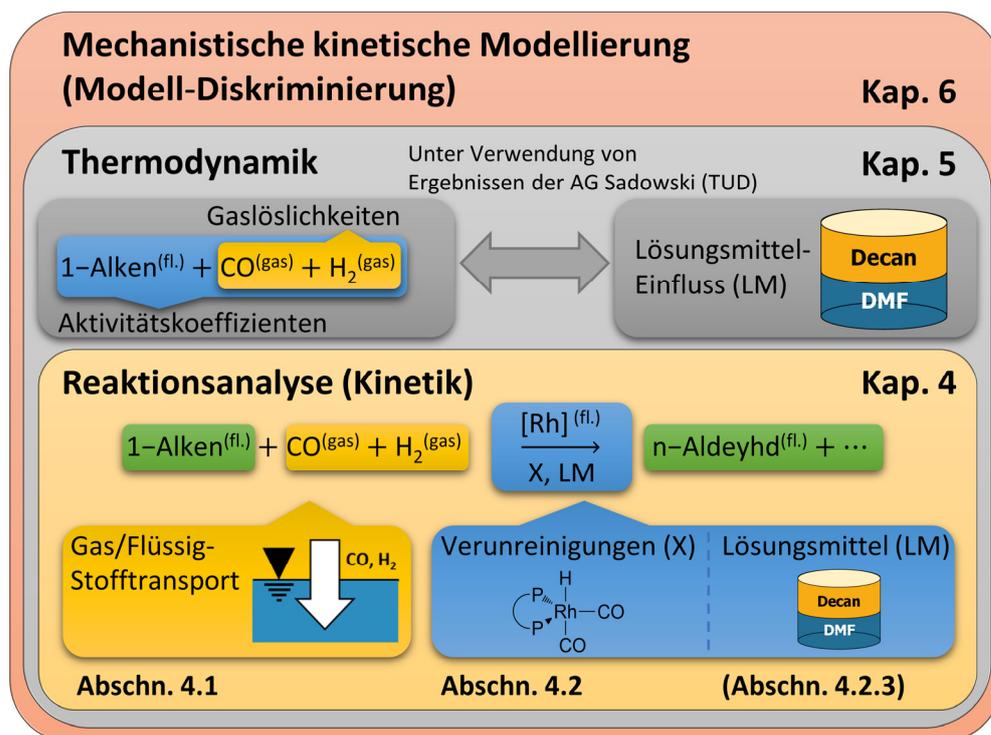


Abb. 1-9 Inhaltliche Struktur der Arbeit. Die Ergebnisse der Reaktionsanalyse und Thermodynamik werden zur kinetischen Modellierung verwendet. Die Kapitel 2 „Theorie und Modellierung“ sowie Kapitel 3 „Reaktionsnetzwerk und kinetische Modellierung der Hydroformylierung“ sind vorangestellt.

Modellgleichungen werden für den reduzierten Reaktionsmechanismus der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung hergeleitet.

Das **Kapitel 4** „Reaktionsanalyse“ bildet den Schwerpunkt der Arbeit. Zunächst wird der Einfluss des Gas/Flüssig-Stofftransportes von Verunreinigungen in der Hydroformylierung untersucht, welche den potentiellen Einfluss von Lösungsmitteln überlagern können (siehe **Abb. 1-9**). Die Reaktionsanalyse ist ein Wegbereiter für die konsistente Reaktormodellierung unter Berücksichtigung von Lösungsmitteln, indem notwendige Reaktionsbedingungen zur Anwendung kinetischer Ansätze für Gas/Flüssig-Reaktionen erarbeitet werden. Durch die Variation des Gas/Flüssig-Stofftransportes für CO und H₂ soll der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf die zeitabhängige Selektivität und Regioselektivität der Reaktion experimentell und modellbasiert untersucht werden. Kritische Verunreinigungen sollen analytisch charakterisiert und deren Einfluss auf die zeitabhängige Selektivität und Regioselektivität der Reaktion untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollen Lösungsmittel-Variationen und Kompensationsstrategien berücksichtigt werden. Die durch Verunreinigungen induzierte Kinetik der Deaktivierung des Katalysators soll experimentell und modellbasiert untersucht werden. Die Regioselektivität soll als Indikator der Deaktivierung des Katalysators in *operando* FTIR-spektroskopischen Studien zum Nachweis der strukturellen Veränderung des Katalysators validiert werden.

In **Kapitel 5** „Vorarbeiten zur Thermodynamik der Hydroformylierung“ werden Kooperationsergebnisse, die mit der Arbeitsgruppe von Prof. Gabriele Sadowski (TUD) erarbeitet wurden, zusammengefasst. Es wird die Methodik der thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen mithilfe von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten dargelegt. Diese wurde durch die AG Sadowski entwickelt und für andere Reaktionssysteme demonstriert. Es werden gemeinsam

erzielte Ergebnisse zum Lösungsmittel-Einfluss auf das Gleichgewicht und die Kinetik der Hydroformylierung dargelegt. Diese sind relevant für die Modellierung der Kinetik der Hydroformylierung aufgrund der implementierten Gaslöslichkeiten sowie Aktivitätskoeffizienten, welche durch die AG Sadowski mithilfe von PC-SAFT durch Max Lemberg und Fabian Huxoll berechnet und zur Verfügung gestellt wurden.

In **Kapitel 6** wird der Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktionskinetik der Hydroformylierung betrachtet. Zur konsistenten Reaktormodellierung sollen neben dem primären mechanistischen kinetischen Modell weitere Modell-Alternativen hergeleitet und mithilfe kinetischer Experimente parametrisiert werden. Für die Modell-Alternativen werden die PC-SAFT-Berechnungen der AG Sadowski zur Thermodynamik der Reaktion aus Kapitel 5 berücksichtigt (siehe **Abb. 1-9**). Die Vorhersagekraft der Modelle soll anhand verschiedener Experimente im reaktions- und stofftransportlimitierten Bereich bewertet werden und dient der Modell-Diskriminierung. Darüber hinaus sollen Annahmen notwendiger Reaktionsbedingungen zur Anwendung kinetischer Ansätze für Gas/Flüssig-Reaktionen bestätigt werden. Darüber hinaus soll der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf die Ergebnisse der Schätzung kinetischer Parameter analysiert und die Übertragbarkeit dieser Parameter bewerten werden.

In **Kapitel 7** „Zusammenfassung und Ausblick“ werden die wichtigsten Ergebnisse und Befunde der Arbeit zusammengefasst und sich daraus ergebende Fragestellungen für zukünftige Arbeiten dargelegt.

2 Theorie und Modellierung

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen zur Bilanzierung der Prozesse des Gas/Flüssig-Stofftransportes, chemischer Reaktionen und der Kinetik in Semibatch-Reaktoren auf Grundlage theoretischer Modelle erläutert und ein Zusammenhang zum thermodynamischen Gleichgewicht als Triebkraft dieser kinetischen Prozesse hergestellt. Zur Bewertung der kinetischen Experimente werden wichtige reaktionstechnische Größen eingeführt.

2.1 Allgemeine Stoffbilanz von Rührkessel-Reaktoren

In einem Reaktor ablaufende Prozesse, wie der Stofftransport von der Gas- in die Flüssigphase über eine Phasengrenze und in den Phasen selbst oder eine chemische Reaktion, bewirken eine zeitliche Änderung der stofflichen Zusammensetzung. Die Geschwindigkeit dieser Prozesse wird über spezifische Raten ausgedrückt. Die allgemeine Stoffbilanz dient der Berechnung der stofflichen Zusammensetzung in einem Reaktionsraum in Abhängigkeit der Zeit unter Berücksichtigung der verschiedenen Prozessraten (Missen et al. 1999, S. 16-17; Helfferich 2004, S. 10-11; Richardson 2007, S. 24-27; Baerns 2013, S. 161; Hertwig et al. 2018, S. 74-75) und ist die Grundlage der Auslegung und Berechnung chemischer Reaktoren. Die allgemeine Stoffmengenbilanz zur mathematischen Beschreibung der zeitlichen Änderung (Akkumulation) einer Komponente i in einem Kontrollvolumen V ist gegeben durch:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\text{div} \vec{j}_i \cdot V + R_i \cdot V \quad \text{mit} \quad \vec{j}_i = u \cdot c_i = \frac{\dot{n}_i}{A} \quad (2-1)$$

Hierin bilanziert der zweite Term, die Divergenz der Stoffstromdichte \vec{j}_i , die durch Stofftransport-Prozesse aufgrund von Konvektion und Diffusion im Kontrollvolumen V auftreten. Die Divergenz der Stoffstromdichte ist wichtig zur Beschreibung örtlicher Konzentrationsgradienten durchströmter Systeme und durch Diffusion (Stofftransport-Limitierungen) in realen, nicht vollständig durchmischten Systemen. Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Modellierung nur Änderungen der stofflichen Zusammensetzung in ideal vermischten Rührkesselreaktoren ohne örtliche Konzentrationsgradienten berücksichtigt. Die Bilanzierung der Stoffmenge für diesen Fall ist in **Abb. 2-1** dargestellt. Die Änderung der Stoffmenge einer Komponente i findet in einem Kontrollvolumen V durch chemische Umsetzung mit der Rate R_i und/oder Stofftransportvorgänge statt. Die Wechselwirkungen zwischen diesen Prozessen können für einen instationären, idealvermischten Rührkesselreaktor wie folgt formuliert werden (Baerns 2013, S. 161):

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Akkumulation} & = & \text{Eingangs-} & - & \text{Ausgangs-} & + & \text{Quellterm/} \\ & & \text{strom} & & \text{strom} & & \text{Reaktion} \\ & & & & & & \\ \frac{dn_i}{dt} & = & \dot{n}_i^0 & - & \dot{n}_i^{\text{aus}} & + & R_i \cdot V \end{array} \quad (2-2)$$

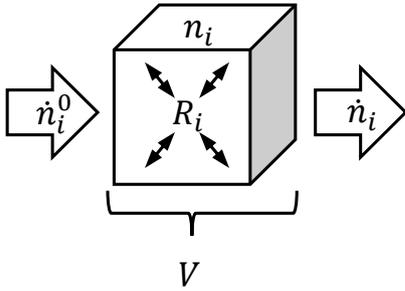


Abb. 2-1 Stoffmengenbilanz einer Komponente i in einem finiten Kontrollvolumen V .

Die Akkumulation dn_i/dt beschreibt dabei die zeitliche Änderung der Komponente i im Kontrollvolumen V , welche zum einen durch eintretende und austretende Stoffmengenströme der Komponente i (\dot{n}_i^0 und \dot{n}_i^{aus}) hervorgerufen wird, sowie durch die Bildung oder den Verbrauch der Komponente i pro Volumeneinheit infolge einer Reaktion (R_i) (siehe **Abb. 2-1**). Die für diese Arbeit wichtigen Terme sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ideal vermischte Rührkessel-Reaktoren mit einer Gasphase (G) und einer Flüssigphase (L) als separate Bilanzräume betrachtet, welche über eine Phasengrenze (I) voneinander getrennt sind. Die Kontrollvolumina beider Bilanzräume stellen in diesem Fall das Gasvolumen $V^{(G)}$ sowie das Flüssigvolumen $V^{(L)}$ dar. Die Reaktion der Hydroformylierung findet ausschließlich in der flüssigen Phase (L) statt und verbraucht sowie bildet Reaktanden und Produkte, welches über den Reaktionsterm R_i berücksichtigt wird. Zur Reaktion müssen gasförmige

Reaktanden i (z.B. CO und H₂) zunächst durch einen Stoffübergangstrom \dot{n}_i^{ST} aus der Gasphase (G) in die Flüssigphase (L) transportiert werden, um dort zu reagieren. Der Verlust der Reaktanden i in der Gasphase (G) infolge des durch die Gaslöslichkeit und die Reaktion R_i induzierten Stoffübergangstromes \dot{n}_i^{ST} wird durch eine Nachdosierung der Reaktanden über einen Dosierstrom \dot{n}_i^{Dos} aus einem externen Reservoir in die Gasphase (G) kompensiert. Diese Nachdosierung charakterisiert den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktor als halbkontinuierlichen Rührkessel-Reaktor (Semi-batch-Reaktor), welcher in **Abb. 2-2** illustriert ist¹.

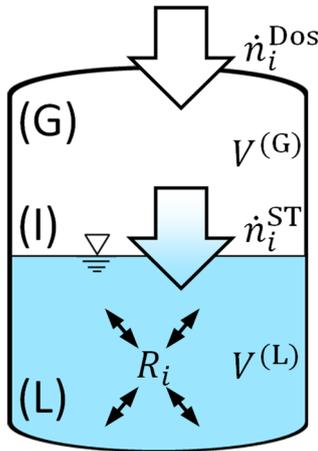


Abb. 2-2 Schema eines zweiphasigen Semi-batch-Reaktors mit Dosier- und Stoffübergangströmen (\dot{n}_i^{Dos} und \dot{n}_i^{ST}) sowie Reaktion (R_i) zur Bilanzierung.

Zur Reaktion müssen gasförmige Reaktanden i (z.B. CO und H₂) zunächst durch einen Stoffübergangstrom \dot{n}_i^{ST} aus der Gasphase (G) in die Flüssigphase (L) transportiert werden, um dort zu reagieren. Der Verlust der Reaktanden i in der Gasphase (G) infolge des durch die Gaslöslichkeit und die Reaktion R_i induzierten Stoffübergangstromes \dot{n}_i^{ST} wird durch eine Nachdosierung der Reaktanden über einen Dosierstrom \dot{n}_i^{Dos} aus einem externen Reservoir in die Gasphase (G) kompensiert. Diese Nachdosierung charakterisiert den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Reaktor als halbkontinuierlichen Rührkessel-Reaktor (Semi-batch-Reaktor), welcher in **Abb. 2-2** illustriert ist¹. Die Stoffbilanz des Semi-batch-Reaktors zur Beschreibung der zeitlichen Änderung der Stoffmenge n_i der gasförmigen Reaktanden i in den Phasen (G) und (L) setzt sich somit folgendermaßen zusammen:

$$\text{Akkumulation} = \text{Eingang} - \text{Ausgang} + \text{Reaktion}$$

$$\text{Gasphase } (V^{(G)}): \quad \frac{dn_i^{(G)}}{dt} = \dot{n}_i^{Dos} - \dot{n}_i^{ST} \quad (2-3)$$

$$\text{Flüssigphase } (V^{(L)}): \quad \frac{dn_i^{(L)}}{dt} = \dot{n}_i^{ST} + R_i \cdot V^{(L)} \quad (2-4)$$

¹ Für die Stoffbilanz des Batch-Reaktors gilt $\dot{n}_i^{Dos} = 0$.

Die flüssigen Reaktanden und Produkte i werden nicht nachdosiert, sodass für diese Komponenten folgende (Batch-)Stoffbilanz gelten soll:

$$\begin{array}{l} \text{Akkumulation} \\ \text{Flüssigphase} \end{array} = \text{Eingang} - \text{Ausgang} + \text{Reaktion} \\ \frac{dn_i^{(L)}}{dt} = R_i \cdot V^{(L)} \quad (2-5)$$

In den folgenden Abschnitten sollen die folgenden Prozessraten und Kontrollvolumina näher definiert werden:

- Stofftransport (Stoffübergangstrom \dot{n}_i^{ST} , Dosierstrom \dot{n}_i^{Dos})
- Reaktion (R_i)

Die korrekte Bilanzierung chemischer Reaktoren unter Berücksichtigung des Reaktionsvolumens $V^{(L)}$ ist für die Quantifizierung der Reaktionskinetik von Bedeutung und ist in Appendix A.1 erläutert.

2.2 Gas/Flüssig-Stofftransport

Der Gas/Flüssig-Stofftransport ist ein der Reaktion vorgelagerter Prozess, welcher die Zufuhr gasförmiger Substrate am Reaktionszentrum in der Flüssigphase gewährleistet. In diesem Abschnitt wird der Stofftransport einer Komponente i aus der Gasphase (G) in die Flüssigphase (L) theoretisch betrachtet. Das Gas/Flüssig-Phasengleichgewichts (GLE) dient als Ausgangspunkt für die thermodynamische Beschreibung realer Mischungen (Lösungsmittel-Einfluss) unter Verwendung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten (siehe Appendix A.2). Zur mathematischen Beschreibung der Kinetik des Gas/Flüssig-Stofftransportes (Stoffübergangstrom \dot{n}_i^{ST}) wird im Folgenden ein Modell auf Grundlage der Zweifilm-Theorie hergeleitet.

2.2.1 Stofftransportkinetik

Im Gegensatz zum Phasengleichgewicht bewirkt der Unterschied zwischen den chemischen Potentialen μ einer Komponente i in den Phasen (G) und (L) einen Übergang zwischen beiden Phasen über eine Phasengrenze wie in **Abb. 2-3** illustriert. Die Triebkraft dieses Stofftransportprozesses ist die Einstellung des GLE durch den Ausgleich der chemischen Potentiale in beiden Phasen. Im Folgenden wird der Stoffübergangstrom \dot{n}_i^{ST} auf Grundlage eines Stofftransport-Modells näher charakterisiert. Neben komplexeren Modellen wie der Grenzschicht-, Penetrations- oder Turbulenztheorie (Kraume 2012, S. 80–90) soll als Grundlage das einfache Modell der Filmtheorie nach (Lewis & Whitman 1924) verwendet werden. Nach diesem Modell bilden Gas und Flüssigkeit eine gemeinsame Kontaktfläche (I), welche durch eine gasseitige Grenzschicht (GI) der Schichtdicke $\delta^{(G)}$ sowie eine flüssigseitige Grenzschicht (IL) der Schichtdicke $\delta^{(L)}$ charakterisiert ist (siehe **Abb. 2-3**). Die Kontaktfläche (I) wird mit etwa 10 nm als unendlich dünn angenommen (Kraume 2012, S. 90). Für die Grenzschichten wird zusätzlich angenommen, dass der Stofftransport (Absorption) einer Komponente i unter Ausschluss von Konvektion nur durch molekulare Diffusion (langsamer Prozess) stattfindet. Beide Grenzschichten sind sehr dünn, sodass die Absorptionskapazität innerhalb der Grenzschichten gering ist, im Vergleich zum Teilchenstrom, welcher durch die Grenzschichten diffundiert. Die Grenzschichten (GI) und (IL) stellen somit zwei in Reihe geschaltete

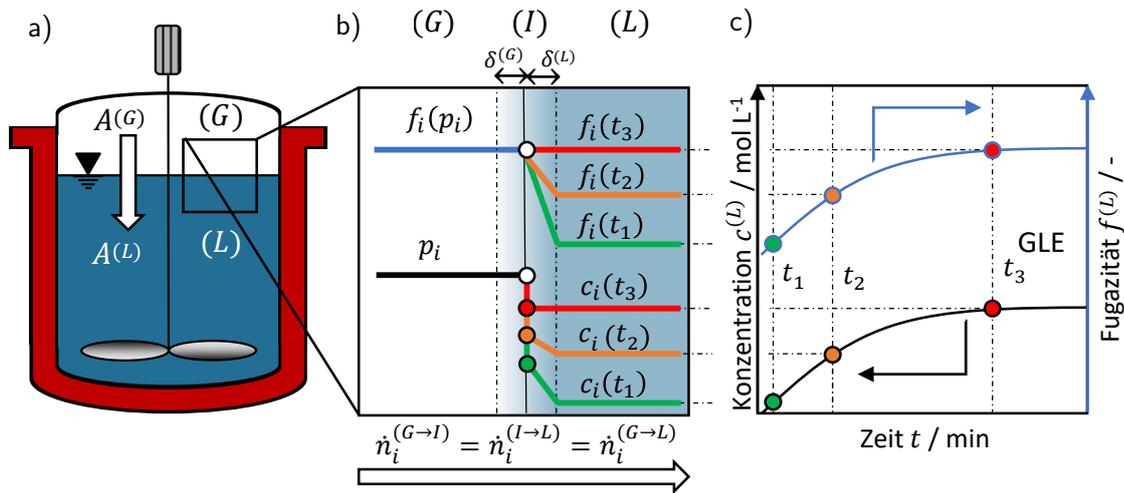


Abb. 2-3 Stofftransport einer Komponente A von der Gasphase (G) in die Flüssigphase (L) bei konstantem Druck (a). Zeitliche Profile der Fugazität, des Druckes und der Konzentration in den verschiedenen Phasen nach der Zweifilm-Theorie (b). Zeitliche Profile der Fugazität und der Konzentration in der Flüssigphase (L) (c).

Transportwiderstände dar (Zweifilm-Theorie). Der Widerstand ist auf Kollisionen der zu transportierenden Moleküle mit den Molekülen der jeweiligen Phase zurückzuführen, welche den Diffusionsprozess behindern. Aufgrund der höheren Dichte von Flüssigkeiten ist dieser Widerstand im Vergleich zu Gasen höher. Die Filmdicke beeinflusst jedoch zusätzlich den Widerstand und ist durch das Verhältnis aus Viskosität zur Dichte charakterisiert (Lewis & Whitman 1924).

Nach dem 1. Fickschen Gesetz ist die Stoffstromdichte J_i einer Komponente i über eine Entfernung dl (zwischen Phase (G) und (L)) proportional zum Gradienten des chemischen Potentials $d\mu_i$ mit dem Koeffizienten D_i^* als Proportionalitätskonstante:

$$J_i = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -D_i^* \cdot \frac{d\mu_i}{dl} \quad (2-6)$$

Durch die Verwendung des Druckes p und der Konzentration c werden Nichtidealitäten des Phasenverhaltens realer Mischungen (siehe Appendix A.2) nicht berücksichtigt. Mit Gl. (A-31) für das chemische Potential und unter der Annahme einer idealen Mischung, ist mit Gl. (A-33) die Stoffstromdichte J_i proportional zum Gradienten der Konzentration dc_i mit dem Diffusionskoeffizienten D als Proportionalitätskonstante:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dl} \quad (2-7)$$

Nach der Zweifilm-Theorie entspricht dl der Dicke δ der jeweiligen Grenzschichten (G) und (L). Da $\delta^{(G)}$ und $\delta^{(L)}$ experimentell schwer zugänglich sind, werden sie mit D_i zum Stoffübergangskoeffizienten β_i zusammengefasst:

$$\beta_i = \frac{D_i}{\delta} \quad (2-8)$$

Somit ergeben sich die zeitlich veränderlichen Stoffströme einer Komponente i von (G→I) und (I→L) zu:

$$\begin{array}{l} \text{gasseitige} \\ \text{Grenzschicht:} \end{array} \quad \frac{dn_i^{(G \rightarrow I)}}{dt} = \frac{\beta_i^{(G)} A}{RT} \cdot (p_i^{(G)} - p_i^{(GI)}) \quad (2-9)$$

$$\begin{array}{l} \text{flüssigseitige} \\ \text{Grenzschicht:} \end{array} \quad \frac{dn_i^{(I \rightarrow L)}}{dt} = \beta_i^{(L)} A \cdot (c_i^{(IL)} - c_i^{(L)}) \quad (2-10)$$

Nach der Zweifilm-Theorie soll an der Phasengrenzfläche (I) das GLE eingestellt sein, sodass unter der weiteren Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen dem gasseitigen Druck und flüssigseitigen Konzentration, $p_i^{(GI)}$ und $c_i^{(IL)}$, das Henrysche Gesetz Anwendung findet:

$$p_i^{(GI)} = H_i c_i^{(IL)} \quad (2-11)$$

Unter Verwendung von Gl. (2-9) und (2-11) kann $p_i^{(GI)}$ substituiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^{(G \rightarrow I)}}{dt} &= \frac{\beta_i^{(G)} A}{RT} \cdot (p_i^{(G)} - H_i c_i^{(IL)}) \\ c_i^{(IL)} &= \frac{p_i^{(G)}}{H_i} - \frac{dn_i^{(G \rightarrow I)}}{dt} \cdot \frac{RT}{\beta_i^{(G)} A H_i} \end{aligned} \quad (2-12)$$

Aufgrund der Annahme geringer Absorptionskapazitäten der Grenzschichten ergibt sich nach der Zweifilm-Theorie die Stationarität der Stoffstromdichten innerhalb der Grenzschichten, welche somit der Gesamtstoffstromdichte von (G→L) entsprechen:

$$\frac{dn_i^{(G \rightarrow I)}}{dt} = \frac{dn_i^{(I \rightarrow L)}}{dt} = \frac{dn_i^{(G \rightarrow L)}}{dt} \quad (2-13)$$

Mithilfe von Gl. (2-10), (2-12) und (2-13) ergibt sich der gesuchte Stoffübergangsterm \dot{n}_i^{ST} in der Stoffbilanz Gl. (2-3) und (2-4) der Komponenten i von (G→L) zu:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i^{(I \rightarrow L)}}{dt} &= \beta_i^{(L)} A \cdot \left(\frac{p_i^{(G)}}{H_i} - \frac{dn_i^{(G \rightarrow I)}}{dt} \cdot \frac{RT}{\beta_i^{(G)} A H_i} - c_i^{(L)} \right) \\ \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i^{(G \rightarrow L)}}{dt} \cdot \left(1 + \frac{\beta_i^{(L)} RT}{\beta_i^{(G)} H_i} \right) &= \beta_i^{(L)} \cdot \left(\frac{c_i^{(G)}}{H_i} - c_i^{(L)} \right) \\ \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i^{(G \rightarrow L)}}{dt} &= \frac{\beta_i^{(L)} \beta_i^{(G)} H_i}{\beta_i^{(L)} RT + \beta_i^{(G)} H_i} \cdot \left(\frac{c_i^{(G)}}{H_i} - c_i^{(L)} \right) \\ \dot{n}_i^{ST} = \frac{dn_i^{(G \rightarrow L)}}{dt} &= k_i^{(L)} A \cdot (c_i^{eq, (L)} - c_i^{(L)}) \end{aligned} \quad (2-14)$$

mit dem flüssigseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten $k_i^{(L)}$

$$\frac{1}{k_i^{(L)}} = \frac{RT}{\beta_i^{(G)} H_i} + \frac{1}{\beta_i^{(L)}} \quad (2-15)$$

und der flüssigseitigen Konzentration im Phasengleichgewicht $c_i^{eq,(L)}$

$$c_i^{eq,(L)}(t) = \frac{p_i^{(G)}(t)}{H_i} \quad (2-16)$$

Der gasseitige Widerstand wird oftmals vernachlässigt, da aufgrund der hohen Dichte der Flüssigkeit $\beta_i^{(L)} \gg \beta_i^{(G)}$ angenommen werden kann.

Die Stoffbilanzen der gasförmigen Reaktanden in der Gas- und Flüssigphase Gl. (2-3) und (2-4) ergeben sich mit Gl. (2-14) zu

$$\text{Gasphase:} \quad \frac{dn_i^{(G)}}{dt} = \dot{n}_i^{\text{Dos}} - k_i^{(L)} A \cdot \left(\frac{p_i^{(G)}(t)}{H_i} - c_i^{(L)} \right) \quad (2-17)$$

$$\text{Flüssigphase:} \quad \frac{dn_i^{(L)}}{dt} = k_i^{(L)} A \cdot \left(\frac{p_i^{(G)}(t)}{H_i} - c_i^{(L)} \right) + R_i \cdot V^{(L)} \quad (2-18)$$

Die Definition des Dosierstromes \dot{n}_i^{Dos} unter Berücksichtigung einer veränderlichen Zusammensetzung der Gasphase ist in Appendix A.3 zu finden.

Für die Bilanzierung der Flüssigphase wird im Folgenden die Definition des Reaktionsterms R_i benötigt.

2.3 Reaktion

Die Reaktion stellt das Kernstück dieser Arbeit dar. Die Aufgabe der chemische Reaktionstechnik ist die Übertragung der chemischen Reaktion aus dem Labor in den technischen Maßstab. Zur reaktionstechnischen Auslegung von Reaktoren und Optimierung der Betriebsweise ist die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne überlagerte Stofftransport-Vorgänge (Mikrokinetik) essenziell (Baerns 2013, S. 37).

2.3.1 Reaktionskinetik

Zur Definition des Reaktionsterms R_i in der Flüssigphase soll in der Stoffbilanz Gl. (2-4) und (2-5) der Term des Stofftransportes mit $\dot{n}_i^{\text{ST}} = 0$ vernachlässigt werden. Die zeitliche Änderung einer Komponente i ist dann nur durch eine oder mehrere ablaufende Reaktionen j mit der zeitlichen Änderung der Reaktionslaufzahl ξ_j über den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,j}$ verknüpft, welche den Reaktionsterm R_i definieren:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_{\text{Reak}}} \left(\nu_{i,j} \cdot \frac{d\xi_j}{dt} \right) = R_i \cdot V^{(L)} \quad (2-19)$$

$$\text{mit} \quad \frac{dn_{i,j}}{\nu_{i,j}} = d\xi_j \quad (2-20)$$

Die differentielle Änderung der Reaktionslaufzahl mit der Zeit entspricht der volumetrischen Reaktionsgeschwindigkeit r , welche über kinetische Modelle beschrieben und üblicherweise auf das Reaktionsvolumen (hier die Flüssigkeit) bezogen wird (Missen et al. 1999, S. 29):

$$\frac{d\xi_j}{dt} = r_j \cdot V^{(L)} \quad (2-21)$$

Somit ergibt sich der Reaktionsterm R_i mit Gl. (2-19) und (2-21) zu:

$$R_i = \sum_{j=1}^{N_{\text{Reaktionen}}} \nu_{i,j} r_j \quad (2-22)$$

Für eine ideale Mischung kann ein einfaches Modell für die Reaktionsgeschwindigkeit r formuliert werden. Ausgehend vom chemischen Gleichgewicht der Reaktion (siehe Appendix A.4) und unter Verwendung der konzentrationsbasierten Gleichgewichtskonstante K^c resultiert das klassische Massenwirkungsgesetz nach Guldberg und Waage (1879):

$$K_j^c = \frac{\prod_{l=1}^{N_{\text{Produkte}}} (c_l)^{\nu_{l,j}^{\text{rück}}}}{\prod_{k=1}^{N_{\text{Edukte}}} (c_k)^{|\nu_{k,j}^{\text{hin}}|}} \quad \text{mit} \quad k, l \in i \quad (2-23)$$

Entscheidend ist nun die Definition der kinetischen Gleichgewichtskonstante K^{kin} (Pekař 2005):

$$K_j^{\text{kin}} = \frac{k_j^{c,\text{hin}}}{k_j^{c,\text{rück}}} = K_j^c \quad (2-24)$$

Im chemischen Gleichgewicht gilt für die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion:

$$r_j^{\text{hin}} = r_j^{\text{rück}} \quad (2-25)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion, r_j^{hin} und $r_j^{\text{rück}}$, in einer idealen Lösung ohne Wechselwirkung zwischen den Molekülen sind demnach Funktionen der Konzentrationen

$$\begin{aligned} r_j^{\text{hin}} &= f(c_k, T) = k_j^{c,\text{hin}}(T) \cdot \prod_i (c_i)^{\nu_{i,j}^{\text{hin}}} \\ r_j^{\text{rück}} &= f(c_l, T) = k_j^{c,\text{rück}}(T) \cdot \prod_i (c_i)^{\nu_{i,j}^{\text{rück}}} \end{aligned} \quad (2-26)$$

mit den konzentrationsbasierten (hochgestelltes „c“) Geschwindigkeitskonstanten, $k_j^{c,\text{hin}}$ und $k_j^{c,\text{rück}}$. Im Hinblick auf die Struktur sind Gl. (2-26) sehr einfache Modelle (Potenzansatz), welche von Elementarreaktionen ausgehen und somit die stöchiometrischen Koeffizienten in den Potenzen

berücksichtigt. Dies bedeutet keine Bildung von Intermediaten durch Zwischenschritte zur Bildung von Produkten.

Die Ableitung eines analogen Potenzansatzes auf Grundlage thermodynamischer Aktivitäten ist Appendix A.5 zu finden.

Die Ableitung dieses Potenzansatzes als kinetisches Modell vom chemischen Gleichgewicht der Reaktion beruht maßgeblich auf der Definition der kinetischen Gleichgewichtskonstante K^{kin} (Pekař 2005). Nach (Corio 1983) sollten Konsistenz-Tests durchgeführt werden, um diese Definition zu validieren, welche die Messung der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion erfordern.

Die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde durch Arrhenius analog zur van't-Hoff-Gleichung zur Beschreibung der Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten hergeleitet (Arrhenius 1889):

$$\frac{\partial(\ln k_j^c)}{\partial T} = \frac{E_j^A}{RT^2} \quad (2-27)$$

Durch Integration ergibt sich Gl. (2-27) zu

$$\ln k_j^c = -\frac{E_j^A}{RT} + A \quad (2-28)$$

und nach Umformungen zur bekannten Form der Arrhenius-Gleichung:

$$k_j^c(T) = k_j^{c,\infty} \cdot \exp\left(-\frac{E_j^A}{RT}\right) \quad (2-29)$$

Nach der Stoßtheorie beschreibt k die Anzahl effektiver Zusammenstöße pro Zeiteinheit und k^∞ die Gesamtzahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit. Die notwendige Energie für einen effektiven Zusammenstoß (Reaktion) ist durch die Aktivierungsenergie E^A gegeben. Sie ist eine sehr wichtige Größe zur Beschreibung der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten einer spezifischen (Teil-)Reaktion und kann als Energiebarriere zwischen einem Ausgangszustand und dem entsprechenden aktivierten Komplex verstanden werden, welcher zum Produkt reagiert (**Abb. 2-4a**). Der instabile aktivierte Komplex (Übergangszustand, ÜZ) (Marcelin 1915) wird in der Theorie des Übergangszustandes (Eyring 1935) aus den Reaktanden in einer Gleichgewichtsreaktion gebildet und zerfällt irreversibel zum Produkt. In quantenchemischen Berechnungen kann E^A als Differenz der Freien Reaktionsenthalpie zwischen Reaktanden und dem ÜZ bestimmt werden. Das Verhältnis von k und k^∞ ist proportional zum Anteil der effektiven zu gesamten Zusammenstöße $Z_{\text{eff}}/Z_{\text{tot}}$ und zum entsprechenden Anteil an Molekülen $N_{\text{Mol,eff}}/N_{\text{Mol,tot}}$, welche die erforderliche Energie E^A aufbringen, um zur Reaktion zu führen und folgen der Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{k}{k^\infty} = \exp\left(-\frac{E^A}{RT}\right) \propto \frac{Z_{\text{eff}}}{Z_{\text{tot}}} \propto \frac{N_{\text{Mol,eff}}}{N_{\text{Mol,tot}}} \quad (2-30)$$

Die zusammenstoßenden Moleküle besitzen eine mittlere kinetische Energie RT , sodass der Anteil effektiver Zusammenstöße und damit die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt (**Abb. 2-4b**).

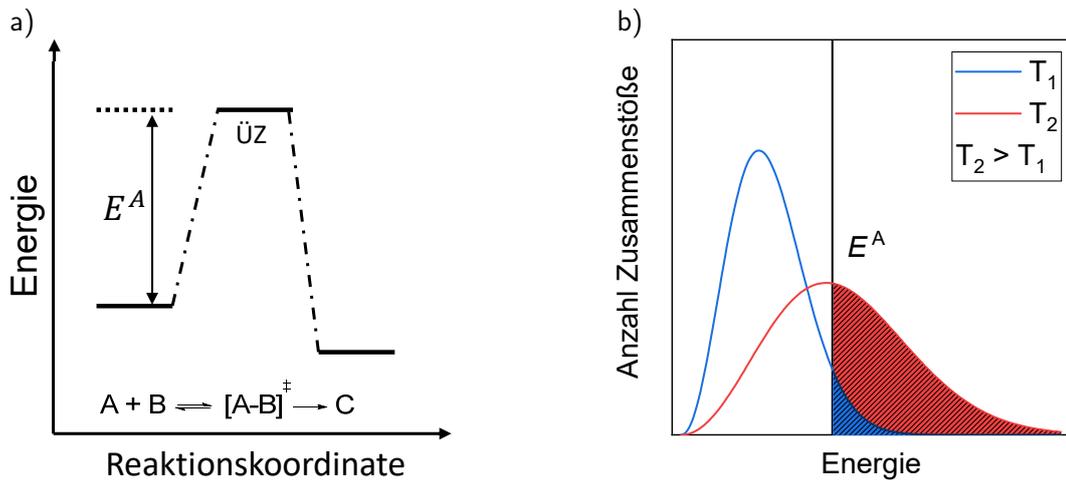


Abb. 2-4 a) Die Aktivierungsenergie E^A als Energiedifferenz zwischen Reaktanden und dem Übergangszustand (ÜZ) und b) der Einfluss der Temperatur auf die Anzahl effektiver Zusammenstöße (farbige Flächen), welche durch E^A begrenzt wird. Abbildung angelehnt an (Upadhyay 2006, S. 87).

Die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_j^c für die Reaktionen j kann mithilfe eines modifizierten Arrhenius-Ansatzes (siehe Gl. (2-29)) beschrieben werden (Schwaab & Pinto 2007):

$$k_j^c = \exp \left[A_j + B_j \left(1 - \frac{T^{\text{ref}}}{T} \right) \right] \quad (2-31)$$

mit

$$A_j = \ln(k_j^{c,\text{ref}}) = \ln k_j^{c,\infty} - \frac{E_j^A}{R \cdot T^{\text{ref}}} \quad (2-32)$$

und

$$B_j = \frac{E_j^A}{R \cdot T^{\text{ref}}} \quad (2-33)$$

Dies dient der Reduzierung der Korrelation zwischen $k_j^{c,\infty}$ und der Aktivierungsenergie E_j^A . Die Referenztemperatur T^{ref} ist dabei ebenfalls ein zu optimierender Parameter, welcher ebenfalls zur Minimierung der Korrelation sowie der relativen Fehler der zu schätzenden Parameter A_j und B_j dient.

2.3.2 Mechanistische kinetische Modelle für Reaktionsnetzwerke

Das vorgestellte Modell zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r in Gl. (2-26) (Potenzansätze) ist nur gültig, wenn es sich um Elementarreaktionen handelt, sodass der Exponent dem stöchiometrischen Koeffizienten ν entspricht. In der Realität setzt sich eine schematische Reaktion $A \rightleftharpoons B$ aus einer Vielzahl von Elementarreaktionen $A \rightleftharpoons a_1 \rightleftharpoons a_2 \rightleftharpoons \dots \rightleftharpoons a_N \rightleftharpoons B$ als Teile eines Reaktionsmechanismus zusammen. Dies gilt insbesondere für katalysierte Reaktion, bei denen die Hauptaufgabe des Katalysators darin besteht, das Substrat in Form katalytischer Intermediaten zu binden und chemische Transformationen zu erleichtern. Die Komplexität der Reaktionsmechanismen wird durch die Verwendung sogenannter semi-empirischer Modelle nur unzureichend mathematisch abgebildet. Dabei werden zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit r in Gl. (2-26)

Potenzansätze mit Exponenten n im Bereich der reellen Zahlen anstelle ν verwendet. Sie sind nur in einem sehr engen Betriebsbereich der Reaktion (Temperatur, Druck, Konzentration...) valide und erschweren somit die Prozessoptimierung. Dynamische Änderungen der makroskopischen Zustände wie Substrat-Konzentrationen und Temperaturen stören die postulierten Gleichgewichte zwischen den katalytischen Intermediaten und beeinflussen damit die Selektivität und Regioselektivität des Reaktionsprozesses. Aus diesem Grund ist die mathematische Beschreibung dieser Effekte durch mechanistische kinetische Modellgleichungen sehr wertvoll für die Prozessoptimierung, um die Ausbeute in Bezug auf ein gewünschtes Reaktionsprodukt zu erhöhen.

Am Beispiel eines vereinfachten Reaktionsmechanismus bestehend aus drei Intermediaten innerhalb (**i1**, **i2**, **i3**) sowie einem Intermediat außerhalb des Zyklus (**i0**) in **Abb. 2-5** soll die Methodik zur Herleitung mechanistischer kinetischer Modelle zunächst allgemein zu einem besseren Verständnis demonstriert werden. Die Methodik wurde in verschiedenen Abwandlungen durch King und Altman (1956), Helfferich (2004), Murzin und Salmi (2005), Marin und Yablonsky (2011) sowie Kozuch (2014, S. 217-247) und beruht auf der rigorosen Anwendung der Bodenstein-Approximation.

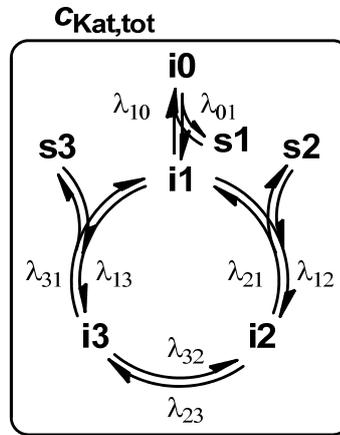


Abb. 2-5 Verteilung des Katalysators auf Intermediate im Katalysezyklus.

Anhand des Beispiels in **Abb. 2-5** soll im Folgenden die Vorgehensweise nach Kozuch (2014, S. 217-247) erläutert werden.

Die gesamte Konzentration eines Katalysators $c_{\text{Kat,tot}}$ verteilt sich über alle Intermediate innerhalb und außerhalb des Zyklus in **Abb. 2-5**:

$$c_{\text{Kat,tot}} = c_{i0} + c_{i1} + c_{i2} + c_{i3} \quad (2-34)$$

Die zeitliche Änderung der Intermediate **i0** bis **i3** innerhalb des Zyklus kann nach der Bodenstein-Approximation als quasi-stationär mit $dc/dt \approx 0$ angenommen werden. Dies bedeutet, dass sich die Gleichgewichte zwischen den Intermediaten sehr schnell einstellen. Die Bilanzen der Intermediate ergeben sich somit zu:

$$\frac{dc_{i0}}{dt} = -\lambda_{01} \cdot c_{i0} + \lambda_{10} \cdot c_{i1} = 0 \quad (2-35)$$

$$\frac{dc_{i1}}{dt} = (-\lambda_{10} - \lambda_{12} - \lambda_{13}) \cdot c_{i1} + \lambda_{21} \cdot c_{i2} + \lambda_{31} \cdot c_{i3} + \lambda_{01} \cdot c_{i0} = 0 \quad (2-36)$$

$$\frac{dc_{i2}}{dt} = (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) \cdot c_{i2} + \lambda_{12} \cdot c_{i1} + \lambda_{32} \cdot c_{i3} = 0 \quad (2-37)$$

$$\frac{dc_{i3}}{dt} = (-\lambda_{31} - \lambda_{32}) \cdot c_{i3} + \lambda_{13} \cdot c_{i1} + \lambda_{23} \cdot c_{i2} = 0 \quad (2-38)$$

Die Koeffizienten λ stellen hierbei Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Hin- und Rückreaktionen dar, welche das Produkt der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten k und der korrespondierenden Substrate \mathbf{s} zusammenfassen:

$$\lambda_{uv} = k_{uv} \cdot \prod c_s \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} u, v \in \mathbb{N} \\ u \neq v \end{array} \quad (2-39)$$

Die Koeffizienten λ sind in **Tab. 2-1** zusammengefasst:

Tab. 2-1 Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung λ der Hin- und Rückreaktionen für den Katalysezyklus in **Abb. 2-5**.

Hinreaktion	Rückreaktion
$\lambda_{01} = k_{01}$	$\lambda_{10} = k_{10} \cdot c_{s1}$
$\lambda_{12} = k_{12} \cdot c_{s2}$	$\lambda_{21} = k_{21}$
$\lambda_{23} = k_{23}$	$\lambda_{32} = k_{32}$
$\lambda_{31} = k_{31}$	$\lambda_{13} = k_{13} \cdot c_{s3}$

Für die Intermediate **i0** und **i1** besteht mit Gl. (2-35) ein einfacher mathematischer Zusammenhang. Beide Intermediate stehen im chemischen Gleichgewicht über die Abspaltung eines Substrates **s1**, welches über die Gleichgewichtskonstante K_{Kat} beschrieben werden kann:

$$K_{\text{Kat}} = \frac{k_{10}}{k_{01}} = \frac{c_{i0}}{c_{i1} \cdot c_{s1}} \quad (2-40)$$

Durch die Substitution von **i0** in Gl. (2-34) und (2-35) durch Gl. (2-40) ergeben sich die Bilanzen für das Intermediat **i1** und die Gesamtkonzentration des Katalysators zu:

$$\frac{dc_{i1}}{dt} = (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) \cdot c_{i1} + \lambda_{21} \cdot c_{i2} + \lambda_{31} \cdot c_{i3} = 0 \quad (2-41)$$

$$c_{\text{Kat,tot}} = (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) \cdot c_{i1} + c_{i2} + c_{i3} \quad (2-42)$$

Die Gleichungen Gl. (2-37), (2-38) und (2-41) für die Intermediate **i1** bis **i3** bilden ein linear abhängiges Gleichungssystem mit einer redundanten Gleichung. Unter der zusätzlichen Verwendung der Gl. (2-42) besitzt das lineare Gleichungssystem eine eindeutige Lösung:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) & \lambda_{21} & \lambda_{31} \\ \lambda_{12} & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & \lambda_{32} \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) & 1 & 1 \end{pmatrix}}_{\bar{A}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \\ c_{i3} \end{pmatrix}}_{\bar{c}_i} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c_{\text{Kat,tot}} \end{pmatrix} \quad (2-43)$$

Das Gleichungssystem liefert für die Konzentrationen der Intermediate **i1** bis **i3** eine algebraische Lösung. Nach der Cramerschen Regel ergibt sich die Konzentration eines Intermediats als Teil des Lösungsvektors \bar{c}_i , welche über die Determinanten der Matrizen $\bar{\bar{A}}_i$ und $\bar{\bar{A}}$ bestimmt werden:

$$c_i = \frac{\det \bar{\bar{A}}_i}{\det \bar{\bar{A}}} \quad (2-44)$$

Die Matrizen $\bar{\bar{A}}_i$ werden dabei durch Ersetzung der i -ten Spalte der Matrix $\bar{\bar{A}}$ gebildet. Die Determinanten der Matrizen $\bar{\bar{A}}_i$ und $\bar{\bar{A}}$ ergeben sich somit zu:

$$\det \bar{\bar{A}}_1 = \det \begin{pmatrix} 0 & \lambda_{21} & \lambda_{31} \\ 0 & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & \lambda_{32} \\ c_{\text{Kat,tot}} & 1 & 1 \end{pmatrix} = (\lambda_{21}\lambda_{32} + \lambda_{21}\lambda_{31} + \lambda_{23}\lambda_{31}) \cdot c_{\text{Kat,tot}} \quad (2-45)$$

$$\det \bar{\bar{A}}_2 = \det \begin{pmatrix} (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) & 0 & \lambda_{31} \\ \lambda_{12} & 0 & \lambda_{32} \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) & c_{\text{Kat,tot}} & 1 \end{pmatrix} = (\lambda_{12}\lambda_{31} + \lambda_{12}\lambda_{32} + \lambda_{13}\lambda_{32}) \cdot c_{\text{Kat,tot}} \quad (2-46)$$

$$\det \bar{\bar{A}}_3 = \det \begin{pmatrix} (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) & \lambda_{21} & 0 \\ \lambda_{12} & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & 0 \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) & 1 & c_{\text{Kat,tot}} \end{pmatrix} = (\lambda_{12}\lambda_{23} + \lambda_{13}\lambda_{21} + \lambda_{13}\lambda_{23}) \cdot c_{\text{Kat,tot}} \quad (2-47)$$

$$\det \bar{\bar{A}} = \det \begin{pmatrix} (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) & \lambda_{21} & \lambda_{31} \\ \lambda_{12} & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & \lambda_{32} \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{(\lambda_{21}\lambda_{31} + \lambda_{21}\lambda_{32} + \lambda_{23}\lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) + (\lambda_{12}\lambda_{31} + \lambda_{12}\lambda_{32} + \lambda_{13}\lambda_{32}) + (\lambda_{12}\lambda_{23} + \lambda_{13}\lambda_{21} + \lambda_{13}\lambda_{23})}{(\lambda_{12}\lambda_{23} + \lambda_{13}\lambda_{21} + \lambda_{13}\lambda_{23})} \quad (2-48)$$

In Analogie zur sogenannten Christiansen-Mathematik (Christiansen 1953; Helfferich 2004) entspricht die Determinante der Matrix $\bar{\bar{A}}$ der Summe aller Elemente \mathfrak{C} der symmetrischen Christiansen-Matrix²:

$$\det \bar{\bar{A}} = \mathfrak{C} \quad (2-49)$$

Die Determinante der Matrix $\bar{\bar{A}}_i$ entspricht der Summe der Elemente D_{ii} in der i -ten Zeile der symmetrischen Christiansen-Matrix:

$$\det \bar{\bar{A}}_i = D_{ii} \quad (2-50)$$

Die Reaktionsrate r des Katalysezyklus ergibt sich nun als Nettoreaktionsrate einer beliebigen reversiblen Reaktion innerhalb des Zyklus. Exemplarisch mit der Hinreaktion von **i1** → **i2** mit r_{12} und der Rückreaktion **i2** → **i1** mit r_{21} gilt für die Nettoreaktionsrate r :

$$r = r_{12} - r_{21} = \lambda_{12} \cdot c_{i1} - \lambda_{21} \cdot c_{i2} = \frac{\lambda_{12} \cdot \det \bar{\bar{A}}_1 - \lambda_{21} \cdot \det \bar{\bar{A}}_2}{\det \bar{\bar{A}}} \quad (2-51)$$

² In (Helfferich 2004, S. 244-249) wird für den Fall der Katalysator-Aktivierung durch Liganden-Abspaltung ein zusätzlicher Term $D_{ii} \cdot (K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1})$ berücksichtigt.

$$r = \frac{\left(\overbrace{\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{31}}^{\text{hin}} - \overbrace{\lambda_{21}\lambda_{32}\lambda_{13}}^{\text{rück}} \right) \cdot c_{\text{Kat,tot}}}{(\lambda_{21}\lambda_{31} + \lambda_{21}\lambda_{32} + \lambda_{23}\lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) + \lambda_{12}\lambda_{31} + \lambda_{12}\lambda_{32} + \lambda_{13}\lambda_{32} + \lambda_{12}\lambda_{23} + \lambda_{13}\lambda_{21} + \lambda_{13}\lambda_{23}} \quad (2-52)$$

Die Summe aller Elemente der Christiansen-Matrix \mathfrak{C} liefert in diesem Zusammenhang für beliebig große Katalysezyklen mit k Intermediaten einen eleganten Algorithmus zur schnellen und effizienten Lösung der Determinanten der $k \times k$ -Matrizen $\bar{\bar{A}}_i$ und $\bar{\bar{A}}$ zur Modellierung der Reaktionsrate r . Das vorgestellte, einfache Beispiel des Katalysezyklus in **Abb. 2-5** zeigt, dass die Komplexität des mechanistischen kinetischen Modells bereits sehr hoch ist und viele kinetische Konstanten von Elementarschritten beinhaltet, welche messtechnisch schwer zugänglich sind. Sinnvolle Vereinfachungen der kinetischen Modelle sollen kurz an drei Beispielen verdeutlicht werden und wurden ausführlich durch Helfferich (2004, S. 229–239) beschrieben.

1. Die Annahme der **Irreversibilität** einzelner Elementarreaktion wie $3 \rightarrow 1$ führt zu $\lambda_{31} = 0$, sodass sich das Modell Gl. (2-52) signifikant vereinfacht:

$$r = \frac{\left(\overbrace{\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{31}}^{\text{hin}} \right) \cdot c_{\text{Kat,tot}}}{(\lambda_{21}\lambda_{31} + \lambda_{21}\lambda_{32} + \lambda_{23}\lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) + \lambda_{12}\lambda_{31} + \lambda_{12}\lambda_{32} + \lambda_{12}\lambda_{23}} \quad (2-53)$$

2. Die Annahme eines **geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes** (RDS), beispielsweise die Elementarreaktion $1 \rightarrow 2$ mit $\lambda_{12} = 0$, bedeutet, dass die Geschwindigkeit dieses Reaktionsschrittes vernachlässigbar klein ist im Vergleich zu allen anderen Elementarreaktionen³. Diese Vereinfachung beschränkt sich jedoch auf die Determinante der Matrix $\bar{\bar{A}}$, sodass sich das Modell Gl. (2-52) ebenfalls vereinfacht:

$$r = \frac{(\lambda_{12}\lambda_{23}\lambda_{31} - \lambda_{21}\lambda_{32}\lambda_{13}) \cdot c_{\text{Kat,tot}}}{(\lambda_{21}\lambda_{31} + \lambda_{21}\lambda_{32} + \lambda_{23}\lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) + \lambda_{13}\lambda_{32} + \lambda_{13}\lambda_{21} + \lambda_{13}\lambda_{23}} \quad (2-54)$$

3. Konzentriert sich ein Großteil des Katalysators auf ein **bestimmtes Intermediat** (MACS, engl. *most abundant catalytic species*), bspw. das Intermediat **i1**, vereinfacht sich die Bilanz des Katalysators in Gl. (2-42) mit $c_{i2} = c_{i3} \approx 0$ zu:

$$c_{\text{Kat,tot}} = (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) \cdot c_{i1} \quad (2-55)$$

Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die letzte Zeile der Determinante der Matrix $\bar{\bar{A}}$

$$\det \bar{\bar{A}} = \det \begin{pmatrix} (-\lambda_{12} - \lambda_{13}) & \lambda_{21} & \lambda_{31} \\ \lambda_{12} & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & \lambda_{32} \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) & 0 & 0 \end{pmatrix} = (\lambda_{21} \cdot \lambda_{31} + \lambda_{21} \cdot \lambda_{32} + \lambda_{23} \cdot \lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1}) \quad (2-56)$$

³ Diese Definition ist nicht konsistent mit (Helfferich 2004, S. 232-233). Dabei gilt für *rate-controlling steps*, dass die Hin- und Rückreaktion vernachlässigbar klein sind, also gilt $\lambda_{12} = \lambda_{21} = 0$

und führt ebenfalls zu einer signifikanten Vereinfachung in Gl. (2-52):

$$r = \frac{(\lambda_{12} \cdot \lambda_{23} \cdot \lambda_{31} - \lambda_{21} \cdot \lambda_{32} \cdot \lambda_{13}) \cdot c_{\text{Kat,tot}}}{(\lambda_{21} \cdot \lambda_{31} + \lambda_{21} \cdot \lambda_{32} + \lambda_{23} \cdot \lambda_{31}) \cdot (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{s1})} \quad (2-57)$$

Diese wichtigen Annahmen zur Reduktion der Komplexität mechanistischer kinetischer Modelle können experimentell u.a. durch spektroskopische Messungen und in kinetischen Experimenten validiert werden. Weitere theoretische Methoden zur Reduktion der Komplexität wie quantenmechanische Berechnungsmethoden und die mathematische Methode der Subset-Selection werden durch Kiedorf et al. (2014), Jörke et al. (2015b) und Gerlach et al. (2022) demonstriert.

2.4 Reaktionstechnische Bewertungsgrößen

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene zeitabhängige reaktionstechnische Größen zur Bewertung der kinetischen Experimente zur Hydroformylierung herangezogen, welche im Folgenden definiert werden.

Der Umsatz X_i eines Reaktanden i beschreibt das Verhältnis der verbrauchten Stoffmenge zur eingesetzten Stoffmenge und wird auf das wertvollste Edukt bezogen:

$$X_i(t) = \frac{n_i^0 - n_i(t)}{n_i^0} \cdot 100 \% \quad \text{mit} \quad [X] = \% \quad (2-58)$$

Die Ausbeute Y_k eines Reaktionsproduktes k beschreibt das Verhältnis der gebildeten Stoffmenge des Produktes k zur eingesetzten Stoffmenge des wertvollsten Eduktes i :

$$Y_k(t) = \frac{|\nu_i| n_k(t)}{\nu_k n_i^0} \cdot 100 \% \quad \text{mit} \quad [Y] = \% \quad (2-59)$$

Die (Chemo-)Selektivität S_k eines Reaktionsproduktes k beschreibt das Verhältnis aus der gebildeten Stoffmenge des Produktes k zur insgesamt umgesetzten Stoffmenge des wertvollsten Eduktes i und ist somit der Quotient der Ausbeute Y_k und des Umsatzes X_i :

$$S_k(t) = \frac{Y_k(t)}{X_i(t)} \cdot 100 \% \quad \text{mit} \quad [S] = \% \quad (2-60)$$

Die Regioselektivität ist eine spezifische Größe aus der organischen Chemie, welche sich auf eine spezifische Reaktion bezieht, die an verschiedenen Positionen des Moleküls stattfinden kann. Die Regioselektivität soll am Beispiel der Hydroformylierung verdeutlicht werden. In der Hydroformylierung eines 1-Alkens kann die Funktionalisierung mit der Formylgruppe am terminalen (n-selektiv) oder internen (iso-selektiv) C-Atom der Doppelbindung erfolgen. Die Regioselektivität RS_j beschreibt nun das Verhältnis der gebildeten Stoffmenge des gewünschten Produktes i (Funktionalisierung an gewünschter Position) zu den insgesamt gebildeten Produkten n_{tot} (Funktionalisierung an gewünschter und unerwünschten Positionen) einer spezifischen Reaktion j :

$$RS_j(t) = \frac{n_{i,j}(t)}{n_{\text{tot},j}(t)} \cdot 100 \% \quad \text{mit} \quad [RS] = \% \quad (2-61)$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute RZA_k eines Reaktionsproduktes k in einer Reaktion j ist die gebildete Masse eines Produktes, welche in einem bestimmten Reaktionsvolumen V und einer bestimmten Zeit t gebildet wird:

$$RZA_{k,j}(t) = \frac{n_k(t)M_k}{V \cdot t} = \frac{c_k(t)M_k}{t} \quad \text{mit} \quad [RZA] = \text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1} \quad (2-62)$$

Als Reaktionsvolumen V wurde im Rahmen dieser Arbeit das Volumen der flüssigen Phase $V^{(L)}$ gewählt, in welchem die Hydroformylierung stattfindet. Die RZA wird zur Bewertung der spezifischen Produktivität einer (katalytischen) Reaktion herangezogen, wobei für die Produktion von C₄-Bulkchemikalien Werte der RZA von 200 kg m⁻³ h⁻¹ bis 2000 kg m⁻³ h⁻¹ industriell attraktiv sind (Seidel-Morgenstern 2010, S. 21).

Die Wechselzahl TOF_k (engl. *turnover frequency*) beschreibt die Stoffmenge an gebildetem Produkt k in einer Reaktion j in Bezug auf die dafür eingesetzte Stoffmenge des Katalysators n_{Kat} pro Zeiteinheit t :

$$TOF_{k,j}(t) = \frac{n_{k,j}(t)}{n_{\text{Kat}} \cdot t} = \frac{RZA_{k,j}(t)}{c_{\text{Kat}} \cdot M_{\text{Kat}}} \quad \text{mit} \quad [TOF] = \text{h}^{-1} \quad (2-63)$$

Die Wechselzahl ist eine wichtige Größe zur Bewertung der katalytischen Aktivität und stellt eine spezifische Größe der Raum-Zeit-Ausbeute in der Katalyse dar. Für Feinchemikalien sollten Werte der TOF von $> 500 \text{ h}^{-1}$ und für Bulkchemikalien $> 10000 \text{ h}^{-1}$ erreicht werden (Behr & Neubert 2012, S. 42). Alle definierten reaktionstechnischen Größen können bei konstantem Volumen V in äquivalenter Form über die Konzentrationen berechnet werden.

2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Grundlagen zur Bilanzierung von Rührkessel-Reaktoren unter Berücksichtigung der Prozessraten des Stofftransportes und der Reaktion erläutert.

Die Triebkraft des Gas/Flüssig-Stofftransportes ist die Abweichung vom Phasengleichgewicht. Für den Gas/Flüssig-Stofftransport wurde ein einfaches mathematisches Modell auf Grundlage der Zweifilm-Theorie hergeleitet.

Im Hinblick auf die Reaktion wurden auf Grundlage des chemischen Gleichgewichts Potenzansätze als einfache Modelle zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von Elementarreaktionen abgeleitet. Die Geschwindigkeit spezifischer Reaktionen hängt neben den Reaktanden wesentlich von der Temperatur ab und wird charakterisiert durch die Aktivierungsenergie, welche eine wichtige Größe in der kinetischen Modellierung darstellt. Zur kinetischen Modellierung komplexer Reaktionen auf Grundlage von Reaktionsmechanismen wurde die mathematische Modellierung anhand eines Beispiels demonstriert.

Abschließend wurden wichtige reaktionstechnische Größen definiert, welche die Bewertung des Reaktionserfolges und die Quantifizierung von Einflüssen wie Stofftransport-Limitierungen, Verunreinigungen und Lösungsmitteln auf die Reaktion ermöglichen, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden.

3 Reaktionsnetzwerk und kinetische Modellierung der Hydroformylierung

Die Grundlagen zur Hydroformylierung wurden bereits in Kapitel 1 diskutiert. In diesem Kapitel werden Vorarbeiten zur Hydroformylierung in der Arbeitsgruppe Reaktionstechnik des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik dargelegt. Diese wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Transregio 63 (SFB/TR63) seit 2010 erarbeitet und stellen eine relevante Grundlage für diese Promotionsschrift dar. Insbesondere zur Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen werden wichtige Erkenntnisse aus Vorarbeiten (Markert et al. 2013; Kiedorf et al. 2014; Hentschel et al. 2015; Jörke et al. 2017a; Jörke et al. 2017b; Kiedorf 2017; Jörke 2018) erläutert und zusammengefasst:

1. Reaktionsnetzwerk
2. Reaktionsmechanismus
3. Mechanistische kinetische Modellierung

Teile des Kapitels 3 wurden durch den Verfasser dieser Promotionsschrift bereits veröffentlicht in:

Gerlach, M., Kirschtowski, S., Jameel, F., Huxoll, F., Stein, M., Sadowski, G., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2022). Kinetic Modeling of Complex Catalytic Reactions in Multiphase Systems. In Kraume, M., Enders, S., Drews, A., Schomäcker, R., Engell, S. & Sundmacher, K. (Hrsg.), *Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems. From Chemical Reaction to Process Design and Operation*: De Gruyter. (im Druck)

3.1 Reaktionsnetzwerk

Das Reaktionsnetzwerk der Rh/BiPhePhos(BPP)-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen (1-Decen, 1-Dodecen) zum entsprechenden n-Aldehyd (Undecanal, Tridecanal) wurden in detaillierten kinetischen Experimenten analysiert (Markert et al. 2013; Kiedorf et al. 2014; Jörke et al. 2017a).

Es wurde ein TMS verwendet, das aus Dodecan oder Decan als unpolarem Lösungsmittel sowie DMF als polarem Lösungsmittel bestand. Das TMS war einphasig in einem Temperaturbereich von 95 °C bis 135 °C, um eine homogene Reaktionslösung zu gewährleisten (Schäfer et al. 2012) und Flüssig/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen zu vermeiden.

Die kinetischen Experimente wurden mit verschiedenen CO/H₂-Gaszusammensetzungen durchgeführt. Als Grenzfälle wurden die gasförmigen Reaktanten CO und/oder H₂ aus der Reaktion ausgeschlossen, um die Subnetzwerke der Hydroformylierung separat zu untersuchen (Kiedorf et al. 2014; Jörke et al. 2017a).

In dynamischen Perturbationsexperimenten konnten einzelne Subnetzwerke durch die Veränderung der Zusammensetzung der Gasphase während der Experimente gezielt angeregt werden (Markert et al. 2013; Hentschel et al. 2015). In ersten kinetischen Studien zum Einfluss der Liganden-

Konzentration, dem Rh/Ligand- und dem Rh/1-Alken-Verhältnis wurden zudem geeignete Reaktionsbedingungen und Zusammensetzungen für kinetische Experimente untersucht, welche eine detaillierte Analyse der ablaufenden Reaktionen ermöglichten (Markert et al. 2013) (Zusammensetzung siehe Bildunterschrift **Abb. 3-1**).

Typische zeitabhängige Konzentrationsprofile aus eigenen Vorarbeiten sind in **Abb. 3-1** gegeben. Neben der Hydroformylierung des 1-Alkens zum entsprechenden n-Aldehyd erwiesen sich die Isomerisierung zu internen Alkenen und die Hydrierung als wichtigste Nebenreaktionen, welche die Selektivität der Hydroformylierung reduzieren.

Unter Ausschluss von CO und H₂ konnte für 1-Dodecen die Isomerisierung der Doppelbindung bis zu 6-Dodecen einschließlich *cis/trans*-Konfigurationen beobachtet werden. Die anspruchsvolle Quantifizierung aller *cis/trans*-Alkene wurde mittels Gaschromatographie unter Verwendung einer hochpolaren stationären Phase realisiert (Jörke et al. 2015a; Jörke et al. 2015b) und konnte durch quantitative IG-(engl. *inverse gated*)¹³C-NMR-Spektroskopie (siehe Appendix D.1) im Vergleich zu Literaturdaten validiert werden (Haan & van de Ven 1973). Unter typischen Reaktionsbedingungen mit einem Synthesegasgemisch CO/H₂ = 1/1 war die Hydrierung von untergeordneter Bedeutung mit einer Ausbeute von etwa 3% Alkan (**Abb. 3-1b**). In allen Experimenten konnten hohe Regioselektivitäten von > 95% erreicht werden.

Unter Auswertung der vorgestellten experimentellen Ergebnisse und der vorangegangenen Untersuchungen zur Hydroformylierung von 1-Decen und 1-Dodecen (Kiedorf et al. 2014; Jörke et al. 2017a) wurde ein detailliertes Reaktionsnetzwerk für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung erarbeitet (**Abb. 3-2**). Dieses Netzwerk besteht aus neun Reaktionen in vier Subnetzwerken.

Zu Beginn der Diskussion der Nebenreaktionen steht die Isomerisierung (ISO) von 1- und internen iso-Dodecenen (2-,3-,4-,5-, 6-Dodecen) im Vordergrund. Die Isomerisierung ist eine Schlüsselreaktion zur Hydroformylierung nachwachsender Rohstoffe mit interner Doppelbindung in der sogenannten isomerisierenden Hydroformylierung. Bei der Isomerisierung migriert die Doppelbindung reversibel entlang der Kohlenstoffkette vom terminalen 1-Dodecen zum internen 6-Dodecen, wobei für alle internen Dodecene *cis/trans*-Isomere gebildet werden können. Die *cis/trans*-Isomere des

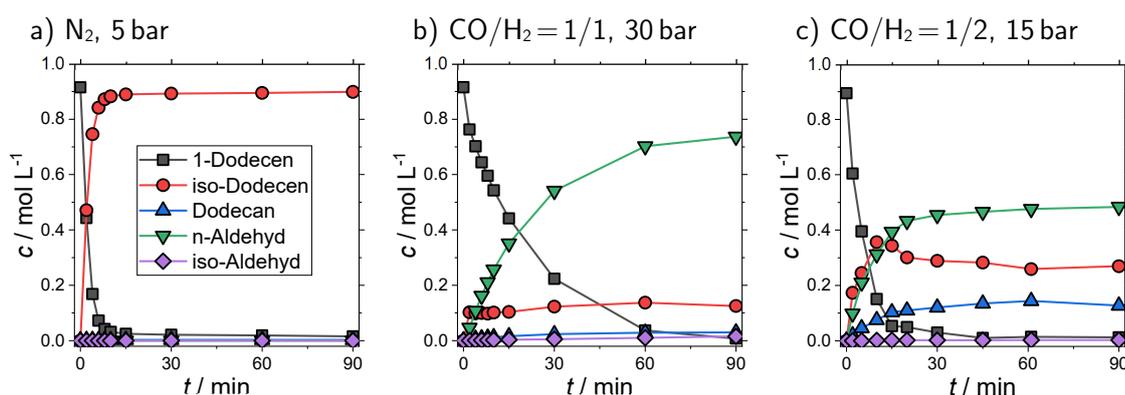


Abb. 3-1 Zeitabhängige Konzentrationsprofile zur Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen: a) Isomerisierung unter Abwesenheit von CO und H₂, b) Hydroformylierung für CO/H₂ = 1/1, c) verstärkte Hydrierung für CO/H₂ = 1/2. Zusammensetzung: Rh/BPP/1D = 1/3,3/10000, $c_{1D}^0 = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$, Decan/DMF = 60/40 (Gew%/Gew%). Alle eigenen Experimente wurden bei $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt

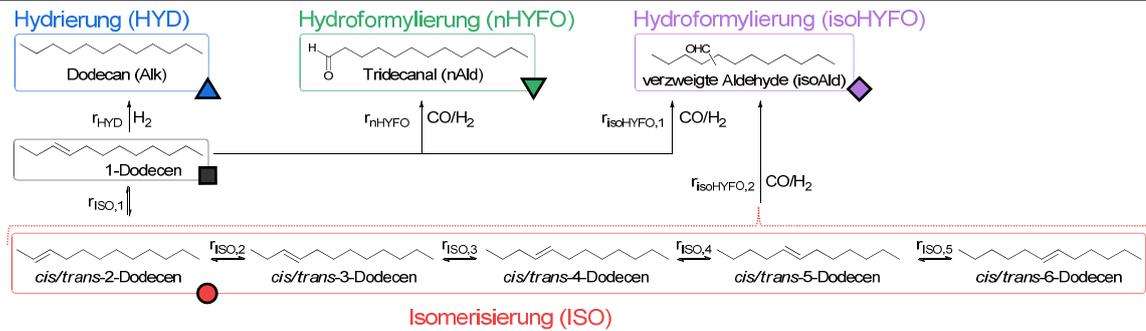


Abb. 3-2 Detailliertes Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen (angelehnt an Abbildungen durch Kiedorf et al. (2014), Jörke et al. (2017a) und Gerlach et al. (2022)).

Dodecens wurden zur Vereinfachung zusammengefasst. Somit besteht das Subnetzwerk der Isomerisierung aus fünf Reaktionen ($r_{\text{ISO},1}, \dots, r_{\text{ISO},5}$).

Zur Quantifizierung des thermodynamischen Gleichgewichts der Isomerisierung von Decen wurden Experimente und Berechnungen auf Basis der Minimierung der Freien Enthalpie durchgeführt und experimentell validiert (Jörke et al. 2015a). Die notwendigen thermodynamischen Bildungsgrößen wurden sowohl auf Basis der Gruppenbeitragsmethode nach Benson als auch durch quantenmechanische Berechnungen bestimmt (Jörke et al. 2016). Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und vorhergesagten Daten zeigte die Eignung dieser Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Isomerisierung.

Die Kinetik der Isomerisierung von Decen wurde durch Jörke et al. (2015b) detailliert untersucht. Die Erkenntnisse wurden zur kinetischen Modellierung und Optimierung der isomerisierenden Hydroformylierung von iso-Decen-Gemischen genutzt (Gaide et al. 2017b; Jörke et al. 2017a).

Für die Hydrierung (HYD) als weitere Nebenreaktion wurde angenommen, dass sie ausschließlich von 1-Dodecen ausgeht. Diese Annahme wurde durch Experimente zur Hydrierung von iso-Decen-Gemischen verifiziert (Jörke 2018, S. 75-76).

Bei der Hauptreaktion der Hydroformylierung kann 1-Dodecen zum gewünschten linearen n-Aldehyd Tridecanal (nHYFO), aber auch zum unerwünschten verzweigten iso-Aldehyd 2-Methyl-Dodecanal (isoHYFO, 1) umgesetzt werden. Da die Bildung von iso-Aldehyden auch über interne iso-Dodecene möglich ist, wurden alle entsprechenden Produkte zu iso-Aldehyden zusammengefasst (isoHYFO, 2).

3.2 Reaktionsmechanismus

Obwohl das vorgestellte Reaktionsnetzwerk bereits detailliert erscheint, stellt es noch nicht die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen der spezifischen Reaktionen dar. Für die n-selektive Hydroformylierung (nHYFO) beispielsweise ist das Reaktionsschema nur eine vereinfachte, kondensierte Darstellung der zahlreichen ablaufenden Elementarreaktionen.

Der detailliertere Reaktionsmechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung langkettiger Alkene basiert auf dem vorgeschlagenen Mechanismus von Wilkinson und Evans (Evans et al. 1968; Steinborn 2019, S. 103-107). Dieser Mechanismus wurde erstmals durch Markert et al. (2013) für die beobachteten Nebenreaktionen, der iso-selektiven Hydroformylierung, Isomerisierung und Hydrierung, ausgehend von der gleichen aktiven Katalysatorspezies, erweitert. Zusätzlich wurde die Bildung katalytisch inaktiver Spezies in einem vorgelagerten Katalysator-Gleichgewicht auf

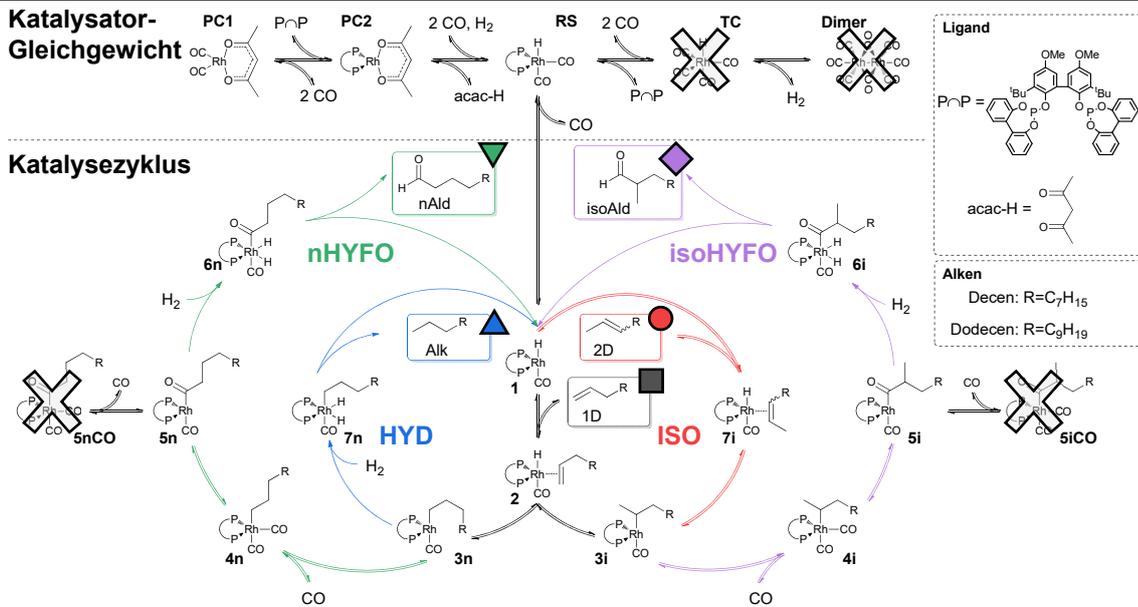


Abb. 3-3 Reduzierter Reaktionsmechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung langkettiger 1-Alkene. Katalytische Intermediate wurden unter Verwendung *operando* FTIR-spektroskopischer Untersuchungen durch Jörke et al. (2017b) ausgeschlossen und irreversible Reaktionsschritte angenommen. Darstellung in Anlehnung an (Markert et al. 2013; Kiedorf et al. 2014; Jörke 2018, S. 63; Gerlach et al. 2022).

Grundlage experimenteller Analysen und Kenntnissen aus der Literatur berücksichtigt (Kiedorf et al. 2014; Jörke 2018, S. 53-56). Eine kondensierte Form des Reaktionsmechanismus der Hydroformylierung und der Nebenreaktionen mit vorgelagertem Katalysator-Gleichgewicht ist in **Abb. 3-3** illustriert.

Als Ausgangspunkt für alle gekoppelten Reaktionszyklen (n- und iso-selektive Hydroformylierung, Hydrierung, Isomerisierung) wird der elektronisch und koordinativ ungesättigte Hydrido-Carbonyl-Komplex **1** angenommen. Komplex **1** steht im Gleichgewicht mit dem Hydrido-Dicarbonyl-Komplex **RS** über eine CO-Assoziation (Evans et al. 1968).

Das vorgelagerte Katalysator-Gleichgewicht ist von zentraler Bedeutung, da es die Verfügbarkeit der gesamten Katalysatorkonzentration für die produktiven Katalysatorzyklen beeinflusst und in komplexer Weise von der Metall-, Liganden- und Substrat-Konzentration abhängig sein kann. Das Katalysator-Gleichgewicht ist gekennzeichnet durch mehrere Rh-Spezies (Katalysatorvorläufer, engl. *precursor*), die als katalytisch inaktiv angenommen werden.

Ausgehend vom Rh-Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (**PC1**) werden durch Zugabe des Diphosphit-Liganden BPP ($\text{Pr}P$) beide Carbonyl-Liganden am Rh-Zentrum substituiert ($\text{Rh}(\text{acac})(\text{Pr}P)_2$, **PC2**).

Bei weiterer Zugabe von CO und H_2 wird unter Abspaltung von Acetylaceton (acac-H) der Hydrido-Dicarbonyl-Komplex **RS** gebildet, welcher als Ruhezustand (engl. *resting state*) für alle Reaktionen angenommen wird. Dieser Schritt ist zur Katalysator-Aktivierung in der Hydroformylierung in einer entsprechenden Vorbehandlung notwendig.

In Abhängigkeit von der CO-Konzentration wurde in der Literatur von einer Carbonyl-gesättigten Spezies (Rh-Tetracarbonyl, **TC**) berichtet (Li et al. 2002) und hohe Konzentrationen von **TC** können die Bildung von Rh-Dimeren begünstigen (Moasser et al. 1995).

Im katalytischen Zyklus koordiniert der katalytisch aktive Hydrido-Carbonyl-Komplex **1** und aktiviert das 1-Alken unter Bildung des Hydrido-Alken-Komplexes (π -Komplex) **2**. Die anschließende

Insertion des 1-Alkens in die Rh-H-Bindung bildet entweder den linearen Rh-Alkyl-Komplex **3n** (anti-Markovnikov-Produkt) oder den verzweigten Rh-Alkyl-Komplex **3i** (Markovnikov-Produkt). Dies ist eine wichtige Reaktionsfolge, welche die Selektivität und Regioselektivität des gekoppelten Reaktionsnetzwerks bestimmt.

Für den n-selektiven Zyklus der Hydroformylierung (**nHYFO**) wird, ausgehend vom linearen Rh-Alkylkomplex **3n**, CO koordiniert (Dicarbonyl-Alkyl-komplex, **4n**), um den Acyl-Komplex **5n** durch Insertion in die Rh-Alkyl-Bindung zu bilden. Für **5n** konkurriert CO mit H₂ um die freie Koordinationsstelle zur Bildung des inaktiven gesättigten Acyl-Komplexes **5nCO**. Acyl-Komplexe mono- und bidentater Phosphit-Liganden wurden durch Kubis et al. (2010) berichtet. Bei der oxidativen Addition von H₂ an **5n** wird der Dihydrido-Carbonyl-Komplex **6n** gebildet, der durch reduktive Eliminierung den linearen n-Aldehyd freisetzt und den katalytisch aktiven Hydrido-Carbonyl-Komplex **1** zurückbildet.

Im iso-selektiven Zyklus der Hydroformylierung (**isoHYFO**) werden, ausgehend vom verzweigten Rh-Alkyl-Komplex **3i**, die gleichen elementaren Schritte wie im n-selektiven Zyklus der Hydroformylierung durchlaufen und der verzweigte iso-Aldehyd freigesetzt.

Die Selektivität der n-selektiven Hydroformylierung wird durch mehrere Nebenreaktionen beeinflusst. Ausgehend vom linearen Rh-Alkyl-Komplex **3n** ist neben der Koordination von CO im nHYFO-Zyklus auch die direkte oxidative Addition von H₂ an den Dihydrido-Alkyl-Komplex **7n** zum Zyklus der Hydrierung (**HYD**) möglich, der wiederum in der anschließenden reduktiven Eliminierung das Alkan freisetzen kann.

Ausgehend vom verzweigten Rh-Alkyl-Komplex **3i** ist neben der Koordination von CO im isoHYFO-Zyklus auch die β -H-Eliminierung zum Hydrido-Alken-Komplex **7i** im Zyklus der Isomerisierung (**ISO**) möglich, der das iso-Alken (2-Alken) als Produkt der Isomerisierung freisetzt und den katalytisch aktiven Hydrido-Carbonyl-Komplex **1** zurückbildet. Das iso-Alken kann wieder als Substrat in den Katalysezyklus gelangen (nicht dargestellt).

In experimentellen Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung mittels *operando* FTIR-Spektroskopie konnten durch Jörke et al. (Jörke et al. 2017b) zahlreiche postulierte inaktive Rh-Spezies ausgeschlossen werden (siehe **Abb. 3-3**). Zudem wurde die Rh-Spezies **RS** als einzige dominante Katalysator-Spezies während der Hydroformylierung von 1-Decen detektiert. Es wurde darüber hinaus ein linearer Zusammenhang zwischen der TOF_{nHYFO} und der Konzentration an 1-Decen gefunden, sodass die Alken-Koordinierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS, engl. *rate determining step*) geschlussfolgert wurde.

3.3 Mechanistische kinetische Modellierung

Die Herleitung mechanistischer kinetischer Modellgleichungen (Abschnitt 2.3.2) ohne die Identifizierung oder Annahme dominanter Katalysator-Spezies und des RDS führen zu sehr komplexen Modellgleichungen mit einer großen Anzahl nicht-sensitiver kinetischer Parameter. Die experimentellen Erkenntnisse zum Reaktionsmechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung durch Jörke et al. (2017b) haben zur physikochemisch-basierten Reduktion der mechanistischen kinetischen Modelle (Jörke 2018) beigetragen, welche im Folgenden vorgestellt werden. Mithilfe *operando* FTIR-spektroskopischer Messungen während der katalysierten Reaktion wurde die Spezies **RS** als einzige messbare Spezies identifiziert (Jörke et al. 2017b). Zudem wurde geschlussfolgert, dass die Alken-Koordinierung (als früher Reaktionsschritt im Zyklus) den RDS der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen darstellt, welcher die Messbarkeit der katalytischen

Spezies **RS** gewährleistet. Gemäß der Darstellung des Katalysezyklus in **Abb. 3-3** wurden als irreversible Schritte in der n-selektiven Hydroformylierung die oxidative Addition von H_2 ($5n \rightarrow 6n$) sowie die reduktive Eliminierung des Aldehyds ($6n \rightarrow 1$) angenommen (van Rooy et al. 1995; Steinborn 2019, S. 104-105). Für die iso-selektive Hydroformylierung sowie die Hydrierung wurden die gleichen Schritte der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung als irreversibel angenommen. Die Herleitung des mechanistischen kinetischen Modells soll mit den getroffenen Annahmen am Beispiel der n-selektiven Hydroformylierung (nHYFO) explizit demonstriert werden, um die Komplexität aufzuzeigen. Eine alternative Herleitung, wurde durch Jörke (2018) veröffentlicht. Die gesamte verwendete Konzentration des Rh-Katalysators c_{Rh} im Katalysezyklus und dem Katalysator-Gleichgewicht in **Abb. 3-3** ist verteilt über alle Intermediate innerhalb und außerhalb des Zyklus **nHYFO**, sodass sich folgende Bilanz für $c_{Kat,tot}$ ergibt:

$$c_{Rh} = c_1 + c_2 + c_{3n} + c_{4n} + c_{5n} + c_{6n} + c_{RS} \quad (3-1)$$

Der spektroskopische Nachweis der Spezies **RS** als MACS (Jörke et al. 2017b) führt zu:

$$c_{Rh} = (1 + K_{Kat} \cdot c_{CO}) \cdot c_1 \quad (3-2)$$

Somit ist innerhalb des Katalysezyklus nHYFO nur noch Spezies **1** durch das chemische Gleichgewicht mit **RS** über die Dissoziation von CO signifikant für die Bilanz des Katalysators:

$$K_{Kat} = \frac{k_{10}}{k_{01}} = \frac{c_{RS}}{c_1 \cdot c_{CO}} \quad (3-3)$$

Die zeitliche Änderung der Intermediate innerhalb des Zyklus der n-selektiven Hydroformylierung (nHYFO) kann nach der Bodenstein-Approximation als quasi-stationär angenommen werden:

$$\frac{dc_1}{dt} = \lambda_{21} \cdot c_2 + (-\lambda_{12} - \lambda_{16}) \cdot c_1 + \lambda_{61} \cdot c_{6n} = 0 \quad (3-4)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \lambda_{12} \cdot c_1 + (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) \cdot c_2 + \lambda_{32} \cdot c_{3n} = 0 \quad (3-5)$$

$$\frac{dc_{3n}}{dt} = \lambda_{23} \cdot c_2 + (-\lambda_{34} - \lambda_{32}) \cdot c_{3n} + \lambda_{43} \cdot c_{4n} = 0 \quad (3-6)$$

$$\frac{dc_{4n}}{dt} = \lambda_{34} \cdot c_{3n} + (-\lambda_{43} - \lambda_{45}) \cdot c_{4n} + \lambda_{54} \cdot c_{5n} = 0 \quad (3-7)$$

$$\frac{dc_{5n}}{dt} = \lambda_{45} \cdot c_{4n} + (-\lambda_{54} - \lambda_{56}) \cdot c_{5n} + \lambda_{65} \cdot c_{6n} = 0 \quad (3-8)$$

$$\frac{dc_{6n}}{dt} = \lambda_{16} \cdot c_1 + (-\lambda_{65} - \lambda_{61}) \cdot c_{6n} + \lambda_{56} \cdot c_{5n} = 0 \quad (3-9)$$

Die Koeffizienten λ als das Produkt der tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten k und der Reaktanden ist in **Tab. 3-1** zusammengefasst.

Tab. 3-1 Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung λ der Hin- und Rückreaktionen für den Katalysezyklus nHYFO in **Abb. 3-3**.

Hinreaktion		Rückreaktion
CO-Dissoziation	$\lambda_{01} = k_{01}$	$\lambda_{10} = k_{10} \cdot c_{\text{CO}}$
Olefin-Koordination	$\lambda_{12} = k_{12} \cdot c_{1\text{D}}$	$\lambda_{21} = k_{21}$
Olefin-Insertion	$\lambda_{23} = k_{23}$	$\lambda_{32} = k_{32}$
CO-Koordination	$\lambda_{34} = k_{34} \cdot c_{\text{CO}}$	$\lambda_{43} = k_{43}$
CO-Insertion	$\lambda_{45} = k_{45}$	$\lambda_{54} = k_{54}$
Oxidative Addition	$\lambda_{56} = k_{56} \cdot c_{\text{H}_2}$	$\lambda_{65} = k_{65} = 0$
Reduktive Eliminierung	$\lambda_{61} = k_{61}$	$\lambda_{16} = k_{16} \cdot c_{\text{nAld}} = 0$

Somit ergeben sich die Matrix $\bar{\bar{A}}_{\text{nHYFO}}$ und der Lösungsvektor \bar{c}_{nHYFO} zu:

$$\bar{\bar{A}}_{\text{nHYFO}} = \begin{pmatrix} (-\lambda_{12}) & \lambda_{21} & 0 & 0 & 0 & \lambda_{61} \\ \lambda_{12} & (-\lambda_{21} - \lambda_{23}) & \lambda_{32} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{23} & (-\lambda_{34} - \lambda_{32}) & \lambda_{43} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{34} & (-\lambda_{43} - \lambda_{45}) & \lambda_{54} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_{45} & (-\lambda_{54} - \lambda_{56}) & 0 \\ (1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3-10)$$

$$\bar{c}_{\text{nHYFO}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ c_{\text{Kat,tot}} \end{pmatrix} \quad (3-11)$$

Die Determinanten werden nur für $\bar{\bar{A}}_{1,\text{nHYFO}}$, $\bar{\bar{A}}_{2,\text{nHYFO}}$ und $\bar{\bar{A}}$ angegeben und wurden mithilfe der Summe aller Elemente der Christiansen-Matrix \mathfrak{C} über Gl. (2-49) und (2-50) berechnet:

$$\begin{aligned} \det \bar{\bar{A}}_{1,\text{nHYFO}} &= -c_{\text{Rh}} \\ &\cdot (\lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{54} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} \\ &+ \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61}) \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$\det \bar{\bar{A}}_{2,\text{nHYFO}} = -c_{\text{Rh}} \cdot (\lambda_{12} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{54} \lambda_{61} + \lambda_{12} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{12} \lambda_{32} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{12} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61}) \quad (3-13)$$

$$\begin{aligned} \det \bar{\bar{A}}_{\text{nHYFO}} &= -(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}}) \\ &\cdot (\lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{54} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} \\ &+ \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61}) \end{aligned} \quad (3-14)$$

Die Reaktionsrate r_{nHYFO} ergibt sich nun als Nettoreaktionsrate einer beliebigen reversiblen Reaktion innerhalb Zyklus. Exemplarisch mit der Hinreaktion der Olefin-Koordination von **1** \rightarrow **2** mit r_{12} und der Rückreaktion der Olefin-Dekoordinierung **2** \rightarrow **1** mit r_{21} gilt für die Nettoreaktionsrate r_{nHYFO} unter Verwendung der Cramerschen Regel Gl. (2-44):

$$r_{\text{nHYFO}} = r_{12} - r_{21} = \lambda_{12} \cdot c_1 - \lambda_{21} \cdot c_2 = \frac{\lambda_{12} \cdot \det \bar{\bar{A}}_1 - \lambda_{21} \cdot \det \bar{\bar{A}}_2}{\det \bar{\bar{A}}} \quad (3-15)$$

$$= \frac{\lambda_{12} \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} \cdot c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}}) \cdot \left(\begin{array}{l} \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{54} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{43} \lambda_{56} \lambda_{61} \\ + \lambda_{21} \lambda_{32} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{21} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} + \lambda_{23} \lambda_{34} \lambda_{45} \lambda_{56} \lambda_{61} \end{array} \right)}$$

Mit der Alken-Koordinierung als RDS gilt in $\det \bar{\bar{A}}$ zudem für $\lambda_{23} = 0$. Mithilfe der Koeffizienten λ in **Tab. 3-1** und anschließender Zusammenfassung der Geschwindigkeitskoeffizienten k ergibt sich die explizite Reaktionsrate r_{nHYFO} zu:

n-selektive Hydroformylierung

$$r_{\text{nHYFO}} = \frac{k_{12} k_{23} k_{34} k_{45} k_{56} k_{61} \cdot c_{1\text{D}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}}) \cdot \left(\begin{array}{l} k_{21} k_{32} k_{43} k_{54} k_{61} + k_{21} k_{32} k_{43} k_{56} k_{61} \cdot c_{\text{H}_2} \\ + k_{21} k_{32} k_{45} k_{56} k_{61} \cdot c_{\text{H}_2} + k_{21} k_{34} k_{45} k_{56} k_{61} \cdot c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2} \end{array} \right)} \quad (3-16)$$

$$= \frac{k_{\text{nHYFO}}(T) \cdot c_{1\text{D}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}} \cdot c_{\text{H}_2} + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}} \cdot c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2})} \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}})}$$

Ausgehend von 1-Dodecen können für die Subnetzwerke der iso-selektiven Hydroformylierung (isoHYFO) zum iso-Aldehyd, der Hydrierung (HYD) zum Alkan Dodecan und der Isomerisierung zu 2-Dodecen folgende reduzierte, mechanistische kinetischen Modelle nach analoger Vorgehensweise hergeleitet werden:

iso-selektive Hydroformylierung

$$r_{\text{isoHYFO}} = \frac{k_{\text{isoHYFO}}(T) \cdot c_{1\text{D}} c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}} \cdot c_{\text{H}_2} + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}} \cdot c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2})} \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (3-17)$$

Hydrierung

$$r_{\text{HYD}} = \frac{k_{\text{HYD}}(T) \cdot c_{1\text{D}} c_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{HYD}} \cdot c_{\text{H}_2}} \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (3-18)$$

Isomerisierung

$$r_{\text{ISO,1D} \rightarrow \text{2D}} = k_{\text{ISO,1D} \rightarrow \text{2D}}(T) \cdot \left(c_{1\text{D}} - \frac{c_{2\text{D}}}{K_{\text{ISO,1D} \rightarrow \text{2D}}^{\text{eq}}} \right) \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (3-19)$$

Die Gleichungen Gl. (3-16) bis (3-19) werden als Referenzmodelle in Folgekapiteln zur kinetischen Modellierung der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem variablen thermomorphen Lösungsmittel-System bestehend aus Decan und DMF verwendet. Für die Kinetik der

Hydroformylierung von 1-Decen und Gemischen interner Decene wurden diese Modellgleichungen bereits erfolgreich validiert (Jörke 2018).

Die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen sowie die Subnetzwerke der Hydrierung und Isomerisierung wurden in einem TMS bestehend aus Decan und DMF experimentell und modellbasiert auf Grundlage mechanistischer kinetischer Modelle erstmals in (Kiedorf et al. 2014) ohne die Kenntnisse der *operando* spektroskopischen Messungen untersucht. Mithilfe der Subnetzwerkanalyse und der Parameter-Subset-Selection zur Modellreduktion konnten die kinetischen Parameter der Modellgleichung für einen breiten Bereich an Betriebsbedingungen (Temperatur, CO-, H₂-Partialdruck) abgeschätzt werden. Zur Prozessoptimierung wurden diese kinetischen Parameter ergänzend in Semibatch- und Perturbationsexperimenten verfeinert und zur Vorhersage optimaler Reaktionstrajektorien verwendet, welche in anspruchsvollen dynamischen Experimenten erfolgreich validiert wurden (Hentschel et al. 2015). Die Arbeiten zur Hydroformylierung von 1-Decen und Decen-Isomeren in der isomerisierenden Hydroformylierung (Jörke et al. 2017a; Jörke 2018) bauten auf diesen Grundlagen auf, wobei die kinetischen Modelle wesentlich durch die Erkenntnisse der umfangreichen *operando* spektroskopischen Messungen physiko-chemisch basiert reduziert werden konnten.

3.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der aktuelle Stand der Forschung zur Hydroformylierung in der Arbeitsgruppe Reaktionstechnik des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik zusammengefasst, welche im Rahmen des SFB/TR63 seit 2010 erarbeitet wurden und eine relevante Grundlage im Rahmen dieser Promotionsschrift darstellen. Hierin wurden wichtige Erkenntnisse zum Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen auf das Reaktionsnetzwerk und zum Reaktionsmechanismus der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Alkenen erläutert.

Das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung besteht aus neun Reaktionen in vier Subnetzwerken der n- und iso-selektiven Hydroformylierung, der Isomerisierung sowie der Hydrierung. Diese Subnetzwerke können signifikant durch die Zusammensetzung des Synthesegases CO/H₂ angeregt werden, welche somit die Selektivität und Regioselektivität der Gesamtreaktion beeinflusst.

Auf Grundlage eines reduzierten Katalysezyklus wurde der Reaktionsmechanismus dieser Parallel- und Folgereaktionen durch mechanistische kinetische Modelle in eine mathematische Form überführt. Durch die rigorose Anwendung der Bodenstein-Approximation auf alle Intermediate des Katalysezyklus wurden mithilfe der Christiansen-Matrix (siehe Abschnitt 2.3.2) Referenzmodelle zur kinetischen Modellierung der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem variablen thermomorphen Lösungsmittel-System bestehend aus Decan und DMF verwendet. Dieses Kapitel bildet die Grundlage für die folgende Reaktionsanalyse in Kapitel 4.

4 Reaktionsanalyse

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen sowie von Verunreinigungen durch Katalysator-Deaktivierung in der Hydroformylierung untersucht, welche den potentiellen Einfluss von Lösungsmitteln überlagern können (Abb. 4-1).

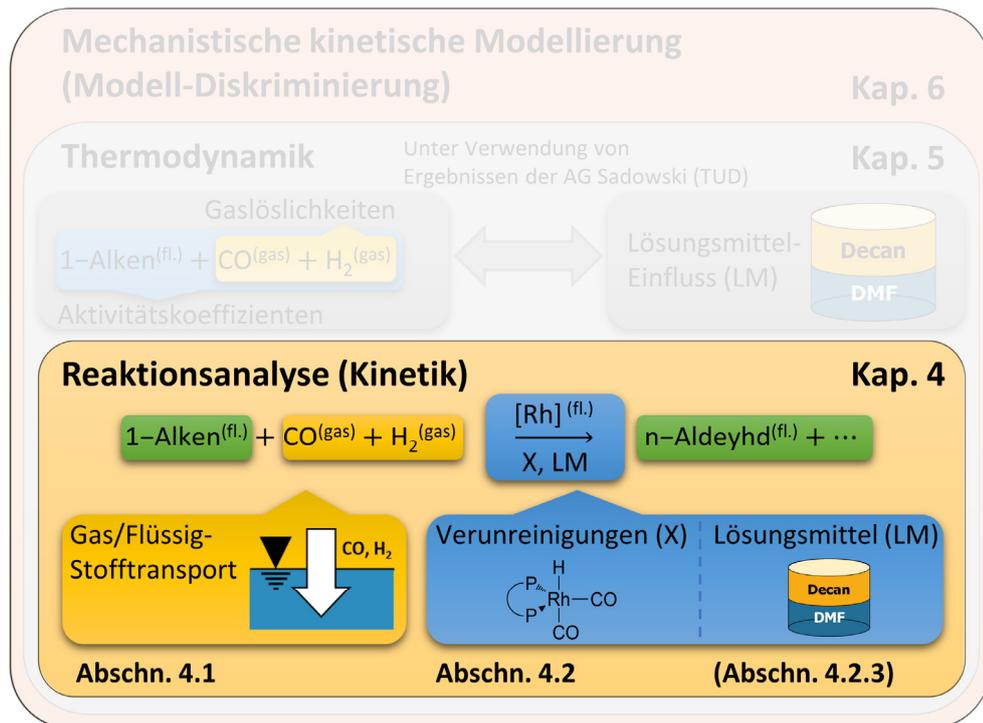


Abb. 4-1 Inhaltliche Struktur des Kapitels zur Reaktionsanalyse. Es soll eine schrittweise Entkopplung der Einflüsse von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und Verunreinigungen erfolgen.

Durch die Reaktionsanalyse soll die kinetische Modellierung unter Berücksichtigung von Lösungsmitteln ermöglicht werden, indem notwendige Reaktionsbedingungen zur Anwendung kinetischer Ansätze für Gas/Flüssig-Reaktionen erarbeitet werden.

Durch die Variation des Gas/Flüssig-Stofftransportes für CO und H₂ soll der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf die zeitabhängige Selektivität und Regioselektivität der Reaktion experimentell und modellbasiert untersucht werden.

Verunreinigungen werden analytisch charakterisiert und deren Einfluss auf die zeitabhängige Selektivität und Regioselektivität der Reaktion auch im Zusammenhang mit Lösungsmittel-Variationen und Kompensationsstrategien zur Prozess-Stabilisierung und -Regelung untersucht. Die durch Verunreinigungen induzierte Kinetik der Deaktivierung des Katalysators wird experimentell und modellbasiert untersucht. Die Hypothese der Regioselektivität als leicht zugänglicher Indikator der Deaktivierung des Katalysators wird in *operando* FTIR-spektroskopischen Experimenten zum Nachweis der strukturellen Veränderung des Katalysators validiert.

Teile des Kapitels 4 wurden durch den Verfasser dieser Promotionsschrift bereits veröffentlicht in:

Afraz, N., Böhm, L., Gerlach, M., Hecht, K., Kraume, M. & Petzold, M. (2022). Mass Transfer Processes. In Kraume, M., Enders, S., Drews, A., Schomäcker, R., Engell, S. & Sundmacher, K. (Hrsg.), *Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems. From Chemical Reaction to Process Design and Operation*: De Gruyter. (im Druck)

- Der Autor dieser Promotionsschrift verfasste den Abschnitt „Effect of Mass Transfer on Reaction Selectivity“ und führte alle dargestellten Experimente durch.

Gerlach, M.; Abdul Wajid, D.; Hilfert, L.; Edelmann, F. T.; Seidel-Morgenstern, A.; Hamel, C. (2017): Impact of minor amounts of hydroperoxides on rhodium-catalyzed hydroformylation of long-chain olefins. In: *Catal. Sci. Technol.* (7), S. 1465–1469. DOI: 10.1039/C7CY00244K.

Weiterführende Details zur Durchführung, der Analytik und den Ergebnissen sind in den entsprechenden Veröffentlichung zu finden.

Es sei zudem angemerkt, dass in diesem Kapitel zur Modellierung der Konzentration der gelösten Gase CO und H₂, Gaslöslichkeiten auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT verwendet wurden.

4.1 Einfluss von Stofftransport-Limitierungen

Der Gas/Flüssig-Stofftransport für CO und H₂ ist von zentraler Bedeutung in der Hydroformylierung, welcher die Reaktion erst ermöglicht. Die Analyse des Stofftransportes soll zielgerichtete Hinweise zur optimalen Durchführung kinetischer Experimente liefern und eine Korrelation reaktionstechnischer Parameter wie der Selektivität und Regioselektivität mit Parametern des Stofftransportes ermöglichen. Im Ergebnis sollen optimale Betriebsbedingungen identifiziert werden, welche im ersten Schritt der Reaktionsanalyse eine weitestgehende Entkopplung des Stofftransportes von den Einflüssen von Verunreinigungen und Lösungsmitteln erlaubt.

Dieser Abschnitt gliedert sich wie folgt:

1. Identifikation wichtiger Parameter und Bewertungsgrößen des Stofftransportes
 - Experimentelle Parameter: Stofftransport-Koeffizienten, Druck, Anfangsbedingungen
 - Numerisch bestimmte Bewertungsgrößen: Sättigung der Reaktionslösung
2. Einfluss der Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ unter Berücksichtigung verschiedener Drücke auf die Kinetik der Hydroformylierung
3. Einfluss von Anfangsbedingungen auf die Kinetik der Hydroformylierung
4. Definition der Betriebsbereich der Hydroformylierung hinsichtlich des Stofftransportes und Korrelation mit Reaktionsparametern

4.1.1 Design und Aufbau der Experimente

Zur experimentellen Untersuchung des Stofftransport-Einflusses für CO und H₂ auf die zeitabhängige Selektivität und Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung wurden drei Parameter in den Stoffbilanzen Gl. (2-17) und (2-18) für die Gas- und Flüssigphase identifiziert, welche eine Variation der Stofftransport-Kinetik ermöglichen:

1. Volumetrische Stofftransport-Koeffizienten $k_i^{(L)} a$ für CO und H₂
2. Gaslöslichkeiten $c_i^{\text{eq},(L)}$ für CO und H₂, über den Synthesegasdruck p
3. Anfangskonzentrationen $c_i^{0,(L)}$ für CO und H₂

Zur experimentellen Realisierung sind im Rahmen dieser Arbeit Reaktoren mit unterschiedlichen Konfigurationen zum Einsatz gekommen, welche sich im Wesentlichen durch die Reaktor- und Rührergeometrie unterschieden (siehe Appendix B.1). Besonders die Rührergeometrie und die Rührerdrehzahl hatte einen entscheidenden Einfluss auf den Gas/Flüssig-Stofftransport der Gase CO und H₂ in die Reaktionsmischung. Alle Reaktorkonfigurationen verfügten über Reaktoraufbauten, welche eine vergleichbare Funktionalität zur Gasversorgung, Vorbehandlung und Versuchsdurchführung gewährleisteten:

- Reaktorkonfiguration R1: 75 mL-Edelstahlreaktoren, Rührfisch mit Magnetantrieb, Temperatur-Regelung über Heizmantel
- Reaktorkonfigurationen R2: 1800 mL-Doppelmantel-Edelstahlreaktor, 4-Rohr-Begasungsrührer mit Magnetkuppungsantrieb, Temperatur-Regelung über Heizmedium im Doppelmantel
- Reaktorkonfiguration R3: Identisch zu R2, zusätzliche Stromstörer zur verbesserten Flüssig/Flüssig- und Gas/Flüssig-Vermischung



Das Fließbild und die Reaktorgeometrie ist exemplarisch für R3 in **Abb. 4-2** dargestellt. Die Bedingungen der durchgeführten kinetischen Experimente zur Hydroformylierung sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst. Nachfolgend wird die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung und Variation der Stofftransport-Parameter erläutert. Darüber hinaus wird die Sättigung der

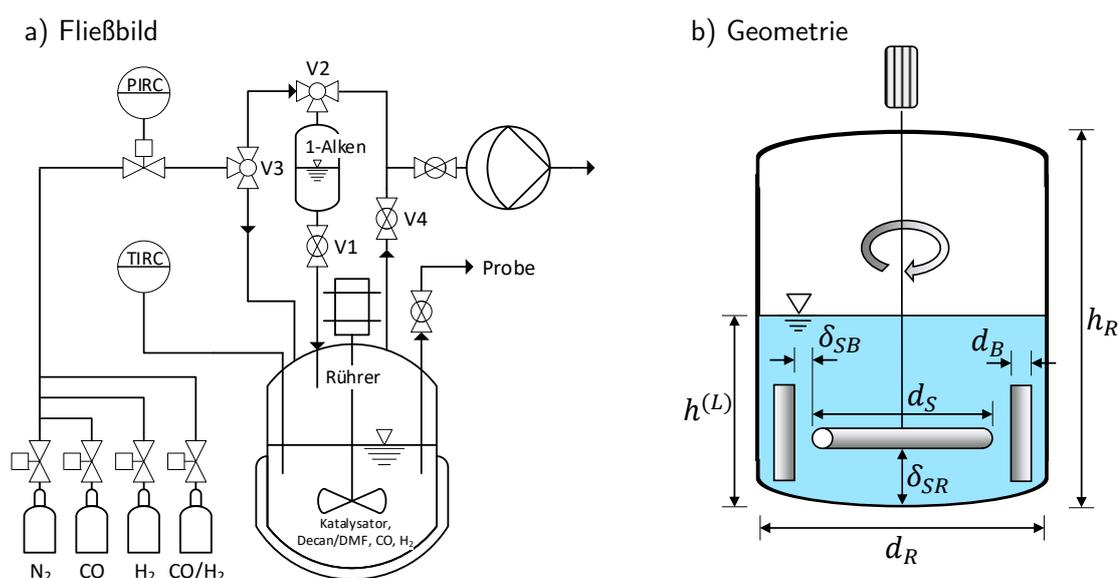


Abb. 4-2 a) Fließbild und b) die Reaktorgeometrie der Reaktorkonfiguration R3 mit 4-Rohr-rührer und Stromstörern.

Tab. 4-1 Experimentelles Design zur Untersuchung des Stofftransporteinflusses in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen (1D) mit einem Synthesegas-Gemisch $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$. Alle Experimente wurden bei $T = 105^\circ\text{C}$ durchgeführt. Molare Zusammensetzung: $\text{Rh}/\text{BPP}/1\text{D} = 1/3,3/10000$, $c_{1\text{D}}^0 = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$. Die Gaslöslichkeiten $c^{\text{eq},(L)}$ wurden durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT auf Grundlage experimenteller Daten des Druckes und der Zusammensetzung der Reaktionsmischung des Verfassers dieser Promotionsschrift berechnet und zur Verfügung gestellt.

Reaktor	Prozessbedingungen		Startbedingungen		Decan/DMF /(Gew%/Gew%)	Exp.	
	p /bar	$c^{\text{eq},(L)} @ t = 2 \text{ min}$ / $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$		$c^{0,(L)} = 0,8 \cdot c^{\text{eq},0,(L)}$ / $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$			
		CO	H ₂	CO			H ₂
R1	5	21,07	11,55	2,98	1,62	60/40	2
R2	5	21,33	11,89	2,94	1,62	80/20	1
R1	30	125,53	70,29	68,44	37,98	60/40	3
R1 ^{a)}	30	125,53	70,29	68,44	37,98	60/40	1
R1 ^{b)}	30	125,53	70,29	68,44	37,98	60/40	1
R2	30	125,53	70,29	68,44	37,98	60/40	3
R2	30	95,17	51,42	51,94	27,83	0/100	1
R2	40	125,65	68,42	76,32	41,24	0/100	1
R3*	10	42,08	23,26	42,08 ^{c)}	23,26 ^{c)}	60/40	2
R3	10	42,08	23,26	33,66	18,61	60/40	1

Veränderte Rührerdrehzahl: a) 600 min^{-1} b) 100 min^{-1} , veränderte Startbedingungen: c) $c^{0,(L)} = c^{\text{eq},0,(L)}$, *mit Vorsättigung des 1-Dodecens

Reaktionslösung η_i für CO und H₂ als wichtiger Indikator für das Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE) eingeführt. Abschließend werden Besonderheiten im experimentellen Ablauf dargelegt, welche von Bedeutung für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse sowie die Reaktormodellierung sind.

4.1.1.1 Stofftransport-Koeffizienten

Der volumetrische Stofftransport-Koeffizient $k_i^{(L)} a$ wurde durch die verschiedenen Reaktorkonfigurationen R1 bis R3 variiert. Als wesentliche Unterscheidungsmerkmale kamen ein Magnetrührer (R1), ein Begasungsrührer (R2) sowie ein Begasungsrührer mit Stromstörern (R3) zum Einsatz. Die Stofftransport-Koeffizienten $k_i^{(L)} a$ wurden in dynamischen Druckstufen-Experimenten charakterisiert und sind in **Tab. 4-2** zusammengefasst.

Details zur Bestimmung von Stofftransport-Koeffizienten sowie Werte für verschiedene Decan/DMF-Zusammensetzungen und Temperaturen sind in Appendix C.1 zu finden. Die Rührerdrehzahl wurde für die Reaktorkonfiguration R1 auf 800 min^{-1} und für R2 und R3 auf 1200 min^{-1} , welches den technisch maximal möglichen Drehzahlen entsprach. Mit dem Begasungsrührer (R2) wurden deutlich höhere Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ im Vergleich zum Magnetrührer (R1) bestimmt, welches durch die zusätzliche Verwendung von Stromstörern (R3) nochmals gesteigert wurde. Aufgrund der deutlichen Maßstabsunterschiede sind die verschiedenen Stofftransport-Koeffizienten für R1, R2 und R3 nicht allein auf die Rührergeometrie, sondern auf die gesamte

Reaktorkonfiguration zurückzuführen, welche den Begasungsprozess beeinflusst (Liepe et al. 1998, S. 15–21). Die Verhältnisse zwischen Flüssighöhe und Reaktordurchmesser $h^{(L)}/d_R$ sowie die Durchmesser des Rührers und des Reaktors d_S/d_R zeigen für alle Reaktorkonfigurationen R1 bis R3 vergleichbare Werte (Appendix B.1). Dies gewährleistet trotz der Maßstabsvergrößerung eine Vergleichbarkeit der Reaktorkonfigurationen.

Tab. 4-2 Stofftransport-Koeffizienten verschiedener Rührer-Typen gemessen im TMS-System Decan/DMF=60/40 (Gew%/Gew%). Molare Zusammensetzung: Decan/DMF/1D = 37/49/13.

Bezeichnung	Konfiguration	Drehzahl / min ⁻¹	$k^{(L)}a$ / s ⁻¹	
			CO	H ₂
R1	Magnetrührer	1200	0,04	0,04
R2	Begasungsrührer	800	0,21	0,23
R3	Begasungsrührer mit Stromstörern	800	0,36*	0,39*

*Extrapolierte Werte, bestimmt über dynamischen Druckstufenexperimenten mit N₂ für R2 und R3: $(k^{(L)}a)_{N_2}^{R3} = (k^{(L)}a)_{N_2}^{R2} \cdot y_{N_2} \Rightarrow (k^{(L)}a)_{CO/H_2}^{R3} = (k^{(L)}a)_{CO/H_2}^{R2} \cdot y_{N_2}$

4.1.1.2 Gaslöslichkeit

Die Gaslöslichkeiten $c_i^{eq,(L)}$ wurden durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT berechnet und zur Verfügung gestellt. Der Prozessdruck p des Synthesegases (CO/H₂=1/1, semi-Batch) wurde zwischen 5 bar und 40 bar für verschiedene Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzungen variiert. Der Druck beeinflusst gemäß Gl. (2-16) die Konzentrationen $c_i^{eq,(L)}$ für CO und H₂ in der Flüssigphase im GLE und damit die Triebkraft des Stofftransportes (siehe Gl. (2-14)). Zusätzlich wird die Gaslöslichkeit und damit die Konzentration $c_i^{eq,(L)}$ für CO und H₂ durch die Variation der Decan/DMF-Zusammensetzungen beeinflusst. Die Gaslöslichkeiten für CO und H₂ nimmt dabei mit steigendem DMF-Anteil zu (Vogelpohl et al. 2013, 2014).

4.1.1.3 Anfangskonzentration

Die Anfangskonzentrationen $c_i^{0,(L)}$ für CO und H₂ zu Beginn des kinetischen Experimentes war durch die experimentelle Prozedur determiniert (Appendix B.2).

In der Standardprozedur wurde 1-Dodecen in einem separaten Druckbehälter kurz vor Beginn (max. 30 min) des kinetischen Experimentes mit dem entsprechenden Prozessdruck an Synthesegas bei Raumtemperatur beaufschlagt. Durch die Druckdifferenz zum Reaktor erfolgte die Injektion in die Reaktionslösung und die katalytische Reaktion wurde gestartet. Diese Vorgehensweise garantierte eine definierte Anfangsbedingung für die kinetische Modellierung.

Aufgrund der geringen Kontaktzeit und des fehlenden mechanischen Gaseintrags im Druckbehälter wurde davon ausgegangen, dass sich kein Synthesegas in 1-Dodecen löste. In der Folge reduzierte sich die Anfangskonzentration $c_i^{0,(L)}$ für CO und H₂ in der Reaktionslösung durch die Injektion des ungesättigten 1-Dodecens in der Standardprozedur auf ca. 80 % im Vergleich zu $c_i^{eq,0,(L)}$. Bei diesem Wert handelt es sich um eine Abschätzung der Konzentrationen, welche sich aus den gelösten Stoffmengen an CO und H₂ in der Decan/DMF-Lösung vor der Injektion ergaben und des

Volumens der Decan/DMF/1-Dodecen-Mischung nach der Injektion. Es waren keine quantitativen Messungen zur tatsächlichen Konzentration an CO und H₂ möglich.

In der optimierten Prozedur mit Vorsättigung wurde 1-Dodecen zunächst in einem separaten Autoklav unter Rühren bei der entsprechenden Reaktionstemperatur und dem entsprechenden Prozessdruck an Synthesegas für 30 min vorbehandelt und anschließend injiziert.

4.1.1.4 Sättigung der Reaktionslösung (Numerische Abschätzung)

Die zeitabhängige Abweichung für $c_i^{(L)}$ von $c_i^{\text{eq},(L)}$ wurde als Sättigung der Reaktionslösung für CO und H₂ definiert (van Elk et al. 2001):

$$\eta_i(t) = \frac{c_i^{(L)}(t)}{c_i^{\text{eq},(L)}(t)} \quad (4-1)$$

Diese Sättigung ist ein wichtiger Indikator zur Identifikation von Stofftransport-Limitierungen. Mit Hilfe der Sättigung kann der Zeitpunkt des Erreichens des Gas/Flüssig-Gleichgewichts für CO und H₂ quantifiziert und somit die Anwendbarkeit thermodynamischer Größen, welche auf Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik berechnet wurden, überprüft werden. Zur Abschätzung von η_i für CO und H₂ wurden die Differenzialgleichungen der allgemeinen Stoffbilanz für CO und H₂ in der flüssigen Phase Gl. (2-18) numerisch gelöst. Unter Berücksichtigung des Stofftransport-Terms \dot{n}_i^{ST} Gl. (2-14), der Annahme eines konstanten Reaktionsvolumens $V^{(L)} = V^{\text{const}}$ (Appendix A.1, Gl. A-4) und der Reaktionsterme R Gl. (2-22) ergeben sich die Stoffbilanzen für CO und H₂ explizit zu:

$$\frac{dn_{\text{CO}}^{(L)}}{dt} \cdot \frac{1}{V^{(L)}} = \frac{dc_{\text{CO}}}{dt} = k_{\text{CO}}^{(L)} a \cdot (c_{\text{CO}}^{\text{eq},(L)} - c_{\text{CO}}^{(L)}) + R_{\text{CO}} \quad (4-2)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2}^{(L)}}{dt} \cdot \frac{1}{V^{(L)}} = \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2}^{(L)} a \cdot (c_{\text{H}_2}^{\text{eq},(L)} - c_{\text{H}_2}^{(L)}) + R_{\text{H}_2} \quad (4-3)$$

mit der spezifischen Oberfläche $a = A/V^{(L)}$. Im Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung (**Abb. 3-2**) sind als relevante Reaktionen im Hinblick auf den Verbrauch von CO und H₂ die n- und iso-selektive Hydroformylierung (r_{nHYFO} , r_{isoHYFO}) und Hydrierung (r_{HYD}) zu berücksichtigen. Somit ergeben sich R_{CO} und R_{H_2} unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ν zu:

$$R_{\text{CO}} = -r_{\text{nHYFO}} - r_{\text{isoHYFO}} \quad (4-4)$$

$$R_{\text{H}_2} = -r_{\text{nHYFO}} - r_{\text{isoHYFO}} - r_{\text{HYD}} \quad (4-5)$$

Die Raten der Reaktionen r wurden auf Grundlage experimenteller Daten approximiert:

$$r_{\text{nHYFO}} = \frac{dc_{\text{nAld}}}{dt} \approx \frac{\Delta c_{\text{nAld}}^{\text{Exp}}}{\Delta t^{\text{Exp}}} \quad (4-6)$$

$$r_{\text{isoHYFO}} = \frac{dc_{\text{isoAld}}}{dt} \approx \frac{\Delta c_{\text{isoAld}}^{\text{Exp}}}{\Delta t^{\text{Exp}}} \quad (4-7)$$

$$r_{\text{HYD}} = \frac{dc_{\text{Alk}}}{dt} \approx \frac{\Delta c_{\text{Alk}}^{\text{Exp}}}{\Delta t^{\text{Exp}}} \quad (4-8)$$

Die Differentialgleichungen Gl. (4-2) und (4-3) wurden mithilfe von MATLAB® und der Funktion *ode115s* numerisch gelöst, um die Sättigung der Reaktionslösung η_i für CO und H₂ Gl. (4-1) abzuschätzen. Mithilfe von η_i konnten die zeitabhängigen experimentellen Daten der Hydroformylierung mit dem Gas/Flüssig-Stofftransport für CO und H₂ korreliert werden.

4.1.1.5 Experimentelle Besonderheiten

Für die unterschiedlichen Reaktorkonfigurationen R1, R2 und R3 wurden teilweise verschiedene experimentelle Prozeduren zur Injektion von 1-Dodecen angewandt. Diese führten zu Instationaritäten der Rührerdrehzahl, des Druckes und der Temperatur besonders zu Beginn der kinetischen Experimente (Abb. 4-3).

Die Rührerdrehzahl musste für R1 zur Injektion gesenkt werden, um die Drehbewegung des Magnetrührers zu gewährleisten. In der Folge war der Stofftransport in dieser frühen Phase des Experimentes gehemmt. Zudem wurde die Temperatur der Reaktionslösung durch die Temperatur des 1-Dodecens (Raumtemperatur) auf ca. 10 K unabhängig von der Reaktorkonfiguration gesenkt und erreichte nach ca. 4 min die konstante Prozesstemperatur. Diese Temperatur-Differenz hat einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik der Reaktion und beeinflusst die Schätzung kinetischer Parameter (vide infra, Kapitel 6). Für R1 und R2 wurde 1-Dodecen über eine Druckdifferenz von 10 bar

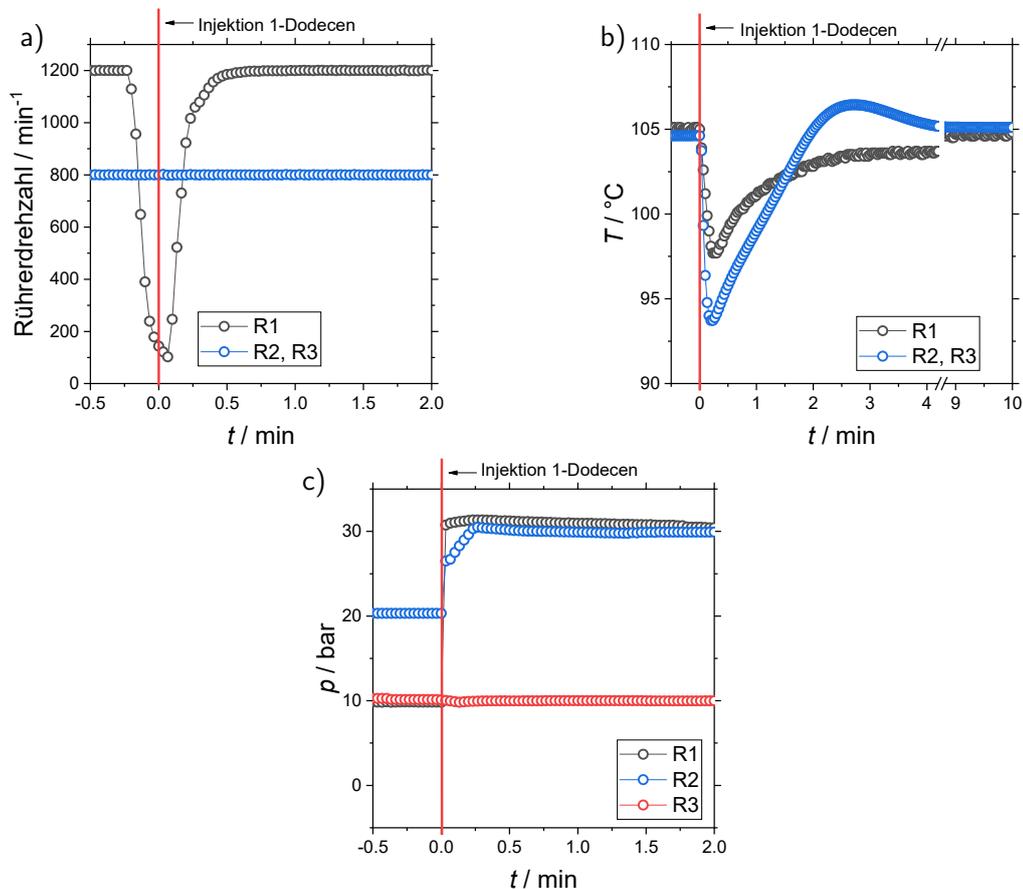


Abb. 4-3 Exemplarische experimentelle Instationaritäten für verschiedenen Reaktorkonfigurationen: a) Rührerdrehzahl, b) Temperatur, c) Druck.

bis 20 bar in den Reaktor injiziert, während für R3 eine Druckausgleichsleitung installiert wurde, um den Druck bei der Injektion konstant zu halten. Somit bestand für R1 und R2 zu Beginn des Experimentes eine Abweichung zum GLE und somit eine initiale Stofftransport-Limitierung im Gegensatz zu R3.

Die Berücksichtigung dieser Instationaritäten ist wichtig für die Diskussion der experimentellen Ergebnisse in diesem Kapitel, aber auch für die spätere Reaktormodellierung besonders im Hinblick auf die Reaktionskinetik in den Folgekapiteln.

4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die kinetischen Experimente zum Einfluss des Gas/Flüssig-Stofftransportes in der Hydroformylierung wurden hinsichtlich der zeitabhängigen Zusammensetzung der Reaktionslösung analysiert und mit der Sättigung η_i für CO und H₂ korreliert. Die Stofftransport-Koeffizienten $k_i^{(L)a}$ wurden mithilfe verschiedener Reaktor-Konfigurationen variiert und in Kombination mit Druckvariationen analysiert.

4.1.2.1 Einfluss des Stofftransport-Koeffizienten ($p = 5$ bar)

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung bei 5 bar zeigen einen signifikanten Einfluss des Stofftransport-Koeffizienten auf die Selektivität (**Tab. 4-3**). Für die Reaktorkonfiguration R1 mit geringem Stofftransport-Koeffizienten wurden dabei nach 90 min geringe Ausbeuten an n-Aldehyd von 39,9 % erzielt, wohingegen die Ausbeute an Dodecen-Isomeren mit 53,4 % deutlich erhöht war. Eine Erhöhung der Stofftransport-Koeffizienten für R2 bei gleichem Druck führte zu einer signifikanten Steigerung der Selektivität zur n-selektiven Hydroformylierung mit einer Ausbeute von 51,3 %.

Tab. 4-3 Zusammenfassung der Ausbeuten und Selektivitäten nach 90 min der durchgeführten Experimente zum Einfluss des Stofftransportes. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

Reaktor	p / bar	X_{1D} / %	Y_{nAlD} / %	Y_{isoD} / %	Y_{Alk} / %	RS_{nHYFO} / %	Decan/DMF / (Gew%/Gew%)
R1	5	97,3	39,9	53,4	3,3	98,2	60/40
R2	5	98,7	51,3	43,9	2,8	98,6	80/20
R1	30	96,9	82,4	10,5	3,3	99,1	60/40
R1 ^{a)}	30	98,9	79,2	15,4	3,1	97,4	60/40
R1 ^{b)}	30	98,3	75,6	17,0	2,8	95,5	60/40
R2	30	99,2	80,5	13,7	3,3	97,8	60/40
R2	30	98,2	83,0	11,0	3,3	98,9	0/100
R2	40	97,4	81,5	11,5	3,3	98,7	0/100
R3*	10	98,7	71,4	22,6	4,1	99,3	60/40
R3	10	97,3	57,8	33,1	3,0	94,5	60/40

Veränderte Rührerdrehzahl: a) 600 rpm b) 100 rpm, * mit Vorsättigung des 1-Dodecens

Die Analyse der kinetischen Daten beider Reaktorkonfigurationen R1 und R2 ist in **Abb. 4-4** dargestellt und zeigt einen vergleichbaren Umsatz des 1-Alkens. Im Hinblick auf die Hydroformylierung wurden für R2 höhere Reaktionsraten erzielt, welches auf den gesteigerten Stofftransport für CO und H₂ von der Gas- in die Flüssigphase zurückgeführt werden kann.

Für die Reaktorkonfiguration R1, mit geringeren Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂, wurden hingegen höhere Raten der Isomerisierung erzielt. Die zeitabhängige Sättigung für CO und H₂ in der Reaktionslösung (**Abb. 4-4c-d**) zeigt eine signifikante Minderung für R1 im Vergleich zu R2. Aufgrund der geringeren Gaslöslichkeit für H₂ im Vergleich zu CO (**Tab. 4-1**) sinkt die Sättigung η_i auf unter 0,1 (10%) nach Beginn des kinetischen Experiments. Für die Reaktorkonfiguration R2

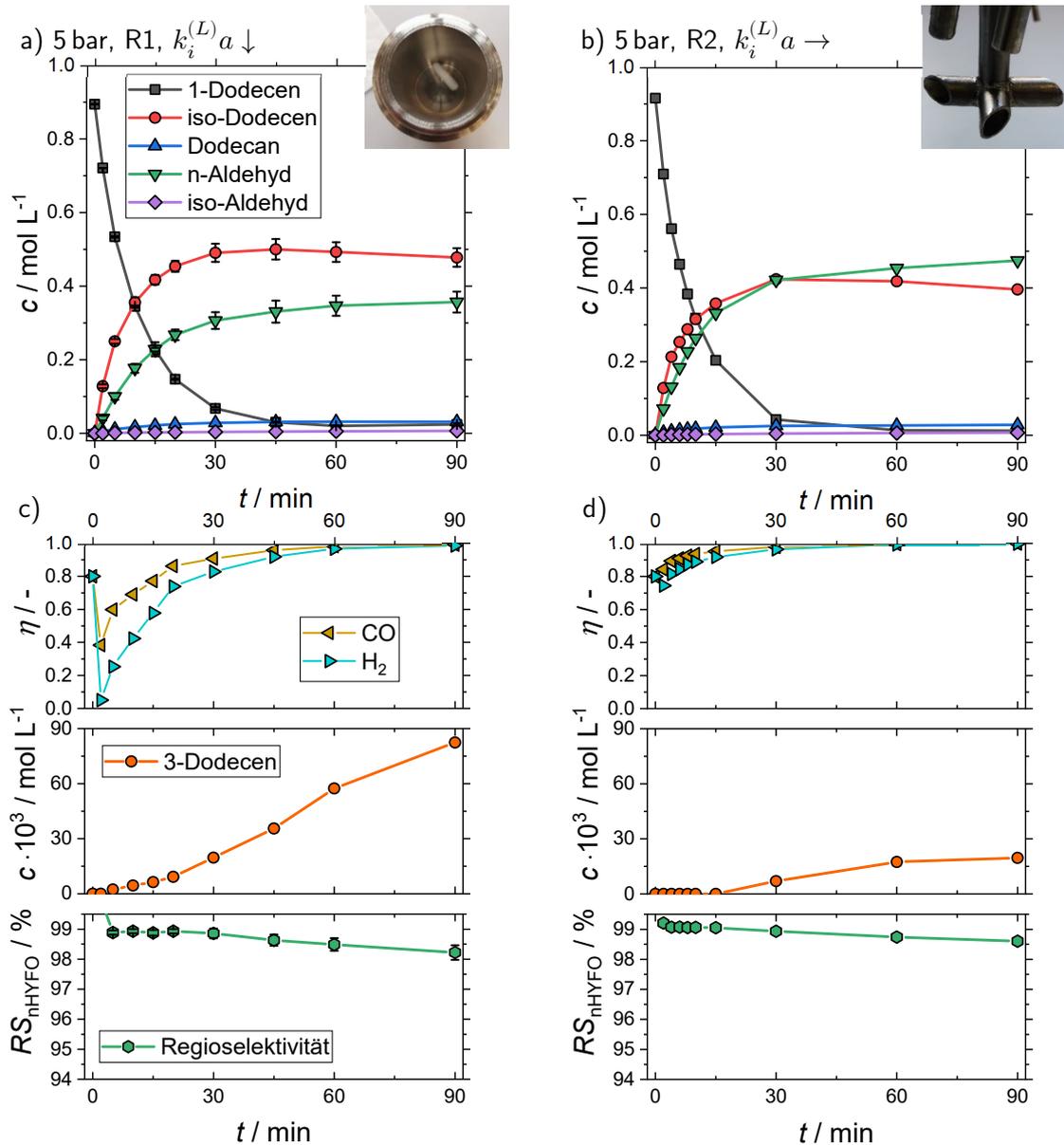


Abb. 4-4 Einfluss der Stofftransportkoeffizienten auf die Kinetik der Hydroformylierung bei 5 bar. Experimentelle Konzentrationsprofile für die Reaktorkonfiguration R1 (a) und R2 (b). In Abbildung c) und d) sind die korrespondierenden Profile der Sättigung η_i (modelliert), der Konzentration an 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung RS_{nHYFO} dargestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

werden durch den erhöhten Stofftransport CO und H₂ deutlich schneller von der Gas- in die Flüssigphase nachgeführt, sodass im Vergleich zu R1 höhere lokale Konzentrationen $c_i^{(L)}$ der gelösten Gase erzielt werden. In der Folge ist die Selektivität der n-selektiven Hydroformylierung für R2 deutlich verbessert.

Im Hinblick auf die Regioselektivität (Abb. 4-4c-d) der Hydroformylierung zeigt sich die Schlüsselrolle der Isomerisierung. Eine detaillierte Analyse der Zusammensetzung der Dodecen-Isomere in Abb. 4-5 zeigte als Hauptbestandteile *trans*-2- und *cis*-2-Dodecen (t2-, c2-Dodecen) und nur geringe Anteile an *trans*-3- und *cis*-3-Dodecen (t3-, c3-Dodecen). 3-Dodecen kann sich nur durch die weitere Isomerisierung von 2-Dodecen als Folgereaktion bilden.

Aus Abb. 4-4 wird deutlich, dass der Verlust der Regioselektivität der Hydroformylierung zeitlich mit der Bildung von 3-Dodecen korreliert. Dabei wurde lediglich 2-Methyl-Dodecanal beobachtet, sodass die zusätzliche Bildung des iso-Aldehyds aus der Hydroformylierung von 2-Dodecen hervorgehen muss. Dabei wurden für R1 höhere Konzentrationen an 3-Dodecen und dementsprechend eine geringere Regioselektivität gefunden. Ein Vergleich der Konzentrationsprofile für iso-Dodecen und 3-Dodecen für beide Reaktorkonfigurationen R1 und R2 zeigt hingegen keine direkte zeitliche Korrelation zwischen dem Auftreten hoher Konzentrationen an 2-Dodecen und der Bildung von 3-Dodecen.

Die Konzentrationsprofile der Dodecen-Isomere für die Reaktorkonfiguration R1 in Abb. 4-5 zeigen, dass zu Beginn des Experimentes keines der Isomere c2 oder t2 kinetisch bevorzugt wird. Im weiteren Verlauf wird bevorzugt das thermodynamisch stabilere Isomer t2-Dodecen gebildet.

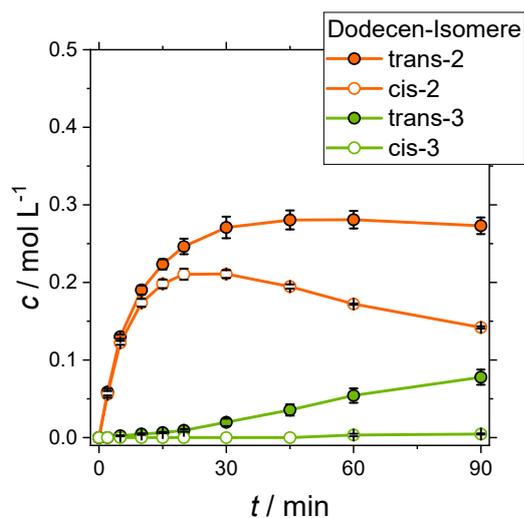


Abb. 4-5 *cis/trans*-Isomerisierung in der Hydroformylierung bei 5 bar für niedrige Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ (Reaktorkonfiguration R1).

Die thermodynamische Stabilität der *cis*-Isomere wurde durch die abstoßenden Wechselwirkungen der Substituenten erklärt. Vielmehr zeigt sich aber im weiteren Verlauf eine Abnahme der Konzentration an c2-Dodecen, welche zeitlich mit der Bildung an 3-Dodecen und dem zusätzlichen iso-Aldehyd korreliert. Dies deutet auf eine sterische bevorzugte Funktionalisierung des *cis*- im Vergleich zum *trans*-Isomer hin. Ähnlich Ergebnisse wurden durch Kubis (2012, S. 90–91) für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 2-Penten beobachtet.

Die Hydroformylierung verläuft über eine *syn*-Addition an die Doppelbindung (Steinborn 2019, S. 99) und im Fall des *cis*-Isomers ist diese Addition sterisch erleichtert und somit kinetisch begünstigt. Zudem ist deutlich erkennbar, dass zunächst bevorzugt t3-Dodecen und zum Ende des Experimentes c3-Dodecen gebildet wird. Die Migration der Doppelbindung scheint in Form einer *cis/trans*-Isomerisierung stattzufinden ($c2 \rightleftharpoons t3$). Die bevorzugte Bildung von c2-Dodecen aus 1-Dodecen und eine anschließende schnelle *cis/trans*-Isomerisierung zum t2-Dodecen kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht ausgeschlossen werden.

Durch Muilwijk et al. (1997) wurde ebenfalls eine höhere Reaktivität des Ölsäuremethylesters (*cis*-Isomer) im Vergleich zum Elaidinsäuremethylester (*trans*-Isomer) in der Hydroformylierung beobachtet. Zudem wurde im Einklang mit Arbeiten von Frankel (1971) eine verstärkte *cis/trans*-Isomerisierung für niedrige Rh/Ligand-Verhältnisse beobachtet.

4.1.2.2 Einfluss des Stofftransport-Koeffizienten ($p \geq 30$ bar)

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung bei 30 bar zeigen, dass die Selektivität der Reaktion nicht signifikant von der Reaktorkonfiguration beeinflusst wird. Für die Reaktorkonfigurationen R1 und R2 wurden nach 90 min hohe Ausbeuten an n-Aldehyd von 82,4 % und 80,5 % erzielt, wohingegen niedrige Ausbeuten an Dodecen-Isomeren von 10,5 % und 13,7 % beobachtet wurden (**Tab. 4-3**).

Die Analyse der kinetischen Daten der Reaktorkonfigurationen R1 und R2 in **Abb. 4-6** zeigt nahezu identische Konzentrationsprofile für die Komponenten 1-Dodecen, iso-Dodecen und n-Aldehyd. Hinsichtlich der Isomerisierung wurde für die Reaktorkonfiguration R2 im Vergleich zu R1 ein sprunghafter Anstieg der Isomerisierung nach 2 min beobachtet. Im folgenden Reaktionsverlauf blieb die Konzentration annähernd konstant.

Die Analyse der Sättigung η_i für CO und H₂ im Reaktionsgemisch (**Abb. 4-6c-d**) zeigt für die Reaktorkonfiguration R1 Werte von mehr 0,9 (90 %) nach 4 min. Somit wird eine nahezu vollständige Sättigung in kurzer Zeit erzielt und das GLE für CO und H₂ nahezu eingestellt. Für die Reaktorkonfiguration R2 zeigt sich, im Vergleich zu den Experimenten bei 5 bar, eine vergleichbare Geschwindigkeit der Sättigung zum GLE, sodass die Abweichungen der Selektivität und Regioselektivität scheinbar auf die absolute Konzentration an CO und H₂ zurückzuführen ist.

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung für die Reaktorkonfiguration R2 bei 30 bar und 40 bar zeigen hingegen keinen signifikanten Einfluss des Druckes auf die Selektivität. Damit kann in diesem Druckbereich ein Einfluss der absoluten Konzentration an CO und H₂ in der Flüssigphase ausgeschlossen werden. Bei 30 bar und 40 bar wurden dabei nach 90 min vergleichbare, hohe Ausbeuten an n-Aldehyd von 83,0 % und 81,5 % sowie vergleichbare, geringe Ausbeuten an Dodecen-Isomeren von 11,0 % und 11,5 % erzielt (**Tab. 4-3**).

Die Analyse der kinetischen Daten für 30 bar und 40 bar in **Abb. 4-7a** zeigt nahezu identische Konzentrationsprofile. Hinsichtlich der Isomerisierung wurde in beiden Experimenten fast ausschließlich 2-Dodecen beobachtet, wobei nach 60 min sehr geringe Konzentrationen an 3-Dodecen nachweisbar waren. Die Bildung an 3-Dodecen korrelierte für 30 bar und 40 bar zeitlich mit dem geringen Verlust der Regioselektivität der Hydroformylierung.

Die Analyse der Sättigung für CO und H₂ im Reaktionsgemisch (**Abb. 4-7b**) zeigt für die Reaktorkonfiguration R2 eine nahezu identische Sättigung zum GLE für 30 bar und 40 bar. Die Experimente bei 30 bar und 40 bar für die Reaktorkonfiguration R2 mit hohen Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ deuten auf die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Synthesegasdruck und damit der absoluten Konzentrationen der gelösten Gase.

In Ergänzung zur Variation des Druckes wurde für die Reaktorkonfiguration R1 die Variation der Rührerdrehzahl untersucht. Die Ergebnisse sind in Appendix C.2 zusammengefasst.

4.1.2.3 Einfluss von Vorsättigungen

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung bei 10 bar für die Reaktorkonfiguration R3 mit den höchsten bestimmten Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ zeigen einen signifikanten

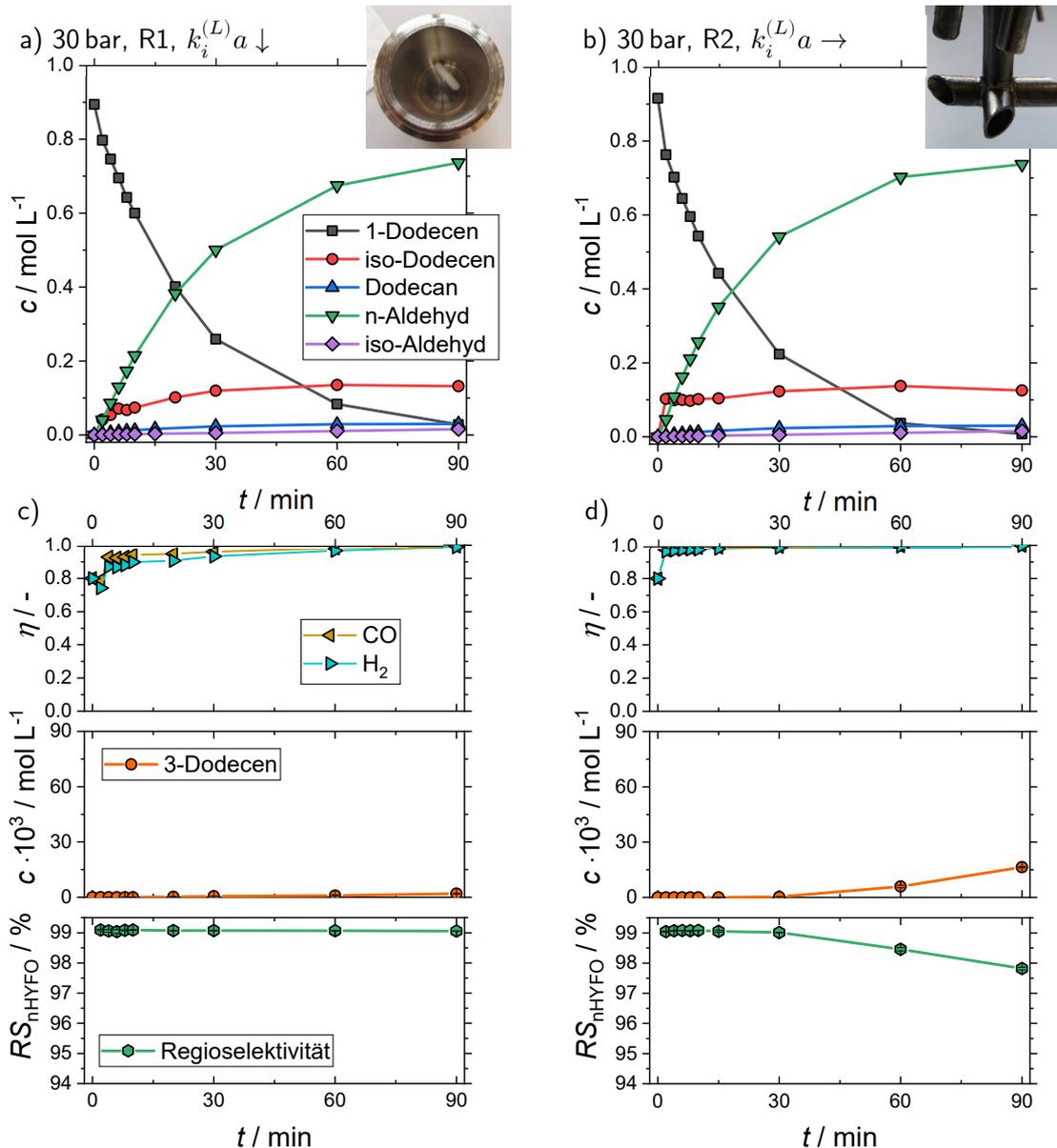


Abb. 4-6 Einfluss der Stofftransport-Koeffizienten auf die Kinetik der Hydroformylierung bei 30 bar. Experimentelle Konzentrationsprofile für die Reaktorkonfiguration R1 (a) und R2 (b). In Abbildung c) und d) sind die korrespondierenden Profile der Sättigung η_i (modelliert), der Konzentration an 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung RS_{nHYFO} dargestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

Einfluss der initialen Gaskonzentration an CO und H₂ auf die Selektivität und Regioselektivität. Für die Reaktorkonfiguration R3 ohne Vorsättigung von 1-Dodecen (R3↓) wurden nach 90 min Ausbeuten an n-Aldehyd von 57,8% und an Dodecen-Isomeren von 33,1% erzielt. Durch die Vorsättigung des 1-Dodecens mit CO und H₂ (R3↑) konnte die Selektivität der n-selektiven Hydroformylierung auf 71,4% gesteigert werden, bei gleichzeitiger Minderung der Ausbeute an Dodecen-Isomeren auf 22,6%.

Die Analyse der kinetischen Daten in **Abb. 4-8a** für R3 zeigt einen leicht erhöhten Abbau des 1-Alkens für R3↑. Im Hinblick auf die Hydroformylierung wurden für R3↑ höhere Reaktionsraten erzielt, welches auf die gesteigerte Anfangskonzentration für CO und H₂ zurückgeführt werden kann. Die Isomerisierung verläuft für R3↑ nach ca. 15 min annähernd konstanten. Für R3↓ ist

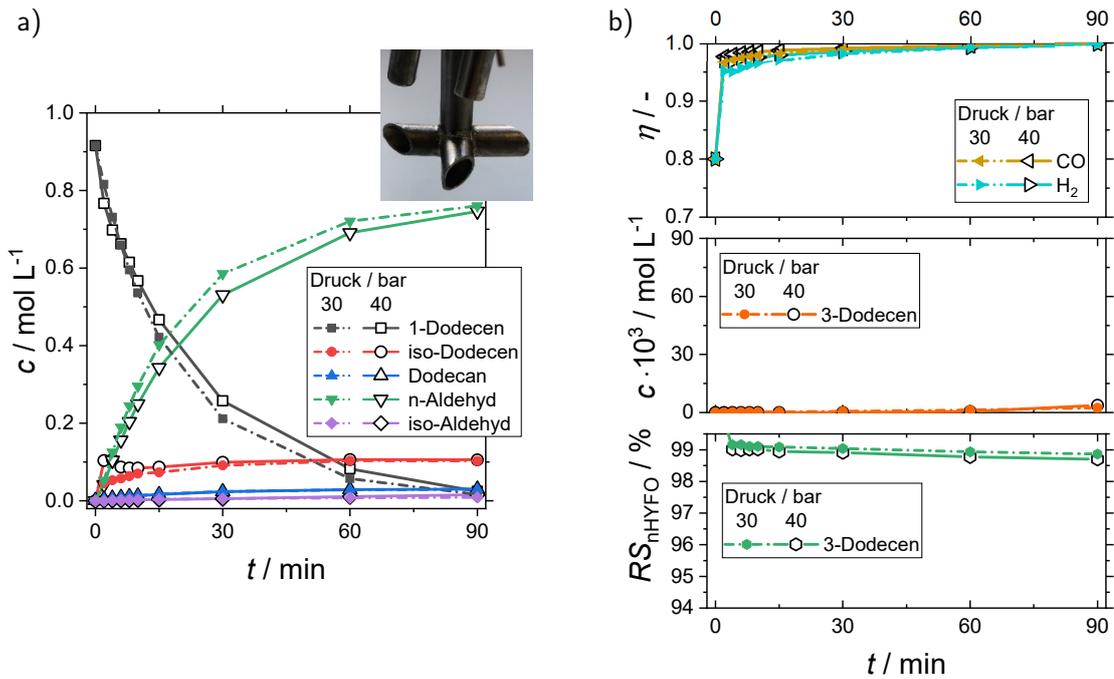


Abb. 4-7 Einfluss des Druckes auf die Kinetik der Hydroformylierung. Experimentelle Konzentrationsprofile für (a) die Reaktorkonfiguration R2 bei 30 bar und 40 bar. In Abbildung b) sind die korrespondierenden Profile der Sättigung η_i (modelliert), der Konzentration an 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung RS_{nHYFO} dargestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

hingegen ein Abbau der Dodecen-Isomere nach 60 min erkennbar. Besonders auffällig ist die signifikante, konstante Bildung von 3-Dodecen für R3_↓ zu Beginn des Experimentes, welches zeitlich mit dem signifikanten Verlust der Regioselektivität korreliert. Hierbei wurde für R3_↓ die geringste Regioselektivität von 94,5 % in allen Experimenten zum Einfluss des Stofftransportes auf die Hydroformylierung beobachtet.

Die Analyse der Sättigung für CO und H₂ im Reaktionsgemisch (**Abb. 4-8b**) zeigt für die Reaktorkonfiguration R3 eine nahezu identische Sättigung zum GLE unabhängig von der Vorsättigung des 1-Dodecens. Unter Verwendung des Stofftransport-Modells auf Grundlage der Zweifilm-Theorie liegen in beiden Experimenten unabhängig von der Vorsättigung nahezu identische absolute Konzentrationen an CO und H₂ vor. Auf Grundlage der signifikanten Unterschiede der Selektivität und Regioselektivität bei gleichem Druck und unterschiedlicher Vorsättigung des 1-Dodecens scheint das Stofftransport-Modell die Konzentrationen an CO und H₂ in der Reaktionslösung nicht adäquat wiederzugeben.

4.1.2.4 Diskussion

Das Reaktionsnetzwerk der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen wird signifikant durch den Stofftransport beeinflusst. Besonders die wichtige Nebenreaktion der Isomerisierung beeinflusste maßgeblich die Selektivität und Regioselektivität der Reaktion, wobei diese im Bereich der Stofftransport-Limitierung dominant in Erscheinung trat.

Die bevorzugte Isomerisierung unter stofftransportlimitierten Bedingungen wurde ebenfalls durch Moasser et al. (1995) in NMR-spektroskopischen Experimenten zur Rh/BPP-katalysierten

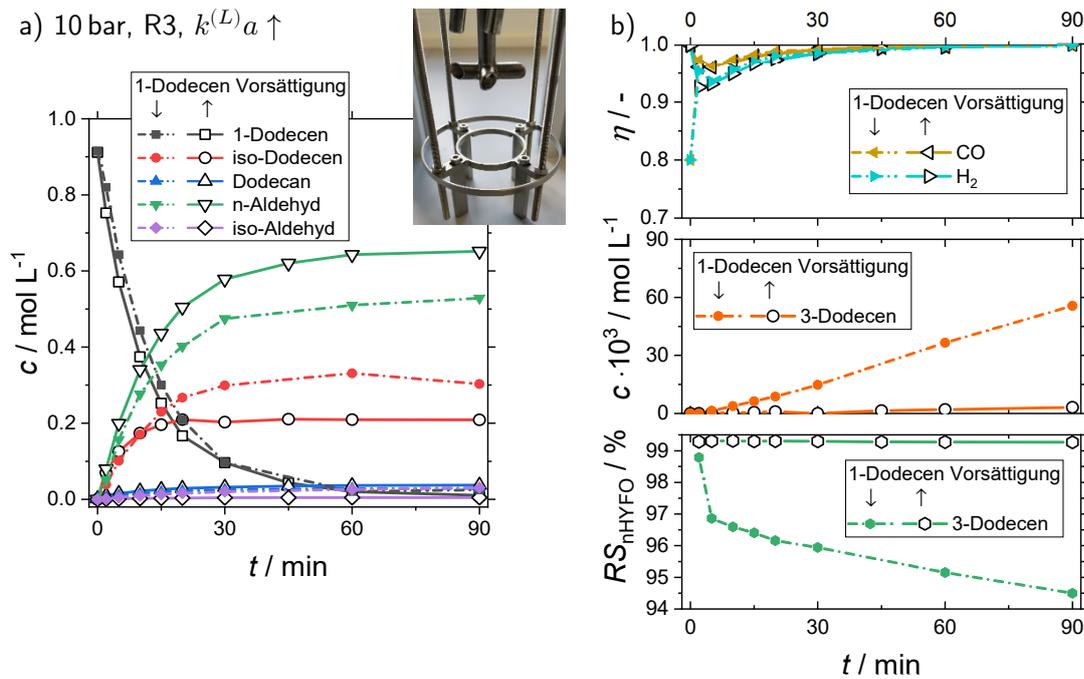


Abb. 4-8 Einfluss der Vorsättigung auf die Kinetik der Hydroformylierung: a) Experimentelle Konzentrationsprofile für die Reaktorkonfiguration R3 ohne (\downarrow) und mit (\uparrow) Vorsättigung des 1-Dodecens durch CO und H_2 . In Abbildung b) sind die korrespondierenden Profile der Sättigung η (modelliert), der Konzentration an 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung RS_{nHYFO} dargestellt. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

Hydroformylierung vermutet. Die Stofftransport-Limitierung konnte durch die Sättigung $\eta \ll 1$ für CO und H_2 in der Flüssigphase charakterisiert werden.

Im reaktionslimitierten Bereich für eine Sättigung $\eta \approx 1$ ist das GLE zwischen der Gas- und der Flüssigphase nahezu eingestellt. Die Sättigungskonzentrationen sind über das Henry-Gesetz proportional zum Druck im GLE. Das Isofugazitätskriterium wird im Bereich der Reaktionslimitierung und damit dem Gas/Flüssig-Gleichgewicht für CO und H_2 nicht verletzt. Somit ist die Anwendung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten zur Vorhersage von Lösungsmittel-Einflüssen in der Hydroformylierung in diesem Bereich gegeben.

Die Zeit bis zum Einstellen des Phasengleichgewichtes wird dabei maßgeblich von der Anfangskonzentration, welche mit dem Druck über das Henry-Gesetz verknüpft ist, sowie den volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$ für CO und H_2 beeinflusst. Durch die Injektion des Substrates 1-Dodecen und die dadurch initial schnell ablaufende Hydroformylierung wurde die Sättigung für CO und H_2 zu Beginn der Reaktion verringert. Durch eine Vorsättigung des 1-Dodecens mit CO und H_2 sowie hohen Prozessdrücken kann der Verringerung der Sättigung für CO und H_2 deutlich entgegengewirkt werden. Im anschließenden Reaktionsverlauf wird der Konzentrationsgradienten bis zum Erreichen des Phasengleichgewichtes für CO und H_2 durch hohe Stofftransport-Koeffizienten schneller abgebaut. Dies wurde experimentell durch hohe Rührerdrehzahlen und Reaktorkonfigurationen mit hohem Gaseintrag realisiert.

Im reaktionslimitierten Bereich ($\eta \approx 1$) für hohe Drücke und Stofftransport-Koeffizienten war die Selektivität der Hydroformylierung durch eine dominante Hydroformylierung des 1-Dodecens zum n-Aldehyd Tridecanal gekennzeichnet. Eine signifikante Bildung von 2-Dodecen konnte im Zeitraum der kinetischen Experimente, mit Ausnahme eines sprunghaften Anstiegs zu Beginn der

Experimente, nicht beobachtet werden. Die Isomerisierung wurde hierbei durch die hohen lokalen Konzentrationen an CO unterdrückt. Die Regioselektivität blieb dabei mit $> 98\%$ konstant hoch, woraus sich ableiten lässt, dass die Bildung des iso-Aldehyds 2-Methyl-Dodecanal aus der Hydroformylierung von 1-Dodecen hervorgeht.

Abweichungen der Regioselektivität von $< 98\%$ sind in diesem Bereich sehr wahrscheinlich auf Veränderungen des Katalysators durch Verunreinigungen im 1-Dodecen sowie im Liganden BPP zurückzuführen (vide infra, Abschnitt 4.2). Eine Steigerung des Synthesegasdruckes hatte in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Selektivität und Regioselektivität.

Die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Synthesegasdruck wurde kürzlich ebenfalls durch Wang et al. (2020) für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Hexen in einem kontinuierlichen Mikroreaktor publiziert und auf den verbesserten Stofftransport in diesem Reaktorsystem zurückgeführt.

Über den spezifischen Fall der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung hinaus wurde eine Druckunabhängigkeit ebenfalls in eigenen Arbeiten zur Pd-katalysierten isomerisierenden Hydroesterifizierung von 1-Decen mit CO und Methanol sowie dem Liganden 1,2-Bis(di-tert-Butylphosphino-methyl)benzen beobachtet (Gerlach et al. 2018). Dabei zeigte sich in einem breiten Druckbereich von 5 bar bis 30 bar kein signifikanter Einfluss für CO auf die Reaktionskinetik. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass das GLE für CO bereits eingestellt war und der Druck keinen Einfluss auf die Kinetik der Methoxycarbonylierung hat. Ursprünglich wurde eine Inhibierung durch CO und 1-Decen vermutet, welches durch die erarbeiteten Ergebnisse dieser Arbeit neu ausgewertet werden kann.

Die Selektivität der Hydroformylierung war bei niedriger Sättigung von $\eta < 0,9$ durch eine dominante Isomerisierung des 1-Dodecens zu 2-Dodecen gekennzeichnet. Wurden die Konzentrationsgradienten in der Flüssigkeit bis zum Erreichen des Phasengleichgewichtes nicht schnell genug abgebaut, konnte zusätzlich eine signifikante Minderung der Regioselektivität durch die verstärkte Bildung des iso-Aldehyds 2-Methyl-Dodecanal beobachtet werden. Die Bildung der iso-Aldehyde korrelierte dabei qualitativ mit der Bildung von 3-Dodecen, welches aus der Isomerisierung von 2-Dodecen hervorgeht. Daraus lässt sich ableiten, dass die Minderung der Regioselektivität aus der zusätzlichen Hydroformylierung von 2-Dodecen hervorgeht.

Besonders die kinetischen Experimente zur Variation der Rührerdrehzahl (Appendix C.2) und der Vorsättigung werfen wichtige Fragen zum Einfluss des Stofftransportes auf die Selektivität und Regioselektivität auf. Hierbei wurden sehr niedrige Regioselektivitäten erzielt, welche auf Grundlage des verwendeten einfachen Stofftransport-Modells nicht zweifelsfrei nur auf lokale Konzentrationsgradienten für CO und H₂ in der Flüssigkeit zurückgeführt werden können.

Analog zur heterogenen Katalyse ist vielmehr ein weiterer Stofftransport-Widerstand in unmittelbarer Umgebung zum Rh-Katalysator (Reaktionszentrum) in Form einer Solvat-Hülle als Diffusionsbarriere denkbar (**Abb. 4-9**). Dieser zusätzliche Widerstand beeinflusst die am Katalysator verfügbare lokale Konzentration an CO und H₂ zusätzlich und kann einen Beitrag zum Verständnis der vorliegenden Selektivität und Regioselektivität durch komplexe Übergangsbereiche zwischen Stofftransport- und Reaktionslimitierung leisten. Diese Vermutung kann jedoch ohne ein adäquates Stofftransport-Modell, ergänzt durch die Messung der Konzentrationen an CO und H₂ in der Reaktionslösung, nicht abschließend geklärt werden.

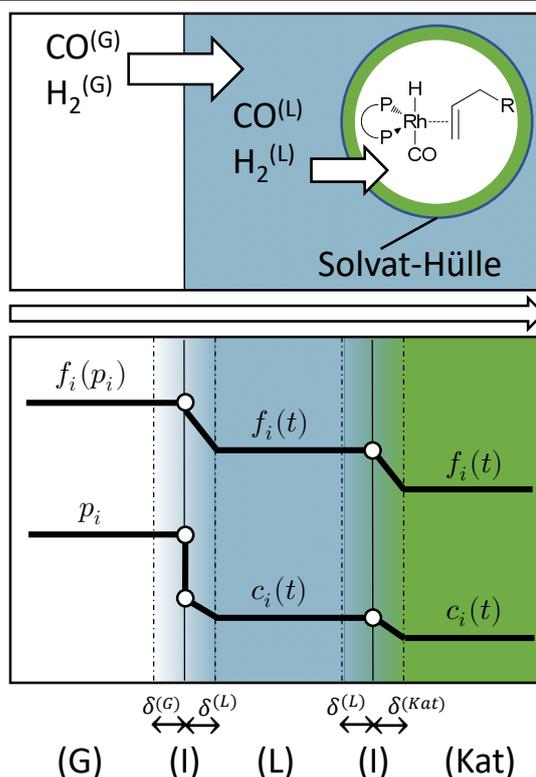


Abb. 4-9 Stofftransport-Widerstände für CO und H₂ an der Phasengrenze zwischen der Gasphase (G) und der Flüssigphase (L) sowie zwischen (L) und dem Katalysatorkomplex (Kat) durch eine Solvat-Hülle.

Durch van Rooy et al. (1996) wurde der Verlust der Regioselektivität auf die Bildung von Rh-Komplexen zurückgeführt, welche nur eine einfach oder gar keine Bindung zum Diphosphit-Liganden aufweisen. Da die Isomerisierung besonders zu Beginn der kinetischen Experimente sehr dominant ist, kann die teilweise oder vollständige Verdrängung des Liganden durch das Alken nicht ausgeschlossen werden. Diese substratinduzierte Veränderung des Katalysators würde die kinetische Modellierung des Reaktionsnetzwerkes der Hydroformylierung signifikant beeinflussen, da sich der Reaktionsmechanismus von einer auto- zu einer unterstützten Tandemkatalyse (Fogg & dos Santos 2004; Fiorito et al. 2021) ändert.

Unter Berücksichtigung des postulierten Reaktionsmechanismus (**Abb. 3-3**) kann die Isomerisierung von 1-Dodecen nur durch die β -H-Eliminierung des verzweigten Rh-Alkyl-Komplexes **3i** verlaufen, da die β -H-Eliminierung des linearen Rh-Alkyl-Komplexes **3n** das 1-Alken zurückbildet. Bei ausreichender Verfügbarkeit an CO wird die Isomerisierung durch die Bildung des Rh-Acyl-Komplexes **5n** unterbunden (Vilches-Herrera et al. 2014). Die Verschiebung der Intermediat-Gleichgewichte durch CO- und H₂-Stofftransport-Limitierungen zur Isomerisierung ist in **Abb. 4-10** dargestellt.

Infolge der mangelnden Verfügbarkeit von CO und H₂ wird das kinetisch bevorzugte lineare Rh-Alkyl **3n** nicht weiter funktionalisiert und die dynamischen Katalysator-Gleichgewichte verschieben sich zum verzweigten Rh-Alkyl **3i**, welches die gesteigerte Isomerisierung erklärt. Durch niedrige lokale Konzentrationen an CO wird zusätzlich das Katalysatorgleichgewicht vom Hydrido-Dicarbonyl-Komplex **RS** zum aktiven Hydrido-Carbonyl-Komplex **1** verschoben. Die dadurch gesteigerte aktive Katalysatorkonzentration verschärft den Mangel an CO und beschleunigt die Isomerisierung. Für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Decen (Jörke et al. 2015a; Jörke et al. 2015b; Jörke et al. 2016; Gaide et al. 2017b) und 1-Dodecen (Kiedorf et al. 2014; Hentschel et al.

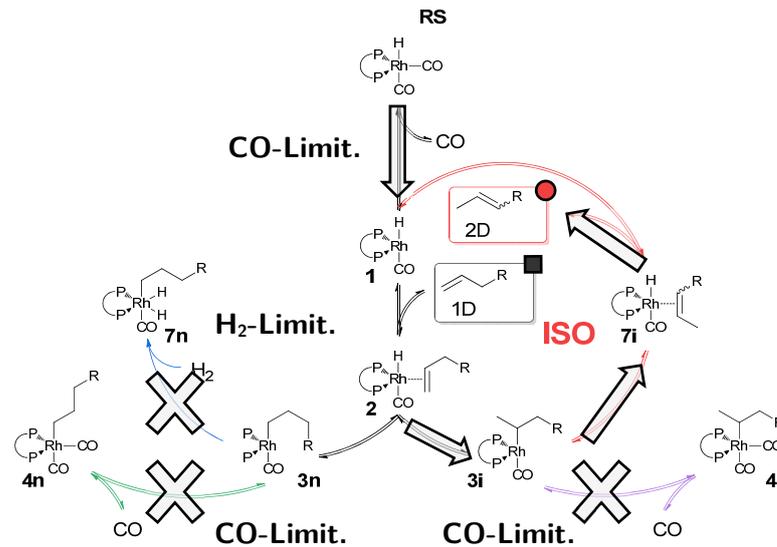


Abb. 4-10 Verschiebung der Intermediat-Gleichgewichte durch CO- und H₂-Stofftransport-Limitierungen zur Isomerisierung. Relevanter Ausschnitt des Reaktionsmechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung langkettiger 1-Alkene in **Abb. 3-3**.

2015) wurden die komplexen Einflüsse der Konzentrationen für CO und H₂ auf die Aktivität des Katalysators und die Kinetik der ablaufenden Reaktionen Hydroformylierung, Isomerisierung und Hydrierung konsistent durch mechanistische kinetische Modelle beschrieben. Allerdings wurde unter Verwendung von 1-Alken/iso-Alken-Mischungen vermutet, dass dadurch die Triebkraft der Isomerisierung verringert wird. Allerdings zeigen die aktuellen experimentellen Daten, dass durch die verringerte Konzentration an 1-Decen (Verdünnungseffekt) die Stofftransport-Limitierung weniger stark ausgeprägt ist, weswegen für Mischungen keine signifikante Isomerisierung bei hohen Synthesegedrücken beobachtet wurde.

Die mechanistische kinetische Modellierung ist im stofftransportlimitierten Bereich aus vielen Gründen kritisch zu beurteilen. Zum einen beruht die Herleitung der komplexen kinetischen Modelle auf der Annahme der quasi-Stationarität der katalytischen Intermediate (Bodenstein-Approximation). Die hohe Dynamik der Temperatur und der lokalen Konzentration an CO und H₂ sowie Vermischungseffekte besonders zu Beginn der Experimente erschweren das Erreichen eines quasi-stationären Zustands der katalytischen Intermediate (Helfferich 2004, S. 88–90). Dies gilt im Besonderen für Experimente bei niedrigem Druck und niedrigen Stofftransport-Koeffizienten.

Des Weiteren wird die Modellierung in diesem Bereich durch das unzureichende Stofftransport-Modell erschwert, welches die Konzentration an CO und H₂ scheinbar nicht korrekt abbildet und somit eine Übertragbarkeit auf verschiedene Reaktorkonfigurationen (Skalierbarkeit) verhindert. Durch Helfferich (2004, S. 438–441) wurde dies am Beispiel der Co/Phosphin-katalysierten Hydroformylierung veranschaulicht. Bei der Injektion des Alkens wird ein sehr hoher Bedarf an CO hervorgerufen und im Fall einer Stofftransport-Limitierung führt dies zu Prozessinstabilitäten bis hin zum Verlust des Katalysators. Die mathematische Abbildung der Stofftransport-induzierten Instabilität wurde als besonders schwierig im Hinblick auf die detaillierte Kenntnis der Fluidynamik im Reaktor beschrieben. Daher wurde empfohlen, außerhalb dieses Bereiches zu arbeiten.

Aus der Übertragung dieser Erkenntnisse auf die vorliegende Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung scheint sich diese Prozessinstabilität in Form der Isomerisierung zu ergeben. In der Rh/BPP-katalysierten isomerisierenden Hydroformylierung von iso-Decenen wurden hohe Katalysator-

Konzentrationen und Temperaturen sowie niedrige Drücke an Synthesegas verwendet, um hohe Ausbeuten an n-Aldehyd zu erzielen (Gaide et al. 2017b; Jörke et al. 2017a). Dies sind tendenziell Bedingungen, welche eine Stofftransport-Limitierung am Katalysator-Zentrum begünstigen. Unter Berücksichtigung einer möglichen Katalysator-Deaktivierung unter stofftransportlimitierten Bedingungen ist die zusätzliche Katalysator-Funktionalität der Isomerisierung daher als kritisch zu beurteilen.

Für eine optimale Prozessstabilität sollte der Druck und der Gaseintrag (Stofftransport-Koeffizient) möglichst hochgehalten werden.

4.1.3 Zwischenfazit

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss des Stofftransportes auf die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen untersucht. Der Stofftransport beeinflusst signifikant die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung und stellt eine Herausforderung für die kinetische Modellierung und die Übertragbarkeit kinetischer Parameter auf verschiedenen Reaktorskalen dar.

Die optimalen Betriebsbedingungen unter Berücksichtigung hoher Umsätze (X_{1D}), Selektivitäten (S_{nHYFO}), integraler Ausbeuten (Y_{nHYFO}) sowie Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA_{nHYFO}) und Wechselzahlen (TOF_{nHYFO}) des gewünschten n-Aldehyds Tridecanal waren im reaktionslimitierten Bereich für hohe Stofftransport-Koeffizienten und hohe Synthesegasdrücke ($CO/H_2 = 1/1$) gegeben (**Abb. 4-11**).

In diesem Bereich werden nach 30 min hohe Umsätze über 70 % bei gleichzeitig hohen Selektivitäten von über 75 % erzielt. Die RZA_{nHYFO} liegt mit $> 200 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ in einem industriell attraktiven Bereich und die TOF_{nHYFO} von 10000-12000 h^{-1} belegt eine hohe katalytische Aktivität. Im stofftransportlimitierten Bereich, für niedrige Stofftransport-Koeffizienten und niedrige Drücke wurden zwar ebenfalls sehr hohe Werte für RZA_{nHYFO} und TOF_{nHYFO} erzielt, jedoch nur unter Verlust an S_{nHYFO} und Y_{nHYFO} aufgrund der dominanten Isomerisierung.

Reaktionslimitierte Betriebsbedingungen sind auch hinsichtlich einer thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen optimal. Zum einen ist unter diesen Bedingungen das Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE) für CO und H_2 eingestellt. Dies ermöglicht die Anwendung des Isufugazitätskriteriums zur PC-SAFT-basierten Berechnung von Aktivitätskoeffizienten zur Vorhersage von Lösungsmittel-Einflüssen in der Hydroformylierung auf Grundlage experimenteller Daten des Druckes. Zum anderen können unter diesen Bedingungen Unsicherheiten in Bezug auf das verwendete einfache Stofftransport-Modell sowie die Gültigkeit der mechanistischen kinetischen Modellierung unter Verwendung der Bodenstein-Approximation minimiert werden.

Das Reaktionsnetzwerk ist unter diesen Bedingungen deutlich vereinfacht und setzt sich zusammen aus der n- und iso-selektiven Hydroformylierung, der Hydrierung und der Isomerisierung zu 2-Dodecen. Die charakteristische Regioselektivität des Rh/BPP-Katalysators von $>98\%$ ist in diesem Bereich gegeben.

Im Allgemeinen kann für die optimale Durchführung kinetischer Experimente mehrphasiger Reaktion wie der Gas/Flüssig-Reaktion festgehalten werden, dass Stofftransport-Limitierungen vermieden werden sollten, um Wechselwirkungen der Reaktion und des Stofftransports zu minimieren. Dies kann durch hohe Drücke und Gaseinträge (Stofftransport-Koeffizient) realisiert werden. Das Ziel ist eine Druckunabhängigkeit der Reaktion. Beide Parameter müssen jedoch individuell für jede Reaktorkonfiguration bestimmt werden, sodass keine allgemein gültigen Werte angegeben werden können. Die Verwendung dimensionsloser Kennzahlen wie der 2. Damköhler-Zahl, der Hatta-Zahl

oder weiterer Kennzahlen (Ramachandran & Chaudhari 1983) erscheint nicht zielführend, da diese von stationären Bedingungen ausgehen und der Dynamik der Prozessraten der Reaktion und des Stofftransportes nicht genügend Rechnung tragen.

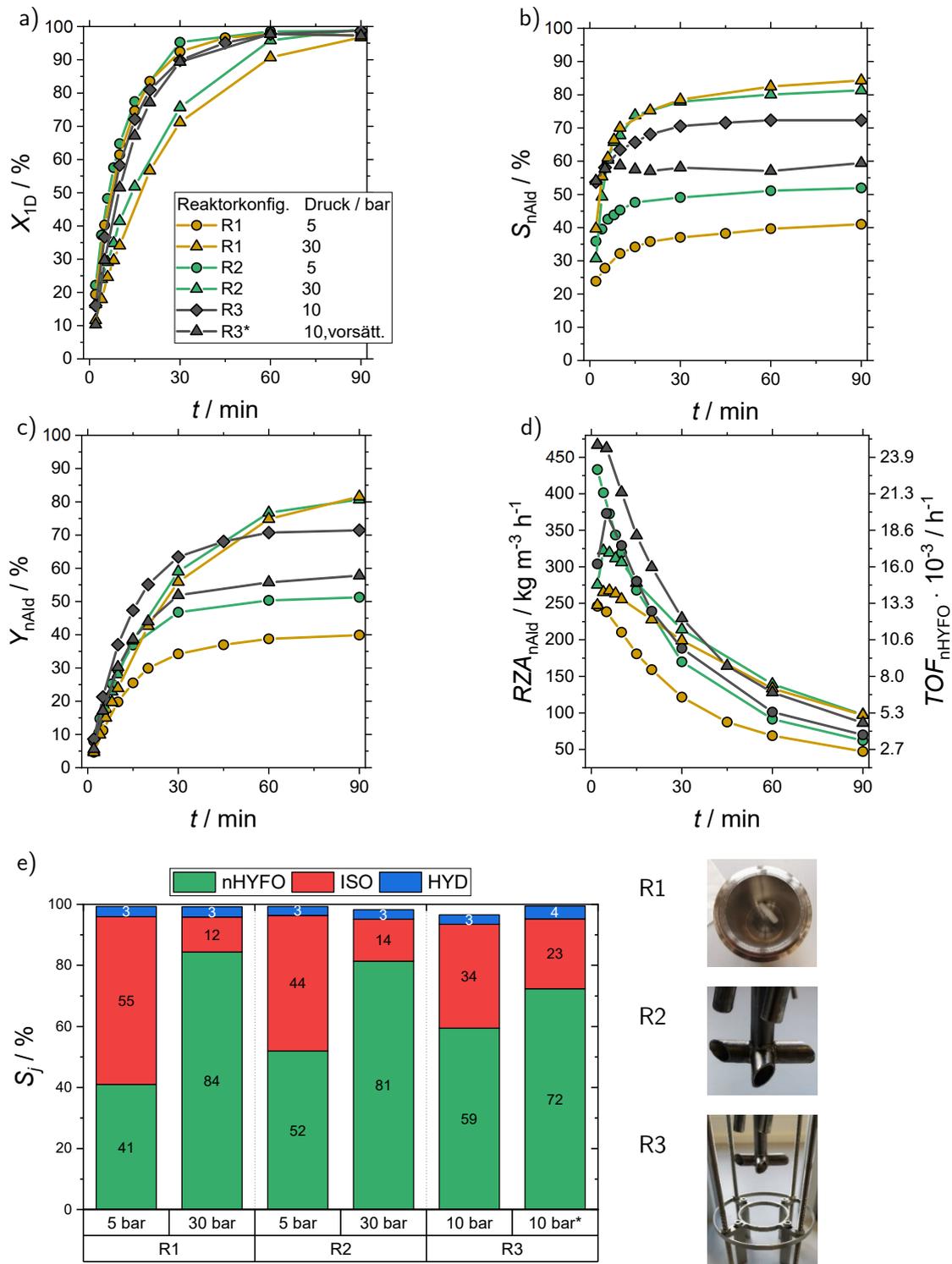


Abb. 4-11 Zusammenfassung reaktionstechnischer Bewertungsgrößen für verschiedene Reaktorkonfiguration und Drücke bei 105 °C: a) Umsatz 1-Dodecen, b) Selektivität n-Aldehyd, c) Ausbeute n-Aldehyd, d) Raum-Zeit-Ausbeute und Wechselzahl, e) Selektivitäten der nHYFO, ISO und HYD nach 90 min. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

4.2 Einfluss von Verunreinigungen

Im vorherigen Abschnitt 4.1 wurde ein signifikanter Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf die Selektivität und Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen festgestellt. Durch geeignete Betriebsbedingungen wie hohe Drücke und hohe Stofftransport-Koeffizienten konnte dieser Einfluss weitestgehend minimiert werden, indem die Reaktion im Bereich der Reaktionslimitierung (RL) durchgeführt wurden. Somit ist eine erste Entkopplung des Stofftransportes von Einflüssen von Verunreinigungen und Lösungsmitteln möglich.

In diesem Abschnitt soll nun der Einfluss von Verunreinigungen auf die Selektivität und Regioselektivität der Reaktionen im Bereich RL (Entkopplung des Stofftransportes) untersucht werden. Dieser Abschnitt gliedert sich wie folgt:

1. Charakterisierung von Verunreinigungen
 - Screening bekannter Verunreinigungen in Voruntersuchungen zur Hydroformylierung
 - Spektroskopische Identifizierung und Quantifizierung von Verunreinigungen in Einsatzmaterialien
2. Einfluss der charakterisierten Verunreinigungen auf das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung
3. Einfluss von Lösungsmitteln im Zusammenhang mit Verunreinigungen
4. Strategien zur Kompensation des negativen Einflusses von Verunreinigungen

Die Zusammensetzung der Reaktionssysteme ist in Tab. **Tab. 4-4** zusammengefasst. Abweichungen von dieser Standard-Zusammensetzung werden in den entsprechenden Abschnitten erläutert.

Tab. 4-4 Standard-Zusammensetzung und -Bedingungen zur Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung.

Zusammensetzung/ Bedingungen	Verhältnis	Einheit
Decan/DMF/1-Dodecen (1D)	38/49/13	Mol%/ Mol%/ Mol%
$c_{1D}^{0,(L)}$	0,9	mol L ⁻¹
TMS Decan/DMF	60/40	Gew%/Gew%
Rh/BPP/1-Dodecen	1/3,3/10000	molar
$c_{Rh}^{(L)}$	13	ppm
	$0,9 \cdot 10^{-5}$	mol L ⁻¹
CO/H ₂	1/1	molar
p_{CO/H_2}	30	bar

4.2.1 Charakterisierung von Verunreinigungen

Verunreinigungen können die Selektivität und Regioselektivität der Katalyse maßgeblich durch Wechselwirkungen mit dem Katalysator-Komplex beeinflussen. Die Wechselwirkungen können dabei zum einen destruktiv sein, sodass der Katalysator-Komplex bspw. durch Oxidationsreaktionen irreversibel verändert wird. Eine weitere Möglichkeit ist die reversible Wechselwirkung, bei dem der

Metall-Liganden-Komplex zunächst bevorzugt die Verunreinigung bindet und funktionalisiert (*dormant states*, (van Leeuwen & Chadwick 2011, S. 223–227)). Die gewünschte katalysierte Reaktion läuft in diesem Fall verzögert ab (siehe Abschnitt 1.3.2).

Prinzipiell können alle Substanzen des Reaktionssystems wie CO, H₂, DMF, Decan, Rh(acac)(CO)₂ und BiPhePhos sowie die verwendeten Apparaturen Quellen von Verunreinigungen darstellen. Zunächst wurden jedoch der Einfluss bekannter Verunreinigungen wie Diene, Alkine und Peroxide (van Leeuwen 2001; van Leeuwen & Chadwick 2011, 223–227; Börner & Franke 2016, 169–170) in der Hydroformylierung untersucht (Abb. 4-12).

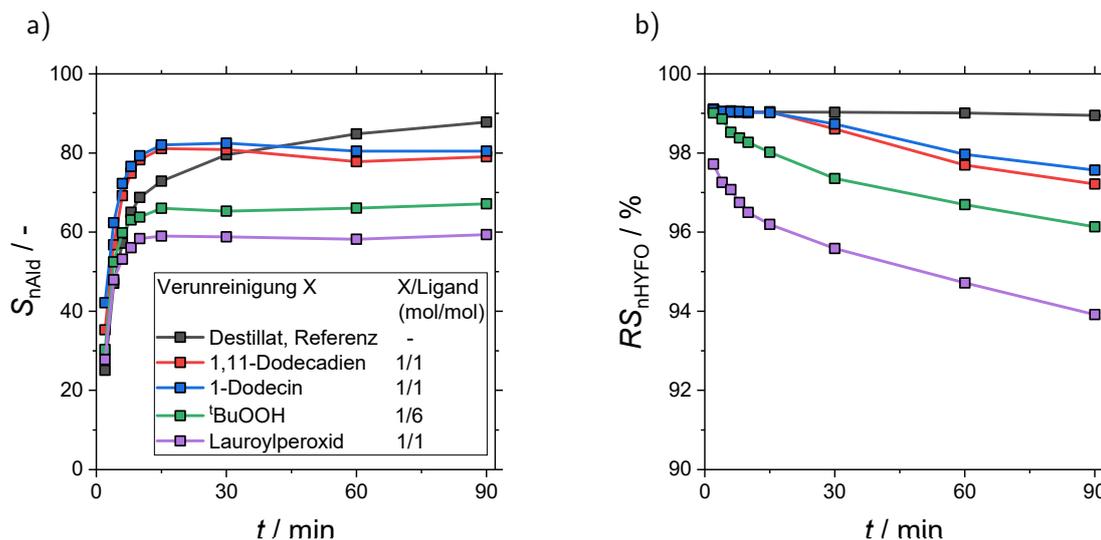


Abb. 4-12 Screening zum Einfluss von Verunreinigung in der Hydroformylierung: a) Selektivität, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

Dabei zeigte sich ein signifikanter Einfluss von Peroxiden und Hydroperoxiden, welche die Selektivität und die Regioselektivität der Hydroformylierung deutlich verringerten. Ähnliche Effekte wurden bereits in Abschnitt 4.1 zum Einfluss des Stofftransportes beobachtet. Das nicht-konjugierte Dien 1,11-Dodecadien sowie das Alkin 1-Dodecin führten initial zu höheren Selektivitäten in Bezug auf den n-Aldehyd im Vergleich zur destillierten 1-Dodecen-Charge ohne Verunreinigungen als Referenz. Zum Ende der Experimente wurde jedoch eine niedrigere Selektivität und Regioselektivität < 98% beobachtet.

Im Folgenden wurden verschiedene Chargen des Substrates 1-Dodecens sowie des Liganden BiPhePhos analytisch auf Verunreinigungen untersucht.

4.2.1.1 Substrat 1-Dodecen

Zur Analyse der Zusammensetzung des 1-Dodecens wurden vier Chargen (**A - D**) verschiedener Lieferanten durch Vakuum-Destillation (5 mbar, 80 °C) aufgereinigt und auf Verunreinigungen im Sumpf NMR-spektroskopisch untersucht. In eindimensionalen ¹H- und ¹³C-Spektren sowie zweidimensionalen HSQC- und HMBC-Spektren wurden signifikante Verunreinigungen identifiziert.

Verzweigte Mono-Olefine sowie interne (iHP) und terminale (*trans*-tHP, *cis*-tHP) ungesättigte Hydroperoxide konnten dabei nachgewiesen werden (Gerlach et al. 2017, SI). Erstere können im Produktionsprozess, der Oligomerisierung von Ethylen (*Shell Higher Olefin*-Prozess und *Chevron-Phillips*-Prozess) entstehen (Schmidt et al. 2000), verhielten sich jedoch in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung inert. Die Bildung ungesättigter Hydroperoxide ist auf die Autoxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffverbindungen zurückzuführen. Dabei reagiert Sauerstoff mit dem

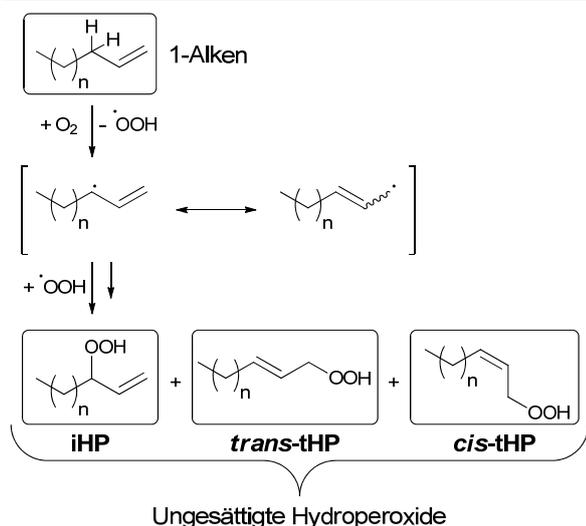


Abb. 4-13 Autoxidation von langkettigen 1-Alkenen zu ungesättigten Hydroperoxiden.

Olefin in einer Radikalreaktion, wobei das Radikal durch Mesomerie stabilisiert wird (Brandl et al. 2016) (**Abb. 4-13**). Das gebildete Radikal wird durch die Delokalisierung der Elektronen der Doppelbindungen stabilisiert. Aus den mesomeren Grenzstrukturen der Radikale können die beobachteten internen und terminalen ungesättigten Hydroperoxide abgeleitet werden. Bei Lebensmitteln liegt dem Prozess des „Ranzigwerdens“ von Fetten und Ölen die gleiche Reaktion zugrunde (Börner 2019, S. 277–278).

Zur Quantifizierung der Hydroperoxide wurden vier Chargen 1-Dodecen verschiedener Lieferanten mithilfe der UV/VIS-Spektroskopie analysiert (Gerlach et al. 2017, SI). Hierzu

wurde die Hydroperoxid-induzierte Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} im sauren Medium genutzt. Fe^{3+} -Ionen bilden in Verbindung mit Xylenolorange einen Komplex mit einer charakteristischen Extinktion bei 560 nm und 590 nm (violette Farberscheinung, siehe **Tab. 4-5**).

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse der verschiedenen Chargen in **Tab. 4-5** zeigten eine signifikante Schwankung des Anteils an Hydroperoxiden zwischen 0,01 Mol% und 0,26 Mol%. Im Verhältnis zur Konzentration des Katalysators bei einem Rh/Ligand-Verhältnis von 3,3 waren die Hydroperoxide in einem deutlichen Überschuss zum Liganden BiPhePhos von bis zu 7,9 für die Charge **D** vorhanden. Die signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Chargen hinsichtlich der Hydroperoxid-Anteile könnten auf Sauerstoff-Verunreinigungen im Produktionsprozess, aber auch während des Transportes und der Lagerung zurückzuführen sein (Walker & Conway 1953; White et al. 1958). Eigene Untersuchungen zur Lagerstabilität aufgereinigter, destillierter 1-Dodecen-Chargen bestätigen, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Bildung von Hydroperoxiden hat (Appendix C.3). Durch eine Vakuum-Destillation der Charge **D** konnte der Hydroperoxid-Anteil signifikant von 0,26 Mol% auf 0,01 Mol% gesenkt werden.

Tab. 4-5 Ergebnisse der Hydroperoxid (HP)-Quantifizierung mittels UV/VIS-Spektroskopie und molare Verhältnisse zu BiPhePhos (Ligand) für typische Zusammensetzungen des Reaktionssystems. Chargen mit hohem Hydroperoxid-Anteil zeigten deutliche violette Verfärbung in Nachweisreaktion mit Fe^{3+} und Xylenolorange.

Charge	HP-Anteil / Mol%	1-Dodecen/Rh / (Mol%/Mol%)	Ligand/Rh / (Mol%/Mol%)	HP/Ligand / (Mol%/Mol%)	A	D
A	< 0,01	10000	3,3	0,1		
B	0,01	10000	3,3	0,3		
C	0,16	10000	3,3	4,8		
D	0,26	10000	3,3	7,9		

4.2.1.2 Ligand BiPhePhos

Im Rahmen des SFB/TRR 63 wurden zwei größere Chargen BiPhePhos (L1 und L2) synthetisiert. Die erste Charge (L1, Jahr 2010) wurde kühl unter Luft-Atmosphäre gelagert, die zweite Charge (L2, Jahr 2014) hingegen bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre. Mithilfe der NMR-Spektroskopie wurden diese beiden Chargen im Jahr 2016 auf Verunreinigungen analysiert (**Abb. 4-14**). Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung war in diesem Zusammenhang besonders aufschlussreich, da aufgrund der Symmetrie des BiPhePhos-Liganden nur ein einzelnes Signal zu erwarten war. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Charge L2 ist ein Signal ($\delta_1 = 145$ ppm) zu erkennen, welches auf eine hohe Reinheit hindeutet. Im Vergleich dazu sind für die Charge L1 drei weitere Signale ($\delta_2 = 136$ ppm, $\delta_3 = 13$ ppm, $\delta_4 = 1$ ppm) zu erkennen, welche auf Abbauprodukte durch Oxidation und Hydrolyse als Folge der Lagerbedingungen zurückzuführen sein könnten. Neben ^{31}P - wurden ^1H -NMR-Spektren beider Chargen verglichen, welche ebenfalls auf eine Verunreinigung der Charge L1 hindeuten (Appendix C.4). Die sichtbare Erscheinung beider Chargen war ebenfalls unterschiedlich. Charge L1 war ein gelbliches Pulver mit agglomerierten Partikeln, wohingegen L2 als kristallines, weißes Pulver vorlag.

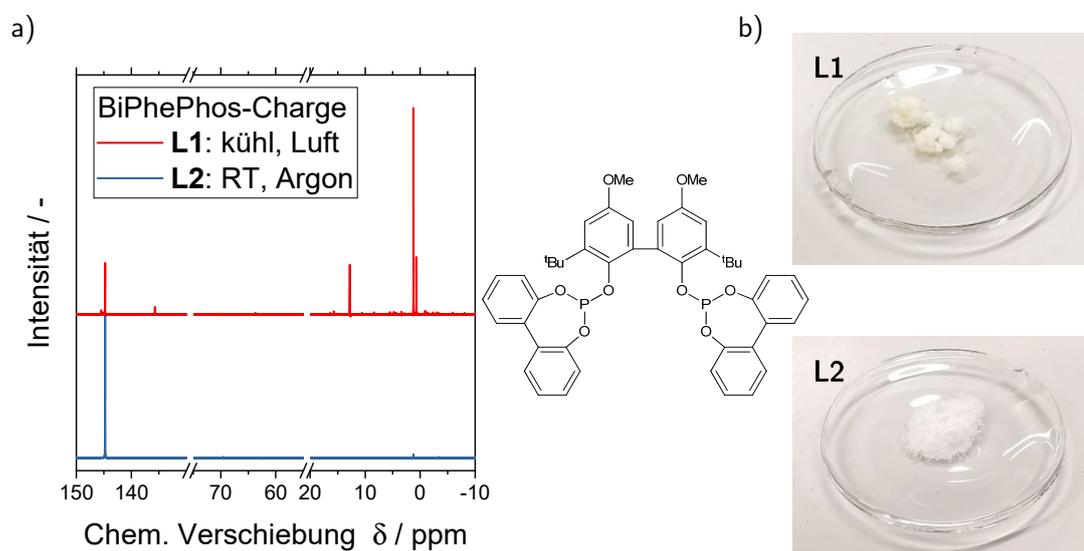


Abb. 4-14 Vergleich zweier BiPhePhos-Chargen L1 und L2: a) ^{31}P -NMR-Spektren, b) Optische Erscheinung.

4.2.2 Einfluss von Verunreinigungen auf die Reaktionskinetik

In Abschnitt 4.2.1 wurden Hydroperoxide in verschiedenen Chargen des Substrates 1-Dodecen als signifikante Verunreinigung charakterisiert und quantifiziert. Zudem konnten für den Liganden BiPhePhos in zwei verwendeten Chargen deutliche Unterschiede in der Reinheit festgestellt werden. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss von Hydroperoxiden auf die Kinetik der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen sowie die Selektivität und Regioselektivität der Reaktion untersucht werden.

4.2.2.1 Einfluss von Hydroperoxiden in der Hydroformylierung

Zur Untersuchung des Einflusses von ungesättigten Hydroperoxiden auf die Rh/BiPhePhos-katalysierte Hydroformylierung wurden verschiedene Chargen 1-Dodecen (**A bis D**) ohne vorherige

Aufreinigung in der Reaktion verwendet. Für den Liganden BiPhePhos wurde die Charge L1 verwendet, welche zum Zeitpunkt der kinetischen Untersuchungen noch als Reinstoff angenommen wurde. Die kinetischen Experimente wurden bei einem Synthesegas-Druck von 30 bar ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) und 105°C durchgeführt. Die zeitaufgelösten Konzentrationsverläufe sind in **Abb. 4-15** für *n*-Aldehyd, iso-Dodecen, 1-Dodecen sowie für 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung zusammengefasst. Die *cis/trans*-Isomere des 3-Dodecens wurden hierbei zusammengefasst⁴.

Die Rate der Hydroformylierung nahm signifikant mit steigendem Anteil an Hydroperoxiden ab, wohingegen die Rate der Isomerisierung zunahm. Diese deutliche Verschiebung der Selektivität ging einher mit vergleichbaren Abbau-Raten für 1-Dodecen und konnte durch die Wahl der Reaktionsbedingungen nicht auf eine Stofftransport-Limitierung (siehe Abschnitt 4.1) zurückgeführt werden. Zudem konnte eine signifikante, zeitabhängige Abweichung der Regioselektivität der Hydroformylierung durch die verstärkte Bildung von iso-Aldehyden beobachtet werden, wobei mit steigendem

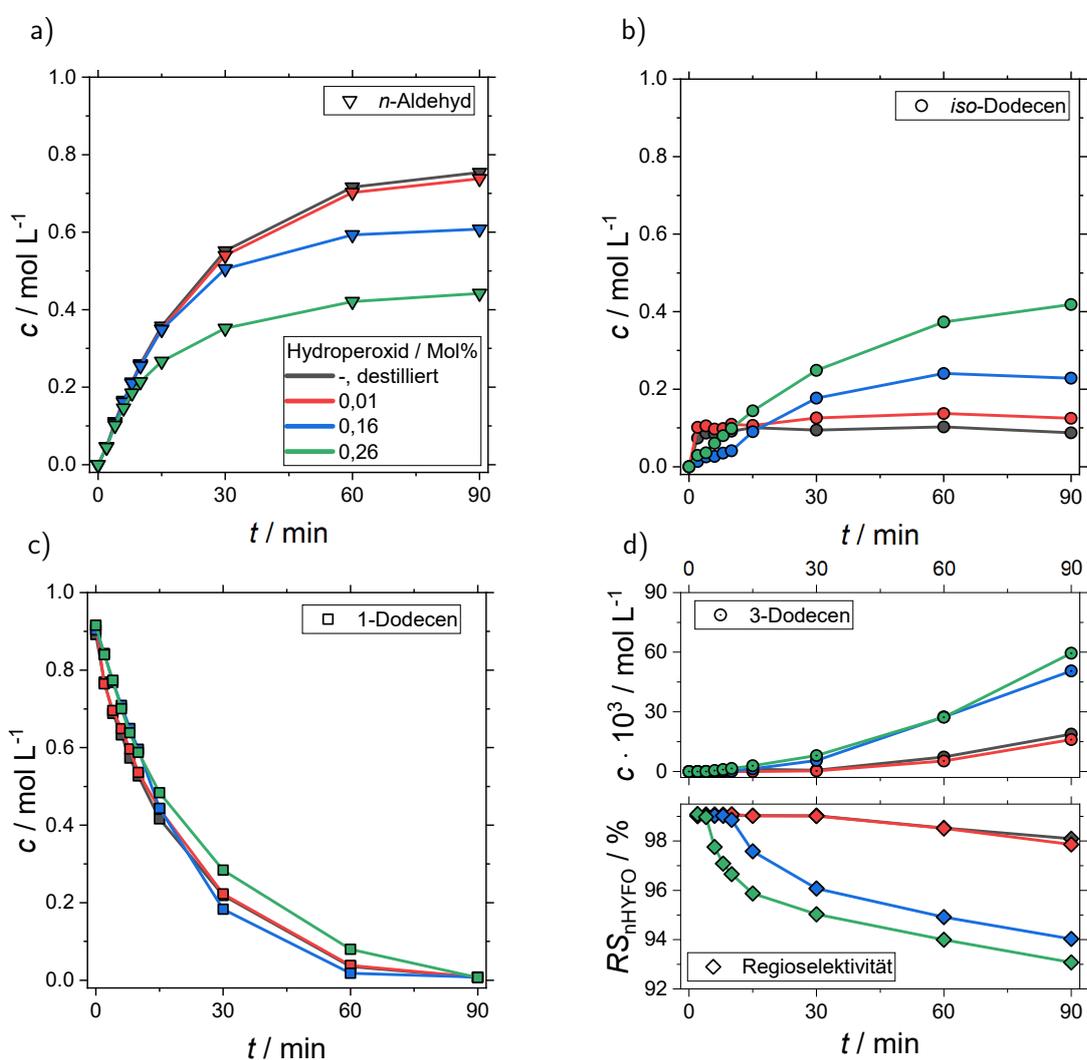


Abb. 4-15 Einfluss von Hydroperoxiden auf die Hydroformylierung: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) iso-Dodecen, c) 1-Dodecen, d) 3-Dodecen und die Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

⁴ Zwischen den 1-Dodecen-Chargen **A** und **B** konnte kein Unterschied zum aufgereinigten, destillierten Substrat beobachtet werden, sodass Charge **A** aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist.

Hydroperoxid-Anteil die Regioselektivität zu früheren Zeitpunkten abnahm. Hierbei wurde ausschließlich der iso-Aldehyd 2-Methyl-Dodecanal nachgewiesen. Der Verlust der Regioselektivität korrelierte dabei zeitlich mit der Bildung von 3-Dodecen. Beide Reaktionsprodukte (iso-Aldehyd, 3-Dodecen) wurden auf die Umsetzung von 2-Dodecen zurückgeführt.

Für niedrige Hydroperoxid-Anteile erschien die Isomerisierung als Sprungfunktion (Vgl. siehe **Abb. 4-6**). Im Vergleich dazu erschien die Isomerisierung für hohe Hydroperoxid-Anteil moderat, obwohl die Anfangsbildungsraten der Hydroformylierung in allen Versuchen gleich war. Dieses Verhalten deutet für hohe Hydroperoxid-Anteile darauf hin, dass die Isomerisierung durch den Deaktivierungsprozess bspw. durch die Bildung von Abbauprodukten beeinflusst wird.

Die Umsetzung des sterisch anspruchsvolleren 2-Dodecens im Vergleich zu 1-Dodecen deutet auf eine Veränderung/Deaktivierung des Katalysators durch Hydroperoxide hin. Durch den Abbau des Liganden durch Oxidation einer oder beider Phosphit-Gruppen können neben dem Alkohol ROH die korrespondierenden Phosphate des Liganden BiPhePhos gebildet werden (Schwetlick & Habicher 1995; Kriston et al. 2010; Börner & Franke 2016, S. 169). Diese Phosphat-Gruppen können nicht mehr am Rh-Zentrum koordinieren, sodass bei der Oxidation einer Phosphit-Gruppe eine sogenannte *One-Arm-Konfiguration* möglich ist, bei welcher BiPhePhos nur noch mit der verbleibenden Phosphit-Gruppe am Rh-Zentrum koordiniert. Die GC/MS-Analyse ausgewählter Proben bestätigte die Bildung geringer Mengen an C₁₂-Alkoholen.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit der radikalinduzierten Bildung zahlreicher Monophosphite als Abbauprodukte, welche als Liganden agieren können. Hinweise für die Bildung potentieller Liganden als Abbauprodukte der Hydrolyse von Diphosphit-Liganden wurden durch Zhang et al. (2016) berichtet.

In allen Fällen ist davon auszugehen, dass die Selektivität und Regioselektivität der Katalyse negativ beeinflusst wird, da der sterische Anspruch der neu gebildeten Liganden und Konfigurationen abnimmt oder eine Koordination nicht mehr möglich ist. Somit können höhere Dodecen-Isomere aufgrund der schwächeren repulsiven Wechselwirkungen leichter funktionalisiert werden (**Abb. 4-16a**). Die Doppelbindung der ungesättigten Hydroperoxide könnte die Abbaureaktionen des

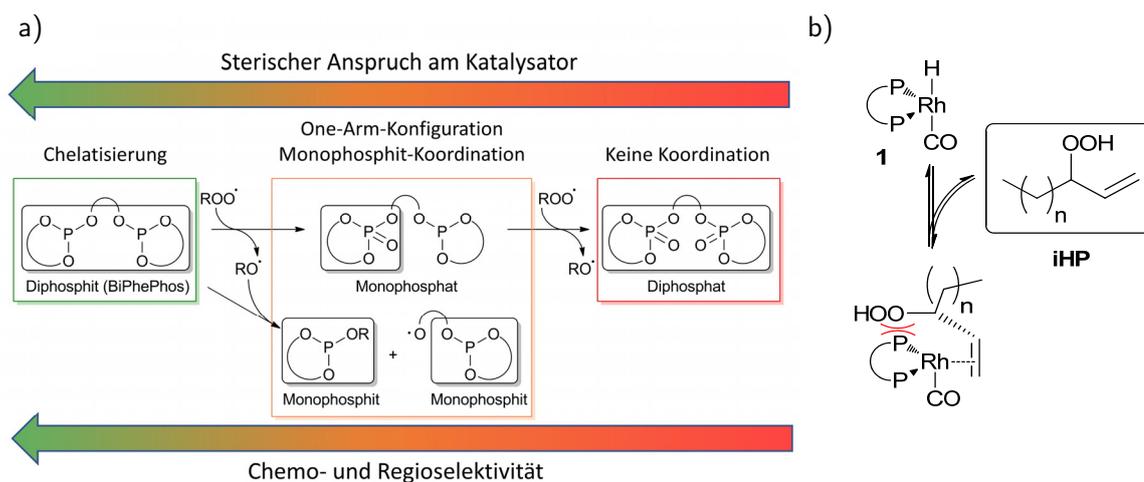


Abb. 4-16 Einfluss von Hydroperoxiden in der Rh/Diphosphit-katalysierten Hydroformylierung: a) Einfluss des oxidativen Abbaus des Liganden BiPhePhos auf die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung. b) Koordination des ungesättigten Hydroperoxids am Rh-Zentrum. Die räumliche Nähe kann die Oxidation der Phosphit-Gruppe begünstigen.

Liganden zusätzlich begünstigen, indem sie am Rh-Zentrum koordiniert wird (**Abb. 4-16b**). Die somit entstandene räumliche Nähe des Hydroperoxids zu den Phosphit-Gruppen könnte die Abbau-reaktion beschleunigen. ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösung nach der Reaktion zeigen zahlreiche Signale im Bereich $\delta < 0$ ppm, welche auf den Abbau des Liganden hindeuten (Gerlach et al. 2017, SI).

4.2.2.2 Vergleich zur Hydroformylierung mit $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ohne Modifikationen

Die kinetischen Versuche mit ungesättigten Hydroperoxiden legen eine Deaktivierung des Katalysators nahe, bei welcher der Ligand BiPhePhos vollständig oxidiert vorliegt. Dieser Abbau-Mechanismus kann ein nicht-modifiziertes Rh-Zentrum im Sinne von (regio-)selektivitätslenkenden Liganden zur Folge haben. Die elektronische und koordinative Sättigung (Stabilisierung) kann durch CO-Liganden und/oder Lösungsmittel-Moleküle erfolgen. Zur Charakterisierung des Reaktionsverhaltens bei vollständigem Abbau des Liganden BiPhePhos wurden kinetische Experimente ohne BiPhePhos nur unter Zugabe des Precursors $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ durchgeführt. Hierbei wurden 1-Dodecen-Chargen mit geringem (Destillat, Referenz) und hohem Hydroperoxid-Anteil (0,26 Mol%) verwendet.

Die kinetischen Versuche (**Abb. 4-17**) waren durch eine fast ausschließliche Isomerisierung mit Ausbeuten von 61 % bis 75 % charakterisiert. Für destilliertes 1-Dodecen wurde dabei eine höhere Aktivität sowie eine geringfügig höhere Ausbeute an *n*-Aldehyd von ca. 7 % beobachtet. Bei diesen Versuchen wurde die Ausbeute an *n*-Aldehyd, neben dem eigentlichen Analyten, aus insgesamt drei weiteren Signalen in der GC-Analyse bestimmt. Diese Substanzen wurden ebenfalls in unterschiedlichen kinetischen Experimenten mit BiPhePhos unregelmäßig beobachtet. Hierbei konnte jedoch eine vollständige Umwandlung dieser Intermediate zum *n*-Aldehyd am Ende der kinetischen Experimente nachgewiesen werden. Ein systematischer Zusammenhang zum Auftreten dieser Substanzen mit der Zusammensetzung der Reaktionslösung und/oder der Versuchsdurchführung konnte nicht gefunden werden. Das Konzentrationsprofil des 1-Dodecens zeigt zudem eine Initialisierungsphase bis 15 min, in der ein verminderter, nicht-linearer Abbau des Substrates zu erkennen ist, welches auf eine Aktivierungsphase des Katalysators hindeutet.

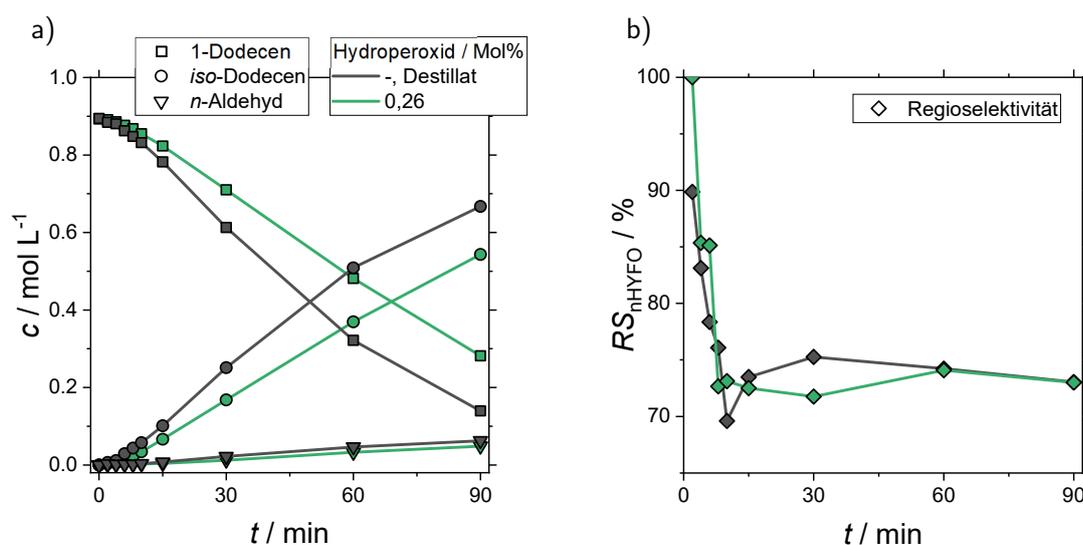


Abb. 4-17 Hydroformylierung ohne Ligand BiPhePhos im Zusammenhang mit Hydroperoxiden: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) 1-Dodecen, *iso*-Dodecen und *n*-Aldehyd, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

Die signifikante Isomerisierung der Hydroformylierung ohne Ligand BiPhePhos ist vergleichbar zur Reaktion mit hohem Hydroperoxidanteil (**Abb. 4-15**), sodass ein teilweiser Abbau des Liganden BiPhePhos wahrscheinlich ist.

4.2.2.3 Einfluss von Hydroperoxiden auf die Subnetzwerke der Hydroformylierung

Zur Untersuchung des Einflusses von Hydroperoxiden auf die Subnetzwerke der Hydroformylierung wurden separat gezielt kinetische Experimente zur Isomerisierung und Hydrierung durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator unter Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) vorbehandelt und im Anschluss die Gasatmosphäre durch N_2 (Isomerisierung) oder H_2 (Hydrierung) ausgetauscht.

Die Ergebnisse zur Isomerisierung von 1-Dodecen (**Abb. 4-18a**) mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol% zeigen eine nahezu vollständige Inhibierung der Isomerisierung von 1-Dodecen. Eine Verringerung des Hydroperoxid-Anteils auf 0,01 Mol% führte zu einer nahezu quantitativen Umsetzung von 1-Dodecen zu internen Dodecen-Isomeren. Die kinetischen Ergebnisse sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit der Isomerisierung von 1-Decen in verschiedenen Lösungsmitteln (Jörke et al. 2015a; Jörke et al. 2016). Im Vergleich zu den kinetischen Experimenten unter Hydroformylierungsbedingungen (**Abb. 4-15**) mit CO und H_2 fällt auf, dass dort die Isomerisierung bevorzugt ablief, während sie ohne CO und H_2 unter Einwirkung von Hydroperoxiden fast vollständig zum Erliegen kommt. Dies deutet auf eine stabilisierende Wirkung von CO und BiPhePhos in der Hydroformylierung.

Die Ergebnisse zur Hydrierung von 1-Dodecen (**Abb. 4-18b**) mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol% zeigen ebenfalls eine signifikante Inhibierung der Umsetzung von 1-Dodecen. Hierbei werden das Hydrierungsprodukt Dodecan und das Isomerisierungsprodukt *iso*-Dodecen verzögert nach einer Induktionsperiode gebildet. Die Konzentrationsprofile ähneln solchen, welche typischerweise für *Dormant States* beobachtet wurden (Walczuk et al. 2003; van Leeuwen et al. 2008). Dabei wird der Katalysator blockiert und erst durch die Umsetzung des Inhibitors wieder reaktiviert. Eine Verringerung des Hydroperoxid-Anteils auf 0,01 Mol% führt zu einer nahezu quantitativen Umsetzung von 1-Dodecen nach bereits 2 min zu Dodecan und internen Dodecen-Isomeren. Die

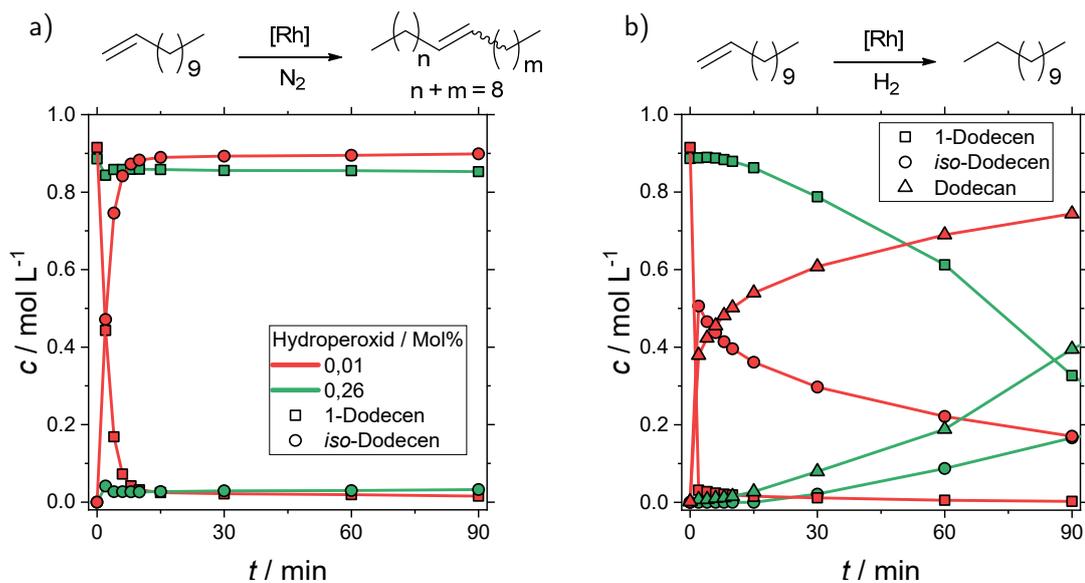


Abb. 4-18 Einfluss von Hydroperoxiden auf die Subnetzwerke der Hydroformylierung bei 105 °C: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) Isomerisierung (1 bar N_2), b) Hydrierung (30 bar H_2). Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

darauffolgende Hydrierung erfolgt durch die Rückisomerisierung zu 1-Dodecen und anschließender Hydrierung. Im Vergleich zu Hydrierungsexperimenten von 1-Decen mit der Reaktorkonfiguration R1 mit niedrigen Stofftransport-Koeffizienten in (Jörke 2018, S. 75–76) erscheint die Hydrierung mithilfe der Konfiguration R2 deutlich verbessert und deutet auf eine Stofftransport-Limitierung für H_2 .

4.2.2.4 Einfluss der Reinheit des Liganden BiPhePhos

Die Reinheit des Liganden BiPhePhos hatte in Bezug auf die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung nur einen geringen Einfluss. Hierzu wurden die kinetischen Experimente mit der verunreinigten BiPhePhos-Charge L1 und der reinen Charge L2 durchgeführt und der Einfluss im Zusammenhang mit Hydroperoxiden analysiert. Die Ergebnisse sind in **Abb. 4-19** für die zeitaufgelösten Verläufe des *n*-Aldehyds sowie der Regioselektivität der Hydroformylierung dargestellt. Ein Vergleich der Verläufe zeigte keine signifikanten Unterschiede für die BiPhePhos-Chargen L1 und L2 hinsichtlich des Einflusses von Hydroperoxiden auf die Bildung des *n*-Aldehyds und die Regioselektivität der Hydroformylierung (**Abb. 4-19**). Lediglich die Regioselektivität nimmt für die verunreinigte Charge L1 im Vergleich zu L2 ohne Einfluss von Hydroperoxiden geringfügig nach 30 min ab. Ein vergleichbares Verhalten der Regioselektivität wurde in den Versuchen zum Einfluss des Stofftransportes beobachtet, bei denen für die Reaktorkonfiguration R2 die verunreinigte Charge L1 verwendet wurde (Vgl. siehe **Abb. 4-6**).

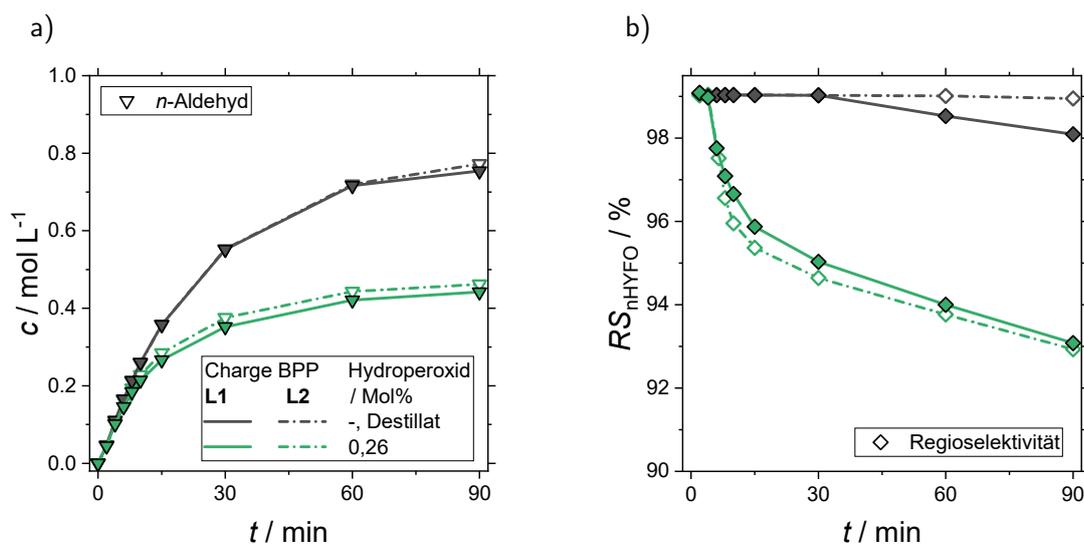


Abb. 4-19 Einfluss der Reinheit des Liganden BiPhePhos (BPP) im Zusammenhang mit Hydroperoxiden auf die Hydroformylierung: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

4.2.3 Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung

Die Untersuchungen zum Einfluss von Verunreinigungen im Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung wurden zunächst für eine feste TMS-Zusammensetzung Decan/DMF von 60/40 (Gew%/Gew%) als Standard-Zusammensetzung durchgeführt. Im Folgenden wurde der Einfluss der Decan/TMS-Zusammensetzung auf die Kinetik der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im Zusammenhang mit und ohne Hydroperoxide untersucht.

Hierzu wurde 1-Dodecen mit einem geringen Hydroperoxid-Gehalt von 0,01 Mol% sowie einem hohen Gehalt von 0,26 Mol% verwendet. Die Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS-Systems wurde hinsichtlich der Gewichtsanteile an Decan und DMF variiert und der Temperatureinfluss in einem Bereich von 95 °C bis 115 °C untersucht.

Der Druck des Synthesegases ($\text{CO}/\text{H}_2=1/1$) wurde während der Dauer des Versuches konstant gehalten und für die verschiedenen TMS-Zusammensetzungen entsprechend der veränderten Gaslöslichkeiten so angepasst, dass in der Reaktionslösung vergleichbare Konzentration $c_i^{\text{eq},(L)}$ für CO und H_2 vorliegen (siehe Abschnitt 4.1.1). Die verwendeten Gaslöslichkeiten $c^{\text{eq},(L)}$ wurden, wie bereits erwähnt, durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT berechnet und zur Verfügung gestellt.

Alle Versuche wurden mit der Reaktorkonfiguration R2 (Begasungsrührer, keine Stofftransport-Limitierung) und der Liganden-Charge L1 durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-6** zusammengefasst.

Tab. 4-6 Experimentelles Design zur Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im Zusammenhang mit Hydroperoxiden. Ergänzende Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**. Die Gaslöslichkeiten $c^{\text{eq},(L)}$ wurden durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT berechnet und zur Verfügung gestellt.

Prozessbedingungen					Anzahl Exp.	
T / °C	Decan/DMF / (Gew%/Gew%)	p / bar	$c_i^{\text{eq},(L)}$ / mol L ⁻¹		Hydroperoxid-Anteil / Mol%	
			CO	H ₂	0,26	0,01
95	80/20	28,7	0,13	0,08	2	1
	60/40	30,0	0,13	0,08	2	1
	30/70	34,0	0,13	0,08	1	-
	0/100	39,8	0,13	0,08	3	1
105	80/20	28,6	0,13	0,08	4	1
	60/40	30,0	0,13	0,08	2	3
	30/70	34,0	0,13	0,08	1	-
	0/100	39,7	0,13	0,08	1	1
115	80/20	28,6	0,13	0,08	2	2
	60/40	30,0	0,13	0,08	2	1
	30/70	34,0	0,13	0,08	2	-
	0/100	39,5	0,13	0,08	2	1

4.2.3.1 Lösungsmittel-Einfluss: Hydroperoxid-Anteil 0,26 Mol%

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung von 1-Dodecen mit hohem Hydroperoxid-Gehalt (0,26 Mol%) zeigten einen signifikanten Einfluss der Zusammensetzung des TMS-Systems auf die Selektivität und Regioselektivität der Reaktion und sind exemplarisch für 105 °C in **Abb. 4-20** dargestellt.

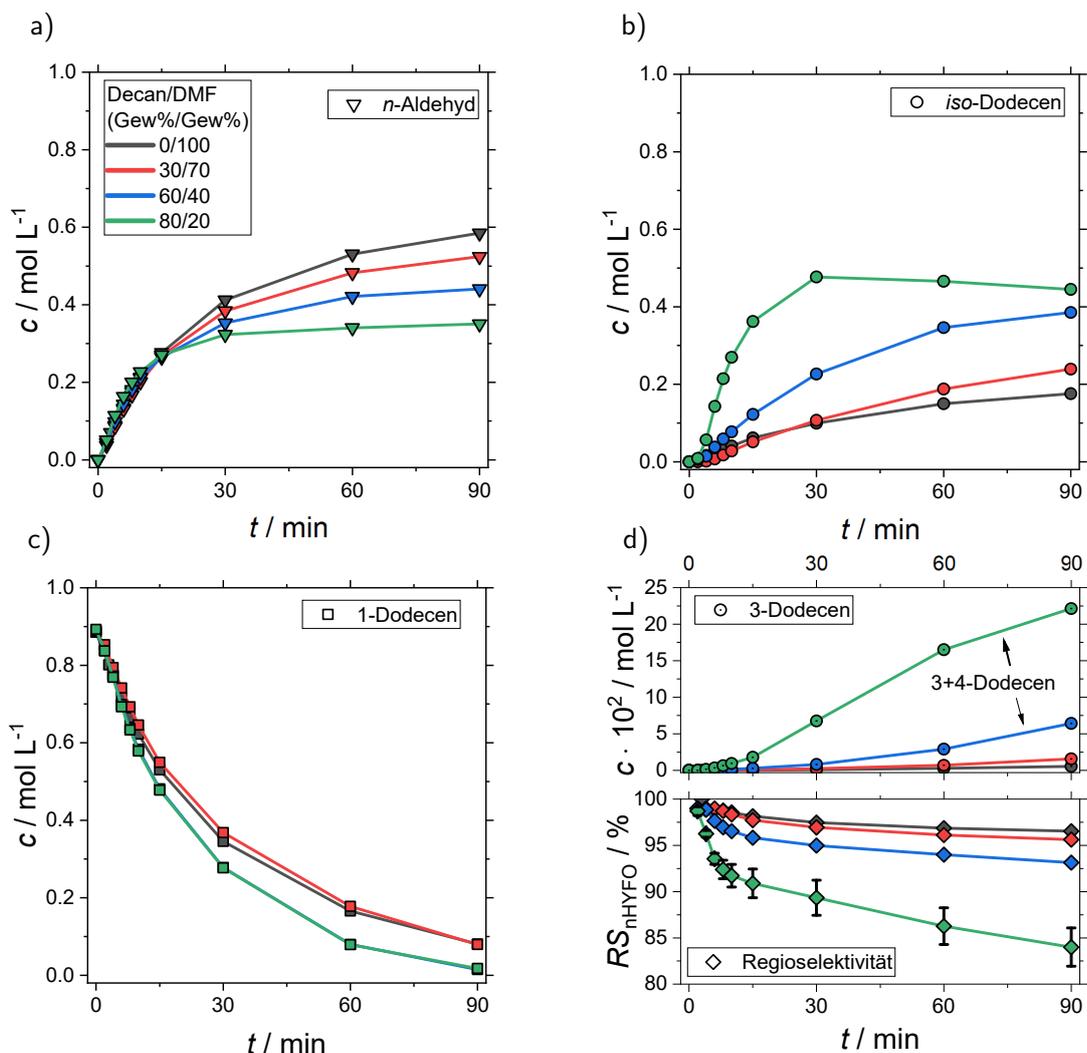


Abb. 4-20 Einfluss der Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzung mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol% auf die Hydroformylierung bei 105 °C: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) iso-Dodecen, c) 1-Dodecen, d) 3-Dodecen und die Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

Die Analyse der kinetischen Daten zeigte vergleichbare Konzentrationsprofile für 1-Dodecen für alle TMS-Zusammensetzungen (**Abb. 4-20c**). Im Hinblick auf die Hydroformylierung zum *n*-Aldehyd (**Abb. 4-20a**) wurden für alle TMS-Zusammensetzungen bis 15 min vergleichbare Reaktionsraten erzielt. Im Anschluss wurden hingegen deutlich höhere Bildungsraten an *n*-Aldehyd mit steigendem DMF-Gehalt beobachtet. Im Vergleich wurden mit steigendem Decan-Anteil insgesamt deutlich höhere Reaktionsraten für die Isomerisierung zu iso-Dodecen erzielt (**Abb. 4-20b**).

Die Analyse der Zusammensetzung der Dodecen-Isomere zeigte 2-Dodecen als Hauptbestandteil, wobei mit steigendem Decan-Anteil signifikante Mengen an 3- und 4-Dodecen gebildet wurden (**Abb. 4-20d**). Hinsichtlich der Regioselektivität der Hydroformylierung zeigte sich, dass der Verlust der Regioselektivität zeitlich mit der Bildung von Dodecen-Isomeren einhergeht (**Abb. 4-20d**). Hierbei wurden für hohe Decan-Anteile neben 2-Methyl-Dodecanal ebenfalls 2-Ethyl-Undecanal beobachtet. Die Bildung beider iso-Aldehyde korrelierte mit der Bildung an 3- und 4-Dodecen.

In **Abb. 4-21** sind die Ausbeuten der Reaktionsprodukte für alle untersuchten Temperaturen und TMS-Zusammensetzungen am Ende der kinetischen Experimente nach 90 min zusammengefasst. Es zeigt sich, dass mit steigendem DMF-Anteil für alle Temperaturen höhere Ausbeuten an

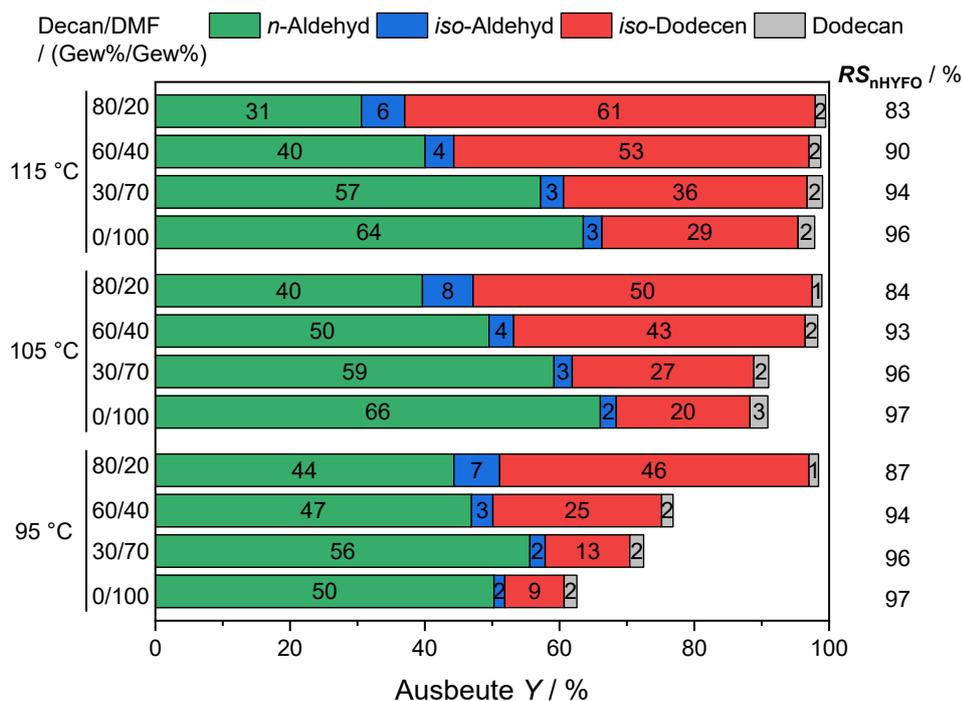


Abb. 4-21 Ausbeuten und Regioselektivitäten der Hydroformylierung nach 90 min für verschiedene Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzung und Temperaturen mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol%.

gewünschtem n-Aldehyd Tridecanal erzielt wurden, bei gleichzeitig geringeren Ausbeuten an Dodecen-Isomeren.

Die Selektivität der Reaktion verschiebt sich deutlich zur Isomerisierung von 1-Dodecen mit steigendem Decan-Anteil, wobei gleichzeitig signifikant mehr iso-Aldehyd gebildet wurde, welches die Regioselektivität verringerte. Somit konnte für die Hydroformylierung eine Steigerung der Ausbeute an n-Aldehyd von bis zu 33 % in reinem DMF bei 115 °C erzielt werden.

Hinsichtlich der Temperatur-Abhängigkeit zeigt sich für alle TMS-Systeme eine Steigerung der Ausbeute an Dodecen-Isomeren. Der Umsatz an 1-Dodecen nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei mit steigendem Decan-Anteil höhere Umsätze erzielt wurden. Die Ausbeute des Hydrierungsproduktes Dodecan war in allen Versuchen vergleichbar.

Die experimentellen Ergebnisse deuten demnach auf einen scheinbar positiven Effekt des polaren Lösungsmittels DMF im Hinblick auf die Deaktivierung des Katalysators durch Hydroperoxide hin. Die mögliche Korrelation des beobachteten Lösungsmittel-Einflusses mit der Hydroperoxid-induzierten Deaktivierung des Katalysators wird im nachfolgenden Abschnitt durch die Verwendung von 1-Dodecen mit einem geringen Hydroperoxid-Anteil untersucht.

4.2.3.2 Lösungsmittel-Einfluss: Hydroperoxid-Anteil 0,01 Mol%

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung von 1-Dodecen mit einem geringen Hydroperoxid-Gehalt (0,01 Mol%) zeigten demgegenüber keinen Einfluss der Zusammensetzung des TMS-Systems auf die Selektivität und Regioselektivität der Reaktion. Die experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe sind exemplarisch für 105 °C in **Abb. 4-22** dargestellt.

Die Analyse der kinetischen Daten zeigte vergleichbare Konzentrationsprofile für 1-Dodecen für alle TMS-Zusammensetzungen (**Abb. 4-22c**). Im Hinblick auf die Hydroformylierung zum n-Aldehyd

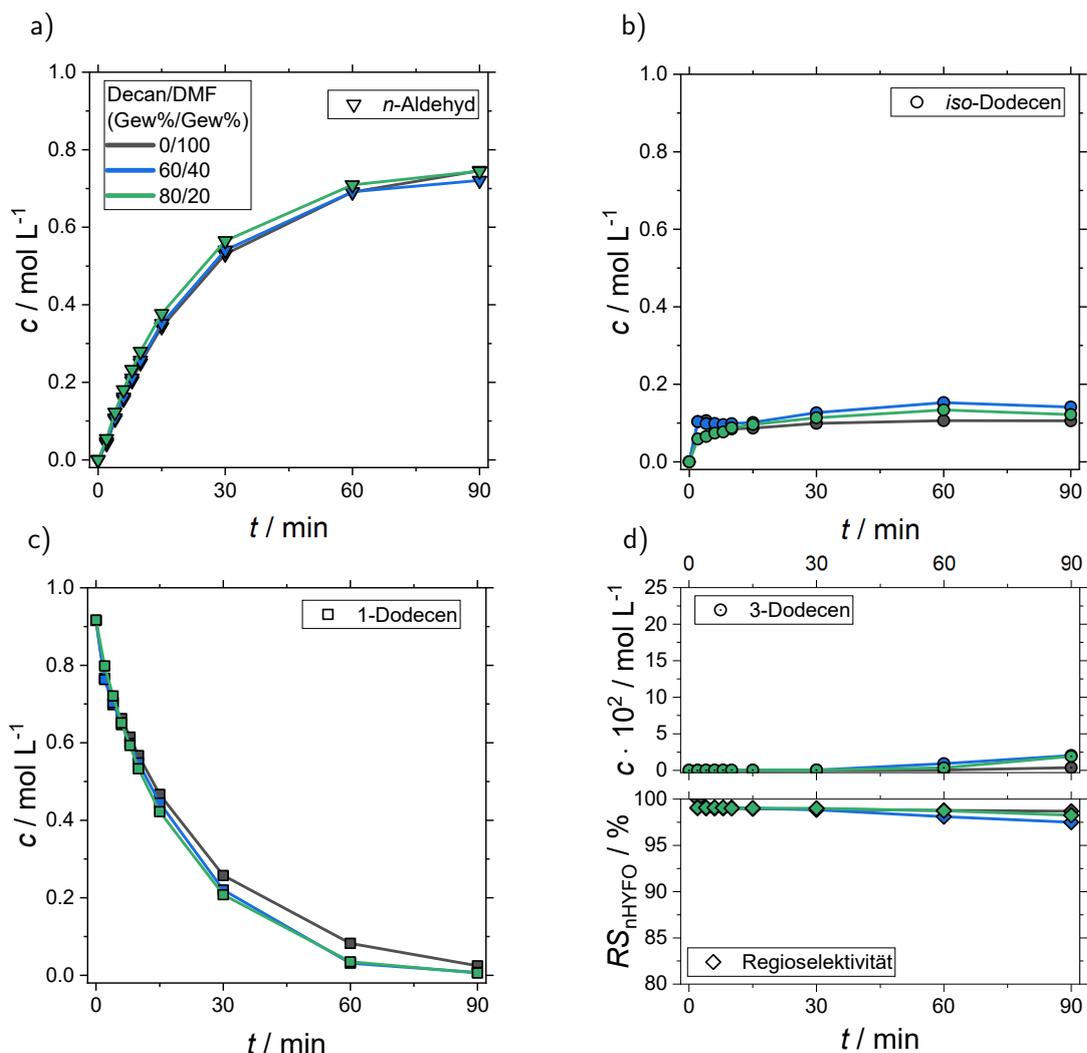


Abb. 4-22 Einfluss der Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzung mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,01 Mol% auf die Hydroformylierung bei 105 °C: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) iso-Dodecen, c) 1-Dodecen, d) 3-Dodecen und die Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

(**Abb. 4-22a**) sowie die Isomerisierung zu Dodecen-Isomeren (**Abb. 4-22b**) wurden für alle TMS-Zusammensetzungen vergleichbare Reaktionsraten erzielt.

Die Analyse der Zusammensetzung der Dodecen-Isomere zeigte als Hauptbestandteil 2-Dodecen, wobei mit steigendem Decan-Anteil geringe Anteile an 3-Dodecen gebildet wurden (**Abb. 4-22d**). Hinsichtlich der Regioselektivität der Hydroformylierung zeigte sich ein geringer Verlust der Regioselektivität mit steigendem Decan-Gehalt, welcher zeitlich mit der Bildung von 3-Dodecen korrelierte (**Abb. 4-22d**). Da keine höheren Dodecen-Isomere beobachtet wurden, konnte nur der iso-Aldehyd 2-Methyl-Dodecanal nachgewiesen werden.

In **Abb. 4-23** sind die Ausbeuten der Reaktionsprodukte für alle untersuchten Temperaturen und TMS-Zusammensetzungen am Ende der kinetischen Experimente nach 90 min zusammengefasst. Es zeigt sich, dass für die Temperaturen 95 °C und 105 °C, unabhängig von der Zusammensetzung des TMS-Systems, mit steigender Temperatur höhere Ausbeuten an gewünschtem *n*-Aldehyd Tridecanal erzielt wurden, wobei die Ausbeute an Dodecen-Isomeren nahezu unverändert blieb. Es wurden hohe Regioselektivitäten von >98 % erzielt. Die Selektivität sowie die Regioselektivität der Reaktion wird demnach in diesem Temperaturbereich nicht von der Zusammensetzung des

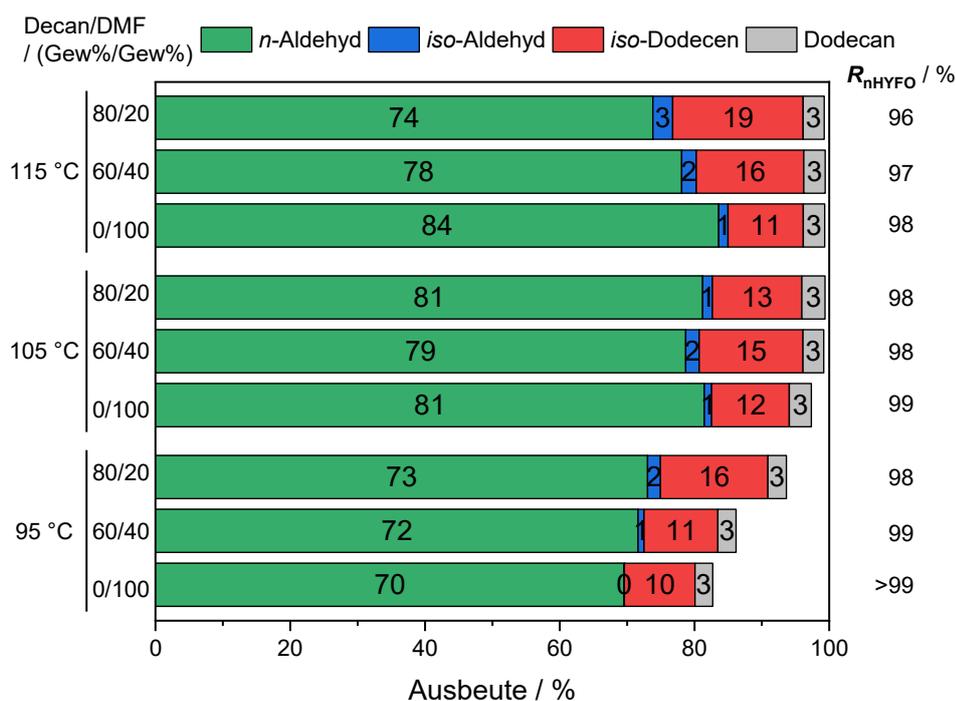


Abb. 4-23 Ausbeuten und Regioselektivitäten der Hydroformylierung nach 90 min für verschiedene Decan/DMF-Lösungsmittelzusammensetzung und Temperaturen mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,01 Mol%.

Decan/DMF-TMS beeinflusst. Lediglich für 115 °C zeigt sich der bereits beobachtete positive Einfluss für hohe DMF-Anteile. Dabei konnte für die Hydroformylierung eine Steigerung der Ausbeute an n-Aldehyd von 10% in reinem DMF erzielt werden. Die Ausbeute des Hydrierungsproduktes Dodecan war in allen Versuchen vergleichbar.

Die experimentellen Ergebnisse bei 115 °C deuten auf eine Deaktivierung des Katalysators hin, welcher aufgrund der Deaktivierungskinetik bei dieser Temperatur in Erscheinung tritt. Da in allen Versuchen die verunreinigte BiPhePhos-Charge L1 verwendet wurde, sind die Abweichungen aufgrund der Deaktivierungskinetik auf einen verstärkten Abbau des Liganden BiPhePhos zurückzuführen. Der geringe Einfluss der Reinheit des Liganden auf die Selektivität und Regioselektivität wurde bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert. Bei niedrigen Temperaturen tritt scheinbar kein signifikanter Abbau des Liganden in Erscheinung, sodass die Selektivität und Regioselektivität nicht beeinflusst wird und kein Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung festgestellt werden konnte.

Der positive Effekt des DMF hinsichtlich der Selektivität und Regioselektivität könnte auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden. Zum einen kann DMF die Deaktivierung des Katalysators verlangsamen und zum anderen kann es die ungewünschte Nebenreaktionen der Isomerisierung inhibieren.

Im Hinblick auf die Deaktivierung des Katalysators durch Hydroperoxid-induzierte Radikalreaktionen finden sich in der Literatur zwei mögliche Ansatzpunkte, in welchen DMF als Radikalfänger und -stabilisator agiert. Zum einen, die Wasserstoff-Atom-Transfer (HAT, engl. *hydrogen atom transfer*)-Reaktion (**Abb. 4-24a**), wobei ein Alkoxy-Radikal ein Wasserstoff-Atom der Formyl-Gruppe oder der α -Alkyl-Gruppe des N-Atoms abstrahiert (Salamone et al. 2013). Dabei bilden sich zwei radikalische DMF-Derivate, welche wiederum unerwünschte Nebenreaktionen eingehen können. Eine weitere Möglichkeit ist die Stabilisierung der korrespondierenden Hydroperoxid-Radikale durch die Solvatisierung. Für Radikale mit elektronenziehenden Gruppen konnte durch den

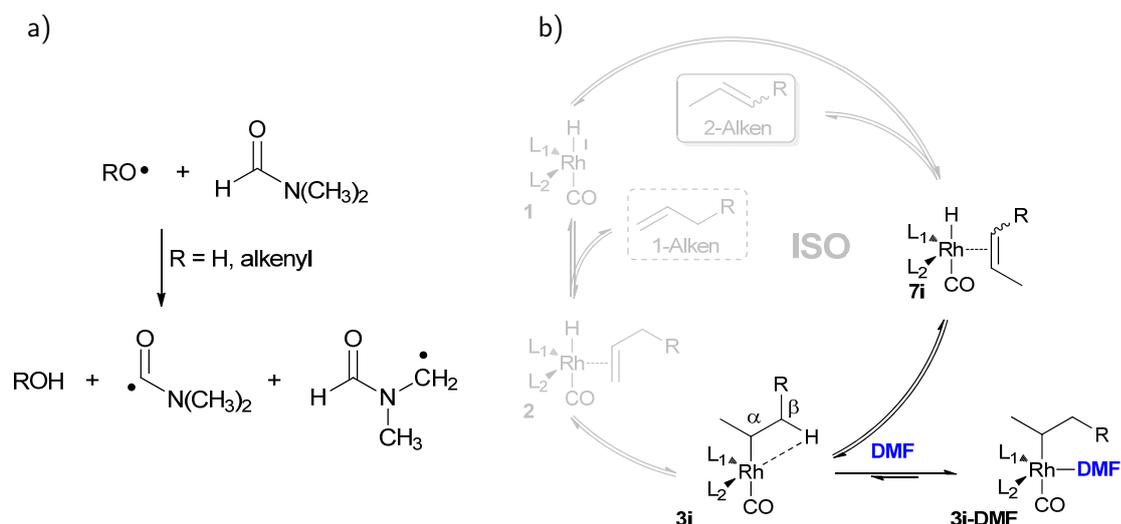


Abb. 4-24 Positiver Einfluss für *N,N*-Dimethylformamid (DMF) in der Hydroformylierung auf die Selektivität und Regioselektivität: a) Radikalfänger in HAT-Reaktion, verringert die bevorzugte Oxidation des Liganden BiPhePhos, b) Inhibierung der Isomerisierung (β -H-Eliminierung) durch die koordinative Bindung von DMF am Rh-Zentrum.

captodativen Effekt eine Stabilisierung des Radikals durch das polare Lösungsmittel DMF experimentell und theoretische belegt werden (Peterson & Winter 2019).

Im Hinblick auf die Inhibierung der Isomerisierung besteht die Möglichkeit, dass DMF als Ligand agiert und an das Rh-Zentrum koordinativ bindet (**Abb. 4-24b**). In der Literatur wurden kationische Rh(III)-Methyl-Komplexe mit DMF als Liganden kristallographisch nachgewiesen. Als P-Liganden wurden Triphenylphosphin-Liganden verwendet (Shestakova et al. 2014). DMF könnte als polares Lösungsmittel in der Lage sein, die vakante Stelle am verzweigten Rh-Alkyl **3i** zu blockieren, welche zur β -H-Eliminierung benötigt wird. In der Folge wird die Selektivität und Regioselektivität durch die Inhibierung der Isomerisierung und der Folgereaktion der iso-selektiven Hydroformylierung gesteigert.

Diese Ergebnisse waren ebenfalls übertragbar für ein TMS bestehend aus Propylencarbonat (PC) und Decan (Appendix C.5). Im Zusammenhang mit Hydroperoxiden zeigte sich ebenfalls ein scheinbarer Lösungsmittel-Einfluss für das TMS Decan/PC, wobei mit steigendem PC-Anteil höhere Ausbeuten und Selektivitäten zum gewünschten *n*-Aldehyd erzielt wurden. Ohne Hydroperoxide hingegen konnte auf Grundlage reaktionstechnischer Bewertungsgrößen kein signifikanter Lösungsmittel-Einfluss nachgewiesen werden.

4.2.4 Strategien zur Kompensation

In den vorhergehenden Abschnitten 4.2.2 und 4.2.3 konnte gezeigt werden, dass im Alken enthaltene Hydroperoxide einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität und Regioselektivität der Reaktion haben. In diesem Abschnitt sollen experimentelle Strategien zur Kompensation des negativen Einflusses von Hydroperoxiden demonstriert werden. Es wird dabei angenommen, dass die rigorose Beseitigung dieser Verunreinigungen im Prozess nicht wirtschaftlich ist.

4.2.4.1 Überschuss des Liganden BiPhePhos

Zur Kompensation der vermuteten Katalysator-Deaktivierung durch den Abbau des Liganden BPP wurden in kinetischen Experimenten mit einem hohen Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol% des 1-

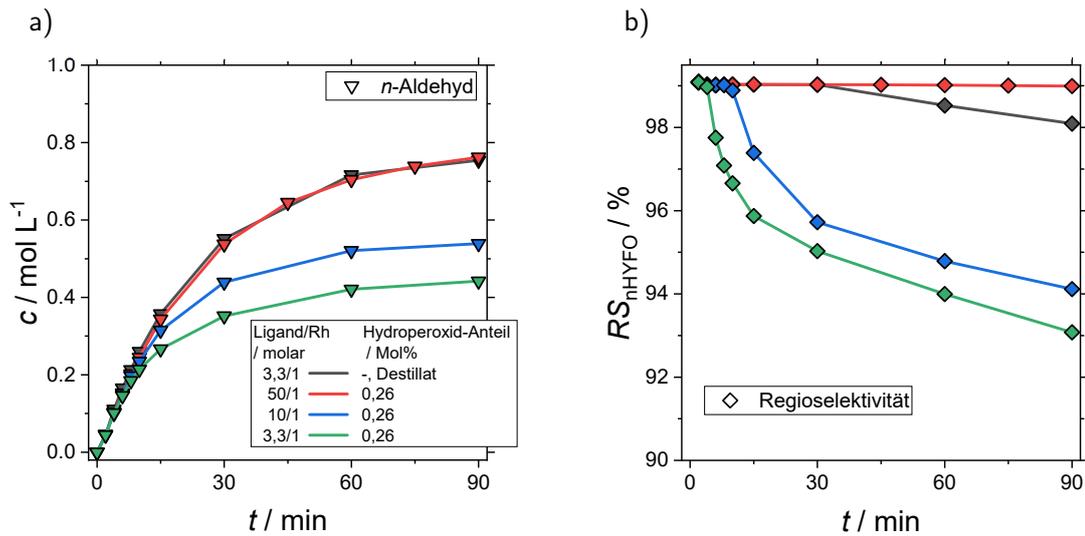


Abb. 4-25 Kompensation der Katalysatordeaktivierung in der Hydroformylierung durch Erhöhung des Anteils an BiPhePhos: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) n -Aldehyd, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

Dodecens höhere Konzentration an BiPhePhos der Charge L1 eingesetzt. Dabei konnte ein positiver Effekt hinsichtlich der Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung erzielt werden (**Abb. 4-25**). Im Vergleich zur Standard-Zusammensetzung mit einem Ligand/Rh-Verhältnis von 3,3/1 konnte für höhere Ligand/Rh-Verhältnisse von 10/1 und 50/1 die charakteristische Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von $> 98\%$ länger aufrechterhalten werden. Der Zeitpunkt der signifikanten Änderung der Regioselektivität korrespondierte mit der Steigerung der Raten der Isomerisierung und deutet auf eine kritische Deaktivierung des Katalysators hin. Die Selektivität und Ausbeute der n -selektiven Hydroformylierung konnte deutlich gesteigert werden. Zudem zeigt sich für ein hohes Ligand/Rh-Verhältnis von 50/1 eine gesteigerte Regioselektivität im Vergleich zu destillierten 1-Dodecen mit einem niedrigen Ligand/Rh-Verhältnis von 3,3/1. Um den Zustand des Katalysators im Hinblick auf die Regioselektivität genauer zu charakterisieren, wurde die differentielle Regioselektivität dRS_{nHYFO} mit

$$dRS_{\text{nHYFO}}(t_n) = \frac{[c_{\text{nAld}}(t_{n+1}) - c_{\text{nAld}}(t_n)]}{[c_{\text{nAld}}(t_{n+1}) - c_{\text{nAld}}(t_n) + c_{\text{isoAld}}(t_{n+1}) - c_{\text{isoAld}}(t_n)]} \cdot 100\% \quad (4-9)$$

über dem Verhältnis Φ_{isoD} mit

$$\Phi_{\text{isoD}}(t_n) = \frac{c_{\text{isoD}}(t_n)}{c_{\text{ID}}(t_n)} \quad (4-10)$$

analysiert. Die Analyse gibt Auskunft, wie regioselektiv der Katalysator auch bei hohen Konzentrationen an iso-Dodecen im Verhältnis zu 1-Dodecen zu einem bestimmten Zeitpunkt hydroformyliert. Ein stabiler Katalysator sollte auch bei hohen Konzentrationen an iso-Dodecen in der Lage sein, eine konstante differentielle Regioselektivität aufrecht zu erhalten, sodass keine kompetitive Koordination von iso-Dodecen am Katalysator-Zentrum im Vergleich zu 1-Dodecen erfolgt. Eine Änderung für dRS_{nHYFO} kann nur auf die Bildung von Katalysator-Spezies mit einer geringeren Selektivität zurückgeführt werden, welche durch den Abbau-Prozess des Liganden gebildet werden.

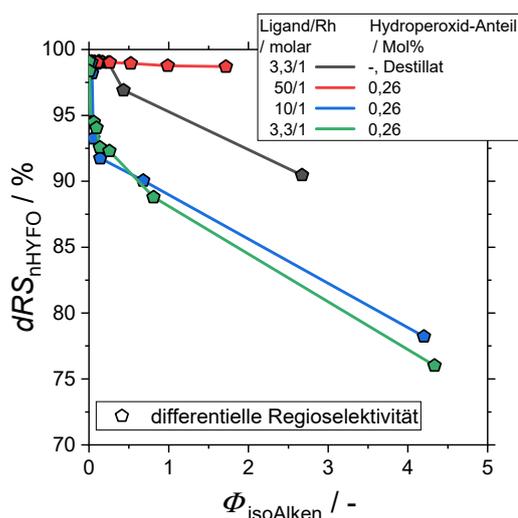


Abb. 4-26 Analyse der differentiellen Regioselektivität Gl. (4-9) in Abhängigkeit des Anteils an iso-Dodecen zu 1-Dodecen Gl. (4-10) zur Bestimmung der Katalysatorstabilität. Ergänzende Abbildung zu **Abb. 4-25**.

In diesem Fall ist von einer kompetitiven Koordination von iso-Dodecen am Katalysator-Zentrum auszugehen.

Die Analyse in **Abb. 4-26** bestätigt die Stabilität des Katalysators für hohe Ligand/Rh-Verhältnis von 50/1 mit Werten für dRS_{nHYFO} von 99% auch für erhöhte iso-Dodecen-Konzentrationen. Niedrige Ligand/Rh-Verhältnis zeigen hingegen eine signifikante Änderung für dRS_{nHYFO} für erhöhte iso-Dodecen-Konzentrationen und deuten auf den gleichen Abbau-Mechanismus des Katalysators. Hervorzuheben ist zudem der Verlauf für ein niedriges Ligand/Rh-Verhältnis von 3,3/1 und destilliertem 1-Dodecen. Die Änderung von dRS_{nHYFO} kann nicht auf Hydroperoxide zurückgeführt werden und deutet auf einen anderen Abbau-Mechanismus. Ursächlich könnte eine initiale Schädigung des Katalysators durch die Stofftransport-Limitierung im Zusammenhang mit der Injektion des 1-Dodecens sein (siehe Abschnitt 4.1.2) und liefert einen Erklärungsansatz für die sprunghafte Isomerisierung zu Beginn der Experimente.

4.2.4.2 Verwendung von Additiven

Um die Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, wird in der Literatur der Einsatz zahlreicher Additive vorgeschlagen (Börner & Franke 2016, S. 179–182). Neben einfachen Aminen werden besonders in der Patentliteratur sterisch anspruchsvolle Amine (HALS) als intermolekular Stabilisatoren vorgeschlagen (Hess et al. 2009). Einfache Amine sind in der Lage, Phosphorsäure-Derivate zu neutralisieren, welche aus den komplexen Abbaureaktionen der Phosphor-haltigen Liganden hervorgehen. Der Einsatz von HALS dient als Radikalfänger zu Beginn des komplexen Reaktionsnetzwerkes der Radikalreaktionen. In Bezug auf die Stabilisierung des Liganden BiPhePhos wird analog zu einfachen Aminen die Verwendung des Epoxids Cyclohexenoxid vorgeschlagen, um gebildete Phosphorsäure-Derivate zu neutralisieren (Maher et al. 1997; Börner & Franke 2016, S. 181).

Der Einfluss verschiedener Additive zur Kompensation der Katalysator-Deaktivierung wurde in kinetischen Experimenten mit einem hohen Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol% des 1-Dodecens und der BiPhePhos-Charge L1 untersucht (**Abb. 4-27**). Als Additive wurden Triethanolamin, das HALS *Tinuvin 770* (Sebacinsäure-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)ester), butyliertes Hydroxytoluol

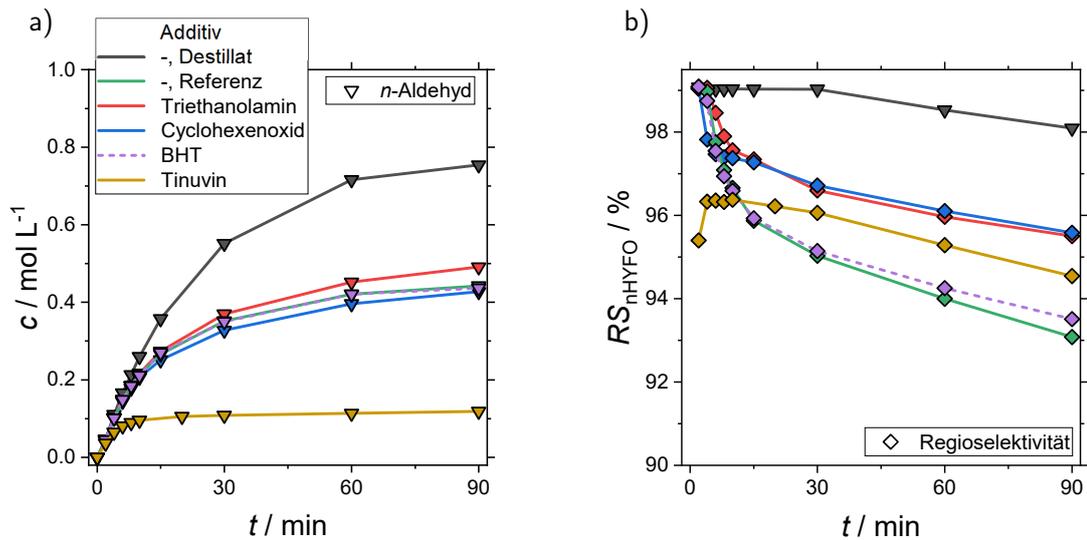


Abb. 4-27 Kompensation der Katalysatordeaktivierung in der Hydroformylierung durch Zugabe von Additiven bei 105 °C: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

(BHT) und Cyclohexenoxid verwendet. Die Additive wurden dem 1-Dodecen zu Beginn des Versuches in stöchiometrischem Verhältnis zu den Hydroperoxiden zugesetzt (Additiv/Hydroperoxid=1/1).

Hierbei zeigte sich keine nennenswerte Verbesserung der *n*-selektiven Hydroformylierung. Lediglich für Triethanolamin konnte eine Steigerung der Ausbeute an *n*-Aldehyd um 7 % sowie der Regioselektivität um 2 % erzielt werden. Eine vergleichbare Steigerung der Regioselektivität konnte ebenfalls mit Cyclohexenoxid erzielt werden. Negativ hervorzuheben ist das Additiv *Tinuvin 770*, welches die Aktivität des Katalysators stark beeinflusste und zu sehr geringen Umsätzen des Substrates von 34 % und geringen Ausbeuten des *n*-Aldehyds von 14 % führte. Vermutlich blockiert dieses Amin den Katalysator-Komplex als Liganden durch Chelatisierung und beeinflusst damit seine Aktivität.

4.3 Kinetik der Deaktivierung

In Abschnitt 4.2 konnte der Einfluss von Hydroperoxiden auf die Selektivität und Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen dargelegt werden. Dabei zeigten sich die Verschiebung der Selektivität zur Isomerisierung der Doppelbindung der Alkene sowie der Verlust der Regioselektivität der Hydroformylierung als wichtigste Merkmale. Als Grund hierfür wurde eine Veränderung bzw. Deaktivierung des Katalysators, genauer des Liganden BiPhePhos, maßgeblich identifiziert. Aufgrund der hohen Affinität der Phosphite Oxidationsreaktionen (Abschnitt 1.3.2) einzugehen, ist eine partielle oder vollständige Oxidation des Diphosphit-Liganden BiPhePhos wahrscheinlich, welche zum Verlust der Selektivität und Regioselektivität führt.

In diesem Abschnitt soll der Deaktivierungsprozess im Hinblick auf die Kinetik der Deaktivierung näher untersucht werden. Dieser Abschnitt gliedert sich wie folgt:

1. Kinetische Experimente zur Deaktivierung mit
 - ungesättigten Hydroperoxiden
 - einem Modell-Hydroperoxid
2. Modellierung der Kinetik der Deaktivierung zur Vorhersage des kritischen Abbaus des Katalysators
3. Validierung der Katalysator-Deaktivierung in Perturbationsexperimenten mithilfe der *operando* FTIR-Spektroskopie

4.3.1 Design der Experimente

Für die kinetischen Experimente zur Untersuchung des Einflusses von Hydroperoxiden in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde destilliertes 1-Dodecen mit einem geringen Hydroperoxid-Gehalt von <0,01 Mol% verwendet und mit ungesättigten Hydroperoxiden (ROOH) sowie *tert*-Butyl-Hydroperoxid (tBuOOH) als definiertem Modell-Hydroperoxid versetzt. Das experimentelle Design ist in **Tab. 4-7** zusammengefasst. Für ROOH wurde 1-Dodecen mit einem Peroxid-Gehalt von 0,26 Mol% als Stammlösung verwendet und tBuOOH wurde als Lösung in Decan (5 mol L^{-1}) eingesetzt. Die Hydroperoxide wurden vor Beginn des kinetischen Experiments dem destillierten 1-Dodecen zugegeben. Für BiPhePhos wurde in dieser Versuchsreihe die reine Liganden-Charge L2 verwendet. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 95 °C bis 115 °C

Tab. 4-7 Experimentelles Design zur kinetischen Studie des Einflusses verschiedener Hydroperoxide in der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen. Die ergänzende Zusammensetzung des Systems ist in **Tab. 4-4** gegeben.

T / °C	Ligand/ROOH / (mol/mol)	Anzahl Exp.	Ligand/tBuOOH / (mol/mol)	Anzahl Exp.
95	1/2	2	1/5	2
105	1/2	2	1/5	2
	1/5	2	1/10	3
	1/8	2	1/50	3
	2/8	2	5/50	2
115	1/2	2	1/5	3

variiert. Der Druck des Synthesegases ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) wurde während der Dauer des Versuches konstant bei 30 bar gehalten. Alle Versuche wurden mit der Reaktorkonfiguration R1 (Magnetrührer) durchgeführt. Alle experimentellen Verläufe sind vergleichend zu Experimenten ohne Einfluss von Hydroperoxiden dargestellt.

4.3.2 Versuche mit ungesättigtem Hydroperoxiden

Der grundlegende Einfluss der ungesättigten Hydroperoxide ROOH auf die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung wurde in Abschnitt 4.2.2 für die Reaktorkonfiguration R2 (hoher Stofftransport-Koeffizient) charakterisiert. Mit steigender Konzentration der Peroxide verschiebt sich die Selektivität signifikant von der Hydroformylierung zur Isomerisierung und die Regioselektivität nimmt ab (Abb. 4-28). In dieser Versuchsreihe mit der Reaktorkonfiguration R1 (geringer Stofftransport-Koeffizient) zeigte sich jedoch zusätzlich ein signifikanter Einfluss auf den Umsatz an 1-Dodecen, welcher mit steigendem Peroxid-Gehalt abnahm (Abb. 4-28c). Zudem wurde keine zeitliche Korrelation zwischen der Bildung von 3-Dodecen und dem Verlust der Regioselektivität

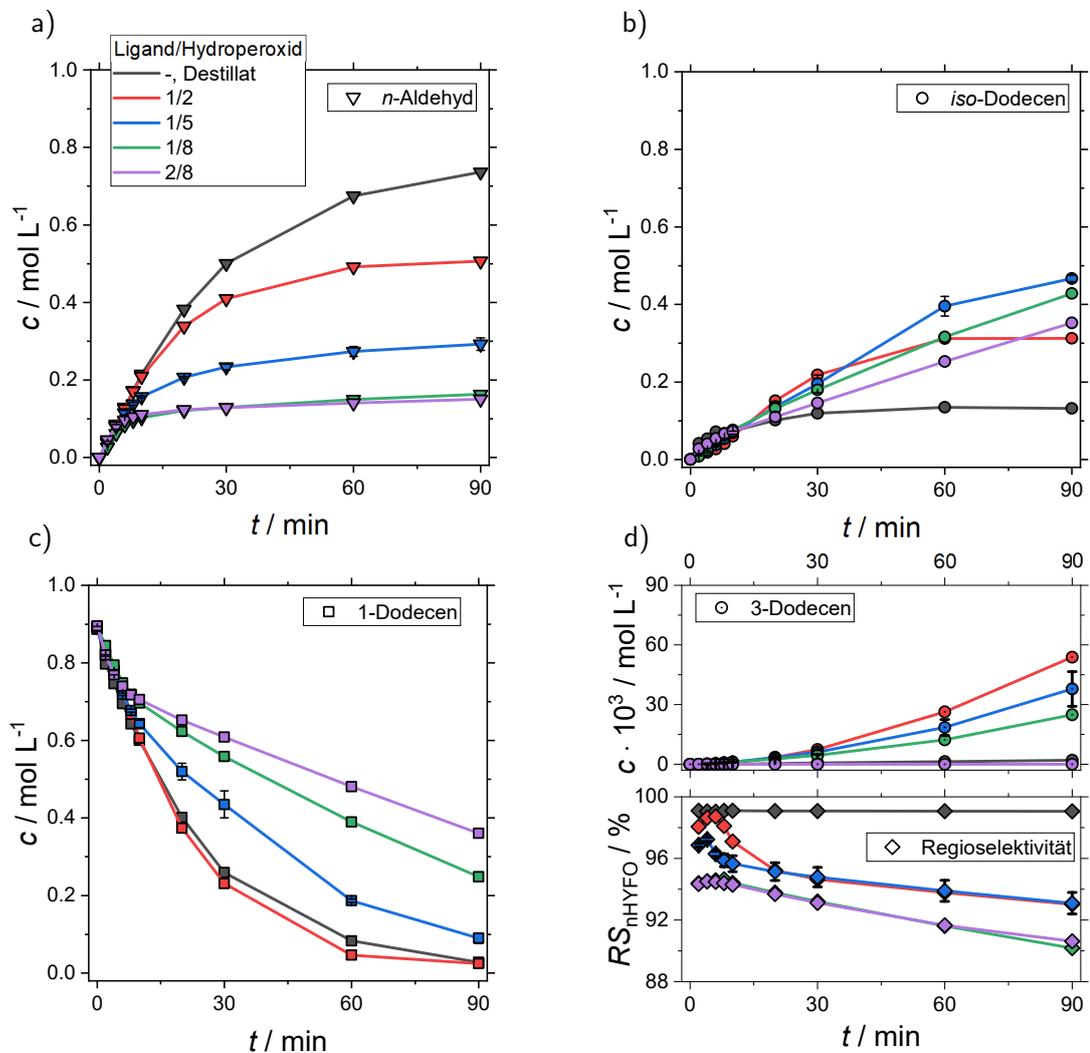


Abb. 4-28 Konzentrationseinfluss ungesättigter Hydroperoxide auf die Deaktivierung in der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei 105 °C mit der Reaktorkonfiguration R1: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) n -Aldehyd, b) *iso*-Dodecen, c) 1-Dodecen, d) 3-Dodecen und die Regioselektivität. Zusammensetzung siehe Tab. 4-4.

gefunden (Abb. 4-28d). Vielmehr korrelierte der Verlust der Regioselektivität direkt mit der Bildung an 2-Dodecen. Dabei wurde bereits kurz nach Beginn der kinetischen Experimente eine Regioselektivität von $< 99\%$ beobachtet. Die geringsten Ausbeuten an *n*-Aldehyd wurden dabei für ein Ligand/Peroxid-Verhältnisse von 1/8 und 2/8 gefunden (Abb. 4-28a). Die zeitaufgelösten Profile für diese beiden Ligand/Peroxid-Verhältnisse unterscheiden sich in der Bildung von iso-Dodecen, welches sich im Umsatz an 1-Dodecen niederschlägt. Dabei wurde für das Ligand/Peroxid-Verhältnis von 2/8 eine geringere Rate der Isomerisierung und keine Bildung von 3-Dodecen beobachtet. Die erhöhte Liganden-Konzentration inhibiert hierbei scheinbar die Isomerisierung, indem BiPhePhos das Metall-Zentrum abschirmt.

Die Temperatur-Abhängigkeit der Deaktivierung wurde für das Ligand/Peroxid-Verhältnis von 1/2 untersucht. Es zeigte eine signifikante Verschiebung der Selektivität der Hydroformylierung zur Isomerisierung mit steigender Temperatur. Die Regioselektivität verringert sich zu früheren Zeitpunkten, welches auf eine verstärkte Deaktivierung bei höheren Temperaturen hindeutet.

Ein signifikanter Unterschied ergibt sich zudem im Vergleich zu kinetischen Experimenten in der Reaktorkonfiguration R2 für das Ligand/Peroxid-Verhältnis von 1/8 (Abb. 4-29). Dabei wurden um 30 % höhere Ausbeuten an *n*-Aldehyd erzielt bei vergleichbarer Ausbeute an Dodecen-Isomeren. Diese signifikanten Unterschiede legen eine komplexe Abhängigkeit der Katalysator-Deaktivierung vom Stofftransport nahe.

Zum einen könnte die vermutete verstärkte Homogenisierung für R1 zu einer Beschleunigung der Deaktivierung des Katalysators führen. Zum anderen könnte der verbesserte Stofftransport für CO und H₂ im System R2 einen Einfluss auf die Stabilisierung des Katalysators haben.

Durch Zhang et al. (2016) wurde die Hydrolyse von Diphosphit-Liganden mithilfe der *in situ* NMR-Spektroskopie unter industriell relevanten Bedingungen ($T = 120\text{ °C}$) ohne Rh untersucht, wobei zahlreiche Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten. Unter Verwendung von Rh und der Koordination des Liganden an das Metall-Zentrum wurde in Abhängigkeit der Struktur des Liganden eine unterschiedliche Hydrolyse-Stabilität festgestellt.

Diese Ergebnisse zum Einfluss des Stofftransportes auf die Deaktivierung ergänzen den stabilisierenden Einfluss der Metall-Koordination um den stabilisierenden Einfluss der Substrate CO und H₂.

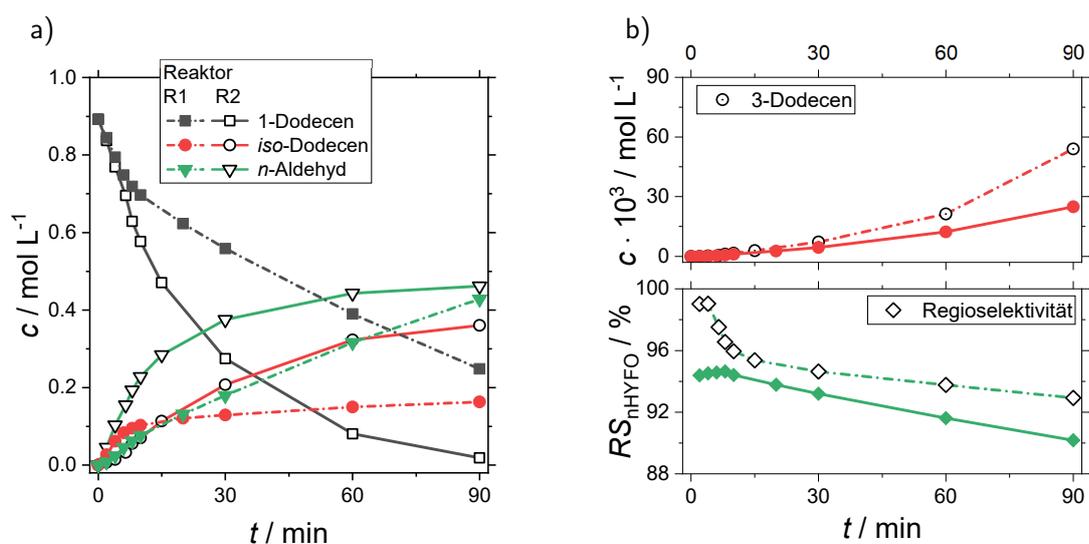


Abb. 4-29 Einfluss des Stofftransportes auf Deaktivierung in der Hydroformylierung mit ungesättigten Hydroperoxiden (Ligand/Hydroperoxid = 1/8): a) Zeitabhängige Konzentrationsprofile, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe Tab. 4-4.

Insgesamt sind die kinetischen Daten der durchgeführten Experimente mit ungesättigten Hydroperoxiden nicht geeignet, um eine Deaktivierungskinetik auf Grundlage der Regioselektivität abzuleiten. Da für alle verwendeten Konzentrationen an Hydroperoxiden initial eine Regioselektivität von $< 99\%$ beobachtet wurde, kann der Zeitpunkt der kritischen Deaktivierung nicht zuverlässig bestimmt werden.

4.3.3 Versuche mit einem Modell-Hydroperoxid

Die Verwendung des Modell-Hydroperoxids tBuOOH zeigt im Wesentlichen den gleichen Einfluss auf die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung im Vergleich zu ROOH. Mit steigender Konzentration des Modell-Hydroperoxids tBuOOH verschiebt sich die Selektivität signifikant von der Hydroformylierung zur Isomerisierung und die Regioselektivität sinkt **Abb. 4-30a-b**. Es wurde ebenfalls keine zeitliche Korrelation zwischen der Bildung von 3-Dodecen und dem Verlust der Regioselektivität gefunden. Vielmehr korreliert der Verlust der Regioselektivität direkt mit der Bildung an 2-Dodecen. Entsprechend eines vermuteten kontinuierlichen Abbaus des Liganden

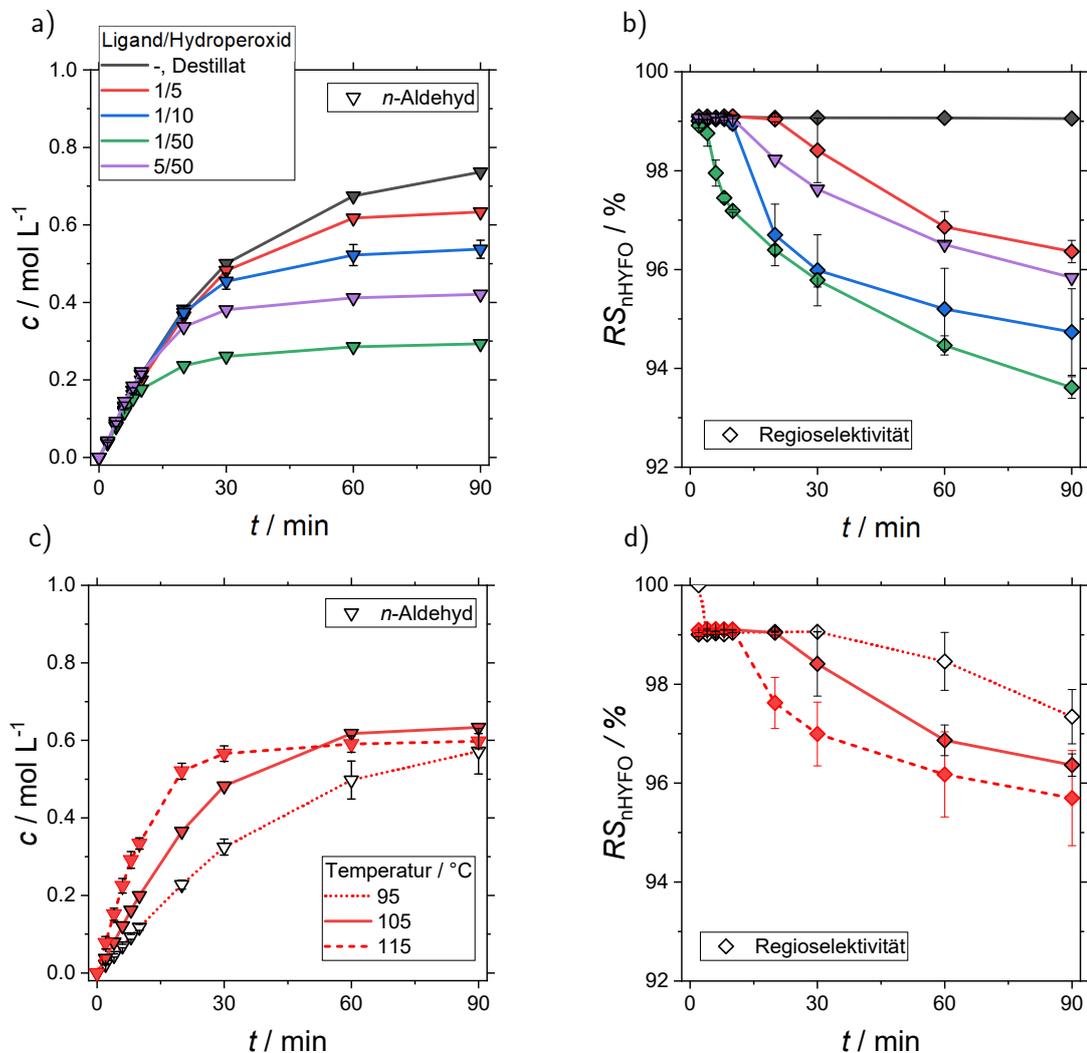


Abb. 4-30 Einfluss des Modell-Hydroperoxids tBuOOH auf die Deaktivierung in der Hydroformylierung von 1-Dodecen: a-b) Konzentrationseinfluss, c-d) Temperatur-Abhängigkeit für ein Ligand/tBuOOH-Verhältnis von 1/5. Die Fehlerbalken werden teilweise durch die Symbole verdeckt. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

BiPhePhos war eine signifikante Verringerung der Selektivität und Regioselektivität in Abhängigkeit der Temperatur für das Ligand/Peroxid-Verhältnis von 1/5 zu beobachten **Abb. 4-30c-d**.

Im Vergleich der kinetischen Daten beider Hydroperoxide ROOH und tBuOOH zeigte sich eine deutlich höhere Aktivität der ungesättigten Hydroperoxide ROOH im Hinblick auf die Deaktivierung des Katalysators (**Abb. 4-31**). Für das Modell-Hydroperoxid tBuOOH waren zehnmal höhere Konzentrationen notwendig, um eine vergleichbare niedrige Ausbeute an n-Aldehyd und Regioselektivität zu erzielen. Dies deutet auf die vermutete hohe Affinität der ungesättigten Hydroperoxide zur Koordination am Katalysatorzentrum und somit verbesserte Oxidation des Liganden hin (siehe Abschnitt 4.2.2). Eine Koordination von tBuOOH ist aufgrund der fehlenden Doppelbindung unwahrscheinlich und zudem wirkt die *tert*-Butyl-Gruppe sterisch abschirmend und könnte die Oxidation des gebundenen Liganden am Katalysatorzentrum erschweren.

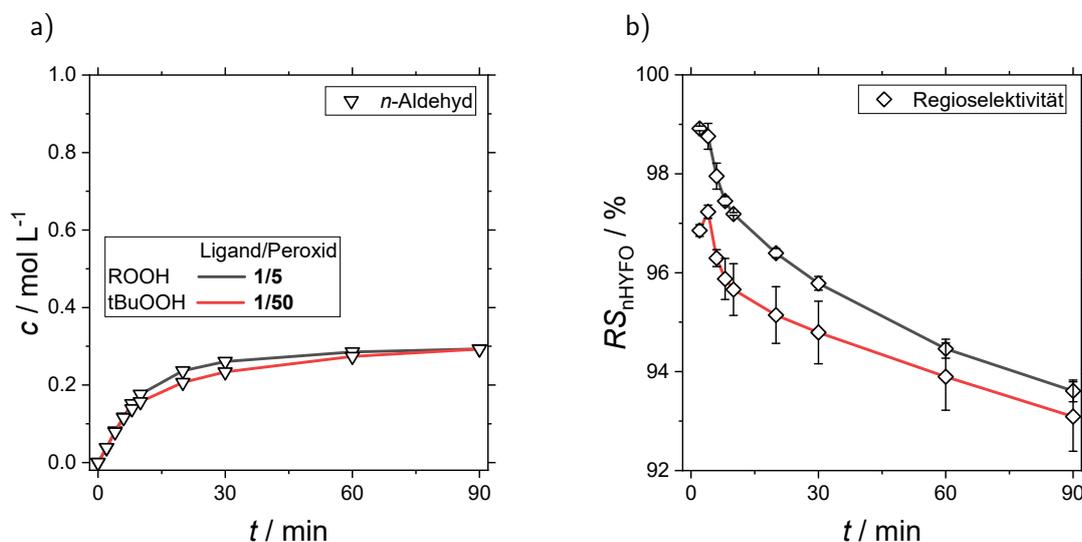


Abb. 4-31 Vergleich der Deaktivierung in der Hydroformylierung mit ungesättigten Hydroperoxiden ROOH und dem Modell-Hydroperoxid tBuOOH: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) *n*-Aldehyd, b) Regioselektivität. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

4.3.4 Modellierung der Deaktivierungskinetik

Zur Modellierung einer dem Abbau des Liganden zugrundeliegenden Deaktivierungskinetik mussten aus den experimentellen Daten Indikatoren für die Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden bestimmt werden.

Da in Anbetracht der geringen Konzentration des Katalysators *operando* spektroskopische Messungen zum strukturellen Nachweis des Abbaus nicht zielführend erschienen, wurde die Änderung der Regioselektivität der Hydroformylierung als Indikator gewählt. Als wichtige Referenz eines aktiven und selektiven Katalysators wurden die Versuche mit destilliertem 1-Dodecen gewählt, für welche eine Regioselektivität von 99 % bis zum Ende des kinetischen Experimentes bei 90 min nicht unterschritten wurde. Folglich wurde angenommen, dass die Abnahme der differentiellen Regioselektivität unterhalb von 99 % den Zeitpunkt des kritischen Abbaus des Liganden markiert. Für diesen Zeitpunkt wurde angenommen, dass das molare Verhältnis BPP/Rh einen Wert ≤ 1 annimmt.

Diese Annahme ist begründet auf Untersuchungen durch Markert et al. (2013) zum Einfluss des Rh/BPP-Verhältnisses auf die Hydroformylierung. Dabei wurde eine signifikante Änderung der Selektivität und Regioselektivität bei einem Rh/Ligand-Verhältnis von 1/1 beobachtet.

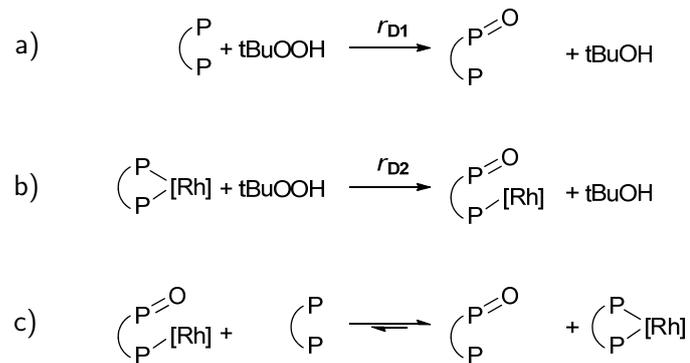


Abb. 4-32 Modellreaktionen zur Modellierung der Deaktivierungskinetik: a) Oxidation des Überschuss-Liganden, b) Oxidation des koordinierten Liganden, c) Quasi-Equilibrium zwischen *One-Arm*- und BiPhePhos-Komplex.

Als Abbaureaktion (**Abb. 4-32**) wurde vereinfacht die Oxidation des Liganden BPP als Nettoreaktion angenommen, welche zunächst das Monophosphat-Derivat bildet (r_{D1}). Diese Reaktion soll ebenfalls für das koordinierte BPP gelten (r_{D2}). Es wurde zudem davon ausgegangen, dass das Monophosphat (*One-Arm*-Konfiguration) durch BPP instantan verdrängt wird, wobei das Gleichgewicht zu jeder Zeit eingestellt ist und auf der Seite des Rh/BPP-Komplexes liegt. Zwischenschritte, wie die Bildung von Alkylperoxy- sowie Alkoxy-Radikalen und daraus abgeleitete Radikalreaktionen, wurden nicht berücksichtigt. Auch die Oxidation am zweiten P-Atom des BiPhePhos oder des Rh-Zentrums, welche die Konzentration an Hydroperoxiden mindern würden, wurden vernachlässigt.

Auf Grundlage der Abbaureaktionen konnten zwei einfache kinetische Modelle 2. Ordnung abgeleitet werden, welche die Kinetik des Abbaus des freien, nicht koordinierten Liganden ($c_{\text{BPP}}^{\text{frei}}$) sowie des koordinierten Liganden ($c_{\text{BPP}}^{\text{koord}}$) mathematisch abbilden:

$$r_{D1} = k_{D1}(T) \cdot c_{\text{BPP}}^{\text{frei}} \cdot c_{\text{tBuOOH}} \quad (4-11)$$

$$r_{D2} = k_{D2}(T) \cdot c_{\text{BPP}}^{\text{koord}} \cdot c_{\text{tBuOOH}} \quad (4-12)$$

Zur mathematischen Beschreibung der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde ein modifizierten Arrhenius-Ansatzes Gl. (2-31)-(2-33) gewählt.

Die Gesamtkonzentration ergab sich aus dem freien sowie dem koordinierten Liganden:

$$c_{\text{BPP}} = c_{\text{BPP}}^{\text{frei}} + c_{\text{BPP}}^{\text{koord}} \quad (4-13)$$

Die Bilanzen des Liganden BPP, des Hydroperoxids sowie des Rhodiums ergaben sich zu:

$$\frac{dc_{\text{BPP}}}{dt} = -r_{D1} - r_{D2} \quad (4-14)$$

$$\frac{dc_{\text{tBuOOH}}}{dt} = -r_{D1} - r_{D2} \quad (4-15)$$

$$\frac{dc_{\text{Rh}}}{dt} = 0 \quad (4-16)$$

Der kritische Abbau des Liganden war dabei erreicht für:

$$\frac{c_{\text{BPP}}(t)}{c_{\text{Rh}}} \leq 1 \quad (4-17)$$

Für dieses Verhältnis wurde eine signifikante Änderung der Selektivität und Regioselektivität erwartet. Für die Anpassung der kinetischen Parameter wurden als experimentelle Daten, welche die Bedingung in Gl. (4-17) erfüllen, die Zeitpunkte bestimmt, zu denen eine signifikante Änderung der Selektivität und Regioselektivität beobachtet wurde. Dabei wurden die experimentellen Unsicherheiten aus den Wiederholungsmessungen sowie der Zeitpunkte der Probenahme berücksichtigt. So ergab sich beispielweise für eine Ligand/Peroxid-Verhältnis von 1/5 ein mittlerer Zeitpunkt des kritischen Abbaus von $\bar{t}_{\text{krit}}^{1/5, 105^\circ\text{C}} = (35 \pm 10)$ min. Die Bestimmung des Zeitpunkts des kritischen Abbaus \bar{t}_{krit} ist in **Abb. 4-33** für verschiedenen Ligand/Peroxid-Verhältnisse bei 105 °C dargestellt.

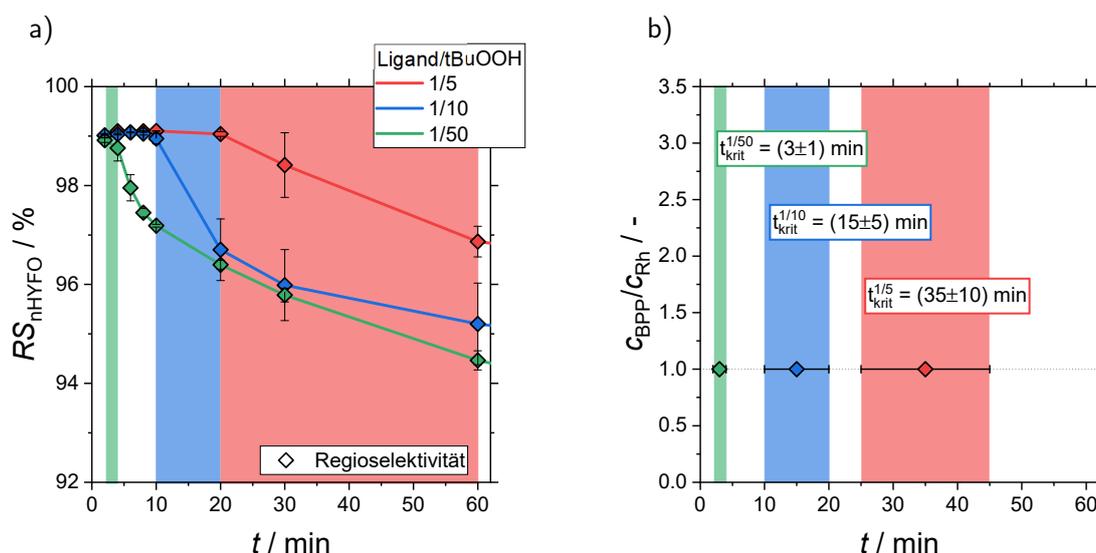


Abb. 4-33 Bestimmung der Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BPP t_{krit} (b) aus experimentellen kinetischen Daten der Regioselektivität (a).

Im Wesentlichen wurde die Änderung der Regioselektivität als sensitivster Reaktionsparameter herangezogen. Für das Ligand/Peroxid-Verhältnisse von 5/50 stellte sich die Änderung der differentiellen Regioselektivität dRS_{nHYFO} als sensitiver Parameter heraus.

Die Ergebnisse der Modellierung des Abbaus des Liganden durch tBuOOH sind in **Abb. 4-34** dargestellt und die geschätzten Parameter sind in **Tab. 4-8** zusammengefasst. Das Modell beschreibt die aus experimentellen Daten abgeleiteten Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BiPhePhos in guter Übereinstimmung.

Für das Ligand/Peroxid-Verhältnis von 5/50 wird der Zeitpunkt des kritischen Zerfalls jedoch deutlich früher vorhergesagt, welches auf die starke Vereinfachung der Deaktivierung des Liganden zugrunde liegenden Radikalreaktionen hindeutet. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle auf eine detaillierte mechanistische Diskussion der kinetischen Parameter verzichtet, da das Konzept der

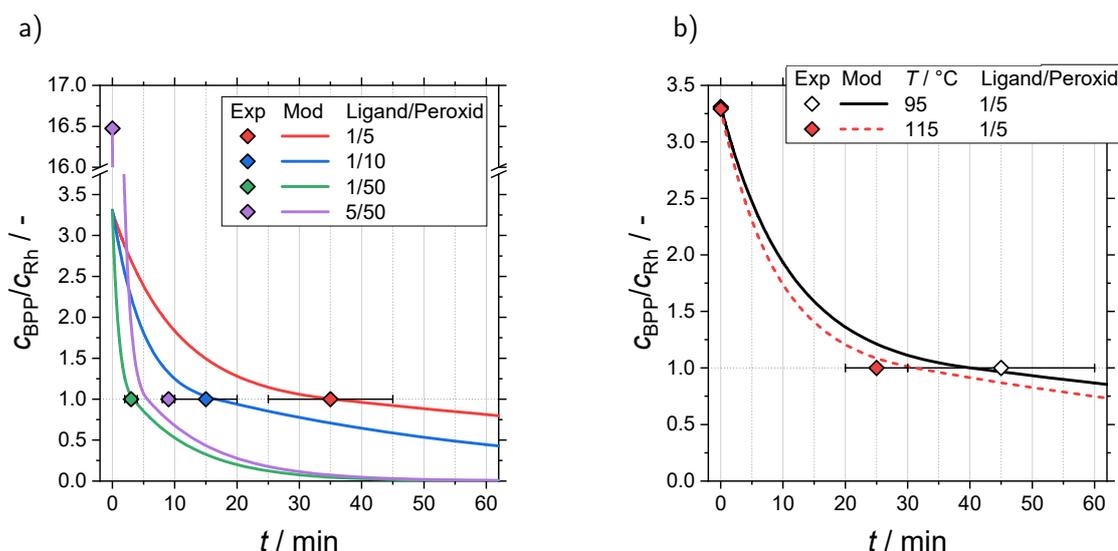


Abb. 4-34 Ergebnisse der Experimente und Modellierung zur Hydroperoxid-induzierten Deaktivierung des Rh/BiPhePhos-Katalysators. Vorhersage des kritischen molaren BPP/Rh-Verhältnisses, welches zum Verlust der Regioselektivität der Hydroformylierung führt: a) Variation der Hydroperoxid-Konzentration, b) Variation der Temperatur. (Symbole: Experimentelle Daten, Linien: Simulation).

Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien lediglich auf Elementarreaktionen angewendet werden sollte (Dijkstra 2017).

Dieses vereinfachte Modell kann in zukünftigen Studien zur Deaktivierung als Grundlage zur Berechnung von Dosierungsstrategien des Liganden in kontinuierlichen Prozessen verwendet werden und entsprechend der wachsenden Datenbasis durch sinnvolle Elementarreaktionen erweitert werden. Für einen Alken-Feed mit bekannter Hydroperoxid-Belastung kann somit der zu dosierende Liganden-Strom bestimmt werden, um die Selektivität und Regioselektivität über die gesamte Prozessdauer aufrecht zu erhalten.

Tab. 4-8 Kinetische Parameter der Deaktivierung (Oxidation) des Liganden BiPhePhos durch das Modell-Hydroperoxid *tert*-Butylhydroperoxid.

Reaktion	Parameter	Wert	95%-KI	Einheit
Oxidation des freien Liganden (r_{D1})	A_{D1}	4,07	0,2 %	-
	B_{D1}	5,45	11,0 %	-
	E_{D1}^A	16,7	11,0 %	kJ mol^{-1}
Oxidation des koordinierten Liganden (r_{D2})	A_{D2}	1,68	11,3 %	-
	B_{D2}	6,61	9,1 %	-
	E_{D2}^A	20,2	9,1 %	kJ mol^{-1}

4.3.5 *Operando* spektroskopischer Nachweis der Deaktivierung

Spektroskopische Methoden können wesentlich zum mechanistischen Verständnis von Reaktionen beitragen. Werden bei einer katalysierten Reaktion bspw. Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexe gebildet, können die starken CO-Streckschwingungen genutzt werden, um Informationen zu beteiligten katalytisch aktiven oder inaktiven Intermediaten und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritten zu erhalten (Diebolt et al. 2012).

Diese Informationen sind im Bereich der Prozessauslegung und -optimierung in einem breiten Betriebsfenster auf Grundlage mechanistischer kinetischer Modelle besonders wertvoll. Sie ermöglichen eine physiko-chemisch basierte Reduktion der oftmals überparametrisierten Modelle.

Eine wichtige spektroskopische Methode in diesem Zusammenhang ist die FTIR-Spektroskopie zur Identifizierung von katalytischen Spezies. Zur Untersuchung des Mechanismus der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen wurde ein FTIR-Reaktorsystem erfolgreich verwendet (Jörke et al. 2017b). So konnten Informationen über detektierte katalytische Spezies direkt mit Reaktionsprodukten unter Reaktionsbedingungen in sogenannten *operando* spektroskopischen Messungen (Kamer et al. 2017, S 551–552) korreliert werden.

Operando FTIR-Messungen sollten im Rahmen von Untersuchungen zum Einflusses von Verunreinigungen genutzt werden, um die strukturelle Änderung des Katalysators (Deaktivierung) spektroskopisch nachzuweisen und mit dem Verlust der Regioselektivität zu korrelieren.

Im *Resting State* liegt der Rh/BPP-Katalysator in Toluol als Hydrido-Dicarbonyl-Spezies σ -HRh(CO)₂(BPP) **RS** (Vgl. siehe **Abb. 3-3**) vor mit bis-äquatorialer Koordination des Liganden BiPhePhos. In der Literatur wurden charakteristische CO-Schwingungsbanden in Toluol im Bereich von 2013 cm⁻¹ bis 2017 cm⁻¹ und 2071 cm⁻¹ bis 2077 cm⁻¹ berichtet (Moasser et al. 1995; van Rooy et al. 1996; Kubis 2012, S. 95-96; Jörke et al. 2017b; Jörke 2018).

Die Deaktivierung des Katalysators kann eine Verringerung der Intensität dieser Schwingungsbanden sowie die Ausprägung neuer Banden durch die Abbaureaktionen und Bildung neuer Katalysatorkomplexe hervorrufen und wurde im Folgenden untersucht.

Zu diesem Zweck wurde das FTIR-Reaktorsystem aus einer vorangegangenen Veröffentlichung (Jörke et al. 2017b) verwendet. Das FTIR-Reaktorsystem eine modifizierte Variante der Reaktorkonfiguration R1, welche mit einer Silicium-ATR-Sonde (engl. *attenuated total reflection*, abgeschwächte Totalreflexion) ausgestattet und mit einem FTIR-Spektrometer (*ReactIR 10*, Fa. Mettler Toledo) verbunden wurde. Die FTIR-spektroskopischen Messungen wurden mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ (512 Scans, ca. 3 min pro Messungen) durchgeführt.

Zur Untersuchung der Deaktivierung wurde der Reaktor zunächst mit einer Lösung bestehend aus Rh(acac)(CO)₂ und Ligand BiPhePhos (Rh/BPP = 1/1,5) in 10 mL Toluol unter inerten Bedingungen gefüllt. Die Lösung wurde bei 1 bar Synthesegas (CO/H₂ = 1/1) innerhalb von 40 min auf 105 °C bei einer Rührerdrehzahl von 1200 min⁻¹ erhitzt und anschließend mit 5 bar Synthesegas (CO/H₂ = 1/1) zur Katalysator-Vorbehandlung über 40 min beaufschlagt. In anschließenden Perturbationen wurden abwechselnd reines, destilliertes 1-Dodecen und tBuOOH in den Reaktor injiziert. Die Zusammensetzung der Reaktionslösung für die verschiedenen Perturbationen ist in **Tab. 4-9** zusammengefasst.

Vor Beginn der Deaktivierungsexperimente wurde ein Referenzspektrum aufgezeichnet, welches von den nachfolgenden Spektren subtrahiert wurde, um die Änderung in Form von Differenzspektren deutlich zu machen. Das Referenzspektrum in **Abb. 4-35** zeigt insgesamt sechs Banden $\tilde{\nu} = 1970, 1995, 2019, 2043, 2067, 2077$ cm⁻¹ unterschiedlicher Intensität. In diesem Bereich waren neben

Tab. 4-9 Zusammensetzung der Reaktionslösung für die verschiedenen Perturbationen.

Exp.	Injektion	Zusammensetzung
		Rh/BPP/tBuOOH/1-Dodecen (molar)
1	1	1/1,5/0/357
	2	1/1,5/12/179
2	1	1/1,5/0/214
	2	1/1,5/0/428
	3	1/1,5/4,5/641
	4	1/1,5/13,5/855
	5	1/1,5/13,5/1068

Metall-CO- zusätzlich auch Rh-H-Banden zu erwarten. Die Banden bei $\tilde{\nu} = 1970, 1995, 2019, 2043, 2067 \text{ cm}^{-1}$ konnten auf das Lösungsmittel Toluol bzw. Signal-Artefakte der Messapparatur zurückgeführt werden. Das verbleibende sehr schwache Signal $\tilde{\nu} = 2077 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf den berichteten *Resting State* $e,e\text{-HRh}(\text{CO})_2(\text{BPP})$.

Perturbation 1

Zu Beginn des ersten Deaktivierungsexperimentes ($t = 0 \text{ min}$) wurde reines, destilliertes 1-Dodecen (3 mL) mithilfe von 10 bar Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) über das Load-Lock-System injiziert. Die zeitabhängigen Verläufe der Differenzspektren sowie der Regioselektivität sind in **Abb. 4-36** dargestellt.

Die Dosierung von reinem 1-Dodecen ($t = 0 \text{ min}$) führte zu keiner Änderung der Spektren und bis zu 60 min wurde eine konstant hohe Regioselektivität von 97,5 % erzielt. Die anschließende Perturbation ($t = 60 \text{ min}$) mit tBuOOH, welches in reinem 1-Dodecen gelöst wurde, zeigte einen signifikanten Änderung der FTIR-Spektren.

Dabei wurde nach der Perturbation ($t \approx 66\text{...}72 \text{ min}$) zunächst ein Anstieg der Banden bei 2098, 2024 und 2015 cm^{-1} beobachtet. Im weiteren Verlauf ($t \geq 72 \text{ min}$) verschwanden diese Banden und

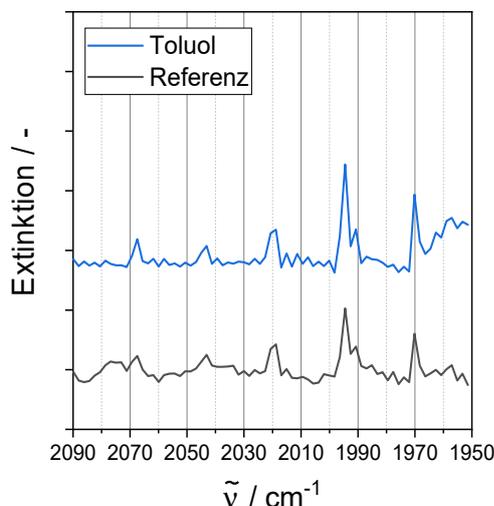


Abb. 4-35 FTIR-Spektren der Referenz vor Beginn des Deaktivierungsexperimentes bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ und für Toluol bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

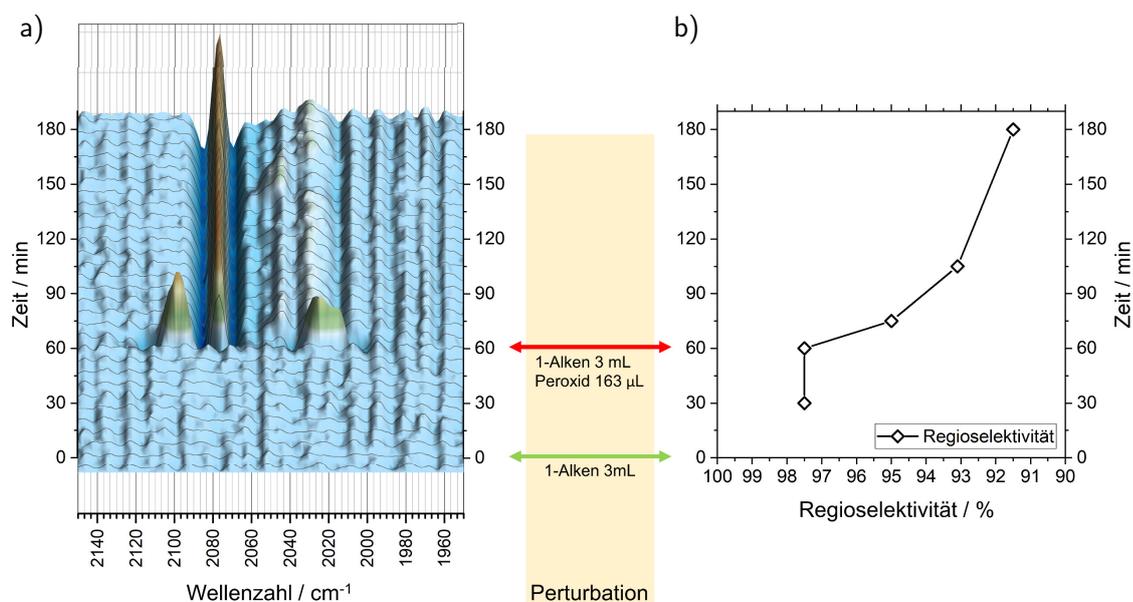


Abb. 4-36 FTIR-spektroskopischer Nachweis der Katalysator-Deaktivierung in Perturbations-experimenten mit hoher Hydroperoxidkonzentration: a) Differenzspektren in der zweiten Ableitung, b) Regioselektivität der Hydroformylierung. Die Zusammensetzung ist in **Tab. 4-9** zu finden.

eine signifikante Bande bei 2078 cm^{-1} trat in Erscheinung neben weiteren schwachen Banden bei 2045 und 2030 cm^{-1} . Die Regioselektivität zeigt gleichzeitig eine signifikante Verringerung, welche nach 180 min einen Wert von 91,5 % erreicht.

Perturbation 2

In einem zweiten Experiment wurden mehrere Perturbationen mit geringerer Hydroperoxid-Konzentration durchgeführt, um die Ergebnisse des ersten Experimentes zu validieren. Hierzu wurden zunächst durch die aufeinanderfolgende Injektion von reinem 1-Dodecen ebenfalls keine signifikante Verringerung der Regioselektivität und keine Veränderung der FTIR-Banden beobachtet (**Abb. 4-37**).

Die erste Injektion von tBuOOH mit 1-Dodecen führte hingegen zu einer signifikanten Erniedrigung der Regioselektivität, welche mit dem Anstieg der Intensität der Bande bei 2078 cm^{-1} korrelierte. Eine weitere Injektion von tBuOOH mit 1-Dodecen führte zu einer weiteren Erniedrigung der Regioselektivität und einer weiteren Verstärkung der Bande bei 2078 cm^{-1} . Zudem ist eine Abnahme der Intensität bei 2016 cm^{-1} zu erkennen, welche auf den Abbau des *Resting State* e,e -HRh(CO)₂(BPP) deutet.

Die abschließende Injektion des reinen 1-Dodecens führte aufgrund der bevorzugten Hydroformylierung von 1-Dodecen zunächst zu einer Erhöhung der Regioselektivität.

Der Anstieg der Intensität und die Identität der einzelnen Bande bei 2078 cm^{-1} deutet auf die schrittweise Bildung nicht-modifizierter Rh-Spezies.

Durch Jiao et al. (2017) wurde in FTIR-spektroskopischen Messungen unter Synthesegas ohne Ligand die irreversible Bildung von Rh₆(CO)₁₆ ausgehend von Rh(acac)(CO)₂ beobachtet, welche neben 1816 cm^{-1} eine weitere signifikante Bande bei 2077 cm^{-1} aufwies. Auch unter Zugabe eines Diphosphins blieb dieser Komplex stabil.

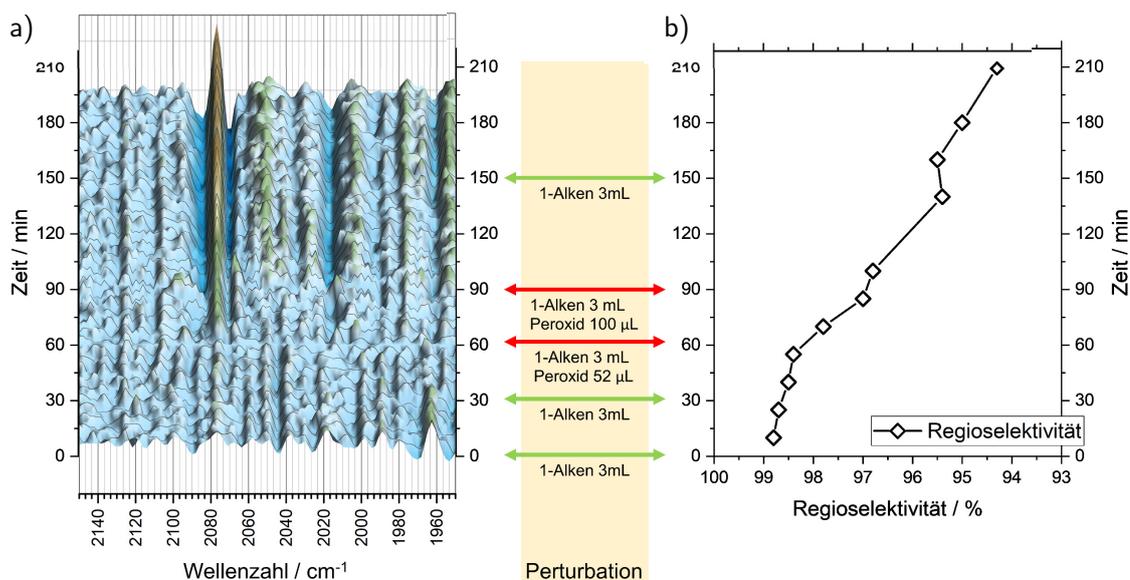


Abb. 4-37 FTIR-spektroskopischer Nachweis der Katalysator-Deaktivierung in Perturbations-experimenten mit steigender Hydroperoxidkonzentration: a) Differenzspektren in der zweiten Ableitung, b) Regioselektivität der Hydroformylierung. Die Zusammensetzung ist in **Tab. 4-9** zu finden.

Rh-Komplexe mit einfach oxidierten BiPhePhos-Derivaten sind ebenfalls denkbar. Die freie Koordinationsstelle könnte durch CO aufgefüllt werden, sodass sich *One-Arm*-Komplexe mit äquatorial oder axial koordinierten BiPhePhos-Derivaten bilden (**Abb. 4-38**).

Durch van Rooy et al. (1996) wurde die Bildung von *One-Arm*-Komplexen mit einem Diphosphit-Liganden und Rh(acac)(CO)₂ FTIR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

Ein Einfluss des verbleibenden acac-Liganden im Rahmen der Experimente zur Deaktivierung kann nicht ausgeschlossen werden. Entscheidend für den Anstieg der Intensität der Rh-CO-Bande ist die Anzahl äquivalenter CO-Liganden. Unklar ist jedoch, inwieweit sich die Bindungsstärken der CO-Liganden am Rh-Zentrum und damit die Positionen der Rh-CO-Banden ändern. Dies könnte durch quantenmechanische Berechnungen aufgeklärt werden.

Durch Dreimann et al. (2019) wurde die Prozessstabilität des Rh/BPP-Katalysators in der Hydroformylierung ohne Hydroperoxide FTIR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde ebenfalls ein Verlust der Regioselektivität über mehrere Stunden festgestellt. Durch die chemometrische Analyse mithilfe von BTEM (engl. *band target entropy minimization*) und quantenchemischen Berechnungen

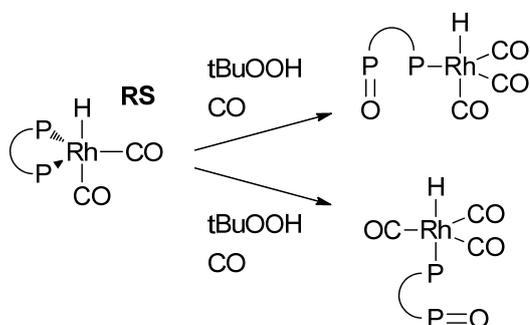


Abb. 4-38 Hydroperoxid-induzierte Bildung verschiedener *One-Arm*-Komplexe aus dem *Resting State*.

wurden die Spektren zahlreicher organometallischer Spezies extrahiert und berechnet, welche den Verlust der Regioselektivität erklären könnten. Eine Spezies mit einer prominenten Bande bei 2078 cm⁻¹ wurde hingegen nicht berichtet.

Die Ergebnisse der *operando* FTIR-spektroskopischen Deaktivierungsexperimente bestätigen eindeutig die vermutete Hydroperoxid-induzierte Deaktivierung des Rh/BPP-Katalysators. Dies konnte durch die Korrelation

zwischen der Regioselektivität der Hydroformylierung und der Änderung von Differenzspektren gezeigt werden, welche eine strukturelle Veränderung des Katalysators durch Hydroperoxide nahelegt. Die Änderung der Regioselektivität kann somit als geeigneter und einfach zugänglicher Indikator für die Deaktivierung des Katalysators verwendet werden, wenn Stofftransport-Einflüsse vernachlässigbar sind. Die Reversibilität der beobachteten Deaktivierung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden und es werden zusätzliche Experimente unter Injektion von BiPhePhos nach der Deaktivierung vorgeschlagen.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen sowie von Verunreinigungen in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung untersucht.

4.4.1.1 Stofftransport

Der Stofftransport der Gase CO und H₂ wurde durch die Variation des volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}_a$ und des Druckes variiert.

Im reaktionslimitierten Bereich für hohe Drücke und Stofftransport-Koeffizienten war die Selektivität der Hydroformylierung gekennzeichnet durch eine dominante Hydroformylierung des 1-Dodecens zum n-Aldehyd Tridecanal. Die Isomerisierung zu internen iso-Dodecenen war von geringer Bedeutung und konnte nur zu Beginn der kinetischen Experimente beobachtet werden. Initiale Mischzeiten und die geringe Vorsättigung des Substrates 1-Dodecen mit CO und H₂ bei der Injektion zu Beginn der Experimente waren ursächlich für eine sprunghafte Isomerisierung. Die Regioselektivität blieb dabei konstant hoch bei ca. 99%.

Der Bereich der Reaktionslimitierung war charakterisiert durch ein annähernd eingestelltes Gas/Flüssig-Gleichgewicht für die Gase CO und H₂ mit einer nahezu vollständigen Sättigung der Reaktionslösung. In diesem Bereich war die Hydroformylierung unabhängig vom Druck des Synthesegases (CO/H₂ = 1/1).

Im Bereich der Stofftransport-Limitierung für niedrige Drücke und Stofftransport-Koeffizienten war die Selektivität signifikant zur Isomerisierung verschoben und die Regioselektivität deutlich erniedrigt.

Der Bereich der Stofftransport-Limitierung war charakterisiert durch eine signifikante Abweichung vom Gas/Flüssig-Gleichgewicht für die Gase CO und H₂ mit einer unvollständigen Sättigung der Reaktionslösung. In diesem Bereich konnte eine nachhaltige Katalysator-Deaktivierung nicht ausgeschlossen werden. Grundsätzlich zeigte sich, dass die Stofftransport-Limitierung durch erhöhte Reaktionsraten der Hydroformylierung verstärkt wird.

Für eine Prozessoptimierung sollten demnach hohe Temperaturen, Katalysator- und 1-Dodecen-Konzentrationen vermieden werden.

Kinetischen Experimente zur Variation der Rührerdrehzahl und der Vorsättigung warfen zudem wichtige Fragen zum Einfluss des Stofftransportes auf die Selektivität und Regioselektivität auf. Hierbei wurden sehr niedrige Regioselektivitäten erzielt, welche mithilfe des verwendeten einfachen Stofftransport-Modells auf Grundlage der Zweifilm-Theorie nicht zweifelsfrei nur auf lokale Konzentrationsgradienten für CO und H₂ in der Flüssigkeit zurückgeführt werden konnten. Es wurde ein weiterer Stofftransport-Widerstand in Form einer Solvat-Hülle als Diffusionsbarriere am Reaktionszentrum des Katalysators vorgeschlagen.

4.4.1.2 Verunreinigungen

Als wichtige intrinsische Verunreinigungen wurden ungesättigte Hydroperoxide in verschiedenen 1-Dodecen-Chargen spektroskopisch identifiziert und quantifiziert. Hydroperoxide werden infolge der Autoxidation mit Sauerstoff gebildet und können durch geeignete Vorbehandlungen der Alkene und Lagerbedingungen vermieden werden.

Scheinbar geringe Konzentrationen an Hydroperoxiden führten zur signifikanten Verschiebung der Selektivität zur Isomerisierung und einem Verlust der Regioselektivität. In der separaten Analyse der Subnetzwerke der Isomerisierung und Hydrierung zeigte sich zudem ein deutlicher Aktivitätsverlust. Die Hydroperoxide bewirken eine Deaktivierung des Katalysators durch den Abbau des Liganden BiPhePhos, welcher zu einem umfassenden Selektivitätsverlust führt.

Im Zusammenhang mit Hydroperoxiden zeigte sich ein scheinbarer Lösungsmittel-Einfluss für das thermomorphe Mehrphasen-Lösungsmittelsystem Decan/*N,N*-Dimethylformamid (DMF), wobei mit steigendem DMF-Anteil deutlich höhere Ausbeuten und Selektivitäten erzielt wurden. Ohne Hydroperoxide zeigte sich auf Grundlage reaktionstechnischer Bewertungsgrößen hingegen kein signifikanter Lösungsmittel-Einfluss.

Zur Kompensation der Deaktivierung wurden neben der zusätzlichen Dosierung des Liganden BiPhePhos weitere Additive wie Amine untersucht. Die Erhöhung der Liganden-Konzentration zeigte dabei einen positiven Einfluss im Hinblick auf die Kompensation der Deaktivierung.

Zur Modellierung der Kinetik der Deaktivierung wurde *t*BuOOH als Modell-Hydroperoxid verwendet und experimentell untersucht. Auf Grundlage einfacher Modell-Reaktionen der Oxidation des Liganden BiPhePhos konnte erstmalig ein kinetisches Modell der Deaktivierung parametrisiert werden, welches die Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BiPhePhos für verschiedene Temperaturen und Hydroperoxid-Konzentrationen sehr gut abbildete. Das entwickelte Modell kann als Basis für die Prozess-Stabilisierung und -Optimierung der Hydroformylierung unter Berücksichtigung von Hydroperoxiden verwendet werden.

Als wichtiger und einfach zugänglicher Indikator des kritischen Abbaus wurde die Regioselektivität der Hydroformylierung bestimmt. In *operando* FTIR-spektroskopischen Perturbationsexperimenten konnte dieser Indikator der Deaktivierung eindeutig validiert werden, indem der Verlust der Regioselektivität mit der strukturellen Änderung des Katalysators korreliert wurde. Die beobachteten Banden der CO-Streckschwingung deuteten auf den vollständigen Abbau des Liganden BiPhePhos unter Bildung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Die Bildung von partiell oxidierten Liganden-Spezies, welche mit Rh *One-Arm*-Komplexe ausbilden, konnte nicht ausgeschlossen werden.

4.5 Schlussfolgerungen für die kinetische Modellierung

Im Hinblick auf die kinetische Modellierung der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen unter Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen sind Stofftransport-Limitierung und Verunreinigungen wie Hydroperoxide in kinetischen Untersuchungen unbedingt zu vermeiden und in industriellen Prozess zu reduzieren. Beide problematischen Effekte überlagern den potentiellen Einfluss von Lösungsmitteln, indem sie die Selektivität und Regioselektivität signifikant beeinflussen.

Stofftransport-Limitierungen haben zudem eine einschränkende Bedeutung für die Anwendung thermodynamischer Größen zur Vorhersage von Lösungsmittel-Einflüssen in der kinetischen Modellierung. Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten können nur im Fall eingestellter Gas/Flüssig-Gleichgewichte (GLE) für CO und H₂ angewendet werden, damit das Isofugazitätskriterium als

notwendige Bedingung erfüllt ist. Diese Bedingung ist im Bereich der Stofftransport-Limitierung nicht erfüllt.

Im Bereich der Reaktionslimitierung hingegen kann das GLE mit einer nahezu vollständigen Sättigung der Reaktionslösung mit CO und H₂ erreicht werden. In diesem reaktionslimitierten Bereich ist das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung deutlich vereinfacht, da die Isomerisierung nur bis zu 3-Dodecen beobachtet und eine konstante Regioselektivität von ca. 99 % festgestellt wurde. Die mechanistische kinetische Modellierung ist zudem bei Auswertung von Messungen im stofftransportlimitierten Bereich kritisch zu beurteilen. Die hohe Dynamik der Temperatur und der lokalen Konzentration an CO und H₂ sowie Vermischungseffekte besonders zu Beginn der Experimente erschweren das Erreichen eines quasi-stationären Zustands der katalytischen Intermediate, sodass die Bodenstein-Approximation aufgrund hoher Unsicherheiten nicht angewandt werden sollte. Des Weiteren wird die Modellierung in diesem Bereich erschwert durch das unzureichende Stofftransport-Modell, welches die Konzentration an CO und H₂ scheinbar nicht korrekt abbildet und somit eine Übertragbarkeit auf verschiedene Reaktorkonfigurationen verhindert.

Die wichtige Schlüsselreaktion der Isomerisierung zur Funktionalisierung ungesättigter Substrate aus nachwachsenden Rohstoffen erscheint hierbei als wichtiger Indikator für CO und H₂ Stofftransport-Limitierungen. Gerade im Zusammenhang mit einer möglichen Deaktivierung des Katalysators ist die Isomerisierung demnach als kritisch zu beurteilen. Diese Erkenntnisse werden in Kapitel 6 zur Modellierung der Reaktionskinetik genutzt.

5 Reaktionsgleichgewicht der Hydroformylierung

In der Reaktionsanalyse des vorherigen Kapitels wurden Einflüsse des Gas/Flüssig-Stofftransportes und von Verunreinigungen auf die Rh/BiPhePhos(BPP)-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen charakterisiert, welche die Selektivität und Regioselektivität signifikant beeinflussen. Somit sind diese realen Effekte in der Lage, den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktion zu überlagern und erschweren die kinetische Modellierung der Hydroformylierung.

In diesem Abschnitt soll die Methodik zur thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen mithilfe von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten dargelegt werden. Die Methodik wurde im Rahmen des SFB/TR63 durch die Arbeitsgruppe von Frau Prof. Gabriele Sadowski der TU Dortmund entwickelt und vorangetrieben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Ergebnisse zum Lösungsmittel-Einfluss auf das Gleichgewicht und die Kinetik der Hydroformylierung in Kooperation mit der AG Sadowski erarbeitet (Lemberg et al. 2017; Gerlach et al. 2022). Diese Ergebnisse sind relevant für die Modellierung der Kinetik der Hydroformylierung in Kapitel 6 aufgrund der implementierten Gaslöslichkeiten sowie Aktivitätskoeffizienten. Diese Daten wurden durch die AG Sadowski (TUD) mithilfe von PC-SAFT durch Max Lemberg und Fabian Huxoll berechnet und dem Verfasser dieser Promotionschrift zur Verfügung gestellt.

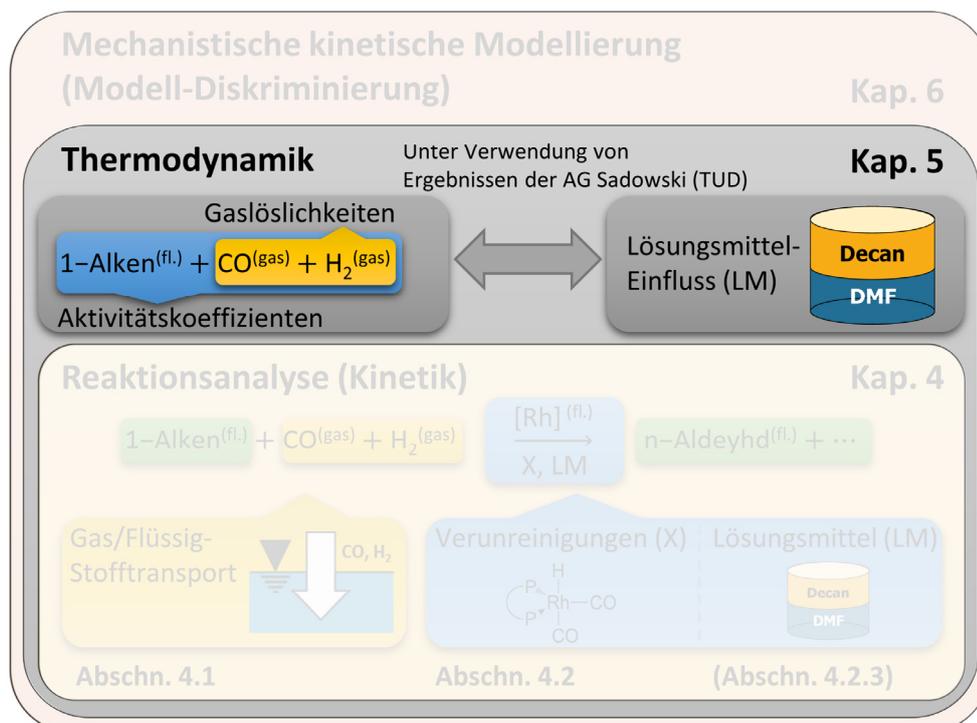


Abb. 5-1 Inhaltliche Struktur des Kapitels zum Einfluss von Lösungsmitteln auf das chemische Gleichgewicht und die Kinetik der Hydroformylierung.

5.1 Chemisches Gleichgewicht

Teile des folgenden Abschnitts wurden durch den Verfasser dieser Promotionschrift als Co-Autor bereits veröffentlicht in:

Lemberg, M., Sadowski, G., Gerlach, M., Kohls, E., Stein, M., Hamel, C. & Seidel-Morgenstern, A. (2017). Predicting solvent effects on the 1-dodecene hydroformylation reaction equilibrium. *AIChE J.*, 63(10), 4576-4585.

Der Verfasser dieser Promotionschrift führte für diese Publikation alle experimentellen Arbeiten durch und stellte die experimentellen Daten für thermodynamische Berechnungen mithilfe von PC-SAFT und quantenchemischen Berechnungen zur Verfügung. Die thermodynamischen Berechnungen wurden durch Max Lemberg (AG Sadowski, TUD) und die quantenchemischen Berechnungen durch Emilija Kohls (AG Stein, MSD) durchgeführt.

Das chemische Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal (**Abb. 5-2**) wurde experimentell untersucht und thermodynamisch-konsistent durch Lemberg et al. (2017) beschrieben. Die Zielstellung war die Vorhersage der Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht der Hydroformylierung. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung wurde über die Gleichgewichtskonstante K^x für verschiedenen Lösungsmittel-Zusammensetzungen des TMS Decan/DMF beschrieben. Die Zusammensetzungen im Gleichgewicht K^x mit

$$K^x = \frac{x_{nAld}^{eq,(L)}}{x_{1D}^{eq,(L)} \cdot x_{CO}^{eq,(L)} \cdot x_{H_2}^{eq,(L)}} \quad (5-1)$$

wurden durch die Analyse der experimentell ermittelten Molenbrüche der flüssigen Komponenten im Gleichgewicht der Reaktion sowie durch Berechnungen der Löslichkeiten der Synthesegas-Komponenten CO und H₂ mit PC-SAFT durch Max Lemberg (AG Sadowski, TUD) bestimmt. Die Experimente wurden bei Temperaturen zwischen 95 °C und 115 °C bei unterschiedlichen Zusammensetzungen des verwendeten TMS-Systems Decan/DMF durchgeführt. Die Umsätze an 1-

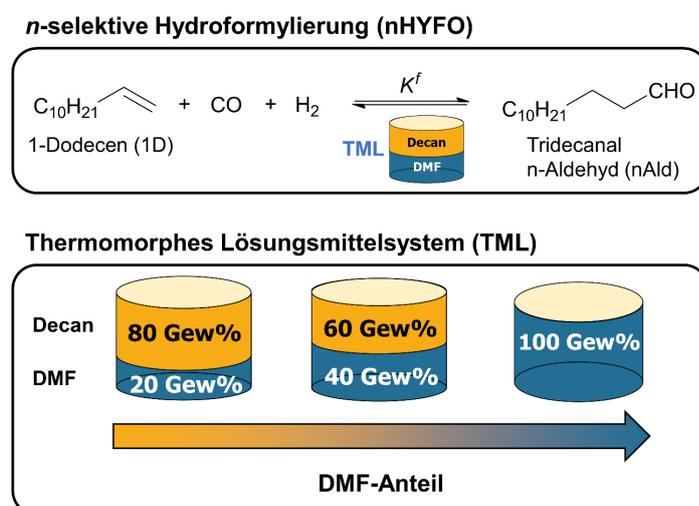


Abb. 5-2 Gleichgewichtsreaktion der *n*-selektiven Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal in verschiedenen Decan/DMF-Lösungsmittelsystemen.

Dodecen und Selektivitäten hinsichtlich der Reaktionsprodukte n-Aldehyd, iso-Aldehyd, iso-Dodecen und Dodecan sind in **Abb. 5-3** zusammengefasst.

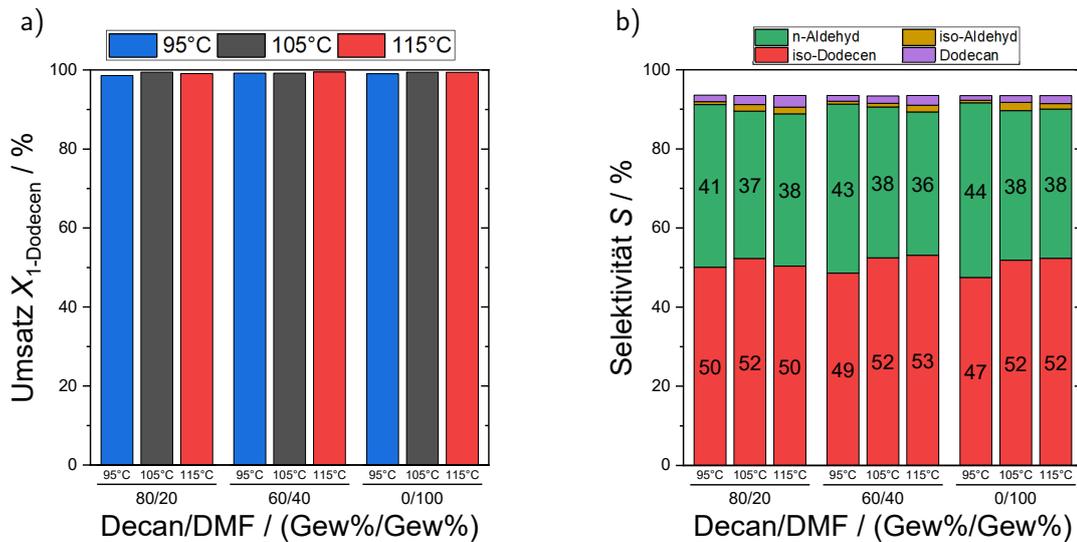


Abb. 5-3 Experimentelle Ergebnisse zum chemischen Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei verschiedenen Temperaturen und Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzungen: (a) Umsatz 1-Dodecen, (b) Produkt-Selektivitäten. (Daten zu Anfangs- und Gleichgewichtsdruck, sind in (Lemberg et al. 2017) zu finden.)

Es wurde festgestellt, dass K^x stark von der Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems Decan/DMF abhängt und sowohl mit steigendem DMF-Gehalt als auch mit abnehmender Temperatur zunimmt (**Abb. 5-4a**). Hierbei konnte der Einfluss des Lösungsmittels sowie der Temperatur auf K^x hauptsächlich auf die unterschiedlichen Gaslöslichkeiten für CO und H₂ in den Decan/DMF-Gemischen zurückgeführt werden (Lemberg et al. 2017). Hinsichtlich der Ausbeute des n-Aldehyds Tridecanal wurde kein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels gefunden (**Abb. 5-4b**), welches ebenfalls durch die kinetischen Experimente in Abschnitt 4.2.3 dargelegt wurde (**Abb. 4-23**).

Zur Vorhersage der Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht der Hydroformylierung K^x wurden zunächst mithilfe von quantenchemischen Berechnungen durch Emilija Kohls (AG Stein, MSD) die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta^R h^+$ und die Freie Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta^R g^+$ ermittelt und zur Verfügung gestellt. Zur quantitativen Vorhersage wurde die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K^f mit

$$K^f = \frac{\varphi_{\text{nAld}}^{(L)}}{\underbrace{\varphi_{\text{1D}}^{(L)} \cdot \varphi_{\text{CO}}^{(L)} \cdot \varphi_{\text{H}_2}^{(L)}}_{K^\varphi}} \cdot K^x \cdot \left(\frac{p^{\text{eq}}}{p^+}\right)^{-2} \quad (5-2)$$

für Temperaturen von 95 °C bis 115 °C auf Grundlage von $\Delta^R h^+$ sowie $\Delta^R g^+$ ermittelt. Aufgrund der starken Nichtidealität, welche durch die Fugazitätskoeffizienten φ der Edukte und Produkte berücksichtigt wurde, lagen die erhaltenen Werte für K^f etwa sieben Größenordnungen unter den Werten für K^x (Lemberg et al. 2017). Mithilfe von PC-SAFT war es der AG Sadowski somit möglich, auf Grundlage der vorhergesagten Fugazitätskoeffizienten, die Zusammensetzung im Gleichgewicht, ausgedrückt über K^x , für alle untersuchten Temperaturen und Lösungsmittel-Zusammensetzungen Decan/DMF vorherzusagen (**Abb. 5-4a**). Die besten Übereinstimmungen zu

experimentellen Daten und besonders den ermittelten Ausbeuten wurden dabei für Lösungsmittel-Zusammensetzungen Decan/DMF mit einem hohen DMF-Anteil gefunden (**Abb. 5-4b**) (Lemberg

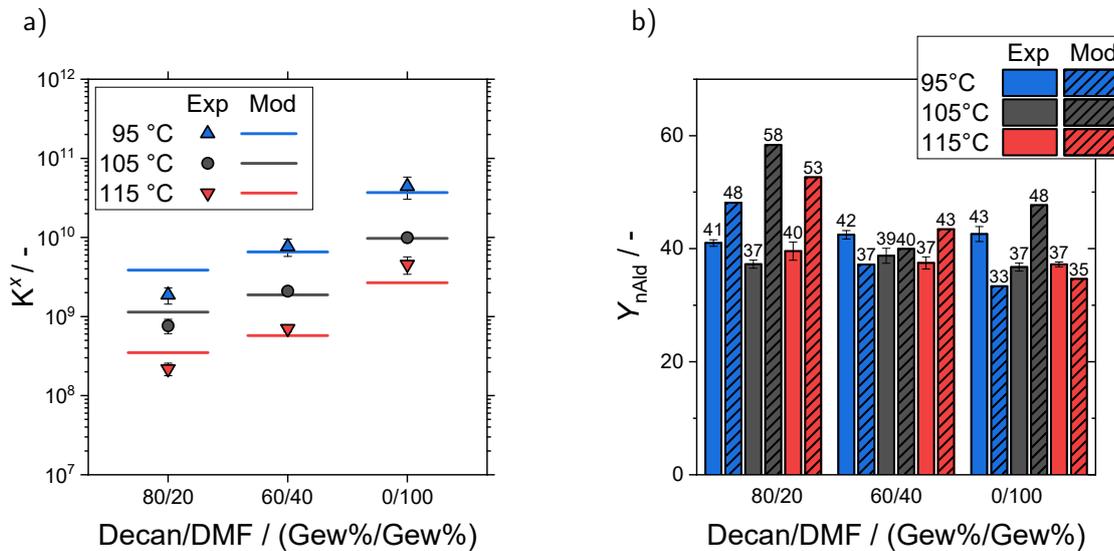


Abb. 5-4 Vergleich der experimentellen und vorhergesagten Werte für (a) K^x sowie der Ausbeute des n-Aldehyds (b) für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel-Zusammensetzungen ($w_{\text{Decan}}/w_{\text{DMF}}$) (Lemberg et al. 2017). Die vorhergesagten Werte (Mod) wurden durch Max Lemberg (AG Sadowski) berechnet.

et al. 2017).

Die vorgestellte Methodik zur thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen durch die Verwendung von Fugazitäts- oder Aktivitätskoeffizienten wurde somit erfolgreich in Lemberg et al. (2017) für das chemische Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen demonstriert.

5.2 Kinetik der Hydroformylierung

Teile des folgenden Abschnitts wurden durch den Verfasser dieser Promotionsschrift bereits federführend in einem separaten Manuskript zusammengefasst:

Gerlach, M., Kirschtowski, S., Jameel, F., Huxoll, F., Stein, M., Sadowski, G., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2022). Kinetic Modeling of Complex Catalytic Reactions in Multiphase Systems. In Kraume, M., Enders, S., Drews, A., Schomäcker, R., Engell, S. & Sundmacher, K. (Hrsg.), *Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems. From Chemical Reaction to Process Design and Operation*. De Gruyter. (im Druck)

Der Verfasser dieser Promotionsschrift führte, in dem für diesen Abschnitt relevanten Teil dieser Publikation in „Thermodynamic Outlook“, alle experimentellen Arbeiten zur Hydroformylierung durch und stellte die experimentellen Daten für thermodynamische Berechnungen mithilfe von PC-SAFT zur Verfügung. Diese Berechnungen wurden durch Fabian Huxoll und Max Lemberg (AG Sadowski, TUD) durchgeführt. In der genannten Publikation wurde „Thermodynamic Outlook“ von Fabian Huxoll verfasst. In der vorliegenden Promotionsschrift werden die bereits publizierten Ergebnisse im Wesentlichen durch gemeinsam erarbeitete zeitabhängige Profile der Konzentration

c_i (Autor dieser Promotionsschrift) und Aktivitätskoeffizienten φ_i (Fabian Huxoll, AG Sadowski) ergänzt. Die resultierenden Profile der thermodynamischen Aktivitäten $a_i = c_i \cdot \varphi_i$ der Reaktanden sowie die daraus gewonnen Erkenntnisse stellen ein Kooperationsergebnis dar, welches im Rahmen dieser Arbeit zur Modellierung der Kinetik der Hydroformylierung im folgenden Kapitel 6 genutzt werden wird.

Lösungsmittel sind in der Lage, die Reaktionskinetik durch attraktive und repulsive Wechselwirkungen zu beeinflussen. In Abschnitt 5.1 wurde die Methodik der thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen durch die Verwendung von Fugazitäts- oder Aktivitätskoeffizienten erfolgreich für das chemische Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen demonstriert (Lemberg et al. 2017). Zur Bewertung des Potentials der Variation der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF zur Beeinflussung der Reaktionskinetik der Hydroformylierung werden die Aktivitätskoeffizienten der Reaktanden analysiert. Der Fokus liegt dabei auf dem grundsätzlichen Einfluss der Decan/DMF-Zusammensetzung sowie der Zeitabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ . Es wird angenommen, dass nicht die Konzentration c_i einer Komponente i entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit r ist, sondern die Aktivität a_i als Produkt der Konzentration c_i und dem Aktivitätskoeffizienten γ_i (Brønsted 1922; Bjerrum 1924; Helfferich 2004, S. 20-21; Pekař 2005; Lemberg et al. 2018):

$$r = f(a_i) \text{ mit } a_i = c_i \cdot \gamma_i^c \cdot \frac{1}{c^\pm} \quad (5-3)$$

Grundlage der durchgeführten Analyse waren die experimentellen, zeitabhängigen Daten zur Zusammensetzung in der Flüssigphase ($x^{*(L)}$, ohne gelöste Gase), dem Druck und der Temperatur. Mithilfe der PC-SAFT-Zustandsgleichung wurde die Zusammensetzung $x_i^{(L)}$, $x_i^{(G)}$ sowie die Akti-

Experimentelle, kinetische Daten (Arbeiten im Rahmen der Promotionsschrift)

$$\begin{pmatrix} x_1^{*(L)}(t_1) & \cdots & x_7^{*(L)}(t_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{*(L)}(t_{\text{end}}) & \cdots & x_7^{*(L)}(t_{\text{end}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\text{CO}}^{(G)}(t_1) = x_{\text{H}_2}^{(G)}(t_1) \\ \vdots \\ x_{\text{CO}}^{(G)}(t_{\text{end}}) = x_{\text{H}_2}^{(G)}(t_{\text{end}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T^{(L)}(t_1) \\ \vdots \\ T^{(L)}(t_{\text{end}}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{\text{tot}}^{(G)}(t_1) \\ \vdots \\ p_{\text{tot}}^{(G)}(t_{\text{end}}) \end{pmatrix}$$

$x_i^{*(L)}$ - gasfreie Zusammensetzung



PC-SAFT, AG Sadowski

Berechnete, kinetische Daten im GLE

$$\begin{pmatrix} x_1^{\text{eq},(L)}(t_1, T) & \cdots & x_7^{\text{eq},(L)}(t_1, T) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{\text{eq},(L)}(t_{\text{end}}, T) & \cdots & x_7^{\text{eq},(L)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\text{CO}}^{\text{eq},(L)}(t_1, T) & x_{\text{H}_2}^{\text{eq},(L)}(t_1, T) \\ \vdots & \vdots \\ x_{\text{CO}}^{\text{eq},(L)}(t_{\text{end}}, T) & x_{\text{H}_2}^{\text{eq},(L)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} x_1^{\text{eq},(G)}(t_1, T) & \cdots & x_7^{\text{eq},(G)}(t_1, T) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{\text{eq},(G)}(t_{\text{end}}, T) & \cdots & x_7^{\text{eq},(G)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\text{CO}}^{\text{eq},(G)}(t_1, T) & x_{\text{H}_2}^{\text{eq},(G)}(t_1, T) \\ \vdots & \vdots \\ x_{\text{CO}}^{\text{eq},(G)}(t_{\text{end}}, T) & x_{\text{H}_2}^{\text{eq},(G)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \gamma_1^{\text{eq},x,(L)}(t_1, T) & \cdots & \gamma_4^{\text{eq},x,(L)}(t_1, T) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_1^{\text{eq},x,(L)}(t_{\text{end}}, T) & \cdots & \gamma_4^{\text{eq},x,(L)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{\text{CO}}^{\text{eq},x,(L)}(t_1, T) & \gamma_{\text{H}_2}^{\text{eq},x,(L)}(t_1, T) \\ \vdots & \vdots \\ \gamma_{\text{CO}}^{\text{eq},x,(L)}(t_{\text{end}}, T) & \gamma_{\text{H}_2}^{\text{eq},x,(L)}(t_{\text{end}}, T) \end{pmatrix}$$

Abb. 5-5 Vereinfachter Ablauf der von Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) durchgeführten Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und der Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE) mithilfe von PC-SAFT.

aktivitätskoeffizienten ($\gamma^{x,(L)}$, $\gamma^{x,(G)}$) in der Gas- und Flüssigphase durch Fabian Huxoll (AG Sadowski) berechnet (**Abb. 5-5**).

Wichtige Annahmen für die Berechnungen werden nachfolgend zusammengefasst:

- Das System befindet sich im Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht (GLE), sodass die Fugazität einer Komponente i in beiden Phasen gleich ist (Isufugazitätskriterium):

$$f_i^{(G)} = f_i^{(L)} \quad (5-4)$$

- In der Gasphase liegen CO und H₂ in einem stöchiometrischen Verhältnis vor. Durch die konstante Dosierung dieser Synthesegasmischung bleibt dieses Verhältnis konstant:

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}^{(G)}}{x_{\text{H}_2}^{(G)}} = 1 \quad (5-5)$$

- Analog zu den Vereinfachungen für die Fugazitätskoeffizienten in Lemberg et al. (2017) werden die Aktivitätskoeffizienten ähnlicher chemischer Stoffe auf Grundlage bereits publizierter Daten approximiert:

$$\gamma_{\text{isoD}}^x = \gamma_{\text{1D}}^x \quad (5-6)$$

$$\gamma_{\text{Decan}}^x = \gamma_{\text{Dodecan}}^x \quad (5-7)$$

$$\gamma_{\text{nAld}}^x = \gamma_{\text{isoAld}}^x = \gamma_{\text{Dodecanal}}^x \quad (5-8)$$

- Der Aktivitätskoeffizient des Katalysators kann mithilfe von PC-SAFT nicht berechnet werden. Daher wird die Aktivität des Katalysators angenommen zu:

$$a_{\text{Rh}} = x_{\text{Rh}} \quad \text{mit} \quad \gamma_{\text{Rh}}^x = 1 \quad (5-9)$$

Analyse der Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten

In der nachfolgenden Analyse werden zur besseren Verständlichkeit aufgrund der Konzentrationsprofile anstelle von molbruchbasierten $\gamma_i^{x,(L)}$ (Gl. (A-16)), konzentrationsbasierte Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^{c,(L)}$ (Gl. (A-18)) verwendet. Die Umrechnung von $\gamma_i^{x,(L)}$ zu $\gamma_i^{c,(L)}$ erfolgte mithilfe von Gl. (5-10) und (5-11):

$$a_i = \frac{f_i}{f_{0i}} = x_i \cdot \gamma_i^x = c_i \cdot \gamma_i^c \cdot \frac{1}{c^+} \quad (5-10)$$

$$\gamma_i^c = \frac{\gamma_i^x \cdot c^+}{c_{\text{tot}}} \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{c_i}{c_{\text{tot}}} \quad (5-11)$$

Die zeitabhängigen Konzentrationen c_i und konzentrationsbasierten Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^{c,(L)}$ der Reaktanden 1-Dodecen, CO und H₂ werden nachfolgend für kinetische Experimente zur Hydroformylierung in verschiedenen Lösungsmittel-Zusammensetzungen des TMS Decan/DMF analysiert (**Abb. 5-6**). Verglichen wurden je ein TMS mit hohem Decan-Anteil (80/20) sowie hohem DMF-Anteil (0/100) bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

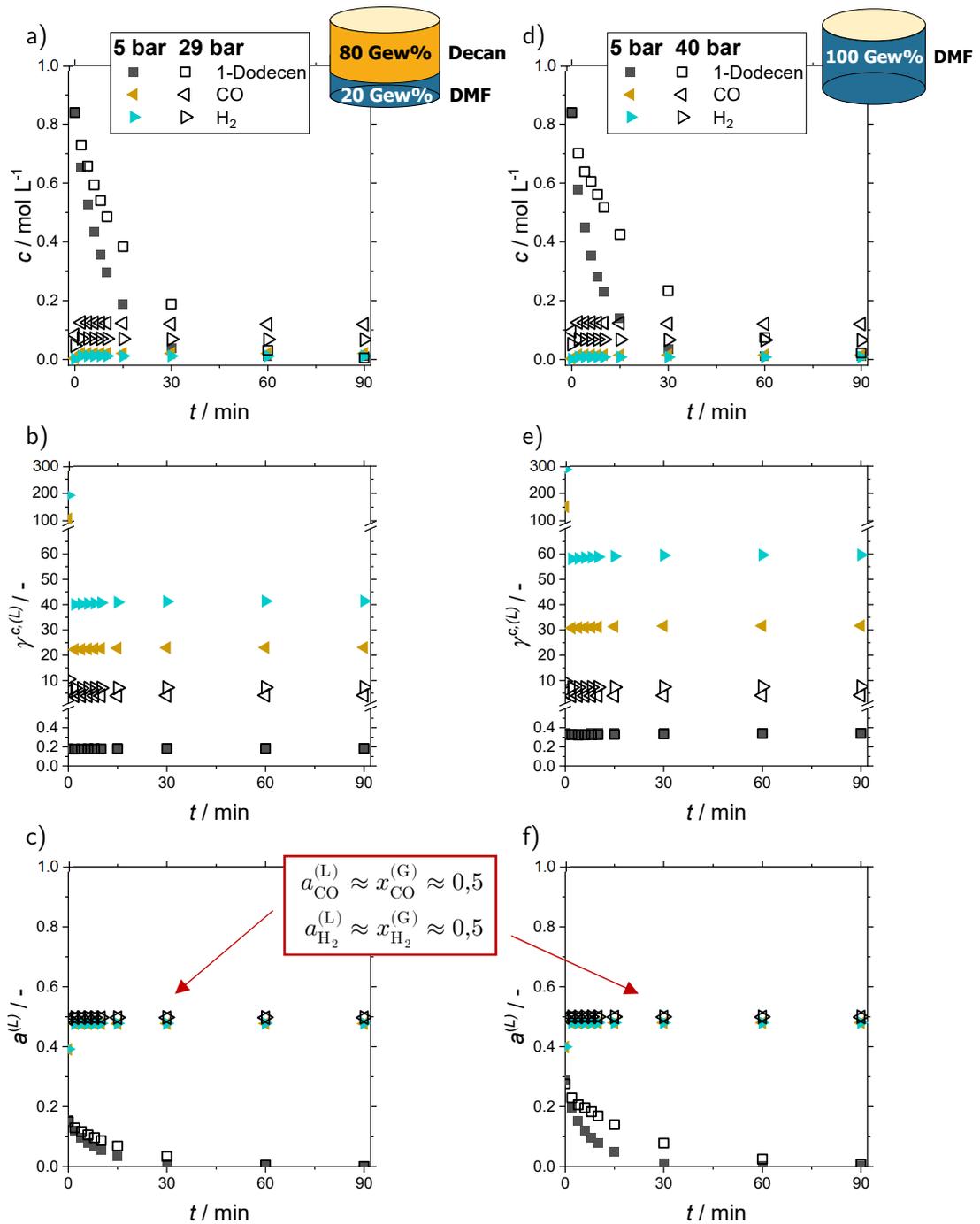


Abb. 5-6 Zusammenhang der Konzentration c , des Aktivitätskoeffizienten $\gamma^{c(L)}$ und der thermodynamischen Aktivität $a^{(L)}$ für die Reaktanden 1-Dodecen, CO und H₂. Einfluss des Druckes und des Lösungsmittels für zwei Decan/DMF-Zusammensetzung (Gew%/Gew%): 80/20 (a-c) und 0/100 (d-f). Die Hydroformylierungsexperimente wurden bei 105 °C durchgeführt. Der Druck ist in der Legende gegeben. Die Aktivitätskoeffizienten $\gamma^{c(L)}$ wurden mithilfe von PC-SAFT durch Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) berechnet und zur Verfügung gestellt.

Die Konzentrationsprofile in **Abb. 5-6a** und **Abb. 5-6d** zeigen für beide TMS einen verstärkten Abbau von 1-Dodecen für niedrige Synthesegasdrücke. Die Konzentrationen an CO und H₂ sind besonders für die Experimente bei hohem Druck in beiden TMS vergleichbar. Die Aktivitätskoeffizienten in **Abb. 5-6b** und **Abb. 5-6e** sind für alle Reaktanden nahezu konstant und somit unabhängig von der zeitlichen Änderung der Reaktionsmischung durch die Hydroformylierung in **Abb. 5-6a** und **Abb. 5-6d**. Die hohen Werte für $\gamma_{\text{CO}}^{c,(L)}$ und $\gamma_{\text{H}_2}^{c,(L)}$ zu Beginn der Experimente sind auf den geringeren Startdruck im Vergleich zum Prozessdruck durch die Injektion zurückzuführen. Während die Aktivitätskoeffizienten für CO und H₂ signifikant vom Druck abhängen, sind die Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen in beiden Lösungsmittel-Systemen unabhängig vom Synthesegasdruck und somit der Konzentration an CO und H₂ in der flüssigen Phase. Die Aktivität als Produkt der Konzentration und des Aktivitätskoeffizienten ist in **Abb. 5-6c** und **Abb. 5-6f** dargestellt und zeigt einen nahezu konstanten Wert für CO und H₂ von ungefähr 0,5. In PC-SAFT wird das GLE (Isotugazitätskriterium) über einen φ, φ -Ansatz beschrieben (Lemberg et al. 2017):

$$x_i^{(G)} \cdot \varphi_i^{(G)} \cdot p = x_i^{(L)} \cdot \varphi_i^{(L)} \cdot p \quad (5-12)$$

Mit Gl. (A-33) und (A-32) (siehe Appendix A.2)

$$a_i = \frac{f_i}{f_{0i}} = x_i \gamma_i \quad (A-33)$$

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} \quad (A-32)$$

ergibt sich folgender Zusammenhang für die Aktivität $a_i^{(L)}$ einer Komponente i in der Flüssigphase und den Fugazitätskoeffizienten dieser Komponente in der Gasphase $\varphi_i^{(G)}$ und des Reinstoffes in der Flüssigphase $\varphi_0^{(L)}$:

$$x_i^{(G)} \cdot \frac{\varphi_i^{(G)}}{\varphi_{0i}^{(L)}} = x_i^{(L)} \cdot \gamma_i^{(L)} = a_i^{(L)} \quad (5-13)$$

Die PC-SAFT-Berechnungen durch Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) ergaben für beide Gase $i = \text{CO}, \text{H}_2$ ein Verhältnis von:

$$\frac{\varphi_i^{(G)}}{\varphi_{0i}^{(L)}} \approx 1 \quad (5-14)$$

Mithilfe von PC-SAFT-Berechnungen durch Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) konnte gezeigt werden, dass die Aktivitäten der Gase CO und H₂ in der Flüssigphase ungefähr der Zusammensetzung in der Gasphase entsprechen:

$$a_{\text{CO}}^{(L)} \approx x_{\text{CO}}^{(G)} \approx 0,5$$

$$a_{\text{H}_2}^{(L)} \approx x_{\text{H}_2}^{(G)} \approx 0,5 \quad (5-15)$$

Daraus folgt die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Druck des Synthesegases für ein festes CO/H₂-Verhältnis. Diese Unabhängigkeit wurde bereits in Abschnitt 4.2.3 (Abb. 4-7) in experimentellen Untersuchungen zum Stofftransport beobachtet. Zur Bewertung des Potentials der Lösungsmittel-Variation muss nur noch der Aktivitätskoeffizient des 1-Dodecens herangezogen werden. In Abb. 5-7 sind die normierten Aktivitätskoeffizienten für die Reaktanden CO, H₂ und 1-Dodecen für verschiedene Decan/DMF-Zusammensetzungen bei 105 °C und 30 bar (stöchiometrisches Feed-Verhältnis: CO/H₂=1/1) zusammengefasst.

Hierbei zeigt sich eine signifikante Steigerung für den Aktivitätskoeffizienten des 1-Dodecens γ_{1D}^c in reinem DMF (0/100) als Lösungsmittel. Demnach ist für reines DMF eine signifikante Steigerung der Reaktionsraten der Hydroformylierung bei isolierter Betrachtung des Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.2.3 ohne die maskierenden

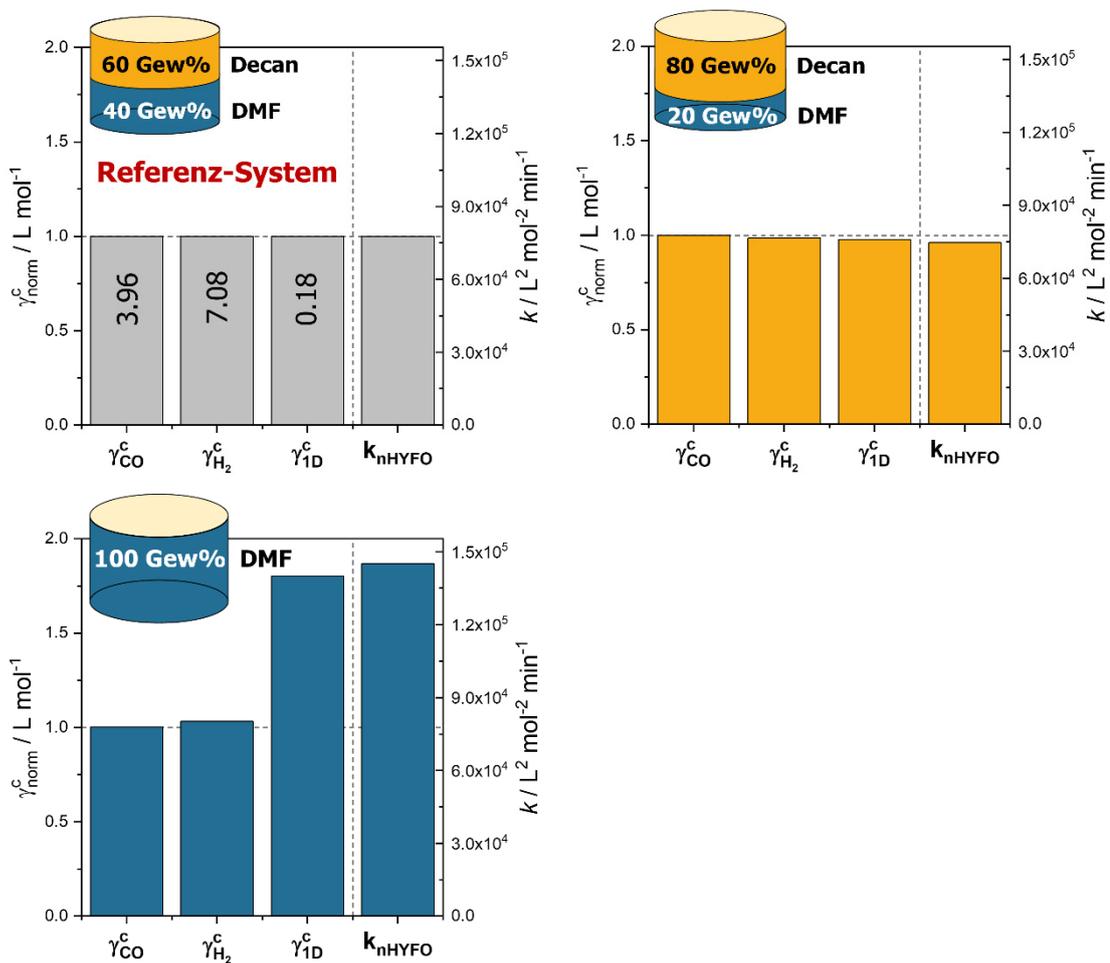


Abb. 5-7 Normierte Aktivitätskoeffizienten γ_{norm}^c der Reaktanden CO, H₂ und 1-Dodecen in der Flüssigphase und scheinbare Geschwindigkeitskonstanten k_{nHYFO} (Lemberg et al. 2017, Gerlach et al. 2022). Die Werte sind für verschiedenen Decan/DMF-Zusammensetzungen bei 105 °C und 30 bar (CO/H₂=1/1) gegeben. Die Aktivitätskoeffizienten wurden normiert auf die Werte des TMS Decan/DMF (Gew%/Gew%) 60/40. Die Aktivitätskoeffizienten wurden mithilfe von PC-SAFT durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) auf Grundlage experimenteller Daten berechnet und zur Verfügung gestellt.

Einflüsse von Stofftransport-Limitierungen und Verunreinigungen zeigten hingegen keine Lösungsmittel-Einfluss (siehe **Abb. 4-23**).

5.3 Zusammenfassung

Eine tiefere Beschreibung von Lösungsmittel-Einflüssen, welche über die einfache Verwendung der Konzentration und des Druckes hinaus geht, ist sinnvoll. In diesem Kapitel wurden Ergebnisse zur thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen mithilfe von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten dargestellt, die in Kooperation mit der AG Sadowski (Max Lemberg, Fabian Huxoll) erarbeitet wurden. Im Rahmen der vorliegenden Promotionschrift wurden Ergebnisse zum Lösungsmittel-Einfluss auf das Gleichgewicht und die Kinetik der Hydroformylierung dargelegt.

Im Hinblick auf das chemische Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen konnte die thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen durch die Verwendung von Fugazitäts- oder Aktivitätskoeffizienten erfolgreich validiert werden (Lemberg et al. 2017).

In thermodynamischen Voruntersuchungen wurde zunächst das Potential der Variation der Decan/DMF-Zusammensetzung des TMS auf Grundlage der thermodynamischen Aktivitäten der Reaktanden CO, H₂ und 1-Dodecen analysiert und bewertet, welche die Reaktionsraten maßgeblich beeinflussen (Gerlach et al. 2022).

Im Hinblick auf die gelösten Gase CO und H₂ konnte gezeigt werden, dass im betrachteten Temperatur- und Druck-Bereich sowie für verschiedene TMS-Zusammensetzungen die thermodynamische Aktivität konstant und nur von der Zusammensetzung der Gasphase abhängig ist. Somit ergab sich für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete stöchiometrischen Synthesegasgemisch (CO/H₂ = 1/1) eine Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Druck und somit der Konzentration der gelösten Gase im angenommenen Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE).

Für die thermodynamische Aktivität von 1-Dodecen hingegen wurde ein signifikanter Einfluss der TMS-Zusammensetzung mit steigendem DMF-Anteil ermittelt. Als wichtige Einschränkung der berechneten thermodynamischen Aktivitäten ergab sich, dass die Validität dieser nur im reaktionslimitierten Bereich der Hydroformylierung gegeben ist, in dem das GLE für CO und H₂ nahezu eingestellt ist.

Im folgenden Kapitel wurden die in Kooperation mit der AG Sadowski (TUD) erzielten und in diesem Kapitel beschriebenen thermodynamischen Daten wie folgt verwendet:

- Gaslöslichkeiten $c_i^{\text{eq},(\text{L})}$, Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^{c,(\text{L})}$ sowie Molenbrüche $x_i^{(\text{L})}$ für alle Reaktanden und Produkte (CO, H₂, 1-Dodecen, iso-Dodecen, n-Aldehyd (Tridecanal), iso-Aldehyd, Decan) wurden in ein komplexes MATLAB®-Programm zur Schätzung kinetischer Parameter und der Vorhersage kinetischer Daten der Hydroformylierung in Kapitel 6 implementiert.
- Die konstanten und gleichen Aktivitäten $a_i^{(\text{L})}$ für ein stöchiometrisches Synthesegasgemisch CO/H₂ in der Flüssigphase bilden die Grundlage für die Herleitung eines reduzierten thermodynamischen Alternativ-Modells mit eingeschränkter Gültigkeit.

6 Einfluss von Lösungsmitteln auf die Reaktionstechnik

Im vorhergehenden Kapitel wurde die thermodynamisch-konsistente Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen in der Hydroformylierung mithilfe von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten in Kooperation mit der AG Sadowski (Max Lemberg, Fabian Huxoll) demonstriert (Lemberg et al. 2017; Gerlach et al. 2022).

Als wichtige Schlussfolgerungen der Reaktionsanalyse aus Kapitel 4 sind Einflüsse von Verunreinigungen und Stofftransport-Limitierungen im Zusammenhang mit Lösungsmittel-Einflüssen zu vermeiden. Beide problematischen Effekte können den potentiellen Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung auf die Selektivität und Regioselektivität überlagern. Zudem wurden Stofftransport-Limitierungen als signifikante Abweichung vom Gas/Flüssig-Phasengleichgewicht für CO und H₂ charakterisiert.

In diesem Kapitel wird die Modellierung und Vorhersage der Kinetik der Rh/BiPhePhos(BPP)-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen unter Variation der Lösungsmittel-Zusammensetzung demonstriert (Abb. 6-1). Hierzu werden die in Kooperation mit der AG Sadowski (TUD) erzielten thermodynamischen Daten wie in Abschnitt 5.3 beschrieben, verwendet.

Zur kinetischen Modellierung wird zunächst von einem weitestgehenden Ausschluss von Verunreinigungen und Stofftransport-Limitierungen ausgegangen. Diese Idealisierung des

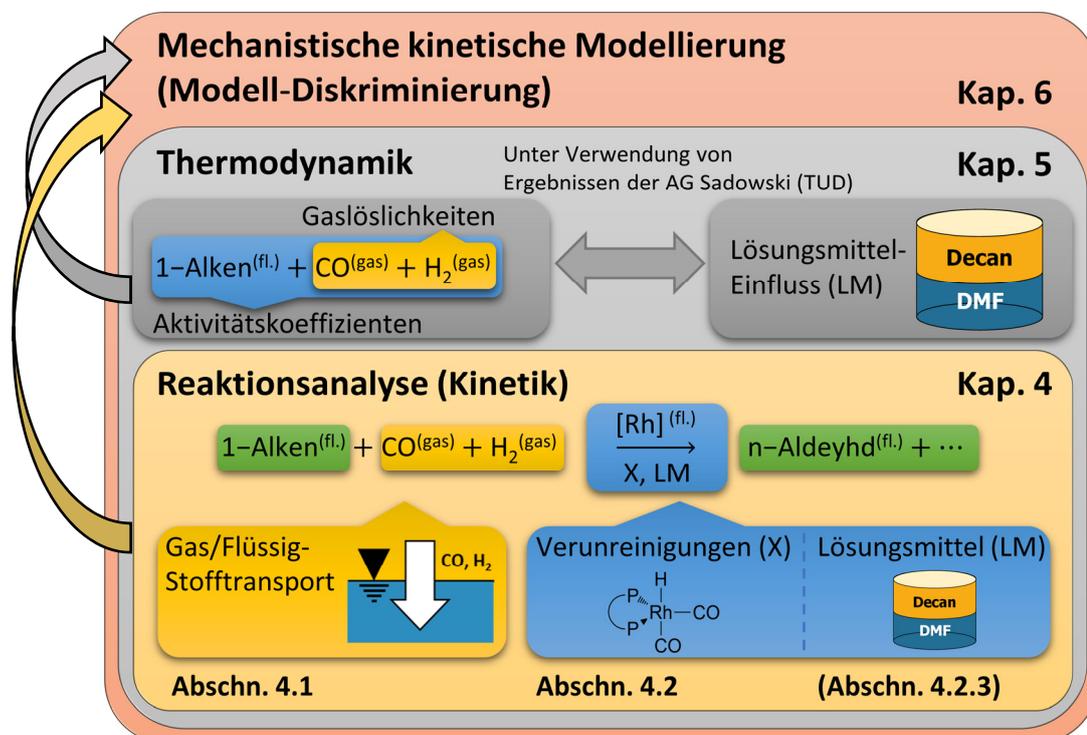


Abb. 6-1 Inhaltliche Struktur der Arbeit. Die Ergebnisse der Reaktionsanalyse und Thermodynamik werden zur kinetischen Modellierung in diesem Kapitel verwendet.

Reaktionsprozesses führt zu Modellreduktionen im Hinblick auf das Reaktionsnetzwerk und Vereinfachungen hinsichtlich der Modellierung der Regioselektivität der Hydroformylierung. Anschließend wird die Modellierung der Reaktionskinetik für ein mechanistisches kinetisches Referenz-Modell ohne explizite Berücksichtigung von Lösungsmittel-Parametern dargelegt.

Zum Vergleich werden Alternativ-Modelle hergeleitet, welche die Ergebnisse, die durch die AG Sadowski zur Verfügung gestellt wurden, berücksichtigen. Die Verwendung von Ergebnissen der AG Sadowski in einigen Modell-Varianten im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits in Abschnitt 5.3 dargelegt.

Die Vorhersagekraft der Modelle hinsichtlich des Einflusses der Decan/DMF Lösungsmittel-Zusammensetzung wird anhand verschiedener Experimente im reaktions- und stofftransportlimitierten Bereich bewertet und dient der Modell-Diskriminierung. Es werden notwendige Reaktionsbedingungen zur Anwendung kinetischer Ansätze für Gas/Flüssig-Reaktionen abgeleitet. Darüber hinaus wird der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf die Schätzung kinetischer Parameter analysiert, um die Sensitivität und Übertragbarkeit dieser Parameter zu bewerten.

6.1 Kinetische Modellierung

Die Grundlage der kinetischen Modellierung bildet das Reaktionsnetzwerk in Kapitel 3, welches die wesentlichen Reaktionen zusammenfasst. Die experimentellen Ergebnisse zur Regioselektivität der Hydroformylierung in Kapitel 4 sollen dabei explizit genutzt werden, um die Modellierung zu vereinfachen. Anschließend soll jeder Reaktion ein Referenz-Modell sowie Alternativ-Modelle zugewiesen werden. Zum einen unterscheiden sich diese kinetischen Modelle durch die Verwendung von Konzentrationen oder thermodynamischen Aktivitäten für Reaktanden. Des Weiteren werden diese entsprechend der Berücksichtigung der Reaktanden CO und H₂ in vollständige und reduzierte Modelle eingeteilt.

Eine Übersicht der abgeleiteten kinetischen Modelle ist in **Abb. 6-2** gegeben. Im Rahmen dieser Promotionsschrift wurden konzentrations(*c*-)basierte vollständige und reduzierte Modelle CKM und

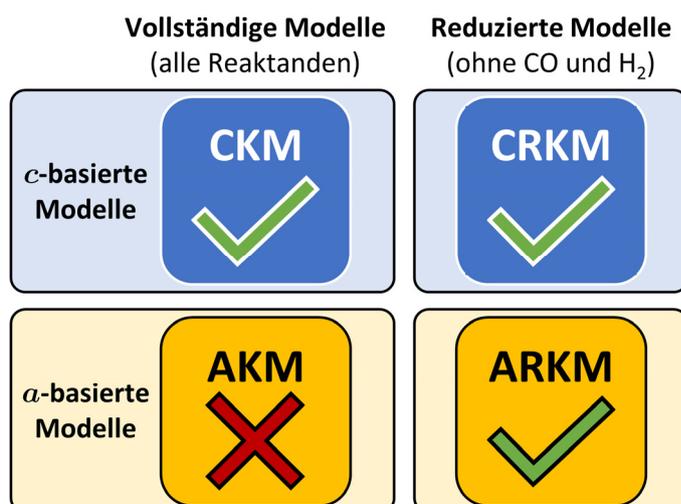


Abb. 6-2 Übersicht und Benennung der im Rahmen dieser Promotionsschrift abgeleiteten und quantifizierten kinetischen Modelle. Die Modelle unterscheiden sich durch die Verwendung von Konzentrationen (*c*) oder thermodynamischen Aktivitäten (*a*) für Reaktanden sowie der Berücksichtigung von CO und H₂ in vollständige oder reduzierte Modelle. Das Modell AKM wurde nicht quantifiziert.

CRKM sowie aktivitäts(a -)basierte reduzierte Modelle ARKM quantifiziert. Zur expliziten Modellierung der zeitlichen Änderung aller Komponenten in der Hydroformylierung in einem Semibatch-Reaktor soll in der abschließenden Reaktormodellierung der Einfluss des Stofftransportes berücksichtigt werden.

6.1.1 Reduziertes Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung

Aus den experimentellen Ergebnissen der Abschnitte 4.1 und 4.2 unter Vermeidung von Stofftransport-Limitierungen und Verunreinigungen lässt sich das detaillierte Reaktionsnetzwerk der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen in **Abb. 3-2** von neun auf vier wesentliche Reaktionen reduzieren:

1. Hydroformylierung, n-selektiv (nHYFO, r_{nHYFO})
2. Hydroformylierung, iso-selektiv (isoHYFO, $r_{isoHYFO}$)
3. Isomerisierung der Doppelbindungen (ISO, r_{ISO})
4. Hydrierung (HYD, r_{HYD})

Das reduzierte Reaktionsnetzwerk ist in **Abb. 6-3** dargestellt und zeigt im Vergleich zum detaillierten Netzwerk in **Abb. 3-2** ebenfalls vier Subnetzwerke. Die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 4 zeigten, dass unter Ausschluss von Verunreinigungen und nahe des reaktionslimitierten Bereiches im Wesentlichen Tridecanal (nAld), 2-Methyl-Dodecanal (isoAld), *cis/trans*-2-Dodecen und geringe Mengen *cis/trans*-3-Dodecen sowie Dodecan gebildet wurden. Die Dodecen-Isomere können zudem in der pseudo-Komponente iso-Dodecen zusammengefasst werden, da im Wesentlichen *cis/trans*-2-Dodecen gebildet wurde.

Im Vergleich zum detaillierten Reaktionsnetzwerk müssen somit im reduzierten Netzwerk deutlich weniger Dodecen-Isomere und entsprechende Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden. Dies verringert zugleich die möglichen Parallelreaktion zu iso-Aldehyden, sodass die isomerisierende Hydroformylierung ausschließlich ausgehend von 1-Dodecen berücksichtigt werden kann.

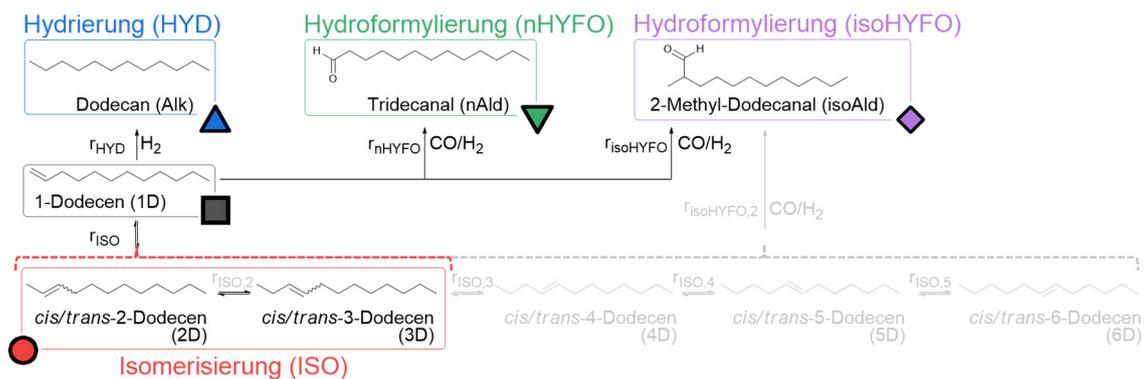


Abb. 6-3 Reduziertes Reaktionsnetzwerk der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im reaktionslimitierten Bereich. Die Reduktion im Vergleich zum detaillierten Netzwerk in **Abb. 3-2** ist grau dargestellt.

6.1.2 Regioselektivität

Die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.2.3 zeigten eine nahezu konstante Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen von ca. 99% im Temperaturbereich

von 95 °C bis 105 °C. Diese Ergebnisse wurden unabhängig von der Zusammensetzung des TMS und ohne störende Einflüsse von Verunreinigungen und Stofftransport-Limitierungen beobachtet. Auf Grundlage dieser experimentell bestimmten Regioselektivität wurde eine Abschätzung der Differenz der Aktivierungsenergien zwischen n- und iso-selektiver Hydroformylierung von 1-Dodecen $\Delta E_{n/isoHYFO}^A$ getroffen, ohne die Aktivierungsenergien beider Reaktionen explizit zu kennen:

$$\Delta E_{n/isoHYFO}^A = E_{isoHYFO}^A - E_{nHYFO}^A \quad (6-1)$$

Die Regioselektivität wird durch die Differenz der Aktivierungsenergien im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Alken-Insertion bestimmt (**Abb. 6-4**).

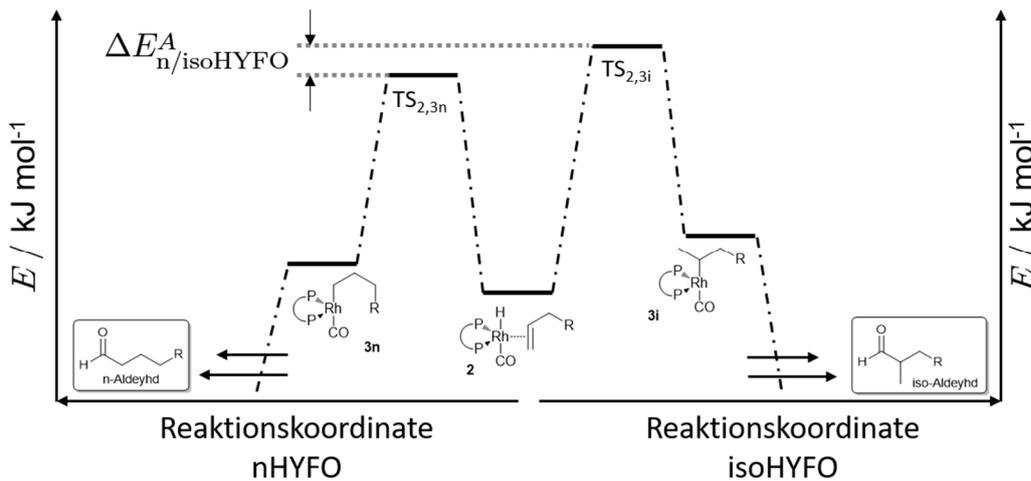


Abb. 6-4 Die Regioselektivität der Hydroformylierung wird im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Olefin-Insertion bestimmt. Vergleich der katalytischen Intermediate siehe **Abb. 3-3**.

Unter Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus (Vgl. **Abb. 3-3**) erfolgt die Alken-Insertion in der n-selektiven Hydroformylierung ausgehend vom Intermediat **2** zum linearen Intermediat **3_n** (anti-Markovnikov-Produkt) über den Übergangszustand (ÜZ) $\ddot{U}Z_{2,3n}$ mit der Aktivierungsenergie E_{nHYFO}^A . In der iso-selektiven Hydroformylierung erfolgt die Alken-Insertion ausgehend vom Intermediat **2** zum verzweigten Intermediat **3_i** (Markovnikov-Produkt) über $\ddot{U}Z_{2,3i}$ mit der Aktivierungsenergie $E_{isoHYFO}^A$. Da die beiden konkurrierenden Reaktionspfade vom gleichen Intermediat **2** ausgehen, kann die Regioselektivität der Hydroformylierung RS_{nHYFO} aus dem Verhältnis beider Reaktionsraten approximiert werden (Dias & Rocha 2011; Jameel et al. 2019):

$$RS_{HYFO} \cong \frac{r_{nHYFO}}{r_{isoHYFO}} \cong \frac{k_{nHYFO}^{\infty,*} \cdot \exp\left(-\frac{E_{nHYFO}^A}{RT}\right)}{k_{isoHYFO}^{\infty,*} \cdot \exp\left(-\frac{E_{isoHYFO}^A}{RT}\right)} \quad (6-2)$$

Unter der Annahme gleicher Frequenzfaktoren (Dias & Rocha 2011)

$$k_{nHYFO}^{\infty,*} = k_{isoHYFO}^{\infty,*} \quad (6-3)$$

ergibt sich mit Gl. (6-1), (6-2), (6-3) die Differenz der Aktivierungsenergien $\Delta E_{n/\text{isoHYFO}}^A$ zu

$$\Delta E_{n/\text{isoHYFO}}^A \cong RT \cdot \ln(RS_{\text{HYFO}}) \quad (6-4)$$

Mit einer Regioselektivität von 99 % ($RS_{\text{nHYFO}} = 99/1$) ergibt sich bei 105 °C für $\Delta E_{n/\text{isoHYFO}}^A$ ein Wert von 14,5 kJ mol⁻¹. Somit liegt die Aktivierungsenergie der iso-selektiven Hydroformylierung um 14,5 kJ mol⁻¹ höher im Vergleich zur n-selektiven Reaktion und ist damit kinetisch nicht bevorzugt. Die angewendete Methode zur Abschätzung von Energiedifferenzen aus experimentellen Daten liefert somit einen Richtwert zur reaktionstechnischen Bewertung kinetischer Parameter für konkurrierende Reaktionspfade.

Der vorhergesagte Einfluss der Temperatur auf die Regioselektivität der Hydroformylierung mit Gl. (6-4) auf Grundlage von $\Delta E_{n/\text{isoHYFO}}^A$ war gering, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten war (**Abb. 6-5**). In der theoretischen Vorhersage wurde für die Regioselektivität erst ab 150 °C ein Wert von 98 % ($RS_{\text{HYFO}} = 98/2$) und ab 210 °C ein Wert von 97 % ($RS_{\text{HYFO}} = 97/3$) erzielt. Für diese Temperaturbereiche ist jedoch ein Einfluss von realen Effekten bei höheren Temperaturen wie insbesondere Deaktivierungsprozessen am Katalysator oder die Dissoziation des Liganden am Metall-Zentrum wahrscheinlich. Die Regioselektivität und damit der Energieunterschied zwischen den Aktivierungsenergien weist dann einen Temperatureinfluss auf, welcher auf mehrere Katalysator-Spezies und somit mehrere parallel ablaufende katalytische Prozesse zurückzuführen ist.

Signifikante Abweichungen der experimentellen Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung in **Abb. 6-5** wurden besonders für hohe Umsätze und erhöhte Temperaturen gefunden,

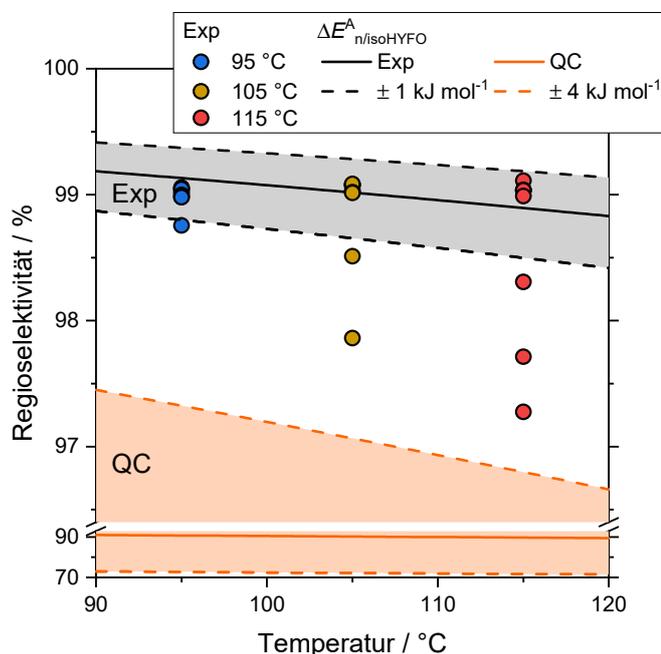


Abb. 6-5 Vergleich zwischen experimentellen Daten (Symbole) und Vorhersagen (farbige Bereich) zur Regioselektivität der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung auf Grundlage experimenteller Daten (Exp) und durchgeführter und veröffentlichter quantenchemischer Berechnungen von Froze Jameel (AG Stein, MSD) (QC, (Jameel & Stein, 2021)). Die Vorhersagen im dargestellten Temperatur-Bereich wurde durch den Verfasser dieser Promotionschrift durchgeführt.

wo eine überlagerte Katalysator-Deaktivierung wahrscheinlich ist, wie in Kapitel 4 gezeigt. Die erniedrigte Regioselektivität im untersuchten Temperaturbereich von 95 °C bis 115 °C ist auf die Hydroformylierung von 2-Dodecen zu 2-Methyl-dodecanal zurückzuführen. Im Vergleich zur iso-selektiven Hydroformylierung von 1-Dodecen handelt es sich nicht um konkurrierende, sondern um parallele Reaktionspfade, welche von unterschiedlichen Intermediaten **2** und **4i** ausgehen (Abb. 6-6).

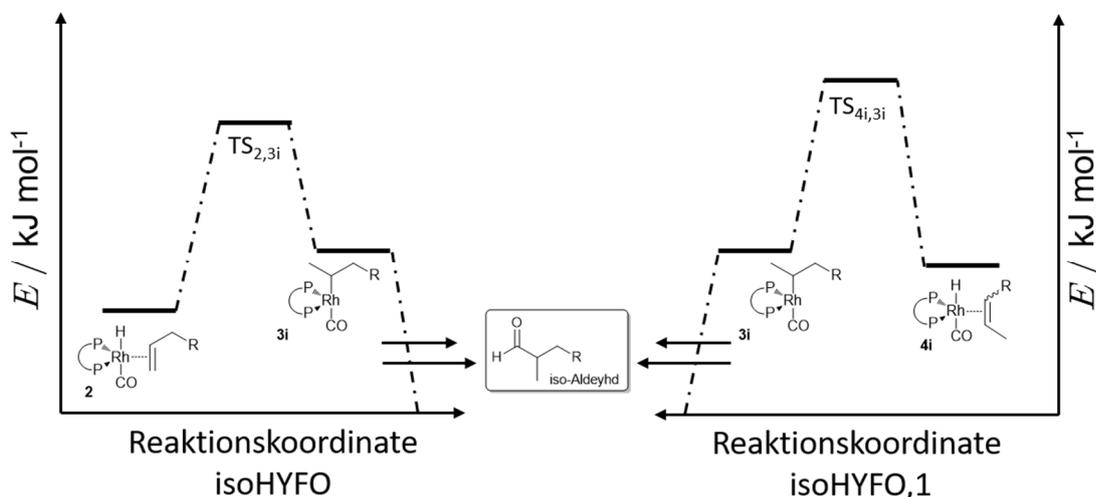


Abb. 6-6 Qualitatives Energie-Profil der Bildung des iso-Aldehyds 2-Methyl-dodecanal ausgehend von 1-Dodecen und 2-Dodecen.

Die energetische Ausgangslage, ausgedrückt über die Gibbs-Energie Δg , ist für beide Elementarreaktionen unterschiedlich (Jameel & Stein 2021), sodass eine vereinfachte Betrachtung analog zu Gl. (6-2) und (6-3) nicht möglich ist. Quantenchemische (QC) Berechnungen von Froze Jameel (AG Stein) zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen zeigten eine Energiedifferenz $\Delta E_{n/\text{isoHYFO}}^{A, QC}$ von 7 kJ mol⁻¹ (Jameel & Stein 2021), welche auch unter Berücksichtigung der chemischen Genauigkeit (± 4 kJ mol⁻¹) die experimentellen Daten nicht adäquat abbildet (Abb. 6-5). Zur Modellierung der Reaktionskinetik kann die Rate der iso-selektiven Hydroformylierung r_{isoHYFO} unabhängig von der TMS-Zusammensetzung und der Temperatur approximiert durch:

$$r_{\text{isoHYFO}} = \frac{r_{\text{nHYFO}}}{RS_{\text{HYFO}}} \quad (6-5)$$

Die vorgestellte Methode zur Abschätzung von Aktivierungsenergien wurde auch für die Selektivität zwischen der n-selektiven Hydroformylierung und der Hydrierung von 1-Dodecen angewendet. Experimentell wurde dabei über alle Temperaturen eine relative Selektivität von 96 % im Vergleich zur Hydrierung mit 4 % beobachtet. Dies entspricht einer Energiedifferenz $\Delta E_{\text{nHYFO}/\text{HYD}}^A$ von ca. 10,0 kJ mol⁻¹, welche jedoch nicht in der kinetischen Modellierung verwendet wurde.

6.1.3 Reaktionskinetik

Im Folgenden werden drei verschiedene kinetische Modelle zur Beschreibung des Einflusses der Lösungsmittel-Zusammensetzung in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen diskutiert (siehe **Abb. 6-2**):

1. Konzentrationsbasiertes kinetisches Modell (CKM, Referenz-Modell)
2. Konzentrationsbasiertes reduziertes kinetisches Modell (CRKM)
3. Aktivitätsbasiertes reduziertes kinetisches Modell (ARK)

6.1.3.1 Referenz-Modell: Konzentrationsbasiertes kinetisches Modell (CKM)

Als Referenz-Modell werden publizierte konzentrationsbasierte mechanistische Modellgleichungen verwendet (Jörke et al. 2017a; Jörke 2018) (Abschnitt 3.3, Gl. (3-16)-(3-19)). Diese wurden für die Kinetik der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen und Gemischen interner Decen-Isomere in einem TMS Dodecan/DMF erfolgreich validiert. Zur Modellierung von r_{nHYFO} , r_{ISO} und r_{HYD} gemäß des Reaktionsnetzwerkes (**Abb. 6-3**) werden entsprechend der Literatur folgende Gleichungen verwendet (Jörke et al. 2017a; Jörke 2018):

Hydroformylierung (nHYFO), CKM

$$r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}} = \frac{k_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}}(T) \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{1\text{D}}}{(1 + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I,CKM}} \cdot c_{\text{H}_2} + K_{\text{nHYFO}}^{\text{II,CKM}} \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{CO}})} \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^{\text{CKM}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (6-6)$$

Hydrierung (HYD), CKM

$$r_{\text{HYD}}^{\text{CKM}} = \frac{k_{\text{HYD}}^{\text{CKM}}(T) \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{1\text{D}}}{(1 + K_{\text{HYD}}^{\text{CKM}} \cdot c_{\text{H}_2})} \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^{\text{CKM}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (6-7)$$

Isomerisierung (ISO), CKM

$$r_{\text{ISO}}^{\text{CKM}} = k_{\text{ISO}}^{\text{CKM}}(T) \cdot \left(c_{1\text{D}} - \frac{c_{\text{isoD}}}{K_{\text{ISO}}^{\text{eq}}} \right) \cdot \frac{c_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^{\text{CKM}} \cdot c_{\text{CO}})} \quad (6-8)$$

Hydroformylierung (isoHYFO), CKM

$$r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CKM}} = \frac{r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}}}{RS_{\text{HYFO}}} \quad (6-5)$$

Die detaillierte Herleitung der Modellgleichungen Gl. (6-6)-(6-8) findet sich in Abschnitt 2.3.2 und in alternativer Form bei Jörke (2018, S. 63–69). Die Rate der iso-selektiven Hydroformylierung r_{isoHYFO} in Gl. (6-5) wurde entsprechend der Regioselektivität von 99 % approximiert.

Insgesamt mussten zur Parametrisierung des kinetischen Modells CKM (Gl. (6-6)-(6-8)) unter Berücksichtigung der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Gl. (2-31)-(2-33)) zehn kinetische Parameter numerisch abgeschätzt werden:

$$\bar{\theta}^m = (A_{\text{nHYFO}}^m \ B_{\text{nHYFO}}^m \ K_{\text{nHYFO}}^{\text{I},m} \ K_{\text{nHYFO}}^{\text{II},m} \ A_{\text{ISO}}^m \ B_{\text{ISO}}^m \ A_{\text{HYD}}^m \ B_{\text{HYD}}^m \ K_{\text{HYD}}^m \ K_{\text{Kat}}^m) \quad (6-9)$$

mit $m = \text{CKM}$

6.1.3.2 Alternativ-Modell 1: Konzentrationsbasiertes reduziertes kinetisches Modell (CRKM)

Unter Berücksichtigung des experimentellen Befundes der Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Synthesegasdruck (siehe Abschnitt 4.1.2) ergibt sich ein konzentrationsbasiertes Modell nullter Ordnung in Bezug auf CO und H₂. Das resultierende konzentrationsbasierte reduzierte kinetische Modell wird nachfolgend CRKM bezeichnet:

Hydroformylierung (nHYFO), CRKM

$$r_{\text{nHYFO}}^{\text{CRKM}} = k_{\text{nHYFO}}^{\text{CRKM}}(T) \cdot c_{1\text{D}} \cdot c_{\text{Rh}} \quad (6-10)$$

Hydrierung (HYD), CRKM

$$r_{\text{HYD}}^{\text{CRKM}} = k_{\text{HYD}}^{\text{CRKM}}(T) \cdot c_{1\text{D}} \cdot c_{\text{Rh}} \quad (6-11)$$

Isomerisierung (ISO), CRKM

$$r_{\text{ISO}}^{\text{CRKM}} = k_{\text{ISO}}^{\text{CRKM}}(T) \cdot \left(c_{1\text{D}} - \frac{c_{\text{isoD}}}{K_{\text{ISO}}^{\text{GGW}}} \right) \cdot c_{\text{Rh}} \quad (6-12)$$

Hydroformylierung (isoHYFO), CRKM

$$r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CRKM}} = \frac{r_{\text{nHYFO}}^{\text{CRKM}}}{RS_{\text{HYFO}}} \quad (6-5)$$

Insgesamt mussten zur Parametrisierung des kinetischen Modells CRKM (Gl. (6-15)-(6-17)) unter Berücksichtigung der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Gl. (2-31)-(2-33)) sechs kinetische Parameter numerisch abgeschätzt werden:

$$\bar{\theta}^m = (A_{\text{nHYFO}}^m \ B_{\text{nHYFO}}^m \ A_{\text{ISO}}^m \ B_{\text{ISO}}^m \ A_{\text{HYD}}^m \ B_{\text{HYD}}^m) \quad (6-13)$$

mit $m = \text{CRKM}$

6.1.3.3 Alternativ-Modell 2: Aktivitätsbasiertes reduziertes kinetisches Modell (ARKM)

Zur thermodynamisch-konsistenten, aktivitätsbasierten Beschreibung der Reaktionskinetik der Hydroformylierung wurde von einer einfachen Substitution der Konzentrationen c_i in den Gleichungen des Referenz-Modells CKM (Gl. (6-6)-(6-8)) durch die thermodynamischen Aktivitäten a_i ausgegangen. Für die thermodynamische Aktivität a_i gilt:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i^x = c_i \cdot \gamma_i^c \cdot \frac{1}{c^+} \quad (6-14)$$

Die Modellstruktur blieb dadurch zunächst unverändert. Als thermodynamisch-konsistente Modellgleichungen ergaben sich folgende mechanistische Gleichungen zur Modellierung von r_{nHYFO} , r_{ISO} und r_{HYD} :

$$r_{\text{nHYFO}} = \frac{k_{\text{nHYFO}}^*(T) \cdot a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2} a_{1\text{D}}}{(1 + K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}*} \cdot a_{\text{H}_2} + K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}*} \cdot a_{\text{H}_2} a_{\text{CO}})} \cdot \frac{a_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^* \cdot a_{\text{CO}})} \quad (6-15)$$

$$r_{\text{ISO}} = k_{\text{ISO}}^*(T) \cdot \left(a_{1\text{D}} - \frac{a_{\text{isoD}}}{K_{\text{ISO}}^{\text{GGW}}} \right) \cdot \frac{a_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^* \cdot a_{\text{CO}})} \quad (6-16)$$

$$r_{\text{HYD}} = \frac{k_{\text{HYD}}^*(T) \cdot a_{\text{H}_2} a_{1\text{D}}}{(1 + K_{\text{HYD}}^* \cdot a_{\text{H}_2})} \cdot \frac{a_{\text{Rh}}}{(1 + K_{\text{Kat}}^* \cdot a_{\text{CO}})} \quad (6-17)$$

Die Rate der iso-selektiven Hydroformylierung r_{isoHYFO} wurde entsprechend der Regioselektivität von 99 % approximiert (Gl. (6-5)).

Der Einfluss attraktiver und repulsiver Wechselwirkungen zwischen den Molekülen wird durch die Aktivitätskoeffizienten γ_i^c bzw. γ_i^x berücksichtigt. Diese Wechselwirkungen werden als nichtideale Einflüsse bezeichnet. Für ein ideales System gilt hingegen für alle Komponenten:

$$\gamma_i^x = 1 \quad (6-18)$$

Mit Gl. (5-11) ist der konzentrationsbasierte Aktivitätskoeffizient γ_i^c für ein solches ideales System proportional zur reziproken Gesamtkonzentration des Systems und ist nicht gleich eins:

$$\gamma_i^c = \frac{x_i}{c_i} \cdot c^+ = \frac{1}{c_{\text{tot}}} \cdot c^+ \quad (6-19)$$

Eine Änderung der Zusammensetzung der Mischung kann eine signifikante Änderung der molekularen Wechselwirkung hervorrufen, welche dann durch die Aktivitätskoeffizienten thermodynamisch-konsistent berücksichtigt wird. Die Änderung der Zusammensetzung einer Mischung kann durch die Veränderung des Lösungsmittels bzw. der Lösungsmittel-Zusammensetzung erfolgen.

Die Lösungsmittel-abhängigen kinetischen Konstanten k_{nHYFO} , k_{ISO} , k_{HYD} (Geschwindigkeitskonstanten) sowie $K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}}$, $K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}}$, K_{HYD} (Inhibierungskonstanten) und K_{Kat} (Gleichgewichtskonstante) in den Gl. (6-6)-(6-8) des Referenz-Modells werden durch die Verwendung von

Aktivitätskoeffizienten in den Modellgleichungen in Lösungsmittel-unabhängige, intrinsische kinetische Konstanten k_{nHYFO}^* , k_{ISO}^* , k_{HYD}^* , $K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}*}$, $K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}*}$, K_{HYD}^* , K_{Kat}^* überführt (Lemberg et al. 2018; Gerlach et al. 2022). Letztere besitzen den Vorteil, dass sie theoretisch für alle einphasigen Zusammensetzung besonders im Hinblick auf die Variation von Lösungsmitteln valide sind. Somit wäre die modellgestützte kinetische Quantifizierung für eine TMS-Zusammensetzung ausreichend, um die Kinetik in weiteren Lösungsmitteln oder Lösungsmittel-Systemen mathematisch vorherzusagen.

Die konstanten Aktivitäten der Gase CO und H₂ im Gas/Flüssig-Phasengleichgewicht (GLE) (siehe Kooperationsergebnisse mit der AG Sadowski, Abschnitt 5.2) für die untersuchte stöchiometrische Synthesegas-Zusammensetzung (CO/H₂ = 1/1) bedingten eine signifikante Reduktion der kinetischen Modellgleichungen (6-15)-(6-17). Diese wurden somit in kinetische Modelle nullter Ordnung in Bezug auf CO und H₂ im betrachteten Druck- und Temperaturbereich überführt. Im Ergebnis konnten die kinetischen Konstanten $K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}*}$, $K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}*}$, K_{HYD}^* , K_{Kat}^* in den Geschwindigkeitskonstanten k_{nHYFO}^* , k_{ISO}^* , k_{HYD}^* zusammengefasst werden. Das resultierende aktivitätsbasierte reduzierte kinetische Modell wird nachfolgend ARKM bezeichnet und ergibt sich mit Gl. (5-9) für den Aktivitätskoeffizienten des Katalysators zu:

Hydroformylierung (nHYFO), ARKM

$$r_{\text{nHYFO}}^{\text{ARKM}} = k_{\text{nHYFO}}^{\text{ARKM}}(T) \cdot a_{1\text{D}} \cdot x_{\text{Rh}} \quad (6-20)$$

Hydrierung (HYD), ARKM

$$r_{\text{HYD}}^{\text{ARKM}} = k_{\text{HYD}}^{\text{ARKM}}(T) \cdot a_{1\text{D}} \cdot x_{\text{Rh}} \quad (6-21)$$

Isomerisierung (ISO), ARKM

$$r_{\text{ISO}}^{\text{ARKM}} = k_{\text{ISO}}^{\text{ARKM}}(T) \cdot \left(a_{1\text{D}} - \frac{a_{\text{isoD}}}{K_{\text{ISO}}^{\text{GGW}}} \right) \cdot x_{\text{Rh}} \quad (6-22)$$

Hydroformylierung (isoHYFO), ARKM

$$r_{\text{isoHYFO}}^{\text{ARKM}} = \frac{r_{\text{nHYFO}}^{\text{ARKM}}}{R S_{\text{HYFO}}} \quad (6-5)$$

Insgesamt mussten zur Parametrisierung des kinetischen Modells ARKM (Gl. (6-20)-(6-22)) unter Berücksichtigung der Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Gl. (2-31)-(2-33)) sechs kinetische Parameter numerisch abgeschätzt werden:

$$\bar{\theta}^m = (A_{\text{nHYFO}}^m \ B_{\text{nHYFO}}^m \ A_{\text{ISO}}^m \ B_{\text{ISO}}^m \ A_{\text{HYD}}^m \ B_{\text{HYD}}^m) \quad (6-23)$$

mit $m = \text{ARKM}$

6.1.3.4 Eingeschränkte Gültigkeit der Alternativ-Modelle

Die experimentellen Ergebnisse der Reaktionsanalyse in Kapitel 4 zeigten eine signifikante Abweichung vom GLE für CO und H₂ in Abhängigkeit des Druckes sowie der Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$. Dieser Bereich wurde für die kinetische Modellierung als Bereich der Stofftransport-Limitierung (SL) mit einer Sättigung $\eta_i < 90\%$ für $i = \text{CO}, \text{H}_2$ definiert. In diesem Bereich ist die eine Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Synthesegasdruck vermutlich nicht gegeben. Gleiches gilt für die Validität der berechneten Aktivitätskoeffizienten auf Grundlage experimenteller Druckdaten. Die Gültigkeit der Alternativ-Modelle CRKM und ARKM beschränkt sich somit auf den experimentellen Bereich der Reaktionslimitierung (RL) mit $\eta_i \geq 90\%$ und soll nachfolgend validiert werden.

6.1.3.5 Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

Die Temperatur-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_j^m für die Reaktionen $j = \text{nHYFO}, \text{ISO}, \text{HYD}$ und die Modelle $m = \text{CKM}, \text{ARKM}, \text{CRKM}$ wurde mithilfe eines modifizierten Arrhenius-Ansatzes beschrieben (Gl. (2-31)-(2-33)).

Eine Übersicht der zu quantifizierenden kinetischen Modelle aus der schematischen Abbildung in **Abb. 6-2** ist in **Tab. 6-1** gegeben.

6.1.4 Modellunabhängige kinetische Konstanten

6.1.4.1 Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung

Die temperaturabhängige Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht der Isomerisierung des terminalen 1-Dodecens (1D) zu internen Dodecen-Isomeren (2-, 3-, 4-, 5-, 6-Dodecen) wurde mithilfe der Nicht-Stöchiometrischen-Methode zur Minimierung der Freien Enthalpie numerisch berechnet. Die theoretischen Grundlagen sind bei Eriksson et al. (1971), Kiedorf (2017, S. 44–46) und Jörke (2018, S. 21–26) zu finden. Die dafür notwendigen Bildungsgrößen aller Dodecen-Isomer wurden mithilfe der Gruppenbeitragsmethode nach Benson für die flüssige Phase berechnet und berücksichtigte Korrekturterme für *cis/trans*-Konfigurationen (Domalski & Hearing 1993, S. 816). Die experimentell bestimmte Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht der Isomerisierung ist in Appendix D.1 zusammengefasst.

Für die Beschreibung der Temperatur-Abhängigkeit der daraus abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten der Isomerisierung $K_{\text{ISO}}^{\text{eq}}$

$$K_{\text{ISO}}^{\text{eq}} = \frac{a_{\text{isoD}}}{a_{1\text{D}}} = \frac{x_{\text{isoD}} \cdot \gamma_{\text{isoD}}^x}{x_{1\text{D}} \cdot \gamma_{1\text{D}}^x} = \frac{x_{\text{isoD}}}{x_{1\text{D}}} \quad (6-24)$$

mit
$$x_{\text{isoD}} = \sum (x_{2\text{D}} + x_{3\text{D}} + x_{4\text{D}} + x_{5\text{D}} + x_{6\text{D}}) \quad (6-25)$$

und
$$\gamma_{\text{isoD}}^x = \gamma_{1\text{D}}^x \quad (5-6)$$

wurde ein Polynom zweiter Ordnung verwendet:

Tab. 6-1 Übersicht der im Rahmen dieser Promotionschrift zu quantifizierenden kinetischen Modelle CKM, CRKM und ARKM.

		Kinetische Modelle m	
		konzentrationsbasiertes kinetisches Modell	aktivitätsbasiertes kinetisches, reduziertes Modell ARKM
		konzentrationsbasiertes kinetisches Modell	aktivitätsbasiertes kinetisches, reduziertes Modell ARKM
		CKM	CRKM
Bilanzen	$\frac{dc_i^{(L)}}{dt} = R_i + \dot{c}_i^{ST}$	$\frac{dc_i^{(L)}}{dt} = R_i$	$\frac{dc_i^{(L)}}{dt} = R_i$
Σ Komponenten/DGL	7 $i = CO, H_2, 1D, isoD, nAld, isoAld, Alk$	5 $i = 1D, isoD, nAld, isoAld, Alk$	5 $i = 1D, isoD, nAld, isoAld, Alk$
Reaktionsterm	$R_i = \sum_j^{N_R} \nu_{ij} r_j$	$R_i = \sum_j^{N_R} \nu_{ij} r_j$	$R_i = \sum_j^{N_R} \nu_{ij} r_j$
Σ Reaktionen	4 $j = nHYFO, HYD, ISO, isoHYFO$	4 $j = nHYFO, HYD, ISO, isoHYFO$	4 $j = nHYFO, HYD, ISO, isoHYFO$
Stofftransport-Modell	$\dot{c}_i^{ST} = k_i^{(L)} a_i \cdot (c_i^{sq(L)} - c_i^{(L)})$	-	-
r_{nHYFO}^{in}	$\frac{k_{nHYFO}^{CKM}(T) \cdot c_{CO} \cdot c_{H_2} \cdot c_{1D}}{1 + K_{nHYFO}^{1CKM} \cdot c_{H_2} + K_{nHYFO}^{HCKM} \cdot c_{H_2} \cdot c_{CO} \cdot (1 + K_{Kat}^{CKM} \cdot c_{CO})} \cdot \frac{c_{Rh}}{1 + K_{Kat}^{CKM} \cdot c_{CO}}$	$k_{nHYFO}^{CRKM}(T) \cdot c_{1D} \cdot c_{Rh}$	$k_{nHYFO}^{ARKM}(T) \cdot a_{1D} \cdot \gamma_{1D}^c \cdot x_{Rh}$
r_{HYD}^{in}	$\frac{k_{HYD}^{CKM}(T) \cdot c_{H_2} \cdot c_{1D}}{1 + K_{HYD}^{CKM} \cdot c_{H_2}} \cdot \frac{c_{Rh}}{1 + K_{Kat}^{CKM} \cdot c_{CO}}$	$k_{HYD}^{CRKM}(T) \cdot c_{1D} \cdot c_{Rh}$	$k_{HYD}^{ARKM}(T) \cdot a_{1D} \cdot \gamma_{1D}^c \cdot x_{Rh}$
r_{ISO}^{in}	$k_{ISO}^{CKM}(T) \cdot \left(c_{1D} - \frac{c_{isoD}}{K_{ISO}^{eq}} \right) \cdot \frac{c_{Rh}}{1 + K_{Kat}^{CKM} \cdot c_{CO}}$	$k_{ISO}^{CRKM}(T) \cdot \left(c_{1D} - \frac{c_{isoD}}{K_{ISO}^{GGW}} \right) \cdot c_{Rh}$	$k_{ISO}^{ARKM}(T) \cdot \left(a_{1D} - \frac{a_{isoD}}{K_{ISO}^{GGW}} \right) \cdot \gamma_{1D}^c \cdot x_{Rh}$
$r_{isoHYFO}^{in}$	$\frac{r_{nHYFO}^{CKM}}{R_{SHYFO}^{CKM}}$	$\frac{r_{nHYFO}^{CRKM}}{R_{SHYFO}^{CRKM}}$	$\frac{r_{nHYFO}^{ARKM}}{R_{SHYFO}^{ARKM}}$
Σ kinetische Parameter	10	6	6

Reaktormodelle

Modelle Reaktionsraten

$$K_{\text{ISO}}^{\text{eq}}(T) = A_{\text{ISO}} \cdot T^2 + B_{\text{ISO}} \cdot T + C_{\text{ISO}} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} A_{\text{ISO}} &= 0,0032 \\ B_{\text{ISO}} &= -2,826 \\ C_{\text{ISO}} &= 652,27 \end{aligned} \quad (6-26)$$

Wie aus Gl. (6-24) ersichtlich wurde $K_{\text{ISO}}^{\text{eq}}$ unabhängig von der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF angenommen.

6.1.5 Reaktormodell für die Hydroformylierung in einem Semibatch-Rührkessel-Reaktor

Der Einfluss des Reaktionsvolumens auf die Reaktionskinetik und die mathematische Implementierung für verschiedene Fälle wird in Appendix A.5 diskutiert. Für die Quantifizierung der Reaktionskinetik der Hydroformylierung wurde ein Reaktormodell mit konstantem Reaktionsvolumen $V^{(\text{L})}$ (Appendix A.5, Gl. A-52) für die Modellierung angenommen. Der Wert für $V^{(\text{L})}$ wurde für jeden Versuch als Mittelwert der zeitabhängigen idealen Volumina V^{ideal} mit Gl. (6-27) bestimmt:

$$V^{(\text{L})} = \frac{\sum_{i=1}^{N_t} V^{\text{ideal}}(t_i)}{N_t} \quad \text{mit} \quad V^{\text{ideal}}(t_i) = \sum_{i=1}^{N_K} M_i v_{0,i} n_i^{(\text{L})}(t_i) \quad (6-27)$$

und $v_{0,i} = \frac{1}{\rho_{0,i}(T)}$

Die Dichten der Reinstoffe $v_{0,i}$ wurden der Literatur entnommen (Yaws 1999). Für die Stoffbilanz der gasförmigen Reaktanden Gl. (2-4) CO und H₂ in der Flüssigphase ergibt sich unter Berücksichtigung des konstanten Reaktionsvolumens $V^{(\text{L})}$ eine konzentrationsbasierte Stoffbilanz in Form eines heterogenen Modells unter Einbeziehung des Reaktions- und Stofftransportterms R_i und \dot{n}_i^{ST} :

$$\frac{dc_i^{(\text{L})}}{dt} = R_i + \dot{c}_i^{\text{ST}} \quad \text{mit} \quad V^{(\text{L})} = \text{const} \quad (6-28)$$

$$\text{sowie} \quad R_i = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} \cdot r_j \quad \text{und} \quad \begin{aligned} i &= \text{CO, H}_2 \\ j &= \text{nHYFO, isoHYFO, HYD} \end{aligned} \quad (6-29)$$

$$\text{sowie} \quad \dot{c}_i^{\text{ST}} = \frac{\dot{n}_i^{\text{ST}}}{V^{(\text{L})}} = k_i^{(\text{L})} a \cdot (c_i^{\text{eq},(\text{L})} - c_i^{(\text{L})}) \quad \text{und} \quad \begin{aligned} a &= \frac{A}{V^{(\text{L})}} \\ i &= \text{CO, H}_2 \end{aligned} \quad (6-30)$$

Die Stoffbilanz der gasförmigen Reaktanden Gl. (2-3) CO und H₂ in der Gasphase ergibt sich für den Semibatch-Reaktor bei konstanten Druck

$$p_{\text{tot}}^{(\text{G})}(t) = \text{const} \quad (6-31)$$

der Annahme einer stöchiometrischen Zusammensetzung für CO und H₂ in Gl. (5-5)

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2}} = \frac{x_{\text{CO}}^{(\text{G})}}{x_{\text{H}_2}^{(\text{G})}} = 1 \quad (5-5)$$

und unter Berücksichtigung des konstanten Reaktionsvolumens $V^{(\text{L})}$ zu:

$$\frac{dn_i^{(\text{G})}}{dt} \frac{RT}{V^{(\text{L})}} = \frac{dp_i^{(\text{G})}}{dt} = 0 \quad \text{mit } i = \text{CO, H}_2 \quad (6-32)$$

Die Stoffbilanz der flüssigen Reaktanden Gl. (2-5) für 1-Dodecen (1D), Tridecanal (nAld), 2-Methyl-Dodecanal (isoAld), iso-Dodecen (isoD) und Dodecan (Alk) ergibt sich zu:

$$\frac{dc_i^{(\text{L})}}{dt} = R_i \quad (6-33)$$

$$\text{mit } R_i = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} \cdot r_j \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} i = 1\text{D, nAld, isoAld, isoD, Alk} \\ j = \text{nHYFO, isoHYFO, ISO, HYD} \end{array} \quad (6-34)$$

Das vorgestellte allgemeine Reaktormodell wird nachfolgend hinsichtlich der Verwendung der kinetischen Modelle explizit für alle Komponenten im Reaktionssystem formuliert.

6.1.5.1 Referenz-Modell: Konzentrationsbasiertes kinetisches Modell (CKM)

Das Differenzialgleichungssystem auf Grundlage des Reaktionsnetzwerkes, des kinetischen Referenz-Modells CKM und der konzentrationsbasierten Stoffbilanz Gl. (6-28)-(6-30) war für alle Komponenten in der Flüssigphase (L) gegeben zu:

$$\begin{aligned} 1\text{-Dodecen: } \frac{dc_{1\text{D}}}{dt} &= -r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{ISO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{HYD}}^{\text{CKM}} \\ \text{n-Aldehyd: } \frac{dc_{\text{nAld}}}{dt} &= r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}} \\ \text{iso-Aldehyd: } \frac{dc_{\text{isoAld}}}{dt} &= r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CKM}} \\ \text{iso-Dodecen: } \frac{dc_{\text{isoD}}}{dt} &= r_{\text{ISO}}^{\text{CKM}} \\ \text{Dodecan: } \frac{dc_{\text{Alk}}}{dt} &= r_{\text{HYD}}^{\text{CKM}} \\ \text{CO: } \frac{dc_{\text{CO}}}{dt} &= k_i^{(\text{L})} a \cdot (c_{\text{CO}}^{\text{eq},(\text{L})} - c_{\text{CO}}^{(\text{L})}) - r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CKM}} \\ \text{H}_2: \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} &= k_i^{(\text{L})} a \cdot (c_{\text{H}_2}^{\text{eq},(\text{L})} - c_{\text{H}_2}^{(\text{L})}) - r_{\text{nHYFO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{isoHYFO}}^{\text{CKM}} - r_{\text{HYD}}^{\text{CKM}} \end{aligned} \quad (6-35)$$

Die Konzentration für CO und H₂ in der Flüssigphase $c_i^{\text{eq},(\text{L})}$ (Gaslöslichkeit) im Gas/Flüssig-Gleichgewicht wurde mithilfe von PC-SAFT durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski) auf Grundlage des zeitabhängigen experimentellen Druckes $p_{\text{tot}}^{\text{Exp},(\text{G})}$ berechnet und zur Verfügung gestellt:

$$c_i^{\text{eq,(L)}}(t) = f\left(p_{\text{tot}}^{\text{Exp,(G)}}(t)\right) \quad \text{mit } i = \text{CO, H}_2 \quad (6-36)$$

Der vereinfachte Ablauf der Berechnungen ist in **Abb. 5-5** dargestellt. Für die Dosierung beider Gase wurde entsprechend der verwendeten Synthesegas-Mischung $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ ein konstantes stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten CO und H_2 in der Gasphase (G) angenommen, welches sich durch die fortschreitende Reaktion nicht änderte. Berechnungen zur Zusammensetzung der Gasphase eines kinetischen Experiments bei 105°C und einem TMS Decan/DMF 60/40 bestätigten eine geringe relative Abweichung der realen von der angenommenen stöchiometrischen Zusammensetzung für $x_{\text{CO}}^{(\text{G})}$ und $x_{\text{H}_2}^{(\text{G})}$ von ca. 3% (leichter Überschuss an H_2 aufgrund der höheren Löslichkeit für CO in der Flüssigphase).

6.1.5.2 Alternativ-Modelle: CRKM und ARKM

Die reduzierten Modelle ARKM und CRKM berücksichtigen nicht die Reaktanden CO und H_2 in den kinetischen Modell-Gleichungen. Das Differenzialgleichungssystem auf Grundlage des Reaktionsnetzwerkes, der kinetischen Modell-Alternativen ARKM und CRKM sowie der konzentrationsbasierten Stoffbilanz Gl. (6-28)-(6-30) war für alle Komponenten in der Flüssigphase (L) gegeben zu:

$$\begin{aligned} \text{1-Dodecen: } \frac{dc_{1\text{D}}}{dt} &= -r_{\text{nHYFO}}^{\text{ARKM/CRKM}} - r_{\text{isoHYFO}}^{\text{ARKM/CRKM}} - r_{\text{ISO}}^{\text{ARKM/CRKM}} \\ &\quad - r_{\text{HYD}}^{\text{ARKM/CRKM}} \\ \text{n-Aldehyd: } \frac{dc_{\text{nAld}}}{dt} &= r_{\text{nHYFO}}^{\text{ARKM/CRKM}} \\ \text{iso-Aldehyd: } \frac{dc_{\text{isoAld}}}{dt} &= r_{\text{isoHYFO}}^{\text{ARKM/CRKM}} \\ \text{iso-Dodecen: } \frac{dc_{\text{isoD}}}{dt} &= r_{\text{ISO}}^{\text{ARKM/CRKM}} \\ \text{Dodecan: } \frac{dc_{\text{Alk}}}{dt} &= r_{\text{HYD}}^{\text{ARKM/CRKM}} \end{aligned} \quad (6-37)$$

6.1.6 Implementierung des Optimierungsproblems zur Schätzung kinetischer Parameter in MATLAB®

Die Reaktormodelle für das Referenz-Modell (CKM) und die beiden Alternativ-Modelle (CRKM, ARKM) wurden in separaten komplexen MATLAB®-Programmen implementiert. Die entsprechenden Gleichungssysteme gewöhnlicher Differenzialgleichungen Gl. (6-35) und (6-37) wurden implementiert und mit der Funktion *ode113* numerisch gelöst.

Die zeitabhängigen experimentellen Daten des Druckes und der Temperatur jedes Versuches, welche besonders zu Versuchsbeginn starken Schwankungen unterlagen, wurden interpoliert und zur Berechnung der Gaslöslichkeiten für CO und H_2 sowie Temperatur-abhängiger Konstanten in MATLAB® implementiert.

Für das aktivitätsbasierte kinetische Modell ARKM erfolgte zusätzlich eine Interpolation der mithilfe von PC-SAFT durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) berechneten zeitabhängigen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^{c,(L)}$ aller Reaktanden.

Zur Schätzung der kinetischen Parametervektoren $\bar{\theta}$ der Modelle CKM (Gl. (6-9)), CRKM (Gl. (6-13)) und ARKM (Gl. (6-23)) mithilfe von MATLAB® wurde die Methode zur Minimierung der Fehlerquadrate der Zielfunktion OF unter Verwendung von Daten der kinetischen Experimente (c^{exp}) und des Reaktormodells (c^{exp}), welches die kinetischen Modelle beinhaltet, verwendet:

$$\min_{\bar{\theta}} OF \quad (6-38)$$

mit

$$OF = \sum_{i=1}^{N_{\text{Komp}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{Exp}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{ZP}}} \left(\frac{c_{i,m}^{\text{exp}}(t_n) - c_{i,m}^{\text{mod}}(t_n, \bar{\theta})}{\max c_{i,m}^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (6-39)$$

Zur Berechnung der gewichteten quadratischen Zielfunktion Gl. (6-39) wurden die Konzentrationen aller Komponenten i ($N_{\text{Komp}} = 5$: 1-Dodecen, iso-Dodecen, n-Aldehyd, iso-Aldehyd, Dodecan), in den Experimenten m ($N_{\text{Exp}} = 24$) und Zeitpunkten n ($N_{\text{ZP}} = 7 \dots 10$) berücksichtigt.

Zur Minimierung der Fehlerquadrate wurde die Funktion *lsqnonlin* mit *Trust-Region-Reflective*-Algorithmus und zentraler Differenzen zur Gradienten-Approximation verwendet. Zur Schätzung der Parameter $\bar{\theta}$ wurden alle Experimente gleichzeitig ausgewertet. Die iterative Berechnung benötigt zur Initialisierung Parameter-Startwerte $\bar{\theta}^0$, welche in **Tab. 6-2** zusammengefasst sind. Die Konfidenzintervalle wurden mithilfe der MATLAB Funktion *nlparci* berechnet und sind ein Maß für die Unsicherheit und somit die Sensitivität der geschätzten Parameter.

Die Referenztemperatur T^{ref} der Parameter A_j und B_j wurde im Bereich von 363,15 K bis 393,15 K (90 °C bis 120 °C) und beginnend bei $T^{0,\text{ref}} = 363,15$ K inkrementell um $\Delta T^{\text{ref}} = 1$ K gesteigert. Für jede Referenztemperatur wurde eine separate Parameterschätzung durchgeführt. Die Parameter $\bar{\theta}$ bei einer bestimmten Referenztemperatur T^{ref} wurden für minimale Konfidenzintervalle als optimal angenommen.

Tab. 6-2 Startwerte $\bar{\theta}^0$ der kinetischen Parameter der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen für die verschiedenen kinetischen Modelle CKM (Gl. (6-5)-(6-8)), ARKM (Gl. (6-5), (6-20)-(6-22)) und CRKM (Gl. (6-5), (6-15)-(6-17)).

Start-Parameter $\bar{\theta}^0$	ARKM	CRKM	CKM	Einheit
	$n = 0$	$n = 2$	$n = 4$	
A_{nHYFO}	10	5	21	-
B_{nHYFO}	20	20	20,84	-
$K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}}$	-	-	659,1	L mol ⁻¹
$K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}}$	-	-	2334	L ² mol ⁻²
A_{ISO}	10	5	9,63	-
B_{ISO}	20	20	41,56	-
A_{HYD}	10	5	12,53	-
B_{HYD}	20	20	31,41	-
K_{HYD}	-	-	42,52	L mol ⁻¹
K_{Kat}	-	-	5629	L mol ⁻¹

6.2 Kinetische Experimente und Parameterschätzung

In diesem Abschnitt wird zunächst das experimentelle Design der später durchgeführten Semibatch-Experimente vorgestellt. Im Vergleich zu den kinetischen Experimenten in Kapitel 4 wird die Lösungsmittel-Zusammensetzung und Temperatur umfangreicher variiert. Der experimentelle Aufbau und Ablauf sind detailliert in Appendix B.1 und B.2 beschrieben. Im Anschluss folgt die Schätzung der unbekannt kinetischen Parameter der kinetischen Modelle, welche in Abschnitt 6.1 mithilfe der Implementierung der Optimierungsprobleme in komplexe MATLAB®-Programme vorgestellt wurden.

6.2.1 Experimentelles Design

Die Experimente zur Hydroformylierung wurden unter Variation der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF, der Temperatur, des Druckes und der volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten durchgeführt. Die letzten beiden Reaktionsparameter waren entscheidend für die Bereiche der Stofftransport-Limitierung (SL) und Reaktionslimitierung (RL), in denen die kinetischen Experimente durchgeführt wurden (Vergleich siehe Kapitel 4). Die Bereiche SL und RL waren ausschlaggebend für die Anwendbarkeit der verschiedenen kinetischen Modelle CKM, ARKM und CRKM und der entsprechenden Reaktormodelle.

Die Sättigung der Reaktionslösung $\eta^{(L)}$ für CO und H₂ wurde mithilfe der in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Methode auf Grundlage experimenteller Daten und der Zweifilm-Theorie für alle Experimente numerisch abgeschätzt. Alle kinetischen Experimente konnten somit kategorisiert werden, welches exemplarisch in (Abb. 6-7) illustriert ist. Im Bereich SL war das Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE) für CO und H₂ noch nicht eingestellt und eine Sättigung $\eta^{(L)} \geq 0,9$ für CO und H₂ in der Flüssigphase wurde nicht innerhalb von 2 min nach Reaktionsbeginn erreicht. Im Bereich RL wurde davon ausgegangen, dass das GLE für CO und H₂ nahezu eingestellt war mit einer Sättigung $\eta^{(L)} \geq 0,9$ für CO und H₂ in der Flüssigphase innerhalb von 2 min nach Reaktionsbeginn. Der Zeitpunkt des Übergangs zwischen beiden Bereichen ist durch t^{sat} gekennzeichnet.

Die reduzierten kinetischen Modelle ARKM und CRKM konnten nur im Bereich RL parametrisiert werden, da nur in diesem Bereich von konstanten Konzentrationen der Gase CO und H₂

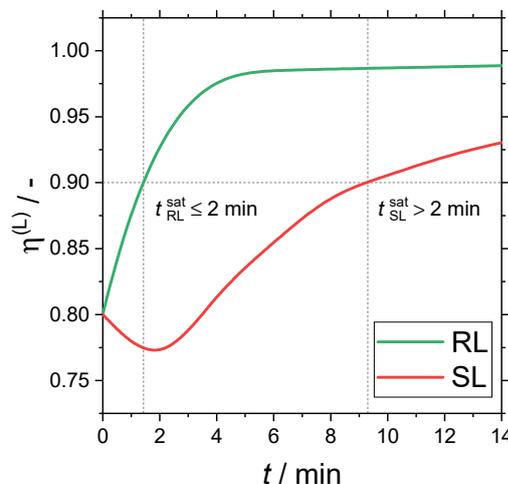


Abb. 6-7 Kategorisierung der kinetischen Experimente in reaktionslimitierte (RL) und stofftransportlimitierte (SL) Experimente anhand der zeitabhängigen Gassättigung in der Flüssigphase $\eta^{(L)}$.

ausgegangen werden konnte (Modelle nullter Ordnung für CO und H₂, siehe Abschnitt 6.1.3). Darüber hinaus wurden für die Parameterschätzung experimentelle Daten beginnend bei $t = 2$ min verwendet. Das Referenz-Modell CKM konnte für Experimente in beiden Bereichen RL und SL parametrisiert werden. Um die Vorhersagekraft des Modells für den Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF zu demonstrieren, wurde das Modell CKM nur für Experimente mit der Zusammensetzung 60/40 parametrisiert. Alle weiteren Zusammensetzungen wurden auf Grundlage der zuvor geschätzten kinetischen Parameter vorhergesagt. Zur Schätzung der kinetischen Parameter der drei verschiedenen Modelle wurden insgesamt 24 semi-Batch Experimente mit 18 Variationen an Betriebsparametern und der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/DMF durchgeführt (Tab. 6-3). Die Unterscheidung zwischen Experimenten, welche zur Parameterschätzung verwendet wurden und Experimenten, welche auf Grundlage dieser Parameter vorhergesagt wurden, sind ebenfalls in Tab. 6-3 gekennzeichnet.

Tab. 6-3 Experimenteller Datensatz für die Parameterschätzung (X) und Vorhersage (O) verschiedener kinetischer Modelle. Zusammensetzung: CO/H₂=1/1, Rh/BPP/1-Dodecen = 1/3,3/10000, $c_{1D}^0(20\text{ }^\circ\text{C}) = 0,9\text{ mol L}^{-1}$. Die Gaslöslichkeiten $c_i^{\text{eq},(L)}$ wurden durch Max Lemberg und Fabian Huxoll (AG Sadowski, TUD) mithilfe von PC-SAFT auf Grundlage experimenteller Daten berechnet und zur Verfügung gestellt.

Decan/DMF /(Gew%/Gew%)	$p_{\text{CO/H}_2}$ / bar	$c_i^{\text{eq},(L)} \cdot 10^2$ / mol L ⁻¹		$k^{(L)}a$ / min ⁻¹		T / °C	Anzahl /-	Bereich /-	Modell /-		
		CO	H ₂	CO	H ₂				CKM	ARKM	CRKM
80/20	29	0,13	0,07	12,64	13,84	95	1	RL	O	X	X
80/20	29	0,13	0,07	12,64	13,84	105	1	RL	O	X	X
80/20	30	0,13	0,07	12,64	13,84	105	1	RL	O	X	X
60/40	30	0,13	0,07	12,64	13,84	95	1	RL	X	X	X
60/40	30	0,13	0,07	12,64	13,84	105	2	RL	X	X	X
60/40	30	0,13	0,07	12,64	13,84	115	1	RL	X	X	X
60/40	30	0,13	0,07	2,31	2,44	105	2	RL	X	X	X
30/70	34	0,13	0,07	12,64	13,84	105	1	RL	O	X	X
0/100	30	0,10	0,05	12,64	13,84	95	1	RL	O	X	X
0/100	40	0,13	0,07	12,64	13,84	95	1	RL	O	X	X
0/100	40	0,13	0,07	12,64	13,84	105	2	RL	O	X	X
0/100	40	0,13	0,07	12,64	13,84	115	1	RL	O	X	X
80/20	5	0,02	0,01	12,64	13,84	105	1	SL	O	O	O
60/40	5	0,02	0,01	2,31	2,44	105	2	SL	X	O	O
60/40	10	0,04	0,02	2,31	2,44	95	2	SL	X	O	O
60/40	20	0,08	0,05	12,64	13,84	105	1	SL	X	O	O
60/40	20	0,08	0,05	2,31	2,44	115	2	SL	X	O	O
0/100	5	0,02	0,01	12,64	13,84	105	1	SL	O	O	O

6.2.2 Experimente im reaktionslimitierten Bereich

Im Bereich RL wurden insgesamt 15 Experimente durchgeführt, um die kinetischen Parameter der Modelle ARKM und CRKM abzuschätzen. Für das Modell CKM wurden davon sechs Experimente für das TMS Decan/DMF 60/40 zur Parameterschätzung verwendet. Die zeitaufgelösten Konzentrationsprofile der Hydroformylierung von 1-Dodecen zum n-Aldehyd Tridecanal sind in Abb. 6-8 für ausgewählte Experimente dargestellt.

Die Hydroformylierung zum n-Aldehyd ist im reaktionslimitierten Bereich im Wesentlichen von der Temperatur abhängig (**Abb. 6-8** a-b, c-d) und unabhängig von der Lösungsmittel-Zusammensetzung. Im Vergleich steigt die RZA_{nAld} nach 10 min für 95°C und 115°C um 288 % von 171 kg m³ h⁻¹ auf 493 kg m³ h⁻¹. Dies entspricht sehr hohen Werten für TOF_{nHYFO} von 9126 h⁻¹ und 26349 h⁻¹. Die Variation der Zusammensetzung des TMS Decan/DMF (Gew%/Gew%) von 80/20 bis zu reinem DMF für das TMS 0/100 hatte keinen signifikanten Einfluss auf das gesamte Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen. Die signifikante Verringerung des Stofftransport-Koeffizienten hatte im Bereich RL ebenfalls keinen Einfluss auf die Hydroformylierung (siehe **Abb. 6-9**a-b). Die Nebenprodukte der iso-selektiven Hydroformylierung, der Hydrierung und der Isomerisierung nehmen nur eine untergeordnete Rolle in diesem Druckbereich ein. Besonders die Isomerisierung zeigte experimentell nur zu Beginn der Reaktion ($t=0...2$ min) eine signifikante Änderung. Auf die Komplexität im Hinblick auf Vermischungseffekte, Temperaturgradienten, Sättigung in dieser Zeitspanne wurde in Abschnitt 4.1 zum Einfluss des Stofftransportes in der Hydroformylierung eingegangen.

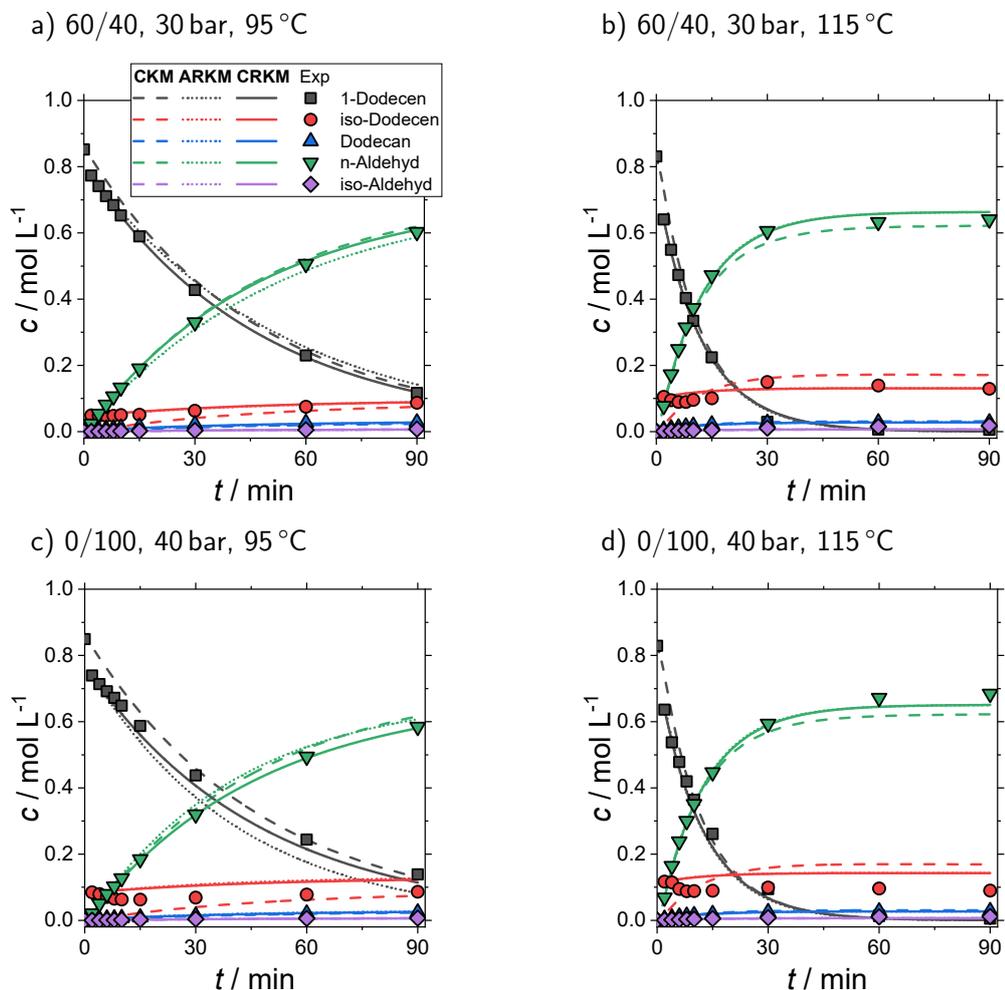


Abb. 6-8 Ergebnisse der Experimente und Modellierung zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecane im reaktionslimitierten Bereich. Einfluss der TMS-Zusammensetzung und der Temperatur. Symbole: Experimentelle Daten, Linie: Simulation unter Verwendung der kinetischen Modelle **CKM** (---), **ARKM** (···), **CRKM** (—). Experimentelle Bedingungen sind in **Tab. 6-3** gegeben.

Alle drei kinetischen Modelle beschreiben die experimentellen Daten im reaktionslimitierten Bereich gut. Besonders die Konzentrationsprofile der Experimente und Simulationen für das Zielprodukt *n*-Aldehyd sind in sehr guter Übereinstimmung. Hervorzuheben ist besonders der geringe Unterschied zwischen den Konzentrationsprofilen der aktivitätsbasierten und konzentrationsbasierten reduzierten Modelle ARKM und CRKM. Die geringen Unterschiede zwischen beiden Modellen sind auf die vorhergesagte Temperatur-Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen zurückzuführen (siehe **Abb. 5-7**).

Einen weiteren beachtenswerten Unterschied zeigten die Simulationsergebnisse des konzentrationsbasierte kinetische Modells CKM für die Variation des Druckes und damit der Konzentration der Gase CO und H₂ für das TMS 0/100 (**Abb. 6-9c-d**). Die in den thermodynamischen Voruntersuchungen vorhergesagte Druckunabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung im Bereich RL kann hierbei nur durch die Modelle ARKM und CRKM sehr gut abgebildet werden. Beide Modelle sind unabhängig von CO und H₂. Die größten Abweichungen finden sich für das konzentrationsbasierte kinetische Modell CKM für die Konzentrationsprofile der Isomerisierung. Der Großteil der Isomerisierungsprodukte (hauptsächlich *cis/trans*-2-Dodecen) wird zu Beginn der Experimente gebildet.

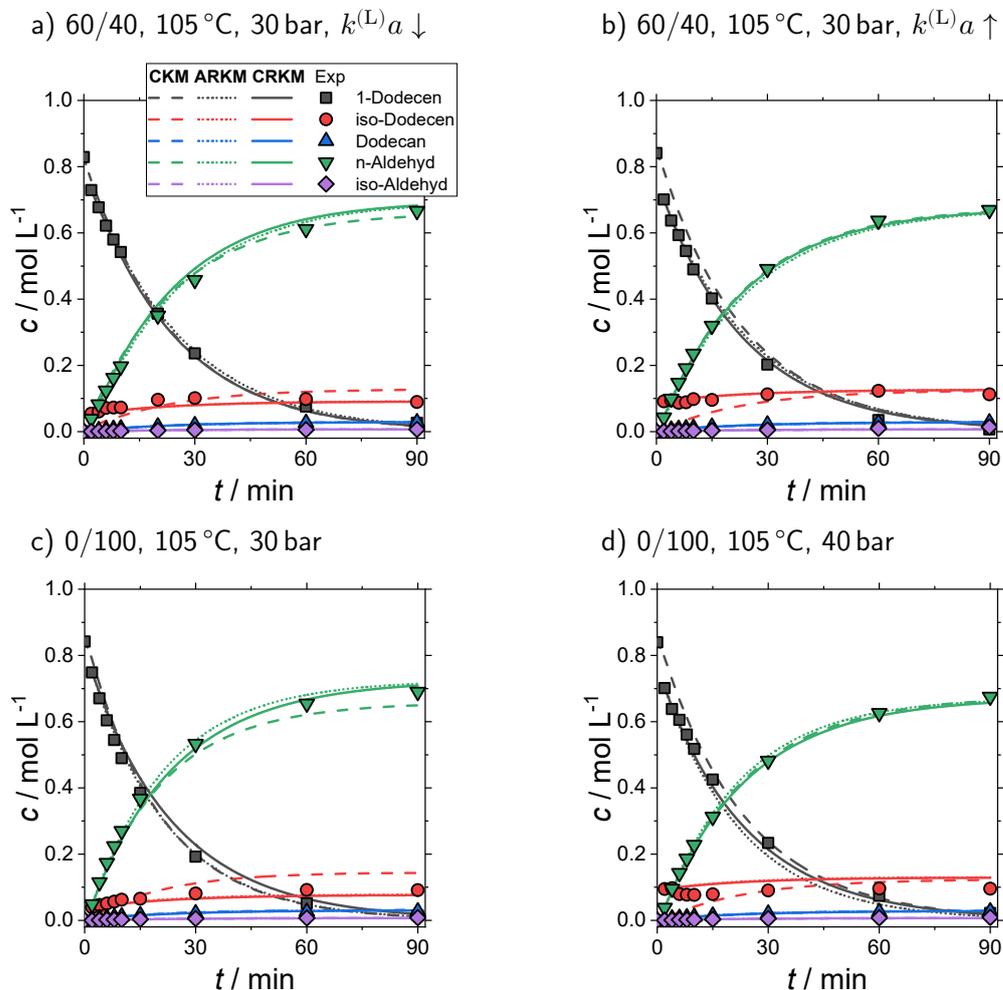


Abb. 6-9 Ergebnisse der Experimente und Modellierung zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im reaktionslimitierten Bereich. Einfluss des Druckes und der Stofftransportkoeffizienten $k^{(L)}a$ für CO und H₂. Symbole: Experimentelle Daten, Linie: Simulation unter Verwendung der kinetischen Modelle CKM (---), ARKM (···), CRKM (—). Experimentelle Bedingungen sind in **Tab. 6-3** gegeben.

Somit wird die zur Verfügung stehende Konzentration an 1-Dodecen für die Hydroformylierung überschätzt. In diesem Bereich wird der Einfluss der nicht-idealen Vermischung sowie die starke Dynamik der Konzentration der gelösten Gase CO und H₂ am Reaktionszentrum des Katalysators nicht ausreichend durch das Stofftransport-Modell abgebildet. In der Folge ist die Verteilung der zur Verfügung stehenden Katalysatormasse in den konkurrierenden Katalysezyklen der Hydroformylierung und Isomerisierung mit großen Unsicherheiten behaftet. Darüber hinaus ist die Anwendbarkeit mechanistischer kinetischer Modelle auf Grundlage der Bodenstein-Approximation für die Intermediate des katalytischen Zyklus in diesem Bereich begrenzt und u.U. mit starken Fehlern behaftet (Turanyi et al. 1993; Helfferrich 2004, S. 88–90).

6.2.3 Experimente im stofftransportlimitierten Bereich

Im stofftransportlimitierten Bereich wurden insgesamt neun Experimente für das TMS Decan/DMF (Gew%/Gew%) 60/40 durchgeführt, um die kinetischen Parameter des Modells CKM abzuschätzen. Die zeitaufgelösten Konzentrationsprofile der Hydroformylierung von 1-Dodecen zum n-Aldehyd Tridecanal sind in **Abb. 6-10a-d** für ausgewählte Experimente dargestellt.

Die Hydroformylierung zum n-Aldehyd weist in diesem Bereich eine komplexe Abhängigkeit von den Stofftransport-Koeffizienten, der Temperatur sowie dem Druck auf, welche den Stofftransport für CO und H₂ in die Flüssigphase beeinflussen.

Im Wesentlichen führen erhöhte Temperaturen für geringe Stofftransport-Koeffizienten zu einer dominanten Bildung von Dodecen-Isomeren. Die RZA_{nAld} nach 10 min für 115°C und 20 bar bleiben mit 468 kg m³ h⁻¹ jedoch vergleichbar mit den Versuchen im Bereich RL. Der Einfluss des Stofftransport-Koeffizienten für CO und H₂ zeigt sich im Vergleich der Hydroformylierung in den TMS Decan/DMF 60/40 und 80/20 bei 5 bar und 105 °C (siehe **Abb. 6-10a** und **Abb. 6-10e**). Beide Lösungsmittelsysteme weisen eine vergleichbare Gaslöslichkeit für CO und H₂ auf, sodass ein Vergleich auf Grundlage der Stofftransport-Koeffizienten möglich ist. Die Steigerung des Stofftransport-Koeffizienten im niedrigen Druckbereich führt zu einer signifikanten Steigerung der RZA_{nAld} nach 10 min um 63 % von 196 kg m³ h⁻¹ auf 319 kg m³ h⁻¹ bei gleichzeitiger Verringerung der Isomerisierungsprodukte.

Das mechanistische kinetische Modelle CKM beschreibt die experimentellen Daten im stofftransportlimitierten Bereich sehr gut. Besonders die Konzentrationsprofile der Experimente und Simulationen für das Zielprodukt n-Aldehyd sowie des Nebenproduktes iso-Dodecen sind in sehr guter Übereinstimmung. Lediglich die Vorhersage in reinem DMF bei 5 bar für das Modell CKM zeigt signifikante Abweichungen für den n-Aldehyd und iso-Dodecen (**Abb. 6-10f**). Die Bildung des n-Aldehyds wird dabei zugunsten der Isomerisierung unterschätzt. Dies deutet auf eine Unterschätzung der lokalen Konzentrationen an CO und H₂ mit dem verwendeten Stofftransport-Modell. Die Vorhersagen der aktivitätsbasierten und konzentrationsbasierten reduzierten Modelle ARKM und CRKM überschätzen die Bildung des n-Aldehyds und unterschätzen die Bildung an Dodecen-Isomeren für alle Experimente im stofftransportlimitierten Bereich.

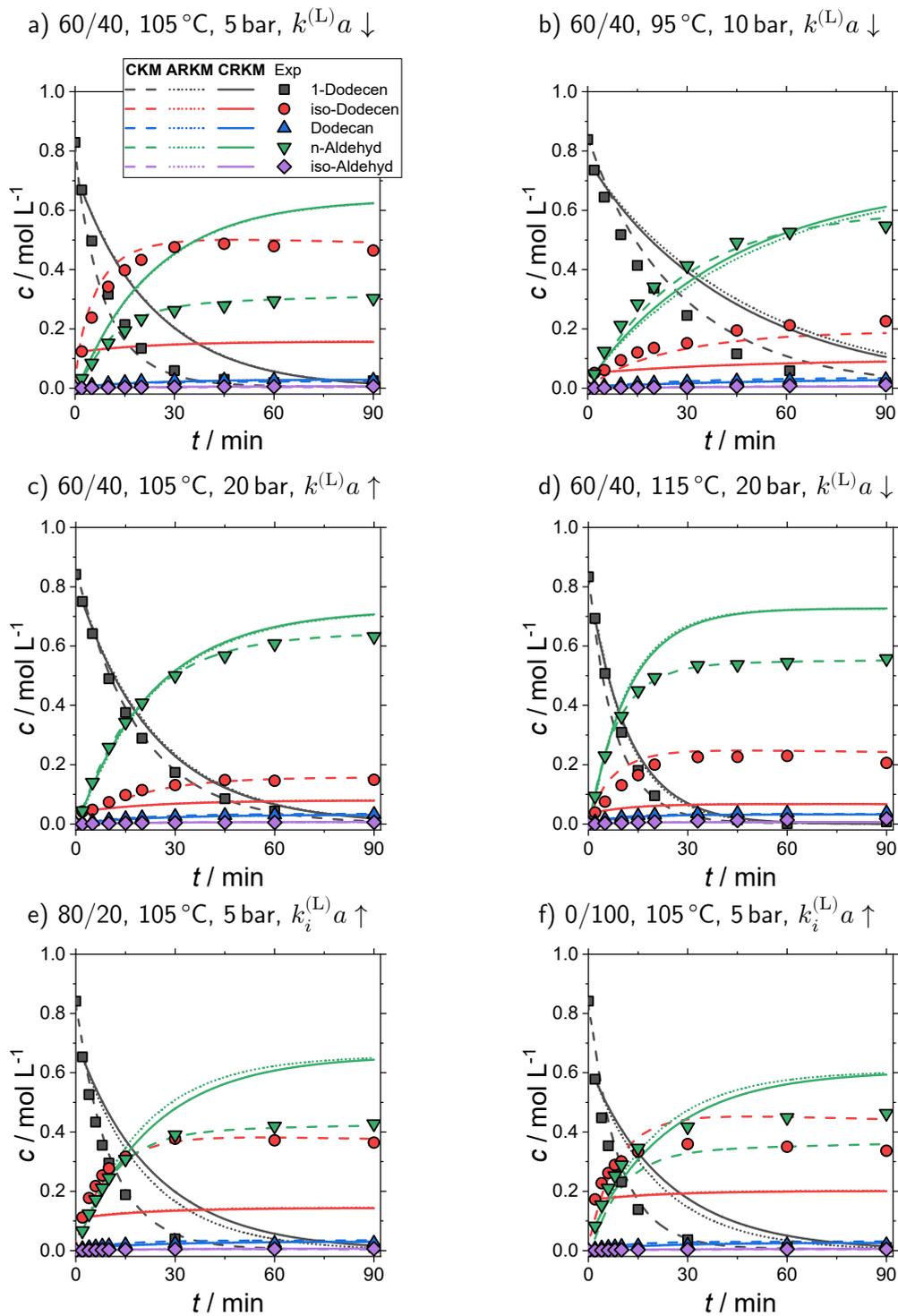


Abb. 6-10 Ergebnisse der Experimente und Modellierung zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im stofftransportlimitierten Bereich. Einfluss des Druckes und der Stofftransportkoeffizienten $k^{(L)}a$ für CO und H₂. Symbole: Experimentelle Daten, Linie: Simulation unter Verwendung der kinetischen Modelle CKM (---), ARKM (···), CRKM (—). Experimentelle Bedingungen sind in **Tab. 6-3** gegeben.

6.2.4 Diskussion

In den nachfolgenden Abschnitten werden die kinetischen Parameter der verschiedenen kinetischen Modelle und der Einfluss des Stofftransportes auf die Parameterschätzung diskutiert. Die Vorhersagekraft der kinetischen Modelle in den Bereichen der Stoff- und Reaktionslimitierung (SL und RL) wird bewertet, um Hinweise für die Anwendbarkeit der Modelle in diesen Bereichen abzuleiten.

6.2.4.1 Abschätzung der kinetischen Parameter

Die numerisch abgeschätzten kinetischen Parameter der Modelle CKM, ARKM und CRKM sind in **Tab. 6-4** zusammengefasst. Für alle Modelle wurden niedrige 95 %-Konfidenzintervalle (KI) für die angepassten kinetischen Parameter erzielt. Für die Modelle ARKM und CRKM wurden die höchsten Unsicherheiten für den Parameter B_{ISO} mit 27,19 % und 34,05 % erzielt. Die Parameter B_j sind direkt mit der Aktivierungsenergie E_j^A nach Gl. (2-33) verknüpft. Die hohe Unsicherheit der

Tab. 6-4 Kinetische Parameter der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen für die verschiedenen kinetischen Modelle CKM (Gl. (6-5)-(6-8)), ARKM (Gl. (6-5), (6-20)-(6-22)) und CRKM (Gl. (6-5), (6-15)-(6-17)). Die scheinbare Reaktionsordnung ist durch n gegeben. Die Parameter k_j^∞ , $k_j^{T_{ref}}$ und E_j^A wurden mithilfe von Gl. (2-32) und (2-33) aus den geschätzten Parametern A_j und B_j umgerechnet.

Parameter	ARKM		CRKM		CKM		Einheit
	Wert	$t^0 = 2 \text{ min}$ $n = 0$ 95%-KI	Wert	$t^0 = 2 \text{ min}$ $n = 2$ 95%-KI	Wert	$t^0 = 0 \text{ min}$ $n = 4$ 95%-KI	
A_{nHYFO}	10,15	0,19 %	5,54	0,30 %	21,28	0,01 %	-
B_{nHYFO}	27,70	2,51 %	26,35	2,57 %	24,50	4,48 %	-
k_{nHYFO}^∞	$2,74 \cdot 10^{16}$	104,3 %	$7,08 \cdot 10^{13}$	100,13 %	$7,63 \cdot 10^{19}$	200,33 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
$k_{\text{nHYFO}}^{T_{ref}}$	$2,56 \cdot 10^4$	1,95 %	$2,55 \cdot 10^2$	1,68 %	$1,74 \cdot 10^9$	0,21 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
E_{nHYFO}^A	88,71	2,51 %	81,08	2,57 %	75,40	4,48 %	kJ mol ⁻¹
K_{nHYFO}^I	-	-	-	-	919,95	28,76 %	L mol ⁻¹
K_{nHYFO}^{II}	-	-	-	-	5070,42	25,53 %	L ² mol ⁻²
A_{ISO}	7,15	2,24 %	2,82	5,77 %	9,81	2,58 %	-
B_{ISO}	19,91	27,19 %	18,78	34,05 %	40,75	5,50 %	-
k_{ISO}^∞	$5,64 \cdot 10^{11}$	26240,40 %	$2,40 \cdot 10^9$	70337,02 %	$9,06 \cdot 10^{21}$	1111,38 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
$k_{\text{ISO}}^{T_{ref}}$	$1,27 \cdot 10^3$	17,37 %	$1,68 \cdot 10^1$	17,67 %	$1,82 \cdot 10^4$	28,80 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
E_{ISO}^A	63,75	27,19 %	57,81	34,05 %	125,39	5,50 %	kJ mol ⁻¹
A_{HYD}	6,89	1,21 %	2,32	3,75 %	12,65	2,37 %	-
B_{HYD}	26,83	12,10 %	25,37	13,28 %	29,20	13,03 %	-
k_{HYD}^∞	$4,40 \cdot 10^{14}$	2693,27 %	$1,06 \cdot 10^{12}$	3069,43 %	$1,50 \cdot 10^{18}$	5961,64 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
$k_{\text{HYD}}^{T_{ref}}$	$9,82 \cdot 10^2$	8,69 %	$1,02 \cdot 10^1$	9,09 %	$3,12 \cdot 10^5$	34,96 %	$(\text{mol L}^{-1})^{[1-n]}$ min ⁻¹
E_{HYD}^A	85,92	12,10 %	78,06	13,28 %	89,86	13,03 %	kJ mol ⁻¹
K_{HYD}	-	-	-	-	43,17	33,29 %	L mol ⁻¹
K_{Kat}	-	-	-	-	4672,02	25,77 %	L mol ⁻¹
T_{ref}	385,15	-	370,15	-	370,15	-	K

Aktivierungsenergie der Isomerisierung $E_{\text{ISO}}^{\text{A}}$ ist begründet durch die geringe und schwach temperaturabhängige Isomerisierung im reaktionslimitierten Bereich. Für das Modell CKM wiesen besonders die Inhibierungsparameter $K_{\text{nHYFO}}^{\text{I}}$, $K_{\text{nHYFO}}^{\text{II}}$ und K_{HYD} sowie die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Katalysator-Gleichgewichts K_{Kat} hohe Unsicherheiten von 25,53 % bis 33,29 % auf. Diese Parameter manifestieren den Übergang der Modellgleichungen Gl. (6-6)-(6-8) in kinetische Modelle nullter Ordnung für CO und/oder H₂ für die Hydroformylierung, Isomerisierung und Hydrierung. Sie hängen somit signifikant von der Konzentration der gelösten Gase und somit dem Stofftransport-Modell ab, welches mit Unsicherheiten behaftet ist.

Ein Vergleich der kinetischen Parameter A_j , welche mit der Geschwindigkeitskonstanten k_j^{ref} über Gl. (2-32) verknüpft ist, ist nicht ohne weiteres für die verschiedenen kinetischen Modelle CKM, ARKM und CRKM möglich. Der Grund dafür sind zum einen die unterschiedlichen Reaktionsordnungen n (siehe **Tab. 6-4**) und zum anderen die verschiedenen Referenztemperaturen T_{Ref} , bei denen das geringste mittlere KI aller geschätzten Parameter gefunden wurde.

Für die Aktivierungsenergien der Hydroformylierung $E_{\text{nHYFO}}^{\text{A}}$ wurden Werte von 75,40 kJ mol⁻¹ bis 88,71 kJ mol⁻¹ gefunden. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen der AG Stein (Froze Jameel) für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung von 1-Decen im TMS DMF/Dodecan (Jameel & Stein 2021). Dabei wurden Aktivierungsenergien von 84 kJ mol⁻¹ in der Gasphase und 95 kJ mol⁻¹ im Lösungsmittelsystem berechnet.

Die Aktivierungsenergie der QC-Berechnungen bezieht sich dabei auf die Energiespanne zwischen dem Hydrido-Dicarbonyl-Komplex **RS** als Referenz-Zustand und der Energie des ÜZ der Alken-Insertion, welcher den linearen Rh-Alky-Komplex **3n** bildet. Somit geben die abgeschätzten Aktivierungsenergien aus den experimentellen Daten scheinbar nicht, wie angenommen, ausschließlich die Energiebarriere des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes der Alken-Insertion wieder, sondern zusätzlich die CO-Dissoziation zur Bildung des aktiven Hydrido-Carbonyl-Komplexes **1**. Diese energetische Betrachtungsweise ist im Einklang mit dem sogenannten *Energetic-Span*- (engl. Energiespanne, ES) Modell (Kozuch & Shaik 2011).

Für die reduzierten kinetischen Modelle ARKM und CRKM wurden dabei höhere Werte für $E_{\text{nHYFO}}^{\text{A}}$ mit 88,71 kJ mol⁻¹ und 81,08 kJ mol⁻¹ abgeschätzt. Beide Modelle beinhalten kinetischen Modellgleichung nullter Ordnung in Bezug auf die gelösten Gase CO und H₂ sowie erster Ordnung in Bezug auf 1-Dodecan. Die signifikante Temperatur-Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecan im TMS Decan/DMF 0/100 (siehe **Abb. 5-7**) erklärt die höheren Aktivierungsenergie der Hydroformylierung für das Modell ARKM. Die niedrigere Aktivierungsenergie von 75,40 kJ mol⁻¹ für das Modell CKM steht scheinbar im Zusammenhang mit den Versuchen im stofftransportlimitierten Bereich und dem verwendeten Stofftransport-Modell.

In Bezug auf die Aktivierungsenergien der Isomerisierung wurden Werte von 57,81 kJ mol⁻¹ bis 125,39 kJ mol⁻¹ gefunden. Für die reduzierten kinetischen Modelle ARKM und CRKM wurden dabei deutlich niedrigere Werte für $E_{\text{ISO}}^{\text{A}}$ mit 63,75 kJ mol⁻¹ und 57,81 kJ mol⁻¹ abgeschätzt. Dies ist vermutlich durch die geringe und schwach temperaturabhängige Isomerisierung im reaktionslimitierten Bereich begründet. Die signifikant erhöhte Aktivierungsenergie von 125,39 kJ mol⁻¹ für das Modell CKM steht scheinbar ebenfalls im Zusammenhang mit den Versuchen im stofftransportlimitierten Bereich und dem verwendeten Stofftransport-Modell. Dieser abgeschätzte Wert für $E_{\text{ISO}}^{\text{A}}$ ist jedoch in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen der AG Stein (Froze Jameel) (Jameel & Stein 2021). Dabei wurden Aktivierungsenergien von 114 kJ mol⁻¹ in Lösung berechnet. Für die Aktivierungsenergien der Hydrierung $E_{\text{HYD}}^{\text{A}}$ wurden Werte von 78,06 kJ mol⁻¹ bis 89,86 kJ mol⁻¹ abgeschätzt, welche in einem ähnlichen Größenbereich wie die Energien der

Hydroformylierung liegen. Die QC-Berechnungen zeigten hingegen einen deutlich höheren Wert für $E_{\text{HYD}}^{\text{A}}$ von 119 kJ mol^{-1} mit der reduktiven Eliminierung des Alkans als zusätzlichen energetischen Anteil an der geschwindigkeitslimitierenden Energiespanne (Jameel & Stein 2021). Die Ergebnisse auf Grundlage der experimentellen Daten legen nahe, dass die Hydrierung und Hydroformylierung die gleiche geschwindigkeitslimitierende Energiespanne von der CO-Dissoziation bis zur Alken-Insertion aufweisen.

Der Vergleich der Simulationsergebnisse der reduzierten kinetischen Modelle ARKM und CRKM in den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 zeigt nahezu identische Verläufe der Konzentrationsprofile aller betrachteten Komponenten. Auf Grundlage der durchgeführten Vorarbeiten in Kooperation mit der AG Sadowski in Abschnitt 5.2 zum Potential der Variation der Decan/DMF-Zusammensetzung wurde hingegen eine Steigerung der Kinetik aller Reaktionen im Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung in reinem DMF bei isolierter Betrachtung der Aktivitätskoeffizienten von 1-Dodecen erwartet (siehe **Abb. 5-7**). In Appendix D.3 wird dargelegt, dass die Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten strukturell und energetisch kompensiert werden.

6.2.4.2 Parameterstudie zum Einfluss des Stofftransportes auf die Aktivierungsenergie

In einer Parameterstudie wurde der Einfluss der Bereiche RL und SL auf das Ergebnis der Parameterschätzung der kinetischen Parameter des Modells CKM untersucht. Hierzu wurde die Parameterschätzung nur unter Berücksichtigung der Datensätze des Bereiches RL oder SL vorgenommen. Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur zur Lösung der Differenzialgleichungen untersucht (**Abb. 6-11c**). Die Temperatur der Reaktionslösung erniedrigte sich zu Beginn des Experimentes um ca. 10 K durch die Injektion von 1-Dodecen und erreichte innerhalb von 2 min wieder die gewünschte Reaktionstemperatur (siehe Abschnitt 4.1.1, Experimentelle Besonderheiten, **Abb. 4-3**). Im zusätzlichen Szenario T_{inter} wurde im Folgenden die experimentelle Temperatur interpoliert und zur Lösung der Differenzialgleichungen verwendet. Die vorgestellte Parameterschätzung im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls unter Berücksichtigung der experimentellen Temperatur durchgeführt. Alternativ wurde die Temperatur als konstant angenommen (T_{const}).

In **Abb. 6-11a** sind die Differenzen der Aktivierungsenergien für das Modell CKM für die unterschiedlichen Parameterschätzungen im Vergleich zu den Ergebnissen in **Tab. 6-4** dargestellt. Grundsätzlich zeigt sich besonders für die Parameterschätzungen im stofftransportlimitierten Bereich SL eine signifikante Erniedrigung aller Aktivierungsenergien. Besonders hohe Differenzen wurden dabei für die Schlüsselreaktionen der Hydroformylierung und Isomerisierung mit -14 kJ mol^{-1} und -45 kJ mol^{-1} für T_{const} erzielt. Im reaktionslimitierten Bereich RL wurden für die Aktivierungsenergien der Isomerisierung und Hydrierung ebenfalls signifikant niedrigere Werte abgeschätzt, wohingegen für die Hydroformylierung keine signifikanten Abweichungen gefunden wurden. Der scheinbare Widerspruch der Erniedrigung für $E_{\text{ISO}}^{\text{A}}$ und $E_{\text{HYD}}^{\text{A}}$ in beiden separat betrachteten Bereichen SL und RL lässt sich anhand der kinetischen Konstanten K_{Kat} , $K_{\text{HYFO}}^{\text{I}}$, $K_{\text{HYFO}}^{\text{II}}$ und K_{HYD} in **Abb. 6-11b** interpretieren. Hierbei zeigten die Parameterschätzungen fast ausschließlich eine diametrale Verschiebung der Parameter in beiden Bereichen, wobei die kinetischen Konstanten K_{Kat} , $K_{\text{HYFO}}^{\text{I}}$, $K_{\text{HYFO}}^{\text{II}}$ und K_{HYD} im Bereich RL hohe Unsicherheiten und somit niedrige Sensitivitäten unter Berücksichtigung des 95%-KI aufwiesen. Im Bereich RL ist aufgrund der hohen Sättigung der Flüssigphase keine ausreichende Variation der Konzentrationen an CO und H₂ gegeben, um diese kinetischen Parameter sensitiv anzuregen.

Die Diskrepanz der abgeschätzten kinetischen Parameter für das Modell CKM in den separat betrachteten Bereichen RL und SL zu den Ergebnissen in **Tab. 6-4** deuten auf eine hohe Unsicherheit

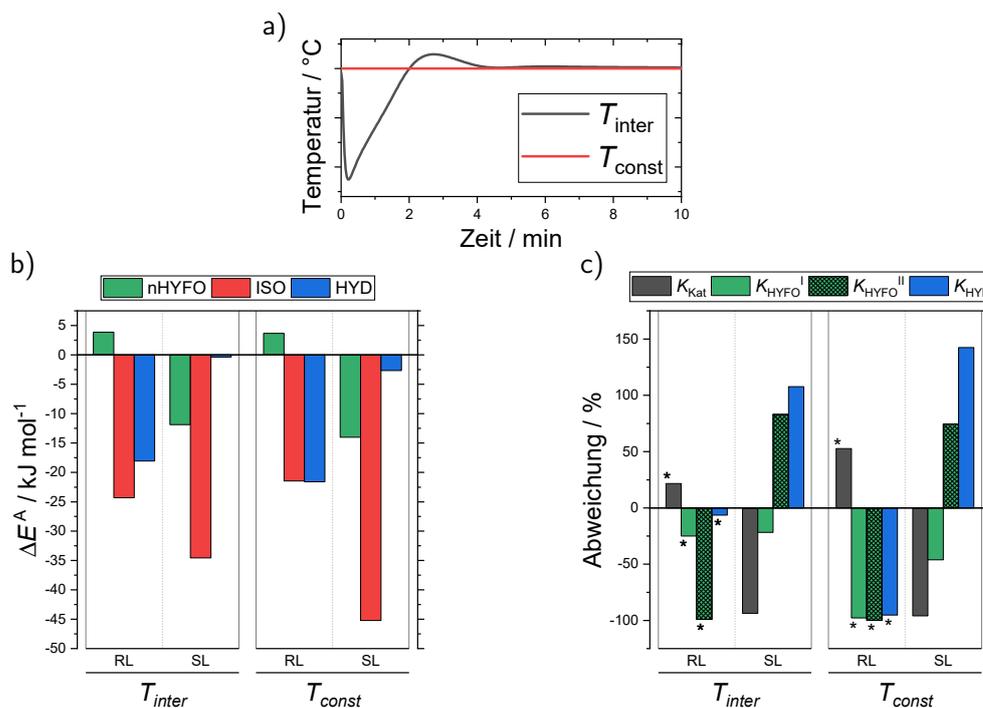


Abb. 6-11 Parameterstudie zum Einfluss der Stofftransport (SL)- und Reaktionslimitierung (RL) sowie der Berücksichtigung experimenteller Temperaturschwankungen auf die Schätzung kinetischer Parameter des Modells CKM: a) untersuchte Temperaturprofile, b) Aktivierungsenergien, c) Inhibierungs- und Gleichgewichtskonstanten. Parameter mit hohen 95%-Konfidenzintervallen sind mit * gekennzeichnet.

des verwendeten Stofftransport-Modells hin. Dies erschwert die Übertragbarkeit der kinetischen Parameter des Modells CKM in **Tab. 6-4** über den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bereich der Reaktionsbedingungen hinaus. Die ausschließliche Berücksichtigung des reaktionslimitierten Bereiches RL für das Modell CKM führt hingegen für die Hydroformylierung und Hydrierung zu ähnlichen Aktivierungsenergien im Vergleich zu den Modellen ARKM und CRKM.

Eine umfassende Parameterstudie, welche den Einfluss zahlreicher Größen berücksichtigt, ist in Appendix D.2 gegeben.

6.2.4.3 Vorhersagekraft der kinetischen Modelle

Für eine abschließende Bewertung der kinetischen Modelle im Hinblick auf die Vorhersagekraft kinetischer Daten zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen soll zwischen zwei Arten von Simulationsdaten unterschieden werden. Zum einen angepasste Simulationsdaten, welche aus der Anpassung kinetischer Modellparameter an experimentelle Daten hervorgegangen sind. Zum anderen vorhergesagte Simulationsdaten, welche mithilfe dieser kinetischen Modellparameter tatsächlich vorhergesagt wurden (siehe **Tab. 6-3**). Ein Vergleich der experimentellen und simulierten Daten für die drei Modelle CKM, ARKM und CRKM ist in **Abb. 6-12** zusammengefasst.

Im Hinblick auf das Hauptprodukt der Hydroformylierung n-Aldehyd (**Abb. 6-12a-c**) sowie das Edukt 1-Dodecen (**Abb. 6-12d-f**) konnte für alle drei untersuchten Modelle eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und angepassten Daten ohne erkennbare systematische Abweichungen erzielt werden. Diese Übereinstimmung für beide Komponenten ist sehr wichtig für die Parameterschätzung der Hauptreaktion der Hydroformylierung. Die Vorhersagen der reduzierten

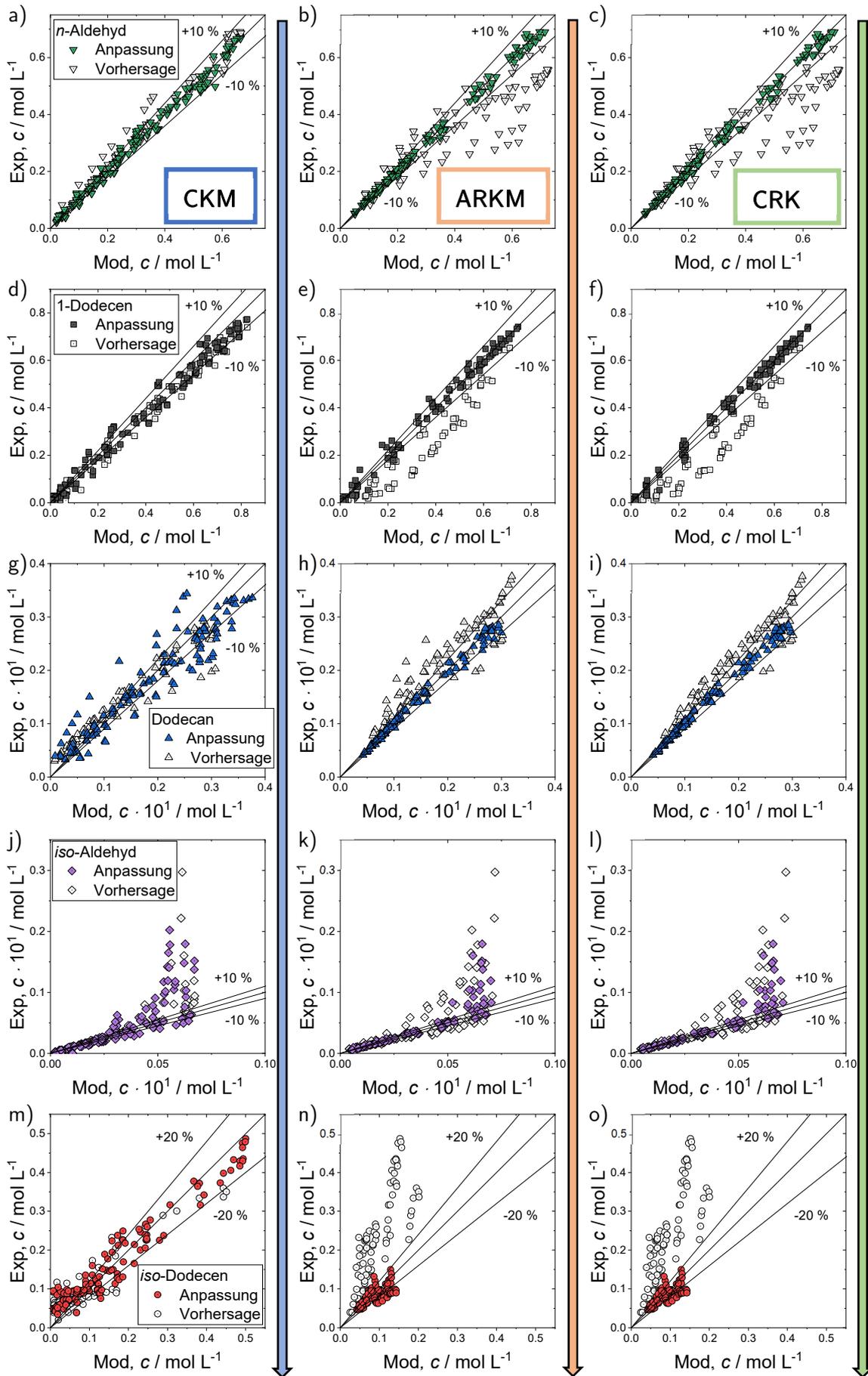


Abb. 6-12 Paritätsdiagramme aller durchgeführten kinetischen Experimente für die kinetischen Modelle CKM, ARKM und CRKM. Experimentelle Bedingungen siehe Tab. 6-3.

kinetischen Modelle ARKM und CRKM und der entsprechenden Reaktormodelle wiesen hingegen signifikante Abweichungen auf, welche die Bildung des n-Aldehyds deutlich überschätzten.

Diese Ergebnisse waren aufgrund der begrenzten Gültigkeit dieser Modelle im reaktionslimitierten Bereich zu erwarten. Die Verwendung beider reduzierter kinetischer Modelle bedingt ein Reaktormodell, welches die Gase CO und H₂ in der Flüssigphase und den Stofftransport dergleichen nicht berücksichtigt, da sie als konstant angenommen werden. In der Folge wurden die Aktivitäten und Konzentrationen für CO und H₂ und somit die Reaktionsraten in den Modellen ARKM und CRKM überschätzt. Die vorhergesagten Daten des mechanistischen kinetischen Modells CKM und des entsprechenden Reaktormodells sind ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Das Modell ist in beiden Reaktionsbereichen, SL und RL, parametrisiert und berücksichtigt den Stofftransport der Gase CO und H₂ durch ein Stofftransport-Modell. Die vorhergesagten Daten beinhalten die Variation der Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzung. Dies zeigt, dass der Einfluss des Lösungsmittels nach dem Modell CKM im Wesentlichen auf die unterschiedlichen Gaslöslichkeiten für CO und H₂ in den verschiedenen Decan/DMF-Zusammensetzungen begrenzt ist.

Im Hinblick auf das Nebenprodukt der Hydrierung Dodecan (**Abb. 6-12g-i**) konnten für die beiden reduzierten Modelle ARKM und CRKM eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und angepassten Daten ohne erkennbare systematische Abweichungen erzielt werden. Für das Modell CKM sind systematische Abweichungen zu erkennen, welche auf Unsicherheiten in Bezug auf die Anfangskonzentrationen (bei $t^0 = 0$ min) an Dodecan zurückzuführen sind. In Abhängigkeit der verwendeten Charge an 1-Dodecan waren bereits geringe Anteile an Dodecan enthalten, welche nicht immer zuverlässig berücksichtigt wurden. Diese Unsicherheit fällt für die reduzierten Modelle ARKM und CRKM nicht ins Gewicht, da die Anfangskonzentrationen (bei $t^0 = 2$ min) an Dodecan analytisch mithilfe der Gaschromatographie bestimmt wurden. Die Vorhersagen der reduzierten Modelle ARKM und CRKM weisen hingegen geringe Abweichungen auf, welche die Bildung des Dodecans unterschätzen. Diese Ergebnisse sind ebenfalls auf die mangelnde Gültigkeit dieser Modelle im stofftransportlimitierten Bereich zurückzuführen. Nichtsdestotrotz sind sie ein wichtiger Hinweis darauf, dass sich das Verhältnis der Gase CO und H₂ im Bereich SL zugunsten von H₂ verschiebt.

Die Stofftransport-Limitierung am Reaktionszentrum des Katalysators hat somit für CO scheinbar eine stärkere Ausprägung, obwohl die Gaslöslichkeit im Vergleich zu H₂ fast doppelt so hoch ist. Dies könnte in der höheren Diffusivität von H₂ begründet sein. Mit einem van-der-Waals Radius von 2,76 Å für H₂ und 3,16 Å für CO (Haken & Wolf 2006, S. 10) ergibt sich nach der Einstein-Stokes-Gleichung

$$D_i = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad (6-40)$$

ein um 15 % erhöhter Diffusionskoeffizient für H₂ im Vergleich zu CO. Die bestimmten $k^{(L)}a$ -Werte für H₂ im TMS 60/40 waren im Vergleich zu CO ebenfalls ca. 10 % höher.

Hinsichtlich des Nebenproduktes der iso-selektiven Hydroformylierung iso-Aldehyd (**Abb. 6-12j-l**) wurden für alle drei untersuchten Modelle systematische Abweichungen für die angepassten und vorgeschagten Daten gefunden. Dabei wird die Bildung des iso-Aldehyds im Vergleich zu den Experimenten deutlich unterschätzt. Diese Abweichungen korrelieren experimentell eindeutig mit der Bildung von 3-Dodecan, wobei kein direkter Zusammenhang zu hohen Konzentrationen an 2-

Dodecen gefunden wurde. In den Experimenten im reaktionslimitierten Bereich wurde dies besonders bei erhöhten Temperaturen und hohen Umsätzen an 1-Dodecen beobachtet. Zudem wurde in diesen Experimenten die verunreinigte Charge des Liganden BPP verwendet, sodass die Deaktivierung des Katalysators unter Verlust der Selektivität und Regioselektivität wahrscheinlich ist. Für die Experimente im stofftransportlimitierten Bereich wurden reine Chargen des Liganden verwendet, sodass eine komplexe kompetitive Situation zwischen 1-Dodecen, 2-Dodecen sowie den gelösten Gasen CO und H₂ vermutet werden kann. Zum anderen könnte die Stofftransport-Limitierung am Katalysatorzentrum selbst zu einer Destabilisierung des Katalysators und dem Verlust der Selektivität und Regioselektivität führen. Dies hätte enorme Auswirkungen auf Prozessführungsstrategien und die generelle Stabilität des Prozesses der Hydroformylierung.

Abschließend zeigt der Vergleich für das zusammengefasste Nebenprodukt der Isomerisierung iso-Dodecen (**Abb. 6-12m-o**) gute Übereinstimmungen der angepassten Daten für alle drei Modelle. Das Modell CKM unterschätzt hierbei besonders die experimentellen Ergebnisse im reaktionslimitierten Bereich zwischen 0 min und 2 min, wo ein sprunghafter Anstieg der iso-Dodecen-Konzentration aufgrund von Stofftransport-Limitierungen vermutet wird. Offensichtlich ist das zugrunde liegende Stofftransport-Modell auf Grundlage der Zweifilm-Theorie nicht ausreichend, um dies abzubilden. Diese Diskrepanz wurden ebenfalls durch Jörke (2018, S. 78) beobachtet. Die Vorhersagen der reduzierten Modelle ARKM und CRKM weisen hingegen signifikante Abweichungen auf, welche die Bildung des iso-Dodecens deutlich unterschätzen. Diese Ergebnisse sind ebenfalls auf die mangelnde Gültigkeit dieser Modelle im stofftransportlimitierten Bereich zurückzuführen.

Die reduzierten Modelle ARKM und CRKM sollten daher nur im Bereich der Reaktionslimitierung eingesetzt werden, für welchen eine nahezu vollständige Sättigung der Reaktionslösung mit den Gasen CO und H₂ apparativ gewährleistet werden kann. Eine signifikante Isomerisierung ist ein hilfreicher Indikator, dass eine Stofftransport-Limitierung vorliegt. Das komplexere mechanistische kinetische Modell CKM hingegen kann in beiden Bereichen der Stofftransport- und Reaktionslimitierung eingesetzt werden, da es die Konzentrationen der Gase CO und H₂ explizit in den kinetischen Modellgleichungen und im Reaktormodell berücksichtigt. Der Einsatz des Modells CKM ist daher besonders für Anwendungen interessant, bei denen ein unbegrenzter Gaseintrag apparativ nicht möglich ist.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kinetik der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem thermomorphen Mehrphasen-Lösungsmittelsystem (TMS) bestehend aus Decan und DMF experimentell und modellbasiert untersucht.

Zur Modellierung der Kinetik wurden auf Grundlage des Reaktionsnetzwerkes der Hydroformylierung insgesamt drei verschiedene kinetische Modelle unterschiedlicher Komplexität hergeleitet, welche die Ergebnisse der Voruntersuchungen in den Kapiteln 3 bis 5 berücksichtigte.

Die experimentelle Regioselektivität wurde hierbei zunächst zur kinetischen Modellierung der isoselektiven Hydroformylierung auf Grundlage des Reaktionsmechanismus genutzt.

Die kinetischen Modelle unterschieden sich im Wesentlichen in der Art der Berücksichtigung der Reaktanden CO und H₂ in den Modell-Gleichungen, der Gültigkeit im stofftransport- und reaktionslimitierten Bereich sowie der thermodynamischen Berücksichtigung der Reaktanden.

Zur Schätzung kinetischer Parameter und der Vorhersage der Kinetik der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung wurden die Modellgleichungen in komplexen MATLAB[®]-Programmen implementiert.

Die beiden reduzierten Modelle berücksichtigten die Unabhängigkeit der Kinetik in Bezug auf die gasförmigen Reaktanden CO und H₂, sodass ihre Gültigkeit auf den Bereich der Reaktionslimitierung begrenzt war. Sie unterschieden sich in der aktivitätsbasierten und konzentrationsbasierten Berücksichtigung von 1-Dodecen und des Katalysators im kinetischen Modell.

Beide reduzierten Modelle bildeten die experimentellen Daten sehr zufriedenstellend ab und zeigten darüber hinaus keine signifikanten Unterschiede der Simulationsergebnisse. Zum einen bestätigte dies die experimentellen Beobachtungen, dass es keinen signifikanten Einfluss der Zusammensetzung des thermomorphen Lösungsmittelsystems Decan/DMF im Bereich der Reaktionslimitierung der Hydroformylierung im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen gibt.

Zum anderen konnte die Annahme der Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung im Bereich der Reaktionslimitierung vom Druck für ein stöchiometrisches Synthesegasgemisch bestätigt werden.

Das mechanistische konzentrationsbasierte kinetische Referenz-Modell zeigte insgesamt die beste Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen in beiden Bereichen der Stofftransport- und Reaktionslimitierung, besonders im Hinblick auf die Vorhersagekraft in den verschiedenen Decan/DMF-Zusammensetzungen und damit einen breiten Gültigkeitsbereich.

Dieses Modell berücksichtigte die zeitabhängigen Änderungen der Komponenten CO und H₂ in der Flüssigphase durch ein entsprechendes Stofftransport-Modell. Das mechanistische Modell ist im Vergleich zu den reduzierten Modellen aufgrund der Anzahl zu schätzender Parameter deutlich komplexer, jedoch ist es breiter einsetzbar und übertragbar, welches einen Vorteil für die Skalierbarkeit der Reaktoren und des gesamten Prozesses darstellt.

Die abgeschätzten kinetischen Parameter der drei betrachteten kinetischen Modelle zeigten eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen der AG Stein (Froze Jameel) als Maßstab für die Rh/BPP-katalysierte n-selektive Hydroformylierung von 1-Dodecen. Die Berücksichtigung des Bereiches SL zur Parametrisierung des mechanistischen kinetischen Modells führte zu einer Erniedrigung der geschätzten Aktivierungsenergien und deutete auf Unsicherheiten in Bezug auf das Stofftransport-Modell hin.

In einer detaillierten Parameterstudie konnte unter anderem gezeigt werden, dass besonders die durch die Injektion des Substrates experimentell auftretenden Temperaturgradienten einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Parameterschätzung haben.

Im Hinblick auf die Isomerisierung der Doppelbindung zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen den kinetischen Modellen. Dabei wurden Differenzen der Aktivierungsenergien von mehr als 60 kJ mol⁻¹ gefunden, welche auf die dominante Isomerisierung im stofftransportlimitierten Bereich zurückzuführen ist.

Diese Diskrepanz ist besonders im Hinblick auf die Verwendung der kinetischen Modelle und Parameter zur Berechnung komplexer Reaktions- und Prozessführungsstrategien zu berücksichtigen. Ist die Zielstellung die n-selektive Hydroformylierung endständiger Doppelbindungen, kann die Isomerisierung im reaktionslimitierten Bereich weitestgehend vermieden werden, sodass sich komplexe Rückführungs- und Dosierungsstrategien zur Umsetzung der Isomerisierungsprodukte erübrigen. Ist die Zielstellung hingegen die n-selektive Hydroformylierung innenständiger Doppelbindungen, wie sie in technischen Gemischen oder nachwachsenden Rohstoffen vorkommen, ist die Isomerisierung eine Schlüsselreaktion.

Auf Grundlage der vorliegenden Untersuchungen erscheint in diesem Fall eine Reaktionsführung im stofftransportlimitierten Bereich bei niedrigem Druck und geringem Stofftransport attraktiv. Für eine quantitative Bewertung, besonders unter Berücksichtigung der Stofftransport-Problematik, müssen jedoch weitere Experimente unter Variation der Gaszusammensetzung, des Stofftransportes sowie eine Verfeinerung des Stofftransport-Modells durchgeführt werden.

Über das Beispiel der Hydroformylierung hinaus zeigen die Ergebnisse zur Modellierung der Reaktionskinetik und des Reaktors, dass für Gas/Flüssig-Reaktionen im Allgemeinen der Stofftransport eine zentrale Rolle spielt. Er beeinflusst die Parameterschätzung signifikant aufgrund lokaler, zeitabhängiger Konzentrationen der gelösten Gase in der Flüssigkeit bzw. dem Reaktionszentrum und erfordert ein adäquates Stofftransport-Modell.

Das Ziel der kinetischen Modellierung sollte es sein, eine Übertragbarkeit kinetischer Parameter auf unterschiedliche Reaktor-Maßstäbe zu erzielen. Probleme bei der Übertragbarkeit kinetischer Parameter treten erst bei einer Variation der Stofftransport-Parameter durch veränderte Reaktor-Maßstäbe und -Geometrien sowie den Gaseintrag auf. Daher erscheint es ratsam, kinetische Parameter zunächst im Bereich der Reaktionslimitierung abzuschätzen, in dem eine Druckunabhängigkeit der Reaktionskinetik festgestellt wird. Der Bereich der Reaktionslimitierung ist zwar reaktorspezifisch aufgrund der o.g. Stofftransport-Parameter, gewährleistet jedoch die geforderte Übertragbarkeit der kinetischen Parameter. Deutlich anspruchsvoller ist die anschließende Modellierung des Stofftransportes für die Übertragbarkeit der kinetischen Parameter in einem entsprechenden Reaktormodell. Sie bedarf der interdisziplinären Zusammenarbeit zur einheitlichen Bestimmung von Stofftransport-Parameter wie volumenspezifischer Stofftransport-Koeffizienten und Gaslöslichkeiten. Auch der im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigte Wärmetransport kann dabei von Bedeutung sein.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen und die Anwesenheit von neben den gewünschten Feed-Komponenten auftretenden Verunreinigungen in der Rhodium-BiPhePhos-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen unter Berücksichtigung von Lösungsmitteln experimentell und modellgestützt untersucht. Wichtige Indikatoren für eine Bewertung dieser Einflüsse waren die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung.

Als Lösungsmittel-System wurde ein thermomorphes Mehrphasen-Lösungsmittel-System (TMS) bestehend aus Decan und *N,N*-Dimethylformamid (DMF) verwendet und die Zusammensetzung variiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehr als 400 Semi-Batch Experimente durchgeführt und ausgewertet.

Als Hauptergebnis einer detaillierten Reaktionsanalyse konnte gezeigt werden, dass problematische Effekte wie Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen und eine Katalysator-Deaktivierung durch Verunreinigungen Lösungsmittel-Einflüsse überlagern können und die Anwendung thermodynamischer Gleichgewichtsgrößen einschränken. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden nachfolgend zusammengefasst.

7.1 Zusammenfassung

Einfluss von Stofftransport-Limitierungen auf das Reaktionsgeschehen

Der Einfluss des Gas/Flüssig-Stofftransportes der Gase CO und H₂ in die Reaktionslösung wurde durch Variation des Druckes und des volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten in verschiedenen Reaktorkonfigurationen in zwei Maßstäben untersucht.

Mithilfe eines einfachen Stofftransport-Modells auf Grundlage der Zweifilm-Theorie wurden die lokalen Konzentrationen für CO und H₂ in der Flüssigphase modelliert und mit den experimentellen Daten zur Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung korreliert. Dies diente der Charakterisierung der Betriebsbereiche der Gas/Flüssig-Reaktion in den reaktionslimitierten und stofftransportlimitierten Bereich.

Der Bereich der Reaktionslimitierung war im konkreten Fall charakterisiert durch ein annähernd eingestelltes Gas/Flüssig-Gleichgewicht für die Gase CO und H₂ mit einer nahezu vollständigen Sättigung der Reaktionslösung. Dies wurde experimentell durch einen hohen Gaseintrag (hohe Stofftransport-Koeffizienten) und einen hohen Synthesegas-Druck realisiert. Im Bereich der Reaktionslimitierung war die Selektivität charakterisiert durch eine dominante Hydroformylierung des 1-Dodecens zum *n*-Aldehyd und eine konstant hohe Regioselektivität. Besonders hervorzuheben ist die Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Druck des Synthesegases für ein stöchiometrische Gemisch der Gase CO und H₂ (CO/H₂ = 1/1) in diesem Bereich.

Der Bereich der Stofftransport-Limitierung war hingegen durch eine signifikante Abweichung vom Gas/Flüssig-Gleichgewicht für die Gase CO und H₂ mit einer unvollständigen Sättigung der Reaktionslösung charakterisiert. Im Bereich der Stofftransport-Limitierung für niedrige Drücke und niedrige Stofftransport-Koeffizienten war die Selektivität signifikant zur Isomerisierung verschoben und

die Regioselektivität deutlich erniedrigt. Eine nachhaltige Katalysator-Deaktivierung konnte in diesem Bereich nicht ausgeschlossen werden.

Die modellgestützte Auswertung kinetischer Experimente unter Variation der Rührerdrehzahl und der Vorsättigung im Übergangsbereich zwischen Reaktions- und Stofftransportlimitierung zeigten auf, dass das einfache Stofftransport-Modell auf Grundlage der Zweifilm-Theorie nicht ausreichend ist, um den Einfluss lokaler Konzentrationen für CO und H₂ auf die Selektivität und Regioselektivität der Hydroformylierung zu quantifizieren. Ein weiterer Stofftransport-Widerstand in Form einer Solvat-Hülle als Diffusionsbarriere am Reaktionszentrum des Katalysators wurde vorgeschlagen.

Die gewonnenen Erkenntnisse zum Einfluss von Stofftransport-Limitierungen lassen sich auf andere katalysierte Gas/Flüssig-Reaktionen übertragen. Es existiert eine enge Kopplung der Kinetik des Stofftransportes und der Reaktion, wobei spezifische, gewünschte Reaktionspfade durch Substrat-Limitierungen zugunsten unerwünschter Reaktionspfade unterbunden werden können.

Die Verfügbarkeit gasförmiger Substrate kann nur im Gas/Flüssig-Gleichgewicht gewährleistet werden und ist stark abhängig von der Kinetik der Reaktion. Daher müssen Eingriffe zur Optimierung der Raum-Zeit-Ausbeute wie beispielsweise die Erhöhung der Katalysator-Konzentration und Temperatur überprüft werden. Der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wirken apparative und physikalische Grenzen zur Anpassung des notwendigen Stofftransportes entgegen. Eine adäquate Modellierung des Stofftransportes ist in künftigen Arbeiten erforderlich.

Einfluss von Verunreinigungen auf das Reaktionsgeschehen

Ungesättigte Hydroperoxide wurden als wichtige intrinsische Verunreinigungen in verschiedenen 1-Dodecen-Chargen spektroskopisch identifiziert und quantifiziert. Geringe Konzentrationen an Hydroperoxiden, welche im Vergleich zum Katalysator jedoch überproportional vorhanden waren, führten zur signifikanten Verschiebung der Selektivität zur Isomerisierung und einem Verlust der Regioselektivität.

Der Einfluss der Hydroperoxide in der Hydroformylierung wurde auf die Deaktivierung des Katalysators durch den Abbau des Diphosphit-Liganden BiPhePhos zurückgeführt. Im Zusammenhang mit Hydroperoxiden zeigte sich ein scheinbar signifikanter Lösungsmittel-Einfluss für das TMS Decan/DMF. Mit steigendem Anteil des polaren Lösungsmittels DMF wurden deutlich höhere Ausbeuten und Selektivitäten zum gewünschten n-Aldehyd erzielt. Ohne Hydroperoxide hingegen konnte auf Grundlage reaktionstechnischer Bewertungsgrößen kein signifikanter Lösungsmittel-Einfluss im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse waren ebenfalls übertragbar für ein TMS bestehend aus Propylencarbonat und Decan.

Um der Deaktivierung entgegenzuwirken, wurden Additive und die Erhöhung der Liganden-Konzentration explizit untersucht. Die zusätzliche Dosierung des Liganden zur Kompensation der Deaktivierung stellte die charakteristische Selektivität und Regioselektivität der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung wieder her. Gleichzeitig deuteten diese Versuche daraufhin, dass das ursprünglich optimierte Rh/Ligand-Verhältnis zu niedrig und wahrscheinlich ursächlich für die sprunghafte Isomerisierung zu Beginn der kinetischen Experimente war.

Zur Vorhersage des zeitlichen kritischen Abbaus des Liganden wurde die Kinetik der Deaktivierung erstmals modelliert. Als Modell-Hydroperoxid wurde *tert*-Butylhydroperoxid verwendet und experimentell untersucht. Auf Grundlage ausgewählter Modell-Reaktionen der Oxidation des Liganden konnte ein kinetisches Modell der Deaktivierung abgeleitet und parametrisiert werden, welches die Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden für verschiedene Temperaturen und Hydroperoxid-

Konzentrationen vorhersagt. Für einen kontinuierlichen Prozess unter Berücksichtigung schwankender Hydroperoxid-Konzentrationen ist somit eine modellbasierte Dosierung des Liganden zur Prozess-Stabilisierung und -Optimierung möglich.

Die angenommenen experimentellen Zeitpunkte des kritischen Abbaus des Liganden BiPhePhos basierten auf der Hypothese, dass eine Änderung der (Regio-)Selektivität mit einer Änderung der Struktur des Katalysators der Hydroformylierung korreliert. In dynamischen *operando* FTIR-spektroskopischen Perturbationsexperimenten konnte diese Hypothese validiert werden. Diese Experimente zeigten eine zeitliche Korrelation der Änderung der Katalysator-spezifischen CO-Schwingungsbanden mit der Regioselektivität der n-selektiven Hydroformylierung. Somit wurde die Änderung der Regioselektivität der Hydroformylierung als Indikator der Deaktivierung identifiziert. Die beobachteten Banden der CO-Streckschwingung deuteten auf den vollständigen Abbau des Liganden BiPhePhos unter Bildung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. *One-Arm*-Komplexe partiell oxidiertes Liganden-Spezies mit dem Rh-Metall konnten jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Das kaum vermeidliche Auftreten von Verunreinigungen ist ein generelles Problem. Die resultierende Deaktivierung des Katalysators muss daher berücksichtigt werden und trägt zu einem umfassenden Verständnis über die Aktivität des Katalysators hinaus bei. Im industriellen Bereich sind Modelle zur Vorhersage der Deaktivierung zur Prozess-Stabilisierung mithilfe geeigneter Maßnahmen wichtig.

In Kooperation mit der AG Sadowski erzielte Ergebnisse zur thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen

Die thermodynamisch-konsistente Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen mithilfe von der AG Sadowski (Max Lemberg) berechneten Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten wurde in Kooperation mit der AG Sadowski (Max Lemberg) und AG Stein (Emilija Kohls, MPI Magdeburg) für das Gleichgewicht der Hydroformylierung demonstriert (Lemberg et al. 2017). Dabei flossen Ergebnisse beider Arbeitsgruppen ein. In Übereinstimmung mit den kinetischen Experimenten (ohne Verunreinigungen) wurde kein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels auf die Ausbeute des n-Aldehyds im chemischen Gleichgewicht der Hydroformylierung für das vorliegende Stoffsystem gefunden.

In thermodynamischen Voruntersuchungen wurde in Zusammenarbeit mit der AG Sadowski (Fabian Huxoll) das Potential der Variation der Decan/DMF-Zusammensetzung des TMS auf Grundlage der thermodynamischen Aktivitäten der Reaktanden CO, H_2 und 1-Dodecen analysiert und bewertet, welche die Reaktionsraten maßgeblich beeinflussen. Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete stöchiometrische Synthesegas-Gemisch ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) ergab sich in den durchgeführten Experimenten eine Unabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung vom Druck. Somit entsprachen die Konzentrationen der gelösten Gase den Werten für das Gas/Flüssig-Gleichgewicht.

Für die thermodynamische Aktivität von 1-Dodecen hingegen wurde ein signifikanter Einfluss der TMS-Zusammensetzung ermittelt (Gerlach et al. 2022). Mit steigendem DMF-Anteil wurden deutliche höhere Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen berechnet und eine signifikante Steigerung der Raten aller Reaktionen im Netzwerk erwartet.

Bewertung der Anwendbarkeit thermodynamischer Größen zur Berücksichtigung von Lösungsmittel-Einflüssen in der kinetischen Modellierung

Die durchgeführte Reaktionsanalyse zeigte auf, dass problematische Effekte in Form von Stofftransport-Limitierungen und Verunreinigungen bewertet und vermieden werden müssen, um eine thermodynamisch-konsistente kinetische Modellierung der Lösungsmittel-Einflüsse in der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen zu gewährleisten. Die Selektivität und Regioselektivität wurde durch beide problematischen Effekte signifikant beeinflusst, indem das wertvolle Substrat 1-Dodecen verstärkt in den unerwünschten Nebenreaktionen der Isomerisierung und iso-selektiven Hydroformylierung verbraucht wurde. Obgleich die experimentellen Befunde in Abwesenheit von Verunreinigungen keinen Einfluss der Zusammensetzung des TMS Decan/DMF in der Hydroformylierung im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen aufzeigten, sollte die Anwendbarkeit thermodynamischer Größen wie Aktivitäten in der kinetischen Modellierung anstelle der üblicherweise verwendeten Konzentrationen demonstriert werden. Die Untersuchungen zum Stofftransport waren in diesem Zusammenhang bedeutungsvoll und die Erkenntnisse gelten prinzipiell für alle Gas/Flüssig-Reaktionen. Die Anwendung thermodynamischer Größen auf Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik ist an das Isogazitätskriterium geknüpft, welches nur im Gas/Flüssig-Gleichgewicht erfüllt wird. Diese notwendige Bedingung wird nur im reaktionslimitierten Bereich mit einer annähernden Sättigung der Reaktionslösung erfüllt. Diese Einschränkung hatte wichtige Konsequenzen für die thermodynamisch-konsistente kinetische Modellierung. Im Bereich der Reaktionslimitierung war das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung deutlich vereinfacht, da die Isomerisierung nur in geringem Maße und eine konstant hohe Regioselektivität festgestellt wurde.

Ergebnisse der kinetischen Modellierung

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kinetik der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde für unterschiedliche Temperaturen und Zusammensetzungen des TMS Decan/DMF experimentell und modellbasiert untersucht.

Die Ergebnisse der Reaktionsanalyse und der thermodynamischen Voruntersuchungen wurden für die kinetische Modellierung berücksichtigt. Unter Verwendung des reduzierten Reaktionsnetzwerkes der Hydroformylierung wurden insgesamt drei verschiedene kinetische Modelle unterschiedlicher Komplexität hergeleitet. Für eine rationale kinetische Modellierung der iso-selektiven Hydroformylierung auf Grundlage experimenteller Daten und des Reaktionsmechanismus wurde die beobachtete konstante Regioselektivität genutzt.

Die kinetischen Modelle unterschieden sich hinsichtlich der Reaktionsordnung der Reaktanden CO und H₂, der postulierten unterschiedlichen Gültigkeit im Bereich der Stofftransport- und Reaktionslimitierung sowie der Art der thermodynamisch-konsistenten Berücksichtigung der Reaktanden auf Grundlage von Aktivitäten.

Die Unabhängigkeit der Kinetik für CO und H₂ für das verwendete stöchiometrische Synthesegas-Gemisch (CO/H₂ = 1/1) wurde in zwei reduzierten kinetischen Modellen berücksichtigt, sodass ihre Gültigkeit auf den Bereich der Reaktionslimitierung begrenzt war. Beide Modelle unterschieden sich in der aktivitäts- und konzentrationsbasierten Berücksichtigung von 1-Dodecen und des Katalysators in den Modell-Gleichungen. Die experimentellen Daten wurden durch beide Modelle gut abgebildet und zeigten darüber hinaus keine signifikanten Unterschiede der Simulationsergebnisse. Dies bestätigte die experimentellen Beobachtungen, dass es keinen signifikanten Einfluss der

Zusammensetzung des TMS Decan/DMF in der Hydroformylierung im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen für den Bereich der Reaktionslimitierung gibt.

Die beste Übereinstimmung zu den experimentellen Ergebnissen in beiden Bereichen der Reaktions- und Stofftransport-Limitierung wurde für das mechanistische konzentrationsbasierte kinetische Modell (Referenz-Modell) besonders im Hinblick auf die Vorhersagekraft in den verschiedenen TMS Decan/DMF erzielt. Dieses Modell wurde nur für eine Decan/DMF-Zusammensetzung parametrisiert und berücksichtigte die zeitabhängigen Änderungen der Komponenten CO und H₂ in der Flüssigphase durch ein Stofftransport-Modell auf Grundlage der Zweifilm-Theorie. Dies demonstriert die breite Anwendbarkeit und Übertragbarkeit der mechanistischen kinetischen Modelle auf verschiedenen Maßstäbe und rechtfertigt den höheren theoretischen und experimentellen Aufwand zur Herleitung und Parametrisierung.

Im Hinblick auf die geschätzten kinetischen Parameter zeigten die drei betrachteten kinetischen Modelle unterschiedlichen Detaillierungsgrades eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit quantenchemischen (QC) Berechnungen der AG Stein (Emilija Kohls, Froze Jameel) für die Rh/BPP-katalysierte n-selektive Hydroformylierung bzgl. der Aktivierungsenergien (75 kJ mol⁻¹ bis 89 kJ mol⁻¹). Für das Referenz-Modell wurde unter Berücksichtigung des Bereiches der Stofftransport-Limitierung zur Parametrisierung eine signifikante Erniedrigung der geschätzten Aktivierungsenergie der Hydroformylierung festgestellt, welche auf die bereits erwähnten Unsicherheiten in Bezug auf das Stofftransport-Modell hindeuteten.

In diesem Zusammenhang konnte in einer detaillierten Parameterstudie gezeigt werden, dass besonders die durch die Injektion des Substrates experimentell auftretenden Temperaturgradienten einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Parameterschätzung haben und nicht vernachlässigt werden sollten.

Für die kinetischen Parameter der Isomerisierung wurden signifikante Differenzen zwischen den kinetischen Modellen mit Aktivierungsenergien von 58 kJ mol⁻¹ bis 125 kJ mol⁻¹ gefunden. Für das Referenz-Modell wurde unter zusätzlicher Berücksichtigung der kinetischen Experimente im Bereich der Stofftransport-Limitierung zur Parametrisierung eine signifikante Erhöhung der geschätzten Aktivierungsenergie der Isomerisierung festgestellt.

Im Hinblick auf die Verwendung der kinetischen Modelle und Parameter zur Berechnung komplexer Reaktions- und Prozessführungsstrategien wurde diese Diskrepanz kritisch bewertet. Ist die Zielstellung die n-selektive Hydroformylierung endständiger Doppelbindungen, kann die Isomerisierung im Bereich der Reaktionslimitierung weitestgehend vermieden werden, sodass sich komplexe Rückführungs- und Dosierungsstrategien zur Umsetzung der Isomerisierungsprodukte erübrigen. Ist die Zielstellung hingegen die n-selektive Hydroformylierung innenständiger Doppelbindungen, wie sie in technischen Gemischen oder nachwachsenden Rohstoffen vorkommen, wird die Isomerisierung zur Schlüsselreaktion.

Auf Grundlage der vorliegenden kinetischen Untersuchungen erscheint eine Reaktionsführung im Bereich der Stofftransport-Limitierung bei niedrigem Druck attraktiv, wobei eine nachhaltige Katalysator-Deaktivierung durch diesen Zustand andauernden Gasmangels für CO und H₂ nicht ausgeschlossen werden kann.

Das Ziel von Parameterschätzungen sollte eine Übertragbarkeit unabhängig von problematischen Effekten des Stofftransportes und von Verunreinigungen sein. Besonders für komplexe katalysierte Reaktionen sind mechanistische kinetische Modelle in der Lage, eine Übertragbarkeit für einen breiten Bereich an Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Modellierung hat Bedingungen aufgezeigt, welche eine Übertragbarkeit kinetischer

Parameter unabhängig von Stofftransport-Limitierungen gewährleisten können. Mithilfe einer zusätzlichen Validierung durch quantenmechanische Methoden könnte eine Übertragbarkeit reaktionskinetischer Parameter selbstverständlich werden.

7.2 Ausblick

Kinetische Modellierung

Im Ergebnis der kinetischen Modellierung für ein stöchiometrisches Synthesegas-Gemisch ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) wurden stark reduzierte Modelle generiert. Die Inhibierungskonstanten des ursprünglichen mechanistischen kinetischen Referenz-Modells konnten somit in den Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst werden. Durch die Variation der Synthesegas-Zusammensetzung CO/H_2 im Bereich der Reaktionslimitierung kann die Validität des reduzierten kinetischen Modells in zukünftigen Arbeiten überprüft werden. Unter Umständen führt diese Variation zu einer Verschiebung der Gleichgewichte der katalytischen Intermediate und einer nichtlinearen Abhängigkeit der Reaktionsraten, sodass die Inhibierungskonstanten des ursprünglichen Modells wieder notwendig werden und sensitiv geschätzt werden können.

Die grundlegende Übertragbarkeit der Struktur der mechanistischen kinetischen Modelle der Hydroformylierung konnte bereits für die Rh/SulfoXanthPhos-katalysierte Hydroaminomethylierung (HAM) demonstriert werden. Der Einfluss von Stofftransport-Limitierungen in der HAM ist Gegenstand aktueller Forschungen. In unveröffentlichten Ergebnissen konnte eine Übertragbarkeit der Befunde zur Stofftransport-Limitierung zur Optimierung der HAM genutzt werden.

Isomerisierung und Deaktivierung

Die Isomerisierung ist eine wichtige Schlüsselreaktion zur Funktionalisierung ungesättigter Substrate aus nachwachsenden Rohstoffen und in der isomerisierende Hydroformylierung ist sie eine zwingend notwendige Reaktion zur gewünschten n-selektiven Funktionalisierung. Im Rahmen der durchgeführten kinetischen Experimente erschien die Isomerisierung als wichtiger Indikator für CO - und H_2 - Stofftransport-Limitierungen. Im Zusammenhang mit einer möglichen induzierten Deaktivierung des Katalysators sollte die Stabilität des Rh/BiPhePhos-Katalysators in kontinuierlichen Langzeit-Experimenten untersucht werden. Im Hinblick auf die isomerisierende Hydroformylierung petro- und oleochemischer Substrate könnte dies zu einer Neubewertung optimaler Betriebsbedingungen führen.

Stofftransport-Modellierung, Prozess-Intensivierung und -Stabilisierung

Das Ziel einer industriellen Prozessoptimierung ist die Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeuten eines gewünschten Produktes bei maximal möglichen Umsätzen und Selektivitäten. Unter Berücksichtigung der Katalysator-Stabilität ist die Temperatur eine wichtige Stellgröße. Zur Optimierung der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung konnte gezeigt werden, dass eine deutliche Reduktion des Prozessdruckes durch eine Steigerung der Stofftransport-Koeffizienten für CO und H_2 möglich war, um hohe Ausbeuten zu erzielen. Eine adäquate Stofftransport-Modellierung kann in diesem Zusammenhang helfen eine Prozess-Intensivierung voranzutreiben, indem der zugrunde liegende Stofftransport-Prozess zum Reaktionszentrum des Katalysators mathematisch abgebildet wird. Im Ergebnis könnten physikalisch Grenzen der Stofftransport-Limitierung der Reaktion für eine Prozessoptimierung aufgezeigt werden, für welche eine apparative Steigerung des Gas/Flüssig-

Stofftransportes und der Temperatur nicht mehr praktikabel ist. Hinsichtlich der Prozess-Stabilisierung unter Berücksichtigung von Hydroperoxiden könnten künftig weitere Radikalfänger sowie Dosier-Strategien des Liganden BiPhePhos erprobt werden. Zur modellgestützten Berechnung notwendiger Liganden-Ströme steht nun dafür eine Kinetik der Deaktivierung als Basis zur Verfügung.

7.3 Abschließende Bemerkungen

[...] In practice, rate equations are almost always stated in terms of concentrations [...]. This may be frowned upon by thermodynamic purists, but we could counter that, here, the pot calls the kettle black, that their science deals with equilibrium, a state that in our world is only approached, nowhere and never exactly attained.

Friedrich Georg Helfferich (Helfferich 2004, S. 21)

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit für den speziellen untersuchten Fall der Rh/BiPhePhos-katalysierten Hydroformylierung in einem TMS Decan/DMF kein signifikanter Lösungsmittel-Einfluss im Hinblick auf reaktionstechnische Bewertungsgrößen gefunden wurde, lieferten die gewonnenen Erkenntnisse einen Beitrag zum interdisziplinären Verständnis zwischen den oft diametral betrachteten Feldern der Reaktionskinetik und Thermodynamik. Die Berücksichtigung thermodynamischer Aktivitäten anstelle von Konzentrationen war sehr wichtig, um stark vereinfachte kinetische Modelle zu generieren. Gemeinsam mit der AG Sadowski gelang es somit, die Druckunabhängigkeit der Rate der Hydroformylierung zu verstehen. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Gleichgewichtsgrößen wurden durch die Analyse der gekoppelten kinetischen Prozesse der Reaktion und des Stofftransportes aufgezeigt. Die Unzulänglichkeit der beiden genannten Disziplinen, einen Gleichgewichtszustand auf der einen Seite zu fordern und diesen auf der anderen Seite nicht aufrecht erhalten zu können, liefert Raum für zukünftige Forschungsvorhaben, nicht nur im Bereich katalysierter Gas/Flüssig-Reaktionen.

8 Literatur

- Afraz, N., Böhm, L., Gerlach, M., Hecht, K., Kraume, M. & Petzold, M. (2022). Mass Transfer Processes. In Kraume, M., Enders, S., Drews, A., Schomäcker, R., Engell, S. & Sundmacher, K. (Hrsg.), *Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems. From Chemical Reaction to Process Design and Operation*: De Gruyter.
- Arrhenius, S. (1889). Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys. Chem.*, 4(1), 226–248.
- Baerns, M. (2013). *Technische Chemie*, Hoboken: Wiley.
- Behr, A. & Neubert, P. (2012). *Applied homogeneous catalysis*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Behr, A., Obst, D., Schulte, C. & Schosser, T. (2003). Highly selective tandem isomerization–hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 206(1–2), 179–184.
- Behr, A., Obst, D. & Turkowski, B. (2005). Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems. Acceleration effect of propylene carbonate. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 226(2), 215–219.
- Behr, A. & Seidensticker, T. (2018). *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe. Vorkommen, Konversion, Verwendung*, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum.
- Bellefon, C. (2002). Mass Transfer Limitations: A Bottleneck for High Throughput Screening in Multiphase Catalysis. In Derouane, E.G., Parmon, V., Lemos, F. & Ribeiro, F.R. (Hrsg.), *Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing* (Band 38) (S. 71–83). Dordrecht: Springer Netherlands.
- Beller, M., Cornils, B., Frohning, C.D. & Kohlpaintner, C.W. (1995). Progress in hydroformylation and carbonylation. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 104(1), 17–85.
- Bernas, A., Mäki-Arvela, P., Lehtonen, J., Salmi, T. & Murzin, D.Y. (2008). Kinetic Modeling of Propene Hydroformylation with Rh/TPP and Rh/CHDPP Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(13), 4317–4324.
- Bernas, A., Wärnå, J., Mäki-Arvela, P., Murzin, D.Y. & Salmi, T. (2010). Kinetics and mass transfer in hydroformylation-bulk or film reaction? *Can. J. Chem. Eng.*, 618–624.
- Bianga, J., Künnemann, K.U., Gaide, T., Vorholt, A.J., Seidensticker, T., Dreimann, J.M. & Vogt, D. (2019). Thermomorphic Multiphase Systems: Switchable Solvent Mixtures for the Recovery of Homogeneous Catalysts in Batch and Flow Processes. *Chem. Eur. J.*, 25(50), 11586–11608.
- Bibouche, B., Peral, D., Stehl, D., Söderholm, V., Schomäcker, R., Klitzing, R. von & Vogt, D. (2018). Multiphase aqueous hydroformylation of 1-alkenes with micelle-like polymer particles as phase transfer agents. *RSC Adv.*, 8(41), 23332–23338.
- Billig, E., Abatjoglou, A.G. & Bryant, D.R. (1985). Transition metal complex catalyzed processes CA1281704C(US4769498 A).
- Bjerrum, N. (1924). Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 108U(1), 82–100.
- Börner, A. (2019). *Chemie. Verbindungen fürs Leben*, Darmstadt: wbg Theiss.

- Börner, A. & Franke, R. (2016). *Hydroformylation. Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis*. Fundamentals, processes, and applications in organic synthesis, Weinheim: Wiley-VCH.
- Brandl, H., Täuscher, E. & Weiß, D. (2016). Keine Angst vor Peroxiden. *Chem. unserer Zeit*, 50(2), 130–139.
- Brønsted, J.N. (1922). Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 102U(1), 169–207.
- Buckler, S.A. (1962). Autoxidation of Trialkylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(16), 3093–3097.
- Carlock, J.T. (1984). A comparative study of triphenylamine, triphenylphosphine, triphenylarsine, triphenylantimony and triphenylbismuth as ligands in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene. *Tetrahedron*, 40(1), 185–187.
- Christiansen, J.A. (1953). The Elucidation of Reaction Mechanisms by the Method of Intermediates in Quasi-Stationary Concentrations. In W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky and E.K. Rideal (Hrsg.), *Advances in Catalysis* (Band 5) (S. 311–353): Academic Press.
- Corio, P.L. (1983). Thermodynamic and kinetic descriptions of equilibrium. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(13), 2416–2419.
- Cornils, B. (1998). Industrial Aqueous Biphasic Catalysis: Status and Directions. *Org. Process Res. Dev.*, 2(2), 121–127.
- DECHEMA, V. (2017). *Roadmap Chemical Reaction Engineering*.
- Deshpande, R.M., Kelkar, A.A., Sharma, A., Julcour-Lebigue, C. & Delmas, H. (2011). Kinetics of hydroformylation of 1-octene in ionic liquid-organic biphasic media using rhodium sulfoxantphos catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 66(8), 1631–1639.
- Dias, R.P. & Rocha, W.R. (2011). DFT Study of the Homogeneous Hydroformylation of Propene Promoted by a Heterobimetallic Pt–Sn Catalyst. *Organometallics*, 30(16), 4257–4268.
- Diebolt, O., van Leeuwen, P.W.N.M. & Kamer, P.C.J. (2012). Operando Spectroscopy in Catalytic Carbonylation Reactions. *ACS Catal.*, 2(11), 2357–2370.
- Dijkstra, A.J. (2017). Kinetics without mechanism. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 119(9), 1700001.
- Domalski, E.S. & Hearing, E.D. (1993). Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 22(4), 805–1159.
- Dreimann, J.M., Faßbach, T.A., Fuchs, S., Fürst, M.R.L., Gaide, T., Kuhlmann, R., Ostrowski, K.A., Stadler, A., Seidensticker, T., Vogelsang, D., Warmeling, H.W.F. & Vorholt, A.J. (2017). Vom Laborkuriosum zum kontinuierlichen Prozess. Die Entwicklung thermomorpher Lösungsmittelsysteme. *Chem. Ing. Tech.*, 89(3), 252–262.
- Dreimann, J.M., Kohls, E., Warmeling, H.F.W., Stein, M., Guo, L.F., Garland, M., Dinh, T.N. & Vorholt, A.J. (2019). In Situ Infrared Spectroscopy as a Tool for Monitoring Molecular Catalyst for Hydroformylation in Continuous Processes. *ACS Catal.*, 9(5), 4308–4319.
- Dreimann, J.M., Warmeling, H., Weimann, J.N., Künnemann, K., Behr, A. & Vorholt, A.J. (2016). Increasing selectivity of the hydroformylation in a miniplant. Catalyst, solvent, and olefin recycle in two loops. *AIChE J.*, 62(12), 4377–4383.
- Dwars, T., Paetzold, E. & Oehme, G. (2005). Reactions in micellar systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(44), 7174–7199.
- Dyson, P.J. & Jessop, P.G. (2016). Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions. *Catal. Sci. Technol.*, 6(10), 3302–3316.

- Eriksson, G., Holm, J.L., Welch, B.J., Prelesnik, A., Zupancic, I. & Ehrenberg, L. (1971). Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. III. SOLGAS, a Computer Program for Calculating the Composition and Heat Condition of an Equilibrium Mixture. *Acta Chem. Scand.*, 25, 2651–2658.
- European Chemicals Agency (ECHA) (2012). Candidate List of substances of very high concern for Authorisation. N,N-dimethylformamide. <https://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/dislist/details/0b0236e1807dec94> (zuletzt geprüft am 8.7.2021).
- Evans, D., Osborn, J.A. & Wilkinson, G. (1968). Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. Soc. A*, 3133.
- Eyring, H. (1935). The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.*, 3(2), 107–115.
- Falbe, J. & Bahrmann, H. (Hrsg.) (1980). *New syntheses with carbon monoxide. With 118 figures and 127 tables*, Berlin: Springer.
- Fiorito, D., Scaringi, S. & Mazet, C. (2021). Transition metal-catalyzed alkene isomerization as an enabling technology in tandem, sequential and domino processes. *Chem. Soc. Rev.*, 50(2), 1391–1406.
- Fogg, D.E. & dos Santos, E.N. (2004). Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review. *Coord. Chem. Rev.*, 248(21–24), 2365–2379.
- Franke, R., Selent, D. & Börner, A. (2012). Applied hydroformylation. *Chem. Rev.*, 112(11), 5675–5732.
- Frankel, E.N. (1971). Methyl 9(10)-formylstearate by selective hydroformylation of oleic oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48(5), 248–253.
- Frankel, E.N., Thomas, F.L. & Rohwedder, W.K. (1973). Hydroformylation of Methyl Linoleate and Linolenate with Rhodium-Triphenylphosphine Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 12(1), 47–53.
- Frey, G. & Dämbkes, G. (Hrsg.) (2013). *75 years of oxo synthesis*, Essen: Klartext.
- Fusion Media Ltd. (2021). Cobalt Futures - (CBDc1). <https://www.investing.com/commodities/cobalt-historical-data> (zuletzt geprüft am 9.7.2021).
- Gaide, T., Bianga, J., Schlipköter, K., Behr, A. & Vorholt, A.J. (2017a). Linear Selective Isomerization/Hydroformylation of Unsaturated Fatty Acid Methyl Esters. A Bimetallic Approach. *ACS Catal.*, 7(6), 4163–4171.
- Gaide, T., Jörke, A., Schlipköter, K.E., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., Behr, A. & Vorholt, A.J. (2017b). Isomerization/hydroformylation tandem reaction of a decene isomeric mixture with subsequent catalyst recycling in thermomorphic solvent systems. *Appl. Catal., A*, 532, 50–56.
- Garland, M. (2002). Transport Effects - Homogeneous. In Horváth, I. (Hrsg.), *Encyclopedia of Catalysis* (Band 254) (S. 1–27). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Geres, R., Kohn, A., Lenz, S.C., Ausfelder, F., Bazzanella, A. & Möller, A. (2019). *Roadmap Chemie 2050. Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland*. Eine Studie von DECHEMA und FutureCamp für den VCI, Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
- Gerlach, M., Abdul Wajid, D., Hilfert, L., Edelman, F.T., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2017). Impact of minor amounts of hydroperoxides on rhodium-catalyzed hydroformylation of long-chain olefins. *Catal. Sci. Technol.*(7), 1465–1469.

- Gerlach, M., Kirschtowski, S., Jameel, F., Huxoll, F., Stein, M., Sadowski, G., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2022). Kinetic Modeling of Complex Catalytic Reactions in Multiphase Systems. In Kraume, M., Enders, S., Drews, A., Schomäcker, R., Engell, S. & Sundmacher, K. (Hrsg.), *Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems. From Chemical Reaction to Process Design and Operation*: De Gruyter.
- Gerlach, M., Kirschtowski, S., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2018). Kinetic Modeling of the Palladium-Catalyzed Isomerizing Methoxycarbonylation of 1-Decene. *Chem. Ing. Tech.*, *90*(5), 673–678.
- Gerlach, M., Lemberg, M., Grauke, R., Sadowski, G., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2015). Solvent effects on the hydroformylation of 1-dodecene: Experimental validation of predictions by PCP-SAFT (Posterbeitrag). *ESCRE 2015 - European Symposium on Chemical Reaction Engineering*.
- Gmehling, J. & Kolbe, B. (1992). *Thermodynamik*, Weinheim: VCH.
- Gold, V. (2019). *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).
- Gross, J. & Sadowski, G. (2001). Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *40*(4), 1244–1260.
- Guha, D., Jin, H., Dudukovic, M.P., Ramachandran, P.A. & Subramaniam, B. (2007). Mass transfer effects during homogeneous 1-octene hydroformylation in expanded solvent: Modeling and experiments. *19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering ISCRE-19*, *62*(18–20), 4967–4975.
- Guldberg, C.M. & Waage, P. (1879). Ueber die chemische Affinität. *J. Prakt. Chem.*, *19*(1), 69–114.
- Haan, J.W. de & van de Ven, L. (1973). Configurations and conformations in acyclic, unsaturated hydrocarbons. A ¹³C NMR study. *Organic Magnetic Resonance*, *5*(3), 147–153.
- Haken, H. & Wolf, H.C. (Hrsg.) (2006). *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Berlin, Heidelberg: Springer.
- Hamerla, T., Rost, A., Kasaka, Y. & Schomäcker, R. (2013). Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems. *Chem-CatChem*, *5*(7), 1854–1862.
- Haumann, M., Koch, H., Hugo, P. & Schomäcker, R. (2002). Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion. *Appl. Catal. A Gen.*, *225*(1), 239–249.
- Helfferrich, F.G. (2004). *Kinetics of Multistep Reactions*, Amsterdam, Boston: Elsevier.
- Hentschel, B., Kiedorf, G., Gerlach, M., Hamel, C., Seidel-Morgenstern, A., Freund, H. & Sundmacher, K. (2015). Model-Based Identification and Experimental Validation of the Optimal Reaction Route for the Hydroformylation of 1-Dodecene. *Ind. Eng. Chem. Res.*(54), 1755–1765.
- Hertwig, K., Martens, L. & Hamel, C. (2018). *Chemische Verfahrenstechnik. Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, Berlin, Boston: De Gruyter.
- Hess, D., Ortmann, D., Moeller, O., Wiese, K.-D., Fridag, D. & Bueschken, W. (2009). Carbonylation method by adding secondary sterically hindered amines(US7495134 B2).
- Huxoll, F., Jameel, F., Bianga, J., Seidensticker, T., Stein, M., Sadowski, G. & Vogt, D. (2021). Solvent Selection in Homogeneous Catalysis—Optimization of Kinetics and Reaction Performance. *ACS Catal.*, *11*(2), 590–594.

- Imjanitov, N.S. & Rudkovskij, D.M. (1969). Acidität und katalytische Aktivität von Metallcarbonylwasserstoffen bei der Hydroformylierung und einigen anderen Reaktionen. *J. Prakt. Chem.*, 311(5), 712–720.
- Jameel, F., Kohls, E. & Stein, M. (2019). Mechanism and Control of the Palladium-Catalyzed Alkoxy-carbonylation of Oleochemicals from Sustainable Sources. *ChemCatChem*, 11(19).
- Jameel, F. & Stein, M. (2021). Solvent effects in hydroformylation of long-chain olefins. *Mol. Catal.*, 503, 111429.
- Jiao, Y., Torne, M.S., Gracia, J., Niemantsverdriet, J.W. & van Leeuwen, P.W.N.M. (2017). Ligand effects in rhodium-catalyzed hydroformylation with bisphosphines: steric or electronic? *Catal. Sci. Technol.*, 7(6), 1404–1414.
- Jin, H. & Subramaniam, B. (2004). Homogeneous catalytic hydroformylation of 1-octene in CO₂-expanded solvent media. *19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering ISCRE-19*, 59(22), 4887–4893.
- Jörke, A. (2018). *Mechanisms and kinetics of petro- and oleochemicals in complex hydroformylation reaction networks*. Dissertation. Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik; Shaker Verlag GmbH.
- Jörke, A., Gaide, T., Behr, A., Vorholt, A., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2017a). Hydroformylation and tandem isomerization–hydroformylation of n-decenes using a rhodium-BiPhePhos catalyst. Kinetic modeling, reaction network analysis and optimal reaction control. *Chem. Eng. J.*, 313, 382–397.
- Jörke, A., Kohls, E., Triemer, S., Seidel-Morgenstern, A., Hamel, C. & Stein, M. (2016). Resolution of structural isomers of complex reaction mixtures in homogeneous catalysis. *Chem. Eng. Process.*, 102, 229–237.
- Jörke, A., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2015a). Isomerization of 1-decene: Estimation of thermodynamic properties, equilibrium composition calculation and experimental validation using a Rh-BIPHEPHOS catalyst. *Chem. Eng. J.*, 260, 513–523.
- Jörke, A., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2017b). Rhodium-BiPhePhos catalyzed hydroformylation studied by operando FTIR spectroscopy: Catalyst activation and rate determining step. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 426, Part A, 10–14.
- Jörke, A., Triemer, S., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2015b). Kinetic Investigation Exploiting Local Parameter Subset Selection: Isomerization of 1-Decene using a Rh-Biphephos Catalyst. *Chem. Ing. Tech.*, 87(6), 713–725.
- Kamer, P.C.J., Vogt, D. & Thybaut, J.W. (Hrsg.) (2017). *Contemporary catalysis. Science, technology, and applications*, London: Royal Society of Chemistry.
- Kamlet, M.J. & Taft, R.W. (1976). The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *J. Am. Chem. Soc.*, 98(2), 377–383.
- Kessen, G., Cornils, B., Hibbel, J., Bach, H., Gick, W., Wiebus, E. & Zgorzelski, W. (1986). Verfahren zur Herstellung von 2-Ethylhexanol C07C29/17, C07C31/125, C07C45/50, C07C47/02, C07C45/82, C07C45/74, C07C47/21(EP0216151) (13.7.2021).
- Kiedorf, G. (2017). *Mechanistic and kinetic analysis of homogeneously and heterogeneously catalyzed reactions*. Dissertation. Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik; Shaker Verlag GmbH.
- Kiedorf, G., Hoang, D.M., Müller, A., Jörke, A., Markert, J., Arellano-Garcia, H., Seidel-Morgenstern, A. & Hamel, C. (2014). Kinetics of 1-dodecene hydroformylation in a thermomorphic solvent system using a rhodium-biphephos catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 115, 31–48.

- King, E.L. & Altman, C. (1956). A Schematic Method of Deriving the Rate Laws for Enzyme-Catalyzed Reactions. *J. Phys. Chem.*, *60*(10), 1375–1378.
- Koeken, A.C., Bakker, S.J. de, Costerus, H.M., van den Broeke, L.J., Deelman, B.-J. & Keurentjes, J.T. (2008). Evaluation of pressure and correlation to reaction rates during homogeneously catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, *46*(1), 47–56.
- Kozuch, S. (2014). Is There Something New Under the Sun? Myths and Facts in the Analysis of Catalytic Cycles. In Ananikov, V.P. (Hrsg.), *Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis. Computational and Experimental Tools* (S. 217–248). Weinheim: Wiley-VCH.
- Kozuch, S. & Shaik, S. (2011). How to conceptualize catalytic cycles? The energetic span model. *Acc. Chem. Res.*, *44*(2), 101–110.
- Kranenburg, M., van der Burgt, Y.E.M., Kamer, P.C.J., van Leeuwen, P. W. N. M., Goubitz, K. & Fraanje, J. (1995). New Diphosphine Ligands Based on Heterocyclic Aromatics Inducing Very High Regioselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation. Effect of the Bite Angle. *Organometallics*, *14*(6), 3081–3089.
- Kraume, M. (2012). *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Berlin, Heidelberg: Springer.
- Kriston, I., Péntzes, G., Szijjártó, G., Szabó, P., Staniek, P., Földes, E. & Pukánszky, B. (2010). Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (Hostanox PAR 24) used as a processing stabiliser in polyolefins. *Polym. Degrad. Stab.*, *95*(9), 1883–1893.
- Kubis, C. (2012). *Untersuchungen zur Kinetik der Hydroformylierung mit Phosphit-modifizierten Rhodiumkatalysatoren unter Einsatz der in situ IR-Spektroskopie*. Dissertation. Universität Rostock.
- Kubis, C., Ludwig, R., Sawall, M., Neymeyr, K., Börner, A., Wiese, K.-D., Hess, D., Franke, R. & Selent, D. (2010). A Comparative In Situ HP-FTIR Spectroscopic Study of Bi- and Monodentate Phosphite-Modified Hydroformylation. *ChemCatChem*, *2*(3), 287–295.
- Lekhal, A., Chaudhari, R.V., Wilhelm, A.M. & Delmas, H. (1999). Mass transfer effects on hydroformylation catalyzed by a water soluble complex. *Catal. Today*, *48*(1-4), 265–272.
- Lemberg, M. & Sadowski, G. (2017). Predicting the Solvent Effect on Esterification Kinetics. *ChemPhysChem*, *18*(15), 1977–1980.
- Lemberg, M., Sadowski, G., Gerlach, M., Kohls, E., Stein, M., Hamel, C. & Seidel-Morgenstern, A. (2017). Predicting solvent effects on the 1-dodecene hydroformylation reaction equilibrium. *AIChE J.*, *63*(10), 4576–4585.
- Lemberg, M., Schomäcker, R. & Sadowski, G. (2018). Thermodynamic prediction of the solvent effect on a transesterification reaction. *Chem. Eng. Sci.*, *176*, 264–269.
- Lewis, W.K. & Whitman, W.G. (1924). Principles of Gas Absorption. *Ind. Eng. Chem.*, *16*(12), 1215–1220.
- Li, C., Widjaja, E., Chew, W. & Garland, M. (2002). Rhodium Tetracarbonyl Hydride: The Elusive Metal Carbonyl Hydride. *Angew. Chem. Int. Ed.*, *41*(20), 3785–3789.
- Liepe, F., Sperling, R. & Jembere, S. (Hrsg.) (1998). *Rührwerke. Theoretische Grundlagen, Auslegung und Bewertung*, Köthen: Fachhochschule Anhalt.
- Linke, S., McBride, K. & Sundmacher, K. (2020). Systematic Green Solvent Selection for the Hydroformylation of Long-Chain Alkenes. *ACS Sustainable Chem. Eng.*

- Liu, G. & Garland, M. (2000). The competitive and non-competitive hydroformylation of conjugated dienes starting with tetrarhodium dodecacarbonyl. An in-situ high-pressure infrared spectroscopic study. *J. Organomet. Chem.*, 608(1-2), 76–85.
- Logemann, M., Alders, M., Wist, M., Pyankova, V., Krakau, D., Gottschalk, D. & Wessling, M. (2020a). Can PDMS membranes separate aldehydes and alkenes at high temperatures? *J. Membr. Sci.*, 615, 118334.
- Logemann, M., Marinkovic, J.M., Schörner, M., José García-Suárez, E., Hecht, C., Franke, R., Wessling, M., Riisager, A., Fehrmann, R. & Haumann, M. (2020b). Continuous gas-phase hydroformylation of but-1-ene in a membrane reactor by supported liquid-phase (SLP) catalysis. *Green Chem.*, 22(17), 5691–5700.
- Luo, J., Wu, Y., Zijlstra, H.S., Harrington, D.A. & McIndoe, J.S. (2017). Mass transfer and convection effects in small-scale catalytic hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.*, 7(12), 2609–2615.
- Madon, R.J. & Iglesia, E. (2000). Catalytic reaction rates in thermodynamically non-ideal systems. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 163(1-2), 189–204.
- Maher, J.M., Babin, J.E., Billig, E., Bryant, D.R. & Leung, T.W. (1997). Improved hydroformylation process (EP0590613 B1).
- Marcelin, M.R. (1915). Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique. *Ann. Phys.*, 9(3), 120–231.
- Marin, G.B. & Yablonsky, G.S. (2011). *Kinetics of chemical reactions. Decoding complexity*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Marinkovic, J.M., Riisager, A., Franke, R., Wasserscheid, P. & Haumann, M. (2019). Fifteen Years of Supported Ionic Liquid Phase-Catalyzed Hydroformylation: Material and Process Developments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(7), 2409–2420.
- Markert, J., Brunsch, Y., Munkelt, T., Kiedorf, G., Behr, A., Hamel, C. & Seidel-Morgenstern, A. (2013). Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system. *Appl. Catal. A*, 462-463, 287–295.
- Martin, G., Mäki-Arvela, P., Murzin, D.Y. & Salmi, T. (2013). Solvent Effects in the Enantioselective Hydrogenation of Ethyl Benzoylformate. *Catal. Lett.*, 143(10), 1051–1060.
- Missen, R.W., Mims, C.A. & Saville, B.A. (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*, New York: Wiley.
- Moasser, B., Gladfelter, W.L. & Roe, D.C. (1995). Mechanistic Aspects of a Highly Regioselective Catalytic Alkene Hydroformylation using a Rhodium Chelating Bis(phosphite) Complex. *Organometallics*, 14(8), 3832–3838.
- Monk, P.M.S. (2005). *Physical chemistry. Understanding our chemical world*, Princeton, N.J.: Recording for the Blind & Dyslexic.
- Montelatici, S., van der Ent, A., Osborn, J.A. & Wilkinson, G. (1968). Further studies on the homogeneous hydrogenation of olefins by use of tris (tertiary phosphine)chlororhodium(I) complexes. *J. Chem. Soc. A*, 1054.
- Muilwijk, K.F., Kamer, P.C.J. & van Leeuwen, P. W. N. M. (1997). A bulky phosphite-modified rhodium catalyst for the hydroformylation of unsaturated fatty acid esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(3), 223–228.
- Murzin, D.Y. (2016). Solvent effects in catalysis: implementation for modelling of kinetics. *Catal. Sci. Technol.*, 6(14), 5700–5713.
- Murzin, D.Y. & Salmi, T. (2005). *Catalytic Kinetics*, Amsterdam: Elsevier.

- O'Connor, C. & Wilkinson, G. (1968). Selective homogeneous hydrogenation of alk-1-enes using hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium(I) as catalyst. *J. Chem. Soc. A*, 2665.
- Osborn, J.A., Wilkinson, G. & Young, J.F. (1965). Mild hydroformylation of olefins using rhodium catalysts. *Chem. Commun.*(2), 17.
- Pekař, M. (2005). Thermodynamics and foundations of mass-action kinetics. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 30(1-2), 3–113.
- Peterson, J.P. & Winter, A.H. (2019). Solvent Effects on the Stability and Delocalization of Aryl Dicyanomethyl Radicals: The Captodative Effect Revisited. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(32), 12901–12906.
- Pogrzeba, T., Illner, M., Schmidt, M., Milojevic, N., Esche, E., Repke, J.-U. & Schomäcker, R. (2019). Kinetics of Hydroformylation of 1-Dodecene in Microemulsion Systems Using a Rhodium Sulfoxantphos Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(11), 4443–4453.
- Pospech, J., Fleischer, I., Franke, R., Buchholz, S. & Beller, M. (2013). Alternative metals for homogeneous catalyzed hydroformylation reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52(10), 2852–2872.
- Ramachandran, P.A. & Chaudhari, R.V. (1983). *Three-phase catalytic reactors*, New York: Gordon and Breach Science Publishers.
- Reichardt, C. (1982). Solvent effects on chemical reactivity. *Pure Appl. Chem.*, 54(10).
- Reichardt, C. (2006). Solvents and Solvent Effects: An Introduction. *Org. Process Res. Dev.*, 11(1), 105–113.
- Reichardt, C. & Welton, T. (2011). *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH.
- Richardson, J.F. (Hrsg.) (2007). *Chemical & biochemical reactors & process control*, Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Riechert, O. (2015). *Phase equilibria and solvent effects in liquid-phase reactions*. Dissertation. Verlag Dr. Hut.
- Riechert, O., Husham, M., Sadowski, G. & Zeiner, T. (2015). Solvent effects on esterification equilibria. *AIChE J.*, 61(9), 3000–3011.
- Salamone, M., Milan, M., DiLabio, G.A. & Bietti, M. (2013). Reactions of the cumyloxyl and benzyloxyl radicals with tertiary amides. Hydrogen abstraction selectivity and the role of specific substrate-radical hydrogen bonding. *J. Org. Chem.*, 78(12), 5909–5917.
- Schäfer, E., Brunsch, Y., Sadowski, G. & Behr, A. (2012). Hydroformylation of 1-dodecene in the thermomorphic solvent system dimethylformamide/decane. Phase behavior-reaction performance-catalyst recycling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(31), 10296–10306.
- Schmidt, R., Griesbaum, K., Behr, A., Biedenkapp, D., Voges, H.-W., Garbe, D., Paetz, C., Collin, G., Mayer, D. & Höke, H. (2000). Hydrocarbons. In , *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Band 5) (S. 1–74). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Schwaab, M. & Pinto, J.C. (2007). Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1. Problems involving one kinetic constant. *Chem. Eng. Sci.*, 62(10), 2750–2764.
- Schwarze, M., Pogrzeba, T., Seifert, K., Hamerla, T. & Schomäcker, R. (2015). Recent developments in hydrogenation and hydroformylation in surfactant systems. *Catal. Today*, 247(0), 55–63.

- Schwetlick, K. & Habicher, W.D. (1995). Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends. *Angew. Makromolek. Chem.*, 232(1), 239–246.
- Seidel-Morgenstern, A. (Hrsg.) (2010). *Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Sharma, A., Lebigue, C.J., Deshpande, R.M., Kelkar, A.A. & Delmas, H. (2010). Hydroformylation of 1-Octene Using [Bmim][PF₆]-Decane Biphasic Media and Rhodium Complex Catalyst: Thermodynamic Properties and Kinetic Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49(21), 10698–10706.
- Shestakova, E.P., Varshavsky, Y.S., Khrustalev, V.N., Starova, G.L. & Smirnov, S.N. (2014). Rhodium(III) cationic methyl complexes containing dimethylformamide ligand, cis-[Rh(β -diket)(PPh₃)₂(CH₃)(DMF)][BPh₄] (β -diket = acetylacetonate or benzoylacetonate), in comparison with their acetonitrile analogs. *J. Organomet. Chem.*, 774, 1–5.
- Stehl, D., Milojević, N., Stock, S., Schomäcker, R. & Klitzing, R. von (2019). Synergistic Effects of a Rhodium Catalyst on Particle-Stabilized Pickering Emulsions for the Hydroformylation of a Long-Chain Olefin. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(7), 2524–2536.
- Steinborn, D. (2019). *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Berlin, Heidelberg: Springer.
- Stock, S., Schlander, A., Kempin, M., Geisler, R., Stehl, D., Spanheimer, K., Hondow, N., Micklethwaite, S., Weber, A., Schomäcker, R., Drews, A., Gallei, M. & Klitzing, R. von (2021). The quantitative impact of fluid vs. solid interfaces on the catalytic performance of pickering emulsions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23(3), 2355–2367.
- Strohmann, M., Vossen, J.T., Vorholt, A.J. & Leitner, W. (2020). Recycling of two molecular catalysts in the hydroformylation/aldol condensation tandem reaction using one multiphase system. *Green Chem.*, 22(23), 8444–8451.
- Ta, H.D. & Seidel-Morgenstern, A. (2017). Impact of Liquid-Phase Volume Changes on Estimating Reaction Rate Parameters: The Homogeneously Catalyzed Hydrolysis of Methyl Formate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56(45), 13086–13095.
- Tanaka, T. (2002). *Methods of Statistical Physics*, Cambridge: Cambridge University Press.
- Tolman, C.A. (1977). Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, 77(3), 313–348.
- Turanyi, T., Tomlin, A.S. & Pilling, M.J. (1993). On the error of the quasi-steady-state approximation. *J. Phys. Chem.*, 97(1), 163–172.
- Umicore (2021). Precious Metals Management. Prices. <https://pmm.umicore.com/en/prices/> (zuletzt überprüft am 9.7.2021).
- Umweltbundesamt (2021). Treibhausgas-Emissionen. Emissionsquellen. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/treibhausgas-emissionen/emissionsquellen#energie-stationar> (9.7.2021).
- Upadhyay, S.K. (2006). *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, s.l.: Springer-Verlag.
- van Elk, E., Borman, P., Kuipers, J. & Versteeg, G. (2001). Modelling of gas-liquid reactors — stability and dynamic behaviour of a hydroformylation reactor, influence of mass transfer in the kinetics controlled regime. *19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering ISCRE-19*, 56(4), 1491–1500.
- van Leeuwen, P. (2001). Decomposition pathways of homogeneous catalysts. *Catalyst Deactivation*, 212(1–2), 61–81.

- van Leeuwen, P. & Chadwick, J.C. (Hrsg.) (2011). *Homogeneous catalysts. Activity - Stability - Deactivation*, Chichester: Wiley.
- van Leeuwen, P. & Claver, C. (Hrsg.) (2002). *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers.
- van Leeuwen, P. & Roobeek, C.F. (1985). The hydroformylation of butadiene catalysed by rhodium-diphosphine complexes. *J. Mol. Catal.*, 31(3), 345–353.
- van Leeuwen, P., Walczuk, E.B., Grimmer, N.E. & Kamer, P.C.J. (2008). Production of Oxygenated Products(US20080033068 A1).
- van Leeuwen, P.W., Kamer, P.C.J., Reek, J.N. & Dierkes, P. (2000). Ligand Bite Angle Effects in Metal-catalyzed C-C Bond Formation. *Chem. Rev.*, 100(8), 2741–2770.
- van Leeuwen, P.W.N.M. & Kamer, P.C.J. (2018). Featuring Xantphos. *Catal. Sci. Technol.*, 8(1), 26–113.
- van Rooy, A., Kamer, P.C.J., van Leeuwen, P. W. N. M., Goubitz, K., Fraanje, J., Veldman, N. & Spek, A.L. (1996). Bulky Diphosphite-Modified Rhodium Catalysts. Hydroformylation and Characterization. *Organometallics*, 15(2), 835–847.
- van Rooy, A., Orij, E.N., Kamer, P.C.J. & van Leeuwen, P.W.N.M. (1995). Hydroformylation with a Rhodium/Bulky Phosphite Modified Catalyst. A Comparison of the Catalyst Behavior for Oct-1-ene, Cyclohexene, and Styrene. *Organometallics*, 14(1), 34–43. *Organometallics*, 14(1), 34–43.
- Varghese, J.J. & Mushrif, S.H. (2019). Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: a review. *React. Chem. Eng.*, 4(2), 165–206.
- Vilches-Herrera, M., Domke, L. & Börner, A. (2014). Isomerization-hydroformylation tandem reactions. *ACS Catal.*, 4(6), 1706–1724.
- Vogelpohl, C., Brandenbusch, C. & Sadowski, G. (2013). High-pressure gas solubility in multi-component solvent systems for hydroformylation. Part I: Carbon monoxide solubility. *J. Supercrit. Fluids*, 81(0), 23–32.
- Vogelpohl, C., Brandenbusch, C. & Sadowski, G. (2014). High-pressure gas solubility in multi-component solvent systems for hydroformylation. Part II: Syngas solubility. *J. Supercrit. Fluids*, 88(0), 74–84.
- Vogl, C., Paetzold, E., Fischer, C. & Kragl, U. (2005). Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 232(1–2), 41–44.
- Walczuk, E.B., Kamer, P.C.J. & van Leeuwen, P. W. N. M. (2003). Dormant States of Rhodium Hydroformylation Catalysts. Carboalkoxyrhodium Complex Formed from Enones in the Alkene Feed. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(38), 4665–4669.
- Walker, D.C. & Conway, H.S. (1953). Determination of Hydroperoxides in Petroleum Products. *Anal. Chem.*, 25(6), 923–925.
- Wang, S., Zhang, J., Peng, F., Tang, Z. & Sun, Y. (2020). Enhanced Hydroformylation in a Continuous Flow Microreactor System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(1), 88–98.
- Wangler, A., Böttcher, D., Hüser, A., Sadowski, G. & Held, C. (2018a). Prediction and Experimental Validation of Co-Solvent Influence on Michaelis Constants: A Thermodynamic Activity-Based Approach. *Chem. Eur. J.*, 24(61), 16418–16425.

- Wangler, A., Böttcher, D., Hüser, A., Sadowski, G. & Held, C. (2018b). Prediction and Experimental Validation of Co-Solvent Influence on Michaelis Constants: A Thermodynamic Activity-Based Approach. *Chem. Eur. J.*, 24(61), 16418–16425.
- Wangler, A., Canales, R., Held, C., Luong, T.Q., Winter, R., Zaitsau, D.H., Verevkin, S.P. & Sadowski, G. (2018c). Co-solvent effects on reaction rate and reaction equilibrium of an enzymatic peptide hydrolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(16), 11317–11326.
- Wangler, A., Hüser, A., Sadowski, G. & Held, C. (2019a). Simultaneous Prediction of Cosolvent Influence on Reaction Equilibrium and Michaelis Constants of Enzyme-Catalyzed Ketone Reductions. *ACS omega*, 4(4), 6264–6272.
- Wangler, A., Loll, R., Greinert, T., Sadowski, G. & Held, C. (2019b). Predicting the high concentration co-solvent influence on the reaction equilibria of the ADH-catalyzed reduction of acetophenone. *J. Chem. Thermodyn.*, 128, 275–282.
- Wangler, A., Schmidt, C., Sadowski, G. & Held, C. (2018d). Standard Gibbs Energy of Metabolic Reactions: III The 3-Phosphoglycerate Kinase Reaction. *ACS omega*, 3(2), 1783–1790.
- Webb, P.B., Kunene, T.E. & Cole-Hamilton, D.J. (2005). Continuous flow homogeneous hydroformylation of alkenes using supercritical fluids. *Green Chem.*, 7(5), 373–379.
- White, W.B., Johnson, S.M. & Dantzig, G.B. (1958). Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *J. Chem. Phys.*, 28(5), 751–755.
- Yaws, C.L. (1999). *Chemical properties handbook. Physical, thermodynamic, environmental, transport, and health related properties for organic and inorganic chemicals*, New York: McGraw-Hill.
- Zagajewski, M., Dreimann, J. & Behr, A. (2014). Verfahrensentwicklung vom Labor zur Mini-plant: Hydroformylierung von 1-Dodecen in thermomorphen Lösungsmittelsystemen. *Chem. Ing. Tech.*, 86(4), 449–457.
- Zhang, B., Jiao, H., Michalik, D., Kloß, S., Deter, L.M., Selent, D., Spannenberg, A., Franke, R. & Börner, A. (2016). Hydrolysis Stability of Bidentate Phosphites Utilized as Modifying Ligands in the Rh-Catalyzed n-Regioselective Hydroformylation of Olefins. *ACS Catal.*, 6(11), 7554–7565.

Appendizes

Inhaltsverzeichnis

A	Theorie und Modellierung.....	A-5
A.1	Bewertung des Reaktionsvolumens	A-5
A.1.1	Fall 1: Konstantes Volumen	A-6
A.1.2	Fall 2: Ideale Mischungen	A-6
A.1.3	Fall 3: Beschreibung realer Mischungen.....	A-7
A.2	Phasengleichgewicht	A-8
A.3	Quantifizierung der Dosierung von Gasgemischen.....	A-10
A.4	Chemisches Gleichgewicht	A-11
A.5	Potenzansatz zur Beschreibung der Reaktionskinetik in realen Lösungen.....	A-13
B	Experimentelle Details.....	B-1
B.1	Reaktorkonfigurationen	B-1
B.2	Versuchsdurchführung und Chemikalien.....	B-3
B.2.1	Standard-Prozedur – Experimente zur Hydroformylierung	B-3
B.2.2	Standard-Prozedur – Experimente zur Isomerisierung und Hydrierung	B-3
B.2.3	Optimierte Prozedur - Hydroformylierung.....	B-4
C	Reaktionsanalyse.....	C-1
C.1	Charakterisierung von Stofftransport-Koeffizienten.....	C-1
C.2	Einfluss der Rührerdrehzahl	C-4
C.3	Lagerstabilität von aufgereinigtem 1-Dodecen.....	C-5
C.4	¹ H-NMR verschiedener BiPhePhos-Chargen	C-5
C.5	Lösungsmittel-Einfluss für das TMS Decan/PC	C-6
D	Modell-Diskriminierung.....	D-1
D.1	Bestimmung und Quantifizierung von Dodecen-Isomeren	D-1
D.2	Parameterstudie zur Vergleichbarkeit kinetischer Parameter.....	D-2
D.3	Mögliche Kompensationen des Einflusses von Aktivitätskoeffizienten	D-5

A Theorie und Modellierung

In diesem Abschnitt werden ergänzende theoretische Grundlagen zur Modellierung von Gas/Flüssig-Reaktionen erläutert. Darüber hinaus werden wichtige Thermodynamische Grundlagen kurz erörtert und eine Verknüpfung zwischen dem chemischen Gleichgewicht und der kinetischen Modellierung einer Reaktion hergestellt. In den kommenden Abschnitten werden folgende ergänzende Inhalte zu Kapitel 2 erläutert:

- Bewertung des Reaktionsvolumens zur korrekten Bilanzierung chemischer Reaktoren
- Phasengleichgewichte zur thermodynamischen Beschreibung realer Mischungen (Lösungsmittel-Einfluss) unter Verwendung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten
- Quantifizierung der Dosierung von Gasgemischen zur Modellierung der Gasphasen-Zusammensetzung
- Thermodynamische Beschreibung des chemischen Gleichgewichts der Reaktion
- Thermodynamisch-konsistente Beschreibung der Kinetik einer Reaktion auf Grundlage des chemischen Gleichgewichts

A.1 Bewertung des Reaktionsvolumens

Die korrekte Bilanzierung chemischer Reaktoren unter Berücksichtigung des Reaktionsvolumens $V^{(L)}$ ist für die Quantifizierung der Reaktionskinetik von besonderer Bedeutung. Für die nachfolgende Betrachtung werden zur Vereinfachung nur die flüssigen Reaktanden i in der Stoffbilanz Gl. 2-5 berücksichtigt, sodass der Stofftransport vernachlässigt werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass keine gasförmigen Reaktanden zur Reaktion notwendig sind. Unter Berücksichtigung mehrerer ablaufender Reaktionen j in einer homogenen, flüssigen Phase (L) gilt für die zeitliche Änderung der Stoffmenge n einer Komponente i die Stoffbilanz Gl. (2-5) mithilfe der Definition des Reaktionsterms R_i in Gl. (2-22) zu:

$$\frac{dn_i^{(L)}}{dt} = V^{(L)} \cdot \sum_j \nu_{i,j} \cdot r_j \quad (\text{A-1})$$

Hierin ist $V^{(L)}$ das Reaktionsvolumen, $\nu_{i,j}$ der stöchiometrische Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j und r_j die volumenspezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j . Für die implizierte zeitliche Änderung der Konzentration c gilt mit $n = cV$:

$$\frac{dn_i^{(L)}}{dt} = V^{(L)} \cdot \frac{dc_i}{dt} + c_i \cdot \frac{dV^{(L)}}{dt} \quad (\text{A-2})$$

Aufgrund des volumetrischen Bezugs der Reaktionsraten kann das Reaktionsvolumen $V^{(L)}$ als Bilanzraum einen signifikanten Einfluss auf die Quantifizierung der Reaktionskinetik haben. Durch Ta und Seidel-Morgenstern (2017) wurde der Einfluss von Volumenänderungen auf die Schätzung

kinetischer Parameter in der homogen-katalysierten Hydrolyse von Methylformiat untersucht. In Abhängigkeit unterschiedlicher Szenarien zur Berücksichtigung von Volumenänderungen wurden signifikante Abweichungen der absoluten Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion von bis zu 9,4 % gefunden. Aus diesem Grund sollen in Anlehnung an die Veröffentlichung von Ta und Seidel-Morgenstern (2017) drei verschiedene Fälle für die Berücksichtigung des Reaktionsvolumens $V^{(L)}$ bzw. dessen Änderung während der chemischen Reaktion diskutiert werden.

A.1.1 Fall 1: Konstantes Volumen

Im einfachsten Fall wird angenommen, dass das Reaktionsvolumen konstant bleibt:

$$\frac{dV^{(L)}}{dt} = 0 \quad (\text{A-3})$$

Somit ist das Volumen der Reaktionsmischung V^{const} definiert über die initiale Stoffmengen $n_i^{(L),0}$, die molare Masse M der Komponenten i sowie dem spezifischen Volumen $v_{0,i}$ der Komponenten i als Reinstoffe:

$$\text{für } t = 0 \quad V^{(L)} = V^{\text{const}} = \sum_{i=1}^{N_K} M_i v_{0,i} n_i^{(L),0} \quad (\text{A-4})$$

$$\text{mit} \quad v_{0,i} = \frac{1}{\rho_{0,i}(T)} \quad (\text{A-5})$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Stoffbilanz Gl. (A-1) ergibt sich mit Gl. (A-3) und Gl. (A-4) die konzentrationsbasierte Stoffbilanz zu:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \quad (\text{A-6})$$

A.1.2 Fall 2: Ideale Mischungen

Das Reaktionsvolumen einer idealen Mischung V^{id} ändert sich mit dem Fortschreiten der Reaktionen aufgrund der Veränderung der Zusammensetzung. Es werden keine Wechselwirkungen zwischen den Komponenten i in der Mischung berücksichtigt, sodass Reinstoffdaten zur Berechnung des Reaktionsvolumens verwendet werden:

$$V^{(L)} = V^{\text{ideal}} = \sum_{i=1}^{N_K} M_i v_{0,i} n_i^{(L)}(t) \quad (\text{A-7})$$

Die zeitliche Änderung des Volumens ist mit der zeitlichen Änderung der Zusammensetzung über die Raten der Reaktionen verknüpft. In Folge der ablaufenden Reaktionen werden Komponenten mit unterschiedlichen spezifischen Volumina entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion abgebaut und gebildet:

$$\frac{dV^{(L)}}{dt} = \sum_{i=1}^{N_K} \left(M_i v_{0,i} \cdot \frac{dn_i^{(L)}}{dt} \right) = V^{\text{id}} \cdot \sum_{i=1}^{N_K} \left(M_i v_{0,i} \cdot \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \right) \quad (\text{A-8})$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Stoffbilanz Gl. (A-1) ergibt sich mit Gl. (A-7) und Gl. (A-8) die konzentrationsbasierte Stoffbilanz zu:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j - c_i \cdot \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} \left(M_i v_{0,i} \cdot \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} r_j \right)}_{=0 \text{ für } V^{(L)} = \text{const}} \quad (\text{A-9})$$

A.1.3 Fall 3: Beschreibung realer Mischungen

Das Reaktionsvolumen einer realen Mischung V^{real} ändert sich mit dem Fortschreiten der Reaktionen aufgrund der Veränderung der Zusammensetzung. Im Unterschied zur idealen Mischung werden Wechselwirkungen zwischen den Komponenten i in der Mischung berücksichtigt. Das Reaktionsvolumen der realen Mischung setzt sich aus dem Volumen der idealen Mischung V^{ideal} und dem Exzess-Volumen V^{E} zusammen:

$$V^{(L)} = V^{\text{real}} = V^{\text{ideal}} + V^{\text{E}} \quad (\text{A-10})$$

Das Exzess-Volumen V^{E} ist über die Druckabhängigkeit der Freien Exzessenthalpie g^{E} zugänglich (Gmehling & Kolbe 1992, S. 94, 127)

$$\left(\frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial p} \right)_{T,x} = \frac{V^{\text{E}}}{n_{\text{tot}}} \quad (\text{A-11})$$

mit
$$g^{\text{E}} = \sum_{i=1}^{N_K} x_i \cdot \bar{g}_i^{\text{E}} \quad (\text{A-12})$$

und
$$\bar{g}_i^{\text{E}} = \left(\frac{\partial n_{\text{tot}} \cdot g^{\text{E}}}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_k} = RT \cdot \ln \gamma_i^x \quad (\text{A-13})$$

Aus Gl. (A-11) bis (A-13) wird deutlich, dass V^{E} abhängig vom Molenbruch x sowie dem Aktivitätskoeffizienten γ^x der Komponenten i ist. Die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten in der Reaktionsmischung werden durch den Aktivitätskoeffizienten γ abgebildet. Im Vergleich zur idealen Mischung ist das Volumen der realen Mischung verkleinert ($V^{\text{E}} < 0$) oder vergrößert ($V^{\text{E}} > 0$) in Abhängigkeit der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. V^{E} kann alternativ über das spezifische Exzess-Volumen v^{E} ausgedrückt werden:

$$V^{\text{E}} = v^{\text{E}} m_{\text{tot}} = v^{\text{E}} n_{\text{tot}} \cdot \sum_{i=1}^{N_K} x_i M_i \quad (\text{A-14})$$

Mit Gl. (A-10) gilt für die zeitliche Änderung der Reaktionsvolumens:

$$\frac{dV^{(L)}}{dt} = \frac{dV^{id}}{dt} + \frac{dV^E}{dt} \quad (A-15)$$

Unter Berücksichtigung der allgemeinen Stoffbilanz Gl. (A-1) ergibt sich mit Gl. (A-10) und (A-15) sowie Gl. (A-8) die konzentrationsbasierte Stoffbilanz zu:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} \cdot r_j - \frac{c_i}{V_{real}} \cdot \underbrace{\left[\frac{dV^E}{dt} + V_{ideal} \cdot \sum_{i=1}^{N_K} \left(M_i \nu_{0,i} \cdot \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{i,j} \cdot r_j \right) \right]}_{=0 \text{ für } \frac{dV^E}{dt}=0 \text{ und } \frac{dV^{id}}{dt}=0} \quad (A-16)$$

A.2 Phasengleichgewicht

Das Gas/Flüssig-Phasengleichgewicht (GLE) dient als Ausgangspunkt für die thermodynamische Beschreibung realer Mischungen (Lösungsmittel-Einfluss) unter Verwendung von Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten.

Für die zeitliche Änderung der Stoffmenge n einer Komponente i in den Phasen (G) und (L) gilt im Gas/Flüssig-Gleichgewicht (GLE):

$$\frac{dn_i^{(G)}}{dt} = \frac{dn_i^{(L)}}{dt} = 0 \quad (A-17)$$

Thermodynamisch ist das GLE charakterisiert durch gleiche Temperaturen, Drücke sowie chemische Potentiale μ der Komponenten i in den Phasen (G) und (L):

$$\begin{aligned} T^{(G)} &= T^{(L)} \\ p_i^{(G)} &= p_i^{(L)} \\ \mu_i^{(G)} &= \mu_i^{(L)} \end{aligned} \quad (A-18)$$

Zur Beschreibung von Phasengleichgewichten ist die Freie Enthalpie G (Gibbs-Energie) eine wichtige Zustandsgröße. Ausgehend von der Fundamentalgleichung

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{N_{\text{Komp}}} \mu_i dn_i \quad (A-19)$$

beschreibt das chemische Potential μ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck die Änderung der Freien Enthalpie mit der Änderung der Stoffmenge der Komponente i in einer Mischung und entspricht der partiellen molare Freien Enthalpie \bar{g}_i (Gmehling & Kolbe 1992, S. 85–86):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \left(\frac{\partial n_{\text{tot}} g}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \bar{g}_i \quad (A-20)$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung (Tanaka 2002, S. 43)

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (A-21)$$

und der idealen Gasgleichung

$$pV = nRT \quad (\text{A-22})$$

ergibt sich das chemische Potential des reinen, idealen Gases μ_{0i}^{id} der Komponente i bei konstanter Temperatur durch Integration von Gl. (A-21)

$$n_i \int_{\mu_{0i}^{id}(T, p^+)}^{\mu_{0i}^{id}(T, p)} d\mu_{0i}^{id} = n_i RT \int_{p^+}^p \frac{1}{p} dp$$

zu

$$\mu_{0i}^{id}(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{p}{p^+} \quad (\text{A-23})$$

mit dem Standarddruck $p^+ = 1 \text{ bar}$. Für das chemische Potential μ_i^{id} der Komponente i in der idealen Mischung gilt analog zu Gl. (A-23)

$$\mu_i^{id}(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{p_i}{p^+} \quad (\text{A-24})$$

Mit dem Partialdruck $p_i = x_i \cdot p$ und Gl. (A-24) ergibt sich μ_i^{id} weiter zu

$$\mu_i^{id}(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{p}{p^+} + RT \ln x_i = \mu_{0i}^{id}(T, p) + RT \ln x_i \quad (\text{A-25})$$

Der Referenzzustand in Gl. (A-25) ist nun das reine, ideale Gas bei Systemdruck p . Zur Beschreibung reiner, realer Stoffe wird die Fugazität f eingeführt, welche die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt und „[...] so etwas wie einen korrigierten Druck dar[stellt]“ (Gmehling & Kolbe 1992, S. 24). Für das chemische Potential reiner realer Stoffe gilt analog zu Gl. (A-23)

$$\begin{aligned} \mu_{0i}(T, p) &= \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{f_{0i}(T, p)}{p^+} = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{f_{0i} \cdot p}{p^+ \cdot p} \\ &= \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{p}{p^+} + RT \ln \frac{f_{0i}}{p} = \mu_{0i}^{id}(T, p) + RT \ln \varphi_{0i} \end{aligned} \quad (\text{A-26})$$

mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_{0i} des reinen realen Stoffes

$$\varphi_{0i} = \frac{f_{0i}(T, p)}{p} \quad \text{mit} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \varphi_{0i} = 1 \quad (\text{A-27})$$

Für das chemische Potential μ_i der Komponente i in der realen Mischung gilt analog zu Gl. (A-26) unter Berücksichtigung der Fugazität f_i

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p) &= \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{f_i}{p^+} = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{\varphi_i \cdot p_i}{p^+} \\ &= \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{p}{p^+} + RT \ln(\varphi_i \cdot x_i) = \mu_{0i}^{id}(T, p) + RT \ln(\varphi_i \cdot x_i) \end{aligned} \quad (\text{A-28})$$

mit dem Fugazitätskoeffizienten φ_i des realen Stoffes in der Mischung

$$\varphi_i = \frac{f_i(T, p, x_i)}{p_i} \quad \text{mit} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \quad (\text{A-29})$$

Im Phasengleichgewicht (GLE) gilt für die Komponente i in den beiden Phasen (G) und (L) folglich mit Gl. (A-18) und (A-28) das Isofugazitätskriterium:

$$\begin{aligned} f_i^{(G)} &= f_i^{(L)} \\ x_i^{(G)} \varphi_i^{(G)} p &= x_i^{(L)} \varphi_i^{(L)} p \end{aligned} \quad (\text{A-30})$$

Der Referenzzustand in Gl. (A-28) ist der reine, ideale Stoff bei Systemdruck p . Durch Substitution von $\mu_{0i}^{id}(T, p)$ in Gl. (A-28) durch Gl. (A-26) ergibt sich als neuer Referenzzustand der reine, reale Stoff ($\mu_{0i}(T, p)$) bei Systemdruck p . Somit ergibt sich abschließend das chemische Potential μ_i in der realen Mischung alternativ zu Gl. (A-28) zu

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p) &= \mu_{0i}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} = \mu_{0i}(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^x \\ &= \mu_{0i}(T, p) + RT \ln a_i \end{aligned} \quad (\text{A-31})$$

mit dem molenbruchbasierten Aktivitätskoeffizienten γ_i^x

$$\gamma_i^x = \frac{\varphi_i}{\varphi_{0i}} = \frac{f_i \cdot p}{f_{0i} \cdot p_i} = \frac{f_i \cdot p}{f_{0i} \cdot p \cdot x_i} = \frac{f_i}{f_{0i}} \cdot \frac{1}{x_i} \quad (\text{A-32})$$

der thermodynamischen Aktivität a_i

$$a_i = \frac{f_i}{f_{0i}} = x_i \gamma_i^x = c_i \gamma_i^c \cdot \frac{1}{c^+} \quad (\text{A-33})$$

der Standard-Konzentration $c^+ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ sowie dem konzentrationsbasierten Aktivitätskoeffizienten γ_i^c

$$\gamma_i^c = \frac{\gamma_i^x c^+}{c_{tot}} = \frac{f_i}{f_{0i}} \cdot \frac{c^+}{c_i} \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{c_i}{c_{tot}} \quad (\text{A-34})$$

A.3 Quantifizierung der Dosierung von Gasgemischen

Für ein Zweiphasensystem bestehend aus einer Gasphase (G) und einer Flüssigphase (L) soll die Stoffbilanz für zwei Komponenten A und B in beiden Phasen formuliert werden. Dies ist ein abstrahiertes Beispiel der Hydroformylierung, bei der die beiden Gase CO und H₂ in die flüssige Phase eingebracht werden müssen, um dort zu reagieren. Beide Komponenten i werden von (G) nach (L) transportiert (\dot{n}^{ST}) und reagieren dort (R). Der dadurch entstehende Verlust der Komponente i in der Phase (G) soll durch eine Dosierung ($\dot{n}^{D_{os}}$) aus einem Reservoir kompensiert werden. Die Stoffbilanz beider Komponenten in der Phase (G) lässt sich demnach folgendermaßen formulieren:

$$\frac{dn_A^{(G)}}{dt} \rightarrow \frac{dp_A}{dt} = (-\dot{n}_A^{\text{ST}} + \dot{n}_A^{\text{Dos}}) \cdot \frac{RT}{V^{(G)}} \quad (\text{A-35})$$

$$\frac{dn_B^{(G)}}{dt} \rightarrow \frac{dp_B}{dt} = (-\dot{n}_B^{\text{ST}} + \dot{n}_B^{\text{Dos}}) \cdot \frac{RT}{V^{(G)}} \quad (\text{A-36})$$

Für die Dosierung beider Komponenten \dot{n}^{Dos} aus dem Reservoir soll ein konstantes molares Verhältnis y angenommen werden:

$$\frac{\dot{n}_A^{\text{Dos}}}{\dot{n}_B^{\text{Dos}}} = y_{AB} \quad (\text{A-37})$$

Darüber hinaus soll für die Dosierung gelten, dass diese instantan den Verlust der Komponenten i kompensiert, sodass der Gesamtdruck p_{tot} konstant bleibt:

$$\frac{dp_{\text{tot}}}{dt} = \frac{dp_A}{dt} + \frac{dp_B}{dt} = 0 \quad (\text{A-38})$$

Unter Zuhilfenahme der Gl. (A-35) bis (A-38) ergibt sich die Dosierung der Komponente A in Abhängigkeit des Stoffübergangs \dot{n}^{ST} beider Komponenten i zu:

$$-\dot{n}_A^{\text{ST}} + \dot{n}_A^{\text{Dos}} - \dot{n}_B^{\text{ST}} + \dot{n}_B^{\text{Dos}} = -\dot{n}_A^{\text{ST}} - \dot{n}_B^{\text{ST}} + \dot{n}_A^{\text{Dos}} \cdot \left(1 + \frac{1}{y_{AB}}\right) = 0$$

$$\dot{n}_A^{\text{Dos}}(t) = \frac{\dot{n}_A^{\text{ST}} + \dot{n}_B^{\text{ST}}}{\left(1 + \frac{1}{y_{AB}}\right)} \quad (\text{A-39})$$

Somit gilt für die zeitliche Änderung der Komponenten A und B in der Gasphase:

$$\frac{dp_A}{dt} = \left(-\dot{n}_A^{\text{ST}} + \frac{\dot{n}_A^{\text{ST}} + \dot{n}_B^{\text{ST}}}{\left(1 + \frac{1}{y_{AB}}\right)}\right) \cdot \frac{RT}{V^{(G)}} \quad (\text{A-40})$$

$$\frac{dp_B}{dt} = \left(-\dot{n}_B^{\text{ST}} + \frac{\dot{n}_A^{\text{ST}} + \dot{n}_B^{\text{ST}}}{\left(1 + \frac{1}{y_{AB}}\right) y_{AB}}\right) \cdot \frac{RT}{V^{(G)}} \quad (\text{A-41})$$

A.4 Chemisches Gleichgewicht

Das thermodynamische Gleichgewicht einer Reaktion ist charakterisiert durch ein Minimum der Freien Enthalpie:

$$(dG)_{T,p,n_i} = 0 \quad (\text{A-42})$$

Mit Gl. (A-19) folgt bei konstanter Temperatur und konstantem Druck:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{A-43})$$

Die differentielle Änderung der Stoffmenge kann über die Reaktionslaufzahl ξ und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i der Komponente i in der Reaktion ausgedrückt werden

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (\text{A-44})$$

und ergibt sich mit Gl. (A-43) im chemischen Gleichgewicht zu

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{A-45})$$

Zur Beschreibung des chemischen Potentials können nun die Definition der Fugazität oder der Aktivität verwendet werden, welche sich durch den chemischen Referenzzustand unterscheiden.

Unter Verwendung der Fugazität f_i

$$\mu_i(T, p) = \mu_{0i}^{id}(T, p^+) + RT \ln \frac{f_i}{p^+} = \mu_{0i}^{id}(T, p) + RT \ln(\varphi_i \cdot x_i) \quad (\text{A-28})$$

ergibt sich Gl. (A-45) zu

$$0 = \underbrace{\sum \nu_i \mu_{0i}^{id}(T, p^+)}_{\Delta^R g^+(T)} + RT \cdot \underbrace{\sum \nu_i \cdot \ln \frac{f_i}{p^+}}_{\ln K^f} = 0 \quad (\text{A-46})$$

mit der Freien Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta^R g^+$

$$\Delta^R g^+(T) = \sum \nu_i \mu_{0i}^{id}(T, p^+) = \sum \nu_i \cdot \bar{g}_{0i}^+(T, p^+) \quad (\text{A-47})$$

und der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K^f

$$K^f = \prod_i \left(\frac{f_i}{p^+} \right)^{\nu_i} = \underbrace{\prod_i (\varphi_i)^{\nu_i}}_{K^\varphi} \cdot \underbrace{\prod_i (x_i)^{\nu_i} \cdot \left(\frac{p}{p^+} \right)^{\sum \nu_i}}_{K^p} \quad (\text{A-48})$$

ergibt sich Gl. (A-46) zu

$$\Delta^R g^+(T) = -RT \cdot \ln K^f \quad (\text{A-49})$$

Die Gleichgewichtskonstante K^f ist hierbei nur von der Temperatur abhängig. Aus Gl. (A-48) ist ersichtlich, dass die Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht (K^p) und damit die Lage vom Druck abhängt. Die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten lässt sich über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung für die Freie Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta^R g^+(T, p^+) = \Delta^R h^+(T, p^+) - T \Delta^R s^+(T, p^+) \quad (\text{A-50})$$

und der Legendre-Transformation dergleichen beschreiben:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta^R g^+(T, p^+)}{RT} \right)}{\partial T} = - \frac{\Delta^R h^+(T, p^+)}{RT^2} \quad (\text{A-51})$$

Mit Gl. (A-49) ergibt sich die van-'t-Hoff-Gleichung für die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:

$$\frac{\partial(\ln K^f)}{\partial T} = \frac{\Delta^R h^+(T, p^+)}{RT^2} \quad (\text{A-52})$$

Die Standardreaktionsgrößen $\Delta^R \{g/h/s\}^+$ in Gl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind durch die entsprechenden Standardbildungsgrößen $\Delta^B \{g/h/s\}_i^+$ der an der Reaktion beteiligten Komponenten i gegeben:

$$\Delta^R \{g/h/s\}^+(T, p^+) = \sum_i \nu_i \Delta^B \{g/h/s\}_i^+(T, p^+) \quad (\text{A-53})$$

A.5 Potenzansatz zur Beschreibung der Reaktionskinetik in realen Lösungen

In Analogie zur Ableitung des Potenzansatzes auf Grundlage von Konzentrationen in Abschnitt 2.3.1 soll im Folgenden ein Ansatz auf Grundlage thermodynamischer Aktivitäten hergeleitet werden.

Für eine reale Lösung unter Berücksichtigung von ungleichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen wie sie in Lösungsmitteln vorkommen, kann die Reaktionsgeschwindigkeit nun thermodynamisch konsistent auf Grundlage der Aktivität (Gl. (A-31)) und Gl. (A-33) hergeleitet werden:

$$0 = \sum \nu_{i,j} \cdot \mu_{0i}(T, p) + RT \sum \nu_{i,j} \cdot \ln a_i = 0 \quad (\text{A-54})$$

Die Gleichgewichtskonstante K^a ist im Vergleich zu K^f (Gl. (A-48)) neben der Temperatur zusätzlich vom Druck abhängig:

$$\Delta^R g_j^+(T, p) = -RT \cdot \ln K_j^a \quad (\text{A-55})$$

mit
$$\Delta^R g_j^+(T, p) = \sum \nu_{i,j} \cdot \mu_{0i}(T, p) = \sum \nu_{i,j} \cdot \bar{g}_{0i}^+(T, p) \quad (\text{A-56})$$

und
$$K_j^a = \prod_i (a_i)^{\nu_{i,j}} = \underbrace{\prod_i (\gamma_i^x)^{\nu_{i,j}}}_{K_j^{\gamma,x}} \cdot \underbrace{\prod_i (x_i)^{\nu_{i,j}}}_{K_j^x} \quad (\text{A-57})$$

oder
$$K_j^a = \prod_i (a_i)^{\nu_{i,j}} = \underbrace{\prod_i (\gamma_i^c)^{\nu_{i,j}}}_{K_j^{\gamma,c}} \cdot \underbrace{\prod_i (c_i)^{\nu_{i,j}}}_{K_j^c} \quad (\text{A-58})$$

Entscheidend ist nun die Definition der kinetischen Gleichgewichtskonstante K^{kin} :

$$K_j^{\text{kin}} = \frac{k_j^{a,\text{hin}}}{k_j^{a,\text{rück}}} = K_j^a = \frac{\prod_{l=1}^{N_{\text{Produkte}}} (a_l)^{\nu_{l,j}^{\text{rück}}}}{\prod_{k=1}^{N_{\text{Edukte}}} (a_k)^{|\nu_{k,j}^{\text{hin}}|}} \quad \text{mit} \quad k, l \in i \quad (\text{A-59})$$

Im Gleichgewicht der Reaktion gilt demnach mit Gl. (A-54),(A-55) und (A-59)

$$0 = -RT \cdot \ln K_j^a + RT \cdot \ln K_j^{\text{kin}} \quad (\text{A-60})$$

sowie

$$\frac{K_j^{\text{kin}}}{K_j^a} = \frac{k_j^{a,\text{hin}}}{k_j^{a,\text{rück}}} \cdot \frac{\prod_{k=1}^{N_{\text{Edukte}}} (a_k)^{|\nu_{k,j}^{\text{hin}}|}}{\prod_{l=1}^{N_{\text{Produkte}}} (a_l)^{\nu_{l,j}^{\text{rück}}}} = \frac{r_{\text{hin}}}{r_{\text{rück}}} = 1 \quad (\text{A-61})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_j unter Berücksichtigung molekularer Wechselwirkungen (Nichtidealitäten wie Lösungsmittel-Einflüsse) ist demnach eine Funktion der thermodynamischen Aktivitäten a aller an der Reaktion beteiligten Komponenten i

$$r_j^{\text{hin}} = f(a_k, T) = k_j^{a,\text{hin}}(T) \cdot \prod_i (a_k)^{\nu_{k,j}^{\text{hin}}} \quad (\text{A-62})$$

$$r_j^{\text{rück}} = f(a_l, T) = k_j^{a,\text{rück}}(T) \cdot \prod_i (a_l)^{\nu_{l,j}^{\text{rück}}}$$

mit der intrinsischen Geschwindigkeitskonstanten k_j^a . Im Hinblick auf die Struktur ist Gl. (A-62) ein sehr einfaches Modell (Potenzansatz), welches von einer Elementarreaktion ausgeht und somit die stöchiometrischen Koeffizienten in den Potenzen berücksichtigt. Dies bedeutet keine Bildung von Intermediaten durch Zwischenschritte zur Bildung von Produkten.

B Experimentelle Details

Zur experimentellen Realisierung sind im Rahmen dieser Arbeit Reaktoren mit unterschiedlichen Konfigurationen zum Einsatz gekommen, welche sich im Wesentlichen durch die Reaktor- und Rührergeometrie unterscheiden. In den folgenden Abschnitten werden Details zum experimentellen Aufbau verschiedener Reaktorkonfigurationen und zur Versuchsdurchführung der kinetischen Experimente erläutert.

B.1 Reaktorkonfigurationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Reaktoren mit unterschiedlichen Konfigurationen zum Einsatz gekommen, welche sich im Wesentlichen durch den Maßstab und die Reaktor- und Rührergeometrie unterscheiden. Besonders die Rührergeometrie und die Rührerdrehzahl hatte einen entscheidenden Einfluss auf den Gas/Flüssig-Stofftransport der Gase CO und H₂ in die Reaktionsmischung. Alle Reaktorkonfigurationen verfügten über vergleichbare Reaktoraufbauten, welche eine vergleichbare Funktionalität zur Gasversorgung, Vorbehandlung und Versuchsdurchführung gewährleisteten (Abb. B-1).

Für die Reaktorkonfiguration R1 (75 mL) wurden Edelstahlreaktoren (316L) verwendet, welche über ein *Serie 5000* Mehrfachreaktorsystem der Fa. Parr Instrument (USA) mit entsprechender Steuerung betrieben wurden. Der Reaktor wurde über einen Magnetantrieb mit Rührfisch gerührt. Die Gasversorgung erfolgte über Leitungsdruckminderer und wurde manuell geregelt. Der Druck wurde mithilfe eines Druckmessumformers der Fa. Ashcroft Instruments GmbH (Modell: G2, $\pm 1\%$

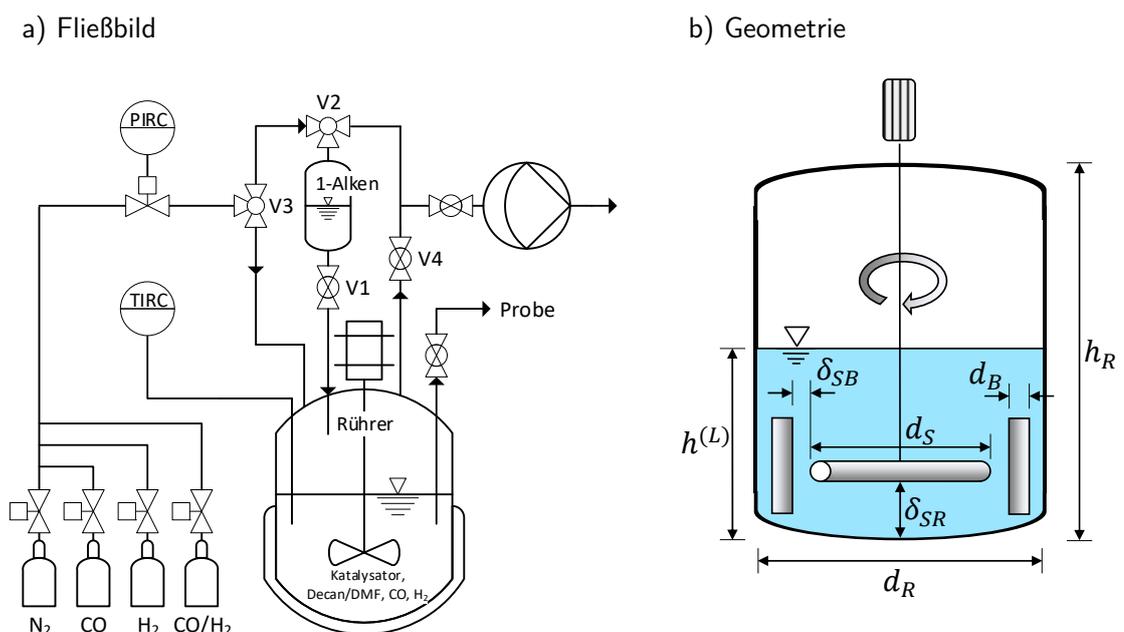


Abb. B-1 a) Fließbild und b) die Reaktorgeometrie der Reaktorkonfiguration R3 mit 4-Rohrührer und Stromstörern.

Gesamtfehlerbereich) gemessen. Die Temperatur wurde über einen Heizmantel geregelt, wobei die Aufzeichnung und Steuerung der Temperatur über ein Mantelthermoelemente (Typ J, FeCuNi, $\pm 1,5\text{ K}$) im Reaktor über die Prozesssteuerung erfolgte. Für die Reaktorkonfigurationen R2 und R3 (1800 mL) wurde ein Doppelmantel-Edelstahlreaktor (316L) der Fa. Büchi AG verwendet, welcher in einem Reaktionskalorimeter *RC1* der Fa. Mettler Toledo mit entsprechender Steuerung integriert war. Der Reaktor wurde über eine Magnetkupplung *BMD150* der Fa. Büchi mit einem 4-Rohrrührer gerührt. Die Gasversorgung erfolgt über eine Drucksteuerungseinheit *RCPress60* der Fa. Mettler Toledo und wurde automatisch über einen programmierten Druckverlauf geregelt. Die Temperatur wurde über das Heizmedium im Doppelmantel geregelt, wobei die Aufzeichnung und Steuerung der Temperatur über ein Mantelwiderstandsthermometer (Pt100) im Reaktor über die Prozesssteuerung erfolgte. Die Reaktorkonfiguration R3 verfügte zusätzlich über Stromstörer zur verbesserten Flüssig/Flüssig- und Gas/Flüssig-Vermischung.

Im Vergleich der geometrischen Daten in **Tab. B-1** zeigt sich, dass für das Verhältnis der Füllhöhe sowie des Durchmessers des Rührers zum Durchmesser des Reaktors $h^{(L)}/d_R$ sowie d_S/d_R vergleichbare Werte für die Reaktorkonfigurationen R1, R2 und R3 erzielt werden. Somit sind wichtige Vergleichskriterien zwischen den Reaktorkonfigurationen erfüllt (Liepe et al. 1998).

Alle Reaktorkonfigurationen verfügten über eine manuelle Probenahme.

Tab. B-1 Geometrie und übliche Prozessbedingungen der Reaktorkonfigurationen R1, R2 und R3.

	Reaktorkonfiguration		
	R1	R2	R3
Geometrie			
Reaktor-Volumen V_R / mL	75	1800	1800
Reaktor-Durchmesser d_R / cm	3,8	10,4	10,4
Reaktor-Höhe h_R / cm	7	22	22
Flüssig-Volumen $V^{(L)}$ / mL	50	900	900
Flüssig-Höhe $h^{(L)}$ / cm	4,4	10,7	10,7
Rührer-Typ	Rührfisch	4-Rohrrührer, Gaseintrag	4-Rohrrührer, Gaseintrag
Rührer-Durchmesser d_S / cm	2,5	4,5	4,5
Abstand Rührer/Boden δ_{SR} / cm	0	1	1
Einbauten	-	-	Stromstörer
Abstand Rührers/Einbau δ_{SB} / cm	-	-	1
Vergleich Geometrie			
$h^{(L)}/d_R$	1,16	1,03	1,03
d_S/d_R	0,66	0,43	0,43
Prozessbedingungen			
Druck p / bar	5-30	5-40	5-40
Temperatur T / °C	95 - 115	95 - 115	95 - 115
Rührer-Drehzahl n_S / min ⁻¹	1200	800	800

B.2 Versuchsdurchführung und Chemikalien

B.2.1 Standard-Prozedur – Experimente zur Hydroformylierung

In einem repräsentativen Experiment zur Hydroformylierung wurden bei Raumtemperatur der Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (Umicore, 40,0 % Rh) und der Ligand BiPhePhos (Molisa, > 99 %) ($n_{\text{Ligand}}/n_{\text{Rh}} = 3,3$) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF, VWR, 99,99 %) im Ultraschallbad gelöst, in den Reaktor gefüllt und anschließend mit Decan (TCI, 99,5 %), überschichtet. Zur Inertisierung wurde diese zweiphasige Katalysatorlösung im Reaktor unter Rühren (Drehzahl 300 min^{-1}) dreimal im Wechsel evakuiert (10-50 mbar) und mit ca. 1 bar Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, Linde, $\text{CO} = (50,0 \pm 1,0) \%$) gespült. Abschließend wurde die Lösung evakuiert (10-50 mbar). Zur Vorbehandlung des Katalysators wurde der Reaktor mit Synthesegas (5-10 bar unterhalb des Prozessdruckes) beaufschlagt und das Ventil V1 zum Gaszylinder geschlossen. Unter Rühren wurde die Katalysator-Lösung auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt und für ca. 30 min bei dieser Temperatur gehalten (Katalysator-Vorbehandlung). Währenddessen wurde der PTFE-beschichtete Gaszylinder bei Raumtemperatur mit dem 1-Dodecen (abcr, 97,1 %, Alfa Aesar, 97,1 %, Merck, 94,7 %, TCI, 95,8 %) befüllt und dreimal im Wechsel evakuiert (10-50 mbar) und mit Synthesegas (ca. 1 bar) gespült. Abschließend wurde der Gaszylinder mit Synthesegas bei Prozessdruck beaufschlagt. Nach Beendigung der 30 min Katalysator-Vorbehandlung wurde das Experiment durch das Öffnen des Ventils V1 zwischen Reaktor und Gaszylinder gestartet, wobei das 1-Alken durch den Druckunterschied aus dem Gaszylinder in den Reaktor gedrückt wurde.

Kinetische Experimente zur Hydroformylierung wurden im Semi-Batch-Betrieb (kontinuierliche Zufuhr) in Bezug auf das Synthesegas durchgeführt.

Experimente zum chemischen Gleichgewicht der Hydroformylierung wurden ausschließlich in der Reaktorkonfiguration R1 im Batch-Betrieb durchgeführt. Dabei wurde die Katalysator-Vorbehandlung mit 14 bar Synthesegas durchgeführt. Der Gaszylinder wurde mit 21 bar Synthesegas beaufschlagt und anschließend die Ventile V2 und V3 zur Gasversorgung geschlossen. Das Experiment wurde durch das Öffnen des Ventils V1 gestartet, wobei das 1-Alken durch den Druckunterschied aus dem Gaszylinder in den Reaktor gedrückt wurde. Das Ventil V1 wurde nach 10 s geschlossen. Blieb der gemessene Druck im Reaktor für 30 min konstant, wurde das Erreichen des chemischen Gleichgewichts angenommen.

B.2.2 Standard-Prozedur – Experimente zur Isomerisierung und Hydroformylierung

In einem repräsentativen Experiment zur Hydroformylierung wurden bei Raumtemperatur der Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und der Ligand BiPhePhos ($n_{\text{Ligand}}/n_{\text{Rh}} = 3,3$) in DMF im Ultraschallbad gelöst, in den Reaktor gefüllt und anschließend mit Decan überschichtet. Zur Inertisierung wurde diese zweiphasige Katalysatorlösung im Reaktor unter Rühren (Drehzahl 300 min^{-1}) dreimal im Wechsel evakuiert (10-50 mbar) und mit Synthesegas $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ (ca. 1 bar) gespült. Abschließend wurde die Lösung evakuiert (10-50 mbar). Zur Vorbehandlung des Katalysators wurde der Reaktor mit 10 bar Synthesegas beaufschlagt und das Ventil V1 zum Gaszylinder geschlossen. Unter Rühren wurde die Katalysator-Lösung auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt und für ca. 30 min bei dieser Temperatur gehalten (Katalysator-Vorbehandlung). Anschließend wurde der Reaktor innerhalb von 20 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Inertisierung wurde

die zweiphasige Katalysatorlösung im Reaktor unter Rühren (Drehzahl 300 min^{-1}) dreimal im Wechsel evakuiert (50 mbar) und mit N_2 (ca. 1 bar) gespült. Abschließend wurde die Lösung evakuiert (10-50 mbar). Unter Rühren wurde die Katalysator-Lösung innerhalb von 30 min auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Währenddessen wurde der PTFE-beschichtete Gaszylinder bei Raumtemperatur mit dem 1-Alken befüllt und dreimal im Wechsel evakuiert (10-50 mbar) und mit H_2 (Hydrierung) oder N_2 (Isomerisierung) (ca. 1 bar) gespült. Abschließend wurde der Gaszylinder mit H_2 (Hydrierung) oder N_2 (Isomerisierung) bei Prozessdruck beaufschlagt. Mit Erreichen der Prozessstemperatur wurde das kinetische Experiment durch das Öffnen des Ventils V1 zwischen Reaktor und Gaszylinder gestartet, wobei das 1-Alken durch den Druckunterschied aus dem Gaszylinder in den Reaktor gedrückt wurde.

B.2.3 Optimierte Prozedur - Hydroformylierung

In der optimierten Prozedur mit Vorsättigung wurde das 1-Alken parallel zur Katalysator-Vorbehandlung zunächst in einem separaten Reaktor vorbehandelt. Zur Inertisierung wurde 1-Alken unter Rühren (Drehzahl 300 min^{-1}) dreimal im Wechsel evakuiert (10-50 mbar) und mit Synthesegas $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ (ca. 1 bar) gespült. Abschließend wurde die Lösung evakuiert (10-50 mbar). Zur Vorbehandlung des 1-Alkens wurde der Reaktor mit Synthesegas bei Prozessdruck beaufschlagt und das Ventil V1 zum Gaszylinder geschlossen. Unter Rühren wurde 1-Alken bei der entsprechenden Reaktionstemperatur und dem entsprechenden Prozessdruck an Synthesegas für 30 min vorbehandelt. Anschließend wurde das vorbehandelte 1-Alken in den evakuierten PTFE-beschichtete Gaszylinder überführt und mit Synthesegas bei Prozessdruck durch Öffnung des Ventils V4 beaufschlagt. Durch dieses Ventil erfolgte der Druckausgleich zum Reaktor. Die Injektion erfolgte abschließend ohne Druckunterschied durch Öffnung des Ventils V1.

C Reaktionsanalyse

In Kapitel 4 wurde der Einfluss von Gas/Flüssig-Stofftransport-Limitierungen sowie von Verunreinigungen durch Katalysator-Deaktivierung in der Hydroformylierung untersucht, welche den potentiellen Einfluss von Lösungsmitteln überlagern können. In den kommenden Abschnitten werden folgende ergänzende Inhalte zu Kapitel 4 erläutert:

- Details zur Bestimmung von Stofftransport-Koeffizienten sowie Werte für verschiedene Decan/DMF-Zusammensetzungen und Temperaturen
- Ergebnissen der Hydroformylierung unter Variation des Druckes, die Variation der Rührerdrehzahl
- Ergebnisse zur Lagerstabilität aufgereinigter, destillierter 1-Dodecen-Chargen
- ^1H -NMR-Spektren verschiedener Chargen des Liganden BiPhePhos
- Umfangreiche Ergebnisse zur Hydroformylierung im TMS Propylencarbonat/Decan

C.1 Charakterisierung von Stofftransport-Koeffizienten

Experimente zur Bestimmung der volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$ der Gase CO und H₂ wurden für die Reaktorkonfiguration R2 für verschiedenen Temperaturen und Lösungsmittel-Zusammensetzungen des TMS Decan/DMF (Gew%/Gew%) bei einer festen Rührerdrehzahl von 800 min⁻¹ durchgeführt. Hierzu wurden der Reaktor mit der zu untersuchenden Zusammensetzung des TMS Decan/DMF sowie 1-Dodecen befüllt. Die Konzentration an 1-Dodecen entsprach dabei der Konzentration in den kinetischen Experimenten zur Hydroformylierung mit $c_{1D}^0(20\text{ °C}) \approx 0,9\text{ mol L}^{-1}$. Das flüssige Gesamtvolumen betrug $V^{(L)} = 900\text{ mL}$.

Zum Entgasen wurde das Gemisch bei Raumtemperatur dreimal im Wechsel unter Rühren (800 min⁻¹) bei 50 mbar evakuiert und mit 2 bar N₂ beaufschlagt. Abschließend wurde das Gemisch bei 50 mbar evakuiert und anschließend auf die zu untersuchende Temperatur aufgeheizt. Bei konstanter Temperatur wurde das Rühren eingestellt (0 min⁻¹) und der Reaktor mit ca. 20 bar des zu untersuchenden Gases beaufschlagt. Bei annähernd konstantem Druck wurde der Rührer eingeschaltet (800 min⁻¹) und der dynamische Druckabfall mit der Zeit gemessen.

Zur Bestimmung des volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$ der Gase CO und H₂ wurden die experimentellen Daten ab dem Zeitpunkt t^0 verwendet, bei dem die Rührerdrehzahl ca. 75% der Rührerdrehzahl ($\approx 600\text{ min}^{-1}$) erreicht hat. Der experimentelle Druckverlauf wurde auf $p^0(t^0)$ normiert:

$$p^*(t) = \frac{p(t)}{p^0} \quad (\text{C-1})$$

Als normierter Druck im Phasengleichgewicht $p^{\text{eq*}}$, wurde der Druck bei $t = 60\text{ s}$ gewählt:

$$p^{\text{eq*}} = \frac{p(t = 60\text{ s})}{p^0} \quad (\text{C-2})$$

Zu diesem Zeitpunkt war das Phasengleichgewicht sicher eingestellt. Ausgangspunkt für die Beschreibung des dynamischen Druckverlaufs ist Gl. (2-29):

$$\frac{dn_i^{(G \rightarrow L)}}{dt} = k_i^{(L)} A \cdot (c_i^{\text{eq},(L)} - c_i^{(L)}) = k_i^{(L)} a \cdot (n_i^{\text{eq},(L)} - n_i^{(L)}) = k_i^{(L)} a \cdot (\Delta n_i^{(L)}) \quad (\text{C-3})$$

mit
$$\Delta n_i^{(L)} = -\Delta n_i^{(G)} \quad (\text{C-4})$$

Somit gilt für die dynamische Druckänderung:

$$\frac{dp_i}{dt} = -k_i^{(L)} a \cdot \frac{(\Delta n_i^{(G)})}{V^{(G)}} RT = -k_i^{(L)} a \cdot (\Delta p_i^{(G)}) = -k_i^{(L)} a \cdot (p_i(t) - p_i^{\text{eq}}) \quad (\text{C-5})$$

Unter Verwendung der normierten Größen Gl. (C-1) und (C-2) gilt:

$$\frac{dp_i^*}{dt} = -k_i^{(L)} a \cdot (p_i^*(t) - p_i^{\text{eq}*}) \quad (\text{C-6})$$

Zur modellgestützten Schätzung von $k_i^{(L)} a$ wurde die Lösung der Differentialgleichung (C-6) zur Beschreibung des dynamischen Druckverlaufs an die experimentellen Druckverläufe angepasst. Hierzu wurde MATLAB[®] zur Lösung der Differentialgleichung (Funktion *ode15s*) und Minimierung der Zielfunktion *OF*

$$\min_{k_i^{(L)} a} OF \quad (\text{C-7})$$

mit

$$OF = \sum_{m=1}^{N_{exp}} \sum_{n=1}^{N_{sp}} \left(p_{i,m}^{\text{exp}}(t_n) - p_{i,m}^{\text{exp}}(t_n, k_i^{(L)} a) \right)^2 \quad (\text{C-8})$$

für Experimente m und Zeitpunkte n durch Optimierung des volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten für ein Gas i verwendet (Funktion *lsqnonlin*). Das 95%-Konfidenzintervall wurde mithilfe der MATLAB[®] Funktion *nlparci* berechnet. In **Abb. C-1** sind exemplarische Verläufe des experimentellen und modellierten normierten Druckes für CO und H₂ bei 95 °C für das TMS Decan/DMF 0/100 gegeben.

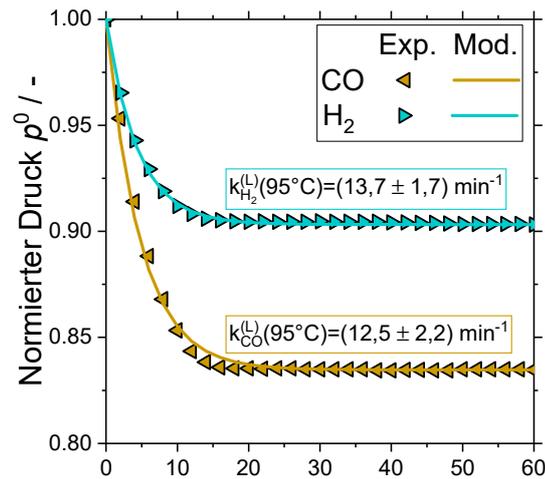


Abb. C-1 Experimentelle und modellierte, normierte Druckverläufe für CO und H₂ für das TMS Decan/DMF 0/100 (Gew%/Gew%) bei 95 °C.

Die Ergebnisse der Parameterschätzungen für die volumetrischen Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$ der Gase CO und H₂ bei verschiedenen Temperaturen sind in **Tab. C-1** zusammengefasst.

Tab. C-1 Volumetrische Stofftransport-Koeffizienten $k^{(L)}a$ für CO und H₂ und 95%-Konfidenzintervalle der Reaktorkonfiguration R2 für verschiedenen Lösungsmittel-Zusammensetzungen des TMS Decan/DMF und Temperaturen. Die Konzentration an 1-Dodecen war für alle Zusammensetzungen konstant ($c_{1D}^0 = 0,9 \text{ mol L}^{-1}$).

Decan/DMF /(Gew%/Gew%)	$k_{CO}^{(L)}a / \text{min}^{-1}$			$k_{H_2}^{(L)}a / \text{min}^{-1}$		
	95 °C	105 °C	115 °C	95 °C	105 °C	115 °C
80/20	8,9±1,8	9,6±2,8	10,3±0,5	9,1±2,5	9,8±0,7	10,2±0,5
70/30	11,6±2,2	11,3±2,6	11,9±1,9	12,1±1,0	11,5±0,6	11,3±0,6
60/40	12,1±2,3	12,6±2,6	12,8±2,8	13,2±2,2	13,8±1,7	13,0±1,8
50/50	11,9±2,5	12,2±2,8	12,7±2,9	14,2±3,0	15,0±3,1	14,4±2,7
20/80	12,1±2,4	12,6±2,2	12,4±2,2	15,2±2,1	15,3±3,8	15,2±2,6
0/100	12,1±2,1	12,4±2,7	12,5±2,2	13,7±1,7	14,4±2,1	13,4±3,1

C.2 Einfluss der Rührerdrehzahl

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung bei 30 bar in **Abb. C-2a** zeigen, dass die Selektivität der Reaktion signifikant vom Stofftransport beeinflusst wird. Hierbei wurde für die Reaktorkonfiguration R1 die Rührerdrehzahl auf 600 min^{-1} und 100 min^{-1} verringert. Im Vergleich zu den Experimenten bei 1200 min^{-1} wurde eine Verringerung der Aldehyd-Ausbeute auf bis zu 75,6% bei gleichzeitiger Steigerung der Isomeren-Ausbeute auf 17,0% nach 90 min beobachtet (**Abb. C-2**). Hinsichtlich der Bildung von Dodecen-Isomeren wurde für die Reaktorkonfiguration bei 600 min^{-1} geringe Konzentrationen an 3-Dodecen nach 60 min beobachtet, wohingegen bei 100 min^{-1} die Isomerisierung zu 3-Dodecen bereits nach 30 min nachgewiesen werden konnte. Die Bildung an 3-Dodecen korrelierte dabei zeitlich mit dem Verlust der Regioselektivität der Hydroformylierung für beide Experimente. Hierbei wurde für 100 min^{-1} eine sehr geringe Regioselektivität von 95,5% gefunden.

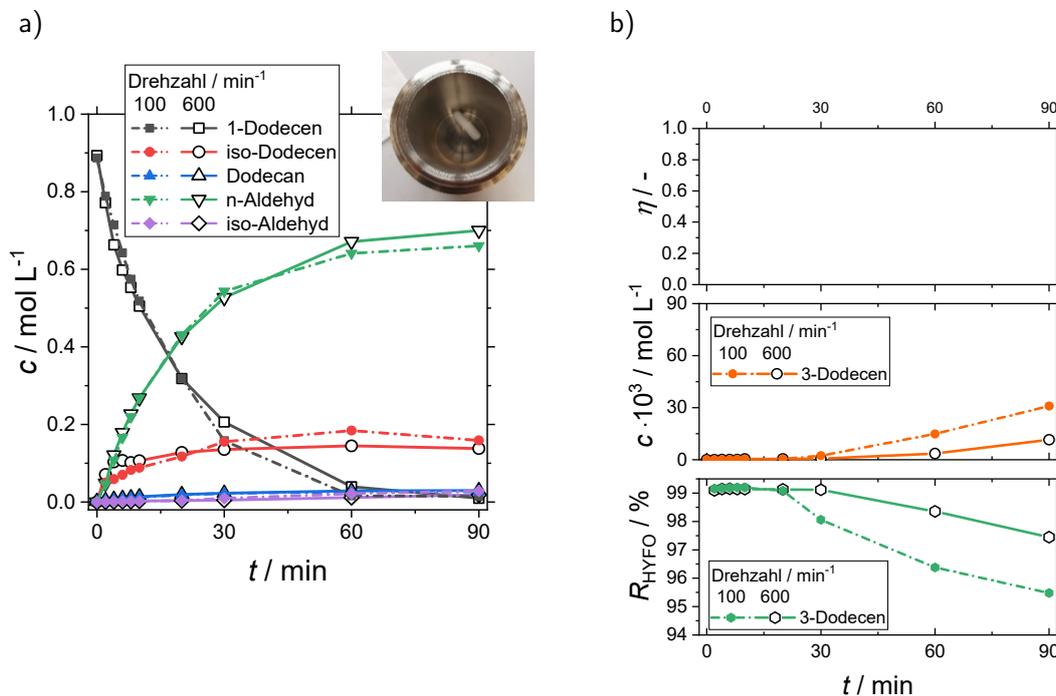


Abb. C-2 Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Kinetik der Hydroformylierung. Experimentelle Konzentrationsprofile für (a) die Reaktorkonfiguration R1 bei 600 min^{-1} und 100 min^{-1} . In Abbildung b) sind die korrespondierenden Profile der Sättigung η (modelliert), der Konzentration an 3-Dodecen und die Regioselektivität der Hydroformylierung R_{HYFO} dargestellt. Für die Variation der Drehzahl konnte keine Sättigung modelliert werden, da keine Stofftransport-Koeffizienten bestimmt wurden. Die experimentellen Bedingungen sind in **Tab. 4-1** zusammengefasst.

Markant sind die nahezu identische Profile aller Komponenten bis zur 20. Minute. Danach nahmen die Reaktionsraten aufgrund des hohen Umsatzes an 1-Dodecen signifikant ab. Trotz der geringen Konzentrationen an iso-Dodecen im Vergleich zum Experiment bei 5 bar (**Abb. 4-3a,c**) wurde mit sinkender Drehzahl signifikant mehr iso-Aldehyd gebildet. Obwohl für die Rührerdrehzahlen von 100 min^{-1} und 600 min^{-1} keine Stofftransport-Koeffizienten für CO und H_2 bestimmt wurden, deuten die kinetischen Daten auf einen komplexen Einfluss des Stofftransportes in der Hydroformylierung. Zum einen führt die Verlangsamung des Stofftransportes zu einer signifikanten Reduktion der

Konzentration an CO und H₂ in der Umgebung des Katalysators, welches die Isomerisierung begünstigt (siehe Reaktionsmechanismus **Abb. 3-3**, 2→3i). Des Weiteren scheint der geringe Stofftransport den Einschub von CO und H₂ in die Isomeren Rh-Alkyl-Zentren **3i** zu begünstigen. Diese Vermutung lässt sich jedoch nur mit einem adäquaten Stofftransport-Modell für CO und H₂ verifizieren.

C.3 Lagerstabilität von aufgereinigtem 1-Dodecen

Zur Untersuchung der Lagerstabilität destillierter 1-Dodecen-Chargen wurden vier Rückstellmuster (7,5 mL Dodecen in 10 mL Probengläsern) bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert und alle zwei Wochen NMR-spektroskopisch auf den Anteil an Hydroperoxiden untersucht. Zwei Proben wurden unter Luft-Atmosphäre jeweils bei 20 °C und 40 °C gelagert. Zwei weitere Proben wurden unter Argon-Atmosphäre ebenfalls jeweils bei 20 °C und 40 °C gelagert. Die Ergebnisse sind in **Abb. C-3** zusammengefasst. Unabhängig von der Atmosphäre zeigte sich für 40 °C bereits nach zwei Wochen eine signifikante Bildung ungesättigter Hydroperoxide. Nach 18 Wochen wurden Anteile von bis zu 0,35 Mol% gemessen. Die Untersuchungen zeigen, dass die autoxidative Bildung von Hydroperoxiden besonders durch die Lagerung bei niedrigen Temperaturen verringert werden kann.

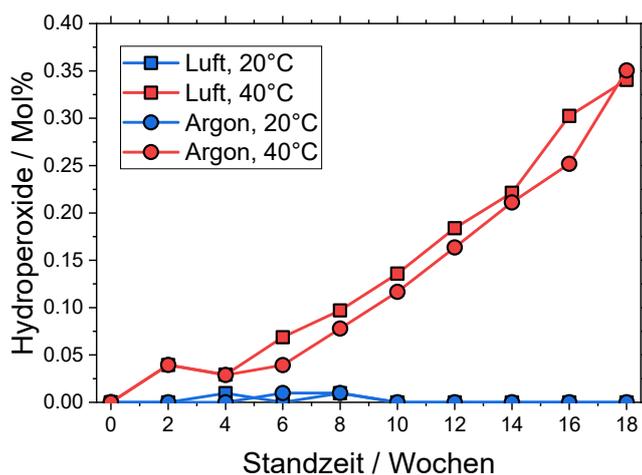


Abb. C-3 Zeitabhängige Lagerstabilität destillierter 1-Dodecen-Chargen in Bezug auf die autoxidative Bildung von Hydroperoxiden für verschiedene Atmosphären und Temperaturen.

C.4 ¹H-NMR verschiedener BiPhePhos-Chargen

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der BiPhePhos-Chargen **L1** und **L2** zeigten im Vergleich zu den ³¹P-Spektren ebenfalls signifikante Unterschiede (**Abb. C-4**). Für die Charge L1 wurden zusätzliche Signale bei $\delta = 6$ ppm, im Aromaten-Bereich zwischen $\delta = 6,5\text{...}8$ ppm sowie zwischen $\delta = 8\text{...}9,5$ ppm. Besonders die zusätzlichen Signale im Tieffeld deuten auf oxidierte funktionelle Gruppen des Liganden BiPhePhos.

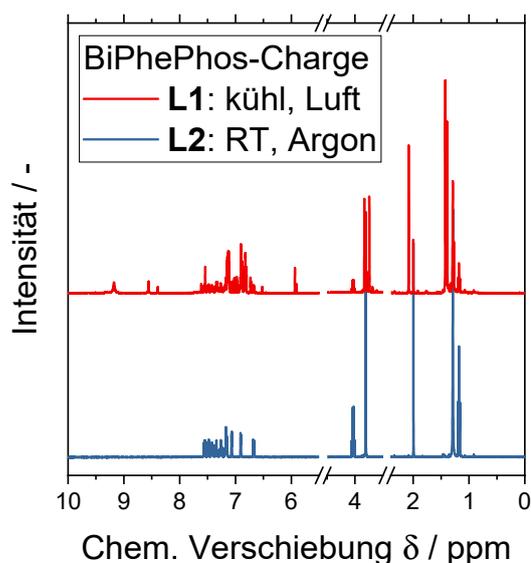


Abb. C-4 ^1H -NMR-Spektren zweier BiPhePhos-Chargen L1 und L2.

C.5 Lösungsmittel-Einfluss für das TMS Decan/PC

In Ergänzung zu den Untersuchungen zum Einfluss von Verunreinigungen im Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung für das TMS Decan/DMF wurde ein weiteres TMS bestehend aus Decan und Propylencarbonat (PC, Sigma, 99,9%) untersucht. Im Folgenden wurde der Einfluss der Zusammensetzung des TMS Decan/PC in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im Zusammenhang mit und ohne Hydroperoxide untersucht. Hierzu wurde 1-Dodecen mit einem geringen Hydroperoxid-Gehalt von 0,01 Mol% sowie einem hohen Gehalt von 0,26 Mol% verwendet. Die Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS-Systems wurde hinsichtlich der Gewichtsanteile an Decan und PC variiert und bei 105 °C untersucht (Tab. C-2).

Tab. C-2 Experimentelles Design zur Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittel-Zusammensetzung des TMS Decan/PC in der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen im Zusammenhang mit Hydroperoxiden. Ergänzende Zusammensetzung siehe Tab. 4-4.

Prozessbedingungen				Anzahl Exp.		
T / °C	Decan/PC / (Gew%/Gew%)	p / bar	$c_i^{\text{eq},(L)}$ / mol L ⁻¹		Hydroperoxid-Anteil / Mol%	
			CO	H ₂	0,26	0,01
105	74/26	29,0	0,13	0,08	1	1
	52/48	31,5	0,13	0,08	1	1
	26/74	38,5	0,13	0,08	1	1

Der Druck des Synthesegases ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$) wurde während der Dauer des Versuches konstant gehalten und für die verschiedenen TMS-Zusammensetzungen entsprechend der veränderten Gaslöslichkeiten so angepasst, dass in der Reaktionslösung vergleichbare Konzentration $c^{\text{eq},(L)}$ für CO

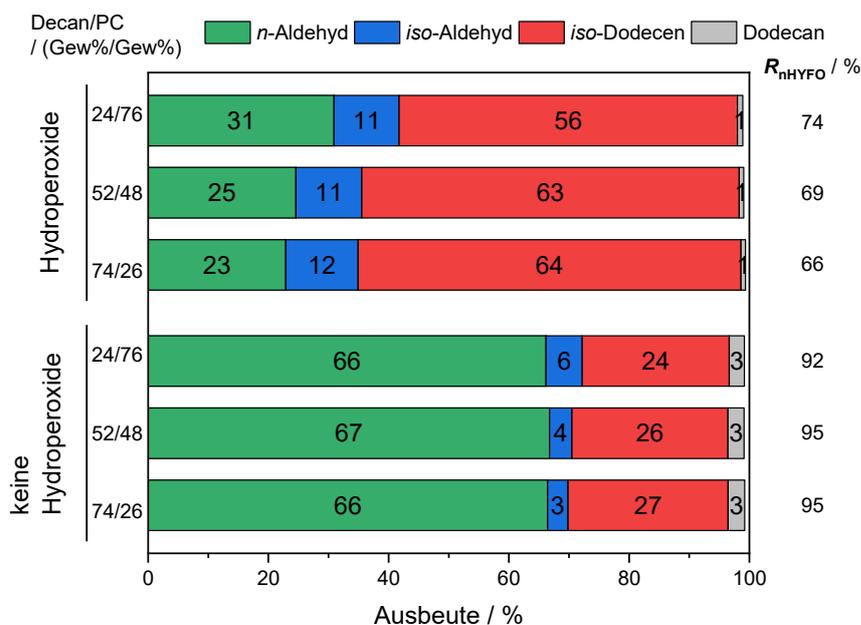


Abb. C-5 Ausbeuten und Regioselektivitäten der Hydroformylierung nach 90 min für verschiedene Decan/DMF-Lösungsmittel-Zusammensetzung und Temperaturen mit einem Hydroperoxid-Anteil von 0,26 Mol%.

und H_2 auch im Vergleich zum TMS Decan/DMF vorliegen. Die Berechnungen der Gaslöslichkeiten wurde mithilfe von PC-SAFT durch unsere Projekt-Partner an der TU Dortmund, der Arbeitsgruppe von Prof. Sadowski, durchgeführt. Alle Versuche wurden mit der Reaktorkonfiguration R2 (Begasungsrührer) und der Liganden-Charge **L1** durchgeführt. Hierbei zeigte sich eine geringere Löslichkeit der Gase CO und H_2 für PC im Vergleich zu DMF. Dadurch waren im Vergleich zum TMS Decan/DMF höhere Drücke für eine vergleichbare Konzentration der Gase CO und H_2 erforderlich.

Die kinetischen Experimente zur Hydroformylierung von 1-Dodecen mit hohem Hydroperoxid-Gehalt (0,26 Mol%) zeigten einen geringen Einfluss der Zusammensetzung des TMS Decan/PC auf die Ausbeuten aller Produkte und die Regioselektivität (**Abb. C-5**). Mit steigendem Anteil des polaren Lösungsmittels PC wurden höhere Ausbeuten an n-Aldehyd erzielt. Die kinetischen Experimente mit geringem Hydroperoxid-Gehalt (0,01 Mol%) zeigten keinen signifikanten Einfluss der Zusammensetzung des TMS Decan/PC auf die Ausbeuten aller Produkte und die Regioselektivität. Im Vergleich zu den Versuchen mit hohem Peroxid-Gehalt wurden jedoch deutlich höhere Ausbeuten an gewünschtem n-Aldehyd sowie Regioselektivitäten erzielt. Im Vergleich zum TMS Decan/DMF zeigten sich für das TMS Decan/PC signifikant niedrigere Ausbeuten an n-Aldehyd. Die Konzentrationsprofile der TMS Decan/DMF und Decan/PC ohne den Einfluss von Hydroperoxiden sind vergleichend in **Abb. C-6** dargestellt. Es zeigte sich für das TMS Decan/PC eine verstärkte Bildung an Dodecen-Isomeren nach 30 min. Diese Änderung der Chemo- und Regioselektivität ist vermutlich auf eine Katalysator-Deaktivierung zurückzuführen, da die verunreinigte BiPhePhos-Charge **L1** verwendet wurde. Demnach hat DMF eine stabilisierende Wirkung auf den Katalysator-Komplex.

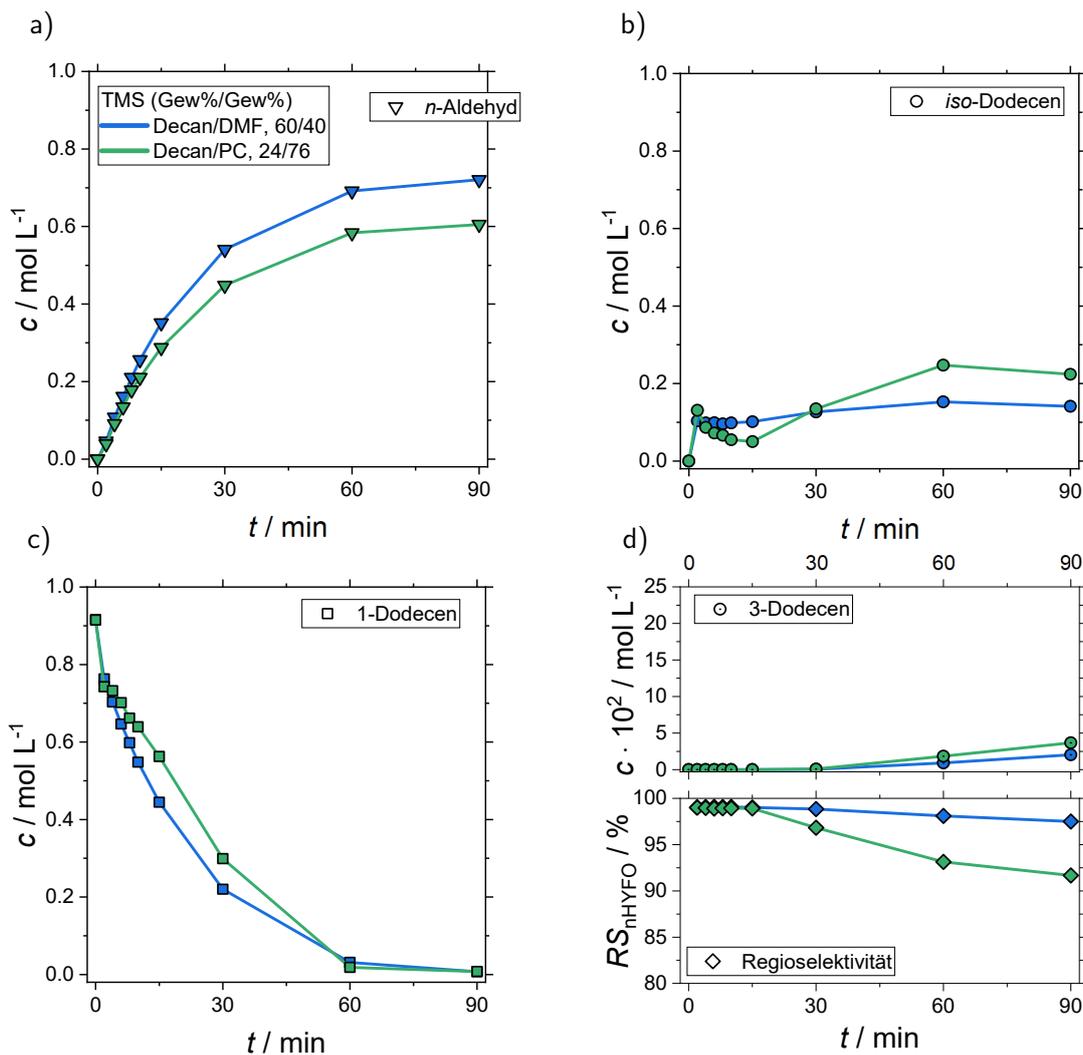


Abb. C-6 Einfluss der TMS Decan/DMF und Decan/PC in der Hydroformylierung: Zeitabhängige Konzentrationsprofile für a) n -Aldehyd, b) iso -Dodecen, c) 1-Dodecen, d) 3-Dodecen und die Regioselektivität. Die Fehlerbalken werden teilweise durch die Symbole verdeckt. Zusammensetzung siehe **Tab. 4-4**.

D Modell-Diskriminierung

In Kapitel 6 wurde die Modellierung und Vorhersage der Kinetik der Rh/BiPhePhos(BPP)-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen unter Variation der Lösungsmittel-Zusammensetzung demonstriert. In den kommenden Abschnitten werden folgende ergänzende Inhalte zu Kapitel 6 erläutert:

- ^{13}C -NMR-spektroskopische Bestimmung und Quantifizierung von Dodecen-Isomeren
- Parameterstudie zur Vergleichbarkeit kinetischer Parameter
- Kompensation des Einflusses von Aktivitätskoeffizienten

D.1 Bestimmung und Quantifizierung von Dodecen-Isomeren

Zur NMR-spektroskopischen Bestimmung von Dodecen-Isomeren wurden zunächst kommerziell verfügbare Decen-Isomere in IG (*inverse gated*)- ^{13}C -Experimenten vermessen, um die Zuordnung der ^{13}C -Signale der Dodecen-Isomere zu erleichtern. In IG- ^{13}C -Experimenten wird auf die ^1H -Breitband-Entkopplung und somit auf den Kern-Overhauser-Effekt verzichtet, sodass die Signale der ^{13}C -Kerne nahezu quantitativ sind. Ein Abgleich mit Literatur-bekanntem Verschiebungen für C_4 - bis C_{10} -Alkene zeigte eine gute Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten für die

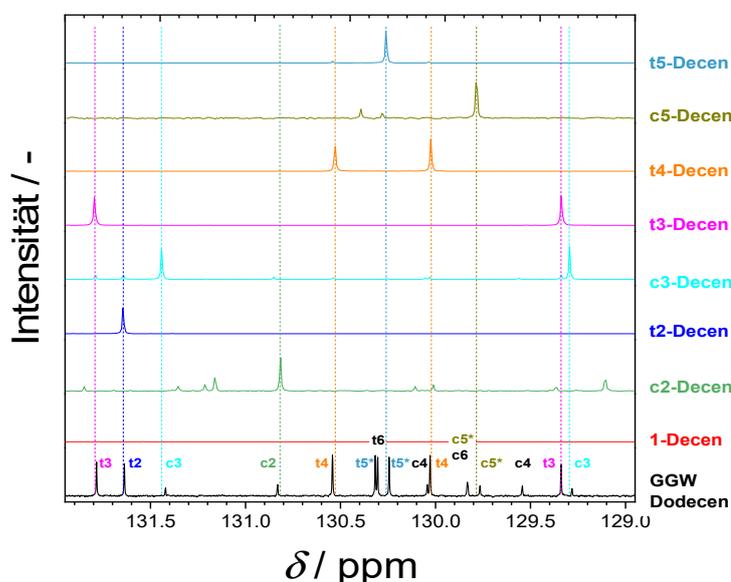


Abb. D-1 ^{13}C -NMR-Spektren im Bereich der chemischen Verschiebung von Doppelbindungen verschiedener Decen-Isomere im Vergleich zu einem Isomeren-Gemisch der Dodecene, welches in einem typischen Experiment zum Gleichgewicht der Hydroformylierung von 1-Dodecen beobachtet wurde. Nicht markierte Signale in Spektren für einzelne Decen-Isomere deuten auf Verunreinigungen hin.

kommerziellen Decen-Isomere (Haan & van de Ven 1973). Diese waren teilweise sehr stark verunreinigt, sodass deutlich mehr Signale im Bereich der Doppelbindung gemessen wurden. Auf Grundlage der ^{13}C -Spektren der Decen-Isomere erfolgte die Zuordnung und Quantifizierung der Dodecen-Isomere. In **Abb. D-1** sind die ^{13}C -Spektren vergleichend dargestellt.

Die chemischen Verschiebungen der Doppelbindung der Decen- und Dodecen-Isomere sind in **Tab. D-1** zusammengefasst.

Tab. D-1 Experimentell bestimmte chemische Verschiebungen δ der ^{13}C -Atome der Doppelbindung von Decen- und Dodecen-Isomeren.

Alken-Isomer	Chemische Verschiebung	
	δ_1 / ppm	δ_2 / ppm
t5-Decen	130,31	130,31
c5-Decen	129,84	129,84
t4-Decen	130,08	130,58
t3-Decen	129,39	131,85
c3-Decen	129,34	131,49
t2-Decen	124,50	131,70
c2-Decen	123,54	130,87
1-Decen	114,06	139,26
t6-Dodecen	130,30	130,30
c6-Dodecen	129,83	129,83
t5-Dodecen	130,24	130,31
c5-Dodecen	129,77	129,83
t4-Dodecen	130,03	130,54
c4-Dodecen	129,54	130,04
t3-Dodecen	129,34	131,79
c3-Dodecen	129,28	131,42
t2-Dodecen	124,43	131,64
c2-Dodecen	123,49	130,83
1-Dodecen	114,08	139,19

D.2 Parameterstudie zur Vergleichbarkeit kinetischer Parameter

Die Schätzung der kinetischen Parameter $\bar{\theta}^m$ der kinetischen Modelle CKM, ARKM und CRKM sowie der entsprechenden Reaktormodelle ist ein komplexes mathematisches Problem, bei dem die Analyse und Optimierung der verwendeten Algorithmen in MATLAB® außerhalb des Fokus dieser Arbeit lagen. Vielmehr wurden die Einflüsse der bereits implementierten Parameter aus experimentellen und theoretischen Vorarbeiten sowie die Auswahl experimenteller Datensätze auf das Ergebnis der Parameterschätzung für das mechanistische kinetische Modell CKM analysiert. Dieses Modell war aufgrund des verwendeten Reaktormodells von besonderem Interesse, welches den Stofftransport der Gase CO und H₂ im Modell berücksichtigte. Das Ziel war eine Bewertung bereits erarbeiteter kinetischer Parameter für die Rh/BPP-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene. Der Einfluss verschiedener Parameter auf das Ergebnis der Parameterschätzung wird im Folgenden kurz diskutiert und als Abweichung zu den geschätzten Parametern des Modells CKM in **Tab. 6-2** quantifiziert.

Stofftransport-Modell

Im Hinblick auf das Stofftransport-Modell für die Gase CO und H₂ wurden der Stofftransport-Koeffizienten $k_i^{(L)}$, die Gaslöslichkeiten im GLE c_i^{eq} und die initiale Sättigung η der Gase CO und H₂ um $\pm 20\%$ variiert. Dies sind sinnvolle Abweichungen, welche beispielsweise bei der experimentellen Bestimmung von Stofftransport-Koeffizienten und Gaslöslichkeiten für CO und H₂ aufgetreten sind. Dabei zeigten sich besonders signifikante Einflüsse in Bezug auf die geschätzten Parameter der Geschwindigkeitskonstanten $k_j^{\text{ref},m}$ und die Inhibierungskonstanten der kinetischen Modelle, für welche Abweichungen von bis zu 700 % gefunden wurden. Dies zeigt, dass die Berücksichtigung der Gase CO und H₂ durch ein adäquates Stofftransport-Modell eminent wichtig ist, um signifikante und übertragbare Parameter mechanistischer kinetischer Modelle zu schätzen.

Gleichgewicht der Isomerisierung

Die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung $K_{\text{ISO}}^{\text{eq}}$ wurde um $\pm 20\%$ variiert, welches einen geringen und akzeptablen Einfluss von maximal 30 % in Bezug auf die Abweichung der geschätzten kinetischen Parameter hatte.

Startparameter

Die Wahl der Startparameter des zu schätzenden Parametervektors kann ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Parameterschätzung haben und ist ein Hinweis auf ein lokales Optimum der Zielfunktion OF . Zu diesem Zweck wurden kinetischen Parameter aus Vorarbeiten zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung bei Kiedorf (2014) (GK) und Jörke (2017) (AJ) als Startparameter \bar{p}^0 verwendet. Für die Aktivierungsenergie der Isomerisierung E_{ISO}^A zeigte sich eine signifikante Abweichung von fast 20 %. In Bezug auf die Inhibierungskonstanten wurden Abweichungen von bis zu 300 % bestimmt.

Startzeitpunkt der Experimente

Es konnte in Abschnitt 4.1 und 6.3 gezeigt werden, dass für Experimente im reaktionslimitierten Bereich innerhalb von 2 min eine Sättigung $\eta \approx 1$ erzielt werden kann. Zur Untersuchung des Einflusses des Startzeitpunkt auf die Schätzung der kinetischen Parameter des Modells CKM wurde der Beginn des Experimentes bei $t^0 = 2$ min berücksichtigt. Zudem wurde die Parameterschätzung nur für Experimente im Bereich RL, SL und in beiden Bereich RL und SL durchgeführt. Für den Bereich RL zeigte sich dabei ein signifikanter Einfluss auf die Aktivierungsenergien der Reaktionen. Besonders der Wert der Aktivierungsenergie der Hydroformylierung war mit 85,85 kJ mol⁻¹ vergleichbar mit den Modellen ARKM und CRKM. Die Aktivierungsenergien der Isomerisierung und Hydrierung waren deutlich erniedrigt. Für den Bereich SL wurden hingegen signifikante Abweichungen der Aktivierungsenergie der Hydroformylierung zu niedrigeren Werten gefunden, welche auf das Stofftransport-Modell zurückzuführen sind.

Fazit

Die Parameterschätzung des mechanistischen kinetischen Modells CKM wird signifikant durch das Stofftransport-Modell für das Gase CO und H₂ und erschwert. Die hohe Unsicherheit der lokalen

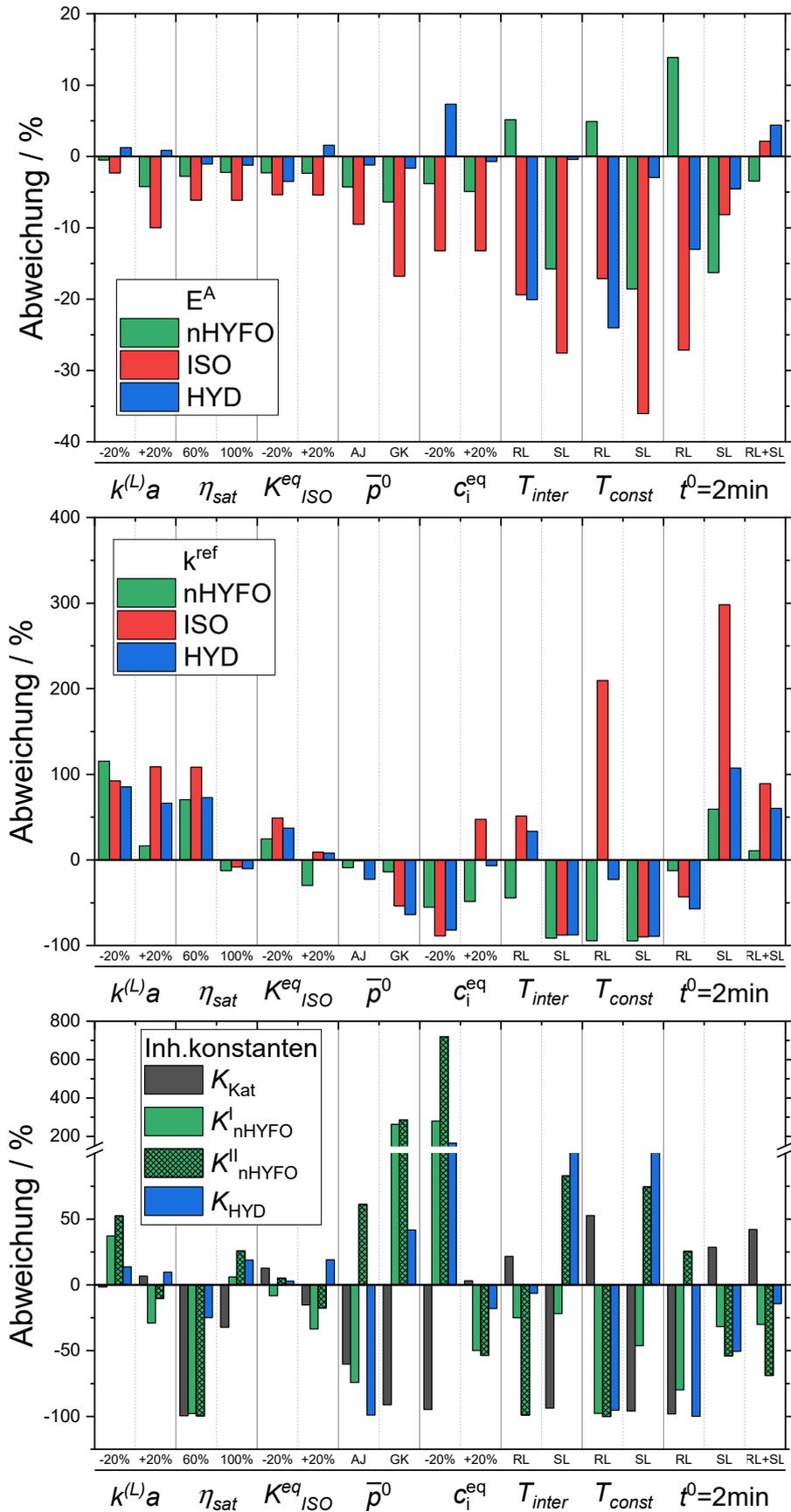


Abb. D-2 Studie zum Einfluss von Unsicherheiten verschiedener Parameter auf das Ergebnis der Parameterschätzung für das mechanistische kinetische Modell CKM.

Konzentrationen für CO und H₂ wird dabei besonders durch die Geschwindigkeitskonstanten und die Inhibierungskonstanten der entsprechenden Reaktionen kompensiert, welche Abweichungen von bis zu 700 % aufwiesen. In diesem Zusammenhang, erscheint es sinnvoll Experimente zunächst im reaktionslimitierten Bereich auszuwerten und für die Parameterschätzung zu berücksichtigen. Um die Inhibierungsparameter sensitiv zu schätzen, wird die Variation der CO/H₂-Zusammensetzung anstelle einer Druckvariation vorgeschlagen.

D.3 Mögliche Kompensationen des Einflusses von Aktivitätskoeffizienten

Der Vergleich der Simulationsergebnisse der reduzierten kinetischen Modelle ARKM und CRKM in den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 zeigt nahezu identische Verläufe der Konzentrationsprofile aller betrachteten Komponenten. Auf Grundlage der thermodynamischen Voruntersuchungen in Abschnitt 5 zum Potential der Variation der Decan/DMF-Zusammensetzung wurde hingegen eine Steigerung der Kinetik aller Reaktionen im Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung auf Grundlage der Aktivitätskoeffizienten von 1-Dodecen in reinem DMF erwartet (siehe **Abb. 5-5**). Zur strukturellen Analyse des Modells ARKM (siehe Gl. 6-15 – 6-17) wurde der Molenbruch des Katalysators sowie der Aktivitätskoeffizient für 1-Dodecen in den TMS Decan/DMF 80/20, 60/40 und 0/100 zeitabhängig in **Abb. D-3** dargestellt.

Der Einfluss des Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen (**Abb. D-3a**) wird durch den Molenbruch des Katalysators (**Abb. D-3b**) mit steigendem DMF-Anteil kompensiert (**Abb. D-3c**). In der Folge wird die Kinetik aller Reaktionen im Netzwerk der Hydroformylierung nicht signifikant für die TMS 80/20 und 0/100 beeinflusst. Im Vergleich zum TMS 60/40 war eine Erniedrigung der Reaktionsraten von ca. 15 % zu erwarten. Dieser Unterschied wurde durch die Parameterschätzung unter Berücksichtigung der experimentellen Daten aller TMS ausgeglichen und äußert sich in den Paritätsdiagrammen in einer Abweichung von maximal 10 % für das Zielprodukt n-Aldehyd (siehe **Abb. 6-11**). QC-Berechnungen zur Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung von 1-Decen im TMS Dodecan/DMF zeigten ebenfalls keinen signifikanten Einfluss der Lösungsmittel-Zusammensetzung auf die Energiebarrieren im Netzwerk der Hydroformylierung (Jameel & Stein 2021) und bestätigen die Befunde.

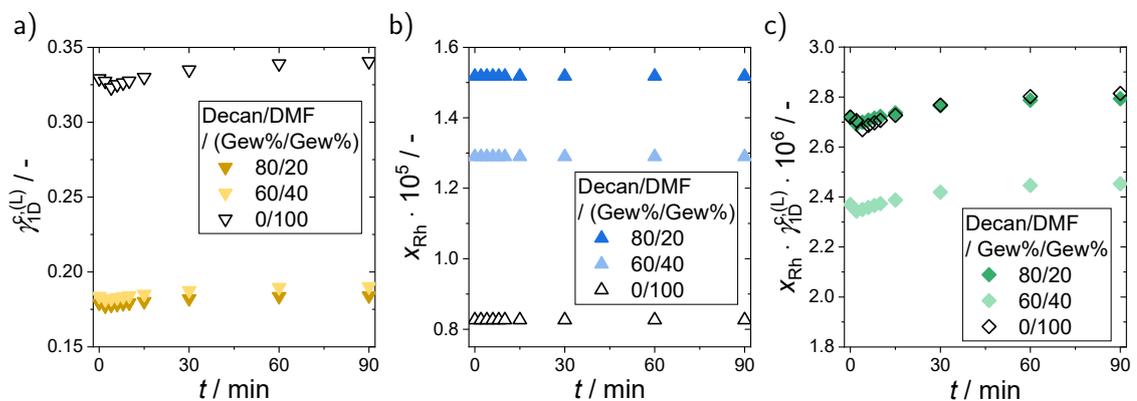


Abb. D-3 Kompensation der Aktivitätskoeffizienten von 1-Dodecan $\gamma_{1D}^{c,(L)}$ (a) durch den Molenbruch des Katalysators x_{Rh} (b) für verschiedene TMS Decan/DMF. Die Aktivitätskoeffizienten wurden mithilfe von PC-SAFT durch Fabian Huxoll (AG Sadowski) auf Grundlage experimenteller Daten berechnet.

Die Tatsache, dass die konzentrationsbasierten Modelle CKM und CRKM die experimentellen Daten ebenfalls sehr gut wiedergeben, deutet daraufhin, dass sich der Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen und der unbekannte Aktivitätskoeffizient des Katalysators im konkreten Fall ausgleichen. Unter Berücksichtigung der Theorie des Übergangszustandes wurde diese Kompensation der Aktivitätskoeffizienten des aktivierten Komplexes und der Reaktanden als häufiges Phänomen für katalysierte Reaktionen mit gelösten Übergangsmetall-Komplexen erwähnt (Madon & Iglesia 2000). Eine Erklärung dieser Kompensation kann unter Verwendung des Energetic-Span(ES)-Modells er-

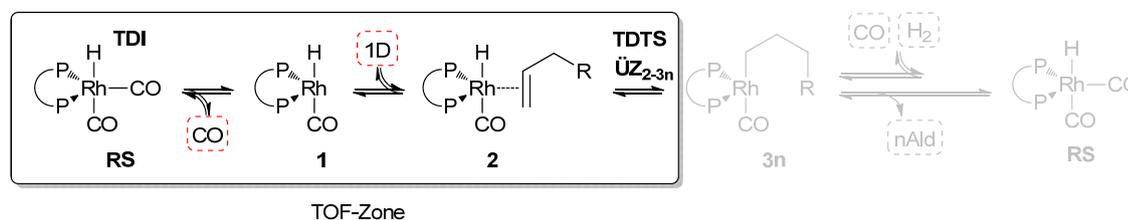


Abb. D-4 TOF-Zone der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung langkettiger 1-Alkene. Darstellung des Katalyse-Zyklus der n-selektiven Hydroformylierung in **Abb. 3-3** in linearer Form.

folgen. Analog zur mechanistischen kinetischen Modellierung auf Grundlage von Geschwindigkeitskonstanten basiert das ES-Modell auf der energetischen Repräsentation der Elementarschritte. Demnach kann die *TOF* im Bereich der sogenannten TOF-Zone durch die Energiespanne (δE) vom TOF-bestimmenden Intermediat (TDI, engl. *TOF-determining intermediate*) zum TOF-bestimmenden Übergangszustand (TDTs, engl. *TOF-determining transition state*) approximiert werden. Der Einfluss von Reaktanden und Produkten auf die TOF, welche innerhalb der TOF-Zone gebildet oder verbraucht werden, ist gegeben durch (Kozuch 2014, S. 233):

$$TOF_{(TDI \rightarrow TDTs)} \approx \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\delta E}{R \cdot T}\right) \prod \frac{[\text{Reaktanden}]}{[\text{Produkte}]} \quad (\text{D-1})$$

Die TOF-Zone der Rh/BPP-katalysierten Hydroformylierung langkettiger 1-Alkene befindet sich zwischen dem Rh-Dicarbonyl-Komplex **RS** und dem Übergangszustand der Alken-Insertion $\ddot{U}Z_{2-3n}$ (**Abb. D-4**) (Jörke 2018; Jameel & Stein 2021).

Unter Berücksichtigung der Reaktanden und Produkte auf Grundlage der thermodynamischen Aktivität ergibt sich für das Verhältnis der TOF der n-selektiven Hydroformylierung in zwei verschiedenen Decan/DMF-Zusammensetzungen 60/40 und 0/100:

$$\frac{TOF_{nHYFO}^{0/100}}{TOF_{nHYFO}^{60/40}} \approx \exp\left(\frac{\Delta E_{nHYFO}^{A,TMS}}{R \cdot T}\right) \frac{a_{1D}^{0/100} \cdot a_{CO}^{60/40}}{a_{1D}^{60/40} \cdot a_{CO}^{0/100}} \quad (\text{D-2})$$

Unter Berücksichtigung der experimentellen und modellbasierten Ergebnisse gilt für das Verhältnis der TOF in den TMS 60/40 und 0/100:

$$\frac{TOF_{nHYFO}^{0/100}}{TOF_{nHYFO}^{60/40}} \approx 1 \quad (\text{D-3})$$

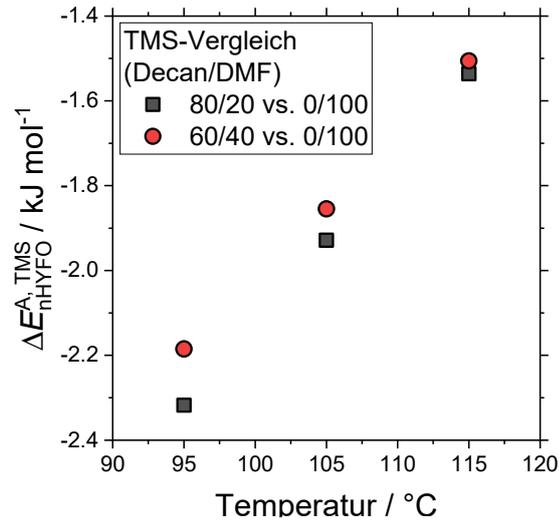


Abb. D-5 Benötigte Differenzen der Aktivierungsenergien der Hydroformylierung $\Delta E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,TMS}}$ zur Kompensation des vorhergesagten Lösungsmittelleffektes zwischen verschiedenen TMS Decan/DMF.

Mit $a_{\text{CO}}^{60/40} = a_{\text{CO}}^{0/100}$ (siehe Abschnitt 6.1) und $c_{1\text{D}}^{60/40} = c_{1\text{D}}^{0/100}$ (siehe Reaktionsbedingungen **Tab. 6-1**) ergibt sich die Energiedifferenz $\Delta E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,TMS}}$ zwischen den TMS-Systemen, welche notwendig ist, um den Lösungsmittelleffekt auf Grundlage der Aktivitätskoeffizienten zu kompensieren:

$$\Delta E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,TMS}} = E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,60/40}} - E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,0/100}} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{1\text{D}}^{60/40}}{\gamma_{1\text{D}}^{0/100}} \right) \quad (\text{D-4})$$

Die temperaturabhängigen Ergebnisse für $\Delta E_{\text{nHYFO}}^{\text{A,TMS}}$ sind **Abb. D-5** dargestellt und zeigen sehr geringe Energiedifferenzen von ca. 2 kJ mol^{-1} , die notwendig sind, um den Einfluss des Aktivitätskoeffizienten von 1-Dodecen im TMS 0/100 im Vergleich zu den TMS 80/20 und 60/40 zu kompensieren. Diese geringe Differenz liegt im Bereich der Genauigkeit für $E_{\text{nHYFO}}^{\text{A}}$ mit $2,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ für das Modell ARKM und erklärt die Kompensation der Aktivitätskoeffizienten für 1-Dodecen und damit die Nivellierung des vorhergesagten Potentials der Lösungsmittel-Variation in Abschnitt 6.1. Der angenommenen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wirken der strukturelle (Molenbruch des Katalysators) und parametrische (geringe Differenz der Aktivierungsenergien) Kompensationen entgegen. Dieses Ergebnis der Modellierung ist in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, wonach die Rh/BiPhePhos-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen unabhängig von der Lösungsmittel-Zusammensetzung im TMS Decan/DMF ist.