Untersuchung des Phasenverhaltens von Mikroemulsionen aus ausgewählten chemischen Reaktionsmischungen im Rahmen der Prozessentwicklung

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin Yasemin Kasaka

aus Istanbul/ Türkei

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. rer. nat. Regine von Klitzing, TU Berlin

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker, TU Berlin

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt, University of Edinburgh

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17.06.2016

Berlin 2016

„Wissen ist ein unerschöpflicher Schatz, Weisheit ein zeitloses Kleid.“

Zitat von Hz. Ali

Für meine Kinder Mert und Meyra

Inhaltsverzeichnis

UNTERSUCHUNG DES PHASENVERHALTENS VON I

MIKROEMULSIONEN AUS AUSGEWÄHLTEN CHEMISCHEN I

REAKTIONSMISCHUNGEN IM RAHMEN DER I

PROZESSENTWICKLUNG I

INHALTSVERZEICHNIS I

DANKSAGUNG III

VERÖFFENTLICHUNGEN V

ZUSAMMENFASSUNG VIII

ABSTRACT IX

ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE X

1.EINLEITUNG UND ZIELVORSTELLUNG 1

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN 5

2.1. KATALYSE 5

2.1.1. Heterogene Katalyse 6
2.1.2. Homogene Katalyse 7
2.1.2.1. Immobilisierung der homogener Katalysatoren 8
2.1.2.2. Sol-Gel- Katalysatoren 10
2.1.3. Zweiphasenkatalyse 11

2.3. MIZELLARE SYSTEME 17

2.3.1. Tenside 17
2.3.2. Solubilisierung in Mizellen 22
2.3.3. Mikroemulsionen 22
2.3.3.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen 23
2.4.2 Reaktionen in Mikroemulsionssystemen 28
2.4.2.1. Hydroformylierung (Oxo-Synthese) 30
2.4.2.2. Heck-Kupplungsreaktion 33

3. EXPERIMENTELLER TEIL 35

3.1. MATERIALIEN 35

3.2. BESTIMMUNG DES PHASENVERHALTENS 37

3.2.1. Aufbau der Versuchsapparatur 37
3.2.2. Versuchsdurchführung bei den Phasenuntersuchungen 37
3.2.3. Ansetzen des Katalysatorgemisches der Hydroformylierungsreaktion 40
3.2.4. Ermittlung der Gleichgewichtslinie (Binodalkurve) 40

3.2.5. Untersuchung der Trenndynamik *43*
3.3. HECK-REAKTION IN MIKROEMULSION 43
3.3.1. Aufbau der Versuchsapparatur *43*
3.3.2. Versuchsdurchführung der Heck-Reaktion *44*
3.3.3. Herstellung des $Pd(OAc)_2/SiO_2$ (Sol-Gel)-Katalysators *45*
3.4. ANALYTISCHE MESSMETHODEN 45
3.4.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) *46*
3.4.2. Gaschromatografie (GC) *48*
3.4.3. Quantitative Bestimmung von ionischen Tensiden durch Zweiphasentitration *50*
3.4.4. Karl-Fischer-Titration *52*
3.4.5. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) *53*
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION 54
4.1. PHASENVERHALTEN VON MIKROEMULSIONEN AUS DEN REAKTIONSGEMISCHEN DER HYDROFORMYLIERUNG 54
4.1.1. Einfluss des Ethoxylierungsgrades *55*
4.1.2. Einfluss der Alkylkette des Tensids *57*
4.1.3. Einfluss der Produktbildung auf das Phasenverhalten *59*
4.1.4. Einfluss der Katalysator-Komponenten *66*
4.1.5. Untersuchung der Trenndynamik *68*
4.2. PHASENVERHALTEN VON MIKROEMULSIONEN AUS REAKTIONSGEMISCHEN DER HECK-REAKTION 73
4.2.1. Einfluss der Alkylkette des Tensids *73*
4.2.2. Einfluss der Kettenlänge des Cotensids *75*
4.2.3. Einfluss der Base *76*
4.2.4. Bestimmung der Konoden mit und ohne Base *78*
4.3. HECK-KUPPLUNGSREAKTION IM MIKROEMULSION-SYSTEM 81
4.3.1. Einfluss der Base *82*
4.3.2. Einfluss des Cotensids *83*
4.3.3. Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems *84*
4.3.4. Prozessvorschlag für die Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems *88*
4.3.5. Wiederverwendung des Katalysators in der Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems *91*
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 94
LITERATURVERZEICHNIS 97
ABBILDUNGSVERZEICHNIS 113
TABELLENVERZEICHNIS 116
SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG 117
ANHANG 118

Danksagung

Am Anfang meiner Dissertation möchte ich mich recht herzlich bei all den Leuten bedanken, die bei dem erfolgreichen Vollbringen dieser Arbeit beteiligt waren.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Schomäcker, meinem Doktor*vater*, für die Möglichkeit zur Promotion. Vielen Dank für die interessante Themenstellung, hervorragende Betreuung und sein Vertrauen in meine Arbeit. Sehr hilfreich waren auch sein Verständnis und seine Unterstützung fürs Familienleben, wofür meine Kinder, Mert und Meyra, auch sehr dankbar sind.

Ich bedanke mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Vogt von der Universität Edinburgh für die Übernahme der zweiten Berichterstattung und bei Frau Prof. von Klitzing für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Ich danke allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Schomäcker für die gute Zusammenarbeit im Labor, die vielen Gespräche im Labor, auf dem Flur, beim Kaffe-Kochen und zwischendurch und das Verständnis für meine Kinder. Sie haben sich immer willkommen gefühlt, wenn sie als „Unterstützung“, so wurden sie von Herrn Prof. Schomäcker benannt☺, mitgekommen sind. Ein besonderer Dank geht an meinen „Seelenklempner“ Dr. Anke Rost, Dr. Diana Stellmach, Biljana Nikolovski, Dr. Katja Seifert für ihr offenes Ohr und stetigen Kontakt bis jetzt. Ihr habt mir den Anfang meiner Promotion in jeder Hinsicht erleichtert, Dankeschön. Für die richtig amüsanten Unterhaltungen während der wissenschaftlichen Konferenzen danke ich Dr. Iryna Volovych, Dr. Sebastian Arndt, Dr. Benjamin Beck, Dr. Carlos Carrero, Dr. Marc Schröder.

Ein weiterer Dank geht an meinen Bürokollegen in TC113 und TC115 Samira Parishan (liebste Babysitterin der Welt), Bachir Bibouche, Dr. Daniel Peral (unser Selfie-Fachmann), Tobias Pogrzeba (Tobi2), Marcel Schmidt (Schmidti), Prof. Dr. Michael Schwarze (Prof. Michael) und Zahira für die heimische und lustige Zeit. Wie die Zeit ohne euch weitergehen soll, weiß ich immer noch nicht.

Genauso danke ich allen Mitstreitern aus dem SFB Inprompt-Projekt, insbesondere meinen Projektpartnern Michael Müller und David Müller für die wunderbare Zusammen-

arbeit, Anregungen und Hilfestellungen. Ich habe bei der Sicherheitsbetrachtung der Mini-Plant (PAAG-Analyse) innerhalb dieser Verbundprojekt viel von Prof. Dr. Günter Wozny, Dr. Michal Gula und Dr. Henrik Imhof gelernt und möchte mich deshalb bei allen bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei Frau Christa Löhr für das Führen durch den Bürokratie-Dschungel und die netten Gespräche zwischendurch. Ohne die Hilfe von Gabrielle Vetter geht nichts mehr im Labor, Danke Gabi! Für die unzählige Hilfe bei den Stipendium-Anträgen und der Raumbuchungen danke ich ganz herzlich bei Herrn Dr. Frank Beuster.

Ebenso danke ich den Helfern Simon Kamaryt, Ezgi Tanyolaç, Gonca Çalışkan, Andreas Teske, Marten Riesenberg und Bachir Bibouche für die vielen Messungen, die sie im Rahmen ihrer Bachelor-, Master-, Forschungs- und Hilfskraftarbeiten durchgeführt haben und die ich in dieser Arbeit benutzen durfte.

Ich möchte mich noch bei Dr. Anke Rost, Bachir Bibouche und Frau Haak (Klassenlehrerin meines Sohnes) fürs Korrekturlesen dieser Arbeit und bei Prof. Dr. Michael Schwarze für alle Hilfestellungen und Vorschläge während meiner Promotionszeit.

Ein letztes Dankeschön geht an meine große Familie: Meinen Eltern (Ali Rıza† und Hanım Eren), meinen Schwiegereltern (Şah Yusuf† und Süveybe† Kasaka), meinen Geschwistern (Özlem Eren Pişkin und ihrer Familie; Özcan Eren und seiner Familie; Özden Eren Yurtseven und ihrer Familie). Ihr habt mich immer ermutigt durchzuhalten. Meinem Onkel İbrahim Eren† danke ich für das Glauben an meine Intelligenz seit meiner Kindheit. Ich habe immer deine begeisterten Worten über mich in Erinnerung gerufen, wenn ich nicht mehr konnte. Wenn auch viele von euch nicht mehr unter uns sind, weiß ich, dass ihr stolz auf mich seid.

Natürlich danke ich meinen Kindern ***Mert*** und ***Meyra*** fürs Mitmachen und meinem Mann ***Erhan*** für die tatkräftige Unterstützung und seine Geduld während der Promotionszeit. Ich liebe euch!!!

Veröffentlichungen

Artikel

- **Y. Kasaka**, B. Bibouche, I. Volovych, M. Schwarze, R. Schomäcker (2016), "Investigation of phase behaviour of selected chemical reaction mixtures in microemulsions for technical applications"; *Colloids and Surfaces A*, 494, 49-58, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.01.013
- T. Pogrzeba, D. Müller, M. Illner, M. Schmidt, **Y. Kasaka**, A. Weber, G. Wozny, R. Schomäcker, M. Schwarze (2015) "Superior catalyst recycling in surfactant based multiphase systems –Quo vadis catalyst complex?"; *Chem. Eng. Proc*. 99(2016), 155-166; DOI: 10.1016/j.cep.2015.09.003
- I. Volovych, **Y. Kasaka**, M. Schwarze, Z. Nairoukh, J. Blum, M. Fanun, D. Avnir, R. Schomäcker (01/2014); "Investigation of sol–gel supported palladium catalysts for Heck coupling reactions in o/w-microemulsions"; *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* 393 (2014), 210-221
- D. Müller, D. Hoang Minh, V. Alejandro Merchan, H. Arellano-Garcia, **Y. Kasaka**, M. Müller, R. Schomäcker, G. Wozny (05/2013); "Towards a novel process concept for the hydroformylation of higher alkenes: Mini-plant operation strategies via model development and optimal experimental design"; *Chemical Engineering Science*, 115 (2013), 127-138. DOI: 10.1016/j.ces.2013.05.022
- M. Müller, **Y. Kasaka**, D. Müller, R. Schomäcker, G. Wozny (01/2013); "Process Design for the Separation of Three Liquid Phases for a Continuous Hydroformylation Process in a Miniplant Scale"; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, No. 22, 7259-7264; DOI:10.1021/ie302487m
- A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, **Y. Kasaka**, R. Schomäcker, G. Wozny 82013); „Development of a continuous process for the hydroformylation of long chain olefins in aqueous multiphase systems"; *Chem. Eng. Proc*. 67 (2013), 130-135; DOI 10.1016/j.cep.2012.10.001
- T. Hamerla, A. Rost, **Y. Kasaka**, R. Schomäcker (2012); "Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems"; *ChemCatChem*, 5(7):1854 – 1862, DOI: 10.002/cctc.201200744

Konferenz Beiträge

- **Y. Kasaka**, B. Bibouche, R. Schomäcker (10/2015); "Development of the Heck coupling reaction in microemulsions and subsequent catalyst recycling"; ESCRE 2015, Fürstenfeldbruck, Deutschland
- I. Volovych, **Y. Kasaka,** M. Schwarze, J. Blum, R. Schomäcker (08/2013); „Sol-gel immobilized palladium catalysts: synthesis, recycling and applications in tandem reactions"; XVII International Sol-gel Conference in Madrid/Spain, 25-30 Aug. 2013
- **Y. Kasaka**, A. Rost, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker (03/2013); "Continuous recycling of catalysts after the hydroformylation of long chain olefins in multiphase system"; 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Waimer, Deutschland
- T. Hamerla, A. Rost, **Y. Kasaka**, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker (05/2013), "Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in wässrigen Mehrphasensystemen", Jahrestreffen Reaktionstechnik 2013, Würzburg, Deutschland
- D. Müller, E. Esche, T. Hamerla, A. Rost, **Y. Kasaka**, R. Schomäcker, G. Wozny (2013); "Enabling Hydroformylation in Microemulsion Systems: Long-Term Performance of a Continuously Operated Mini-plant"; 2013 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA. Online Proceedings: http://www3.aiche.org/proceedings/Abstract.aspx?PaperID=324238
- T. Hamerla, A. Rost, **Y. Kasaka**, M. Müller, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker (2012); "Development of a Continuos Process for the Rhodium-Catalyzed Hydroformulation of Long Chain Olefins in Aqueous Liquid-Liquid Two-Phase Systems"; AiChE Annual Meeting, Pittsburgh, USA.
- M. Müller, **Y. Kasaka**, D. Müller, R. Schomäcker, G. Wozny, (2012): A Continuous Hydroformylation Process in a Mini-Plant Scale: Equipment Design for the Separation of Three Liquid Phases, In 11th International Symposium on Process Systems Engineering-PSE2012, volume 31 of Computer-Aided Chemical Engineering, 31, 710-714; DOI:10.1016/B978-0-444-59507-2.50134-7
- A. Rost, **Y. Kasaka**, T. Hamerla, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker (05/2012); "Mikroemulsion als Medium für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit anschließendem Katalysatorrecycling"; Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012, Würzburg, Germany; 05/2012

- A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, **Y. Kasaka**, R. Schomäcker, G. Wozny (2011)**; "**Development of a continuous process for the hydroformylation of long chain olefins in microemulsion systems"; 8th ECCE ProcessNet-Annual Meeting Berlin, Deutschland.
- **Y. Kasaka**, L.A.T. Nguyen, A. Drews, M. Kraume, R. Schomäcker (03/2011); "Rückgewinnung von Katalysatoren nach der Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mehrphasensystemen"; 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Waimer, Deutschland.

Zusammenfassung

Durch die Nutzung der Eigenschaften von Mikroemulsionen können umweltschonende Verfahren für die Wiederverwendung von Katalysatoren und Lösungsmitteln realisiert werden. Bei katalytischen Prozessen ist die Rückführung der wertvollen Edelmetallkatalysatoren für die Wirtschaftlichkeit von entscheidender Bedeutung. Eine detaillierte Analyse der Mikroemulsionssysteme ist der Schlüssel für eine erfolgreiche Umsetzung in den technischen Prozessen. Insbesondere sind die Kenntnis des Phasenverhaltens und der Trenndynamik wichtige Informationen, die benötigt werden, um ein stabiles Trennverfahren innerhalb eines Prozesses zu gewährleisten. Ein Verfahren, bei dem das Mikroemulsionssystem als Reaktionsmedium verwendet wird, wird nämlich ineffizient, wenn dieses System in den nachgeschalteten Verfahrensschritten in herkömmlicher Weise behandelt wird. Das Phasenverhalten der Mikroemulsionssysteme für die ausgesuchten Reaktionen hängt stark von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischung ab. Diese Abhängigkeiten werden in dieser Arbeit untersucht. Bei der Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen ist das Dreiphasengebiet sowohl für die Reaktion als auch für die anschließende Produkttrennung am besten geeignet. Allerdings besteht eine große Herausforderung darin, in dieser Region zu bleiben. Während der Reaktion wird ein hydrophiles Produkt gebildet, und demzufolge werden die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschoben. Zur Beibehaltung des gewünschten 3ϕ-Bereiches wurde das Temperaturprofil über den gesamten Umsatzbereich aufgezeichnet. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Recycling-Experimente bis zu vier Durchläufen erfolgreich durchgeführt. Die Rh-Konzentration in der organischen Phase nach der Phasentrennung lag etwa bei 0,05 ppm. Im Falle der Heck-Kupplungsreaktion ist der gewünschte Zustand eine einphasige Öl-in-Wasser (o/w) Mikroemulsion. Es wurde festgestellt, dass die Reaktion mit K_2CO_3 als Base den besten Umsatz hat. Aber bei höheren Edukt-konzentrationen wird eine stöchiometrische Menge der Base benötigt, die das Reaktionsgemisch in ein Zweiphasensystem überführt. Es wurde untersucht, ob die Reaktion mit K_2CO_3 als Base im 2ϕ-Gebiet durchgeführt werden kann. Aus den Untersuchungen der Reaktion in einer Mischung mit >75 Gew.-% Wasser ergibt sich, dass die Reaktion mit K_2CO_3 den höchsten Umsatz von 80% nach 5h hat. Der heterogene Sol-Gel-Katalysator konnte mit sehr geringerem Katalysatorverlust (>0,1%) zurückgeführt werden.

Abstract

Due to the properties of microemulsions, more environmentally friendly processes can be realized for reusing of catalysts and solvents. The recycling of the valuable noble metal catalysts is crucial for the economic feasibility of an overall process as well. Catalytic reactions in substrate–surfactant-water systems enable realisation of these advantages. A detailed analysis of microemulsion systems is the key for a successful implementation in technical processes. Especially, the knowledge of the phase behaviour and the phase separation dynamics are important informations, which are needed to ensure a stable separation procedure within a process. A process where the microemulsion system is only optimized for the reaction will be highly inefficient, if this system is further treated in conventional manner in the downstream process steps. The phase behaviour of microemulsion systems, which are used as reaction media for hydroformylation and Heck coupling reactions, strongly depends on the temperature and the composition of the mixtures. These dependencies are investigated in this work. For the hydroformylation of 1-dodecene in a microemulsion system, the desired phase state is the three-phase region, because of the higher reaction rates and the subsequent catalyst recycling step. However, the major challenge is to stay within this region. During the reactions hydrophilic product is formed and the phase boundaries are shifted to lower temperatures. To keep the desired 3-phase state, a temperature profile was necessary. Based on the results of this analysis recycling experiments were done successfully up to four runs. The Rh-concentration in the organic phase was found to be about 50 ppb after the phase separation. In case of the Heck coupling reaction, the desired state is an oil-in-water (o/w) one-phase microemulsion. It was found that the best reaction performance is obtained with K_2CO_3 as the base, but at higher reactant concentrations with the same base only two-phase systems are obtained. Heck reaction was successfully performed at higher reactant concentrations in the two-phase system consisting of >75 wt% water. The applied heterogeneous sol–gel supported palladium catalyst could be easily recycled with minor catalyst leaching (>0.1%).

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen:

B	Base
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik
BF_4^-	Tetrafluorborat
$[BMIM]^+$	1-Butyl-3-methyl-imidazolium
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration (**c**ritical **m**icelle **c**oncentration)
CTAB	Cetryltrimethylammoniumbromid
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
EO	Ethoxylierungsgrad
FAS	Fettalkoholsulfate
FID	Flammionisationsdetektor
FFZP	Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse
GC	Gaschromatographie
GLC	Gas-Flüssigkeit-Chromatographie
GSC	Gas-Feststoff-Chromatographie
Gew.%	Gewichtsprozent
HLB	Hydrophilie-Lipophilie-Gleichgewicht (**H**ydrophilic-**L**ipophilic-**B**alance)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (**H**igh-**P**erformance **L**iquid **C**hromatography)

ICP-OES	Optische Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (**I**nductively **C**oupled **P**lasma **O**ptical **E**mission **S**pectroscopy)
KF	Kaliebrierungsfaktor
LAS	lineare Alkylbenzolsulfonate
MCM-41	mesoporöses Silciumdioxid-Material
MLS	Mikroemulsionssystem (**M**icellar **L**iquid **S**ystem)
NMP	N-Methyl-pyrrolidion
$Pd(OAc)_2$	Palladiumacetat
PIT	Phaseninversionstemperatur
$Rh(acac)(CO)_2$	Dicarbonyl-rhodiumacetylacetonat
RHC-RP	Ruhrchemie / Rhône-Poulenc
SAPC	Katalyse mit aufgetragenen wässrigen Phasen (supported aqueous phase catalysis)
SAS	sekundäre Alkylsulfonate
SBA-15	mesoporoses Silciumdioxid-Material
scCO_2	Überkritisches Kohlendioxid (super critical carbon monoxide)
SDS	Natriumdodecylsulfat (sodium dodecyl sulphate)
Sfb	Sonderforschungsbereich
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SILP	Aufgetragene ionische Flüssigkeiten (supported ionic liquid phases)
SLPC	Katalyse mit aufgetragenen Flüssigkeiten (supported ionic liquid phase)
SulfoXantPhos	2,7-Disulfo-4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen dinatriumsalz
syn.-Gas	Synthesegas

TML	**T**hermomorphe **M**ehrkomponenten **L**ösungsmittelsysteme (thermomorphic multicomponent solvent systems)
TMOS	Tetramethoxysilan
TPPMS	Monosulfonated Triphenylphosphane
TPPTS	Tri-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan
TritonX-100	Octoxinol 9

Symbole:

α	Massenanteil org. Phase im binären Gemisch
γ	Tensidmassenanteil im ternären Gemisch
$\tilde{\gamma}$	Tensidmassenanteil am PIT-Punkt
δ	Tensid/Co-Tensid-Verhältnis
λ	Wellenlänge
$\overline{2}$	2 oben und w/o-Mikroemulsion
$\underline{2}$	2 unten und o/w-Mikroemulsion
3ϕ	3 phasige Mikroemulsion
1ϕ	einphasige Mikroemulsion
b	Steigung
E	Edukt
K	Katalysator
L	Lösungsmittel
M	Metall

m_i	Masse der Komponente *i*
P	Produkt
p_c	kritischer Druck
R	Rest
S	Substrat
t	Zeit
t_{Trenn}	Trennzeit
T	Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_o	obere Temperaturgrenze im Gibbs'schen Phasenprisma
T_u	untere Temperaturgrenze im Gibbs'schen Phasenprisma
$\tilde{T}$	Inversionstemperatur
x	Konzentration der Referenzsubstanz
X	Umsatz
$\tilde{X}$	Schnittpunkt des 3- und 1-Phasenbereich am PIT-Punkt
y	Peakfläche

1.Einleitung und Zielvorstellung

Katalysatoren spielen in vielen Bereichen des Lebens eine herausragende Rolle. Sie wurden bereits in der Antike unbewusst zur Herstellung von Wein und Essig genutzt[1]. Neben diesen Biokatalysatoren, die für die lebenden Organismen wichtig sind, finden die Fahrzeugkatalysatoren mit dem höchsten Bekanntheitsgrad ihre Anwendung im Alltag. Der Einsatz von Katalysatoren ist aber viel umfassender [2]. Die enorme Bedeutung von Katalysatoren in den chemischen Prozessen ergibt sich daraus, dass ca. 90 % aller weltweit hergestellten Chemikalien zumindest eine katalytische Stufe durchlaufen [3]. Ein weiteres Merkmal für ihre Relevanz kann dadurch gezeigt werden, dass von den 107 bisher vergebenen Nobelpreisen für Chemie 12 im Bereich der Katalyse waren [4]. Der erste Nobelpreis in dem Bereich ging im Jahr 1909 an Wilhelm Oswald für seine grundlegende Arbeiten über die Katalyse [5], der letzte im 2010 an Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in organischer Synthese.

Die Bedeutung von Katalysatoren und katalytischen Prozessen liegt nicht nur in der kostengünstigeren Erzeugung von Kraftstoffen und Chemieprodukten mit höherer Qualität, sondern sie spielen auch im modernen Umweltschutz eine wichtige Rolle [6]. So wird intensiv daran gearbeitet, dass durch den Einsatz von aktiven und selektiven Katalysatoren nicht nur Energie eingespart wird, sondern auch die Nebenprodukte minimiert und die Ausbeute gesteigert werden kann. Bei katalytischen Prozessen ist die Katalysatorrückführung auch wegen deren Kosten für die Wirtschaftlichkeit sehr wichtig. In dieser Hinsicht möchte man die Vorteile der Homogen- (wie z.B. hohe Selektivität) und Heterogenkatalyse (wie z.B. gute Abtrennbarkeit) vereinen. Die Verwendung von Zweiphasensystemen mit wasserlöslichen Katalysatoren ermöglichen milde Reaktionsbedingungen so wie in der Homogenkatalyse und eine problemlose Produkt- bzw. Katalysatorabtrennung, weshalb die heterogene Katalysatoren eine breite Anwendung in der Industrie finden [3]. Außerdem das ungiftige Wasser als Lösungsmittel zu verwenden, entspricht auch dem Konzept einer „grünen Chemie“ [7]. Eine Herausforderung der vielversprechenden Zweiphasenkatalyse ist jedoch der limitierende Einfluss des Stofftransportes aufgrund der geringeren Wasserlöslichkeit vieler organischer Chemikalien. Eine Lösung

bietet die Bildung großer Phasengrenzflächen, die dem Stoffaustausch dienen, durch den Zusatz von Tensiden und damit die Bildung von Mizellen [8].

In der Literatur wird berichtet, dass Mizellen und Mikroemulsionen seit etwa 40 Jahren als Reaktionsmedien für chemische Reaktionen untersucht werden [9]. In diesen Reaktionsmedien konnten bemerkenswerte Aktivitäten und Selektivitäten erzielt werden. Allerdings wurden entweder wegen der Stabilität der Mikroemulsionen nur sehr geringe Konzentrationen (10-100 mmol/l) umgesetzt oder die anschließende Produktisolierung nicht ausreichend untersucht [9]. Um Mikroemulsionen bei Reaktionsführung im technischen Maßstab zu nutzen und anschließende Produktisolierung bzw. Wiederverwendung des Katalysators zu gewährleisten, ist es notwendig das Phasenverhalten dieser Mehrkomponentensysteme zu kennen [10]. Dies ist der wesentliche Bestandteil dieser Arbeit. In diesem Zusammenhang wurde das Phasenverhalten von tensidhaltigen Reaktionsgemischen für zwei wichtige Reaktionen unter verschiedenen Zielstellungen untersucht:

- für die Entwicklung eines Verfahrens zur rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von langkettigen Olefinen in mizellaren Lösungsmittelsystemen (MLS) mit kontinuierlicher Reaktion und Trennung,
- für die Erhöhung der Eduktkonzentration bei der Heck- Kupplungsreaktion von Styrol und Jod-Benzol zu trans-Stilben in mizellaren Reaktionsmedien.

Die Hydroformylierung von Olefinen ist eine industriell wichtige Reaktion für die Herstellung von linearen Aldehyden. Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren (RC/RPP) wird die Hydroformylierung von 1-Propen zu n-Butanal mit einem wasserlöslichen Rh/TPPTS-Katalysator-Komplex durchgeführt und die Trennung des Produkts vom Katalysator durch einfache Phasentrennung erreicht [11,12]. Eine entscheidende Voraussetzung für die Hydroformylierung in diesem wässrig-organischen Zweiphasenmedium ist eine gewisse Olefinlöslichkeit im Wasser. Während diese Voraussetzung für 1-Propen und 1-Buten erfüllt ist, ist sie nicht ausreichend für langkettige Olefine wie z.B.: 1-Dodecen. Die Aufhebung dieser Limitierungen wird im Rahmen des Projekts „Sonderforschungsbereich/ Transregio 63 (SFB/TR)“ mit drei verschiedenen Mehrphasensystemen untersucht [13]. Einer der innovativen Ansätzen zur Behebung der Löslichkeitsprobleme ist die Reaktionsführung in mizellaren Lösungsmittelsystemen (MLS). Durch den Zusatz von Tensiden werden Mizellen bzw. inversen Mizellen gebildet, die die Stoff-

transporthemmungen der Reaktion innerhalb der jeweiligen Phase stark absetzen. Dieses Lösungsmittelgemisch lässt sich so steuern, dass die Reaktion in einer makroskopisch einphasigen Phase stattfindet und durch eine Temperaturänderung mehrere Phasen auftreten, so dass eine einfache Auftrennung ermöglicht wird [14]. Die Verteilung von einzelnen Komponenten der Hydroformylierungsreaktion innerhalb dieser Mehrphasensysteme wird stark durch das Phasen- und Aggregationsverhalten der zugegebenen Tenside beeinflusst, welches selbst wiederum sehr stark von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeiten werden in dieser Arbeit ausführlich untersucht, um die kontinuierliche Reaktionsführung in einer Miniplant-Anlage, die innerhalb des Projekts an der TU-Berlin gebaut wurde, zu realisieren. Die technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit des Prozesskonzepts hängt stark von dem Trennschritt ab, welcher wiederum von der Temperatur und Zusammensetzung der Mikroemulsion abhängt. Für die Auslegung des gesamten Prozesses sind die bisherigen Laborergebnisse nicht ausreichend. Die Untersuchungen zum Phasenverhalten werden sowohl für die Auswahl des Stoffsystems als auch für die Festlegung der Betriebsparameter der Anlage benötigt. Dazu wurde eine systematische Vorgehensweise entwickelt und erfolgreich umgesetzt. Dieser systematische Ansatz bietet nun die Möglichkeit, den Dekanter-Betrieb der Miniplant-Anlage auf neue Entwicklungen in Bezug auf das mizellare Mehrphasengemisch anzupassen und trägt dazu bei, das neue Prozessdesign systematisch zu verbessern.

Diese systematische Vorgehensweise wurde auch für die Auswahl des Reaktionsgemisches für die Heck-Kupplung in Mikroemulsionssystemen angewandt. Die Heck-Reaktion ist eine sehr vielseitige und wichtige Reaktion für die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der organischen Synthese. Die Reaktion wird typischerweise in Gegenwart eines Palladiumkatalysators, eines Phosphinliganden und einer Base in polaren organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Reaktionsführung in Mehrphasensystemen kann auch für diese Reaktion als eine umweltfreundliche und nichttoxische Alternative in Betracht gezogen werden. Ein umweltfreundlicheres Verfahren kann auch durch die Wiederverwendung von Katalysator oder Lösungsmittel realisiert werden. Ein weiteres Verfahren zur Abtrennung und Rückführung des homogenen Katalysators ist die Immobilisierung des Katalysators auf festen Trägern. Die Durchführung der Heck-Reaktion in einem Substrat-Tensid-Wasser-System mit Sol-Gel-Katalysator kombiniert diese Vorteile. In einem Kooperationsprojekt zwischen der Technischen Universität Berlin, der Heb-rew University Jerusalem und der Al-Quds University East-

Jerusalem werden katalytischen C-C-Kupplungen und verwandte Reaktionen, u.a. die Heck-Reaktion mit hydrophoben Substraten in wässrigen, tensidhaltigen Medien untersucht. Hier sind mehrere Komponenten an der Reaktion im Mikroemulsionssystem beteiligt und deren Auswirkung auf das Phasenverhalten komplexer als in der Hydroformylierung. Außerdem wurde diese Reaktion bisher mit einer Eduktkonzentration von ca. 3 mmol (1 Gew. %) durchgeführt [15]. Mein Beitrag zu diesem Projekt besteht darin, durch Untersuchungen des Phasenverhaltens die Eduktkonzentration deutlich zu erhöhen, um diese Reaktionsmethode wirtschaftlich nutzen zu können. Hierbei werden zuerst die Einflüsse von verschiedenen Reaktionskomponenten auf das Phasenverhalten untersucht, an die sich dann Arbeiten zu Reaktionen mit höherer Eduktkonzentration anschließen. Durch die Verknüpfung von Ergebnissen zur Reaktion und zum Phasenverhalten soll ein Prozesskonzept aufgestellt und getestet werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Katalyse

Katalysatoren wie z.B. Enzyme wurden schon im Altertum genutzt, ohne dass das fundamentale Prinzip der „Katalyse“ erkannt wurde[16]. Die erste bewusste Anwendung des sog. „Steines der Weisen“ sah Johann Wolfgang Döbereiner in dem hilfreichen Effekt des Platinschwamms bei der Konstruktion von Feuerzeugen im Jahr 1823 [17]. Der Begriff „Katalyse“ wurde jedoch erst später eingeführt. 1834 sprach Eilhard Mitscherlich von einer „Kontaktreaktion“[1]. 1836 verwendete der schwedische Chemiker Jöns Jakob Berzellius den Terminus „Katalyse“[18]. Eine präzise und heute noch zutreffende Definition stammt allerdings von Physikochemiker Wilhelm Ostwald (1895): „ Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen.“ [16–18]. Die enorme Bedeutung von Katalysatoren in den chemischen Prozessen ergibt sich daraus, dass ca. 90% aller weltweit hergestellten Chemikalien in Anwesenheit von Katalysatoren erhalten werden[3].

Katalysatoren haben zwei wichtige Eigenschaften: sie beschleunigen chemische Reaktionen infolge ihrer Aktivität und beeinflussen die Selektivität, indem die Reaktionen je nach Wahl des Katalysatorsytems in die gewünschte Richtung gelenkt werden [16,17].

Abbildung 1: Der allgemeine Katalysezyklus

Die damalige Annahme, dass die Katalysatoren sich beim Reaktionsablauf nicht verändern, wurde mit der Kenntnis über den Mechanismus widerlegt. Eine sehr allgemeine Darstellungsform ist ein Katalysezyklus (Abbildung 1), da Katalysatoren mit dem Reaktanden chemische Bindung eingehen, anschließend sich nach der Reaktion zurückbilden, um dann wieder in ihrem Ausgangszustand vorzuliegen[16,17,19]. Katalysatoren können aber durch mechanische und thermische Einwirkungen zerstört oder durch andere chemische Verbindungen vergiftet werden [1].

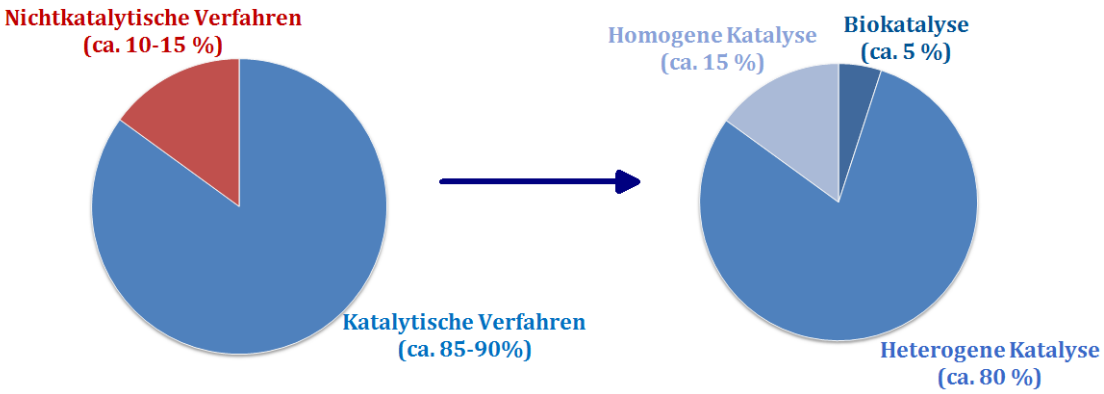


Abbildung 2: Stellenwert katalytischer Verfahren in der Industrie (links), Anwendung der verschiedenen Teilgebiete der Katalyse (rechts) [20]

Nach ihrem Aggregatzustand geordnet, existieren zwei große Gruppen an Katalysatoren: heterogene und homogene Katalysatoren. In der Industrie kommen heterogene Katalysatoren wegen ihrer leichten Abtrennung und Wiederverwendung mehr zur Anwendung (s. Abbildung 2) als homogene Katalysatoren [20]. Eine Übergangsform stellen die an Feststoffe fixierten Homogenkatalysatoren dar, die als immobilisierte Katalysatoren bezeichnet werden [16,17,21]. Die heute sehr bekannten Biokatalysatoren (Enzyme) werden hier nicht weiter behandelt, sondern vollständigkeitshalber nur erwähnt.

2.1.1. Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse gibt es die Möglichkeit die verschiedenen Aggregatzustände von Katalysator und Reaktanden zu kombinieren[19]. Meistens sind die Reaktanden Gase oder Flüssigkeiten, während der Katalysator ein Feststoff ist [3,16,22]. Dadurch, dass die Reaktion bei der heterogenen Katalyse an der festen Oberfläche des Katalysators abläuft, spielt dessen spezifische Oberflächengröße eine entscheidende Rolle [22,23]. Die sog. Vollkatalysatoren wie Kieselgur, bestimmte Silikate, Aktivkohle und Aluminiumoxide, sind poröse Stoffe mit einer großen spezifischen Oberfläche (100-1000 m^2/g). Die nicht porösen Katalysatoren werden in fein verteilter Form auf einem porösen Träger, wie Aluminiumoxid, aufgebracht, um die gesamte Menge der katalytisch aktiven Stoffe ausnutzen zu können. Diese Trägerkatalysatoren werden durch verschiedene Methoden, wie zum Beispiel durch Fällungsreaktion oder Imprägnierung, hergestellt. Allerdings verursacht diese poröse Struktur viele Probleme. Da bei heterogenen Katalysatoren nur die Oberflächenatome aktiv sind, können die Reaktanden sich an diese Stel-

len nicht aus jeder Richtung nähern und blockieren oftmals die Nachbarstellen[16]. Diese Limitierung verursacht hohe Katalysatorkonzentrationen und drastische Reaktionsbedingungen. Außerdem führt diese Struktur zu Selektivitätsverlusten. In vielen Fällen werden auch kompakte Feststoffe als Schmelzkatalysatoren (z.B.: Pt/Rh-Drahtnetze) verwendet [23].

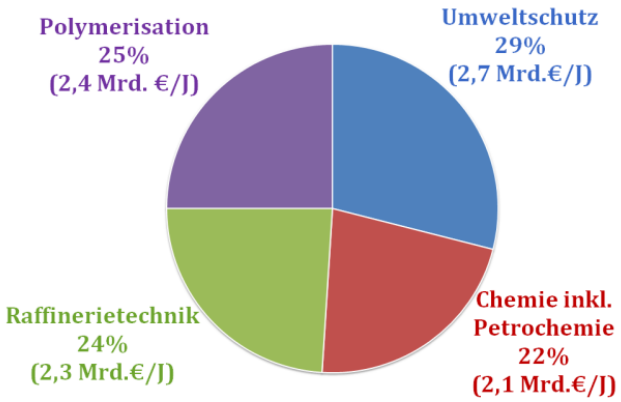


Abbildung 3: Weltweite Märkte für Feststoff-Katalysatoren nach ihrer Anwendung (2002) [20]

Aufgrund der leichten Abtrennung bzw. Rückgewinnung des Katalysators vom Reaktionsprodukt zum Beispiel durch Filtration, Sedimentation bzw. Zentrifugation finden heterogene Katalysatoren eine breite Anwendung in der Industrie, wie in der Petrochemie, Umweltschutz, etc. (s. Abbildung 3) [20].

2.1.2. Homogene Katalyse

Bei der homogenen Katalyse läuft die Reaktion in einer homogenen Phase, in der Regel Flüssigphase, ab [16]. Beispiele für homogene Katalysatoren sind Säuren, organische Verbindungen, Enzyme oder Übergangsmetallverbindungen [23]. Bei diesen Katalysatoren kann jedes einzelne Atom katalytisch wirksam werden, da der Dispersionsgrad höher ist als bei heterogenen Katalysatoren. Wegen der hohen Dispersion und hohen Beweglichkeit der Moleküle im Reaktionsgemisch, zeigen homogene Katalysatoren eine höhere Aktivität und es genügen geringe Katalysatorkonzentration und milde Reaktionsbedingungen [16]. Die wichtigste Eigenschaft homogener Katalysatoren ist jedoch die hohe erzielbare Selektivität durch ein maßgeschneidertes Ligandenumfeld am Übergangsmetall. Des weiteren erfolgt die Diffusion der Reaktanden zum Katalysator in einem homogenen Reaktionsgemisch wesentlich leichter [16,23,24]. Aufgrund dessen sind

die Reaktionen weitestgehend kinetisch kontrolliert und nicht durch den Stofftransport limitiert [16].

Allerdings hat die homogene Katalyse einen großen Nachteil, der schon in ihrer Definition vorliegt: Da sich die Katalysatoren und die Reaktanden während der gesamten Reaktionszeit in der gleichen Phase befinden, wird eine Abtrennung und Wiederverwendung des Katalysators erschwert [17]. Die aufwändigen thermischen Trennverfahren, wie zum Beispiel Destillation und Flüssig-Flüssig-Extraktion wirken sich negativ auf die Stabilität des Katalysators aus [3]. Trotz der aufwändigen Abtrennung und hohen Kosten für Edelmetalle werden zahlreiche neue Prozesse mittels homogener Übergangmetallkatalyse durchgeführt. Zu den technisch bedeutendste Reaktionen gehören die Hydrierung (z.B. L-Dopa), die Oxidationen (z.B. *Wacker-Hoechst-Verfahren*), die Isomerisierung, die Oligomerisierungen (z.B. *SHOP-Prozess*), die Polymerisationen, die Metathese sowie Reaktionen mit CO (z.B. *Oxosynthese*) [23,25].

2.1.2.1. Immobilisierung der homogener Katalysatoren

Wie im Abschnitt 2.1.1 und 2.1.2 erläutert wurde, sind die größten Vorteile in der heterogenen Katalyse die leichte Abtrennung und Metallrückgewinnung, in der homogenen Katalyse die hohe Selektivität und Aktivität. Ein Vergleich der Vor- und Nachteile der beiden Katalysevarianten wird in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich heterogener und homogener Katalysatoren[22]

Kriterium	heterogene Katalyse	homogene Katalyse
Struktur/ Stöchiometrie	oft undefiniert	bekannt, reproduzierbar
Variabilität	gering	sehr variabel
Mechanismus	oft unbekannt	meist gut bekannt
aktive Zentren	nur Oberflächenatome	alle Metallatome
Katalysatoraktivität	unterschiedlich	meist sehr hoch
Katalysatorselektivität	oft problematisch	meist sehr hoch
Diffusionsprobleme	vorhanden	nicht vorhanden
Reaktionsbedingungen	hoher Druck, Temperatur	sehr mild
Katalysatorlebensdauer	unterschiedlich	unterschiedlich
Katalysatorvergiftung	häufig	selten
Katalysatorabtrennung	einfach	aufwendig

Um die Vorteile beider Katalysearten zu vereinen, können homogene Katalysatoren auf Trägermaterialien zum Beispiel durch Physisorption, Poreneinschluss, kovalente oder ionische Bindung fixiert werden [2,17,23,26]. Dieser Vorgang wird Immobilisierung oder Heterogenisierung genannt. Die Trägermaterialien werden dabei in organische und anorganische Materialien unterteilt [2,17]. Die Träger sollen sowohl thermisch stabil und im Reaktionsmedium unlöslich sein, als auch eine hohe Oberfläche und hohe mechanische Stabilität besitzen [2]. Zu den wichtigsten organischen Trägermaterialien gehören synthetische Polymere (vernetztes Polystrol, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyacrylate, Polyamide oder solche mit natürlicher Herkunft wie Cellulose, Chitosan)[2,17]. Allerdings haben die organischen Polymerträger einige Nachteile, wie ihre geringe Temperaturbeständigkeit (max. 150°C), die geringe mechanische Belastbarkeit und schlechte Wärmeübertragungseigenschaften [26]. Eine spezielle Herstellung von Polystyrol geträgerten Katalysatoren, sog. mikroverkapselte Katalysatoren, verspricht die Stabilität und Wiederverwendbarkeit ähnlich der von heterogenen Katalysatoren [27,28].

Die für die Heterogenisierung verwendeten Trägermaterialien können auch anorganische Feststoffe; wie Kieselgel [29–31], Aluminiumoxid, Aktivkohle, Zeolithe, Tone oder Gläser sein [2,17]. In den letzten Jahren haben mesoporöse (Poren 1,5 - 15 nm) und mikroporöse (Poren < 1,5 nm) Trägermaterialien, z.B. MCM-41 oder SBA-15 an Bedeutung gewonnen [32]. Eine weitere wichtige Klasse von Trägern sind sog. Sol-Gel-Materialien, die eine hohe Porosität und eine große spezifische Oberfläche besitzen [17]. Diese vielversprechende Methode zur Immobilisierung homogener Katalysatoren wird im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt.

Es gibt noch zwei weitere Methoden der Heterogenisierung: Bei der Physisorption von Katalysatoren an der Oberfläche oxidischer Trägermaterialien (**S**upported **S**olid **P**hase **C**atalysts, **SSPC**) werden diese als Schüttungen eingesetzt, die vom Reaktionsmedium durchströmt werden [26]. Die andere Methode ist das Aufbringen von Flüssigkeitsfilmen auf einen festen Träger, in dem der Homogenkatalysator gelöst ist (**S**upported **L**iquid **P**hase **C**atalysts, **SLPC**) [33]. Die SLPC-Methode hat viele Variationen. Wird das SLPC-Verfahren mit Wasser als Flüssigphase durchgeführt, nennt sich die Methode **SAPC** (**S**upported **A**queous **P**hase **C**atalysts [34–36]), wobei die Flüchtigkeit des Wassers bei den Reaktionstemparaturen einen großen Nachteil darstellt [37]. Wenn diese unstabile

Wasserphase durch eine ionische Flüssigkeit ersetzt wird, spricht man von SILP-Katalysatoren (**S**upported **I**onic **L**iquid **P**hase) [38–41].

2.1.2.2. Sol-Gel- Katalysatoren

Das Prinzip der Synthese von Sol-Gel-Katalysatoren beruht auf einer katalysierten Hydrolyse von Alkoxiden in Gegenwart einer Säure oder Base mit anschließendem Gelieren durch Kondensation [42]. Die wichtigste Eigenschaft der Synthese ist die Bildung einer klaren kolloidalen Lösung aufgrund von primärer Kondensation der gelösten molekularen Präkursoren [43]. Die zweite Besonderheit ist die Verschmelzung dieser kolloidalen Partikel während der anschließenden Gelierungsstufe zu polymeren Ketten. Durch die chemische Bindung zwischen den lokalen reaktiven Gruppen an ihrer Oberfläche wird die Flockung verhindert. Das glasartige Endprodukt kann durch die Zugabe verschiedener Additive oder Trocknungsmethode unterschiedliche Porosität und Morphologie aufweisen [42].

Ausgangsmaterialien, die als Präkursor bezeichnet werden, sind meistens Alkoxide oder Hydroxide von Metallen oder Nichtmetallen [44]. Aufgrund der speziellen Eigenschaften, wie hohe Reinheit, ist Silicium einer der meist verwendete Grundstoff der Sol-Gel-Synthese [42]. Sie werden in zwei Schritten hergestellt: Zuerst wird ein Silika- Hydrogel wiederum mittels eines Sol-Gel-Verfahren gebildet, um anschließend das Wasser durch die Dehydratisierung zu entfernen [45]. Das Produkt ist ein Silika- Xerogel, bestehend aus harten porösen Körnchen.

Für diese Reaktionen wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen. Am einfachsten kann die Sol-Gel-Synthese mit Metallalkoxiden in zwei Reaktionsschritten beschrieben werden, wobei X entweder H oder R (eine Alkylgruppe) sein kann [46].

Hydrolyse: $\text{-M-OR} + H_2O \rightarrow \text{-M-OH} + \text{ROH}$

Kondensation: $\text{-M-OH} + \text{XO-M-} \rightarrow \text{-M-O-M} + \text{XOH}$

In Abhängigkeit von der relativen Rate beider Reaktionsschritte können unterschiedliche Produkte erhalten werden [47]. Dabei bilden sich zunächst Feststoffpartikel, welche sich vernetzen und zu einem Gel kondensieren können.

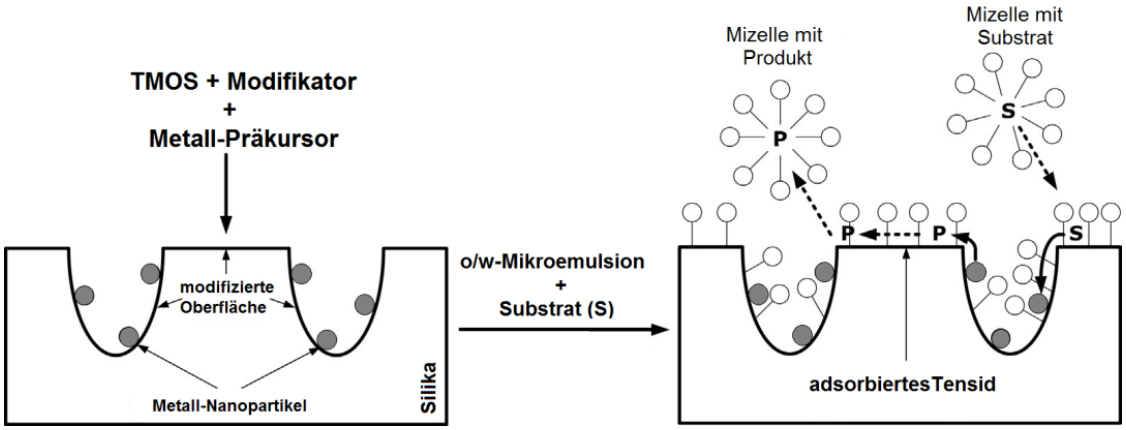


Abbildung 4: Mechanismus der Sol-Gel-geträgerten Katalyse in Mikroemulsion als Reaktionsmedium [15][1]

In dieser Arbeit wurde $Pd(OAc)_2$ in einer Sol-Gel Matrix eingeschlossen und in der Heck-Kupplungsreaktion in Mehrphasensystemen eingesetzt. Der Mechanismus einer heterogen katalysierten Reaktion in mizellaren Systemen ist aufgrund der inhomogenen Verteilung der Reaktionspartner innerhalb des mikro-heterogenen Reaktionsmediums zwar komplex, wurde aber in den Arbeiten von Blum et.al. mit der Annahme erklärt, dass die Substrate in Mizellen eingeschlossen und zum Katalysator innerhalb des Sol-Gel-Materials geführt wurden, wo die Reaktion stattfindet [15,48,49]. Aus Abbildung 4 kann abgeleitet werden, dass in erster Linie die Struktur des Sol-Gel-Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, welche von der Wahl und der Größe der Metall-Nanopartikel, Gelbildungsmittel sowie der Modifizierung der Trägeroberfläche abhängt. Zusätzlich ist die Wahl des Lösungsmittels (Tensid, Co-Tensid) und das Substrat von entscheidender Bedeutung für die Optimierung der Katalysatoren für verschiedene Reaktionen. Die Wechselwirkungen zwischen allen diesen Parametern haben eine Wirkung auf die Reaktionsbedingungen [15].

2.1.3. Zweiphasenkatalyse

Eine weitere Möglichkeit, um die Vorteile von homogenen und heterogenen Katalysatoren zu vereinen, bietet die Flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse (FFZP). Im Vergleich zu immobilisierten Katalysatoren behalten die Katalysatoren bei dieser Methode der

[1] I. Volovych, Y. Kasaka, M. Schwarze, Z. Nairoukh, J. Blum, M. Fanun, et al., Investigation of sol-gel supported palladium catalysts for Heck coupling reactions in o/w-microemulsions, J. Mol. Catal. A Chem. 393 (2014) 210–221.

Heterogenisierung ihre freie Beweglichkeit [50]. Dabei befindet sich der Katalysator in einer flüssigen Phase und das Edukt bzw. das Produkt in einer anderen flüssigen Phase. Es gibt verschiedene Varianten bei der Prozessführung in den Zweiphasensystemen. Die einfachste Variante liegt dann vor, wenn das gebildete Produkt eine deutlich unterschiedlichere Polarität als die restlichen Reaktionspartner besitzt und sich somit automatisch von der Katalysatorphase trennt (erste Variante in der Abbildung 5). Der Fall ist leider oft nicht gegeben und deshalb ist ein zusätzlicher Extraktionsschritt notwendig. Dazu gibt es zwei Varianten: Entweder wird das Extraktionsmittel schon während der Reaktion hinzugegeben (*in-situ*- Extraktion, zweite Variante in der Abbildung 5) oder erst im Anschluss dazu gegeben (nachträgliche Extraktion, dritte Variante in der Abbildung 5).

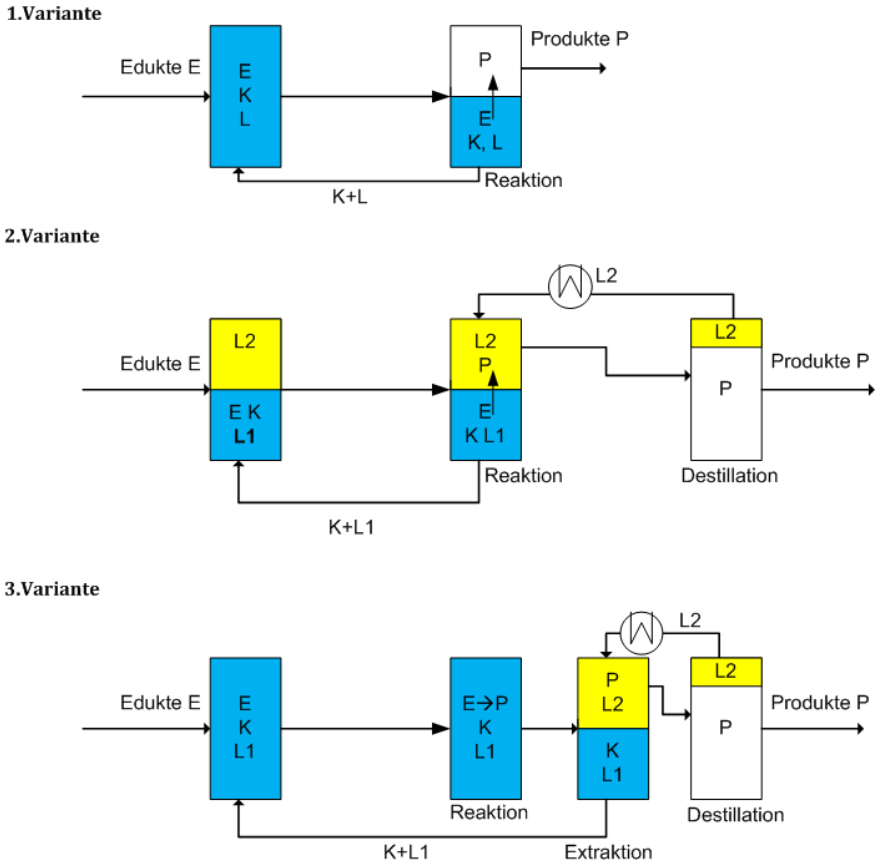


Abbildung 5: Fließschemata der Varianten der flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik

(E= Edukt, P= Produkt, K= Katalysator, L1 und L2= Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität)

In beiden Fällen der Extraktion wird die Lösungsmittel-Phase mit dem Produkt kontinuierlich abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Dabei muss beachtet werden, dass die Lösungsmittel sich in der Polarität deutlich voneinander unterscheiden. Ein anderer wichtiger Punkt ist die Auswahl der Lösungsmittel für die Katalysatorphase. Da die Produkte in der organischen Phase meistens unpolar sind, ist eine möglichst polare Katalysatorphase erforderlich. Hier kommt insbesondere Wasser als polares Lösungsmittel zum Einsatz. In dem Fall kann die Polarität des Katalysators durch den Einsatz polarer Liganden, wie zum Beispiel durch Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen gesteigert werden.

Im Allgemeinen werden bei der Bildung unpolarer Produkte zwei Fälle und zwar organisch/organisch bzw. organisch/wässrig unterschieden. Das weltweit bedeutendste Verfahren für die technische Anwendung des organisch/organischen Zweiphasensystems ist der „Shell Higher Olefin Process“ (SHOP), der im Jahre 1968 von Wilhelm Keim zur Oligomerisierung von Ethen zu längerkettigen α-Olefinen an Nickelkatalysatoren beschrieben wurde [3,11,50–53]. Dieser Katalysator enthält Phosphor-Sauerstoff-Chelatliganden und wird in dem polaren Lösungsmittel 1,4-Butandiol gelöst. Somit ist der Katalysator mit den α-Olefinen nicht mischbar. Das berühmteste Beispiel für ein Zweiphasensystem mit Wasser als Lösungsmittel ist die Hydroformylierung nach dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess (RCH-RP), bei dem kurzkettige Olefine, wie Propen oder Buten, mit einem wasserlöslichen Rhodium(I)-Komplex in die entsprechenden Aldehyde umgewandelt werden [12,25,50,54–57]. Dieser Katalysator mit den wasserlöslichen Phosphinliganden, die z. B. durch Sulfonierung von Arylphosphinen erhalten werden, wurde im Jahre 1976 von Emile Kuntz eingeführt [58]. Ein wichtiger Vertreter der wasserlöslichen Phosphinliganden ist das Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS). In Abbildung 6 wurde der wasserlösliche Ligand im Rh-Katalysatorkomplex gelb markiert. Mit dem Rh-Katalysator wird bei der Celanese AG (ehemalige Ruhrchemie AG) Butyraldehyd mit einer Kapazität von 150.000 t/a gewonnen [3]. Heute beträgt die Oxokapazität in Oberhausen 540.000 t/a von insgesamt 820.000 t/a weltweit [59]. Außer der Hydroformylierung findet TPPTS in vielen anderen katalytischen Reaktionen Anwendung, wie zum Beispiel bei der Carbonylierung, Hydrierung, Hydrocyanierung sowie C-C-Verknüpfungsreaktionen (Heck- und Suzuki-Kupplungen) [3,56]. Weitere wichtige Beispiele für wasserlösliche Phosphinliganden stellt das TPPMS (Triphenylphosphin-mono-sulfonsaure-Natriumsalz), welches im Kuraray-Verfahren verwendet wird oder

der Ligand S-Xantphos, der auch in der Hydroformylierung Anwendung findet, dar. Neben diesen anionischen Gruppen können auch kationische Liganden (Phosphoniumphospine wie z.B. PHOSPHOS III), nichtionische Liganden (wie Phosphotriazaadamantan, PTA) oder amphotere Liganden (Phosphin-chelate wie BISBIS oder BINAS) in den Übergangsmetallkatalysatoren eingebaut werden, um wasserlösliche Katalysatoren zu erhalten [50].

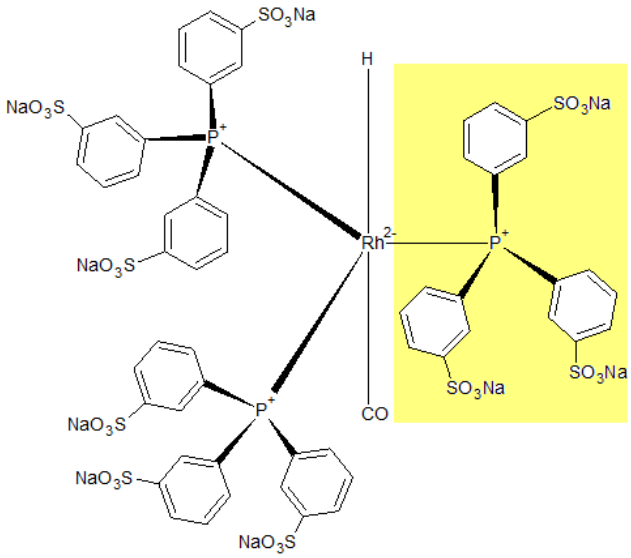


Abbildung 6: Struktur des wasserlöslichen Hydridocarbonyl-Rh-Komplexes mit dem Ligand TPPTS

Die Zweiphasenkatalyse kann mit vielen unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt werden [60]:

- Fluorhaltige Lösungsmittel
- Ionische Flüssigkeiten
- Überkritisches Kohlenstoffdioxid
- Thermomorphe Lösungsmittel
- Mizellare Katalyse

Die fluorhaltigen Lösungsmittel, wie perfluorierte Kohlenwasserstoffe, sind bei Raumtemperatur mit organischen Lösungsmitteln oder Wasser nicht mischbar, können aber ab der oberen kritischen Lösungstemperatur (USCT) mit den meisten organischen Lösungsmitteln gemischt werden [61–63]. So können die jeweils besten Bedingungen für die Reaktion und Separation durch eine Temperaturumstellung eingestellt werden. Dabei ist für die Löslichkeit des Katalysators in solchen Reaktionsmedien wichtig, dass er

fluorierte Liganden enthält. Allerdings ist die Synthese dieser Liganden sehr aufwändig. Neben den kostenintensiven Liganden gibt es auch noch das Problem mit der biologischen Abbaubarkeit.

Neuartige Lösungsmittel stellen ionische Flüssigkeiten dar, die sperrige und unsymmetrische Ionen enthalten, so dass diese Salze extrem niedrige Schmelzpunkte (<100°C) besitzen [37,57,64,65]. Durch gezielte Kombinationen von Anionen (z.B.: $[BF_4]^-$) und Kationen (z.B.: $[BMIM]^+$) können diese „designer solvents“ auf die geplante Anwendung optimiert werden. Die wichtigsten technischen Verwendungen sind das DFASOL-Verfahren des IFP und der BASIL-Prozess der BASF [37]. Ionische Flüssigkeiten stellen auch ideale flüssige Trägerphasen in der Immobilisierung der Katalysatoren (SILP-Katalyse) dar und finden in vielen Reaktionen Anwendung, da sie sowohl relativ polar als auch schwer flüchtig sind [66–71]. Ein Nachteil ionischer Flüssigkeiten ist allerdings der niedrige Dampfdruck, so dass sie schwer destillativ zu reinigen sind und deshalb diese Katalysatoren einen hohen Preis haben.

Die Kombination der ionischen Flüssigkeiten mit überkritischem CO_2 ($sc CO_2$) ist eine attraktive Lösung für das Problem der Produktgewinnung und dem Katalysatorrecycling in den ionischen Flüssigkeiten [57]. Dabei wird $sc CO_2$ als zweite Phase benutzt, welche das Produkt aufnimmt. Die Produkte können dann mit der CO_2-Entspannung sehr leicht isoliert und der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit rezirkuliert werden. Überkritisches CO_2 besitzt oberhalb seiner kritischen Temperatur (T_c=31°C) und seines kritischen Druckes (p_c=73,8 bar) sowohl gasähnliche als auch flüssigkeitsähnliche Eigenschaften wie Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und geringere Viskosität, welche es zu einem interessanten Lösungsmittel für die grüne Chemie und die Katalyse macht [37,57,72]. Des Weiteren ist es ungiftig, chemisch inert gegenüber vielen Substanzen und nicht brennbar. Seine gasähnlichen Transporteigenschaften und geringere Viskosität sind in der heterogenen Katalyse, wie Fischer-Tropsch-Synthese oder Hydrierung von Fettsäuren von Vorteil [73–75]. Überkritisches CO_2 ist auch ein ausgezeichnetes Medium als Synthesebaustein in metallkatalysierten Reaktionen[76]. Durch die gute Mischbarkeit mit Wasserstoff wird es auch in Hydrierungen und Hydroformylierungen eingesetzt [57,77–79]. Allerdings wirken sich der erhöhte Betriebsdruck und die damit verbundenen Investitionskosten nachteilig aus.

Ein temperaturgesteuertes Mehrkomponenten- Lösungsmittelsystem (TML) besteht in der Regel aus drei Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten. Häufig liegt der Katalysator in dem polaren Lösungsmittel und das organische Produkt im unpolaren Lösungsmittel vor, wobei ein drittes Lösungsmittel mit einer mittleren Polarität als „Phasenvermittler“ zwischen den beiden anderen fungiert [8,52,80]. Wie die temperaturgesteuerte mizellare Katalyse ist auch das TML-System abhängig von der Zusammensetzung in einem bestimmten Temperaturbereich. Es liegt entweder ein ein- oder zweiphasiges System vor. Die Reaktionsführung in dem TML-System wird innerhalb von Teilprojekten im SFB/Transregio 63 bei der Hydroformylierung langkettiger Olefine erforscht [81–83]. Die Anwendung dieses Systems ist besonders vorteilhaft, wenn es bei Raumtemperatur eine offene Mischungslücke aufweist. Dabei ist es wichtig, die flüssigen Edukte als Lösungsmittel zu nutzen und möglichst geringere Mengen des Vermittlers zu verwenden, um einerseits das System zu vereinfachen andererseits das Reaktionsvolumen zu minimieren. Die Polaritätsdifferenz zwischen Edukten und Produkten sollte ebenfalls berücksichtig werden. Problematisch ist hierbei nur das Katalysatorleaching, was durch die Separationstemperatur, die Katalysatorkonzentration und die Polaritätsdifferenz der TML-Komponenten minimiert werden kann [81].

Ein Spezialfall der Zweiphasenkatalyse mit Wasser ist die mizellare Katalyse. Dieser Fall ist besonders dann geeignet, wenn eine sehr schnelle Reaktion vorliegt und der Stofftransport der Reaktanden durch die Zweiphasigkeit gehemmt wird. Außerdem wird die notwendige Löslichkeit von Katalysatoren und Reaktanden in beiden Phasen durch den Zusatz von Tensiden deutlich verbessert [84].

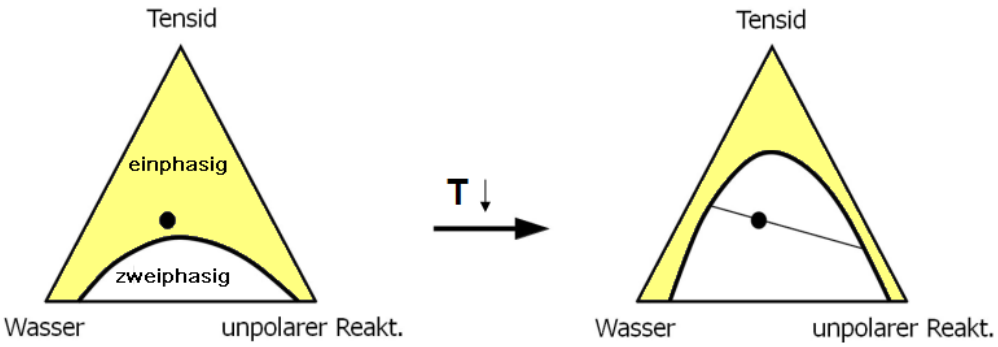


Abbildung 7: Prinzip der Katalysatorrückgewinnung in der temperaturgesteuerten mizellaren Katalyse am Beispiel schematischer Gibbs-Phasendiagramme [83,85]

In Abbildung 7 wird das Prinzip der Katalysatortrennung in solchen Systemen am Beispiel der schematischen Gibb'schen-Phasen-Diagramme gezeigt. Bei der Reaktionstemperatur liegt der Arbeitspunkt im einphasigen Bereich des ternären Phasendiagramms, wobei das Reaktionsmedium homogen vermischt ist und somit die Reaktion ohne Stofftransporteinflüsse verläuft (links). Nach der Reaktion liegt der Punkt durch die Temperaturerniedrigung im Zweiphasenbereich, welches die Produktisolierung u.a. Katalysatorrückgewinnung ermöglicht (rechts) [9,83–85]. Eine nähere Beschreibung des Systems erfolgt im folgenden Kapitel.

2.3. Mizellare Systeme

2.3.1. Tenside

Tenside sind *amphiphile* (amphi(grch.)=beidseitig) *Verbindungen* mit einem polaren Kopfteil und einem unpolaren Molekülrest (Abbildung 8). Aufgrund dieser bifunktionalen Eigenschaft sind sie in wässriger Lösung grenzflächenaktiv und assoziieren zu hochmolekularen, geordneten Strukturen [86]. Sie lagern sich an der Grenzfläche an und führen zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung [87]. Aufgrund der hohen Abneigung des hydrophoben Molekülteils zur wässrigen, polaren Phase sind die Tensidmoleküle bestrebt, einen Zustand anzunehmen, in dem der hydrophobe Molekülteil nur einen minimalen Kontakt zu dieser Phase hat. Somit bilden sich Aggregate, die aus einer Oberfläche mit der hydrophilen Kopfgruppe und einem Innenraum der Alkylketten der Tensidmoleküle bestehen (z.B.: Abbildung 8).

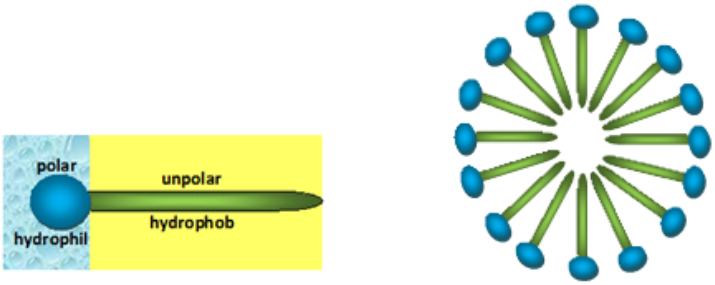


Abbildung 8: Struktur eines Tensidmoleküls (links) und einer Mizelle (rechts)

In Abhängigkeit von der Tensidstruktur und der Natur des Lösungsmittels bilden sich verschiedene Assoziate (Mizellen, Mono- oder Doppelschichten, Vesikeln, Mikroemulsionen, usw.) [86]. Diese Assoziate zerfallen beim Verdünnen unterhalb einer charakteris-

tischen Konzentration wieder in ihre monomeren Tensidmoleküle [88]. Diese Konzentration heißt *kritische Mizellbildungskonzentration*, abgekürzt *cmc*. Ihr charakteristischer Wert hängt von der Tensidkonstitution ab. Im Allgemeinen ist die *cmc* eines Tensids umso kleiner, je hydrophober der unpolare Anteil des Moleküls ist [88].

Mukerjee und *Mysels* berichteten in 1970 von 71 verschiedenen Methoden zur Bestimmung der *cmc* [89]. In Abbildung 9 sind einige wichtige Methoden dargestellt. Die Gemeinsamkeit der Methoden ist das Ausnutzen des sprunghaften Wechsels in der Konzentrationsabhängigkeit verschiedener Eigenschaften der Lösungen beim Überschreiten der *cmc* [88]. Zum Beispiel bleibt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit oberhalb der *cmc* nahezu konstant, da die in den Mizellen eingebundenen Tensidmoleküle nicht mehr oberflächenaktiv sind.

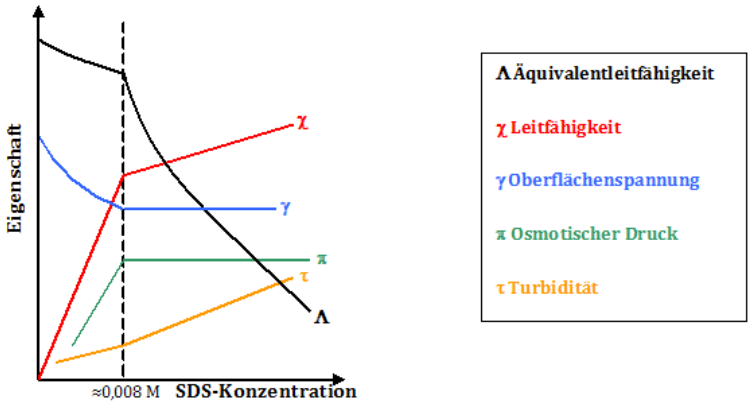
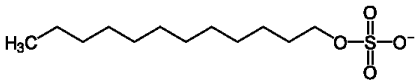
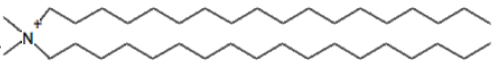
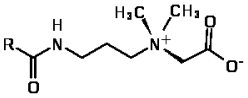
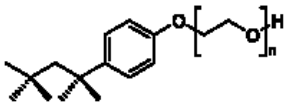


Abbildung 9: Änderung physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit der Konzentration am Beispiel des Tensids SDS [88]

Tabelle 2: Übersicht der Tensidklassen

Tensidklasse	Modell	Beispiel
Anionische Tenside		 SDS
Kationische Tenside		 CTAB
Amphotere Tenside		 Betaine
Nichtionische Tenside		 Triton X100

Die Klassifizierung der Tenside kann sowohl nach ihren hydrophilen Kopfgruppen als auch nach ihrer hydrophoben Schwanzgruppe erfolgen [88]. Sie werden in der Regel nach Art und Ladung der hydrophilen Gruppe in vier Klassen unterteilt (Tabelle 2) [90].

Anionische Tenside besitzen in der Regel Carboxylat-, Sulfat-, oder Sulfonatgruppen als negativ geladene funktionelle Gruppe. Die Löslichkeit der anionischen Tenside kann durch die Wahl des Gegenions beeinflusst werden [86]. Zum Beispiel SDS mit Natrium als Gegen Ion löst sich bei 0°C nur zu 1,5% in Wasser, während mit einem Lithiumsalz bei einer Temperatur von -5°C eine 25%'ige Lösungen erhältlich ist. Die anionischen Tenside stellen den größten Anteil in der Wasch- und Reinigungsmittelindustrie dar. Die wichtigsten Vertreter sind heute LAS (lineare Alkylbenzolsulfonate), SAS (sekundäre Alkylsulfonate), FAS (Fettalkoholsulfate) und Seife [91]. Das geläufigste anionische Tensid ist die Seife. Sie wird aus tierischen oder pflanzlichen Rohstoffen durch Verseifung mit KOH hergestellt [92]. Wegen ihrer Tendenz zur Bildung schwerlöslicher Calcium bzw. Magnesiumsalze (Kalkseifen) und ihres alkalischen Charakters, welche den natürlichen Säureschutzmantel der Haut angreift, werden natürliche anionische Tenside durch künstliche ersetzt. Diese enthalten häufig Sulfonat- oder Sulfat-Kopfgruppen wie z.B. Natriumdodecylsulfat und werden meist aus Erdöl hergestellt [93].

Kationische Tenside sind Verbindungen, bei denen es sich um basisch reagierende organische Substanzen bzw. Salze handelt. Es sind meistens Stickstoffverbindungen, wie Amine, Ammoniumsalze oder heterocyclische Basen [94]. Sie sind als Waschmittel ungeeignet, da ihrer positiven Ladung auf die vorwiegend negativ geladene Protein- oder Cellulosefasern niederschlägt und der Schmutz dadurch Krusten auf der Faser bildet. Aber die quaternären Ammoniumverbindungen werden wegen ihrer keimtötenden Eigenschaften in der Lebensmittelindustrie, Medizin und allgemeinen Hygiene eingesetzt [95]. Außerdem werden sie wegen ihrer Eigenschaft elektrostatische Aufladungen zu verhindern, als Weichspüler benutzt [93].

Als **amphotere Tenside** bezeichnet man waschaktive Substanzen, die sowohl eine negativ als auch eine positiv geladene funktionelle Gruppe besitzen. Ihre Struktur hat wie jedes Tensid einen polaren und einen unpolaren Teil. Eine Alkylgruppe fungiert als unpolare Gruppe. Der polare Teil besteht meistens aus einer Carboxylat- Gruppe ($R\text{-}COO^-$) und einer quartären Ammonium-Gruppe (R_4N^+). Typische Vertreter sind Betaine ($(CH_3)_3N^+CH_2COO^-$) und Sulfobetaine. Amphotere Tenside werden häufig als

Co-Tenside verwendet, um die aggressiven Eigenschaften der anionischen Tenside abzumildern und die Hautverträglichkeit zu verbessern[93]. Daher werden sie größten Teils in Kosmetika eingesetzt [87].

Bei den **nichtionischen Tensiden** trägt der hydrophile Molekülteil keine Ladung. Sie können nicht zu Ionen dissoziieren. Aber wie jedes Tensid sind auch sie aus einem unpolaren und einem polaren Teil aufgebaut, um mit stark polaren Wassermolekülen in Wechselwirkung treten zu können [88]. Als unpolarer Teil dient meistens ein Fettalkohol (C_{12}-C_{18}) oder Oktyl- bzw. Nonylphenol. Die polaren Gruppen sind Alkohole (-OH) und Ether (-O-).

Ein wesentlicher Unterschied zu den ionischen Tensiden ist das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten von nichtionischen Tensiden in wässriger Phase. Oberhalb einer bestimmten Temperatur trennt sich ein nichtionisches Tensid in eine schwere, tensidreiche und eine leichte, tensidarme Phase. Diese Temperatur wird als *Trübungspunkt* bezeichnet.

Zur Erleichterung der Auswahl von Emulgatoren wurde das *HLB-System* im Jahre 1954 von Griffen vorgeschlagen [96,97]. Dieser HLB-Wert (**h**ydrophilic-**l**ipophilic-**b**alance) beschreibt den hydrophilen und lipophilen Anteil von hauptsächlich nichtionischen Tensiden. Je größer der Wert ist, desto wasserlöslicher ist das Tensid und desto höher ist die Trübungstemperatur.

$$\boldsymbol{HLB = 20 \times \frac{Hydrophiler\ Molekülteil}{Molgewicht}} \qquad \text{(Gl. 1)}$$

Nichtionische Tenside sind weniger härteempfindlich und hautfreundlicher als anionische Tenside. Neuere nichtionische Tenside, die sogenannten Zucker-Tenside oder Alkylpolyglucoside, sind sogar vollständig aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar. Sie sind nicht toxisch und vollständig biologisch abbaubar. Aufgrund dieser Eigenschaften wird erwartet, dass sie in Zukunft die anionischen Tenside übertreffen werden [91].

Tatsächlich gewinnen nichtionische Tenside in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. Nach einer Angabe der BASF, einem der größten Tensidhersteller weltweit, werden rund elf Millionen Tonnen Tenside jährlich weltweit produziert. Davon gehört ungefähr die Hälfte zu den nichtionischen Tensiden. Allein vier Millionen Tonnen der Ge-samttensidproduktion werden für Wasch- und Geschirrspülmittel sowie Haushalts-

reiniger verwendet [98]. Wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften werden Tenside sowohl in der Forschung als auch im täglichen Leben vielseitig eingesetzt [90]. In Abbildung 10 werden diese Verwendungsbereiche und der Marktvolumen der verschiedenen Tensidklassen gezeigt.

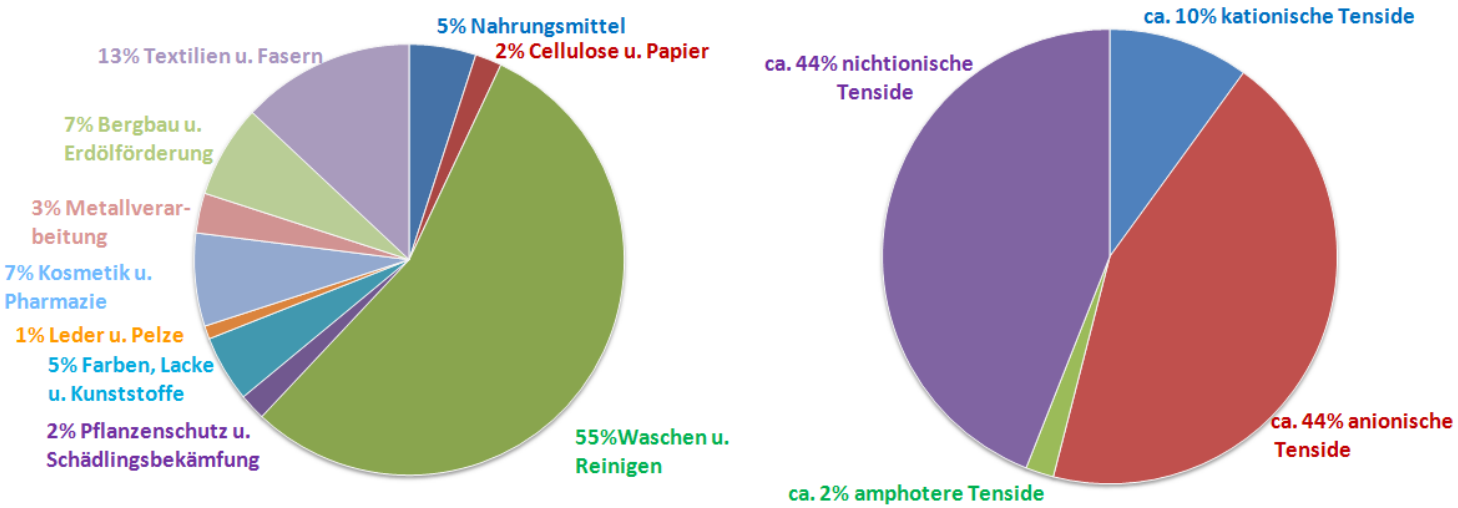


Abbildung 10: Anwendungsgebiete der Tenside (links) und Marktanteil verschiedener Tensidklassen (rechts) [98]

Nichtionische Tenside sind auch in der Herstellung von Mikroemulsionen für chemische Reaktionen die meist untersuchte Tensidklasse. Diese Untersuchungen beschränken sich allerdings noch auf den Labormaßstab. In dieser Arbeit werden nichtionische Tenside in Mehrphasensystemen sowohl für eine kontinuierliche Reaktionsführung als auch für eine Produktisolierung und Katalysatorrückgewinnung untersucht.

Angesichts dieser Tensidmengen, die zum größten Teil ins Abwasser gelangen, werden hohe Anforderungen an deren Umweltverträglichkeit gestellt [88]. Besonders wegen ihrer Wirkung auf die charakteristischen Eigenschaften des Wassers (z.B.: Oberflächenspannung, Lösungsfähigkeit) können sie das pflanzliche und tierische Leben im Wasser negativ beeinflussen. Für den Menschen steht eher die Schadenswirkung auf die Haut im Vordergrund. Deshalb forderte das Detergentiengesetz zuerst (1961) eine Mindestabbaubarkeit von 80% für anionische Tenside. Später wurde dieser Wert sogar auf 90% erhöht und auch auf andere Tenside ausgeweitet [88]. Im Hinblick auf die Umwelt wurde in der Arbeit beachtet, dass die Produktphase möglichst wenig Tensid enthält und die eingesetzten Tenside im Prozess wiederverwendet werden können.

2.3.2. Solubilisierung in Mizellen

Wie bereits im Abschnitt 2.3.1 erklärt wurde, nehmen Tensidmoleküle ab der *cmc* aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der hydrophilen Kopfgruppen und der hohen Abneigung des hydrophoben Molekülteils zur wässrigen Phase, im einfachsten Fall eine Kugelgestalt an. Diese Aggregate nennt man Mizellen (Abbildung 11). Ähnlich wie beim Auflösen eines Tensids im Wasser entstehen in hydrophoben Lösungsmitteln sogenannte „inverse Mizellen" [99]. Dazu werden allerdings Spuren von gelöstem Wasser benötigt [88]. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel können sie auch stäbchen- und scheibenförmig sein [99].

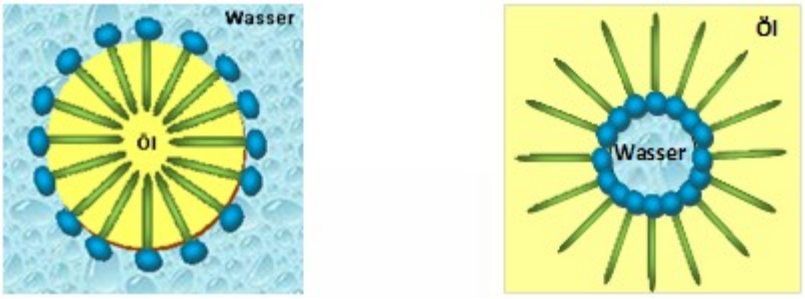


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Kugelmizelle (links) und einer inversen Kugelmizelle (rechts)

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Mizellen ist ihre Fähigkeit andere Moleküle zu solubilisieren. Auf diese Weise ist es möglich, hydrophobe Stoffe wie Öle im Wasser und umgekehrt zu lösen. Dieser Vorgang ermöglicht die breite Anwendung der Tenside [88,99,100]. Die Anordnung des solubilisierten Stoffes ist abhängig von seiner Polarität und kann sich in der Mitte der Mizelle, an der äußeren Randschicht oder in der sogenannten „Palisadenschicht" (Stern-layer) befinden [100].

Die Stoffmenge, die solubilisiert werden kann, hängt von der Mizellgröße ab, diese wiederum von der Tensidstruktur. Aufgrund ihrer langen Kohlenwasserstoffketten bilden nichtionische Tenside große Mizellen und eignen sich am besten als Lösungsvermittler für organische Stoffe in Wasser [101]. Außerdem spielen für die Mizellgeometrie auch Tensidkonzentration, Lösungsmittel und Elektrolytgehalt eine wichtige Rolle.

2.3.3. Mikroemulsionen

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, optisch isotrope Dispersionen, die aus zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (meistens Öl und Wasser) und mindestens einem

stabilisierenden Amphiphil bestehen. Der wesentliche Unterschied von Mikroemulsionen (10-200 nm) zu Makroemulsionen (1-90 µm) liegt darin, dass die Teilchengrößen der dispergierten Phase sehr viel kleiner ist [102]. Deswegen erscheinen Mikroemulsionen transparent, wobei Makroemulsionen milchig-trüb sind. Außerdem bilden Mikroemulsionen sich beim Mischen der Komponenten spontan, währenddessen muss zur Herstellung einer Emulsion mechanische Arbeit aufgewandt werden [103].

1943 wurden solche Systeme von Hoar und Schulman als „mizellare Lösungen" benannt [104]. Der eigentliche Name Mikroemulsion wurde aber erst 1959 von Schulman et al. eingeführt [105]. Seit 1970 wurden Mikroemulsionen im Zusammenhang mit der Ölkrise von Shinoda [106] und Winsor [107] ausführlich untersucht. In der Arbeitsgruppe von Kahlweit wurden umfassende Untersuchungen über die Phasendiagramme von Mikroemulsionen und deren molekularen Wechselwirkungen darin durchgeführt [108–112]. Friberg und Shinoda wiesen darauf hin, dass ein kontinuierlicher Übergang von Wasser-reichen zu Öl-reichen Systemen existiert [113]. Dabei bilden sich statt Tröpfchen bikontunierliche Strukturen aus, was erstmals von Scriven [114,115] beschrieben und danach von Jahn und Strey [116] mittels Elektronenmikroskopie experimentell bewiesen wurde. Seitdem ist die Zahl der Publikationen zu diesem Thema kontinuierlich gewachsen und Mikroemulsionen haben zunehmende Bedeutung sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Industrie erreicht. Sie bieten ein hohes Potenzial für zahlreiche praktische Anwendungen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften [10].

2.3.3.1 Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Am einfachsten wird das Phasenverhalten von Mikroemulsionen folgendermaßen anschaulich erklärt. Öl und Wasser sind miteinander nicht mischbar und liegen zu gleichen Anteilen getrennt vor. Mit der Zugabe eines Amphiphils ergeben sich vier Möglichkeiten für die Verteilung dieser Komponente. Das Tensid kann sich entweder in einer Öl- oder Wasser-Phase lösen, oder auch eine eigene Phase bilden (Abbildung 12). Sie werden nach Winsor als Typ I, II, III oder IV und nach Kahlweit als $\underline{2}$-Φ (zwei unten), 3-Φ , $\overline{2}$-Φ (zwei oben) oder 1-Φ bezeichnet [112,117] [118].

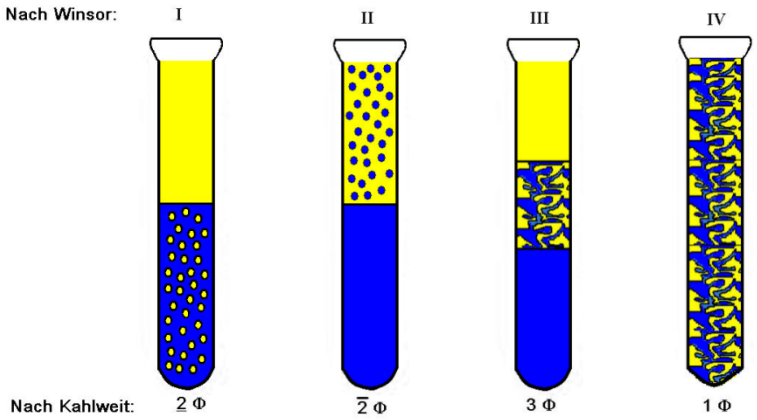


Abbildung 12: Modellhafte Darstellung der mehrphasigen Zustände in Mikroemulsionen

Die Zusammensetzung eines tensid-basierten Mehrphasensystems wird durch den Massenanteil α des Öls in der binären Öl/Wasser-Mischung und den Massenanteil γ des Amphiphils in der ternären Mischung Öl/Wasser/Tensid ausgedrückt. Die Bildung von Mikroemulsionen mit nicht-verzweigten, ionischen Tensiden, wie Hexadecyl-Trimethyl-Ammoniumbromid (CTAB), erfordert die Zugabe von Cotensiden (in der Regel ein kurz- oder mittelkettiger Alkohol) wie 1-Propanol um die mizellaren Strukturen zu stabilisieren. Das Verhältnis von Tensid und Cotensid wird mit δ beschrieben [111].

$$\alpha = \frac{m_{Öl}}{m_{Öl}+m_{Wasser}} \qquad \gamma = \frac{m_{Tensid}+m_{Cotensid}}{m_{Öl}+m_{Wasser}+m_{Tensid}+m_{Cotensid}} \qquad \delta = \frac{m_{Cotensid}}{m_{Tensid}+m_{Cotensid}} \qquad \text{(Gl.2)}$$

Das Phasenverhalten von ternären mizellaren Systemen hängt stark von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischung ab. Seine Darstellung erfolgt in Phasenprismen bei einem konstanten Druck. Dabei dient das Gibbs'sche Dreieck als Grundfläche und die Temperatur als Ordinate (Abbildung 13 (B)). In jeder Ecke des Dreiecks liegt eine Komponente eines ternären Systems in reiner Form vor. Der jeweilige Komponentenanteil von Punkt A kann wie in Abbildung 13 (A) abgelesen werden. In der Regel wird die Kenntnis des gesamten Phasenprismas für die Prozessentwicklung nicht benötigt. In Abhängigkeit von der individuellen Aufgabe ist die Verwendung von definierten Abschnitten besser geeignet und ermöglicht eine Vereinfachung.

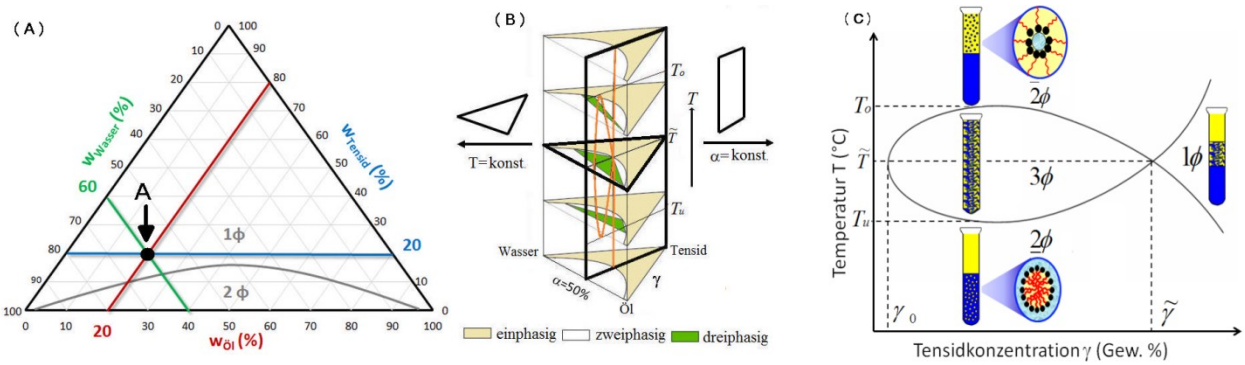


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines ternären Systems aus Wasser-Öl-(nichtionischem) Tensids in einem Gibbs'schen Phasenprisma (B) [108], t-γ-Diagramm für ein konstantes α=50% (C) und ternäres Dreiecksdiagramm bei einer konstante Temperatur (A)

Für eine konstante Ölfraktion wird der T-γ Schnitt verwendet, um das Phasenverhalten zu beschreiben (Abbildung 13 (C)). Für nichtionische Tenside bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Tensidkonzentrationen steht eine Öl-in-Wasser (o/w) Mikroemulsion mit einer organischen Exzess-Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieser Zweiphasenbereich wird nach Winsor als Typ I oder nach Kahlweit als $\underline{2}\Phi$ (zwei unten) benannt. Das Tensid geht allmählich von der wasserreichen Phase zu der Öl-reichen Phase über, wenn die Temperatur steigt. Bei hohen Temperaturen ist das Tensid in der organischen Phase besser löslich und bildet eine Wasser-in-Öl (w/o) Mikroemulsion, welche mit einer Wasser-Exzessphase im Gleichgewicht steht. Diese Situation wird Winsor II-System oder $\overline{2}\Phi$ (zwei oben) genannt. Bei mittlerer Temperaturen und niedrigeren Tensidkonzentrationen wird ein Dreiphasensystem (Winsor III-System oder 3Φ) beobachtet, wobei die mittlere eine Mikroemulsion ist, die mit einer wässrigen und organischen Phase koexistiert [108,111]. Das Temperaturintervall für dieses Dreiphasensystem ist durch die T_0 (obere Temperaturgenze) und T_u (untere Temperaturgrenze) begrenzt. Oberhalb einer bestimmten Tensidkonzentration (γ) wird eine makroskopisch einphasige Mikroemulsion gebildet, die Winsor IV-System oder 1Φ genannt wird. Der sogenannte $\widetilde{X}$-Punkt ist der Schnittpunkt des 3- und 1-Phasenbereiches, bei dem der minimale Massenanteil $\tilde{\gamma}$ an Tensid notwendig ist, um Wasser und Öl mit gleichem Anteil bei der entsprechenden Temperatur $\tilde{T}$ (Phaseninversionstemperatur (PIT)) zu solubilisieren. Für ionische Tenside wechseln $\overline{2}\Phi$ und $\underline{2}\Phi$ ihre Position aufgrund ihrer zunehmenden Löslichkeit in der wässrigen Phase mit steigender Temperatur[110]. Aufgrund der Form der Phasenübergänge zwischen dem zwei- und dreiphasigem Gebiet

(Fischkörper) sowie dem zwei- und einphasigen Gebiet (Flosse) wird ein solches Diagramm auch oftmals als Kahlweit'sches Fischdiagramm bezeichnet.

Bei der Hydroformylierungsreaktion ist das Dreiphasengebiet sowohl für die Reaktion als auch für die anschließende Produkttrennung besser geeignet als die Zweiphasengebiete [119]. Die einfachste Methode für die Bestimmung der Lage dieses Dreiphasengebietes im Phasenprisma ist, wie oben beschrieben, ein Vertikalschnitt durch das Prisma bei α= 50 Gew.%. Daher wurde für das Phasenverhalten dieser Reaktionsmischungen das sogenannte Fischdiagramm verwendet. Wenn die Aufgabe wie bei der Heck-Kupplungsreaktion darin besteht, für ein Öl (Edukt) in einem vorgegebenen Temperatur- und Druckbereich ein Amphiphil mit einer möglichst kleineren Mischungslücke zu finden, ist die Verwendung eines Dreiecksdiagramms vorteilhafter. Wie oben erklärt ist, werden bei der Heck-Reaktion ionische Tenside mit Cotensiden verwendet, deshalb werden bei der Untersuchung des Phasenverhaltens für das Reaktionssystem pseudoternäre Dreiecksdiagramme verwendet.

Neben den Informationen in dem Fischdiagramm enthält ein Dreiecksdiagramm zusätzliche Informationen durch die Binodalkurve, Konoden und den kritischen Punkt (s. Abbildung 14). In den Dreiecksdiagrammen werden die Phasengebiete durch Binodalkurven (Löslichkeitskurve) getrennt [120]. Oberhalb der Binodalkurve befindet sich das homogene Einphasengebiet. Das Zweiphasengebiet wird auch als Mischungslücke bezeichnet. Innerhalb dieses Gebietes werden die Konzentrationen von jeweils zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden ternären Phasen durch eine Gerade (sogenannte Konode) verbunden [121]. Eine Mischung im Zweiphasengebiet zerfällt in die beiden Gleichgewichtsphasen entlang der Konode, wobei die Mengenverhältnisse der beiden Phasen nach dem Hebelgesetz bestimmt werden können (s. Abbildung 15). Je mehr Tensid in den beiden Phasen (Öl- und Wasserphase) enthalten ist, desto kürzer werden die Konoden bis sie schließlich im kritischen Punkt (Punkt auf den Binodelkurven in Abbildung 14) zusammenfallen. Der linke Ast der Binode an diesen Punkt gibt die Zusammensetzung der Wasser-reichen Phase an und der rechte Ast der Öl-reichen Phase an.

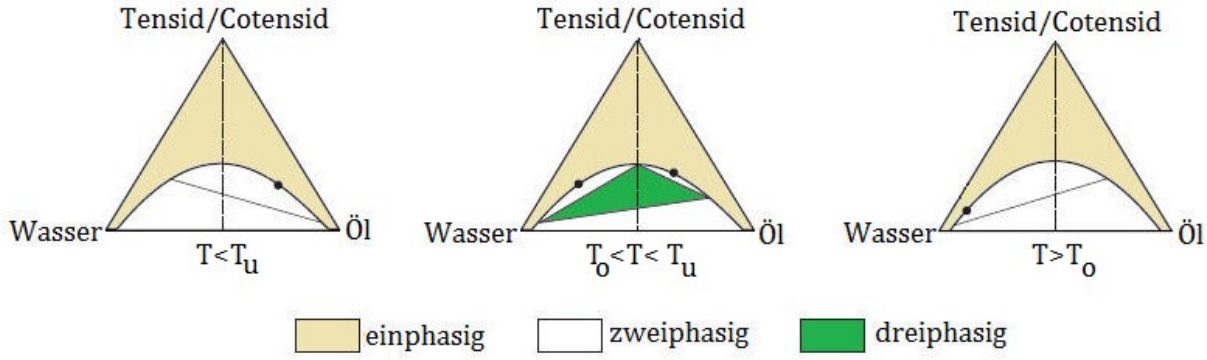


Abbildung 14: Zustandsdiagramme der pseudoternären System Wasser/ Öl/ Tensid/ Cotensid mit konstantem Tensid/Cotensid-Verhältnis nach Kahlweit [108]

Im Zweiphasengebiet ($\bar{2}$) bei niedrigen Temperaturen ($T<T_u$) sind ionische Tenside besser in Öl als in Wasser löslich. In Abbildung 14 (rechts) ist der Fall mit positiver Steigung der Konoden charakterisiert. Mit steigender Temperatur ($T>T_o$) sind diese Tenside im Gegenteil zu nichtionischen Tensiden besser im Wasser löslich als in Öl ($\underline{2}$). Die negative Steigung der Konode in diesem Zweiphasengebiet ist in Abbildung 14 (links) zu sehen. Ein isothermer Schnitt des Phasenprismas bei der Temperatur ($T_o<T<T_u$) innerhalb des Dreiphasengebiets ist in Abbildung 14 (Mitte) dargestellt.

Wie oben schon beschrieben, kann man die Zusammensetzungen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen anhand dieser Dreiecksdiagramme nach dem Hebelgesetz bestimmen. Eine Probe mit einer Zusammensetzung an dem roten Punkt im Zweiphasengebiet ($\underline{2}\Phi$) trennt sich in eine o/w-Mikroemulsions- und in eine Öl-Exzessphase auf. Ihre Zusammensetzungen entsprechen den Mischungen an den Punkten A und B (schwarze Punkte in Abbildung 15). Nach den Gesetzen der Mechanik ist das System dann im Gleichgewicht, wenn das Produkt aus Masse und Hebelarm zu beiden Seiten gleich groß ist, wie in der Gleichung 3 dargestellt ist [120]. Die so ermittelten Zusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen stellen wichtige Informationen für die Diskussionen der Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktisolierung nach der Reaktion dar.

$$\frac{Strecke\ A}{Srecke\ B} = \frac{m_B}{m_A} \qquad \text{(Gl.3)}$$

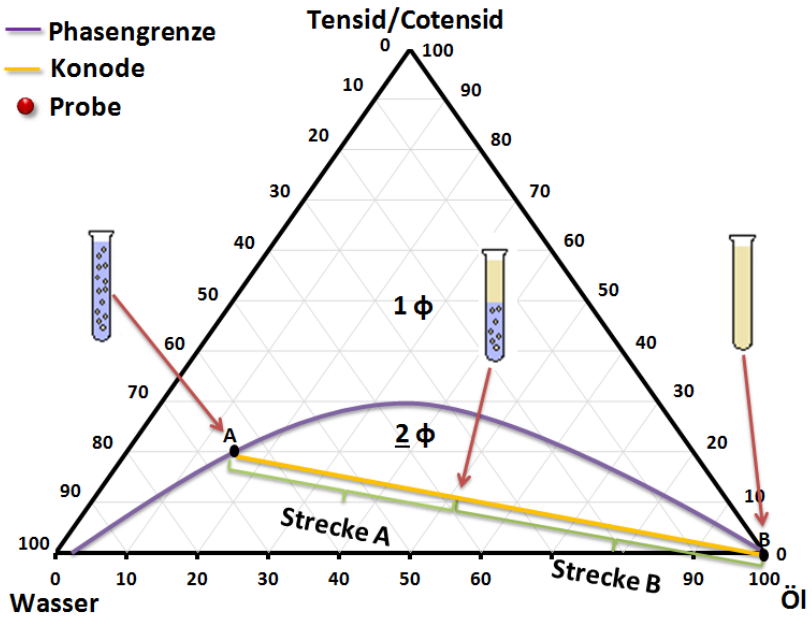


Abbildung 15: Zustandsdiagramme der pseudoternären System zur Erklärung des Hebelgesetzes

2.4.2 Reaktionen in Mikroemulsionssystemen

Mikroemulsionen und mizellare Systeme werden bereits in einigen industriellen Bereichen; wie bei der tertiären Ölgewinnung, der Flüssig-Flüssig-Extraktion für die Gewinnung von Metallen aus Erzen mit niedrigen Metallgehalten, der Extraktion aus chemisch belasteten Böden, der Schmierstoffe und Schneidöle als Korrosionsinhibitor, der Pharma- und Kosmetikindustrie, Reinigungsverfahren und in der Textilfärbung angewendet [10]. Wegen ihrer vielfältigen Eigenschaften sind sie auch für Chemiker vieler Arbeitsgebiete als Reaktionsmedium von großem Interesse [9]. Mizellen können zum Beispiel die Reaktionsgeschwindigkeit, den Reaktionsmechanismus, die Produktverteilung, die Regio- und Stereoselektivität der Reaktionen und die Löslichkeit der Reaktanden beeinflussen [122]. Die Mehrphasigkeit der Mikroemulsionssysteme kann nach der Reaktion zur Trennung der Produkte genutzt werden. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen über ihre Verwendung als Reaktionsmedium. Eine gute Übersicht darüber wurde von Schomäcker wie folgt zusammengestellt [9,10]:

- Herstellung von Nanopartikeln durch Fällungreaktionen
- Elektrochemische und Elektrokatalytische Reaktionen
- Polymerisationen

- Organische Reaktionen
- Enzymkatalysierte, biochemische Reaktionen

Unter organische Reaktionen in Mikroemulsionen fallen auch übergangmetallkatalysierte homogene Reaktionen. Wie schon bei der Zweiphasenkatalyse (Kap. 2.1.3. Zweiphasenkatalyse) erläutert wurde, hat die Bedeutung von wasserlöslichen Katalysatoren nach der erfolgreichen technischen Anwendung der wässrig/organischen Zweiphasenkatalyse im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren zugenommen [3]. Das Problem bei dem Verfahren und bei der konventionellen Flüssig-Flüssig-Zweiphasenkatalyse ist der limitierte Stofftransport aufgrund der Löslichkeit der Reaktanden ineinander (s. Abbildung 16). Die Löslichkeit sowohl von Aldehyden (Produkt) als auch von Olefinen (Edukt) nimmt mit steigender Kettenlänge ab.

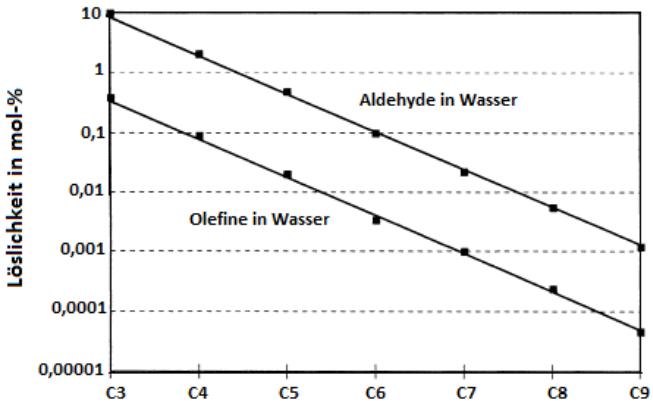


Abbildung 16: Löslichkeit von Aldehyden (Produkt) und Olefinen (Edukt) in Wasser [123]

Eine Lösung bietet die Bildung großer Phasengrenzflächen, die dem Stoffaustausch dienen, durch den Zusatz von Tensiden und damit die Bildung von Micellen [8]. Die Anwendung dieser Systeme ist nicht nur auf die zweiphasige Hydroformylierung beschränkt, sondern finden sich auch zum Bespiel in der Telomerisation von Butadien [124], in der Wacker-Oxidation schwer wasserlöslicher Alkene [125], in einer Reihe von homogenen Hydrierungsreaktionen [126–131] sowie in diversen C-C Kupplungsreaktionen [132–140] Anwendung.

Für diese Arbeit wurden zwei wichtigste C-C-Kupplungsreaktionen, die Hydroformylierung und die Heck-Reaktion in Mikroemulsionen ausgewählt und das Phasenverhalten der Reaktionsmischungen zur Prozessintensivierung untersucht.

2.4.2.1. Hydroformylierung (Oxo-Synthese)

Unter der Hydroformylierungsreaktion ist die Umsetzung von Olefinen mit Synthesegas (CO/H_2) zu Aldehyden in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators zu verstehen. 1938 wurde diese Reaktion von Otto Roelen entdeckt. Die Reaktion entspricht formal einer Addition eines H-Atoms („hydro“) und einer „Formyl“-Gruppe (-CHO) an die ungesättigte C-C-Bindung, welche erst 1948 von Adkins als „Hydroformylierung“ bezeichnet wurde (Abbildung 17) [3,22].

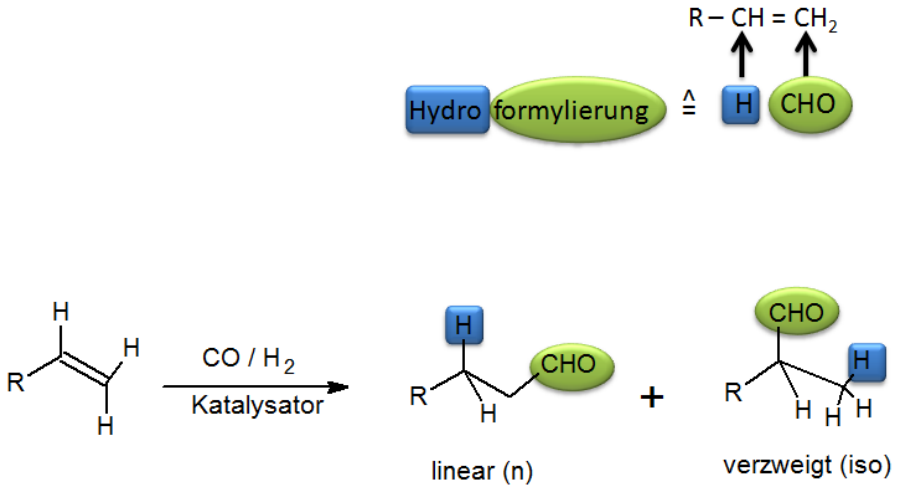


Abbildung 17: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung [3]

Da die Bindung des Kohlenmonoxids an das Olefin grundsätzlich über jedes Kohlenstoffatom der Doppelbindung des Alkens erfolgen kann, entsteht in der Regel eine Mischung aus linearen (*n*-Aldehyd) und verzweigten (*iso*-Aldehyd) Produkten. Diese Produkte werden nahezu ausschließlich weiterverarbeitet. Die 8 Mio. Jahrestonnen an Folgeprodukten (genannt als „Oxo-Produkte“) finden in Weichmachern, als Lösemittel, in Arzneimitteln oder in Schmierstoffen Verwendung [59,141] (Abbildung 18), was die Hydroformylierung zu eine der wichtigsten großchemischen Anwendung der homogenen Katalyse macht.

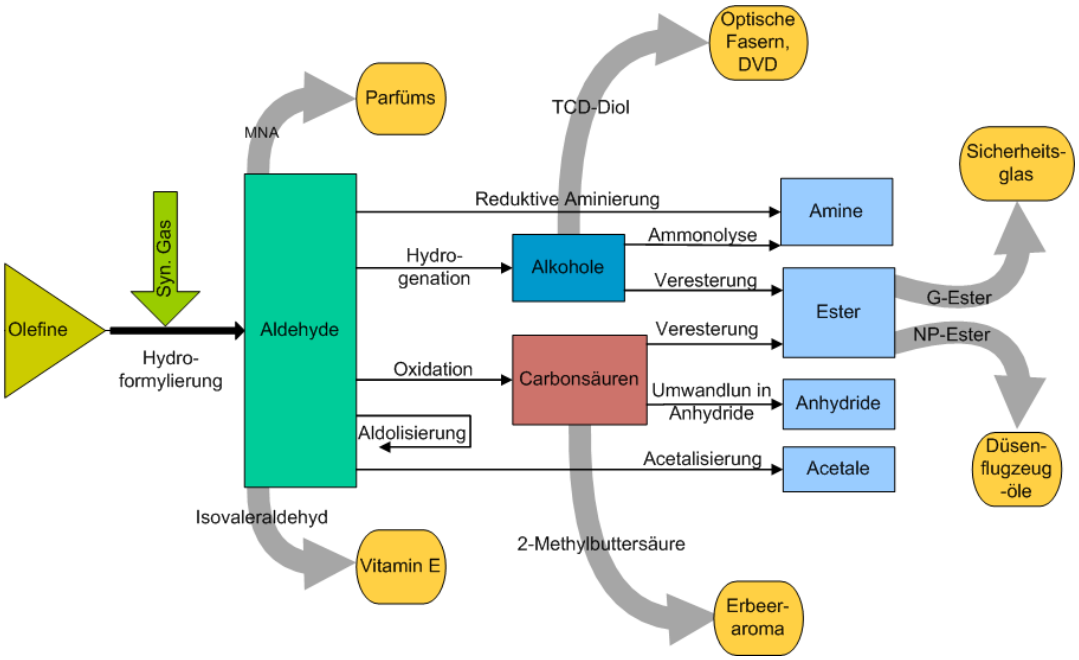


Abbildung 18: Vereinfachte Stammbaum der Oxo-Produkte [59]

Nach der Entdeckung der Hydroformylierung wurden verschiedene Konzepte zur industriellen Anwendung entwickelt. Die Fortschritte waren zunächst auf die Katalysatorentwicklung (sowohl Katalysatormetall als auch Ligandenmodifizierung) fokussiert [12]. Später wurden neue Verfahrenskonzepte zum Katalysatorrecycling entwickelt. Vor allem die Einführung wasserlöslicher Liganden wie Triphenylphosphantrisulfonat (TPPTS, Abbildung 6) ermöglichte eine Reaktionsführung in einem Zweiphasensystem, womit die Rückführung des Katalysators durch eine einfache Phasentrennung erfolgen kann. Die meisten Untersuchungen zur Hydroformylierung von langkettigen Olefinen im Zweiphasensystem zeigen, dass diese Reaktionsführung nur eine geringe Aktivität des Katalysators erreicht. Der Zusatz von Tensiden zum Zweiphasensystem bewirkt eine erhebliche Beschleunigung der Reaktion und ermöglicht eine einfache Katalysatorrückführung. Im Institut für Chemie der TU Berlin wird in der Arbeitsgruppe Schomäcker seit etwa 10 Jahren die Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen untersucht [82,85,142–145]. Dabei wurden verschiedene Katalysatoren (Co, Rh) und Olefine (1-Okten, 1-Dodecen sowie 7-Tetradecen) im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Systemen untersucht. Die Katalysatorrückführung wurde im Labormaßtab ebenfalls gezeigt. Die bislang vorliegenden Laborergebnisse sind nicht ausreichend für die Auslegung der Verfahrensschritte in einer vollständigen Prozesssynthese. Deshalb wurde an der TU Berlin im Rahmen des Sonderforschungsbereichs/ Transreigo 63 (SFB/TR

63) eine Mini-Plant-Anlage gebaut, welche die Untersuchung der Reaktion in einer kontinuierlichen Reaktionsführung erlaubt (s. Abbildung 19).

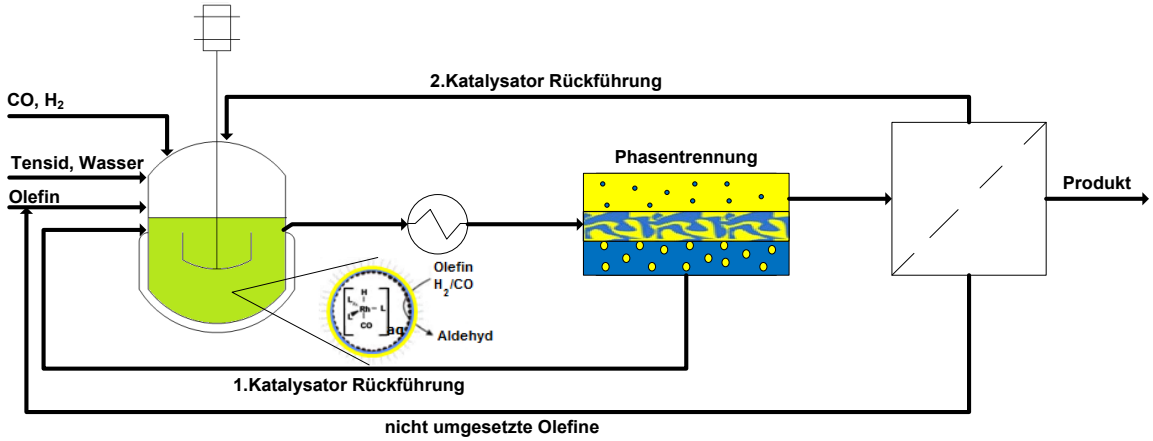


Abbildung 19: Verfahrenskonzept zur Hydroformylierung langkettiger Olefine

Der schwierigste Aspekt im Bezug auf die technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit des Prozesskonzepts ist der Trennschritt, damit eine Wiederverwendung des teuren Katalysators ermöglicht wird. Dieser entscheidende Trennschritt ist von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mikroemulsion abhängig (s. Abschnitt 2.3.3.1). Das in dieser Arbeit untersuchte Phasenverhalten wird sowohl um die Betriebsbedingungen für den gesamten Prozess festzulegen als auch das Stoffsystem auszuwählen, benötigt. Die Komponenten für das Stoffsystem wurden im Wesentlichen im Vorfeld festgelegt, wie 1-Dodecene als Olefin, Synthesegas, der Katalysator (Acetylacetonato-dicarbonyl-rhodium(I)) mit dem Ligand SulfoXantPhos. Das Tensid musste zu Beginn des Projekts noch festgelegt werden. Für die Einstellung eines gewünschten Phasengebietes bei einer bestimmten Reaktionstemperatur können der Ethoxylierungsgrad und die Kettenkonstitution als Steuergröße bei der Tensidauswahl verwendet werden. Im Rahmen der Doktorarbeit wurde eine systematische Vorgehensweise zur Ermittlung des Trennverhaltens sowie zur Identifizierung potentieller Betriebspunkte verschiedener Tensid-Mischungen entwickelt und im Abschnitt 4.1. dargestellt. Im Rahmen von voran gegangenen Arbeiten wurde das optimale Phasenverhalten für die Trennung des Produktgemisches unter dem Gesichtspunkten Produkt- und Katalysatorverteilung sowie der Trenngeschwindigkeit identifiziert.

2.4.2.2. Heck-Kupplungsreaktion

Ähnliche Untersuchungen sind auch für die Heck-Kupplungsreaktion im Mikroemulsionssystem durchgeführt worden. Heck-Reaktionen sind vielseitige und wichtige Reaktionen zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung. Anfang der siebziger Jahre entdeckten die Arbeitsgruppen von Mizoroki und Heck unabhängig voneinander die Arylierung von Olefinen [146,147]. Neben den Styrolderivaten als Produkt entstehen Salze [BH]X als Koppelprodukte aus der stöchiometrisch zugesetzten Base B (Abbildung 20) [148].

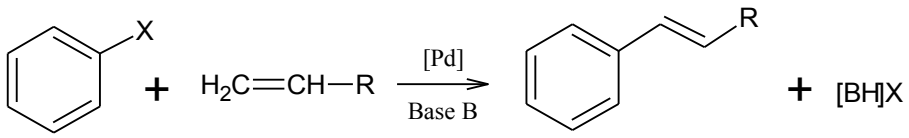


Abbildung 20: Allgemeine Reaktionsgleichung der Heck-Kupplung (X= Halogenid, R=Ph- oder H_2C=CH-, B=Base)[148]

Diese Reaktion findet eine breite Anwendung in der organischen Synthese [149]. Eine der wichtigsten Produkte ist das von Danishevsky synthetisierte Paclitaxel (Taxol ®), welches in der Krebstherapie häufig eingesetzt wird [150]. Der Schlüsselschritt dieser Totalsynthese ist der intramolekulare Ringschluss. Auch das Herbizid Prosulfuron™ und das Asthmamittel Singulair™ werden aus Styrol-Derivaten über die Heck-Kupplung mit einem Palladium-Katalysator synthetisiert [151]. Die erste industrielle Umsetzung bestand in der Synthese des Analgetikums Naproxen [152]. Ein anderes Beispiel für die industrielle Anwendung ist der Zimtsäureester, welche in Sonnenschutzmitteln eingesetzt werden. Aufgrund der relativ geringeren Aktivität, dem hohen Katalysator/Substrat-Verhältnis und der aufwändigen Katalysatortrennung bei den Prozessen mit einer Heck-Reaktion gibt es ein Vielzahl von Arbeiten mit verschiedenen Katalysatoren bzw. Liganden zur Verbesserung der Aktivität, Regio- und Stereoselektivität sowie des Katalysatorrecyclings [153–160].

Wie bei vielen homogen katalysierten Reaktionen wurden auch für die Heck-Reaktion unterschiedliche Lösungsmittel eingesetzt. Nachdem festgestellt wurde, dass die Anwesenheit von Wasser die Reaktion beschleunigen kann, wurde die Reaktion mit wasserlöslichen Liganden im Wasser durchgeführt, anstatt in üblichen dipolaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMF (Dimethylformamid) oder NMP (*N*-Methyl-pyrrolidinon) [161].

Außerdem ist die Wahl des Lösungsmittels auch aus der Sicht des Umweltschutzes, der Kosten, der Sicherheit, der Handhabung und der Produktisolierung wichtig. Die Reaktionsführung in einem Mikroemulsionssystem ist eine umweltfreundliche und nichttoxische Alternative. Die Wiederverwendung von Katalysatoren oder Lösungsmitteln trägt sowohl zur Umweltfreundlichkeit als auch zur Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses bei. Ein Verfahren zur Trennung und Rückführung des Katalysators ist die Immobilisierung des Katalysators auf festen Trägern. Beide Vorteile wurden vereint, in dem die Heck-Reaktion in einem Mikroemulsionssystem mit Sol-Gel-Trägerkatalysator durchgeführt wurde. Diese Reaktionsführung funktioniert bei der Kupplung zwischen Styrol und Iod-Benzol zu *trans*-Stillben sehr gut, allerdings nur bei geringen Eduktkonzentrationen von etwa 1 Gew.-% [15,162,163]. Ausgehend von diesen Arbeiten sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, inwieweit die Eduktkonzentration in Mikroemulsionssystem zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute erhöht werden kann. Hierbei sollten zuerst einige Untersuchungen bezüglich des Einflusses von verschiedenen Tensiden, Cotensiden und Basen auf das Phasenverhalten durchgeführt werden, an die sich dann Arbeiten zur Reaktion mit höherer Eduktkonzentration anschließen sollten. Abschließend sollte ähnlich wie bei der Hydroformylierungsreaktion ein Prozesskonzept entwickelt/ vorgeschlagen werden.

3. Experimenteller Teil

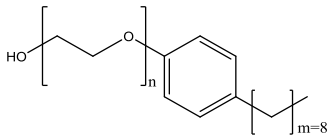
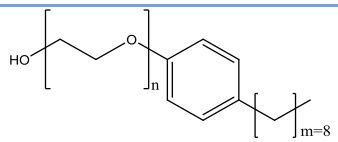
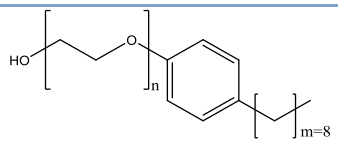
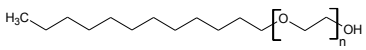
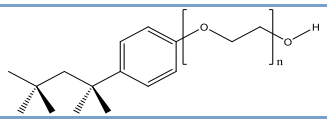
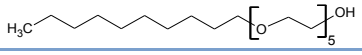
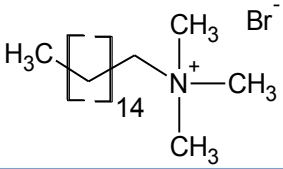
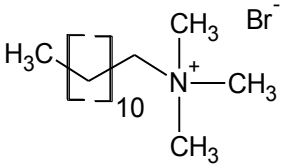
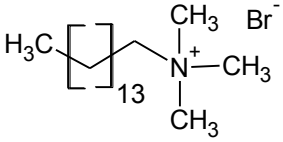
3.1. Materialien

Tabelle 3: Chemikalien

Name	Chemische Formel	Firma	Rein-heit (%)	Molmasse (g/mol)	Dichte (g/cm³)
1-Dodecen	$C_{12}H_{24}$	Aldrich	99	168,32	0,76
Dodecanal	$CH_3(CH_2)_{10}CHO$		>98	184,318	0,83
Tridecanal	$CH_3(CH_2)_{11}CHO$			198,34	1,163
Rh(acac)	$Rh(CO)_2(C_5H_7O_2)$	Umicore	99,95	258,04	
Palladium Standard	1000 µg/ml Pd in	Sigma Aldrich	Prod.Nr.:	207349-100 ml	
Solution	5% HCl				
Palladiumacetat	$Pd(CH_3COO)_2$	abcr	99	224,5	2,19
SulfoXantPhos		Molisa			
Dest. Wasser	H_2O			18	0,998
Iodbenzol	C_6H_5I	abcr	98	204,01	1,823
Brombenzol	C_6H_5Br	abcr		157,01	1,5
Styrol	C_6H_6	abcr	99,5	104,15	0,91
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Roth	>98	138,2	2,428
Na-hydrogencarbonat	$NaHCO_3$	Fluka	>98	84,01	2,22
Triethylamin	$C_6H_{15}N$	Sigma Aldrich	≥99	101,19	0,73
Triethanolamin	$C_6H_{15}NO_3$	Sigma Aldrich	>99	149,19	1,13
Dichlormetan	CH_2Cl_2	VWR	100	84,93	1,33
Dimethylformamid	C_2H_7NO	Sigma Aldrich	≥99	73,1	0,95
Acetonitril	C_2H_3N	VWR	99,9	41,05	0,78
Pyridin	C_5H_5N	Fluka	99,8	79,1	0,98
Aceton	C_3H_6O	VWR	100	58,08	0,79
Salzsäure, 37%	HCl	Roth		34,46	1,19
Salpetersäure, 65%	HNO_3	VWR		63,01	1,51
Tetramethylorthosilicat	$C_4H_{12}O_4S$	Sigma Aldrich	>99	152,22	1,03

Trietoxyphenylsilan	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	Sigma Aldrich	≥98	240,37	0,996
Hydranal Composite 5		Fluka	Prod.Nr.:	34805-1L-R	
Hydranal Methanol dry		Fluka	Max 0,1	% Wasser	
Hydranal Water Standard 10.0		Fluka	Prod.Nr.:	34849-80 ml	

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten technischen Tenside

Tensidname	Chemische Bezeichnung	Struktur	EO (n)	Alkyl-kette	Molmasse [g/mol]	HLB-Wert
Marlophen NP6	Nonylphenyl ethoxylate		6	8, linear	≈ 484	
Marlophen NP7	Nonylphenyl ethoxylate		7	8, linenar	≈ 586	
Marlophen NP9	Nonylphenyl ethoxylate		9	8, linear	≈ 616	
Marlipal 24/70	Alkyl ethoxylate		7	12-14, linear	≈ 486	12,3
Triton X100	tert-octylphenol ethoxylate		9,5	8, verzweigt	≈ 625	13,5
Dehydol D5	alkyl ethoxylate		5	10, linear	378	12,5
CTAB	Cetyltrimethl-ammonium-bromid		--	16, linear	364,45	--
DTAB	Dodecyltri-methyl-ammonium bromid		--	12,linear	308,34	--
TTAB	Tetradecyl-trimethyl-ammonium bromid		--	15, linear	336,4	--

3.2. Bestimmung des Phasenverhaltens

3.2.1. Aufbau der Versuchsapparatur

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens wurde die in Abbildung 21 dargestellte Apparatur benutzt. Sie besteht aus einem temperierbaren Glasbecken mit einem Volumen von ca. 20 Liter. In dem Becken befindet sich ein eingehängter Reagenzglasständer. Zur Verminderung des Wasserverlustes durch die Temperierung wurden Plastikkugeln benutzt. Zur Temperaturregulierung wurde ein Einhängethermostat der Firma LAUDA E200 eingesetzt, dessen Arbeitsbereich von 0 bis 90°C mit einer Abweichung von ±0,1°C liegt.

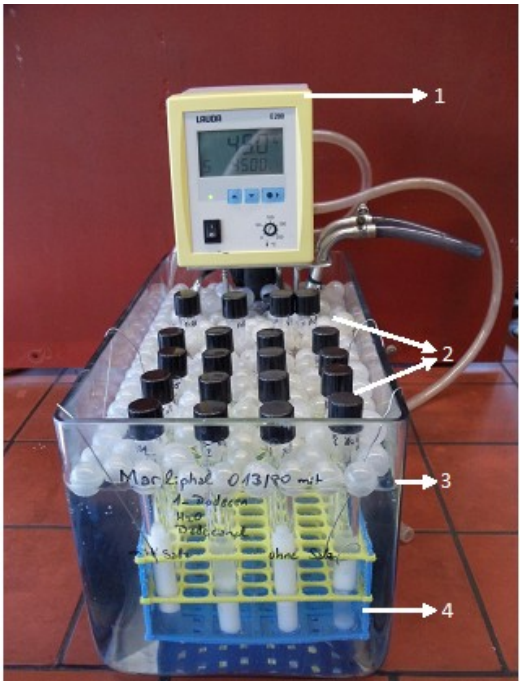


Abbildung 21: Temperiertes Wasserbad zur Phasenuntersuchung
1)Einhängethermostat; 2) Probengläser; 3) Thermostatisierbecken mit destilliertem Wasser; 4)Reagenzglasständer

3.2.2. Versuchsdurchführung bei den Phasenuntersuchungen

Bei den Phasenuntersuchungen für das Reaktionsgemisch der Hydroformylierung wurden bei konstantem α mit verschiedenen Tensiden die γ-Werte variiert und somit ganze Fischdiagramme aufgenommen. Außerdem wurde die Produktkonzentration (Tridecanal) im Gemisch verändert, um zu sehen, wie sich das Phasenverhalten mit der fortschreitenden Reaktion ändert. Dazu wurde das Gemisch aus Öl (Edukt, gegebenen falls

auch Produkt), Tensid und Wasser bzw. Katalysatorlösung in den einzelnen Reagenzgläsern eingewogen. Insgesamt betrug die Masse jeder Probe 10g. Bei den Proben, die Katalysator enthielten, wurden die Gläser oben kurz mit Stickstoff gespült und sofort mit einem dichten Deckeln verschraubt, um die Oxidation des Katalysators zu verhindert. Anschließend wurden diese Gläser geschüttelt und in das Wasserbad eingehängt. Die Temperatur am Thermostat wurde in 1-3°C Schritte variiert. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden die Proben erneut geschüttelt und nach 15-20 Minuten das Phasenverhalten visuell bestimmt (Abbildung 22).

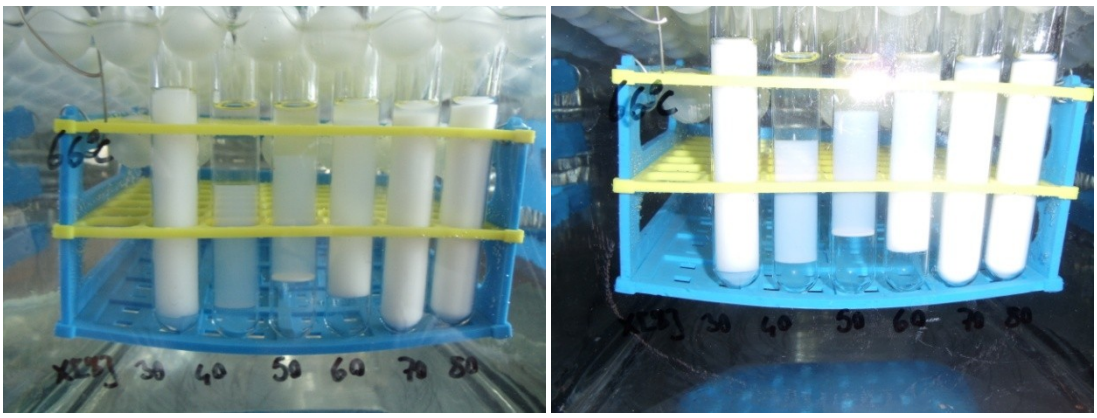


Abbildung 22: Beispiel von einer Durchführung zur Untersuchung des Phasenverhaltens

Dabei wurde für ein besseres Beobachten der Phasengrenzen auch eine Lampe mit konventioneller Glühbirne zum Durchleuchten des Gemisches benutzt. Bei den Proben, die sich in 20 Minuten nicht vollständig getrennt hatten, wurde die Wartezeit auf mehrere Stunden verlängert. Als ein Beispiel für eine Versuchsreihe ohne Katalysator ist in der

Tabelle **5** die Zusammensetzungen zu sehen.

Tabelle 5: Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung bei der Hydroformylierung ohne Katalysator und Reaktionsprodukt

Probe	$m_{Tensid}\ (g)$	$m_{H_2O}\ (g)$	$m_{Öl}\ (g)$	α (%)	γ(%)
1	0,2	4,9	4,9	50	2
2	0,4	4,8	4,8	50	4
3	0,6	4,7	4,7	50	6
4	0,8	4,6	4,6	50	8
5	1	4,5	4,5	50	10
6	1,2	4,4	4,4	50	12
7	1,4	4,3	4,3	50	14
8	1,6	4,2	4,2	50	16
9	2	4	4	50	20
10	2,5	3,75	3,75	50	25

Tabelle 6: Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung bei der Hydroformylierung mit Katalysator und Reaktionsprodukt

Probe	$m_{Tensid}\ (g)$	$m_{H_2O}\ (g)$	$m_{Öl1}(g)$	$m_{Öl2}\ (g)$	α (%)	γ(%)	X (%)
1	0,87	5	5	0	50	8	0
2	0,87	5	4,5	0,5	50	8	10
3	0,87	5	4	1	50	8	20
4	0,87	5	3,5	1,5	50	8	30
5	0,87	5	3	2	50	8	40
6	0,87	5	2,5	2,5	50	8	50
7	0,87	5	2	3	50	8	60
8	0,87	5	1,5	3,5	50	8	70
9	0,87	5	1	4	50	8	80
10	0,87	5	0,5	4,5	50	8	90

3.2.3. Ansetzen des Katalysatorgemisches der Hydroformylierungsreaktion

Die Katalysatorlösung wurde auf Grund der geringen Haltbarkeit immer frisch vorbereitet und sofort verwendet. Dazu wurde zuerst destilliertes Wasser in einer Schottflasche mit einer Fritte für ca. 1 Stunde mit Stickstoff begast. Danach wurde der Rhodium-Präkursor $Rh(acac)(CO)_2$ (grüne Späne, 32.4 mg) mit dem Liganden SulfoXantPhos (weißes Pulver, 393 mg) in einem Rundkolben eingewogen. Anschließend wurden sie mit entgastem Wasser (50,096 g) versetzt und unter Stickstoffatmosphäre über Nacht gerührt. Eine gelungene Komplexierung kann durch die dunkel rote Färbung visuell festgestellt werden. Bei bräunlicher Färbung kann man davon ausgehen, dass der Katalysator-Ligand-Komplex zerstört und nicht mehr aktiv ist. Die Katalysator-Lösung wurde dann, wie in der Tabelle 6 zu sehen ist, für die Phasenuntersuchungen verwendet.

3.2.4. Ermittlung der Gleichgewichtslinie (Binodalkurve)

Bei den Phasenuntersuchungen für das Heck-Reaktionsgemisch wurden Dreiecksdiagramme aufgenommen. Dabei wurden alle Komponenten des Mikroemulsionsgemisches variiert, um zum einen deren Einflüsse zu erkennen und zum anderen ein größtmögliches Einphasengebiet zu finden. Dazu wurden die 20 ml Reagenzgläser zunächst mit Öl, Tensid+Cotensid gefüllt. Dabei wurde der Anteil des Cotensid von δ=0,667 beibehalten. Danach wurde Wasser in 3% oder 5% Schritten dazu gegeben, wie in der Abbildung 23 gezeigt wird. Die Reagenzgläser wurden im Wasserbad auf die gewünschte Temperatur erwärmt, dann geschüttelt und wieder ins Wasserbad gestellt. Die Zusammensetzung, bei dem der Phasenwechsel stattfindet, wurde in das Dreiecksdiagramm eingetragen. Diese Vorgehensweise wurde von der Wasser/ (Tensid+Cotensid)- Seite auch durchgeführt, um die Binodal-Kurve auf der linken Seite des Dreiecks genauer untersuchen zu können.

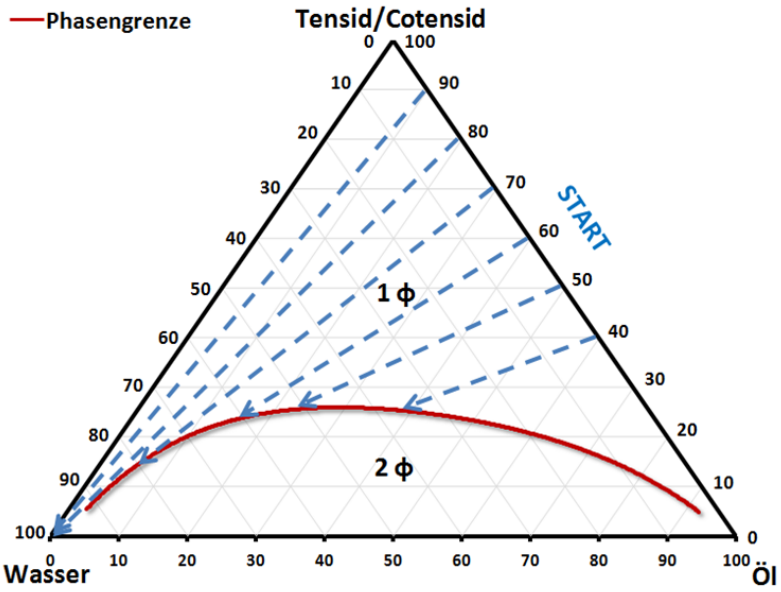


Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung der Binodalkurve

Die Tabelle 7 stellt ein Beispiel der Zusammensetzungen für dieses Vorgehen dar. Zu sehen sind sowohl die Anfangsproben als auch die ersten beiden Titrationsschritte. Die genauen Einwaagen aller Proben wurden in Tabelle 13 im Anhang aufgelistet.

Außerdem wurden für die Reaktionsgemische der Heck-Reaktion die Konoden in Dreiecksdiagrammen ermittelt. Dazu wurde eine Zusammensetzung im Zweiphasengebiet in einem Reagenzglas gemischt und im Wasserbad temperiert. Nach der Phasentrennung wurden die Konzentrationen der Komponenten in beiden Phasen mit den analytischen Methoden, die im Abschnitt 3.4. geschildert sind, bestimmt und die Schnittpunkte der Konoden mit der Binodalkurve im Diagramm eingetragen.

Tabelle 7: Beispiel der Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung des Reaktionsgemisches einer Heck-Reaktion

	90/10	**80/20**	**70/30**	**60/40**	**50/50**	**40/60**	**30/70**	**20/80**	**10/90**
$m_{öl}$ [g]	3,6	3,2	2,8	2,4	2	1,6	1,2	0,8	0,4
m_{Tensid} [g]	0,133	0,267	0,4	0,533	0,667	0,8	0,933	1,067	1,2
$m_{Cotensid}$ [g]	0,267	0,533	0,8	1,067	1,333	1,6	1,867	2,133	2,4
m_{ges} [g]	4	4	4	4	4	4	4	4	4
5% H_2O	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211	0,211
$m_{total1.Titration}$ [g]	4,211	4,211	4,211	4,211	4,211	4,211	4,211	4,211	4,211
10% H_2O	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234	0,234
$M_{total2.Titration}$ [g]	4,445	4,445	4,445	4,445	4,445	4,445	4,445	4,445	4,445
⋮									

3.2.5. Untersuchung der Trenndynamik

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung in Mehrphasensystemen ist es wichtig, die Dynamik der Phasentrennung zu untersuchen, um die optimalen Bedingungen für die Rückgewinnung der verwendeten Katalysatoren und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus der Reaktionsmischung zu ermitteln.

Dazu wurde zuerst die Zeit t_{Trenn}, die zur vollständigen Phasentrennung nötig ist, am System für Hydroformylierungsreaktionen einmal über den gesamten Temperaturbereich und danach bei bestimmten Temperaturen für die einzelnen Phasen im Dreiphasengebiet gemessen. Dabei wurden die Mischungen in den Reagenzgläsern mit Volumenangaben vorbereitet und wieder mittels Wasserbad auf die gewünschte Temperatur temperiert (Abbildung 24). Die Zeit wurde nach dem kräftigen Schütteln des Reagenzglases mit einer Stoppuhr gemessen. Die Volumina der Phasen wurden visuell abgelesen.

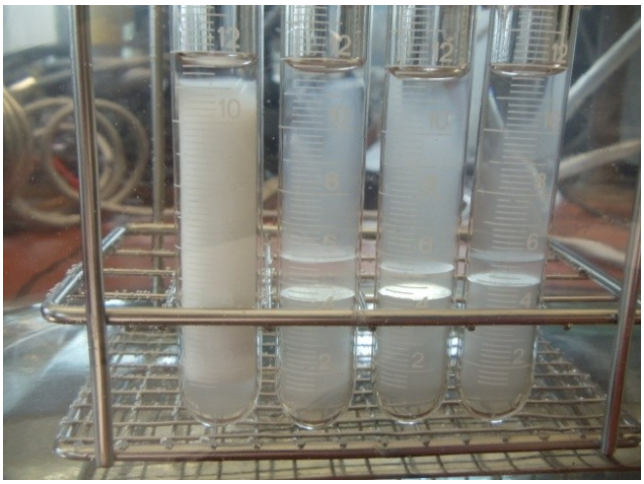


Abbildung 24: Beispiel einer Untersuchung zur Trenndynamik

3.3. Heck-Reaktion in Mikroemulsion

3.3.1. Aufbau der Versuchsapparatur

Alle Reaktionen zur Heck-Kupplung wurden in einem 100 ml Doppelmantelglasreaktor durchgeführt (Abbildung 25). Auf dem Deckel des Reaktors befinden sich Anschlüsse für die Probenentnahme und den Rückflusskühler. Der Reaktor wurde mit einem Wasserthermostaten (RC 6 CS von Lauda) beheizt und während der Reaktion wurde die Temperatur konstant gehalten.

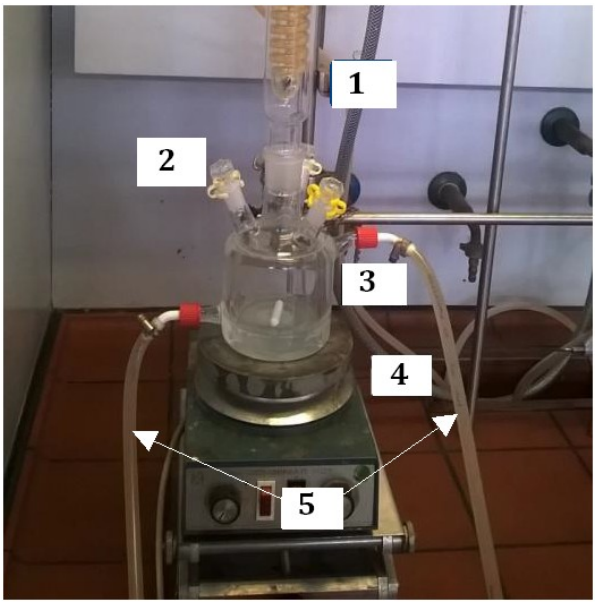


Abbildung 25: Doppelmantelglasreaktor für die Heck-Reaktion
1)Rückflußkühler; 2) Probenentnahme; 3) Reaktor; 4)Magnetrührer, 5)Thermostat Anschlüsse

3.3.2. Versuchsdurchführung der Heck-Reaktion

Zuerst wurden die Base (z.B.: 6,2 g K_2CO_3) und Tensid (z.B.: 1,5 g CTAB) als Feststoffe in den Glasreaktor gegeben. Anschließend wurden destilliertes Wasser (z.B.: 36g) und das Cotensid (z.B.: 3g 1-Propanol) mit einer Pipette hinzugefügt. Nachdem der Rührer eingeschaltet wurde, wurden die Edukte (z.B.: 1,55ml bzw. 1,409 g Styrol und 1,689 ml bzw. 3,091g Iod-Benzol) mit einer Eppendorfpipette zudosiert. Nach Erreichen einer klaren Lösung wurde die erste Probe (t=0, V_{Probe}=200µl) genommen und für eine HPLC-Messung mit Acetonitril verdünnt. Danach wurde der $Pd(OAc)_2/SiO_2$ (Sol-Gel)-Katalysator (15 mg Palladium in 1,1g Gesamtmasse) hinzugegeben und somit die Reaktion gestartet. Während der Reaktion wurden Proben mit gleicher Verdünnung wie bei der ersten Probe entnommen und mit Hilfe der HPLC analysiert. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zum vollständigen Ausfallen des Produkts zuerst gekühlt und dann filtriert, um den heterogenen Katalysator und das ausgefallene Produkt (*trans*-Stilben) von der Lösung zu trennen. Anschließend wurden sie mit Wasser gewaschen, um die Tensidreste zu entfernen. Um das Produkt vom Katalysator zu trennen, wurde der Filterkuchen mit DCM gewaschen. Das in DCM gelöste *trans*-Stilben wurde dann eingeengt und auskristallisiert.

3.3.3. Herstellung des $Pd(OAc)_2/SiO_2$ (Sol-Gel)-Katalysators

Die Immobilisierung von Palladium-Katalysatoren auf einer hydrophob modifizierten Oberfläche von Siliziumdioxid wurde nach dem von Rozin-Ben Baruch et al. berichteten Verfahren durchgeführt [48]. Die Lösung aus 1,612 ml Phenyltriethoxysilan (6,680 mmol) in 0,4 ml Wasser und 4,25 ml Methanol wurde für 24 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Eine separate Lösung aus 3,6 ml Tetramethoxysilan (TMOS, 24,2 mmol) in 2,4 ml Methanol (59,3 mmol) und 2 ml destilliertes Wasser wurde für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Beide Lösungen wurden vermischt und für weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde die vereinigte Lösung zu einer dritten Lösung aus 30 mg $Pd(OAc)_2$ (0,134 mmol) und 4 ml Dichlormetan gegeben und bis zur Gelbildung (24h, RT) gerührt (Abbildung 26:). Danach wurde der Katalysator zunächst für 4-8 h bei 80°C getrocknet und danach in einem Vakuumofen bei 80 ° C und 103 Pa für 8-12 h getrocknet, um die Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend wurde der glasartige Stoff mit warmen Dichlormethan gewaschen und erneut im Vakuumofen bis zu einem konstanten Gewicht (8-10 h) getrocknet.

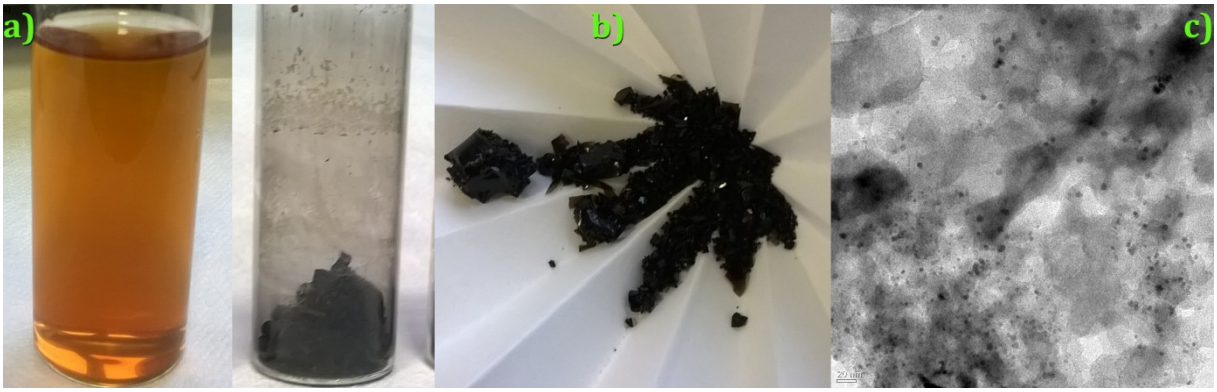


Abbildung 26: Bilder des Pd(OAc)2/SiO2 (Sol-Gel)-Katalysators
a)Gelbildung der Palladiumlösung, **b)** getrockneter $Pd(OAc)_2/ SiO_2$ Katalysator, **c)**TEM-Bild [15][2]

3.4. Analytische Messmethoden

In der Arbeit wurden für die Heck-Kupplungsreaktion und die Phasenseparation der Reaktionsgemische verschiedene analytische Methoden benutzt, um die Konzentrationen aller beteiligten Komponenten in den einzelnen Phasen zu bestimmen. Für die Be-

[2] I. Volovych, Y. Kasaka, M. Schwarze, Z. Nairoukh, J. Blum, M. Fanun, et al., Investigation of sol-gel supported palladium catalysts for Heck coupling reactions in o/w-microemulsions, J. Mol. Catal. A Chem. 393 (2014) 210–221.

stimmung der Olefinkonzentration (I-Benzol, Styrol) bzw. der Produktkonzentration während der Reaktion wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromotografie (HPLC) verwendet. Die HPLC wurde auch für die Bestimmung der Konzentration von Reaktanden nach der Phasentrennung genutzt. Die Gaschromatografie (GC) kam zur Bestimmung der Konzentration des Co-Tensids zum Einsatz. Der Wassergehalt der organischen Phase nach der Phasentrennung wurde durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Die Konzentration der kationischen Tenside wurde mit Hilfe von einem anionischen Tensid durch Epton-Titration bemessen. Der Palladiumverlust nach der Reaktion wurde mir der ICP-OES vermessen. Die Proben mit organischen Stoffen wurden davor mithilfe eines sauren Mikrowellenaufschlusses vorbereitet. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen analytischen Verfahren kurz vorgestellt.

3.4.1. Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)

Die Chromatographie wird nach der mobilen Phase in die Gas- und Flüssigkeitschromatographie unterteilt. Die Flüssigkeitschromatographie wird wiederum nach Gerätetechnik in Niederdruck-, Mitteldruck- und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie aufgegliedert.

Die HPLC ist ein thermisches Trennverfahren, welches ein Stoffgemisch mit Hilfe von einem Laufmittel (mobile Phase) und einer Trennsäule (stationäre Phase) auftrennt. Dabei durchlaufen die Stoffe die stationäre Phase auf Grund verschieden starker Adsorption unterschiedlich schnell, was sich in den Retentionszeiten widerspiegelt. Bei dieser Methode muss das zu trennende Substanzgemisch folgende Anforderungen erfüllen [164]:

- Detektierbarkeit (Auswahl des Detektors),
- Ausreichende Löslichkeit im Laufmittel und Haltbarkeit,
- Keine Schwebestoffe in der Probenlösung.

Eine große Bedeutung hat die *Reversed-Phase*-HPLC, bei dem die Polaritätsverhältnisse „umgekehrt“ sind. Diese in der Arbeit verwendete Art der HPLC beruht auf dem hydrophoben Verhalten der stationären Phase, was durch unpolare Seitenketten am Kieselgelgerüst erreicht wird, bei gleichzeitigem Einsatz von polaren Lösungsmitteln. Dadurch

werden polare Substanzen weniger zurückgehalten (schnelles Eluieren) als unpolare [165].

In der Arbeit wurde diese analytische Methode für die quantitative Bestimmung der Komponenten in der Heck-Reaktion verwendet. Dafür wurde ein Gerät von der Firma Agilent (Agilent Technologie Serie 1200, in Abbildung 27) mit einer Chromatographiesäule der Firma Ziemer Chromatographie (Multospher 120 RP18-5µm, Länge X Durchmesser: 250 X 4 mm). Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser (70:30 vol.%) mit einer Flussrate von 1 ml/min benutzt. Die Proben wurden in Acetonitril oder Dimethylformamid gelöst und bei T=25°C, λ= 225 oder 275 nm, p=110-114 bar, t=11 min detektiert.

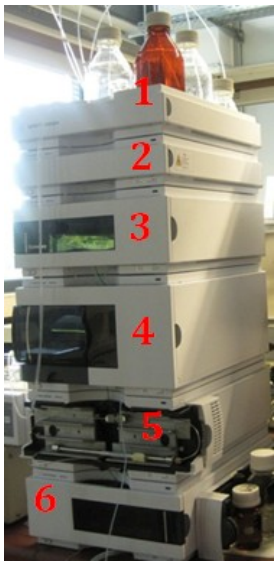


Abbildung 27: HPLC- Agilent Technologies 1200 Series
1)Eluentenraum; 2)Vakuumentgaser; 3)Pumpe; 4)Autosampler; 5)Säulenthermostat; 6)Detektor

Für die quantitative Bestimmung der Substanzen wurde zuerst eine Kalibrierung durchgeführt, indem jede zu untersuchende Substanz mit einer genau bekannten Menge gemessen wurde. Aus der Abhängigkeit der Peakfläche und der Substanzmenge konnten die Kalibrierdaten ermittelt werden, welche dann mit einer linearen Regression angepasst wurden (Tabelle 8). Mit den gewonnenen Daten wurden die entsprechenden Konzentrationen in den einzelnen Proben berechnet.

Tabelle 8: HPLC-Kalibrierdaten [163]

Substrat	Retentionszeit (min)	Wellenlänge (nm)	Kalibriergerade
Styrol	5,36	225	y=25,1746x+37,0682
Iodbenzol	6,516	225	y=29,6146x+198,4535
trans-Stillben	9,724	225	y=65,2863x-129,9284
Styrol	5,8	275	y=4,3748x+2,4131
Iodbenzol	6,442	275	y=0,7632x-0,4959
trans-Stillben	9,906	275	y=78,5455x-46,2976

Ausgleichsgerade: $y\ (Peakfläche) = (Steigung) * x(Konzentration\ der\ Referenzsubstanz)$

3.4.2. Gaschromatografie (GC)

Die Gaschromatografie ist, wie HPLC, eine Trennmethode zur Gewinnung reiner Stoffe, wobei die mobile Phase hier das Trägergas ist. Je nach Verfahrensart ist die stationäre Phase entweder eine Flüssigkeit (Gas-Flüssigkeit-Chromatografie, *GLC*) oder ein Feststoff (Gas-Feststoff-Chromatografie, *GSC*) [166,167]. Das Grundprinzip dieser Verfahren ist der Transport der eingespritzten Probe der zu trennenden Mischung an einer stationären Phase, wo sie dort je nach den chemischen Eigenschaften der Komponente und der stationäre Phase gelöst oder adsorbiert werden [167]. Nach dieser Auftrennung können jede Komponente einzeln detektiert werden. Einer von den wichtigsten Detektoren ist der Flammionisationsdetektor (FID) und dieser wurde in der Arbeit verwendet. Bei der Methode werden die Substanzen in eine Wasserstoffflamme geleitet und dort ionisiert. Dabei werden die freiwerdenden Elektronen mit Hilfe von Saugspannung gemessen und durch ein angeschlossenen Datensystem als Peak aufgezeichnet [167].

Für die Konzentrationsbestimmung von 1-Propanol wurde ein Gerät der Firma Hewlett Packard (5890, Series II) mit Autosampler und einer Trennsäule der Firma Restek vom Typ RTX-5MS verwendet (Abbildung 28). Die Spezifikationen für Gerät und Säule sind in Tabelle 9 aufgeführt.

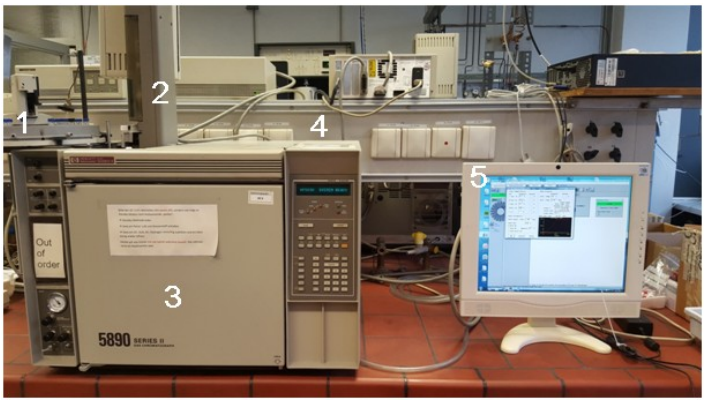


Abbildung 28: Gaschromatographen- Hewlett Packard (5890, Series II)
1) Autosampler; 2) Injektor; 3) Säule im GC-Ofen; 4) Detektor; 5) Signalaufzeichnung

Tabelle 9 : Parameter des Gaschromatographen- Hewlett Packard (5890, Series II)

Geräteparameter		**Säulenparameter**	
Trägergas:	Stickstoff	Stationäre Phase:	Diphenyldimethylpolysiloxan
Detektor:	FID	Länge:	30 m
Injektionsvolumen:	1 µm	Durchmesser:	25 µm
max. Temperatur:	350 °C	Filmdicke:	0,25 µm

Die quantitative Auswertung der Probe erfolgt über das Verhältnis der Peakflächen nach der Gleichung (3)[168]. Der Kalibrierungsfaktor für Komponente *i* KF_i wurde durch die Kalibrierung mit der Reinsubstanz ermittelt. Dabei wurde Aceton als Lösungsmittel verwendet.

$$Massenprozent\ (Komponente\ i) = KF_i \cdot \frac{Fläche\ K\ (i)}{\sum Flächen} \cdot 100\% \quad \text{(Gl. 3)}$$

Zum besseren Auftrennung der einzelnen Substanzen wurde folgendes Temperaturprogramm über die Analysezeit angewendet (Tabelle 10).

Tabelle 10: GC-Temperatur-Programm

Level	Rate [°C/min]	Starttemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Haltedauer [min]
1	-	70	-	3,5
2	15	70	170	-
3	25	170	250	13

3.4.3. Quantitative Bestimmung von ionischen Tensiden durch Zweiphasentitration

Das Prinzip bei der Zweiphasentitration nach Epton ist, dass die wässrige Lösung eines ionischen Tensids in Anwesenheit einer Mischindikatorlösung gegen ein entgegengesetzt geladenes Tensid titriert wird. Als Mischindikator dient eine Lösung nach Herring, die einen ionischen Farbstoff enthält, der in Dichlormethan je nach vorhandenen, unkomplexierten Tensid blau oder rosa ist [169]. Anion und Kation des Farbstoffes müssen dazu ein in Dichlormethan lösliches 1:1-Salz bilden. Der Endpunkt wird durch den Umschlag der Indikatormischung bestimmt (s. Abbildung 29).

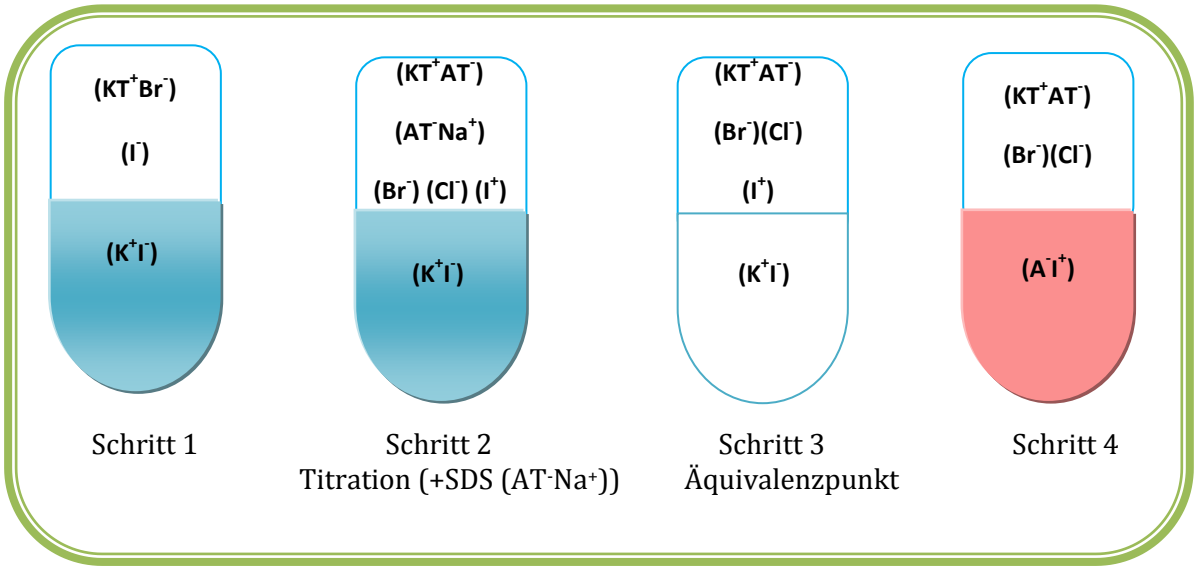


Abbildung 29: Schema der Zweiphasen-Titration

Schritt 1) Das katnionische Tensid (KT^+ Br^-) und der anionische Indikatorfarbstoff (I^-) bilden zunächst ein Salz (KT^+I^-) das sich in DCM mit graublauer Farbe löst (siehe Abbildung 4).
Schritt 2) Während der Titration reagieren das kationische Tensid (KT^+ Br^-) und das Titrans SDS (anionisches Tensid) (AT^-Na^+) zu einem farblosen, wasserlöslichen Salz (AT^-KT^+).

Schritt 3) Durch weiterer Zugabe von SDS (AT^-Na^+) wird der Endpunkt der Titration (Äquivalenzpunkt) erreicht. Das entstandene Salz (AT^-KT^+) ist farblos.

Schritt 4) Um besser den optischen Endpunkt zu bestimmen, wird leicht übertitriert. Dabei bildet überschüssige SDS (AT^-Na^+) mit dem kationischem Indikatorfarbstoff (I^+) ein Salz (A^-I^+), das sich in DCM rosa färbt. Es findet also einer Farbumschlag von graublau nach rosa.
Bei der Bestimmung von kationischen Tensiden musste das Titrat (0,004 M Natriumdodecylsulfat, SDS) selbst hergestellt und der Normalitätsfaktor durch Titration gegen Hyamine bestimmt werden. Ca. 2 g Probe wurden in einem 250 ml Messkolben genau eingewogen, in destilliertem Wasser gelöst und bis zu Marke aufgefüllt. 10 ml der verdünnten Probelösung wurden in einen Messzylinder pipettiert und nach Zugabe von ca. 10 ml destilliertem Wasser, ca. 5 ml Dichlormetan [CH_2Cl_2]und ca. 3 ml Herring-Indikator-Lösung gegen die SDS-Lösung titriert. Dabei wurde die Lösung stark geschüttelt und anschließend auf Phasentrennung gewartet. Je näher der Endpunkt der Titration war, umso schneller trennte sich die Emulsion.

Die Reagenzien zur Bestimmung von kationischen Tensiden sind wie folgt.

- Titriermittel: 0.004 M SDS-Lösung Titer-Einstellung mit 0.004 M Hyamine-Lösung oder selbst hergestellt (s. verwendete Lösungen).
- NaOH
- H_2SO_4
- CH_2Cl_2
- Herring-Indikator

Verwendete Lösungen:

- *0,004 M SDS-Lösung:* 0,2307g SDS wurde in einem 200 ml Messkolben genau eingewogen und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.
- *Indikator Lösung:* Zur 12,5 ml Mischindikator-Vorratslösung (bestehend aus 2g Dimidiumbromid und 1 g Disulfinblau VN 150 in Ethanol) wurde 20 ml 2,5 M H_2SO_4 zugegeben und mit destilliertem Wasser auf 500 ml verdünnt.

3.4.4. Karl-Fischer-Titration

Die Grundlage der Wasserbestimmung nach Karl Fischer [170] beruht auf folgender vereinfacht dargestellter Reaktion:

$$I_2 + SO_2 + 2\ H_2O \Leftrightarrow SO_4^{2-} + 2\ I^- + 4\ H^+$$

Das Wasser entstammt bei der Oxidation von Schwefeldioxid durch Jod aus der zu untersuchenden Substanz. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die verwendeten Lösungsmittel möglichst wasserfrei sind und vor Beginn der Untersuchung trocken titriert werden.

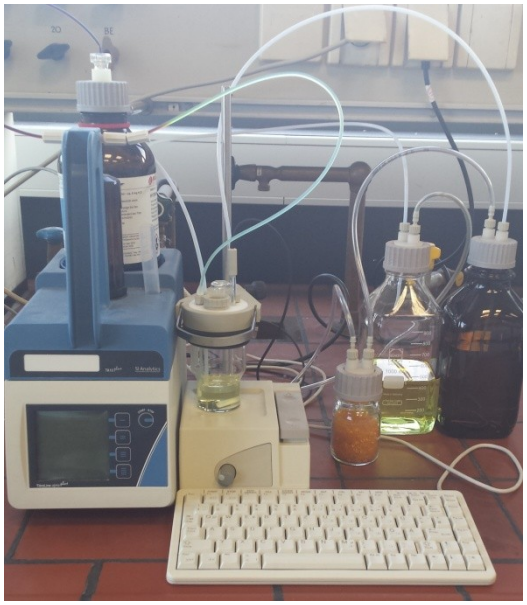


Abbildung 30: Karl-Fischer Messgerät

Die Wassergehalte in den organischen Proben wurden mit Hilfe eines TiroLine *alpha plus* Titrators von SI Analytics (Abbildung 30) quantitativ bestimmt. Dafür wird eine eingewogene Menge an Probe (ca. 0,6 g) in den vollautomatischen Titrator gespritzt und

aus dem Verbrauch an methanolischem Reagenz Hydranal Composite 5 (Fluka) die Konzentration an Wasser bestimmt. Hydranal Dry Methanol wurde als Lösungsmittel und Hydranal Water Standard 10.0 (1 Gew% H2O) zur Kalibrierung verwendet.

3.4.5. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Nach beiden Reaktionen wurde die Katalysatormenge in der Produktphase mithilfe der ICP-OES (Varian 715-ES) bestimmt. Die Bestimmung des Palladiumgehaltes nach der Reaktion oder in den wässrigen Filtraten konnte ohne vorherige Behandlung erfolgen. Bei den DCM-Filtraten erfolgte zuerst ein Säureaufschluss mit der Mikrowelle (CEM Discover SP-D). Dazu wurden 6 ml Probe, nachdem das Lösungsmittel über Nacht verdampft wurde, mit ca. 8 ml Königwasser versetzt und in die Mikrowelle gestellt. Dann wurden die Proben unter 18 bar zunächst bei 120°C für 6 Minuten, danach bei 160°C für 15 Minuten aufgeschlossen. Anschließend wurden sie verdünnt und mit ICP-OES analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Phasenverhalten von Mikroemulsionen aus den Reaktionsgemischen der Hydroformylierung

In diesem Teil der Arbeit wurde das Reaktionsgemisch aus Wasser, Öl und nichtionischem Tensid als ternäre Mischungen systematisch auf das Phasenverhalten untersucht, um optimale Bedingungen für das Trennverfahren zu finden. Die Ölphase besteht aus 1-Dodecen als Edukt der Reaktion oder einer Mischung aus 1-Dodecen und 1-Dodecanal. 1-Dodecanal wurde aufgrund der ähnlichen Eigenschaften als preisgünstigere Alternative für das eigentliche Produkt Tridecanal verwendet (Abbildung 36). Als nichtionische Tenside wurden die technischen Tenside Marlophen NP(n), Marlipal mit verschiedenen Ethoxylierungsgrade, Triton X100 und Dehydol D5 verwendet. Die Verteilung von einzelnen Komponenten der Hydroformylierungsreaktion innerhalb dieser Mehrphasensysteme wird stark durch das Phasen- und Aggregationsverhalten der zugegebenen Tenside beeinflusst, das selbst wiederum stark von der Temperatur abhängt. Diese Abhängigkeiten sind sowohl für die Reaktion als auch für die nachfolgende Katalysatorrückgewinnung und Produktisolierung wichtig. Das obere Zweiphasengebiet ($\bar{2}\phi$) des Phasendiagramms ist für die Trennung nicht geeignet, da der Katalysator dem Tensid folgt und in der Ölphase mit dem Produkt zusammen vorliegt. Eine Temperaturerniedrigung führt zum Dreiphasengebiet (3ϕ), in dem eine tensidreiche Mittelphase mit der Wasser- und Öl-Exzess Phase im Gleichgewicht steht. Der wasserlösliche Katalysator befindet sich hauptsächlich in der mittleren und in der unteren wässrigen Phase. Das Produkt liegt dann in der oberen Öl-Exzess-Phase vor. Bei noch niedrigeren Temperaturen wird ein weiteres Zweiphasengebiet ($\underline{2}\phi$; entspricht zwei unten) beobachtet. In diesem Bereich liegen eine O/W-Mikroemulsion und eine organische Phase vor. Die wässrige Phase enthält den Katalysator und die Mizellen, die Öltröpfchen des Produktes enthalten. Bei den letzten beiden genannten Phasenzuständen (3ϕ und $\underline{2}\phi$) bleibt der Katalysator getrennt von der oberen Produktphase. Daher können diese Bereiche zur Katalysatorabtrennung und Wiedergewinnung des Katalysators verwendet werden. Deshalb wurden sie in dieser Arbeit für eine kontinuierliche Reaktionsführung ausführlich untersucht. Dazu wurde eine systematische Vorgehensweise entwickelt. Diese umfasst vier verschiedene Schritte (s. Abbildung 31). In den ersten beiden Schritten werden das Phasenverhalten und die Trenndynamik des Mikroemulsionssystems untersucht. Basierend

auf diesen Untersuchungen können die geeigneten Prozessparameter in Schritt 3 bestimmt werden, welche schließlich in Schritt 4 in einem kontinuierlich betriebenen Prozess überprüft werden.

Abbildung 31: Systematische Vorgehensweise um Mikroemulsionen im technischen Maßstab in einem kontinuierlichen Prozess anzuwenden

4.1.1. Einfluss des Ethoxylierungsgrades

Für die Einstellung des Phasenverhaltens der Reaktionsgemische auf die Reaktionstemperatur wird die Hydrophilie der Tenside durch eine Variation des Ethoxylierungsgrades gesteuert. Alkylphenolethoxylate (APEO), wie z.B. Marlophen der NP-Reihe, werden in der Regel durch ihren Ethoxylierungsgrad charakterisiert [171]. Wie z.B. in Abbildung 32 gezeigt wird, ist die Alkylkettenverteilung bei allen Marlophen NP-Serien nahezu identisch, während sie sich im Wesentlichen in ihrem Ethoxylierungsgrad unterscheiden.

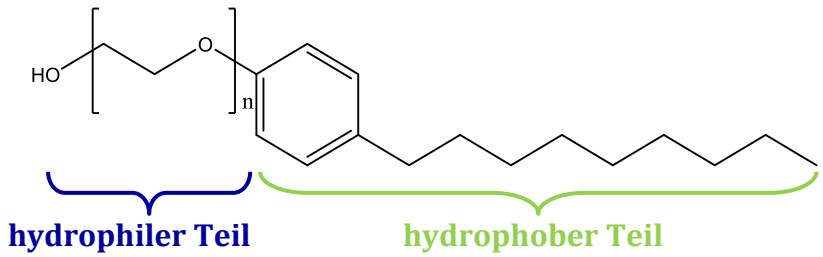


Abbildung 32: Struktur eines APEO-Tensids am Beispiel von Marlophen NP(n), n=Ethoxylierungsgrad

Je höher der Ethoxylierungsgrad ist, desto hydrophiler ist das Tensid und desto höher liegt das Dreiphasengebiet auf der Temperaturskala. Da Nios mit höheren Ethoxylierungsgrad mehr Wasserstoffbrücken bilden und für deren Öffnung höhere Temperaturen benötigt werden. Dieser Effekt wird „hydrophiler Shift“ genannt und wird in Abbildung 33 anhand der Mikroemulsionssysteme mit Wasser, 1-Dodecen als Ölkomponente und Marlophen der NP-Reihe als Tensid dargestellt. Außerdem ist aus dem Diagramm ersichtlich, dass das Dreiphasengebiet (Fischkörper) mit steigendem Ethoxylierungs-

grad größer wird. Die einphasige Mikroemulsion bildet sich mit einem höher ethoxyliertem Tensid (Marlophen NP9, EO=9) bei der Tensidkonzentration von γ=25%. Mit dem Tensid Marlophen NP7 (EO=7) bildet sich die einphasige Mikroemulsion schon bei einem Tensid-Massenbruch von γ= 16%. Erniedrigt man die Ethoxylierungsgrad des Tensids auf 6, so bildet sich die einphasige Mikroemulsion bereits bei einem Tensid-Massenbruch von γ= 10%. Dies bedeutet, je höher die Temperatur ist, bei der die Phaseninversion stattfindet, umso mehr Tensid muss zugesetzt werden, um gleiche Massenanteile Wasser und Öl als einphasige Mikroemulsion zu solubilisieren.

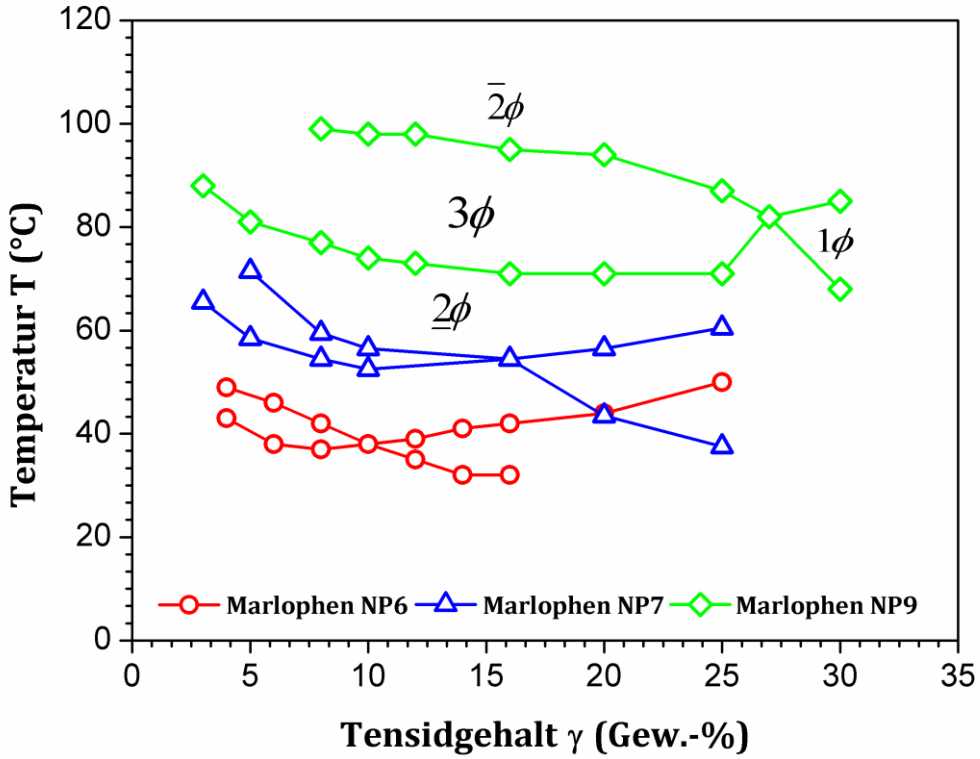


Abbildung 33: Einfluss des Ethoxylierungsgrades des Tensids auf das Phasenverhalten mit Wasser,1-Dodecen und Tensid bei α=50%

Für eine Reaktion in Mikroemulsionen bei einer bestimmten Reaktionstemperatur kann der Ethoxylierungsgrad also als Steuergröße für die Einstellung eines gewünschten Phasengebietes verwendet werden, da homologe Produkte mit einem ausreichend breiten Spektrum von Ethoxylierungsgraden zu Verfügung stehen. Bei der Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen bei einer Reaktionstemperatur von 110°C hat das Dreiphasengebiet sich als gut geeignet erwiesen.

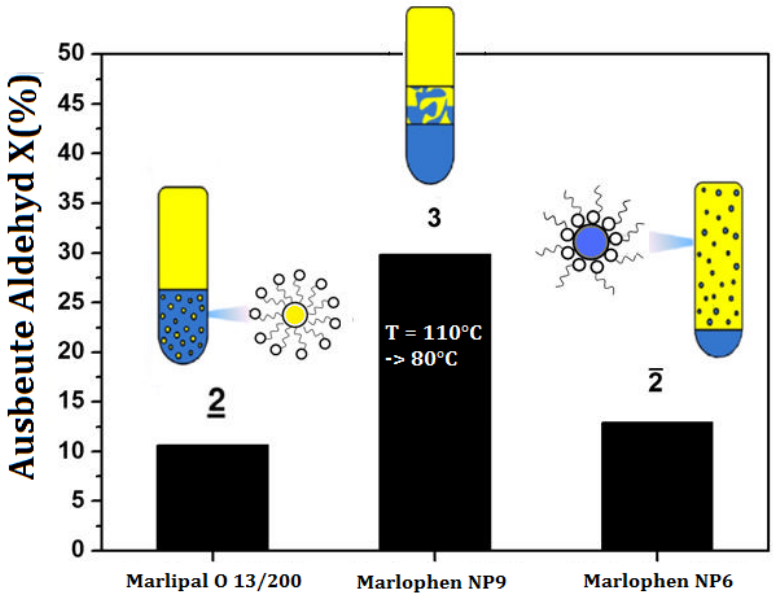


Abbildung 34: Umsatz in verschiedenen Regionen des Phasendiagramms nach 4h[119][3]

In unserer Veröffentlichung mit Hamerla et al. (2013) [119][2] wurde der Einfluss des Phasenverhaltens auf der Reaktion getestet, indem drei verschiedene Regionen des Phasendiagramms durch die Verwendung von verschiedenen technischen nichtionischen Tensiden mit unterschiedlichen Ethoxylierungsgrad für die Versuchsreihe eingesetzt wurden. Mit dem Tensid Marlophen NP9, das ein 3ϕ-Gebiet bildet, wurde innerhalb dieser Versuchsreihe der höchste Umsatz erreicht (s. Abbildung 34). Im 2-Gebiet wird erwartungsgemäß der geringste Umsatz beobachtet. Für eine quantitative Beschreibung dieser Beobachtung liegen noch zu wenige Informationen über die Verteilung der Reaktanden und des Katalysators in der Phase vor. Das $\bar{2}$-Gebiet ist trotz der hohen Substratkonzentration und der höheren Löslichkeit des Synthesegases in der Ölphase als ein Reaktionsort ungeeignet, da die Größe der Mizellen deutlich geringer ist und diese weniger zur Lösevermittlung der Reaktanden und des Katalysators beitragen.

4.1.2. Einfluss der Alkylkette des Tensids

Außer durch den Ethoxylierungsgrad kann die Hydrophobie des Tensids durch die Kettenstruktur verändert werden. Es gibt zwei Wege, den Charakter des hydrophoben Teils des Moleküls zu verändern [172]. Der erste Weg wäre das Ersetzen von einer oder meh-

[3]T. Hamerla, A. Rost, Y. Kasaka, R. Schomäcker, Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems, ChemCatChem. 5 (2013) 1854–1862

reren C-C-Einfachbindungen durch eine Doppelbindung oder durch eine aromatische Gruppe (z.B.: Marlophen NP-Serie in Tabelle 4). Der zweite Weg ist das Einführen einer Seitengruppe (polare, Alkyl- oder Arylgruppen) an irgendeinem Punkt in der Alkylkette (z.B.: TritonX 100 in Tabelle 4).

In Abbildung 35 wird ein Beispiel für die Auswirkung der ersten Variante auf das Phasenverhalten dargestellt. Dabei wurden Marlipal 24/70 (AEO, linear, EO=7) und Marlophen NP7 (APEO, linear, EO=7) verglichen. Wie in Tabelle 4 abgebildet ist, hat Marlophen NP7 eine aromatische Gruppe in der Alkylkette (hydrophober Teil), welche mehr Platz in Anspruch nimmt und dadurch höhere Oberflächenaktivität verursacht. Diese Veränderung bewirkt eine Verminderung der Wasserlöslichkeit und des cmc-Wertes, wie bei einer Kettenverlängerung um 3,5 Methylgruppen [173]. Somit ist das Tensid mit einer aromatischen Gruppe hydrophober und das Dreiphasengebiet zu niedrigeren Temperaturen verschoben.

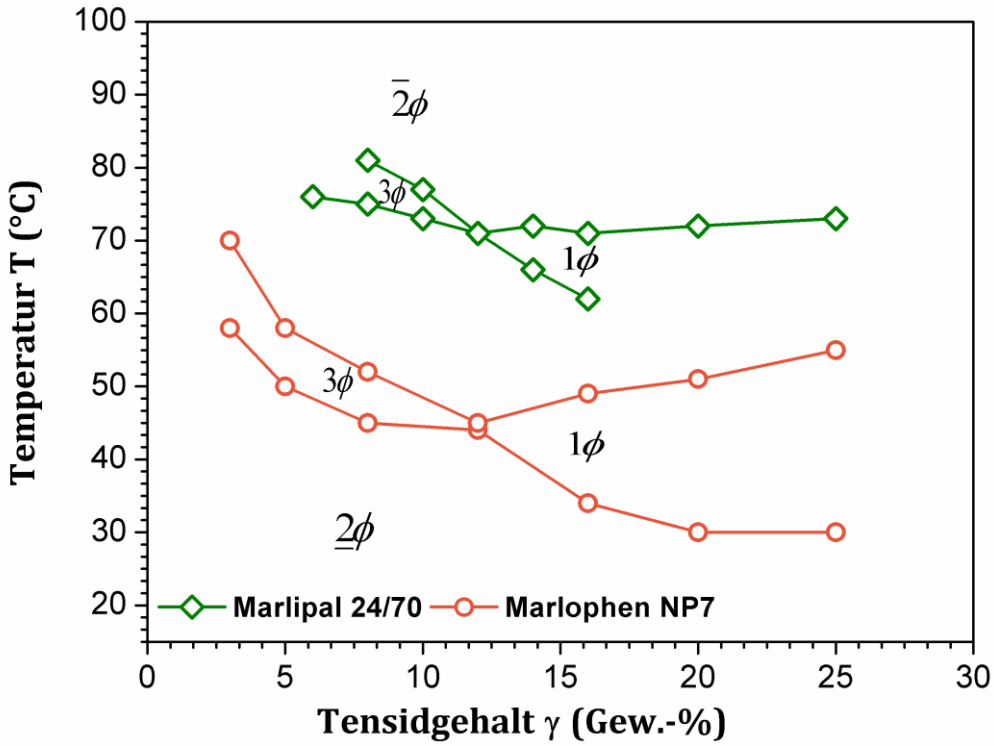


Abbildung 35: Einfluss der aromatische Alkylkette des Tensids auf das Phasenverhalten mit Wasser,1-Dodecen und Tensid bei α=50% { Marlipal 24/70 (EO = 7, AEO, linear) und Marlophen NP7 (EO = 7, APEO, linear }

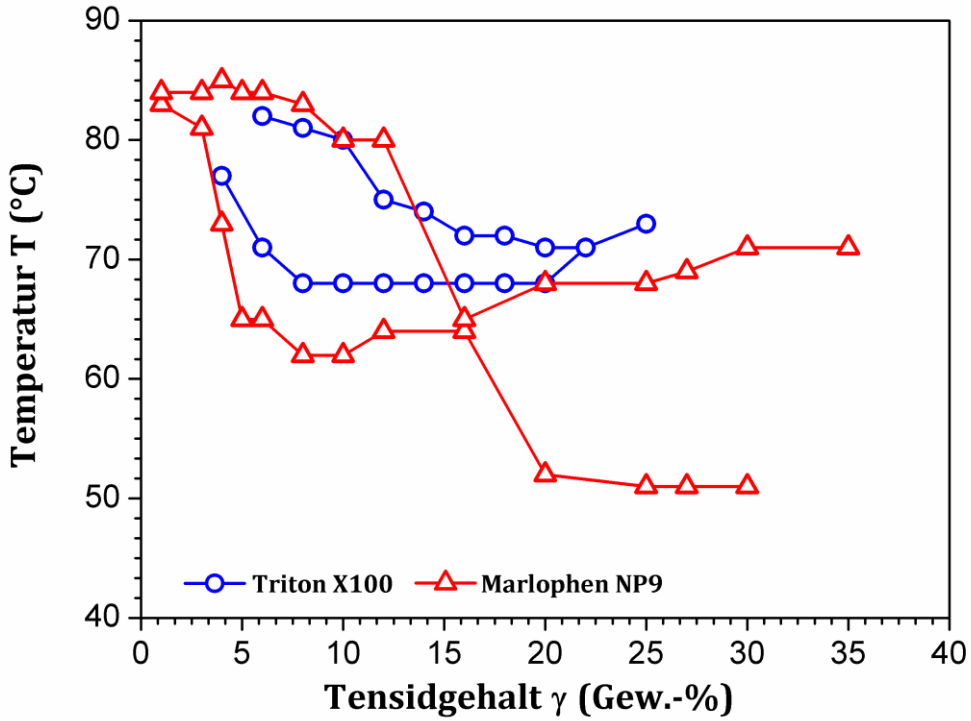


Abbildung 36 : Einfluss der verzweigten Alkylkette des Tensids auf das Phasenverhalten mit Wasser, 1-Dodecen und Tensid bei α=50%; {Marlophen NP 9 (EO = 9 APEO, linear) und Triton X-100 (EO = 9,5 APEO, verzweigt)}

Die Auswirkung der zweiten Variante der Alkylkettenkonstruktion ist in Abbildung 36 gezeigt. Hierbei werden Marlophen NP9 (APEO, linear, EO=9) und Triton X100 (APEO, verzweigt, EO=9,5) gegenübergestellt. Die Verzweigung in der hydrophoben Kette im Tensid Triton X100 setzt die Hydrophobie der Alkylkette herab und der Fischdiagramm wird zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Eigenschaften der Tenside können als Steuerparameter für die Auswahl der Komponenten in Mehrphasensystemen für feststehende Reaktionsbedingungen benutzt werden.

4.1.3. Einfluss der Produktbildung auf das Phasenverhalten

Bei der Planung eines Prozesses mit einer Reaktion in einem Mehrphasensystem ist es wichtig, das Phasenverhalten der Reaktionsmischung vor, während und nach der Reaktion zu kennen. Im Abschnitt 4.1.1. wurde das Eduktsystem aus Wasser, 1-Dodecen und Tensid untersucht. Durch die Hydroformylierung wird dieses System mit dem zuneh-

mendem Reaktionsfortschritt in das Produktsystem aus Wasser, Tridecanal (bzw. der günstigeren Alternative Dodecanal) und das Tensid umgewandelt. Durch die Umwandlung der Ölkomponente von Alken zum Aldehyd erhöht sich die Hydrophilie der organischen Phase. Aufgrund der größeren Dichte von Dodecanal (0,83 g/l) gegenüber 1-Dodecen (0,76 g/l) hat die organische Phase ein geringeres Volumen, das solubilisiert werden muss. Demzufolge muss sich der Phasenfisch des Produktgemisches entgegengesetzt wie bei der Zunahme des Ethoxylierungsgrades des Tensids verhalten.

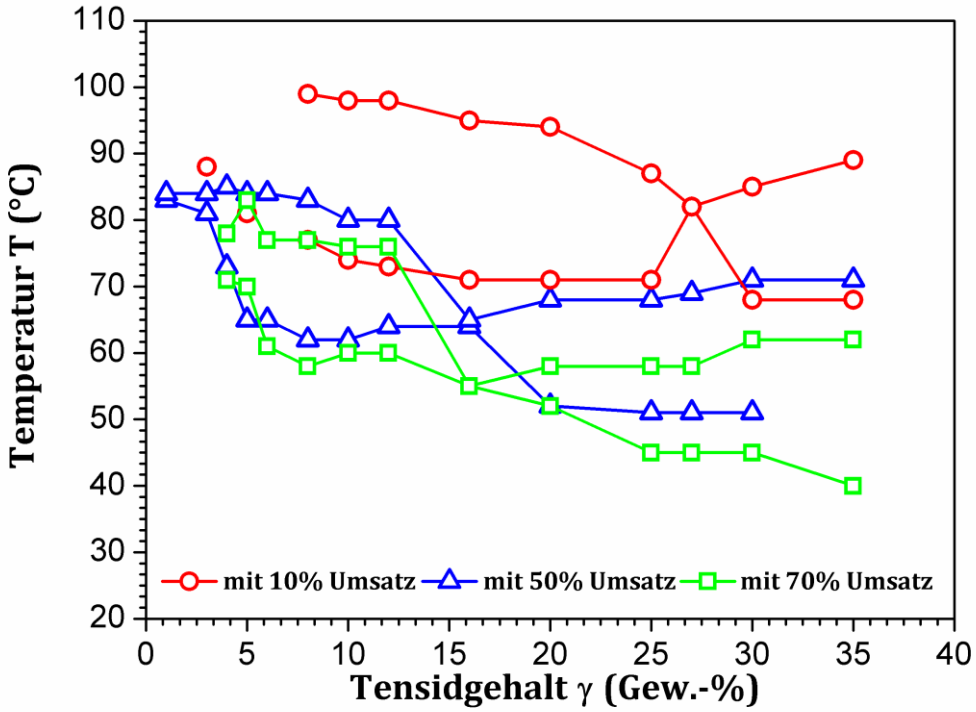


Abbildung 37: Einfluss der Produktbildung auf das Phasenverhalten
mit Wasser, 1-Dodecen, Dodecanal und Marlophen NP9 bei γ=50%, X=10, 50 und 70%

Tatsächlich verschiebt sich der Phasenfisch mit steigendem Produktanteil zu niedrigeren Temperaturen (s. Abbildung 37). Dieser Effekt wird „hydrophober Shift“ genannt. Betrachtet man die Phasengrenze des 2ϕ-Gebietes zum 3ϕ-Gebiet für die ternäre Mischung (bestehend aus 1-Dodecen als Edukt, 1-Dodecanal als Produkt, Wasser und Marlophen NP 9) mit einem Tensidgehalt von γ= 8%, so ist diese bei ca. 77 °C, wenn eine Umsatz von 10% vorliegt. Mit einem Aldehyd-Anteil von 50 % liegt die Phasengrenze bei 65 °C und mit 70% bei 58°C (s. Abbildung 37). Der Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten ist nicht nur auf die Änderung des Temperaturbereiches be-

grenzt, sondern auch die Ausdehnung des Dreiphasengebietes ändert sich, wie beim Einfluss der Ethoxylierungsgrad (s. Abschnitt 4.1.1.) in entgegengesetzte Richtung. Mit Zunahme der Aldehydkonzentration wird der Temperaturbereich des Dreiphasengebietes nicht nur schmaler, sondern auch der Konzentrationsbereich wird kleiner. Die PIT liegt bei der Aldehydkonzentration von 10%, bei Tensidgehalt von γ=27%. Erhöht man die Konzentration des Aldehyds auf 50 %, so verschiebt sich der Tensidanteil zu γ= 16% bei der PIT.

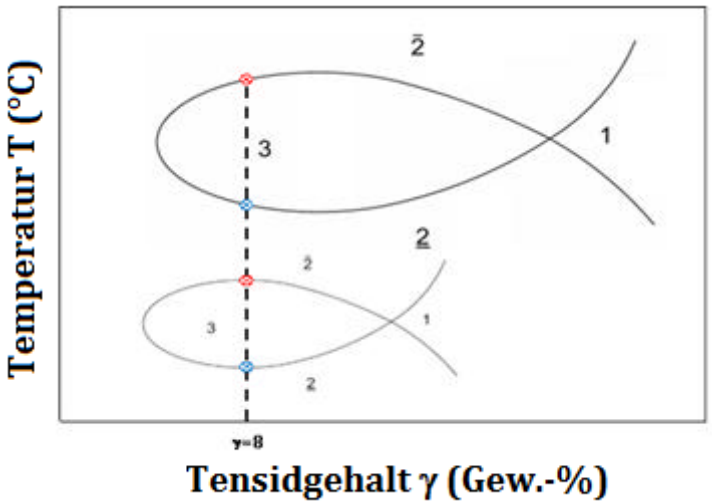


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Phasenfische bei verschiedenen Umsätzen (oben: Phasenfisch bei niedrigem Umsatz, unten: Phasenfisch bei hohem Umsatz)

Für eine optimale Abstimmung der Bedingungen für die Reaktion und die Phasentrennung ist es notwendig, das Phasenverhalten über die gesamte Reaktionszeit zu untersuchen. Für die Übersicht können die Grenzen des 3ϕ-Gebietes (obere und untere Grenze) bei einem bestimmten Tensidanteil (z.B.: γ=8%) für jeden Umsatz, wie in Abbildung 38 schematisch abgebildet ist, in einen weiterem Diagramm dargestellt werden (s. Abbildung 39). Das Dreiphasengebiet wird hier durch die blauen Kreise (untere Grenze) und durch die roten Dreiecke (obere Grenze) beschrieben.

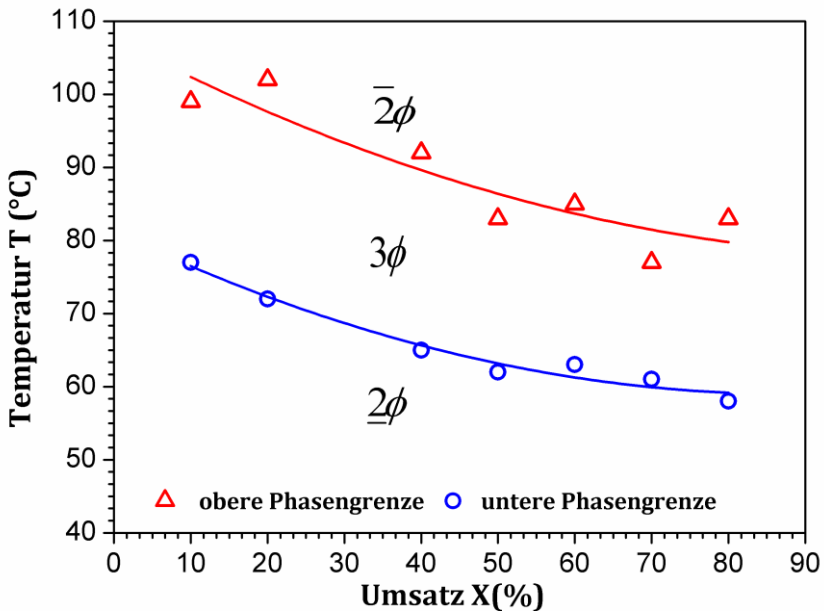


Abbildung 39: Verschiebung des Dreiphasengebiets bei verschiedenen Umsätzen mit Wasser, 1-Dodecen, Dodecanal und Marlophen NP9 bei α=50% und γ=8%

In Abbildung 39 sind sämtliche Zusammensetzungen der Ölphase von 10-80% Dodecanal in 1-Dodecen dargestellt. Die Verschiebung des 3ϕ-Gebietes zu niedrigen Temperaturen ist in dem Diagramm als sogenannte „Dreiphasenkanal" deutlich zu sehen. Die Verschiebung der Phasengrenzen des 2ϕ-Gebietes auf der Temperaturskala ist bei niedrigeren Aldehydkonzentration (X=10-50%) stärker als bei höheren Aldehydkonzentration (X=50-80%). Die Temperatur sinkt zwischen 10% und 50% Aldehydkonzentration um ca. 15 K. Wenn die Aldehydkonzentration nochmal 30% (X=80%) erhöht wird, sinkt die Temperatur nur noch um 4 K. Ebenso wird der 3ϕ-Kanal schmaler, so liegt eine Temperaturberich von 37K bei 10% Aldehyd-Umsatz und 24K bei 80% vor.

In der gemeinsamen Veröffentlichung mit Rost et al. (2013) [174][3] wird (Abbildung 40) gezeigt, dass eine Umsatzerhöhung durch das Verfolgen des 3ϕ-Gebietes mittels Temperaturerniedrigung während der Reaktion erzielt wird. Die blauen Rechtecke zeigen den sprunghaften Anstieg der Aldehydausbeute durch die Änderung der Reaktionstemperatur von 100°C auf 80°C nach 180 min Reaktionszeit. Bei gleichbleibender Reaktionstemperatur, wie bei dem Verlauf mit roten Kreisen, liegt die Reaktionsmischung im 2̄ϕ-Bereich und die Ausbeute steigt deutlich schwächer an. Bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 80°C (grüne Rauten) läuft die Reaktion vor allem zu Beginn sehr langsam [174–176].

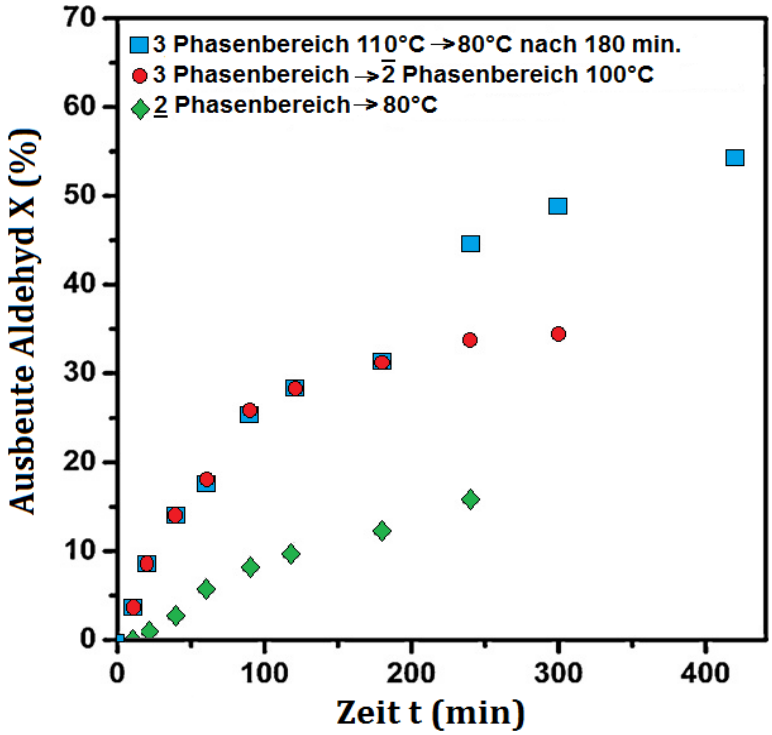


Abbildung 40: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung mit Marlophen NP9 unter Versuchsbedingungen mit und ohne Temperaturanpassung an das Phasenverhalten [174][4]

Für die Untersuchungen des Effekts der Produktbildung wurde aus Kostengründen anstatt Tridecanal (C_{13}-Aldehyd) Dodecanal (C_{12}-Aldehyd) benutzt. Der Vergleich in Abbildung 41 zeigt erwartungsgemäß einen leichten „hydrophoben Shift“ mit Dodecanal. Trotz des Fehlens eines Kohlenstoffatoms in der Kettenlänge des Aldehyds ist der Unterschied aber sehr gering, so dass dieser vernachlässigt werden kann und Dodecanal für weitere Untersuchungen benutzt wurde.

[4] A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, Y. Kasaka, G. Wozny, R. Schomäcker, Development of a continuous process for the hydroformylation of long-chain olefins in aqueous multiphase systems, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 67 (2013) 130–135. doi:10.1016/j.cep.2012.10.001

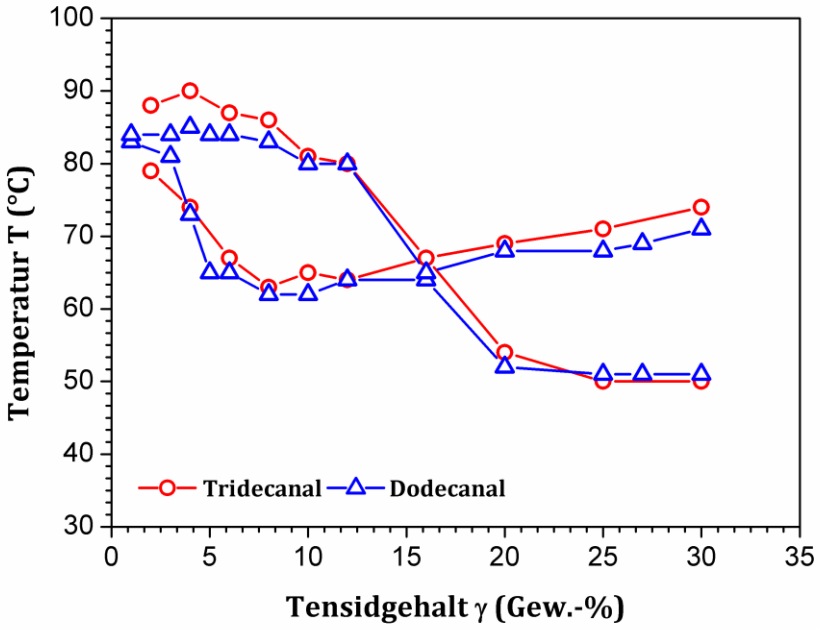


Abbildung 41: Einfluss der Aldehydkettenlänge auf das Phasenverhalten mit Wasser, 1-Dodecen, Dodecanal/Tridecanal und Marlophen NP9 bei α=50% und X=50%

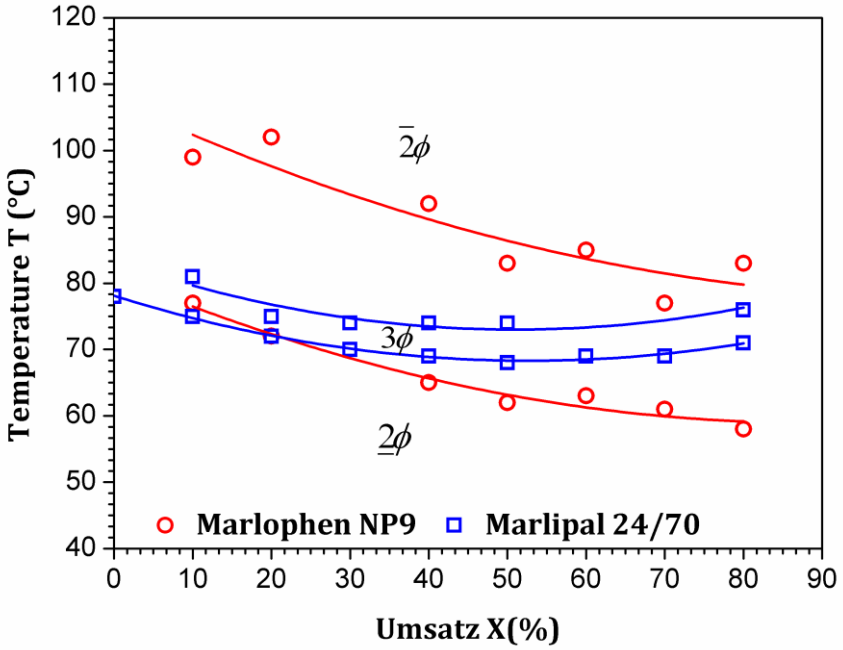


Abbildung 42: Vergleich des Dreiphasengebiets von Marlipal 24/70 und MarlophenNP9 mit Wasser/ 1-Dodecen, Dodecanal / Tensid bei α=50% und γ=8%

Aus ökologischen Gründen wurde innerhalb des SFB TR 63 entschieden, das schwer abbaubare Nonylphenol-Ethoxylate wie Marlophen der NP-Serie durch ein lineares Alkyl-Ethoxylat zu ersetzen. Aufgrund dieses Tensid-Wechsels wurde der Dreiphasenkanal

zusätzlich mit Marlipal 24/70 aufgenommen, um dieses Tensid in den weiteren Versuchsreihen einzusetzen. Wie in Abbildung 42 ersichtlich ist, ist der Dreiphasenkanal mit dem Tensid sehr schmal. Außerhalb dieses Bereichs ist die Trennung für einen kontinuierlichen Prozess nicht realisierbar, da sie zu lange dauert. Deshalb wurde parallel zur Untersuchung des kontinuierlichen Betriebs ein anderes technisches Tensid mit einem engverteilten Ethoxylierungsgrad (Dehydol D5 mit EO=5) untersucht. Tatsächlich zeigte Dehydol D5 wie in Abbildung 43 ein etwas breiteres Dreiphasengebiet als Marlipal 24/70. Allerdings wird dieses Gebiet mit steigendem Umsatz schmaler und ab 60% Umsatz findet man kein Dreiphasengebiet mehr. Aus diesem Grund wurde Marlipal 24/70 bei den Untersuchungen weiter benutzt. Die Langzeitversuche in der Mini-plant mit dem Marlipal 24/70 waren sowohl in der Reaktion als auch der Trennung erfolgreich [177]. Es wurde beobachtet, dass die Phasentrennung für eine lange Zeit stabil gehalten werden kann. Der Rhodiumverlust blieb unter 0,01% von der einsetzten Katalysatormenge. Das Verhältnis von linearen Produkten zu verzweigten Produkten betrug 98:2 und es konnten keine Nebenprodukte nachgewiesen werden. Die Selektivität zum Aldehyd war mit 98 % damit sehr hoch.

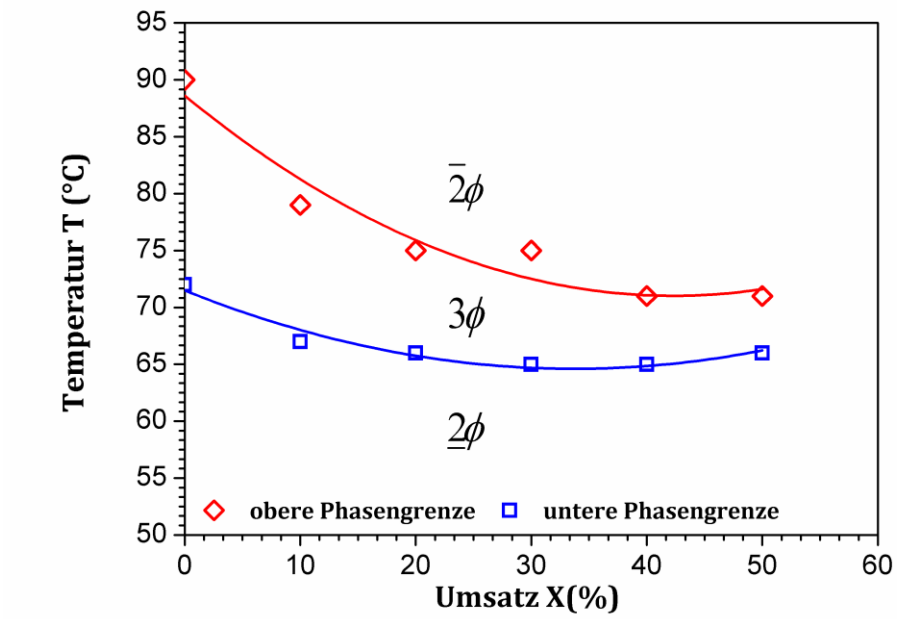


Abbildung 43: Das Dreiphasengebiet von Dehydol D5
mit Wasser/ 1-Dodecen, Dodecanal / Tensid bei α=50% und γ=8%

4.1.4. Einfluss der Katalysator-Komponenten

Die wässrige Katalysator-Lösung enthält neben dem Rhodium (ca.100 ppm) je nach Rh:P-Verhältnis (bis zu 1:5) erhebliche Menge an Ligand (SulfoXantPhos), welcher in der Hydroformylierung eingesetzt wird. Dieser Überschuss an Ligand wirkt als Elektrolyt und beeinflusst das Phasenverhalten, indem diese Elektrolyte um das Hydratwasser der Kopfgruppen der Amphiphile konkurrieren [9] [Schomäcker, 1992]. Außerdem wirkt der Katalysator als oberflächenaktive Substanz, so dass dieser eine starke Auswirkung auf das Phasenverhalten hat. Deswegen wurde der Dreiphasenkanal für Marlipal 24/70 unter Zusatz des Katalysators erneut aufgenommen.

Wie in Abbildung 44 zu sehen ist, zeigen die Messpunkte eine starke Streuung. Außerdem konnte für kleinere Aldehyd-Gehalte kein $\bar{2}\phi$-Bereich gefunden werden. Aus der Abbildung ist aber der Trend zu erkennen, dass die Phasengrenzen sich zu höheren Temperaturen verschieben.

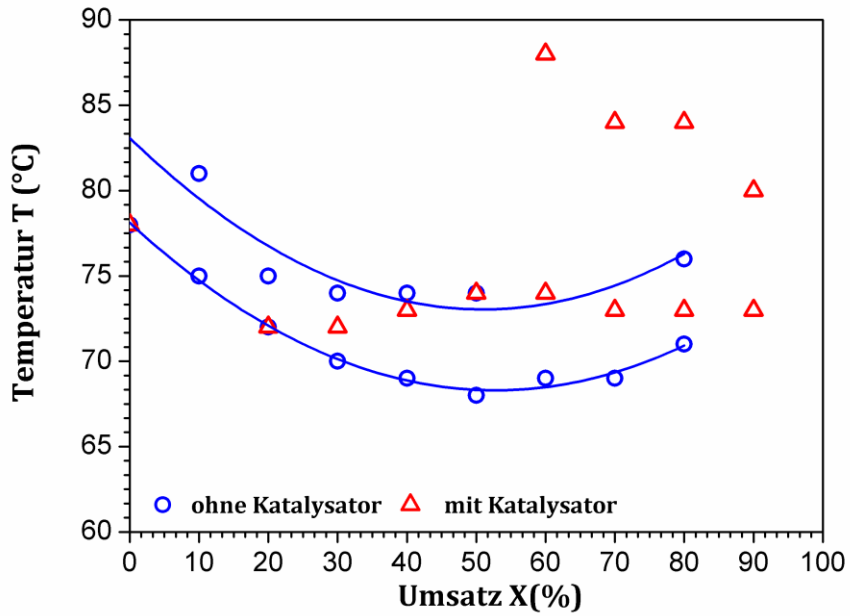


Abbildung 44: Einfluss des Katalysators auf das Phasenverhalten mit Wasser, 1-Dodecen, Tridecanal und Marliphal 24/70 bei α=50% und γ=8%(Tabelle 6); Katalysatorlösung wie im Abschnitt 3.2.3

Der Effekt des Katalysators ist deutlicher zu sehen, wenn dafür das Verhältnis von Rh und Ligand variiert wird (s. Abbildung 45). Mit steigender Menge an Ligand im Katalysator steigt das 3ϕ -Gebiet zu höheren Temperaturen, wobei dieser Einfluss im 1ϕ-

Bereich nicht so stark ausgeprägt ist. Neben dem „hydrophilen-Shift“ ist aus der Abbildung auch ersichtlich, dass das 3ϕ-Gebiet schmaler wird, d. h. ein kleineres Temperaturintervall für die Trennung im 3ϕ -Sytems zur Verfügung steht.

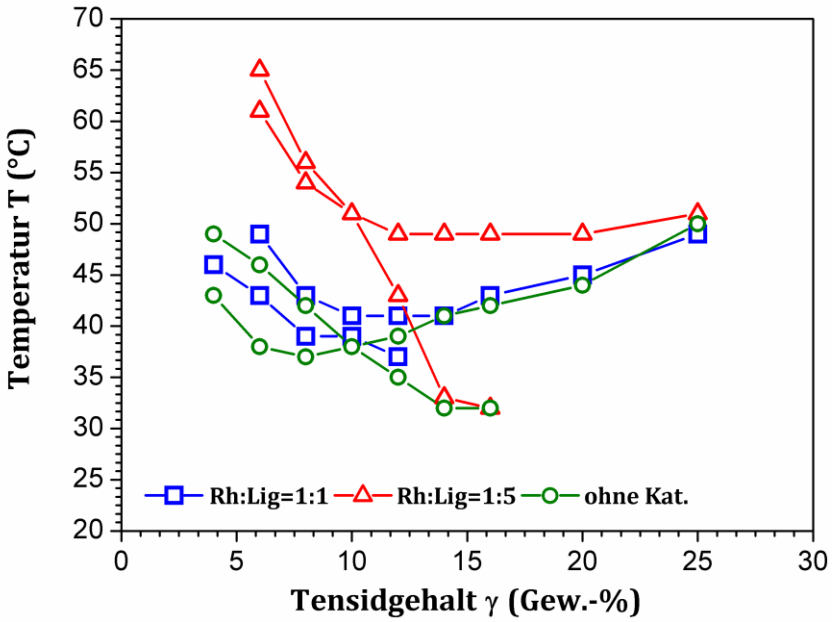


Abbildung 45: Einfluss des Katalysator-Ligand-Verhältnisses auf das Phasenverhalten mit Wasser, 1-Dodecen, Dodecanal und Marlophen NP6 bei α=50%, Katalysatorlösung wie im Anschnitt 3.2.3

Eine Zusammenfassung der Einflüsse der Reaktionskomponenten auf das Phasenverhalten ist in Abbildung 46 dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.3 erklärt wurde, folgt der Phasenfisch mit steigender Produktbildung einer hydrophoben Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen und mit steigender Ligand-Konzentration zu höheren Temperaturen (hydrophiler Shift). Außerdem wird das 3φ-Gebiet mit erhöhter Produktbildung schmaler und zu niedrigeren Tensidanteilen in der Mischung verschoben.

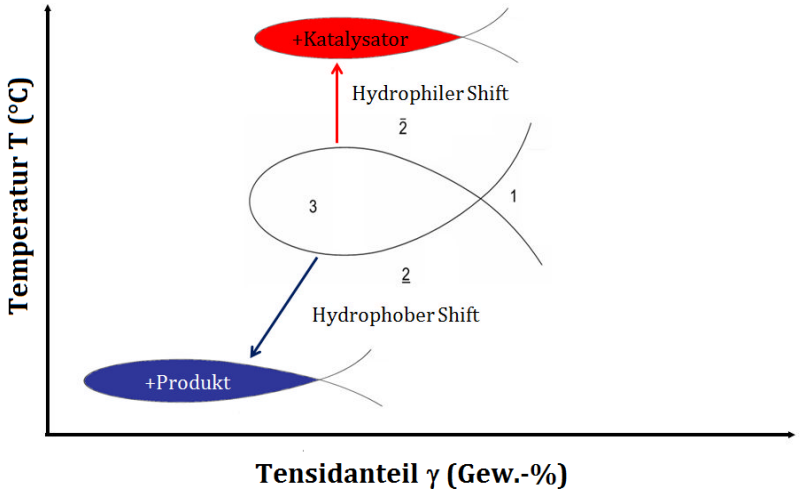


Abbildung 46: Einflüsse der Reaktionskomponenten auf das Phasenverhalten (oben: Phasenfisch mit Katalysator, unten: Phasenfisch mit Produkt, mitte: Phasenfisch ohne Produkt und Katalysator)

4.1.5. Untersuchung der Trenndynamik

Zusätzlich zum Phasenverhalten ist es für einen kontinuierlichen Betrieb notwendig zu wissen, wie schnell und gut die Phasentrennung erfolgt (Schritt 2 in Abbildung 23). Dazu sind zwei Faktoren entscheidend: eine kurze Trennzeit und eine kleine Mittelphase im Vergleich zu den Exzessphasen. In Abbildung 47 ist der Verlauf der Trennzeiten für die Mikroemulsionssysteme mit Marlophen NP7/ 1-Dodecen/ Wasser in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Phasengrenzen sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, ist die Phasentrennung in der Mitte des 3ϕ-Gebietes am schnellsten und die Trennzeiten steigen an den Grenzen des Dreiphasengebiets stark an. Das $\bar{2}$ϕ-Gebiet, wo der Katalysator dem Tensid folgt und in der Ölphase vorliegt, eignet sich nicht für eine Trennung. Von den restlichen zwei Gebieten weist sich das 3ϕ-Gebiet als besser geeignet aus, da die Trennzeiten hier am kürzesten sind.

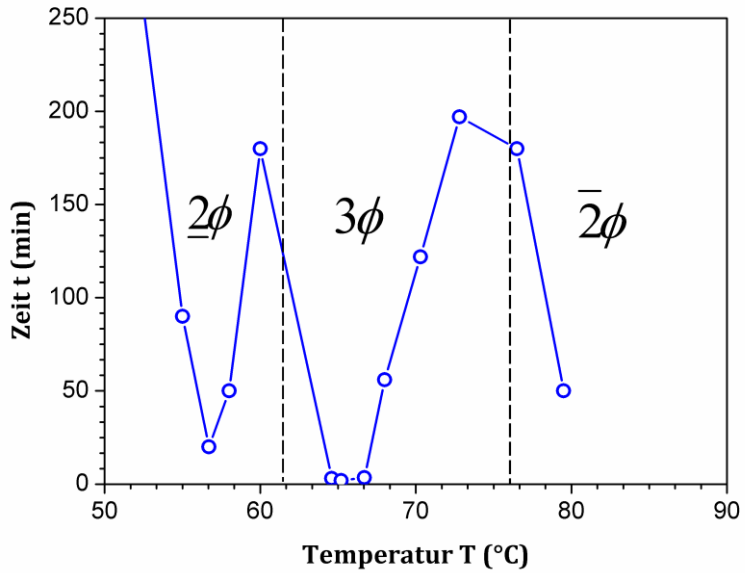


Abbildung 47: Auftrennzeit in Abhängigkeit der Temperatur mit Marlophen NP7/1-Dodecen/ Wasser bei α=50%, γ= 5%

Darüber hinaus ist eine kleine Mittelphase für eine qualitativ gute Trennung auch notwendig, so dass das Produkt nicht in der mittleren Phase verbleibt. Dies ist in Abbildung 48 dargestellt. Obwohl beide Systeme im 3ϕ-Gebiet sind, ist die Trennung bei 74°C ein Beispiel für ein unerwünschtes Trennverhalten mit einer zu großen Mittelphase, welche zu viel Produkt beinhaltet.

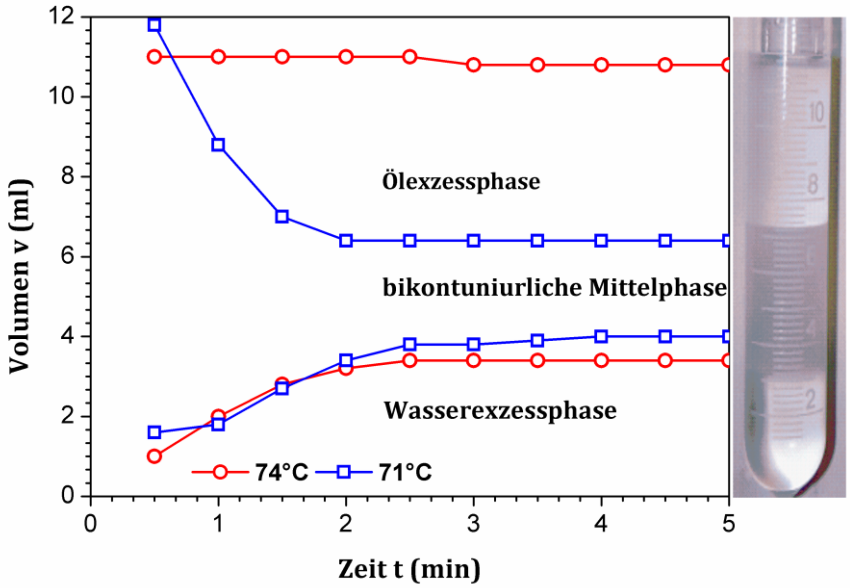


Abbildung 48: Dynamik der Phasentrennung mit Marlophen NP9/1-Dodecen bzw. Dodecanal/ Wasser bei α=50%, γ= 5%, X=50%, bei T=71°C und 74°C

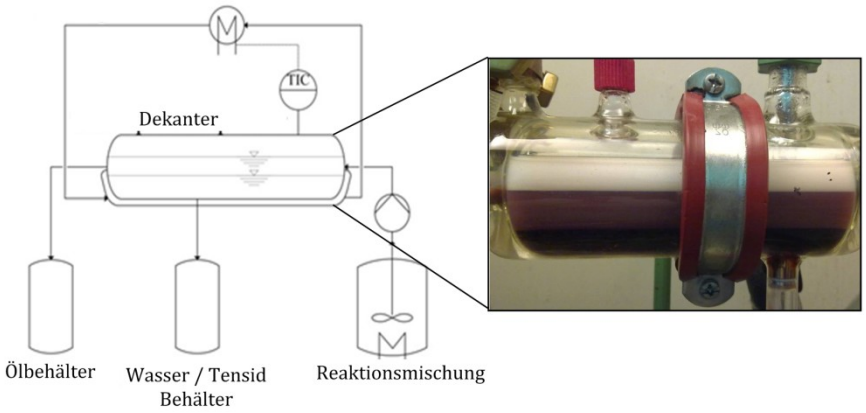


Abbildung 49: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Trennung des Reaktionsgemisch in einem Glasmodell des Miniplant-Dekanters [172[5],173[6]]

Diese Ergebnisse wurden im Hinblick auf die Übertragbarkeit auf die kontinuierliche Trennung zuerst in einem Glasmodell des Miniplant-Dekanters überprüft (Schritt 3 in Abbildung 23). Dazu wurde ein synthetisch hergestelltes Reaktionsgemisch in den beheizten Glas-Dekanter gepumpt (Abbildung 49). Nach der Trennung des Reaktionsgemisches in 3 Phasen, konnten die beiden unteren Phasen gleichzeitig entfernt werden, um sie in den Reaktor zurückzuleiten. Die obere Produktphase wurde separat zur Aufarbeitung geschickt. Das zeitliche Verhalten der kontinuierlichen Trennung ist vergleichbar mit der Untersuchungen der Trenndynamik in den Reagenzgläsern, d.h. es werden bei der kontinuierliche Trennung die vergleichbare Phasenvolumina nach gleichen Trennzeiten wie in den Reagenzgläsern erhalten [179][4].

Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Trennung im Glas-Dekanters wurde ein empirisches Berechnungsmodell der Phasenhöhe in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und der Tensidkonzentration für die Mini-Plant entwickelt und erfolgreich angewendet [178].

[5] M. Müller, Y. Kasaka, D. Müller, R. Schomäcker, G. Wozny, Process design for the separation of three liquid phases for a continuous hydroformylation process in a miniplant scale, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 7259–7264

[6] D. Müller, D.H. Minh, V.A. Merchan, H. Arellano-Garcia, Y. Kasaka, M. Müller, et al., Towards a novel process concept for the hydroformylation of higher alkenes: Mini-plant operation strategies via model development and optimal experimental design, Chem. Eng. Sci. 115 (2014) 127–138

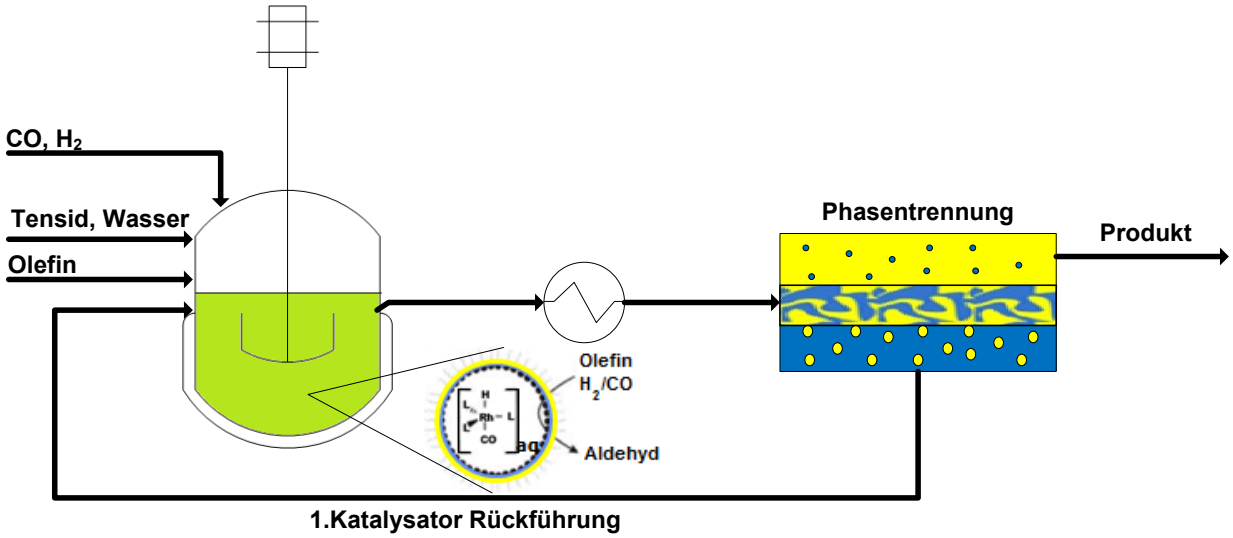


Abbildung 50: Verfahrensfließbild zur Hydroformylierung langkettiger Olefine für einen semi-batch Betrieb

Außerdem wurden die Recycling-Experimente im semi-Batch Betrieb für das System mit Marlophen NP9 erfolgreich mit bis zu vier Durchläufen durchgeführt (s. Abbildung 50). Dabei wurde nach der Reaktion gewartet, bis sich drei Phasen trennen. Danach wurde die obere Produktphase von beiden unteren Phasen, die den Katalysator enthält, getrennt. Wie beim Dekanter-Versuch wurden die beiden unteren Phasen wieder in den Reaktor eingeleitet. Der Dreiphasenbereich wurde hier auch verfolgt. Die Aldehyd-Ausbeute lag 30-42 % nach 8 Stunden. Die Selektivität von mindestens 98:2 ist während alle vier Durchgänge konstant gehalten. Die Rh-Konzentration in der organischen Phase nach der Phasentrennung lag zwischen 0,05-0,13 ppm. [142,174,180].

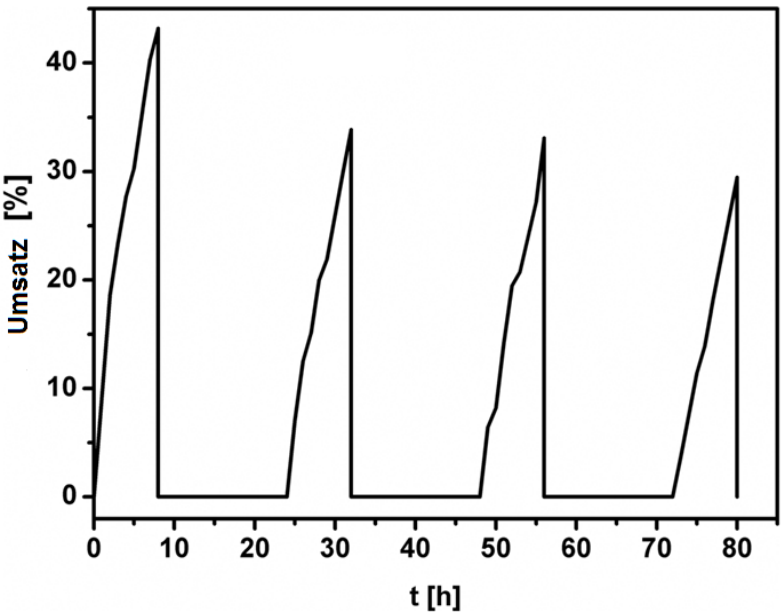


Abbildung 51: Recycling-Experiment im Labormaßstab [142,180][7]
mit Marlophen NP9 bei α=88%, γ=10%, p=40 bar, T=110°C→80°C

Im Anschluss der erfolgreichen Anwendung der Screening-Methode mit dem System mit Marlophen NP9 wurde die Methode auch auf das System mit Marlipal 24/70 übertragen. Nachdem die Versuche für Reaktion und anschließender Trennung im batch und semi-batch Betrieb erfolgreich waren, wurden die Langzeitexperimente in der Miniplant durchgeführt. Die Anlage wurde kontinuierlich für 130 bzw. 100 Stunden erfolgreich betrieben. Die Phasentrennung wurde mit einem Verlust an Rhodium unter 0,01% in der Produkt-Phase während des Versuchs konstant gehalten. Die Selektivität entspricht mit 98: 2 (linear: verzweigte Aldehyd) den Semi-batch-Versuchen. Während der gesamten Zeitspanne wurden keine Nebenprodukte beobachtet [177,181]. Der kontinuierliche Betrieb mit diesem Tensid bringt jedoch viele Herausforderungen für die Regelung mit sich, da es ein schmales 3ϕ-Gebiet aufweist.

[7]H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla, R. Schomäcker, C. Müller, D. Vogt, Comparison of phase transfer agents in the aqueous biphasic hydroformylation of higher alkenes, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 600. doi:10.1039/c2cy20629c.
A. Rost, Y. Kasaka, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker, Continuous recycling of catalysts after the hydroformylation of long chain olefins in multiphase system, in: 46. Jahrestreffen Dtsch. Katalytiker, Weimar, 2013.

4.2. Phasenverhalten von Mikroemulsionen aus Reaktionsgemischen der Heck-Reaktion

Im Vergleich zur Hydroformylierung im Mehrphasensystem wurden für die Heck-Reaktion statt nichtionischen Tensiden, lineare, kationische Tenside wie z.B. CTAB (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) verwendet. Um die mizellaren Strukturen zu stabilisieren, wurde noch ein Cotensid (meist Alkohole mittlere Kettenlänge wie 1-Propanol) hinzugegeben. Außerdem wird in der Reaktion eine Base für eine reduktive Eliminierung benötigt, welche während der Reaktion zur Salzbildung führt. Diese zugesetzten Elektrolyte haben stärkeren Einfluss auf das Phasenverhalten als alle anderen Komponenten der Reaktionsmischung und wurden deshalb intensiver untersucht. Sie erschweren auch die Katalysatortrennung von wasserlöslichen Katalysatoren von den Produkten, da sie sich in derselben Phase befinden. Um dieses Problem zu überwinden, wurde ein heterogener Sol-Gel-geträgerten Palladium-Katalysator verwendet. Die Heck-Reaktion in Mikroemulsionen wurde unter Gesichtspunkten wie dem Einfluss der Trägermaterialien, der Katalysator-Präkursoren, der Tensidauswahl und der Lösungsmittel auf die Aktivität und die Selektivität bereits in früheren Arbeiten untersucht [15,163]. Allerdings wurde die Reaktion bislang nur im wässrigen Bereich des 1ϕ-Gebietes (α=0,9) und mit sehr niedrigen Konzentrationen der Reaktanden (ca. 1 Gew.%) durchgeführt. Um die Eduktkonzentration zu erhöhen, ist es erforderlich, die Einflüsse aller Komponenten auf das Phasenverhalten zu untersuchen. Der Einfluss des heterogenen Katalysators kann dabei vernachlässigt werden. Die Dynamik der Phasentrennung wurde auch nicht untersucht, da die Trennung der Gemische mit ionischen Tensiden sehr schnell abläuft und keinen zeitlichen Engpass für die Prozessführung darstellt.

4.2.1. Einfluss der Alkylkette des Tensids

Die verwendeten kationischen Tenside sind Homologe des Alkyltrimethylammoniumbromide und besitzen eine lineare aliphatische Kohlenstoffkette (DTAB=C_{12}, TTAB=C_{14}, CTAB=C_{16}), die mit einem quaternären Stickstoffatom verbunden ist (s. Abbildung 52).

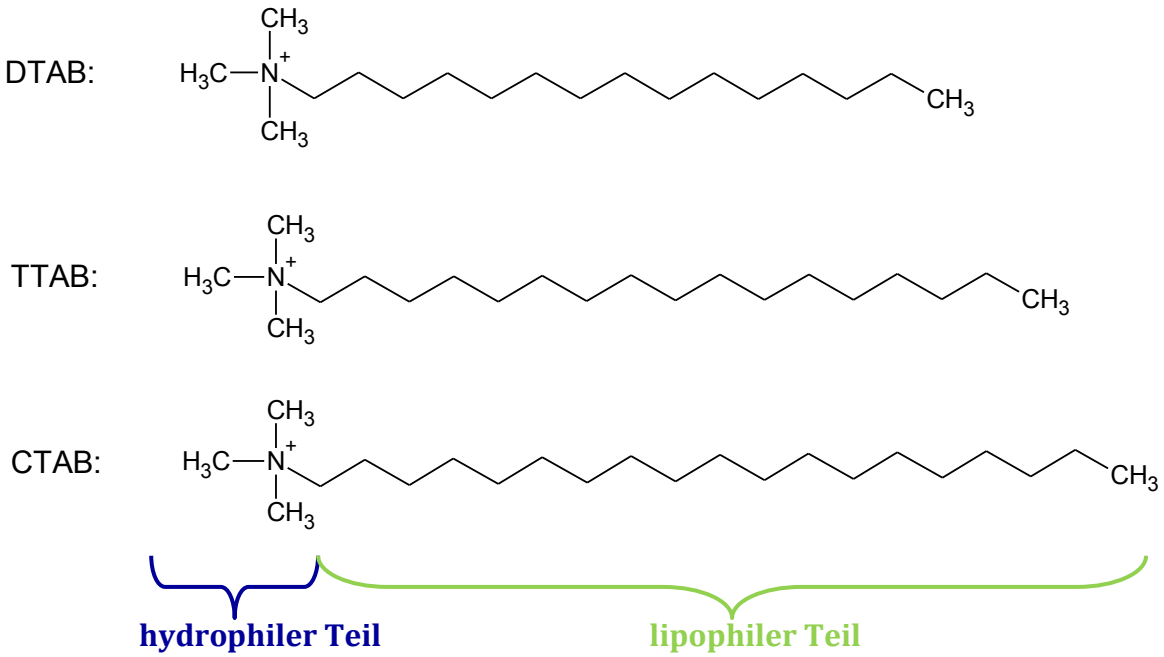


Abbildung 52: Struktur der Alkyltrimethylammoniumbromide

Da die ionischen Tenside im Vergleich zu den nichtionischen Tensiden eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit zeigen, wurde das Phasenverhalten von den Tensiden in den Heck-Reaktionsgemischen ebenso detailliert untersucht [109,110,182,183]. Dabei ist das Ziel, ein möglichst großes 1ϕ-Gebiet zu finden.

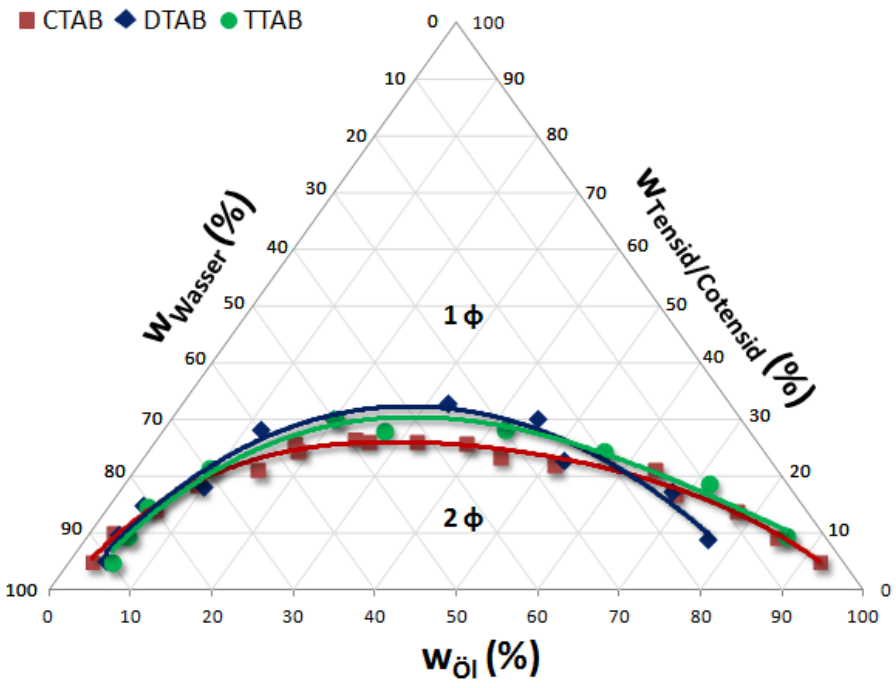


Abbildung 53: Einfluss der Tensidkettenlänge auf das Phasenverhalten Alkyltrimethylammoniumbromide mit Styrol und Iod-Benzol, ohne Base bei 80°C

Je länger die Alkylkette ist, desto hydrophober ist ein ionisches Tensid und desto höher ist die Inversionstemperatur von $\overline{2}$ nach $\underline{2}$ [9,184]. In Abbildung 53 ist der Effekt des sog. „hydrophoben Shiftes“ zwar nicht stark ausgeprägt, da die Kette um 2 Kohlenstoffatome verlängert wurde, aber es ist ersichtlich, dass CTAB das größere 1ϕ-Gebiet bildet. Also nimmt die Größe des 1ϕ-Gebietes mit der Hydrophobizität des Tensids leicht zu.

4.2.2. Einfluss der Kettenlänge des Cotensids

Das Phasenverhalten wurde unter Zugabe von primären Alkoholen (1-Propanol (C_3H_8O), 1-Butanol ($C_4H_{10}O$), 1-Pentanol ($C_5H_{12}O$)) mit verschiedenen Kettenlängen bei der Reaktionstemperatur von 80°C untersucht. In Abbildung 54 ist ersichtlich, dass die Kettenlänge des Cotensids größere Auswirkung als die Kettenlänge des Tensids hat. Wobei die Versuche mit 1-Pentanol nicht einfach auszuwerten waren, da die Mischungen sehr viskos und daher für den Aufarbeitungsschritt nicht geeignet sind. Mit 1-Butanol als Cotensid kann das größte 1ϕ-Gebiet beobachtet werden.

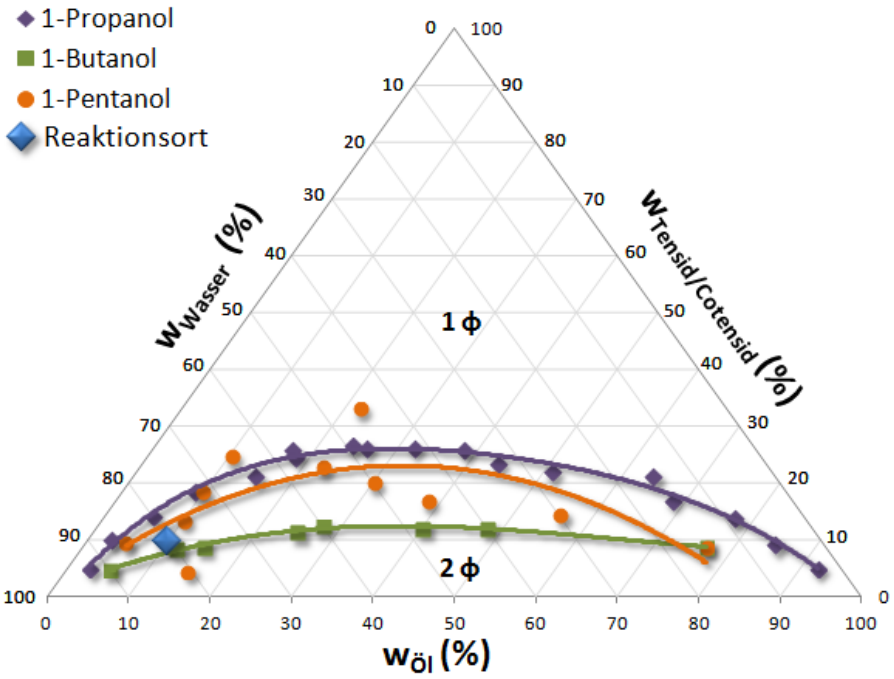


Abbildung 54: Einfluss des Cotensids auf das Phasenverhalten mit Styrol und Iod-Benzol, ohne Base bei T=80°C

4.2.3. Einfluss der Base

Anhand von drei verschiedenen Zusammensetzungen wurde der Phasenzustand der Reaktionsmischung mit verschiedenen Basen getestet. Dabei wurde die Menge der Base im stöchiometrischen Verhältnis von n(Base)/n(Styrol) = 2/1,34 zu den Edukten eingesetzt. In Abbildung 55 wurden die Punkte eingezeichnet, an denen der Phasenübergang von 1ϕ- zu 2ϕ-Gebiet stattfinden. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktionsmischung mit anorganischen Salzen wie K_2CO_3, $NaHCO_3$ oder NaOAc bei 80°C sich sofort im zweiphasigen Zustand befindet. Diese ionischen Verbindungen beeinflussen die elektrostatischen Wechselwirkungen der Moleküle sehr stark, welche wiederum für große Veränderung des Phasenverhaltens von ionischen Tensiden verantwortlich sind [9]. Deshalb wurden noch zwei lipophile Basen wie Triethylamin (TEA) und Triethanolamin (TEOA) getestet, die das Phasenverhalten weniger stark veränderten (s. Abbildung 56). Diese organischen Basen verkleinern sogar die Mischungslücke, was möglicherweise auf die tensidähnlichen Eigenschaften zurückzuführen ist.

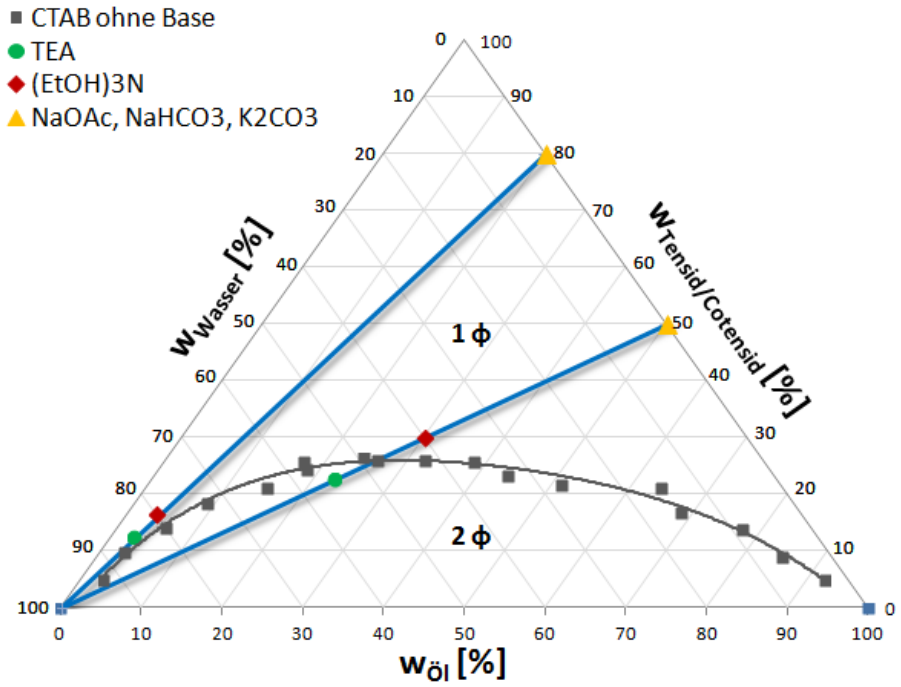


Abbildung 55: Einfluss der Basen auf das Phasenverhalten
mit Styrol, Iod-Benzol, CTAB und verschiedene Basen bei T= 80°C

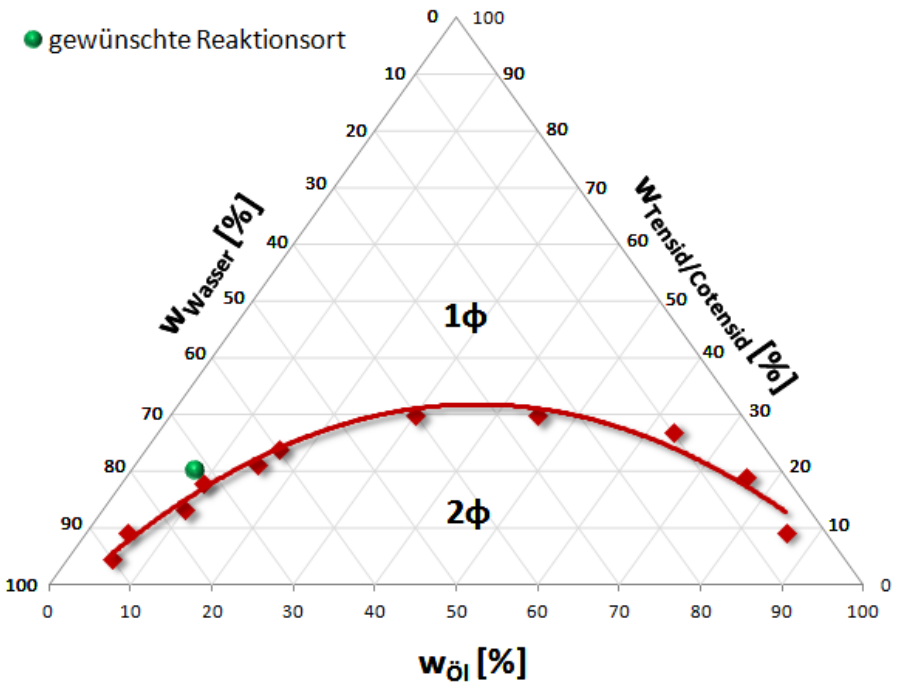


Abbildung 56: Darstellung des Phasenverhaltens von TEOA mit Styrol, Iod-Benzol, CTAB und TEOA bei T=80°C

Zusammenfassend wurde bei den Phasenuntersuchungen festgestellt, dass CTAB sich als Tensid besser eignet als die untersuchten Alternativen der homologen Reihe von Alkyltrimethylammoniumbromiden. Bei den Cotensiden zeigte 1-Butanol die kleinste Mischungslücke. Der Einfluss des Heck-Kupplungsprodukts (Stilben) wurde nicht untersucht, da es bei höheren Konzentrationen ausfällt. Den größten Einfluss auf das Phasenverhalten zeigen die Basen. Obwohl die organischen Basen im Hinblick auf das Phasenverhalten bessere Alternativen sind, sind sie für die Reaktion in der Mikroemulsion nicht geeignet, da sie ein höheres Katalysatorleaching verursachen.

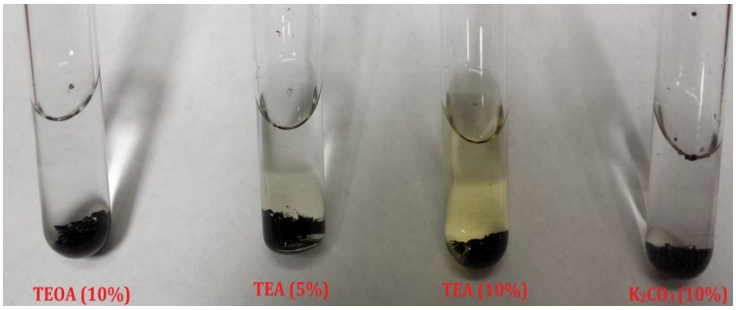


Abbildung 57: Voruntersuchungen für das Katalysatorleaching

Ein Schnelltest für Basen, die Palladium aus dem sol-gel geträgerten Katalysator austragen, ist in Abbildung 57 dargestellt. Für diesen qualitativen Versuch wurden die Proben

7 Tage stehen gelassen und am ersten Tag für 3 h auf 80°C erhitzt, um die Stabilität des Katalysators in Anwesenheit der Basen bei Reaktionstemperatur und längerer Einwirkzeit zunächst visuell zu beobachten. Es konnte schon mit diesen Versuchen festgestellt werden, dass TEA (bei der Menge für eine Eduktkonzentration von 10 Gew.-%) größere Einwirkung (gelbe Verfärbung der Lösung) auf dem Katalysator hat. Die genauen Untersuchungen für die Katalysatoraustragung wurden mittels ICP-OES nach der Reaktion durchgeführt (s. Abschnitt 3.4.5.).

Für eine endgültige Entscheidung über die Auswahl der Komponenten soll deren Auswirkung auf den Umsatz auch in Betracht gezogen werden (s. Abschnitt 4.3.).

4.2.4. Bestimmung der Konoden mit und ohne Base

Bisher wurden alle Phasenuntersuchungen mit der visuellen Methode durchgeführt. Jedoch liefert diese Methode keine Information über die Massenanteile der untersuchten Substanzen in verschiedenen Phasen. Um detaillierte Informationen über die Phasenzusammensetzungen zu erhalten, wurden Konoden für ausgewählte Systeme ermittelt. Zunächst wurde das System von Styrol/ I-Benzol/ 1-Propanol/ CTAB und Wasser ohne Base untersucht, um die analytische Methoden für die Untersuchung zu erproben (s. Abbildung 58). Die Einwaagen der Proben sind in Tabelle 14 im Anhang aufgelistet. Der Anteil an Styrol und Iod-Benzol wurde hierfür mit Hilfe von HPLC bestimmt, der Wassergehalt in der Ölphase wurde mit der Titration nach Karl-Fischer bestimmt, die Menge an CTAB in der Wasserphase mit Hilfe der Titration nach Epton und bei späteren Untersuchungen auch die Konzentration an 1-Propanol in der Ölphase mit Hilfe von GC (s. Tabelle 11).

Auf Grund der möglichen Messungenauigkeiten und Näherungen sind die Endpunkte der Konoden auf der linken Seite in Abbildung 58 etwas ungenauer als auf der rechten. Jedoch ist es aus dem Verlauf der Konoden ersichtlich, dass das Gebiet unter der Binodalekurve ein $\underline{2}\phi$-Phasenbereich ist. Außerdem ist aus der Abbildung auch erkennbar, dass die getrennte Ölphase fast ausschließlich Edukte enthält.

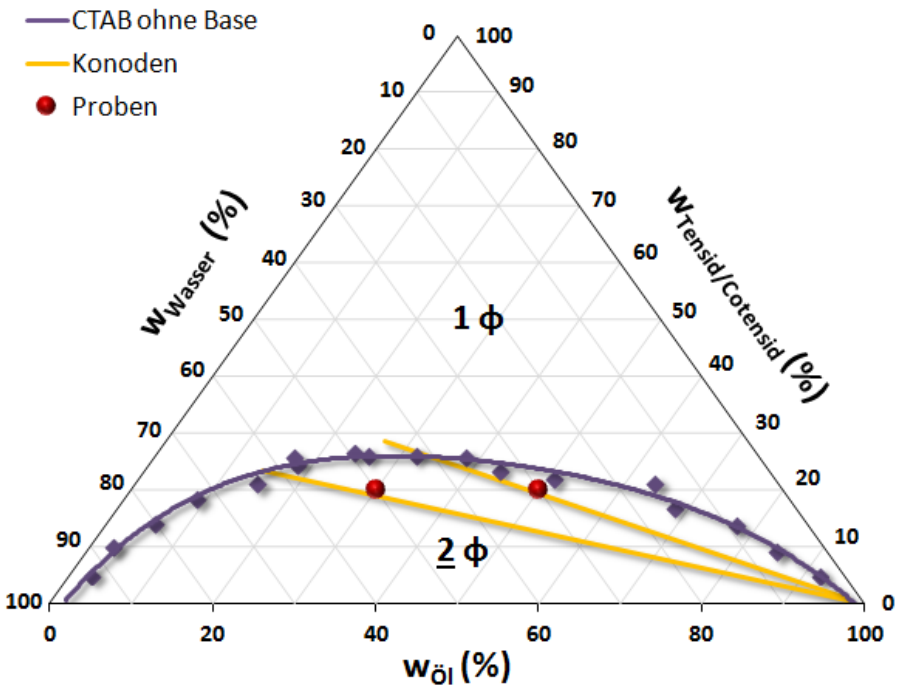


Abbildung 58: Konoden für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, ohne Base

Tabelle 11: Messergebnisse der Konodenuntersuchungen für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, ohne Base

(Öl/Wasser/Tensid+Cotensid)	30/50/20		50/30/20	
Anteil an	**Wasserphase**	**Ölphase**	**Wasserphase**	**Ölphase**
I-Benzol		14,6%		6,5%
Styrol		7,5%		3,1%
Wasser		1,02%		1,14%
CTAB	7,8%		9,6%	

Da die Reaktion mit der Base K_2CO_3 schneller als mit den anderen untersuchten Basen verläuft, wurden die Konoden auch für das pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol und der Base K_2CO_3 aufgenommen. Dabei wurden 2 mmol Base pro 1,34 mmol Styrol eingesetzt. Die genaueren Einwaagen der Substanzen sind in Tabelle 15 im Anhang zu sehen. Alle untersuchten Mischungen waren zweiphasig. Bei dieser Untersuchung konnte jede Substanz nur in jeweils einer Phase bestimmt werden. Die Restmenge in der verbleibenden Phase wurde aus der Gesamtbilanz errechnet. Außerdem wurde für die benötigte Dichte einzelner Phasen ange-

nommen, dass sich das eingesetzte K_2CO_3 nur in der Wasserphase löst. Deshalb wurde die Dichte der Wasserphase nicht gemessen sondern errechnet. Die gemessenen Mengen der Substanzen sind in der Tabelle 16 im Anhang aufgelistet.

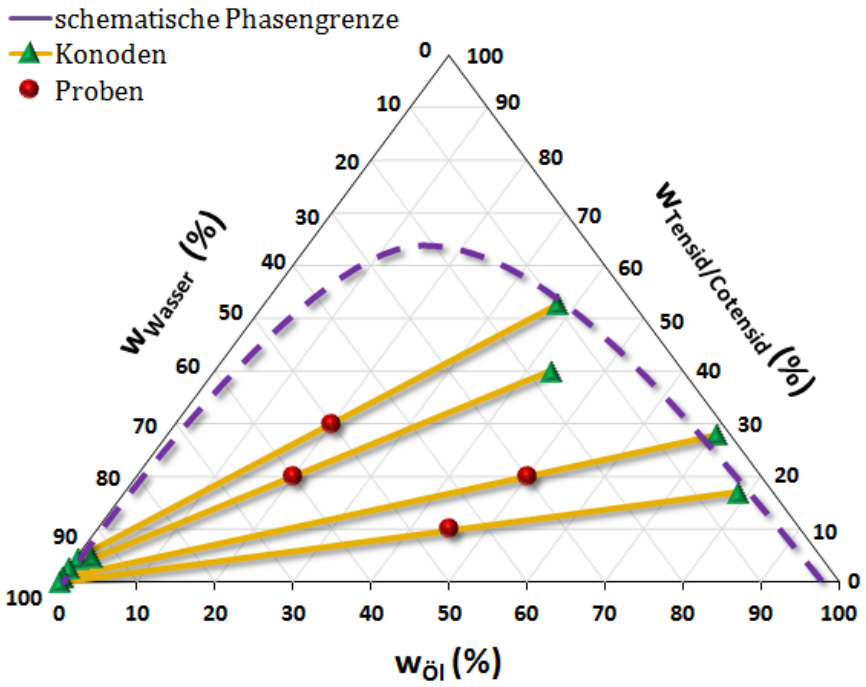


Abbildung 59: Konoden für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, mit der Base K_2CO_3

Die so ermittelten Konoden sind in Abbildung 59 eingezeichnet. Die Konodenenden auf der rechten Seite sind zwar fehlerbehaftet, aber sie zeigen einen klaren Trend für ein Mikroemulsionsbereich von $\bar{2}\phi$. Aus den beiden Abbildung 58 und Abbildung 59 wird auch der Effekt der Base auf das Phasenverhalten mit dem Wechsel vom $\underline{2}\phi$-Bereich zum $\bar{2}\phi$-Bereich ersichtlich.

Die Untersuchungen der Konoden wurden nicht weitergeführt, da das Produkt *trans*-Stilben in diesem System ausfällt und der Anteil an Öl mit der fortschreiteten Reaktion sich verringert. Der Punkt in dem Dreiecksdiagramm, der dem Reaktionssystem entspricht, nähert sich also während der Reaktion zur linken Seite des Dreiecks entlang der grau gestrichelten Linie, gekennzeichnet mit einem Pfeil in Abbildung 59.

4.3. Heck-Kupplungsreaktion im Mikroemulsion-System

Wie schon im Kapitel 2.4.2.2. erklärt wurde, konnte die Heck-Reaktion in Mikroemulsionen mit kleineren Konzentrationen erfolgreich durchgeführt werden [15,163]. Allerdings wurde die Reaktion bis lang nur im wässrigen Bereich des 1ϕ-Gebietes (α=0,9) durchgeführt. Um die Eduktkonzentration zu erhöhen, wurden die Einflüsse aller Komponenten auf das Phasenverhalten und auf die Geschwindigkeit der Reaktion gleichzeitig untersucht. Die Reaktionen wurden deshalb in verschiedenen Mikroemulsionssystemen durchgeführt, deren Zusammensetzungen in Abbildung 60 markiert sind. Die Phasengrenze symbolisiert die Binodalekurve mit einer ionischen Base, da sie aus oben genannten Gründen besser geeignet sind. Der Punkt A entspricht dem Reaktionssystem mit 1 Gew. %-Eduktkonzentration im 1ϕ-Gebiet und der Punkt B dem System mit einer Eduktkonzentration von 10 Gew. % in 2ϕ- Bereich.

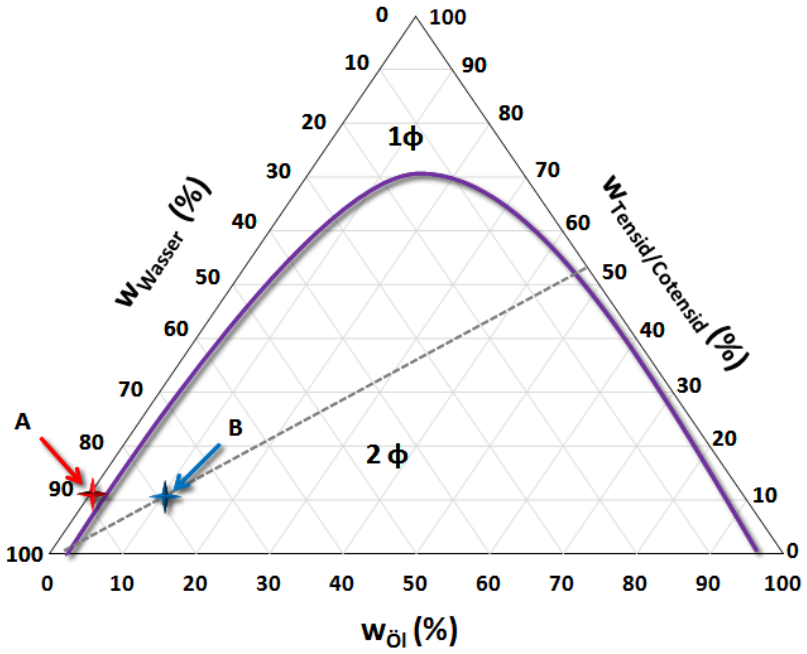


Abbildung 60: Schematische Darstellung des ternären Dreiecksdiagramms mit den ausgewählten Zusammensetzungen der Reaktionsgemische

Das Produkt *trans*-Stilben fällt während der Reaktion aus und konnte deshalb nicht mit der HPLC bestimmt werden. Aus diesem Grund wurde für den Reaktionsverlauf der Umsatz der Edukte statt der Ausbeute verwendet.

4.3.1. Einfluss der Base

Zuerst wurde der Einfluss der Base auf die Heck- Kupplungsreaktion für niedrigere Eduktkonzentration von 1 Gew. % (s. Punkt A in Abbildung 60) untersucht, um mit der Information über das Phasenverhalten eine Auswahl zu treffen. In diesem Fall findet die Reaktion unabhängig von der Base in einer einphasigen Mikroemulsion statt. Wie in Abbildung 55 (im Abschnitt 4.2.3) zu sehen, der 1ϕ-Bereich für die Basen TEA oder TEOA größer als ohne Basen. Aber wie in Abbildung 61 erkennbar ist, ist die Reaktion mit diesen Basen deutlich langsamer und der Umsatz beträgt nach 5 Stunden nur etwa 30-40%. Der höchste Umsatz von 80% wurde nach 5 Stunden mit K_2CO_3 erhalten. Der Umsatz mit TEA oder TEOA kann durch eine verlängerte Reaktionszeit erhöht werden, aber es wird eine hohe Palladium-Austragung vermutlich auf Grund der mechanischen und chemischen Belastung der Katalysator beobachtet. Der Austrag betrug mit TEA ca. 20% (40-mal höher als mit K_2CO_3). Aufgrund des geringeren Umsatzes und des hohen Palladium-Austrags aus dem Katalysator durch die organischen Basen wurden die weiteren Reaktionen mit K_2CO_3 durchgeführt.

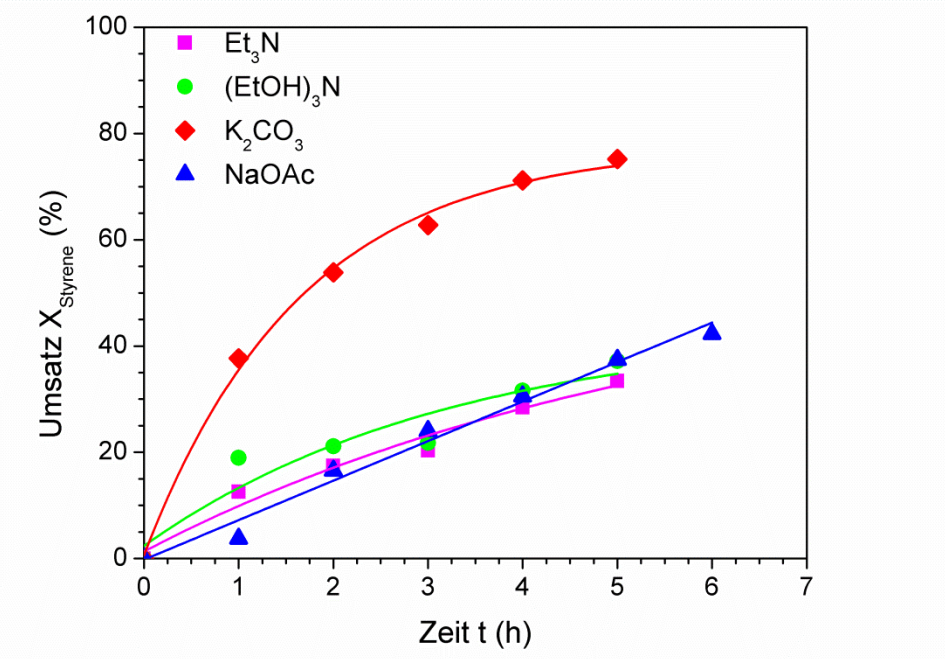


Abbildung 61: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit verschiedenen Basen mit 0,139 g (1,34 mmol) Styrol; 0,304 g (1,5 mmol) I-Benzol; 1,51 g (5,24 mmol) CTAB; 3,02 g (50,24 mmol) 1-Propanol; 40,85 g H_2O; (2 mmol) Base und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (7,1 mg Pd) bei α=1,1%, γ=9,9%, δ=66,7% und T=80°C

4.3.2. Einfluss des Cotensids

Der Einfluss des Cotensids wurde zunächst für eine niedrigere Eduktkonzentration von 1 Gew. % (s. Punkt A in Abbildung 60) untersucht. Aus Untersuchungen zum Phasenverhalten von Cotensiden ergab sich, dass 1-Pentanol wegen der hohen Viskosität der Mischung für einen Aufarbeitungsschritt nicht geeignet ist. (s. Abbildung 54). Deshalb wurde die Heck-Kupplungsreaktion mit den anderen zwei Cotensiden durchgeführt. Die Umsatz-Zeit Verläufe der Reaktionen werden in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Umsatz mit 1-Propanol nach 5 Stunden ca. 21% höher ist als mit 1-Butanol. Deshalb wurde 1-Propanol in den weiteren Reaktionen als Cotensid benutzt. Die in Abbildung 61 und Abbildung 62 dargestellten Reaktionen wurden allerdings mit gealtertem Katalysator durchgeführt. Der Umsatz mit frisch hergestelltem Katalysator liegt ca. 28% höher als mit dem gealtertem Katalysator (s. Abbildung 63). Die Reaktionen sind dennoch untereinander vergleichbar.

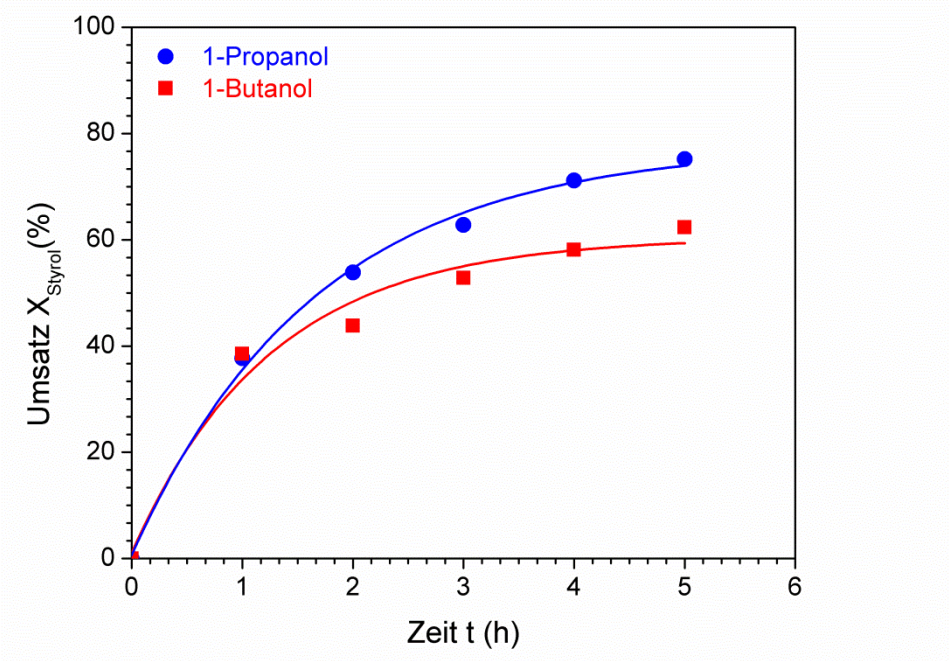


Abbildung 62: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit unterschiedlichem Cotensids mit 0,139 g (1,34 mmol) Styrol; 0,304 g (1,5 mmol) I-Benzol; 0,276 g (2mmol) K_2CO_3; 40,85 g H_2O; 1,51 g (5,24 mmol) CTAB; 3,02 g Cotensid und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (7,1 mg Pd) bei α=1,1%, γ=9,9%, δ=66,7% und T=80°C

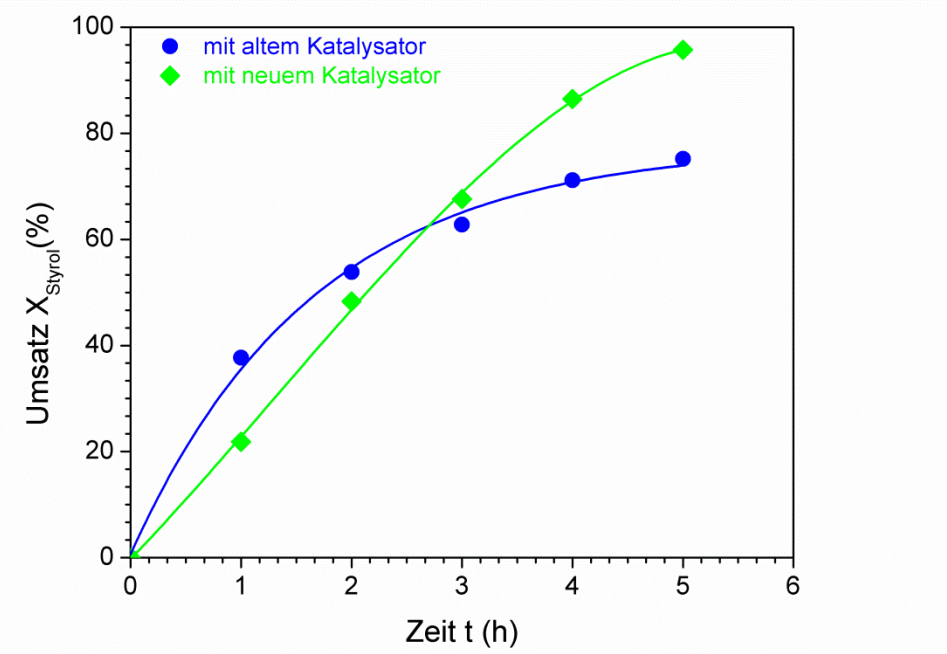


Abbildung 63: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit gealtertem und frisch zubereitetem Katalysator
mit 0,139 g (1,34 mmol) Styrol; 0,304 g (1,5 mmol) I-Benzol; 0,276 g (2mmol) K_2CO_3; 40,85 g H_2O; 1,51 g (5,24 mmol) CTAB; 3,02 g (50,24 mmol) 1-Propanol und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (7,1 mg Pd) bei α=1,1%, γ=9,9%, δ=66,7% und T=80°C

4.3.3. Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems

Das Hauptziel der Arbeit war, die Heck-Kupplung in einem Mikroemulsionssystem bei höherer Eduktkonzentration durchzuführen, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu erhöhen. Daher wurde die Konzentration der Reaktanden von 1 Gew.-% auf 10 Gew.-% erhöht. In diesem Fall musste auch die Basenkonzentration stöchiometrisch dazu erhöht werden, da die Basen in der Reaktion den reduzierten Palladium-Komplex wieder zum aktiven Pd^0L_n regenerieren. Für solche hohen Reaktanden- und Basenkonzentrationen und in Anwesenheit von K_2CO_3 als Base kann die Heck-Reaktion nur im zweiphasigen Mikroemulsionssystem durchgeführt werden (s. Abbildung 55). In Abbildung 64 ist der Umsatz-Zeit Verlauf für die $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ katalysierte Heck-Reaktion dargestellt. Es zeigt sich, dass ein Umsatz von 70% nach 6-7 Stunden und fast 90% nach 24 Stunden erreicht werden kann.

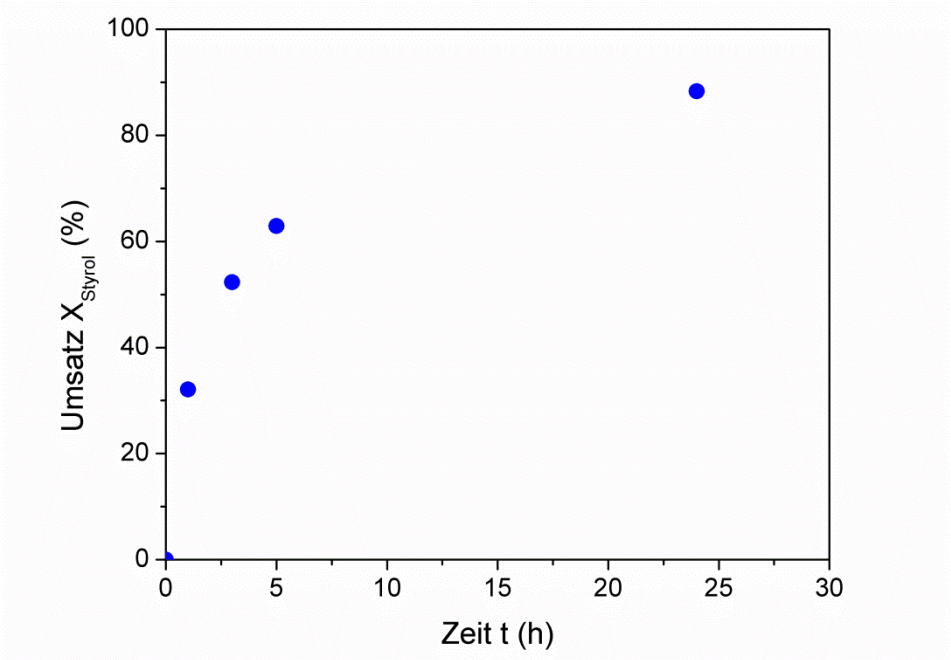


Abbildung 64: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplungsreaktion bei höherer Konzentration der Reaktanden
mit 1,435 g (13,78 mmol) Styrol; 3,148 g (15,43 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 36,66 g (2,04 mol) Wasser und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (7,1 mg Pd) bei α=11%, γ=10%, δ=66,7% und T=80°C

Obwohl der Palladium-Austrag direkt nach der Reaktion sehr gering ist, wird eine höhere Menge des Katalysators bei der Katalysatorabtrennung ausgetragen. Das Produkt wird nach der Reaktion in DCM gelöst und somit vom festen Katalysator getrennt. Bei diesem Aufarbeitungsschritt wurde ein Palladiumverlust von 1,3 Gew.-% festgestellt. Aus der Literatur ist es bekannt, dass die Anwesenheit von Arylhalogeniden und koordinierten Basen mögliche Ursachen dafür sind [185]. Die mechanische Belastung des Katalysators kann ein weiterer Grund für den Austrag sein. Aus diesem Grund wurde die Reaktionszeit auf 5-7 Stunden verkürzt. Um den Umsatz bei dieser Reaktionszeit zu erhöhen, wurde die Katalysatormenge erhöht. In Abbildung 65 wurden die Umsätze mit verschiedenen Katalysatormengen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass mit der zweifachen Katalysatormenge leicht erhöhte Umsätze erreicht werden. Die Werte mit der dreifachen Katalysatormenge schwanken zu sehr, da die Probenentnahme bei dieser Katalysatormenge durch ein ausgefallenes Produkt und festen Katalysatorpartikeln besonders erschwert war. Deshalb wurde die doppelte Katalysatormenge von 2,5 g (14,2 mg Pd) für 4,583g Edukt (Styrol+ I-Benzol) und 48,665g Reaktionsgemisch in den weiteren Reaktionen eingesetzt.

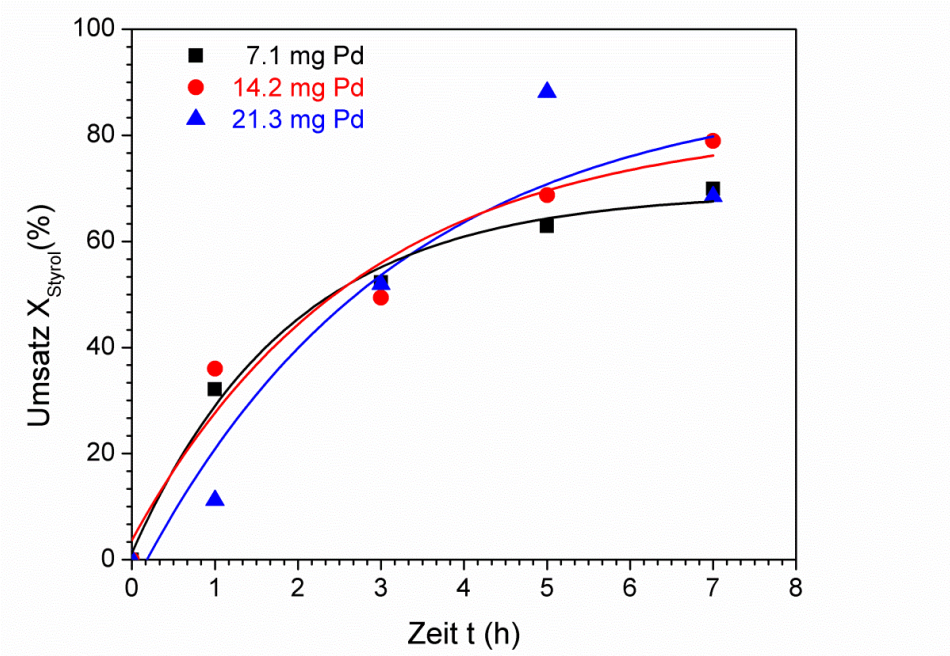


Abbildung 65: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplung mit verschiedenen Katalysatormengen
mit 1,435 g (13,78 mmol) Styrol; 3,148 g (15,43 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 36,66 g (2,04 mol) Wasser und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (variiert) bei α=11%, γ=10%, δ=66,7% und T=80°C

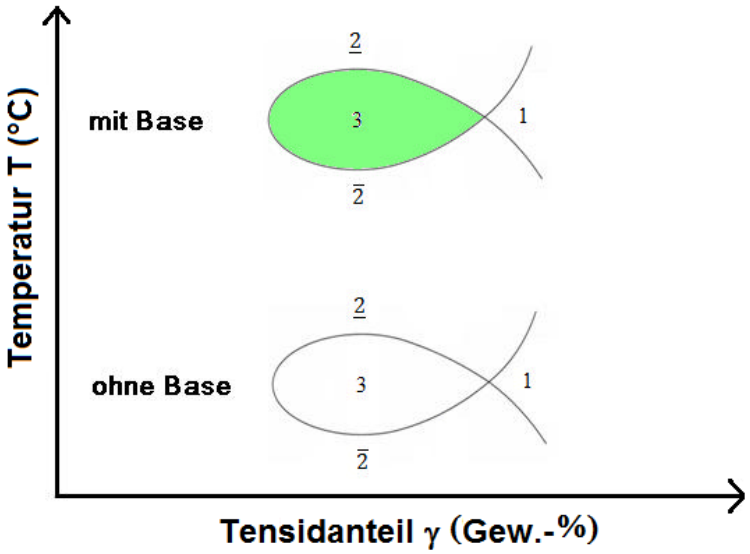


Abbildung 66: Schematische Darstellung des Baseneinflusses auf das Phasenverhalten einer Mischung mit ionischen Tensiden

Die in Abbildung 65 dargestellte Umsatz-Zeit-Kurven weisen außerdem auf eine Stofftransport-Limitierung hin, da die Reaktionsgeschwindigkeit trotz der Erhöhung der Katalysatormenge ungefähr gleich bleibt. Daraufhin wurde die in Abbildung 58 und Abbildung 59 abgebildeten Konoden aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass der ge-

wünschte Reaktionsort sich ohne Base im 2ϕ-Bereich und mit Base im $\bar{2}$ϕ-Bereich, wo inverse Mizellen gebildet werden, befindet. Die Elektrolyten setzen nämlich die Löslichkeit der hydrophilen Kopfgruppen des Tensids im Wasser herab [10]. Es findet also eine Phasenverschiebung (s. Abbildung 66) zu einer höheren Temperatur statt, weshalb der in Abbildung 4 veranschaulichte Stofftransport zurückgeht.

Die Heck-Kupplung wurde auch mit verschieden Eduktmengen durchgeführt. In Abbildung 67 sind zwei Beispiele aufgeführt. Das oben erwähnte Problem mit der Probennahme zeigt sich auch in den streuenden Messwerten bei einer Eduktmenge von 15 Gew. %. Der Reaktionsverlauf mit 20 Gew.-% Eduktmenge konnten aus diesem Grund nicht ausgewertet werden. Jedoch sind die ersten Messwerte reproduzierbar und deshalb zuverlässiger.

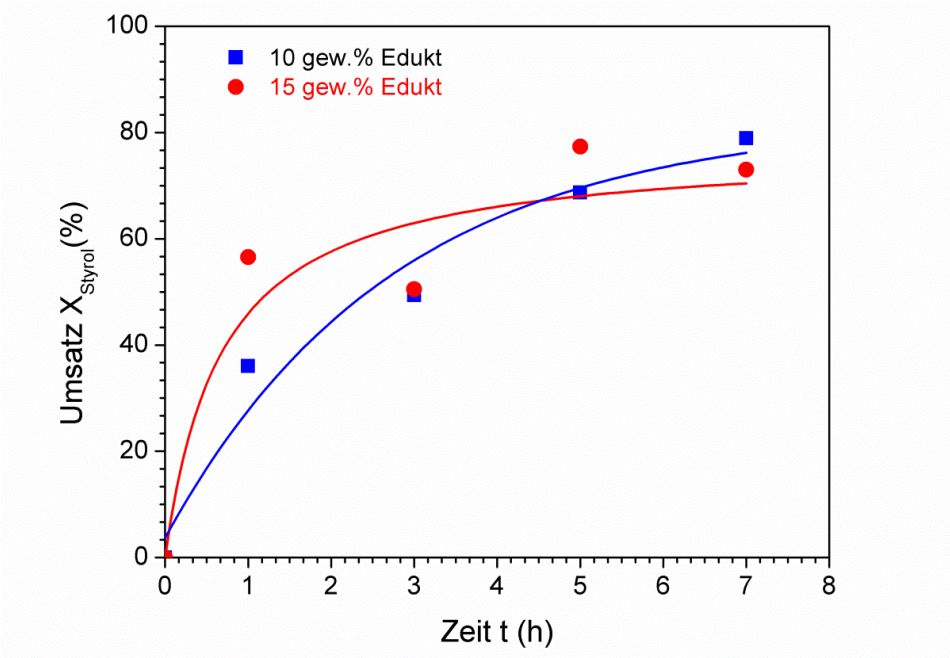


Abbildung 67: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplung mit verschiedenen Eduktmengen
CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 2,5 g $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ bei γ=10%, δ=66,7% und T=80°C;
für 10 Gew. % Edukt: 3,15 g (15,29 mmol) Styrol; 1,44 g (13,78 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) 36,66 g (2,04 mol) Wasser bei α=11%
für 15 Gew. % Edukt: 4,72 g (23,14 mmol) Styrol; 2,15 g (20,67 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) 34,38 g (1,91 mol) Wasser bei α=16,7%

4.3.4. Prozessvorschlag für die Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems

Wie in der Einführung der Mehrphasensysteme beschrieben wurde, ist die Wiederverwendung des Katalysators von großer Bedeutung. Es wurde im Abschnitt 4.2. festgestellt, dass die Heck-Reaktion in Mikroemulsionen bei einer Erhöhung der Eduktkonzentration nicht im Einphasenbereich möglich ist. Aus diesem Grund wurde versucht, den Sol-Gel geträgerten Palladium-Katalysator nach der Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems wiederzuverwenden. Hierfür wird eine Kupplungsreaktion zu *trans*-Stilben aus Styrol und I-Benzol (10 Gew.%) mit CTAB+1-Propanol (10 Gew.-%) und K_2CO_3 (n_{Base}:n_{Styrol}= 2:1,35) bei 80°C betrachtet, die nach 7 Stunden beendet wurde. Die Reaktion wurde so durchgeführt, wie im Abschnitt 3.3.2. erläutert wurde. In Abbildung 68 ist eine schematische Darstellung dieser Reaktionsführung im Labormaßstab zu sehen.

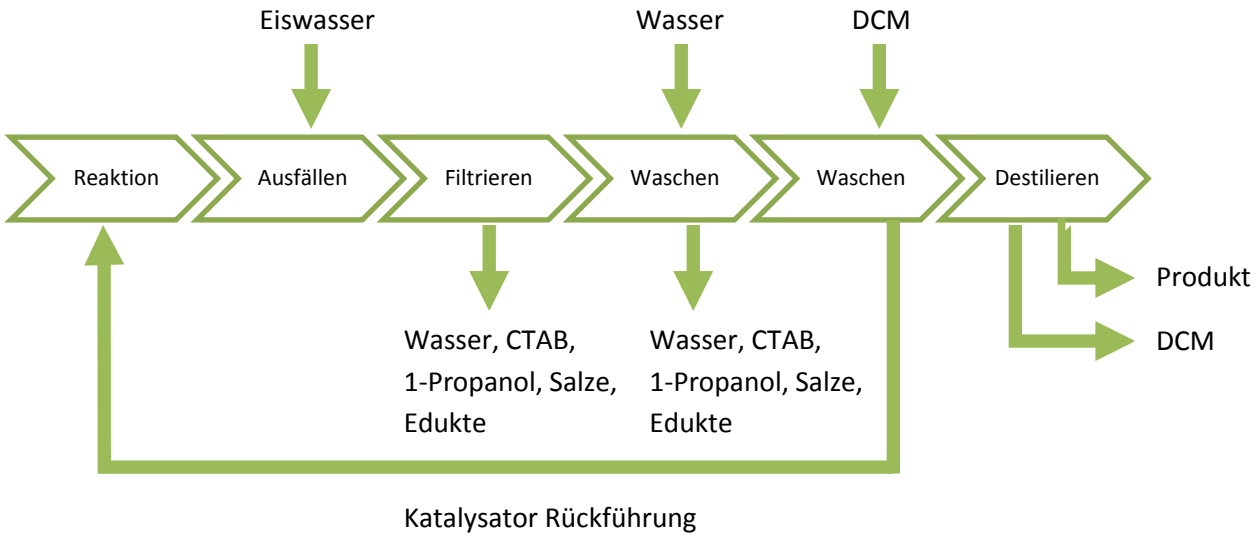


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Durchführung der Heck-Reaktion

Dieses Vorgehen ist in Abbildung 69 für einen kontinuierlichen Reaktionsprozess als ein Verfahrensfließbild aufgezeichnet. Darin wird das Reaktionsgemisch nach der Reaktion im Vergleich zum Laborversuch nicht mit Eiswasser versetzt, um restliche Produkt auszufällen, sondern gleich filtriert. Das Filtrat wird mit Heptan extrahiert um das nicht ausgefallenen Produkt vom restlichen Reaktionsgemisch (Tensid, Cotensid, Wasser, Sal-

ze) zu trennen. Der Filterkuchen, der aus ausgefallenem Produkt und festem Katalysator besteht, wird dann in einem anderen Filtrationsschritt mit DCM versetzt. Somit wird das ausgefallene Produkt in Lösung gebracht und vom Katalysator getrennt. Anschließend wird das Lösungsmittel (DCM) in einem Destillationsschritt vom Produkt entfernt. Der Filterkuchen in dem zweiten Filter besteht dann nur aus dem festen Katalysator und wird in den Reaktor zurückgeführt.

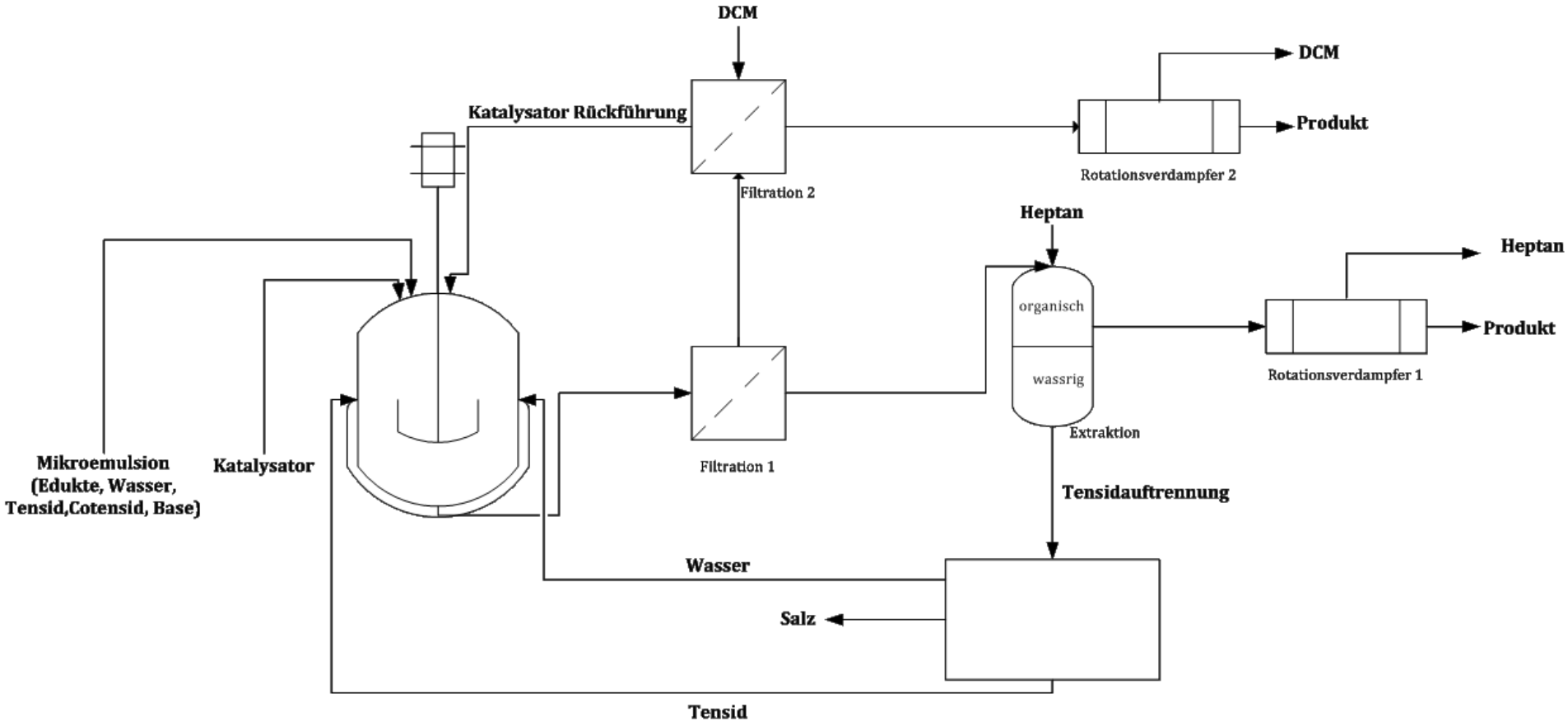


Abbildung 69 : Fließbild der Heck-Reaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems

4.3.5. Wiederverwendung des Katalysators in der Heck-Kupplungsreaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems

Wie im Prozeßvorschlag (s. Abschnitt 4.3.4.) beschrieben wurde, wurde der Katalysator in den drei Zyklen verwendet. Das Umsatz-Zeit-Diagramm für die wiederholten Heck-Kupplungsreaktionen im Mehrphasenbereich mit $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ ist in Abbildung 70 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Umsatz nach mehreren Zyklen mit sehr geringerem Katalysatorverlust kaum abnimmt. Allerdings ist der Gesamtaustrag an Palladium nach dem Aufarbeitungsschritt (Waschen des Katalysators mit DCM) am Ende mit 1,03% relativ hoch (s. Tabelle 12). Zu diesem Zweck wurde der Palladiumverlust in Abhängigkeit der Zeit genauer untersucht (s. Abbildung 71).

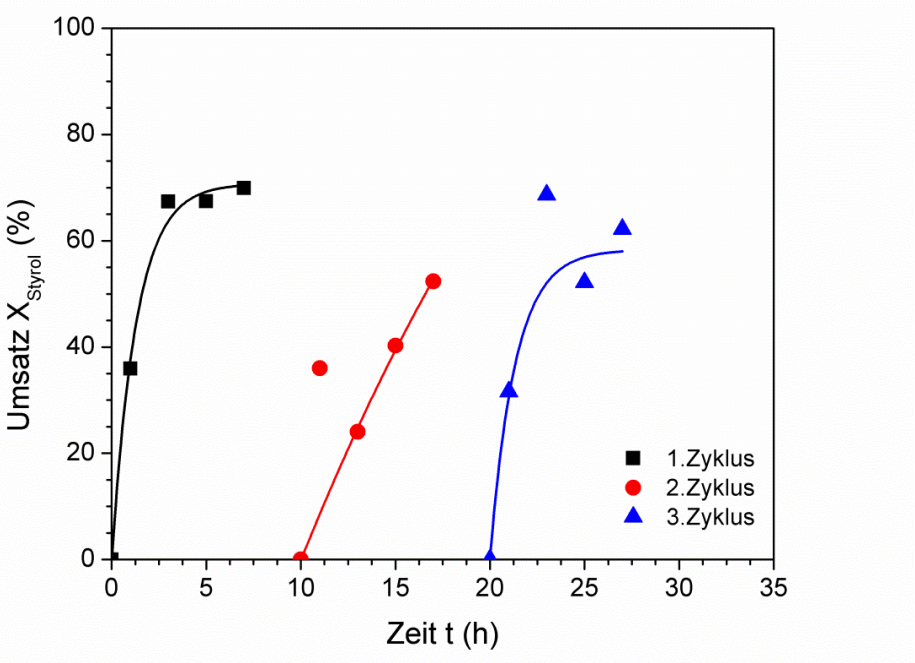


Abbildung 70: Recycling des Sol-Gel immobilisierten Katalysators
mit 1,435 g (13,78 mmol) Styrol; 3,148 g (15,43 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 36,66 g (2,04 mol) Wasser und 14,2 mg $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ bei α=11%, γ=10%, δ=66,7% und T=80°C

Tabelle 12: ICP-OES-Werte für den Palladiumverlust nach der Heck-Kupplungsreaktion

Reaktion Nr.	Pd im Filtrat	Pd in DCM	Pd-Verlust gesamt
1	0,1 mg (0,07 %)	0,075 mg (0,53 %)	0,85 mg (0,6 %)
2	0,1 mg (0,07 %)	0,056 mg (0,39 %)	0,07 mg (0,46 %)
3	0,1 mg (0,07 %)	0,137 mg (0,96 %)	0,147 mg (1,03 %)

In Abbildung 71 dargestellte Palladium-Verluste wurden nach einer Reaktion mit dem gleichen Ansatz wie die Recyclingexperimente mittels ICP-OES gemessen. Bei den beiden Experimenten (Palladiumverlust in Abhängigkeit der Zeit und nach Recycling-Versuch) wurde der Reaktorinhalt nach der Reaktion filtriert und mit 30 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde auf Palladium untersucht und die Werte in Abbildung 71 als blaue Punkte eingetragen. Der Filterkuchen, bestehend überwiegend aus Produkt und festem Katalysator, wurde anschließend mit 30 ml DCM gewaschen, um das Produkt vom Katalysator zu trennen. Die roten Dreiecke in der Abbildung stellen die Palladium-Verluste nach diesem Schritt dar.

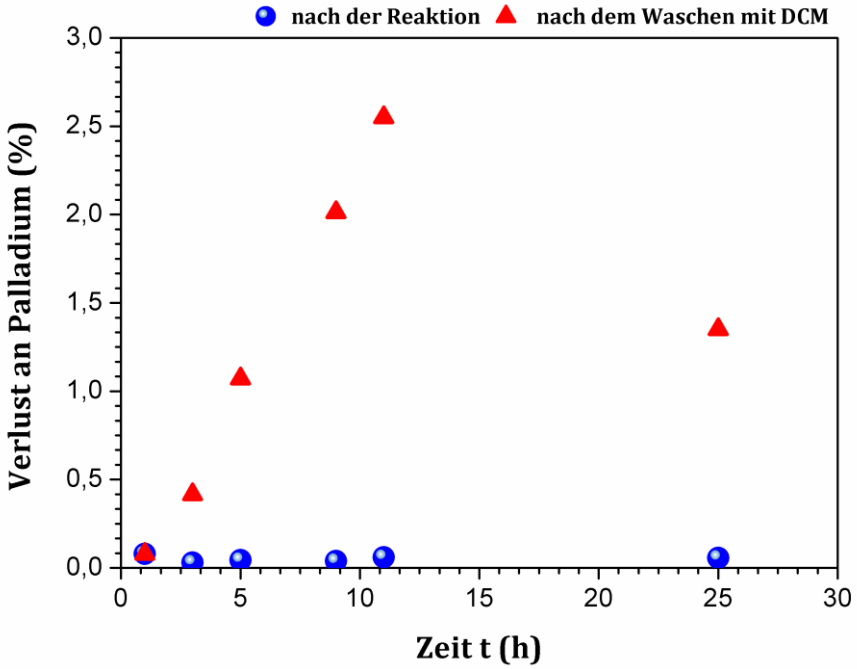


Abbildung 71: Palladiumverlust nach der Heck-Kupplungsreaktion in Abhängigkeit der Zeit

Reaktion mit 1,435 g (13,78 mmol) Styrol; 3,148 g (15,43 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K2CO3; 36,66 g (2,04 mol) Wasser und 14,2 mg Pd(OAc)2@PhSiO2 bei α=11%, γ=10%, δ=66,7% und T=80°C

Die in Abbildung 71 abgebildeten Werte für den Palladiumverlust in der Reaktionslösung sind sehr niedrig. Die Werte nach dem Waschvorgang mit DCM dagegen steigen mit zunehmender Reaktionszeit, wobei der letzte Punkt nach 25 Stunden möglicherweise ungenau bestimmt ist, da die meisten Messpunkte ungefähr auf einer Gerade liegen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass das Palladium sich während der Reaktion vermut-

lich wegen der mechanischen und chemischen Belastung vom Katalysatorträger löst und dennoch in dem porösen Katalysator gut eingeschlossen bleibt oder sich nach der Reaktion wieder auf der Oberfläche des Trägermaterials abscheidet. So wird es viel leichter mit DCM aus dem Trägermaterial ausgetragen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Um Mikroemulsionssysteme für die Hydroformylierungsreaktion und die Heck-Kupplungsreaktion im technischen Maßstab nutzen zu können und eine anschließende Produktisolierung bzw. Wiederverwendung des Katalysators zu gewährleisten, wurde das Phasenverhalten dieser Reaktionsmischungen detailliert untersucht. Bei den Untersuchungen zur Hydroformylierung wurde eine systematische Vorgehensweise mit vier Schritten entwickelt und erfolgreich umgesetzt. In den ersten beiden Schritten wurden das Phasenverhalten und die Trenndynamik des Mikroemulsionssystems untersucht. Basierend auf diesen Untersuchungen konnten die geeigneten Prozessparameter in Schritt 3 bestimmt werden, welche schließlich in Schritt 4 in einem kontinuierlichen Prozess überprüft wurden.

Für die Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem Mikroemulsionssystem wurde festgestellt, dass der 3ϕ-Bereich sich wegen der höheren Reaktionsgeschwindigkeiten und den schnellen Trennzeiten bei anschließender Katalysatorrückführung für beide Schritte am besten eignet. Allerdings war es eine große Herausforderung, während der Reaktion in diesem 3ϕ-Bereich zu bleiben. Während der Reaktion wird ein hydrophileres Produkt als das Edukt gebildet, und demzufolge werden die Phasengrenzen zu tieferen Temperaturen verschoben. Zur Beibehaltung des gewünschten 3ϕ-Bereiches wurde das Temperaturprofil über den gesamten Umsatzbereich aufgezeichnet. Die sogenannten Dreiphasenkanäle wurden für Mikroemulsionssysteme mit verschiedenen Tensiden aufgenommen. Unter den untersuchten Alkylphenolethoxylaten (APEO) ergibt das Tensid Marlophen NP9 mit dem Ethoxylierungsgrad von 9 den höchsten Umsatz, da die Reaktionstemperatur von 110°C in dem 3ϕ-Bereich des Tensids liegt. Durch das Verfolgen dieses Gebiets während der Reaktion konnte die Aldehydausbeute erhöht werden. Dies wird durch die Temperaturerniedrigung von 100°C auf 80°C nach ca. drei Stunden, wenn die Aldehydausbeute 20 % übersteigt, erreicht. Die für einen kontinuierlichen Betrieb notwendige Trenndynamik wurde nach zwei Faktoren beurteilt. Neben der kurzen Trennzeit ist auch eine kleine Mittelphase im Vergleich zu Exzessphasen entscheidend, da eine zu große Mittelphase auch das Produkt beinhaltet. Mit den gewonnenen Erkenntnissen über die Trenndynamik konnte die kontinuierliche Trennung zuerst in einem Glasmodell des Miniplant-Dekanters und danach in der Miniplant selbst erfolgreich angewendet werden. Außerdem konnte der Katalysator in Recycling-Experimenten mit

bis zu vier Durchläufen erfolgreich wieder verwendet werden. Wegen der besseren Abbaubarkeit von linearen Alkylethoxylaten wie Marlipal hat ein Tensid-Wechsel in dem Projekt stattgefunden. Die Screening-Methode, die für das System mit Marlophen NP9 angewendet wurde, konnte auch auf das System mit Marlipal 24/70 übertragen werden, obwohl der 3ϕ-Kanal dafür viel schmaler als mit dem vorherigen Tensid ist. Neben den Versuchen für Reaktion und anschließende Trennung im Batch- und Semi-Batch-Betrieb waren die Langzeitexperimente (für 130 bzw. 100 Stunden) mit dem System erfolgreich. So entspricht die erreichte Selektivität mit 98:2 den Semi-Batch-Versuchen im Labor. Der Rhodium-Verlust konnte für den Zeitraum konstant (unter 0,01%) gehalten werden. Es wurden keine Nebenprodukte beobachtet. Für zukünftige Arbeiten sollte ein neues Tensid mit weniger breit verteiltem Ethoxylierungsgrad ausgesucht werden, um den 3ϕ-Kanal zu vergrößern und die Fraktionierung während der Reaktion zu vermeiden.

Eine ähnliche Vorgehensweise wurde für die Untersuchungen des Phasenverhaltens der Reaktionsgemische der Heck-Kupplungsreaktion zwischen Iod-Benzol und Styrol verfolgt. Das Hauptziel dabei war die Steigerung der Eduktkonzentration. Im Vergleich zur Hydroformylierung ist das Phasenverhalten des Reaktionsgemisches komplexer, da die Anzahl der Komponenten höher ist. Die Trennzeit ist wegen der Verwendung ionischer Tenside dagegen deutlich kürzer, weshalb im zweiten Schritt die Trenndynamik des Reaktionsgemisches nicht detailliert untersucht wurde. Aufgrund der verwendeten Base werden Salze gebildet, welche in derselben wässrigen Phase des Mikroemulsionssystems gelöst sind, in der sich der wasserlösliche Katalysator befindet. Dies erschwert das Katalysatorrecycling. Um diese Situation zu vermeiden, wurde ein heterogener Sol-Gel-Katalysator verwendet. Dieser Katalysator kann leicht (z.B. durch Filtration) zurückgewonnen werden. Daher wurde der Einfluss des heterogenen Katalysators auf das Phasenverhalten vernachlässigt. Die Einflüsse der Komponenten auf das Phasenverhalten und die Reaktion wurden parallel untersucht. Bei den Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde festgestellt, dass die Basen den stärksten Einfluss auf das Phasenverhalten haben. Bei höheren Eduktkonzentrationen wird eine stöchiometrische Menge der Base benötigt, die das Reaktionsgemisch in ein Zweiphasensystem überführt. Mit den Basen TEA und TEOA bleibt das Reaktionsgemisch zwar im 1ϕ-Bereich, aber mehrere Nachteile äußern sich bei der Reaktionsführung. Zum einen ist die Reaktion mit den organischen Basen deutlich langsamer, zum anderen ist der Palladium-Austrag mit ca. 20% sehr hoch. Aufgrund dessen wurde untersucht, ob die Reaktion mit K_2CO_3 als Base

im 2ϕ-Gebiet durchgeführt werden kann. Aus den Untersuchungen für die Reaktion in dem Gebiet mit >75 Gew. % Wasser ergibt sich, dass die Reaktion mit K_2CO_3 nach 5h den besten Umsatz von 80% hat. Außerdem ist der Palladium-Austrag mit dieser Base 40-mal geringer als mit den organischen Basen. Wird die Reaktion über Nacht durchgeführt, so steigt der Umsatz auf 90%. Allerdings erhöht sich durch die mechanische Belastung des Katalysators dessen Austrag bei der Abtrennung. Um den Umsatz bei kürzerer Reaktionszeit zu erhöhen, wurde die Reaktion mit verschiedenen Katalysatormengen untersucht. Die Untersuchungen deuteten auf eine Stofftransportlimitierung hin, da die Reaktionsgeschwindigkeit trotz der Erhöhung der Katalysatormenge ungefähr gleich blieb. Um diese Ergebnisse auszuwerten, werden weitere Informationen über das Reaktionsgemisch benötigt. Deshalb wurden die Konoden des Reaktionsgemisches aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass der gewünschte Reaktionsort sich ohne Base im $\underline{2}\phi$-Bereich und mit Base im $\bar{2}\phi$-Bereich, wo inverse Mizellen gebildet werden, befindet. Es findet also eine Phasenverschiebung zu einer höheren Temperatur statt, weshalb der in den theoretischen Grundlagen (Abbildung 4) veranschaulichte Stofftransport zurückgeht. Dennoch konnte das ausgearbeitete Konzept zur Katalysatorrückführung erfolgreich getestet werden. Der heterogene Sol-Gel-Katalysator, der für die Heck-Reaktion verwendet wurde, konnte in drei Zyklen eingesetzt werden. Es zeigt sich, dass der Umsatz nach mehreren Zyklen mit sehr geringerem Katalysatorverlust (>0,1%) kaum abnimmt. Somit hat sich gezeigt, dass das hier untersuchte Reaktionssystem eine vielversprechende Alternative zur Heck-Reaktion in organischen Lösungsmitteln mit homogenen Katalysatoren ist, wobei die Produktisolation und der Katalysator-Austrag im Aufarbeitungsschritt noch weiter optimiert werden können.

Literaturverzeichnis

[1] I.P. Muchlenov, E.I. Dobkina, V.I. Derjuzkina, V.E. Soroko, Technologie der Katalysatoren, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976.

[2] U. Schubert, Neue Entwicklung bei metallhaltigen Katalysatoren -, Phys. Unserer Zeit. 18 (1987) 137–143.

[3] B. Auch-Schwelk, C. Kohlpaintner, Die technische Anwendung wasserlöslicher Katalysatoren, Chemie Unserer Zeit. 35 (2001) 306–312.

[4] Wikipedia, List. Der Nobelpreisträger Für Chemie. (2016). https://de.wikipedia.org/wiki/Liste_der_Nobelpreistr%C3%A4ger_f%C3%BCr_Chemie (accessed February 22, 2016).

[5] L. Dunsch, Das Portrait : Wilhelm Ostwald (1853-1932), Chemie Unserer Zeit. 16 (1982) 186–196. doi:10.1002/ciuz.19820160604.

[6] J. Weitkamp, Katalyse, Chem. Ing. Tech. 75 (2003) 1529–1533. doi:10.1002/cite.200303304.

[7] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, Reaktionen in micellaren Systemen, Angew. Chemie. 117 (2005) 7338–7364. doi:10.1002/ange.200501365.

[8] A. Behr, Temperaturgesteuerte Mehrphasensysteme, in: Angew. Homog. Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 273–294.

[9] R. Schomäcker, Mikroemulsionen als Medium für chemische Reaktionen, Nachr. Chem. Tech. Lab. 40 (1992) 1344–1351.

[10] M. Schwuger, K. Stickdornt, R. Schomäcker, Microemulsions in Technical Processes, Chem. Rev. 95 (1995) 849–864.

[11] D. Vogt, Economical Applications (SHOP Process), in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Multiph. Homog. Catal., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005: pp. 330–337.

[12] B. Cornils, E.G. Kuntz, Hydroformylation, in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Aqueous-Phase Organomet. Catal., Second Edi, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 351–361.

[13] InPrompt- SFB/Transregio 63, “Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen” (InPROMPT), (2016). http://www.inprompt.tu-berlin.de/index.php?id=17&L=1 (accessed February 17, 2016).

[14] Prof. Dr. A. Seidel-Morgenstern, Forschung für die Zukunft, Prozesse in Flüssigen

Mehrphasensystemen. (2016). http://www.forschung-fuer-die-zukunft.de/index.php?option=show_exponate&funktion=exponate_show_detail&id=2402 (accessed February 17, 2016).

[15] I. Volovych, Y. Kasaka, M. Schwarze, Z. Nairoukh, J. Blum, M. Fanun, et al., Investigation of sol-gel supported palladium catalysts for Heck coupling reactions in o/w-microemulsions, J. Mol. Catal. A Chem. 393 (2014) 210–221.

[16] J. Hagen, Technische Katalyse, VHC, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.

[17] A. Behr, Angewante homogene Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

[18] R. Krabetz, W.M. Mross, Katalyse und Katalysatoren, Ullmanns Encykl. Der Tech. Chemie. (1977) 518–566.

[19] I.I. Ioffe, L.M. Pissmen, Heterogene Katalyse, Akademie Verlag, Berlin, 1975.

[20] K. Winnacker, R. Dittmeyer, L. Küchler, Methodische Grundlagen, Chem. Tech. Prozesse Und Produkte. (2004) 647–655.

[21] Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Nr.19:Katalyse, (1996).

[22] A. Behr, D.W. Agar, J. Jörissen, Einführung in die Technische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2010.

[23] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmeling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, et al., Katalyse als Schlüsseltechnologie der Chemischen Industrie, in: Tech. Chemie, 2. Auflage, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013: pp. 23–36.

[24] U. Onken, A. Behr, Chemische Prozeßkunde, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996.

[25] J. Hagen, Homogen katalysierte Verfahren in der Technik, in: Tech. Katalyse, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996: pp. 67–83.

[26] J. Hagen, Einsatzformen und Herstellung heterogener Katalysatoren, in: Tech. Katalyse, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996: pp. 225–241.

[27] S. Kobayashi, S. Nagayama, A Microencapsulated Lewis Acid. A New Type of Polymer-Supported Lewis Acid Catalyst of Wide Utility in Organic Synthesis, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2985–2986. doi:10.1021/ja9739289.

[28] B.M. Choudary, C. Sridhar, M. Sateesh, B. Sreedhar, Microencapsulated

bismuth(III) triflate catalyst for organic transformations, J. Mol. Catal. A Chem. 212 (2004) 237–243. doi:10.1016/j.molcata.2003.10.037.

[29] V. Polshettiwar, C. Len, A. Fihri, Silica-supported palladium: Sustainable catalysts for cross-coupling reactions, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2599–2626. doi:10.1016/j.ccr.2009.06.001.

[30] A. Corma, H. Garcia, Silica-bound homogenous catalysts as recoverable and reusable catalysts in organic synthesis, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1391–1412. doi:10.1002/adsc.200606192.

[31] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, Homogene und heterogene Katalyse – Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie, Angew. Chemie. 115 (2003) 164–191. doi:10.1002/ange.200390040.

[32] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Catalysts for Selective Organic Transformations Ordered Mesoporous and Microporous Molecular Sieves Functionalized with Transition Metal Complexes as Cat, Chem. Rev. 102 (2002) 3615–3640. doi:10.1021/cr010368u.

[33] A. Behr, Immobilisieren auf festen Trägern, in: Angew. Homog. Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 237–251.

[34] H. Delmas, U.J. Jáuregui-Haza, A.M. Wilhelm, Supported Aqueous-Phase Catalysis as the Alternative Method, in: B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, D. Vogt, et al. (Eds.), Multiph. Homog. Catal., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005: pp. 297–304.

[35] J.P. Arhancet, M.E. Davis, J.S. Merola, B.E. Hanson, Hydroformylation by supported aques-phase catalysis: a new class of heterogeneous catalysts, Nature. 339 (1989) 454–455.

[36] G. Fermy, J.-F. Carpentier, Y. Castanet, E. Monflier, A. Mortrux, Erhohung der Katalyseaktivitat bei der Hydroformylierung von Acrylsauremethylester durch Verwendung von Zweiphasen- und „Supported-Aqueous-Phase"-S ystemen, Angew. Chem. 107 (1995) 1608–1610.

[37] A. Behr, 39. Green Solvents, in: Angew. Homog. Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 637–655.

[38] M. Haumann, M. Jakuttis, S. Werner, P. Wasserscheid, Supported ionic liquid phase (SILP) catalyzed hydroformylation of 1-butene in a gradient-free loop reactor, J.

Catal. 263 (2009) 321–327. doi:10.1016/j.jcat.2009.02.024.

[39] A. Riisager, P. Wasserscheid, R. Van Hal, R. Fehrmann, Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts, J. Catal. 219 (2003) 452–455. doi:10.1016/S0021-9517(03)00223-9.

[40] I.J. Villar-Garcia, A. Abebe, Y. Chebude, 1,10-Phenanthrolinium ionic liquids exhibiting excellent solubility for metal complexes: Potential solvents for biphasic and supported ionic liquid phase (SILP) catalysis, Inorg. Chem. Commun. 19 (2012) 1–3. doi:10.1016/j.inoche.2012.01.014.

[41] J. Joni, M. Haumann, P. Wasserscheid, Development of a supported ionic liquid phase (SILP) catalyst for slurry-phase friedel-crafts alkylations of cumene, Adv. Synth. Catal. 351 (2009) 423–431. doi:10.1002/adsc.200800672.

[42] U. Bergmann, D. Spitzner, Eckert, Praktikumsskript zur Wekstoffwissenschaft: Die Sol-Gel-Synthese, (2015) 1–14. http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ifww/professuren/prof_fuer_ww_und_biomat/lehre/ww_praktika/solgel (accessed May 6, 2015).

[43] M. V. Landau, Sol-Gel Process, in: G. Erlt, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), Handb. Heterog. Catal., 2. , compl, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 119–160. doi:10.1002/9783527610044.

[44] A.C. Pierre, G.M. Pajonk, Chemistry of aerogels and their applications, Chem. Rev. 102 (2002) 4243–4265. doi:10.1021/cr0101306.

[45] F. Schüth, K. Unger, Precipitation and Coprecipitation, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Prep. Solid Catal., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1999: pp. 60–84.

[46] E.I. Ko, Sol-Gel Process, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Prep. Solid Catal., Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1999: pp. 85–98.

[47] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid St. Chem. 18 (1988) 259–341.

[48] A.R. Ben Baruch, D. Tsvelikhovsky, M. Schwarze, R. Schomäcker, M. Fanun, J. Blum, Dependence of the Heck coupling in aqueous microemulsion by supported palladium acetate on the surfactant and on the hydrophobicity of the support, J. Mol. Catal. A Chem. 323 (2010) 65–69. doi:10.1016/j.molcata.2010.03.012.

[49] D. Tsvelikhovsky, J. Blum, Three phase microemulsion/sol-gel system for aqueous

C-C coupling of hydrophobic substrates, European J. Org. Chem. (2008) 2417–2422. doi:10.1002/ejoc.200800028.

[50] A. Behr, Flüssig-Flüssig-Mehrphasensysteme, in: Angew. Homog. Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 252–272.

[51] A. Behr, Technische Konzepte zum Recycling von Homogenkatalysatoren, Chemie Ing. Tech. - CIT. 70 (1998) 685–695. doi:10.1002/cite.330700603.

[52] A. Behr, R. Roll, Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme für homogene übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, Chemie Ing. Tech. 77 (2005) 748–752. doi:10.1002/cite.200500013.

[53] D. Vogt, Nonaqueous Organic/Organic Separation (SHOP Process), in: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), Aqueous-Phase Organomet. Catal., Second Edi, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004: pp. 639–645.

[54] B. Cornils, Commercial applications, in: B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, D. Vogt, et al. (Eds.), Multiph. Homog. Catal., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005: pp. 291–296.

[55] B. Cornils, Neue Wege der homogenen Zweiphasenkatalyse, Angew. Chem. 107 (1995) 1709–1711.

[56] B. Cornils, E.G. Kuntz, Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes, 502 (1995) 177–186.

[57] R.A. Sheldon, I. Arend, U. Hanefeld, Catalysis in Novel Reaktion Media, in: Green Chem. Catal., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007: pp. 295–328.

[58] H. Bach, H. Bahrmann, W. Gick, W. Konkol, Technische Anwendung wasserloslicher Liganden fur Hydroformylierungskatalysatoren, Chem. Ing.Tech. 59 (1987) 883–884.

[59] W.A. Herrmann, Pioniere, Visionäre, Patente, Festvortrag Zum 75. Gründungsjubiläum Der RUHRCHEMIE AG. (2002).

[60] W. Keim, Multiphase catalysis and its potential in catalytic processes: the story of biphasic homogeneous catalysisThis work was presented at the Green Solvents for Catalysis Meeting held in Bruchsal, Germany, 13–16th October 2002., Green Chem. 5 (2003) 105–111. doi:10.1039/b300138p.

[61] I.T. Horvath, Fluorous biphase chemistry, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 641–650. doi:10.1021/ar970342i.

[62] I.T. Horváth, J. Rábai, Facile catalyst separation without water: fluorous biphase hydroformylation of olefins., Science (80-.). 266 (1994) 72–75. doi:10.1126/science.266.5182.72.

[63] S. Schneider, W. Bannwarth, Wiederholte Verwendung perfluormarkierter Pd-Komplexe für Stille-Kupplungen in einem fluorigen Zweiphasensystem, Angew. Chemie. 112 (2000) 4293–4296. doi:10.1002/1521-3757(20001117)112:22<4293::AID-ANGE4293>3.0.CO;2-N.

[64] P. Wasserscheid, Ionische Flüssigkeiten: Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse, Chem. Unserer Zeit. 37 (2003) 52–63.

[65] P. Wasserscheid, M. Haumann, Catalyst recycling using ionic luquids, in: D.J. Cole-Hamilton (Ed.), Catal. Sep. Recover. Recycl., 2006.

[66] A. Wolfson, I.F.J. Vankelecom, P. a. Jacobs, Co-immobilization of transition-metal complexes and ionic liquids in a polymeric support for liquid-phase hydrogenations, Tetrahedron Lett. 44 (2003) 1195–1198. doi:10.1016/S0040-4039(02)02843-5.

[67] C.P. Mehnert, R. a Cook, N.C. Dispenziere, M. Afeworki, Supported ionic liquid catalysis--a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis., J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 12932–12933. doi:10.1021/ja0279242.

[68] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis: An innovative concept for homogeneous catalysis in continuous fixed-bed reactors, Eur. J. Inorg. Chem. (2006) 695–706. doi:10.1002/ejic.200500872.

[69] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, Immobilization of Pd (OAc) 2 in Ionic Liquid on Silica : Application to Sustainable Mizoroki − Heck Reaction, Org. Lett. 6 (2004) 2325–2328.

[70] S. Breitenlechner, M. Fleck, T.E. Müller, A. Suppan, Solid catalysts on the basis of supported ionic liquids and their use in hydroamination reactions, J. Mol. Catal. A Chem. 214 (2004) 175–179. doi:10.1016/j.molcata.2003.12.032.

[71] C.P. Mehnert, E.J. Mozeleski, R. a Cook, Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions., Chem. Commun. (Camb). (2002) 3010–3011. doi:10.1039/b210214e.

[72] C.M. Gordon, W. Leitner, Supercritical Fluids, in: D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tooze (Eds.), Catal. by Met. Complexes Catal. Sep. Recover. Recycl., Springer,

Netherlands, 2006: pp. 215–236.

[73] W. Leitner, Chemische Synthese in überkritischem Kohlendioxid, Chem. Unserer Zeit. 2003 (2003) 32–38.

[74] A. Baiker, Supercritical fluids in heterogeneous catalysis, Chem. Rev. 99 (1999) 453–473. doi:10.1021/cr970090z.

[75] P. Licence, J. Ke, M. Sokolova, S.K. Ross, M. Poliakoff, Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant, Green Chem. 5 (2003) 99–104. doi:10.1039/b212220k.

[76] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous catalysis in supercritical fluids, Science. 269 (1995) 1065–1069. doi:10.1021/cr970037a.

[77] K. Burgemeister, G. Franciò, V.H. Gego, L. Greiner, H. Hugl, W. Leitner, Inverted supercritical carbon dioxide/aqueous biphasic media for rhodium-catalyzed hydrogenation reactions, Chem. - A Eur. J. 13 (2007) 2798–2804. doi:10.1002/chem.200601717.

[78] D. Cole-Hamilton, Asymmetric catalytic synthesis of organic compounds using metal complexes in supercritical fluids, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1341–1351. doi:10.1002/adsc.200606167.

[79] D. Koch, W. Leitner, Rhodium-catalyzed hydroformylation in supercritical carbon dioxide, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 13398–13404. doi:10.1021/ja980729w.

[80] A. Behr, B. Turkowski, R. Roll, R. Schöbel, G. Henze, Multiphase Catalysis in Temperature-Dependent Multi-Component Solvent (TMS) Systems, in: Top Organometa. Chem., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008: pp. 19–52. doi:10.1007/3418_2006_057.

[81] Y. Brunsch, A. Behr, Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings, Angew. Chemie. 125 (2013) 1627–1631. doi:10.1002/ange.201208667.

[82] A. Rost, Y. Brunsch, A. Behr, R. Schomäcker, Comparison of the activity of a rhodium-biphephos catalyst in thermomorphic solvent mixtures and microemulsions, Chem. Eng. Technol. 37 (2014) 1055–1064. doi:10.1002/ceat.201400072.

[83] A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker, Thermoregulated Liquid/Liquid Catalyst Separation and Recycling, Adv. Synth. Catal. 348 (2006) 1485–1495. doi:10.1002/adsc.200606094.

[84] T. Sottmann, C. Stubenrauch, Phase Behaviour, Interfacial Tension and Microstructure of Microemulsions, in: C. Stubenrauch (Ed.), Microemulsions Backround, New Concepts, Appl. Perspekt., 2009.

[85] R. Schomäcker, M. Schwarze, H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla, Mizellare Lösungen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedien für katalytische Reaktionen, Chemi. Ing.Tech. 83 (2011) 1343–1355. doi:10.1002/cite.201100042.

[86] U. Pfüller, Mizellen - Vesikel-Mikroemulsionen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1986.

[87] H. Schubert, Emulgiertechnik : Grundlagen, Verfahren und Anwendungen, 2. Aufl., Behr's Verlag, 2010.

[88] H. Stache, E. Wolfgang, Tensid Taschenbuch, 2. überarb, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1981.

[89] P. Mukerjee, K.J. Mysels, Critical Micelle Conzentrations of aqueous Surfactant Systems, 1970.

[90] B. Fabry, Tenside, Chemie Unserer Zeit. 4 (1991) 214–222.

[91] R. Blume, D. Wiechozek, Prof. Blumes Medienangebot, Stud. Für Umweltwissenschaften. (2015). http://www.chemieunterricht.de/dc2/wsu-haush/kap_0418.htm (accessed September 9, 2015).

[92] R.S. Langer, Wasch-Lexikon, (2015). http://www.waesche-waschen.de/woerterbuch/tenside (accessed October 6, 2015).

[93] C. Borczyskowski, Amphiphile, Homepage Opt. Spectrosc. Mol. Physics, TU Chemnitz. (2015). http://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/ws0607_V08.pdf (accessed September 9, 2015).

[94] G. Gawalek, Kationtenside, in: Tenside, Akademie Verlag, Berlin, 1975: pp. 288–303.

[95] Zeitschriftenberichte, Fette, Seifen, Anstrichm. 56 (1954) 632–641. doi:10.1002/lipi.19540560814.

[96] W.C. Griffin, Calculation of HLB Valuess of Nonionic Surfactants, J. Soc. Cosmet. Chem. 5 (1954) 249–256.

[97] W.C. Griffin, Classification of surface active agents by HLB, J. S. 1 (1949) 311–326.

[98] BASF, BASF und Schule, Anwendungsgebiete von Tensiden. (2015). http://www.standort-ludwigshafen.basf.de/group/corporate/site-ludwigshafen/de_DE/about-

basf/worldwide/europe/Ludwigshafen/Education/Lernen_mit_der_BASF/tenside/Anwendungsgebiete, (accessed September 3, 2015).

[99] H.D. Dörfler, Mizellkolloide, in: Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Syst., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002: pp. 373–404.

[100] D. Myers, Solubilization and Micellar and Phase Transfer Catalysis, in: Surfactant Sci. Technol., 3. Edition, WILEY-Interscience, New Jersey, 2006: pp. 191–219.

[101] N. Weitbrecht, Reaktionstechnik von homogen katalysierten Hydrierungsreaktionen in wäßrig-mizellarer Lösung, Technische Universität Berlin, 2003.

[102] H.D. Dörfler, Makro- und Mikroemulsionen, in: Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Syst., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002: pp. 507–556.

[103] D. Myers, Higher-Level Surfactandt Aggregate Sructures: Liquid Crystals, Continuous Biphases and Microemulsions, in: Surfactant Sci. Technol., WILEY-Interscience, New Jersey, 2006: pp. 160–190.

[104] T.P. Hoar, J.H. Schulman, Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle, Nature. (1943).

[105] J.H. Schulman, W. Stoeckenius, M. Prince, Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, J. Phys. Chem. 63 (1959) 1677–1680.

[106] K. Shinoda, H. Arai, The correlation between phase inversion temperature in emulsion and cloud point in solution of nonionic emulsifier, J. Phys. Chem. 68 (1964) 3485–3490.

[107] P.A. Winsor, Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions, Chem. Rev. 68 (1968) 1–40.

[108] M. Kahlweit, R. Strey, Phasenverhalten ternarer Systeme des Typs H20 - Öl - nichtionisches Amphiphil (Mikroemulsionen), Angew. Chem. 97 (1985) 655–669.

[109] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, R. Schomäcker, General Patterns of the Phase Behavior of Mixtures of Water, Nonpolar Solvents, Amphiphiles and Elektrolytes. 1, Langmuir. 4 (1988) 499–511.

[110] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker, D. Haase, General Patterns of the Phase Behavior of Mixtures of Water, Nonpolar Solvents, Amphiphiles and Electrolytes. 2, Langmuir. 5 (1989) 305–315.

[111] M. Kahlweit, R. Strey, Phase Behavior of Quinary Mixtures of the Type H,O-Oil-

Nonionic Amphiphiie-Salt, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1557–1563.

[112] M. Kahlweit, Microemulsions, Science (80-.). 240 (1988) 617–621.

[113] K. Shinoda, S. Friberg, Microemulsions: Colloidal aspects, Adv. Colloid Interface Sci. 4 (1975) 281–300. doi:10.1016/0001-8686(75)85006-8.

[114] L.E. Scriven, Equilibrium bicontinuous structure, Nature. 260 (1976) 123–125. doi:10.1038/260170a0.

[115] E.W. Kaler, K.E. Bennett, H.T. Davis, L.E. Scriven, Toward understanding microemulsion microstructure: A small-angle x-ray scattering study, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5673–5684. doi:10.1063/1.445688.

[116] W. Jahn, R. Strey, Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2294–2301. doi:10.1021/j100319a039.

[117] P.A. Winsor, Hydrotropy, Solubilisation and Related Emulsification Processes, Trans. Faraday Soc. 44 (1948) 376–398. doi:10.1039/TF9484400376.

[118] M. Kahlweit, R. Strey, Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H2O-oil-nonionic Amphiphile (microemulsions), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 654–668.

[119] T. Hamerla, A. Rost, Y. Kasaka, R. Schomäcker, Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems, ChemCatChem. 5 (2013) 1854–1862.

[120] B. Lohrengel, Phasengleichgewichte, in: Einführung Die Thermische Trennverfahren, 2. Auflage, Oldenbourg Verlag München, München, 2012: pp. 81–123.

[121] C. Lüdecke, D. Lüdecke, Phasengleichgewichte mehrkomponentiger Systeme, in: Thermodyn. Phys. Grundlagen Der Thermischen Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Hongkong, London, Mailand, Paris, Singapur, Tokio, 2000: pp. 570–750.

[122] S. Tascioglu, Micellar Solutions As Reaction Media, Tetrahedron. 52 (1996) 11113–11152.

[123] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, Aqueous biphasic catalysis: Where the reaction takes place, Catal. Today. 42 (1998) 373–379. doi:10.1016/S0920-5861(98)00119-9.

[124] E. Monflier, P. Bourdauducq, J.L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, Highly efficient telomerization of butadiene into octadienol in a micellar system: a

judicious choice of the phosphine/surfactant combination, Appl. Catal. A, Gen. 131 (1995) 167–178. doi:10.1016/0926-860X(95)00120-4.

[125] I. Rico, F. Couderc, E. Perez, J.P. Laval, A. Lattes, Investigation of the Wacker Process in Formamide Microemulsions, J. Am. Chem. Soc. , Chem. Commun. 53 (1987) 1205–1206. doi:10.1039/C39870001205.

[126] I. Grassert, E. Paetzold, G. Oehme, Influence of different types of amphiphiles on the rhodium(I) complex-catalyzed asymmetric hydrogenation of (Z)-methyl-α-acetamidocinnamate in aqueous medium, Tetrahedron. 49 (1993) 6605–6612. doi:10.1016/S0040-4020(01)81829-9.

[127] J.S. Milano-Brusco, M. Schwarze, M. Djennad, H. Nowothnick, R. Schomäcker, Catalytic hydrogenation of dimethyl itaconate in a water-cyclohexane-Triton X-100 microemulsion in comparison to a biphasic system, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 7586–7592. doi:10.1021/ie800190g.

[128] J.S. Milano-Brusco, H. Nowothnick, M. Schwarze, R. Schomäcker, Catalytic reactions in surfactant systems:Product isolation and catalyst recycling, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 1098–1104. doi:10.1021/ie900753t.

[129] I. Grassert, J. Kovács, H. Fuhrmann, G. Oehme, Investigation of the Influence of pH on the Catalytic Asymmetric Hydrogenation in Aqueous Micellar Media, Adv. Synth. Catalyis. 344 (2002) 312–318. doi:10.1002/1615-4169(200206)344:3/4<312::AID-ADSC312>3.0.CO;2-J.

[130] F. Wang, H. Liu, L. Cun, J. Zhu, J. Deng, Y. Jiang, Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Hydrophobic Metal - Amido Complexes in Aqueous Micelles and Vesicles, J. Org. Chem. 70 (2005) 9424–9429.

[131] L. Yin, X. Jia, X. Li, A.S.C. Chan, A rapid and green approach to chiral α-hydroxy esters: asymmetric transfer hydrogenation (ATH) of α-keto esters in water by use of surfactants, Tetrahedron: Asymmetry. 20 (2009) 2033–2037. doi:10.1016/j.tetasy.2009.08.019.

[132] S. Bhattacharya, A. Srivastava, S. Sengupta, Remarkably facile Heck and Suzuki reactions in water using a simple cationic surfactant and ligand-free palladium catalysts, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 3557–3560. doi:10.1016/j.tetlet.2005.03.118.

[133] M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, Progress in hydroformylation and carbonylation, J. Mol. Catal. A Chem. 104 (1995) 17–85.

doi:10.1016/1381-1169(95)00130-1.

[134] H. Nowothnick, J. Blum, R. Schomäcker, Suzuki Coupling Reactions in Three-Phase Microemulsions, Angew. Chemie Int. Ed. 50 (2011) 1918–1921. doi:10.1002/anie.201005263.

[135] G. Oehme, I. Grassert, E. Paetzold, R. Meisel, K. Drexler, H. Fuhrmann, Complex catalyzed hydrogenation and carbon–carbon bond formation in aqueous micelles, Coord. Chem. Rev. 185-186 (1999) 585–600. doi:10.1016/S0010-8545(99)00012-0.

[136] E. Paetzold, Suzuki reactions in aqueous multi-phase systems promoted by supported detergents, J. Mol. Catal. A Chem. 214 (2004) 241–247. doi:10.1016/j.molcata.2003.12.025.

[137] D. Tsvelikhovsky, J. Blum, Three Phase Microemulsion/Sol–Gel System for Aqueous C–C Coupling of Hydrophobic Substrates, European J. Org. Chem. 2008 (2008) 2417–2422. doi:10.1002/ejoc.200800028.

[138] V. Vashchenko, A. Krivoshey, I. Knyazeva, A. Petrenko, J.W. Goodby, Palladium-catalyzed Suzuki cross-coupling reactions in a microemulsion, Tetrahedron Lett. 49 (2008) 1445–1449. doi:10.1016/j.tetlet.2008.01.013.

[139] Y. Dror, J. Manassen, Surfactant Ligands. A New Method for the Heterogenization of A Homogeneous Catalyst, Stud. Surf. Sci. Catal. 7 (1981) 887–897.

[140] I.P. Beletskaya, Palladium catalyzed C-C and C-heteroatom bond for mat i o n reactions, Pure Appl. Chem. 69 (1997) 471–476.

[141] G. Protzmann, K.-D. Wiese, Status and future aspects of industrial hydroformylation, Erdöl, Erdgas, Kohle. 117 (2001) 235–240.

[142] H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla, R. Schomäcker, C. Müller, D. Vogt, Comparison of phase transfer agents in the aqueous biphasic hydroformylation of higher alkenes, Catal. Sci. Technol. 3 (2013) 600. doi:10.1039/c2cy20629c.

[143] M. Haumann, Hydroformylation of higher alkenes in microemulsions Hydroformylation of higher alkenes in microemulsions, (2001).

[144] M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker, Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion, Appl. Catal. A Gen. 225 (2002) 239–249.

[145] H.H.Y. Ünveren, R. Schomäcker, Rhodium catalyzed hydroformylation of 1-octene in microemulsion: comparison with various catalytic systems, Catal. Letters. 110 (2006) 195–201. doi:10.1007/s10562-006-0109-8.

[146] R.F. Heck, J.P. Nolley, Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides, J. Org. Chem. 37 (1972) 2320–2322. doi:10.1021/jo00979a024.

[147] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 581–581. doi:10.1246/bcsj.44.581.

[148] A. Behr, C-C-Verknüpfungen mit Aromaten, in: A. Behr (Ed.), Angew. Homog. Katalyse, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008: pp. 491–508.

[149] A. De Meijere, F.E. Meyer, Kleider machen Leute: Heck-Reaktion im neuen Gewand, Angew. Chemie. 106 (1994) 2473–2506. doi:10.1002/ange.19941062307.

[150] J.J. Masters, S.J. Danishefsky, J.T. Link, L.B. Snyder, W.B. Young, Eine Totalsynthese von Taxol, Angew. Chem. 107 (1995) 1886–1888. doi:10.1002/ange.19951071617.

[151] J.G. De Vires, The Heck reaction in the production of fine chemicals, Can. J. Chem. 79 (2001) 1086–1092. doi:10.1139/v01-033.

[152] S.C. Stinson, As the millennium approaches, the success of combinatorial chemistry and high throughout screening will pressure fine chemicals firms to expand capacity and add new technologies, Chem. Eng. News. 77 (1999) 69–88. doi:10.1021/cen-v077n003.p069.

[153] J.-H. Li, D.-P. Wang, Y.-X. Xie, CuI/Dabco as a highly active catalytic system for the Heck-type reaction, Tetrahedron Lett. 46 (2005) 4941–4944. doi:10.1016/j.tetlet.2005.05.106.

[154] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, Palladium metal catalysts in Heck C-C coupling reactions, J. Mol. Catal. A Chem. 173 (2001) 249–274. doi:10.1016/S1381-1169(01)00153-4.

[155] B.M. Bhanage, S. Fujita, M. Arai, Heck reactions with various types of palladium complex catalysts: application of multiphase catalysis and supercritical carbon dioxide, J. Organomet. Chem. 687 (2003) 211–218. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2003.09.006.

[156] S. Ma, H. Wang, K. Gao, F. Zhao, Nickel complexes catalyzed Heck reaction of iodobenzene and methyl acrylate, J. Mol. Catal. A Chem. 248 (2006) 17–20. doi:10.1016/j.molcata.2005.12.013.

[157] S. Iyer, V. V Thakur, The novel use of Ni, Co, Cu and Mn heterogeneous catalysts for

the Heck reaction, J. Mol. Catal. A-Chemical. 157 (2000) 275–278. doi:10.1016/S1381-1169(00)00190-4.

[158] T. Mino, Y. Shirae, Y. Sasai, M. Sakamoto, T. Fujita, Phosphine-Free Palladium Catalyzed Mizoroki - Heck Reaction Using Hydrazone as a Ligand, J. Org. Chem. 71 (2006) 6834–6839.

[159] M. Cai, Q. Xu, J. Jiang, The first MCM-41-supported thioether palladium(0) complex: A highly active and stereoselective catalyst for Heck arylation of olefins with aryl halides, J. Mol. Catal. A Chem. 260 (2006) 190–196. doi:10.1016/j.molcata.2006.07.014.

[160] E. Westermann, Ein neues phosphinfreies Katalysatorsystem für die HECK - Reaktion, Ruhr-Universität Bochum, 1999.

[161] J.P. Genet, E. Blart, M. Savignac, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in a Homogeneous Aqueous Medium, Uma ética Para Quantos? 9 (1992) 715–717. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.

[162] I. Volovych, M. Schwarze, Z. Nairoukh, J. Blum, M. Fanun, R. Schomäcker, Sol-gel immobilized catalyst systems for tandem transformations with trans-stilbene as an intermediate, Catal. Commun. 53 (2014) 1–4. doi:10.1016/j.catcom.2014.04.016.

[163] I. Volovych, Sol-gel processes in catalysis : catalyst synthesis , application , recycling and combination to tandem reactions in microemulsions, 2014.

[164] K.K. Unger, E. Weber, Handbuch der HPLC, 2. Auflage, GIT Verlag, 1999.

[165] Chemgapedia, (2014). http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/croma/chromakompakt.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/croma/chromakompakt/hplc/hplcprinz0104.vscml.html (accessed December 15, 2014).

[166] B. Kolb, Gaschromatographie in Bildern, WILEY-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore,Toronto, 1999.

[167] G. Schomburg, Gaschromatographie, 1.Auflage ed., Verlag Chemie; Weinheim: Physik Verlag, Weinheim, 1977.

[168] W. Gottwald, GC für Anwender, VCH Verlagsgesellschaft mbH, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.

[169] Skript TU-Berlin, Leitfaden für analytische Untersuchungen Bestimmung der Summe anionenaktiver Substanzen (Zweiphasentitration mit visueller

Endpunkterkennung) ANT 1-2, Bestimmung von Seifen mit Zweiphasentitration ANT 4, Umweltbundestamt. (1982) DIN ISO 2271.

[170] K. Fischer, Analytisch-technische Untersuchungen, Angew. Chem. 26 (1935) 394–396.

[171] J. Cross, Surfactant Science Series, Band 19, Marcel Dekker, New York, 1987.

[172] H.B. Klevens, Sructure and Aggretation in Dilute Solutions of Surface Active Agents, J. Am. Oil Chem. Soc. 30 (1953) 74–80.

[173] R.G. Paquette, E.C. Lingafelter, H. V. Tartar, Studies of Sulfonates. VII. Conductances and Densities of Sodium Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, and n-Dodecylbenzene-p-sulfonate Solutions, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 686–692. doi:10.1021/ja01244a052.

[174] A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, Y. Kasaka, G. Wozny, R. Schomäcker, Development of a continuous process for the hydroformylation of long-chain olefins in aqueous multiphase systems, Chem. Eng. Process. Process Intensif. 67 (2013) 130–135. doi:10.1016/j.cep.2012.10.001.

[175] T. Hamerla, Hydroformylierung langkettiger Olefine mit zweizähnigen Rhodium-Komplexen in mizellaren Lösungen und Mikroemulsionen, Technische Universität Berlin, 2014.

[176] A. Rost, Rhodium-Katalysierte Hydroformylierung von 1- Dodecen mit zweizähnigen Liganden in Mikroemulsionssystemen, Technische Universität Berlin, 2013.

[177] D. Müller, E. Esche, T. Pogrzeba, T. Hamerla, T. Barz, R. Schomäcker, et al., Hydroformylation of 1-dodecene in Microemulsions: Long-Term Mini-plant Operation Results, in: M. Kraume, Gregor D. Wehinger (Eds.), 20th Int. Conf. Process Eng. Chem. Plant Des., Technische Universität Berlin, Process Science, Berlin, 2014: pp. 15–23.

[178] D. Müller, D.H. Minh, V.A. Merchan, H. Arellano-Garcia, Y. Kasaka, M. Müller, et al., Towards a novel process concept for the hydroformylation of higher alkenes: Mini-plant operation strategies via model development and optimal experimental design, Chem. Eng. Sci. 115 (2014) 127–138.

[179] M. Müller, Y. Kasaka, D. Müller, R. Schomäcker, G. Wozny, Process design for the separation of three liquid phases for a continuous hydroformylation process in a miniplant scale, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 7259–7264.

[180] A. Rost, Y. Kasaka, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker, Continuous recycling of catalysts after the hydroformylation of long chain olefins in multiphase system, in: 46. Jahrestreffen Dtsch. Katalytiker, Weimar, 2013.

[181] D. Müller, M. Illner, A. Fleck, E. Esche, T. Barz, R. Schomäcker, et al., Enabling Online-Optimization for a Multiphase System in a Hydroformylation Mini-plant, in: 20th Int. Conf. Process Eng. Chem. Plant Des., Berlin, 2014.

[182] S.-H. Chen, S.-L. Chang, R. Strey, Structural evolution within the one-phase region of a three-component microemulsion system: Water–n-decane–sodium-bis-ethylhexylsulfosuccinate (AOT), J. Chem. Phys. 93 (1990) 1907–1918. doi:10.1063/1.459068.

[183] R. Skurtveitt, U. Olsson, A Self-Diffusion Study of the Microstructure in Didodecyldimethylammonium Bromide-DodecaneBrine Microemuisions, J. Phsycial Chem. 95 (1991) 5353–5358. doi:10.1021/j100166a078.

[184] R. Schomäcker, K. Stickdorn, W. Knoche, Chemical Reactions in Microemulsions: Kinetics of the Alkylation of 2-Alkylindan-l,3-diones in Microemulsions and Polar Organic Solvents, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87 (1991) 847–851.

[185] A. Biffis, M. Zecca, M. Basato, SHORT COMMUNICATION Metallic Palladium in the Heck Reaction : Active Catalyst or Convenient Precursor ?, Eur.J.Ing.Chem. (2001) 1131–1133.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Der allgemeine Katalysezyklus 5
Abbildung 2: Stellenwert katalytischer Verfahren in der Industrie (links), Anwendung der verschiedenen Teilgebiete der Katalyse (rechts) [20] 6
Abbildung 3: Weltweite Märkte für Feststoff-Katalysatoren nach ihrer Anwendung (2002) [20] 7
Abbildung 4: Mechanismus der Sol-Gel-geträgerten Katalyse in Mikroemulsion als Reaktionsmedium [15] 11
Abbildung 5: Fließschemata der Varianten der flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik 12
Abbildung 6: Struktur des wasserlöslichen Hydridocarbonyl-Rh-Komplexes mit dem Ligand TPPTS 14
Abbildung 7: Prinzip der Katalysatorrückgewinnung in der temperaturgesteuerten mizellaren Katalyse am Beispiel schematischer Gibbs-Phasendiagramme [83,85] 16
Abbildung 8: Struktur eines Tensidmoleküls (links) und einer Mizelle (rechts) 17
Abbildung 9: Änderung physikalischer Eigenschaften in Abhängigkeit der Konzentration am Beispiel des Tensids SDS [88] 18
Abbildung 10: Anwendungsgebiete der Tenside (links) und Marktanteil verschiedener Tensidklassen (rechts) [98] 21
Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Kugelmizelle (links) und einer inversen Kugelmizelle (rechts) 22
Abbildung 12: Modellhafte Darstellung der mehrphasigen Zustände in Mikroemulsionen 24
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines ternären Systems aus Wasser-Öl-(nichtionischem) Tensids in einem Gibbs'schen Phasenprisma (B) [108], t-□-Diagramm für ein konstantes □=50% (C) und ternäres Dreiecksdiagramm bei einer konstante Temperatur (A) 25
Abbildung 14: Zustandsdiagramme der pseudoternären System Wasser/ Öl/ Tensid/ Cotensid mit konstantem Tensid/Cotensid-Verhältnis nach Kahlweit [108] 27
Abbildung 15: Zustandsdiagramme der pseudoternären System zur Erklärung des Hebelgesetzes 28
Abbildung 16: Löslichkeit von Aldehyden (Produkt) und Olefinen (Edukt) in Wasser [123] 29
Abbildung 17: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung [3] 30
Abbildung 18: Vereinfachte Stammbaum der Oxo-Produkte [59] 31
Abbildung 19: Verfahrenskonzept zur Hydroformylierung langkettiger Olefine 32
Abbildung 20: Allgemeine Reaktionsgleichung der Heck-Kupplung (X= Halogenid, R=Ph- oder H_2C=CH-, B=Base)[148] 33
Abbildung 21: Temperiertes Wasserbad zur Phasenuntersuchung 37
Abbildung 22: Beispiel von einer Durchführung zur Untersuchung des Phasenverhaltens 38

Abbildung 23: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Untersuchung der Binodalkurve 41
Abbildung 24: Beispiel einer Untersuchung zur Trenndynamik 43
Abbildung 25: Doppelmantelglasreaktor für die Heck-Reaktion 44
Abbildung 26: Bilder des Pd(OAc)2/SiO2 (Sol-Gel)-Katalysators 45
Abbildung 27: HPLC- Agilent Technologies 1200 Series 47
Abbildung 28: Gaschromatographen- Hewlett Packard (5890, Series II) 49
Abbildung 29: Schema der Zweiphasen-Titration 50
Abbildung 30: Karl-Fischer Messgerät 52
Abbildung 31: Systematische Vorgehensweise um Mikroemulsionen im technischen Maßstab in einem kontinuierlichen Prozess anzuwenden 55
Abbildung 32: Struktur eines APEO-Tensids am Beispiel von Marlophen NP(n), n=Ethoxylierungsgrad 55
Abbildung 33: Einfluss des Ethoxylierungsgrades des Tensids auf das Phasenverhalten 56
Abbildung 34: Umsatz in verschiedenen Regionen des Phasendiagramms nach 4h[119] 57
Abbildung 35: Einfluss der aromatische Alkylkette des Tensids auf das Phasenverhalten 58
Abbildung 36 :Einfluss der verzweigten Alkylkette des Tensids auf das Phasenverhalten 59
Abbildung 37: Einfluss der Produktbildung auf das Phasenverhalten 60
Abbildung 38: Schematische Darstellung der Phasenfische bei verschiedenen Umsätzen (oben: Phasenfisch bei niedrigem Umsatz, unten: Phasenfisch bei hohem Umsatz) 61
Abbildung 39: Verschiebung des Dreiphasengebiets bei verschiedenen Umsätzen 62
Abbildung 40: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung mit Marlophen NP9 unter Versuchsbedingungen mit und ohne Temperaturanpassung an das Phasenverhalten [174] 63
Abbildung 41: Einfluss der Aldehydkettenlänge auf das Phasenverhalten 64
Abbildung 42: Vergleich des Dreiphasengebiets von Marlipal 24/70 und MarlophenNP9 64
Abbildung 43: Das Dreiphasengebiet von Dehydol D5 65
Abbildung 44: Einfluss des Katalysators auf das Phasenverhalten 66
Abbildung 45: Einfluss des Katalysator-Ligand-Verhältnisses auf das Phasenverhalten 67
Abbildung 46: Einflüsse der Reaktionskomponenten auf das Phasenverhalten 68
Abbildung 47: Auftrennzeit in Abhängigkeit der Temperatur 69
Abbildung 48: Dynamik der Phasentrennung 69
Abbildung 49: Versuchsaufbau für die kontinuierliche Trennung des Reaktionsgemisch in einem Glasmodell des Miniplant-Dekanters [172,173] 70
Abbildung 50: Verfahrensfließbild zur Hydroformylierung langkettiger Olefine für einen semi-batch Betrieb 71
Abbildung 51: Recycling-Experiment im Labormaßstab [142,180] 72

Abbildung 52: Struktur der Alkyltrimethylammoniumbromide *74*
Abbildung 53: Einfluss der Tensidkettenlänge auf das Phasenverhalten *74*
Abbildung 54: Einfluss des Cotensids auf das Phasenverhalten *75*
Abbildung 55: Einfluss der Basen auf das Phasenverhalten *76*
Abbildung 56: Darstellung des Phasenverhaltens von TEOA *77*
Abbildung 57: Voruntersuchungen für das Katalysatorleaching *77*
Abbildung 58: Konoden für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, ohne Base *79*
Abbildung 59: Konoden für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, mit der Base K_2CO_3 ..... *80*
Abbildung 60: Schematische Darstellung des ternären Dreiecksdiagramms mit den ausgewählten Zusammensetzungen der Reaktionsgemische *81*
Abbildung 61: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit verschiedenen Basen *82*
Abbildung 62: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit unterschiedlichem Cotensids *83*
Abbildung 63: Vergleich des Umsatz-Zeit-Verlaufes mit gealtertem und frisch zubereitetem Katalysator *84*
Abbildung 64: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplungsreaktion bei höherer Konzentration der Reaktanden *85*
Abbildung 65: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplung mit verschiedenen Katalysatormengen mit 1,435 g (13,78 mmol) Styrol; 3,148 g (15,43 mmol) I-Benzol; 1,527 g (4,19 mmol) CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 36,66 g (2,04 mol) Wasser und $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ (variiert) bei α=11%, γ=10%, δ=66,7% und T=80°C *86*
Abbildung 66: Schematische Darstellung des Baseneinflusses auf das Phasenverhalten einer Mischung mit ionischen Tensiden *86*
Abbildung 67: Umsatz-Zeit-Diagramm für die Heck-Kupplung mit verschiedenen Eduktmengen CTAB; 3,055 g (50,83 mmol) 1-Propanol; 2,84 g (20,55 mmol) K_2CO_3; 2,5 g $Pd(OAc)_2$@$PhSiO_2$ bei γ=10%, δ=66,7% und T=80°C; *87*
Abbildung 68: Schematische Darstellung der Durchführung der Heck-Reaktion *88*
Abbildung 69 : Fließbild der Heck-Reaktion im Mehrphasenbereich des Mikroemulsionssystems *90*
Abbildung 70: Recycling des Sol-Gel immobilisierten Katalysators *91*
Abbildung 71: Palladiumverlust nach der Heck-Kupplungsreaktion in Abhängigkeit der Zeit *92*

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich heterogener und homogener Katalysatoren[22] *8*
Tabelle 2: Übersicht der Tensidklassen *18*
Tabelle 3: Chemikalien *35*
Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten technischen Tenside *36*
Tabelle 5: Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung bei der Hydro-formylierung ohne Katalysator und Reaktionsprodukt *39*
Tabelle 6: Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung bei der Hydro-formylierung mit Katalysator und Reaktionsprodukt *39*
Tabelle 7: Beispiel der Zusammensetzungen für die Phasenuntersuchung des Reaktionsgemisches einer Heck-Reaktion *42*
Tabelle 8: HPLC-Kalibrierdaten [163] *48*
Tabelle 9 : Parameter des Gaschromatographen- Hewlett Packard (5890, Series II) *49*
Tabelle 10: GC-Temperatur-Programm *50*
Tabelle 11: Messergebnisse der Konodenuntersuchungen für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, ohne Base *79*
Tabelle 12: ICP-OES-Werte für den Palladiumverlust nach der Heck-Kupplungsreaktion *91*
Tabelle 13: Einwaagetabelle der Proben mit Öl+Tensid+Cotensid und Wasser+Tensid +Cotensid für das Phasenverhalten der Heck-Reaktion *118*
Tabelle 14: Einwaagetabelle der Proben für die Konodenuntersuchungen ohne Base *118*
Tabelle 15: Einwaagetabelle der Proben für die Konodenuntersuchungen mit Base *118*
Tabelle 16: Messergebnisse der Konodenuntersuchungen für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, mit Base *119*

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit selbstständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur unter Verwendung der in der Arbeit aufgeführten Hilfsmittel angefertigt habe.

Ort, Datum (Unterschrift)

Anhang

Tabelle 13: Einwaagetabelle der Proben mit Öl+Tensid+Cotensid und Wasser+Tensid +Cotensid für das Phasenverhalten der Heck-Reaktion

m(Öl)/ m(Tensid+Cotensid)	*m(Öl) in g*	*m(CTAB) in g*	*m(Propanol) in g*	*V(Propanol) in ml*	*V(I-Ph) in ml*	*V(Styrol) in ml*	*n(Styrol) in mol*
95/5	3,8	0,0667	0,1333	0,167	1,4261	1,3076	0,0114
90/10	3,6	0,1333	0,2667	0,333	1,3511	1,2388	0,0108
85/15	3,4	0,2000	0,4000	0,500	1,2760	1,1699	0,0102
80/20	3,2	0,2667	0,5333	0,667	1,2010	1,1011	0,0096
75/25	3,0	0,3333	0,6667	0,833	1,1259	1,0323	0,0090
70/30	2,8	0,4000	0,8000	1,000	1,0508	0,9635	0,0084
65/35	2,6	0,4667	0,9333	1,167	0,9758	0,8947	0,0078
60/40	2,4	0,5333	1,0667	1,333	0,9007	0,8258	0,0072
55/45	2,2	0,6000	1,2000	1,500	0,8257	0,7570	0,0066
50/50	2,0	0,6667	1,3333	1,667	0,7506	0,6882	0,0060
45/55	1,8	0,7333	1,4667	1,833	0,6755	0,6194	0,0054
40/60	1,6	0,8000	1,6000	2,000	0,6005	0,5506	0,0048
m(Wasser)/ m(Tensid+Cotensid)	*m(H2O)*	*m(CTAB) in g*	*m(Propanol) in g*	*V(Propanol) in ml*			
95/5	3,8	0,0667	0,1333	0,167			
90/10	3,6	0,1333	0,2667	0,333			
85/15	3,4	0,2000	0,4000	0,500			
80/20	3,2	0,2667	0,5333	0,667			
75/25	3,0	0,3333	0,6667	0,833			
70/30	2,8	0,4000	0,8000	1,000			
65/35	2,6	0,4667	0,9333	1,167			

Tabelle 14: Einwaagetabelle der Proben für die Konodenuntersuchungen ohne Base

m(Öl)/m(H_2O)/m(Tensid + Cotensid)	*30/50/20*	*50/30/20*
V(Iod-Benzol) in ml	1,127	1,876
V(Styrol) in ml	1,034	1,723
m(H_2O) in g	5	3
m(CTAB) in g	0,667	0,667
m(1-Propanol) in g	1, 333	1,333

Tabelle 15: Einwaagetabelle der Proben für die Konodenuntersuchungen mit Base

m(Öl)/m(H_2O)/m(Tensid + Cotensid)	*20/50/30*	*20/60/20*	*50/30/20*	*45/45/10*
V(Iod-Benzol) in ml	0,751	0,751	1,876	1,689
V(Styrol) in ml	0,689	0,689	1,723	1,550
m(H_2O) in g	5	6	3	4.5
m(CTAB) in g	1	0,667	0,667	0,333
m(1-Propanol) in g	2	1,333	1,333	0,667
m(K2CO3) in g	1,2408	1,2408	3,102	2,792

Tabelle 16: Messergebnisse der Konodenuntersuchungen für ein pseudo-ternäres System von Wasser, CTAB/1-Propanol (δ=0,667), Styrol/I-Benzol, mit Base

m(Öl)/m(H_2O)/ m(Tensid+Cotensid)	*20/50/30*		*20/60/20*		*20/50/30*		*45/45/10*	
	Wasser-phase	*Öl-phase*	*Wasser-phase*	*Öl-phase*	*Wasser-phase*	*Öl-phase*	*Wasser-phase*	*Öl-phase*
m(Iod-Benzol) in g	0,00	1,37	0,00	1,37	0,00	1,37	0,00	3,43
m(Styrol) in g	0,00	0,63	0,00	0,63	0,00	0,63	0,00	1,57
m(H_2O) in g	4,51	0,49	4,51	0,49	5,23	0,77	2,87	0,13
m(CTAB) in g	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,67	0,00	0,67
m(1-Propanol) in g	0,24	1,76	0,24	1,76	0,23	1,10	0,02	1,32
Volumen in ml	6	5,25	6	5,25	6	4,5	4,25	6,25
Dichte in g/ml	-	1,02	-	1,02	-	1,07	-	1,14
m in g	-	5,35	-	5,35	-	4,80	-	7,14