

RHODIUM - KATALYSIERTE HYDROFORMYLIERUNG VON 1-DODECEN MIT ZWEIZÄHNIGEN LIGANDEN IN MIKROEMULSIONSSYSTEMEN

vorgelegt von
Diplom - Chemikerin
Anke Rost
aus Falkensee

Von der Fakultät II für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzende: Prof. Dr. rer. nat. Regine von Klitzing

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Schomäcker

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Arno Behr

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.06.2013

Berlin 2013

D 83



**STAUNLICHES WALTET VIEL UND DOCH
NICHTS ERSTAUNLICHERES ALS DER MENSCH!
(AUS ANTIGONE VON SOPHOKLES)**

Danksagung

Zu Beginn meiner Dissertation möchte ich mich recht herzlich bei allen bedanken, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Schomäcker für die interessante Aufgabenstellung sowie für die wertvollen Ratschläge und Anregungen.

Herrn Prof. Behr danke ich für die Übernahme der zweiten Berichterstattung und die gute Zusammenarbeit im Projekt Inprompt und Frau Prof. von Klitzing danke ich für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsausschuss.

Ich danke allen gegenwärtigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Schomäcker. Ein besonderer Dank geht an meine Kollegen Yasemin Kasaka, Anh Thu Nguyen, Henriette Nowothnick, Juan Milano, Michael Schwarze und Tobias Hamerla, sowie an die Mitstreiter aus dem SFB-Inprompt-Projekt Yvonne Brunsch, Michael Müller, Jens Markert, Christof Hamel und David Müller für die fruchtbaren Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen rund um das Thema homogene Katalyse in Tensidsystemen.

Besonderen Dank an Gabi Vetter, was wären wir ohne Dich im Labor. Vielen Dank für Deine Hilfe bei der GC, HPLC, Aufbauten im Labor und Dein offenes Ohr für alle kleinen Problemchen.

Insbesondere danke ich Astrid Müller-Klauke für die ICP-Messungen, die Hilfe bei Fragen zur NMR, Mikrowellenaufschluss und IR sowie unserer Werkstatt, Gläsbläserei und Materialausgabe.

Nicht zu vergessen meine studentischen Hilfskräften Benjamin Beck, Tobias Prozgeba und Lukas Thum. Danke für Eure tatkräftige Unterstützung!

Ein großer Dank geht an meine Leidensgenossen während des Studiums, vorallem an meine Freunde Nadine und Dirk Hollmann, Manja und Denny Sacher, Frederic Hasché und Mehtap Özaslan.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Freunde Andrea und Enrico Hübner, Tina und Sven Voigt, Liane Bathe und Andreas Richter für die Abwechslung und Hilfen im Alltag und DANKE, dass es Euch gibt!

Vielen Dank sage ich meinen Korrektur-Lesern Willibald Schliemann, Yasemin Kasaka und Bärbel Schwolow. Danke, dass Ihr mir Eure Zeit geopfert habt.

Zu guter Letzt geht ein ganz besonderer Dank an meine Familie: meinen Eltern (Bärbel und Norbert Schwolow), meinen Schwiegereltern (Christina und Eberhard Rost) und meinen Geschwistern (Stephan Schwolow mit Familie und Claudia Schwolow mit Familie, sowie Familie Schuster). Ohne Eure stete Hilfsbereitschaft für mich dazu sein und ein offenes Ohr wäre ich während des Studiums und der Promotion verloren gewesen. DANKE an meine Eltern für das Bereitstellen Eures Wohnzimmers als meinen Arbeitsplatz zum Schreiben und jeden Tag für eine warme Mahlzeit.

Matthias: Ich liebe Dich und unsere beiden wunderbaren Kinder **Katja** und **Pia**! Ich danke Dir für Deine Geduld, tatkräftige Unterstützung und den Ansporn die Arbeit zu Ende zu bringen!

Vorveröffentlichungen

R. Schomäcker, M. Schwarze, H. Nowothnick, **A. Rost**, T. Hamerla, "Mizellare Lösungen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedien für katalytische Reaktionen", *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011) 9, 1-14.

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. Proc.* 67 (2013) 130-135.

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) 600-605.

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) 7, 1854-1862.

A. Rost, Y. Brunsch, A. Behr, R. Schomäcker "Comparison of the activity of a Rhodium-BiPhePhos-catalyst system for the regioselective hydroformylation of long-chain olefins in thermomorphic solvent mixtures and microemulsions as tunable solvent systems", *Dalton Transaction* (2013) in review.

Vorträge mit Ergebnissen aus dieser Arbeit:

A. Rost, T. Hamerla, P. Schrader, R. Schomäcker, S. Enders, „Rhodium-catalyzed hydroformylation in microemulsions“, Xth EuropaCat, Glasgow, 2011

A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, Y. Kasaka, R. Schomäcker, G. Wozny
“Development of a continuous process for the hydroformylation of long-chain olefins in microemulsion systems”, 8th ECCE ProcessNet-Annual Meeting Berlin, 2011

A. Rost, T. Hamerla, M. Tietzmann, R. Schomäcker, “Tunable solvent systems for catalyst recycling for the hydroformylation of long-chain olefins”, 15th International Congress on Catalysis, München, 2012

T. Hamerla, **A. Rost**, Y. Kasaka, M. Müller, D. Müller, G. Wozny, R. Schomäcker, “Development of a continuous process for the rhodium-catalyzed hydroformylation of long-chain olefins in aqueous liquid-liquid two-phase systems”, AiChE Annual Meeting, Pittsburgh, 2012

Abkürzungen und Symbole

Physikalische Größen

c	Konzentration [mol/l]
c_i	Konzentration eines Substrates [mol/l]
$c_{\text{Olefin},0}$	Angangskonzentration von 1-Dodecen [mol/l]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [*]
k_{app}	apparente (messbare) Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
f	mathematische Funktion
r	Reaktionsgeschwindigkeit [*]
m	Masse [g]
M	molare Masse [g/mol]
n	Stoffmenge [mol]
p	Druck [bar]
S	Selektivität
T	Temperatur [°C]
t	Zeit [min]
t_R	Reaktionszeit [min]
X	Umsatz
Y	Ausbeute
V	Volumen [mL]

* abhängig von Reaktionsordnung

Abkürzungen

AEO	Alkylethoxylat (aliphatisches nichtionisches Tensid)
B	BiPhePhos
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik
BINAS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl-1'-binaphtyl) 4-8fach sulfoniert
BiPhePhos	(6,6'-[(3,3'-Di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin)
BISBIS	2,2'-Bis((diphenylphosphino)methyl-1,1'-biphenyl) 4-8fach sulfoniert
CE	Cellulose-Membran (CE 10-100)
C6	Olefin mit 6 C-Atomen
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration)
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
EO	Ethoxylierungsgrad
GC	Gaschromatografie
HLB	Hydrophilie-Lipophilie-Gleichgewicht (Hydrophilic-Lipophilic-Balance)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (High-Performance Liquid Chromatography)
ICP-OES	Optische Emissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)
IR	Infrarot-Spektroskopie

MEUF	Micellar Enhanced Ultrafiltration
MLS	Mikroemulsionssystem (Micellar Liquid System)
TML	Thermomorphe Lösungsmittel Systeme (Thermomorphic Multicomponent Solvent Systems)
n:iso	Verhältnis n-Aldehyd zu iso-Aldehyden
NMR	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NPEO	Nonylphenoethoxylat (aromatisches nichtionisches Tensid)
o/w	Öl in Wasser-Emulsion
org.	organisch
ppm	part per million
ppb	part per billion
PE	Polyethylen
PES	Polyethersulfon-Membran (PES 10-100)
POSS	Polyhedrale oligomere Silsesquioxane (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes)
PP	Polypropylen
PTC	Phasentransferkatalyse (Phase Transfer Catalysis)
rpm	Rührerdrehzahl (rotation per minute)
SAPC	Supported Aqueous Phase Catalysis
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SDS	Natriumdodecylsulfat (Sodium Dodecyl Sulphate)
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SLPC	Supported Liquid Phase Catalysis
SX	SulfoXantPhos

SulfoXantPhos	[2,7-Bis(SO ₃ Na)-4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen]
Syngas	Synthesegas (CO/H ₂)
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Umlaufzahl (Turnover Frequency [1/h])
TPP	Triphenylphosphin
TPPTS	Tri(m-sulfonatophenyl)phosphin-Trinatriumsalz
TPTC	Temperaturgesteuerte Phasentransferkatalyse (Thermomorphe Phase Transfer Catalysis)
UCC	Union Carbide Corporation
UV	Ultraviolett-Spektroskopie
w/o	Wasser in Öl – Emulsion
Gew.-%	Gewichtsprozent
X	XantPhos
XantPhos	(4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen)

Symbole

α	Massenbruch für Öl [Gew.-%]
γ	Massenbruch für Tensid [Gew.-%]
λ	Wellenlänge [nm]
i	Zahl für C-Kettenlänge
j	Zahl der Ethoxylat-Gruppen (EO)



Abstract (d)

Die große Herausforderung für die homogene Katalyse liegt sowohl in der maximalen Ausbeute der Reaktion als auch in der Wiederverwendbarkeit des aktiven Katalysators. Für die Hydroformylierung langkettiger Olefine (> C6) werden in industriellen Verfahren Cobalt-Katalysatoren verwendet. In unseren Forschungen wurde der wesentlich aktivere Rhodium-Katalysator eingesetzt. Daher besteht die Herausforderung, ein Konzept zu entwickeln, welches nicht nur ein Katalysator-Recycling, sondern auch eine selektive Reaktionsführung zu linearen Aldehyden ermöglicht. Mehrphasensysteme, insbesondere Mikroemulsionssysteme (MLS) ermöglichen die Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Olefin- und wässriger Katalysatorphase während der Reaktion, geben aber auch die Möglichkeit einer einfachen und kompletten Phasentrennung nach der Reaktion. So kann der aktive Katalysator in der wässrigen Phase einer neuen Reaktion zugeführt und das organische Produkt abgetrennt und aufgearbeitet werden. Dazu können Lösevermittler wie zum Beispiel nichtionische Tenside oder polare Lösungsmittel eingesetzt werden, um ein schaltbares Medium (tunable solvent system) zu ermöglichen, welches bei der Reaktionstemperatur einphasig und bei der Separationstemperatur (Raumtemperatur) zweiphasig wird. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich mithilfe von technischen nichtionischen Tensiden eine Mikroemulsion (MLS) ausbildet, die eine selektive Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal bei einem Rhodiumverlust nach der Phasentrennung unter 50 ppb gewährleistet. Für die Hydroformylierung der langkettigen Olefine wurde SulfoXantPhos als zweizähliger Ligand für die Bildung des wasserlöslichen Katalysators verwendet. Als MLS wurde eine ternäre Mischung bestehend aus 1-Dodecen, Wasser und dem technischen nichtionischen Tensid Marlophen NP 9 (Nonylphenolnonaethoxylat) verwendet. Es konnte ein Recycling-Versuch mit vier Durchgängen durchgeführt werden, indem jeweils eine n/iso-Selektivität von 98:2 (linearer zur verzweigter Aldehyd) und nach je acht Stunden ein Umsatz von ca. 30 % erreicht wurde.

Abstract (engl)

The challenging task of homogeneous catalysis is the efficient combination of high yield and selectivity of a reaction and catalyst recycling. In industrial hydroformylation of long-chain olefins (> C6) generally cobalt-based catalysts are used, but in our investigation we used rhodium-based catalysts due to their higher activity in comparison to cobalt catalysts. In hydroformylation reactions, the recycling of the expensive rhodium catalyst as well as the selectivity to linear aldehydes is very challenging. Micelles containing multiphase systems offer the opportunity to increase the interfacial area between olefin and catalyst phase during reaction, on the one hand and to separate and recycle the expensive metal-ligand complexes easily from the organic product phase after reaction, on the other hand. Solubilizers such as surfactants or polar solvents can be used to formulate such tunable solvent systems. For the hydroformylation of the long-chain olefin 1-dodecene the hydrophilic bidentate ligand SulfoXantPhos was chosen for the formation of the water soluble metal-ligand-complex. Micellar liquid systems (MLS) were formulated from a ternary mixture of 1-dodecene, water and the technical non-ionic surfactant Marlophen NP 9 (nonylphenol nonaethoxylated). The recycling experiments were done successfully up to four runs. The rhodium loss was observed to be less than 50 ppb after the phase separation. High selectivity towards the linear aldehyde (98:2, linear to branched aldehyde) and a conversion of more than 30 % after eight hours was achieved.



Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
Vorveröffentlichungen	6
Abkürzungen und Symbole	8
Abstract (d).....	13
1 Einleitung	19
2 Theorie.....	23
2.1. Homogene Katalyse	23
2.1.1. Immobilisierung homogener Katalysatoren	23
2.2. Zweiphasenkatalyse	27
2.3. Katalyse in Mikroemulsionssystemen (MLS)	28
2.4. Konzept der Mehrphasenreaktion und des Katalysator-Recyclings.....	29
2.4.1. Mikroemulsionen	31
2.4.2. Phasenverhalten von Mikroemulsionen.....	32
2.5. Liganden für wasserlösliche Katalysatoren.....	37
2.6. Reaktionsmechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung	41
2.7. Nebenreaktionen der Hydroformylierung	44
2.8. Aktivität und n/iso-Selektivität homogener Katalysatoren	46
3 Material und Methoden	48
3.1. Chemikalien.....	48
3.2. Reaktor für Hydroformylierungsreaktionen	51
3.3. Durchführung der Hydroformylierungsreaktion	53
3.4. Analytische Messmethoden.....	55
3.4.1. Gaschromatografie (GC).....	55
3.4.2. Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	59
3.4.3. Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)	60
3.4.4. UV/VIS-Photometrie	63
3.4.5. Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	63

3.4.6.	Karl-Fischer-Titration.....	65
4	Ergebnisse zum Phasenverhalten.....	66
4.1.	Bestimmung des Phasenverhalten	66
5	Ergebnisse zur Hydroformylierung	69
5.1.	Ligandenauswahl für die Hydroformylierung in Mikroemulsions- systemen	69
5.2.	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionssystemen	73
5.2.1.	TensidAuswahl für das Mikroemulsionssystem	74
5.2.2.	Ionische Tenside	77
5.2.3.	Hydroformylierung in den unterschiedlichen Phasengebieten des Phasendiagramms	82
5.2.4.	Detailliertere Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen	87
5.2.5.	Hydroformylierung von Olefinen mit unterschiedlicher Kettenlänge in Mikroemulsionssystemen	94
5.2.6.	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Aktivität der Hydroformylierungs-Katalysatoren	99
5.2.7.	Zusammenfassung Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen	119
6	Katalysatorrecycling	124
7	Vergleich Hydroformylierung in verschiedenen Medien	130
7.1.	Vergleich eines homogenen Mediums und eines Mikroemulsions- system mit Marlophen NP 9.....	130
7.2.	Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/BiPhePhos in homogenem Medium.....	133
7.2.1.	Rh/BiPhePhos in Mikroemulsionssystemen	136
7.2.2.	Hydroformylierung mit Rh/BiPhePhos-Katalysator in verschiedenen Reaktionssystemen.....	139
7.2.3.	Recycling des Katalysators Rh/BiPhePhos	143

7.2.4. Zusammenfassung Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Katalysator Rh/ BiPhePhos	145
8 Diskussion und Ausblick	146
9 Literaturverzeichnis	148
10Abbildungsverzeichnis	159
11Tabellenverzeichnis	165
Selbstständigkeitserklärung.....	167

1 Einleitung

Die Hydroformylierung (auch Oxo-Synthese) ist eine der am häufigsten technisch genutzten Reaktionen der homogenen Katalyse [1-3]. Otto Roelen erkannte Ende der 30iger Jahre im letzten Jahrhundert bei Versuchen zur Fischer-Tropsch-Synthese, dass sich Propionaldehyd als Nebenprodukt gebildet haben musste. Er beschrieb die Reaktion von Ethen mit Synthesegas in Anwesenheit eines Cobalt-Thorium-Katalysators zu Propionaldehyd und Diethylketon [4-5]. Mit seinem Patent aus dem Jahre 1938 mit dem Namen „Oxosynthese“ setzte er den Grundstein für die Hydroformylierungschemie [4-5]. Die Firma Ruhrchemie (Arbeitgeber von O. Roelen) betrieb die erste Anlage 1940 mit einer Kapazität für Fettalkohole von 70000 t/a, diese wurde allerdings nach dem 2. Weltkrieg nicht mehr in Betrieb genommen. Bedeutende Verfahren entwickelten anschließend Firmen wie BASF, Union Carbide Corporation, Shell und Ruhrchemie. Somit entstanden unterschiedliche Verfahrensvarianten, die unter den Namen BASF-Verfahren, Exxon-Verfahren, Shell-Verfahren, UCC-Verfahren und das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren in der Literatur zu finden sind [6-10].

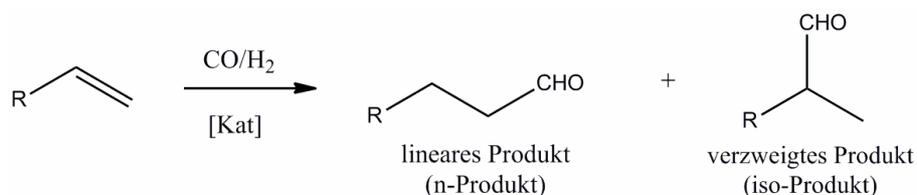


Abbildung 1.1. Reaktionsgleichung der Hydroformylierung

Formal wird bei der Hydroformylierung (siehe Abbildung 1.1.) ein Wasserstoffmolekül und eine Formyl (CO)-Gruppe an eine Doppelbindung eines Alkens (Olefin) addiert. Für die Hydroformylierung werden Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid und ein Übergangsmetall-Katalysator verwendet. Die Addition der Formylgruppe kann sowohl an das

endständige C-Atom der Doppelbindung erfolgen als auch an das nachfolgende C-Atom, so dass ein Gemisch aus linearen (n-Produkt) und verzweigten Aldehyden (iso-Produkt) entstehen [11]. Dies wird mit der n/iso-Selektivität bezeichnet, es wird damit der Anteil des erwünschten Produktes (n-Aldehyd) gegenüber den isomeren Aldehyden charakterisiert.

Mit einer Kapazität von rund 8 Millionen Jahrestonnen (2010) gehört die Produktion dieser aliphatischen Aldehyde zu den bedeutendsten industriellen Umsetzungen in der homogenen Katalyse [1-2]. Langkettige lineare Aldehyde gehören zu den Basischemikalien aus denen durch eine Hydrierung Alkohole generiert werden können. Diese können wiederum zu Weichmachern für PVC, Tensidrohstoffen für Wasch- und Reinigungsmittel, für Lösungsmittel und/oder Polymere weiterverarbeitet werden [1, 12-14].

In den Prinzipien der „Grünen Lösungsmittel“ (Green solvents) ist verankert, dass eine Vermeidung von Abfällen besser ist als eine Entsorgung. Das Vermeiden von gesundheitsschädlichen oder giftigen Chemikalien und Abbauprodukten ist der Entsorgung vorzuziehen und eine effiziente Atomausbeute und Energiebilanz ist notwendig. Die Verwendung von erneuerbaren Energien und Rohstoffen sind ebenso wichtig wie kurze Reaktionswege und eine sichere Prozessführung. Damit kann eine Umweltbelastung und eine gesundheitliche Belastung minimiert und eine Chemie mit Nachhaltigkeitscharakter gefördert werden [15-17].

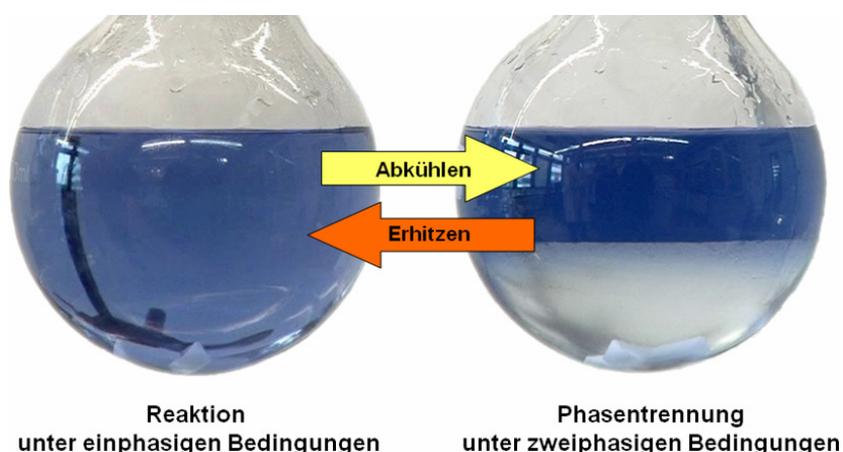


Abbildung 1.2. Schaltbare Lösungsmittel (tunable solvents) [18]

Dementsprechend ist die Forschung an alternativen Lösungsmittelsystemen von enormer Bedeutung. Wasser ist somit einer der Favoriten, wenn es um ein ungiftiges, nicht brennbares und umweltfreundliches Lösungsmittel geht. Dazu ist Wasser auch preisgünstig und in nahezu unbegrenzter Menge verfügbar.

Schaltbare Lösungsmittel (tunable solvents) sind eine sehr gute Alternative, um einen nachhaltigen und umweltbewussten Prozess für die Hydroformylierung langkettiger Olefine zu entwickeln. Die Schaltbarkeit der Lösungsmittelsysteme durch Temperatur, Druck, Dichte oder pH-Wert sind von großem Vorteil und begründen den wissenschaftlichen Stellenwert [19-20]. Leichte Änderung der Parameter führen von einem Zustand zum einem anderen Zustand, welcher nach Bedarf schnell wieder rückgängig zu machen ist. In Abbildung 1.2. ist somit die Reaktion bei höherer Temperatur im homogenen Medium und nach Temperaturerniedrigung eine schnelle und einfache Phasentrennung möglich. Beispiel hierfür sind thermomorphe Mehrkomponenten Lösungsmittelsysteme (TML), die in den Arbeiten von Behr [21-33] benutzt werden. Beispiele für die Verwendung von „grünen Lösungsmitteln“ sind zum Beispiel überkritisches CO₂ [34-49] und ionische Flüssigkeiten [50-61], um nur einige zu nennen.

In dieser Arbeit sollte ein Konzept für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Olefine entwickelt werden, basierend auf einer einfachen und effizienten Rückführung der wässrigen Katalysatorphase, ähnlich der Flüssig-flüssig Zweiphasenkatalyse des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozesses. Es war dabei zu berücksichtigen, dass längerkettige Olefine (> C₆) schlechter als Propen oder Buten in der wässrigen katalysatorhaltigen Phase löslich sind. Es ist zwingend notwendig, einen Lösevermittler wie Tenside oder polare Lösungsmittel zu verwenden, wenn eine Hydroformylierung langkettiger Olefine erfolgen soll.

In den Arbeiten von Haumann [62-63] und Yildiz [64] wurde die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Olefine erfolgreich mit dem wasserlöslichen Liganden TPPTS in Mikroemulsionen durchgeführt, allerdings führte die Reaktion zu geringeren n/iso-Selektivitäten (75:25). Daher sollte ein selektiver und wasserlöslicher Katalysator gefunden werden, der die Hydroformylierungsreaktion mit hoher Selektivität zum linearen Aldehyd

ermöglicht.

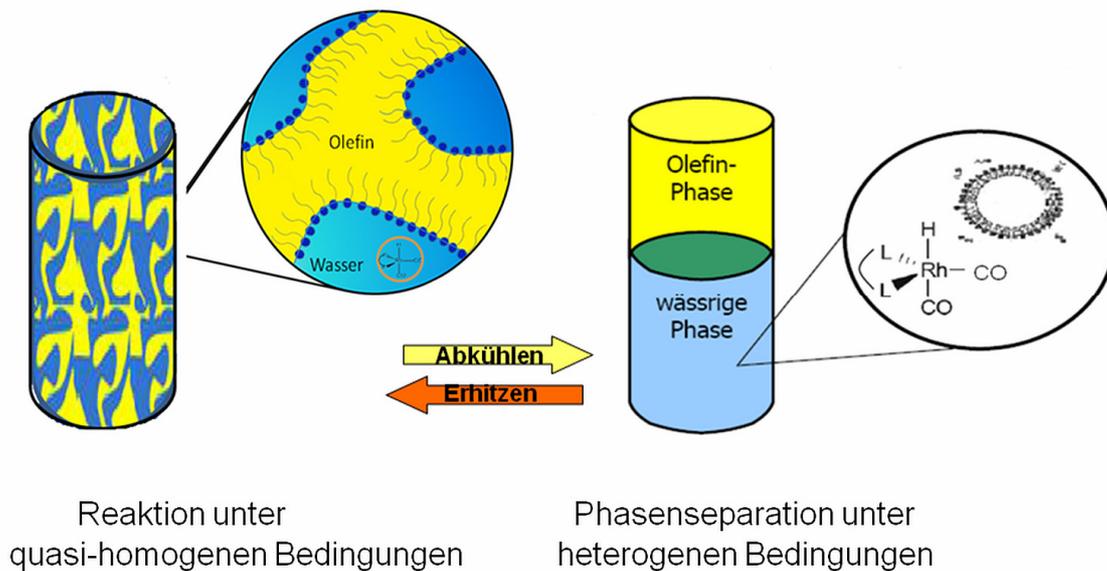


Abbildung 1.3. Schema unterschiedlicher Bedingungen für die Reaktion und der Phasenseparation durch Temperaturveränderung

Des Weiteren sollte ein schaltbares System (tunable solvent system) auf der Basis von Mikroemulsionen gefunden werden, welches die Separation der Katalysatorphase von der Produktphase nach der Reaktion durch einfache Temperaturveränderung gestattet (siehe Abbildungen 1.2. und 1.3.). Nicht nur die Wahl des nichtionischen Tensids war von Bedeutung, sondern auch das Phasenverhalten der Mikroemulsion galt es zu untersuchen. Eine Minimierung bzw. Verhinderung des Katalysatorverlustes war ebenso wichtig wie eine nachhaltige und umweltfreundliche Synthese von linearen Aldehyden aus langkettigen Olefinen zu finden.

2 Theorie

In der chemischen Industrie werden rund 80 % aller Prozesse mit einem Katalysator durchgeführt. Dabei entfallen 21 % auf Polymere, 27 % auf Chemikalien, 30 % Umwelttechnik und 22 % auf Raffinerie-Prozesse [1].

Es wird unterschieden zwischen:

- *heterogener Katalyse* (Katalysator liegt in einer anderen Phase vor als die chemische Reaktion)
- *homogener Katalyse* (Katalysator und Reaktanten liegen in derselben Phase vor) und
- der *Biokatalyse* (als homogener Katalysator fungiert ein Enzym).

2.1. Homogene Katalyse

Durch Metallkomplexe katalysierte Reaktionen sind die am meisten angewandten Reaktionen in der homogenen Katalyse. Das Hauptkonzept in der homogenen Katalyse ist die vielfache Wiederverwendbarkeit des oftmals teuren Edelmetall-Katalysators. Daher ist ein großer Teil der Forschung auf ein gut funktionierendes Katalysatorrecycling ausgerichtet. Der Vorteil der homogenen Katalyse liegt in der hohen *n/iso*-Selektivität und den oft milderen Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur. Des Weiteren sind die Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse leichter untersuchbar, so dass eine bessere Katalysatorentwicklung und -optimierung möglich ist. Aufgrund der Einphasigkeit (homogene Lösung) der Reaktion spielen Wärme- und Stofftransport-Phänomene im Gegensatz zur heterogenen Katalyse kaum eine Rolle.

2.1.1. Immobilisierung homogener Katalysatoren

Betrachtet man die Effizienz und Wirtschaftlichkeit von Katalysatoren, so lassen sich diese in zwei Gruppen einteilen. Wird nur eine sehr geringe Menge an Katalysator gebraucht und die Wertschöpfung des Produktes ist sehr groß, ist

ein Recycling des Katalysators nicht notwendig. In den meisten Fällen werden allerdings Edelmetalle, die sehr kostenintensiv sind, für die homogene Katalyse eingesetzt. Nicht zu vernachlässigen sind auch die enormen Kosten für spezielle Liganden, so dass es aus wirtschaftlicher Sicht für einen Prozess unabdingbar ist, eine Wiederverwendung eines Katalysator-Ligand-Komplexes zu entwickeln. Dies kann, wie im Oxo-Prozess der BASF, über eine separate Regenerierung des Cobalt-Katalysators ermöglicht werden [65-66], oder wie im UCC-Verfahren für langkettige Olefine über eine anschließende Extraktion mit Wasser, bei der der Katalysator vom Produkt getrennt wird [67]. In Abbildung 2.1. sind weitere Möglichkeiten für die Wiedergewinnung homogener Katalysatoren aufgezeigt [68-75]. Dazu wird der Katalysator quasi heterogenisiert. Man spricht von einer Immobilisierung des homogenen Katalysators, es werden die Vorteile der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse zusammengeführt. In der Literatur gibt es dazu verschiedene Ansätze. Eine einfache Methode ist die Verwendung von heterogenen Trägermaterialien wie zum Beispiel anorganischer Festkörper (Silika [76], Sol-Gel [77-81] oder mikroporöser und mesoporöser Materialien [82]). Aber auch durch die Verwendung organischer Polymere wie Polystyrol-derivate [83-84] oder Dendrimere [85], können die aktiven Katalysatoren immobilisiert werden [76-85]. Eine Herausforderung dabei ist das Leaching des Katalysators in die Produktphase sowie die thermische Stabilität während der Reaktion. Eine weitere Methode für die Herstellung trägergebundener Katalysatoren ist die Aufbringung von Flüssigkeitsfilmen auf feste Träger, die die Katalysatoren aufnehmen. Dazu gehören SLPC (supported liquid phase catalysis), hier findet eine Adsorption von organischen Lösungsmitteln auf einen Träger statt und im besonderen Fall der SAPC (supported aqueous phase catalysis) wird eine wässrige Katalysatorphase aufgetragen [86-87]. Flüssig-flüssig Mehrphasensysteme können in verschiedene Methoden der Wiedergewinnung des Katalysators unterteilt werden, wobei es jedoch zu Überschneidungen bzw. zu Kombinationen aus zwei (oder mehr) verschiedenen Methoden kommen kann [73-75]. Ein bekanntes Beispiel solch einer Kombination aus Flüssig-fest Mehrphasensystemen ist die SILP-Technologie mit geträgerten ionischen Flüssigkeiten [51-55].

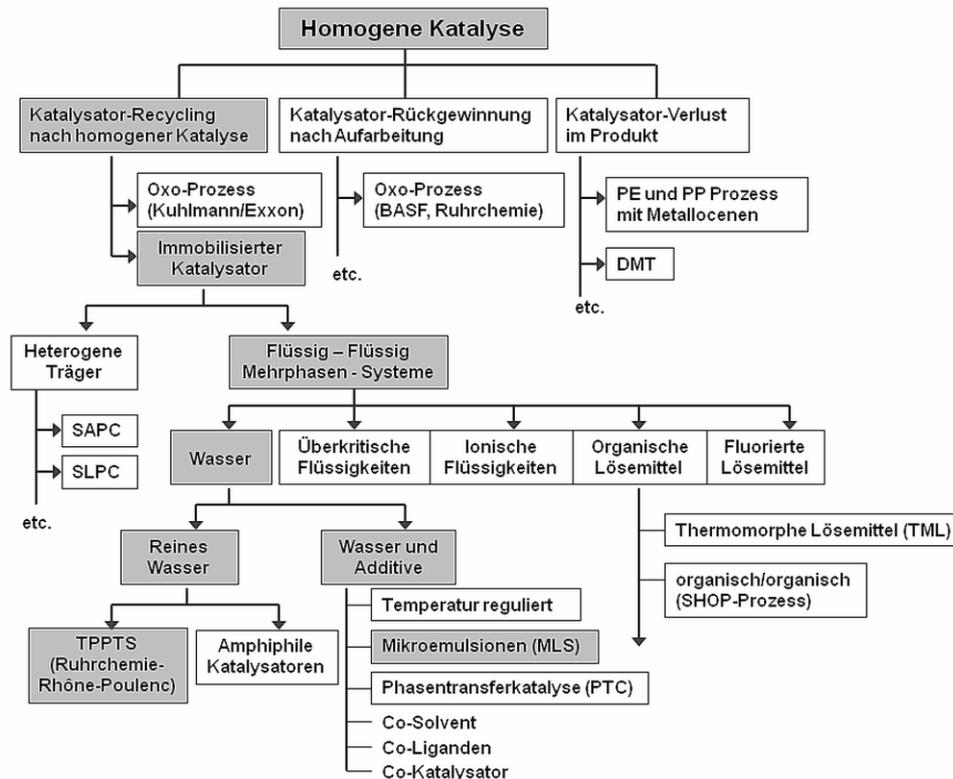


Abbildung 2.1. Homogene Katalyse - Möglichkeiten des Katalysator-Recyclings [70]

Der einfachste Fall der Wiedergewinnung des Katalysators wird durch die Flüssig-flüssig Zweiphasen-Katalyse realisiert; hier ist der aktive Katalysator in einer der beiden flüssigen Phasen gelöst. In der organisch/organisch Zweiphasen-Katalyse werden zwei nicht mischbare organische Flüssigkeiten verwendet, in denen der Katalysator in einem der Lösungsmittel gelöst ist und das Produkt in der anderen Flüssigkeit. Dieses Konzept wird im SHOP-Prozess zur Herstellung von linearen α -Olefinen durch Ethen-Oligomerisierung erfolgreich umgesetzt [3]. Daneben gibt es die wässrig/organische Zweiphasenkatalyse, deren berühmtestes Beispiel der Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozess ist [88-89]. Einen Sonderfall stellt dabei die mizellare Katalyse dar, die in unserem Arbeitskreis durch Haumann und Yildiz erfolgreich bearbeitet wurde. Auf diese Systeme wird in den nachfolgenden Kapiteln genauer eingegangen [62-64].

Weitere Möglichkeiten der Mehrphasenkatalyse werden auch unter dem Konzept der „grünen Chemie“ (Green Chemistry) geführt. Als Katalysatorphase werden dort polare Lösungsmittel, fluorierte Lösungsmittel [90-92], ionische Flüssigkeiten [48-60] oder überkritisches Kohlendioxid [34-44] eingesetzt. Weitere Sonderfälle für die Flüssig - flüssig Zweiphasenkatalyse können sich durch die Modifizierung von Liganden wie zum Beispiel in den Arbeiten von Vogt et al. (2010) durch POSS-Liganden ergeben [93]. Eine weitere Möglichkeit zur Rückführung des Katalysators ist die Verwendung von Calix[4]-arenen [94] oder Cyclodextrinen [95-98]. Zur Aktivitätssteigerung in der Zweiphasenkatalyse können Lösungsmittel wie Ethylenglykol als Cosolvent [99-101] eingesetzt werden bzw. durch die Verwendung eines Co-Katalysators führen diese zur Steigerung der Katalysatoraktivität [1, 70, 100].

In der organischen Chemie wird unter Phasentransferkatalyse (PTC) ein System aus zwei Flüssigphasen und einem Katalysator, der zwischen beiden Phasen wandern kann, verstanden. Dabei handelt es sich oft um wässrig/organische Systeme. Kronenether oder quaternäre Ammoniumionen können ionische Reaktionspartner von einer Flüssigphase in die andere extrahieren [103-104]. Die PTC sollte allerdings nicht mit dem Prinzip der Mizellaren Katalyse bzw. Katalyse in Mikroemulsionen verwechselt werden. In Mikroemulsionen werden die Reaktanten an der Phasengrenzfläche zwischen Öl (organische Flüssigphase) und Wasser zur Reaktion gebracht, das heißt, je nach Phasenverhalten ist eine Dispersion von Wasser in Öl (w/o) oder Öl in Wasser (o/w) möglich [105]. Hier kann man von einer Mikroheterogenisierung des homogenen Katalysators in kolloidalen Dispersionen sprechen, anstelle der klassischen Flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse [1-2]. Dieses wird im Kapitel 2.4.1. genauer betrachtet.

Eine Möglichkeit zur Kombination mehrerer Konzepte in der Mehrphasenkatalyse ist die temperaturgesteuerte Katalyse, die sowohl organisch/organisch als auch organisch/wässrig stattfinden kann. Diese wird bereits erfolgreich in verschiedenen Arbeitskreisen umgesetzt. Dazu gehören die temperaturgesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (thermomorphen; TML) aus dem Arbeitskreis Behr [21-33], temperaturgesteuerte Phasentransferkatalyse (TPTC) [106], temperaturgesteuerte fluorhaltige

Lösungsmittelsysteme [107-108] wie auch temperaturgesteuerte Systeme mit polymergebundenen Katalysatoren [109-110]. Wie zu erkennen ist, sind der Kombination keine Grenzen gesetzt, um ein effektives Recycling des homogenen Katalysators zu entwickeln [1].

Anhand der Abbildung 2.1. soll ein kurzer Überblick über die Rückgewinnung von homogenen Katalysatoren gegeben werden. In der Literatur sind auch noch andere Methoden des Recycling zu finden. In den kommenden Abschnitten werden eine ausführlichere Betrachtung der wässrig/organischen Zweiphasenkatalyse und der Einsatz der Mikroemulsionssysteme erfolgen.

2.2. Zweiphasenkatalyse

Zu den bekanntesten industriell genutzten Verfahren der Zweiphasenkatalyse gehört das Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren. 1984 ging in Oberhausen (Deutschland) die erste Anlage mit einer Kapazität von 100.000 t/a für die Hydroformylierung von Propen zum n-Butanal in Betrieb [3, 70].

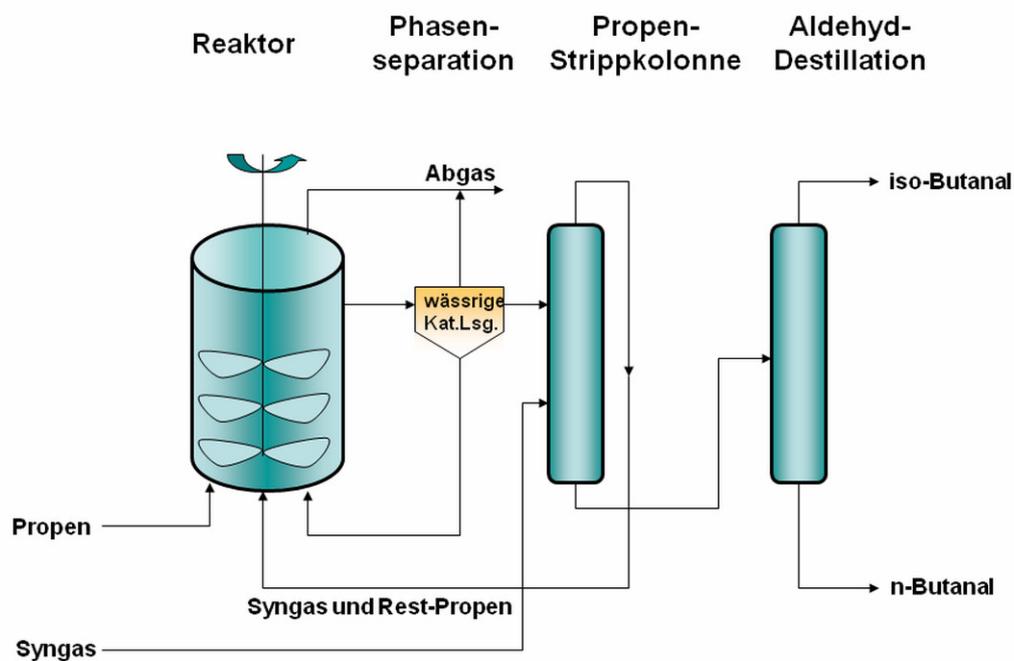


Abbildung 2.2. Schema des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens [1]

In diesem Verfahren sind der Reaktant und das Produkt in der organischen Phase enthalten, während in der zweiten wässrigen Phase der Katalysator-Ligand-Komplex gelöst ist. Als wasserlöslicher Ligand wird in diesem Fall der einzähnige sulfonierte Ligand TPPTS (Tri(m-sulfonatophenyl)phosphin-Trinatriumsalz) verwendet [111]. In Abbildung 2.2. ist das Fließschema des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozesses dargestellt. In dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor mit Begasungsrührer findet die Hydroformylierung von Propen zu Butanal statt. Dafür werden das Propen (gasförmig) und das Synthesegas von unten in eine wässrige Rhodium-TPPTS-Lösung eingeleitet. Über einen Phasenabscheider (Dekanter) werden die wässrige katalysatorhaltige Phase und die organische Olefin/Aldehyd-Phase nach der Reaktion getrennt. In der Propen-Strippkolonnen wird das nicht umgesetzte Olefin mithilfe des eingeleiteten Synthesegases am Kopf der Kolonne abgezogen und steht somit wieder für die Reaktion zur Verfügung.

Der Rohaldehyd wird in der nächsten Kolonne destillativ in iso- und n-Butanal getrennt [1]. Es werden hohe Umsätze von bis zu 98 % erzielt, die n/iso-Selektivität liegt dabei bei 75:25 (linearen zu verzweigter Aldehyd). Der Ligand TPPTS wird in einem Überschuss von mehr als 20:1 (Ligand:Metall) eingesetzt, so dass ein Rhodiumverlust unter 1 ppm erreicht wird [112].

2.3. Katalyse in Mikroemulsionssystemen (MLS)

In dieser Arbeit soll 1-Dodecen zum Tridecanal umgesetzt und dafür ein wässrig/organisches Zweiphasensystem benutzt werden. So einfach wie im Fall des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozesses kann dies nicht umgesetzt werden, da langkettige Olefine mit einer Kohlenwasserstoffkette mit mehr als 6 C-Atomen ($\geq C_6$) eine sehr viel niedrigere Löslichkeit in Wasser haben als kurzkettige Olefine wie Propen oder Buten. In Abbildung 2.3. ist die Löslichkeit der Olefine in Wasser dargestellt [113]. Somit sind langkettige Olefine ($\geq C_6$) für die Zweiphasenkatalyse nach dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahren nicht umsetzbar. Durch die Zugabe von polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Ethanol [114] kann die Löslichkeit zwar erhöht werden, allerdings kommt es dabei zu einem höheren Katalysatorverlust in die organische Phase.

In dieser Arbeit wird die Hydroformylierung langkettiger Olefine durch die Nutzung von nichtionischen Tensiden ermöglicht, die ein Mikroemulsionssystem bilden, welches die Reaktanten quasi homogenisiert, aber dennoch über eine Temperatursteuerung die Phasenseparation ermöglicht. Die Nutzung dieses Effektes wird eingehender in den kommenden Kapiteln vorgestellt.

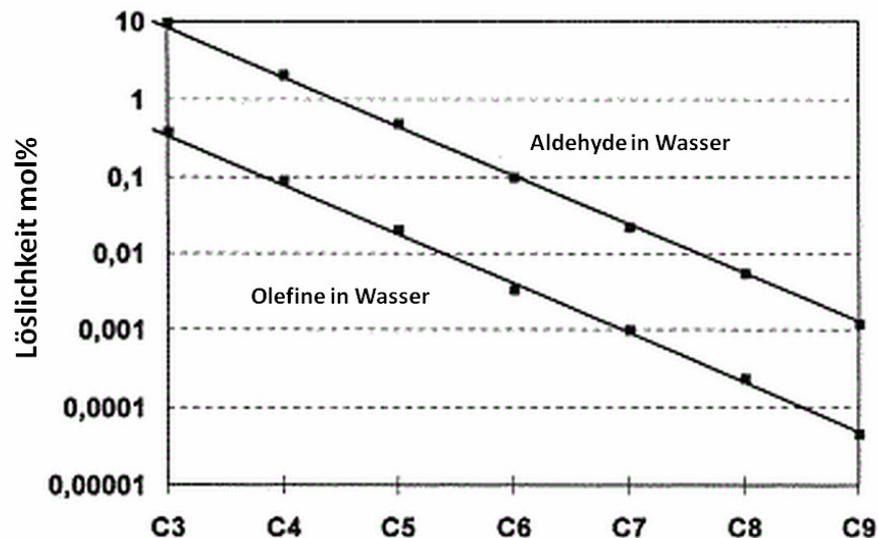


Abbildung 2.3. Löslichkeit von Olefin bzw. Aldehyde in Wasser [113,115]

2.4. Konzept der Mehrphasenreaktion und des Katalysator-Recyclings

Mehrphasensysteme für die quasi-homogene Katalyse einzusetzen bieten den großen Vorteil, eine Reaktionsführung im einphasigen Bereich und eine Produktseparation in einem zwei- oder dreiphasigen System durchführen zu können, wobei hier unter Mehrphasensystem zu verstehen ist, dass eine wässrige katalysatorhaltige Phase mit einer organischen Olefin-Phase in Kontakt gebracht werden soll, bei der die Hilfe eines Lösevermittlers notwendig ist. Als Lösevermittler werden hier amphiphile Substanzen wie zum Beispiel nichtionische Tenside verwendet. Tinucci und Platone (1994) untersuchten Hydroformylierungen mit anionischen und nichtionischen Tensiden und patentierten 1990 den Einsatz von kurzkettigen Alkoholen als Cotensid [116].

Chen et al. (1999) und Vyve et al. (1999) untersuchten Mikroemulsionen mit Tensiden der Gruppe der Alkylpolyethoxylate und dem ionischen Tensid CTAB für die Hydroformylierung von 1-Dodecen [117-119]. Wie auch in den Arbeiten von Haumann und Yildiz et al. (2002) wurde der wasserlöslichen Liganden TPPTS aus dem Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozess eingesetzt [62-64]. Allerdings wurde für die Bildung der Mikroemulsion auf nichtionische Tenside zurückgegriffen ohne weitere Cotenside oder Lösungsmittel einzusetzen. Ähnliche Ansätze wurden in der Arbeitsgruppe Schumpe et al. (2005) verfolgt [120].

Anhand dieses Konzeptes wurde ein Reaktions-Separations-Prozess erarbeitet, welches eine quasi-homogene Hydroformylierungsreaktion, aber auch eine effektive Katalysator-Rückführung ermöglicht. Dieses Konzept soll im Gemeinschafts-Projekt des SFB TR 63 (Inprompt) in technischer Hinsicht realisiert werden. In Abbildung 2.4. ist das Recycling-Konzept schematisch dargestellt. Nach erfolgter Reaktion wird das System unter Temperaturerniedrigung im Wärmeaustauscher in einen Phasentrenner (Dekanter) geleitet, um dort die wässrige, katalysatorhaltige Phase von der Reaktant/Produkt-Phase zu trennen. Die wässrige Phase kann in den Reaktor zurückgeführt und die Reaktant/Produkt-Phase weiteren Aufarbeitungsschritten unterzogen werden.

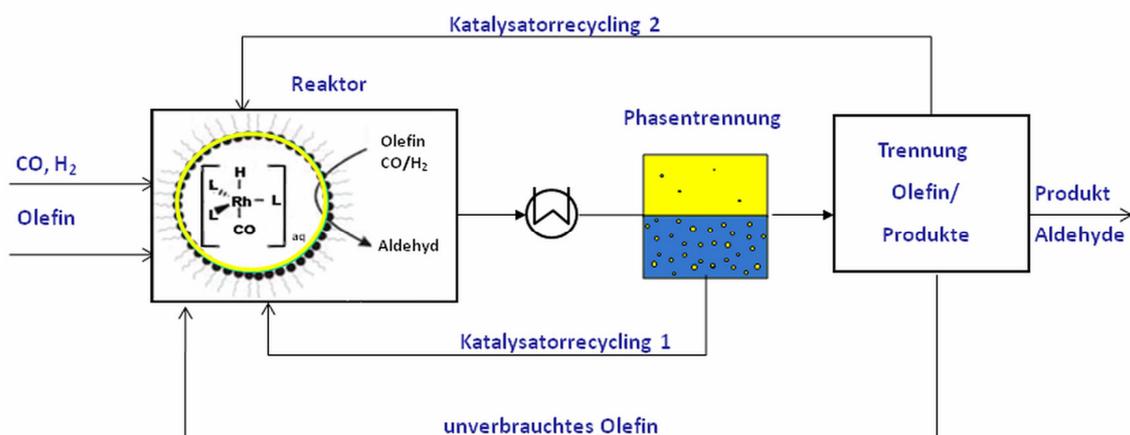


Abbildung 2.4. Recycling-Konzept für die Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mikroemulsionssystemen

Dabei kann zum Beispiel durch Ultrafiltration oder Extraktion restlicher Katalysator aus der organischen Phase gewonnen werden und ebenso unverbrauchtes Olefin wieder eingesetzt werden. In dieser Arbeit wird ein Reaktionsmedium für die Hydroformylierung langkettiger Olefine beispielhaft für 1-Dodecen gesucht, welches auf die Möglichkeit eines kontinuierlichen Prozesses zugeschnitten sein soll. Im Labormaßstab wird die Reaktion untersucht und die Phasenseparation beobachtet. Genaue Phasenuntersuchungen wurden in anderen Teilprojekten des SFB TR 63 durchgeführt und veröffentlicht [121-122]. Die Auslegung einer Miniplant erfolgt in der Arbeitsgruppe von Prof. Wozny [123]. Die Ermittlung von kinetischen Daten geschieht in der Arbeitsgruppe Seidel-Morgenstern in Magdeburg für die Hydroformylierung in thermomorphen Lösungsmittel Systemen (TML) und Mikroemulsionssystemen [124-125].

2.4.1. Mikroemulsionen

Der Begriff „Mikroemulsionen“ wurde von Hoar und Schulmann eingeführt [126]. Sie beschrieben Mehrkomponentensysteme mit einer Zusammensetzung von Wasser, Öl, Tensid und Cotensid. Mikroemulsionssysteme können aus drei oder mehr verschiedenen Stoffen bestehen, wobei bei der Verwendung nicht-ionischer Tenside nur drei Komponenten (Tensid, Wasser und Öl) erforderlich sind. Man spricht dann von einem ternären System. Eine Mikroemulsion bildet sich spontan und ist in ihren Eigenschaften eine optisch isotrope und farblose Flüssigkeit. Sie ist thermodynamisch stabil, reversibel im Temperaturverhalten, zeigt Newtonsches Fließverhalten und kann sehr gut weitere Reagenzien lösen [127]. Nach der Tröpfchengröße werden Emulsionen in Makroemulsionen und Mikroemulsionen unterschieden. In Mikroemulsionen haben die Tröpfchen einen ungefähren Durchmesser von 10 bis 200 nm, so dass sie zu den kolloidalen Systemen gezählt werden. Bei Makroemulsionen können die Tröpfchen zwischen 1 bis 90 µm betragen [64, 128-129]. Mikroemulsionen sind durch die Arbeiten von Friberg, Kahlweit und Strey hinsichtlich Definition und thermodynamischen Verhaltens eingehend untersucht worden [130-141]. Technische Anwendungen finden sich in der Pharmazie (Nanokapseln), im Pflanzenschutz und in der Lebensmittelindustrie, aber auch in der

Polymerisationchemie (Emulsionspolymerisation) [127].

2.4.2. Phasenverhalten von Mikroemulsionen

Zur Verdeutlichung des Phasenverhaltens der ternären Mischung wird das Gibbs'sche Phasendiagramm zur Hilfe genommen, welches in Abbildung 2.5. dargestellt ist [127].

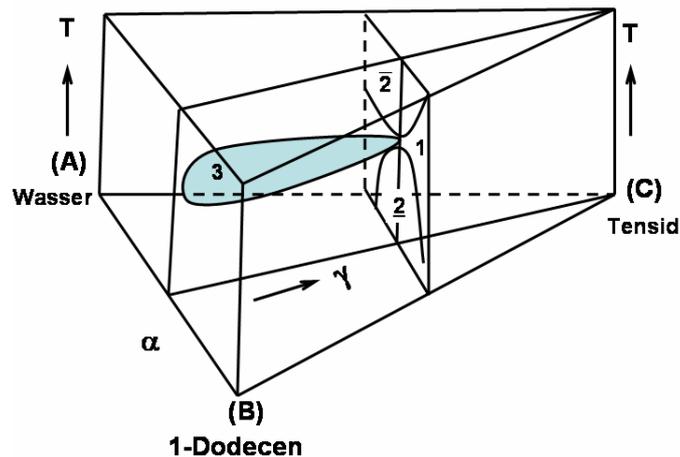


Abbildung 2.5. Gibbs'sches Phasenprisma [127]

Für ein konstantes Verhältnis Wasser/Öl ($\alpha = 0.5$) kann ein „Kahlweit'scher Fisch“ (blauer Körper) beobachtet werden. Dieser T- γ -Querschnitt aus dem Phasenprisma erleichtert die Beurteilung der Phasenzustände, man spricht dabei vom pseudobinären Phasendiagramm, wobei α den Massenbruch des Öls (1-Dodecen) im Öl-Wasser-Gemisch charakterisiert und γ für den Massenanteil des Tensids in der Gesamtmischung steht.

$$\alpha = \frac{m_{1\text{-Dodecen}}}{m_{1\text{-Dodecen}} + m_{\text{Wasser}}} \quad (1) \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{1\text{-Dodecen}} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Tensid}}} \quad (2)$$

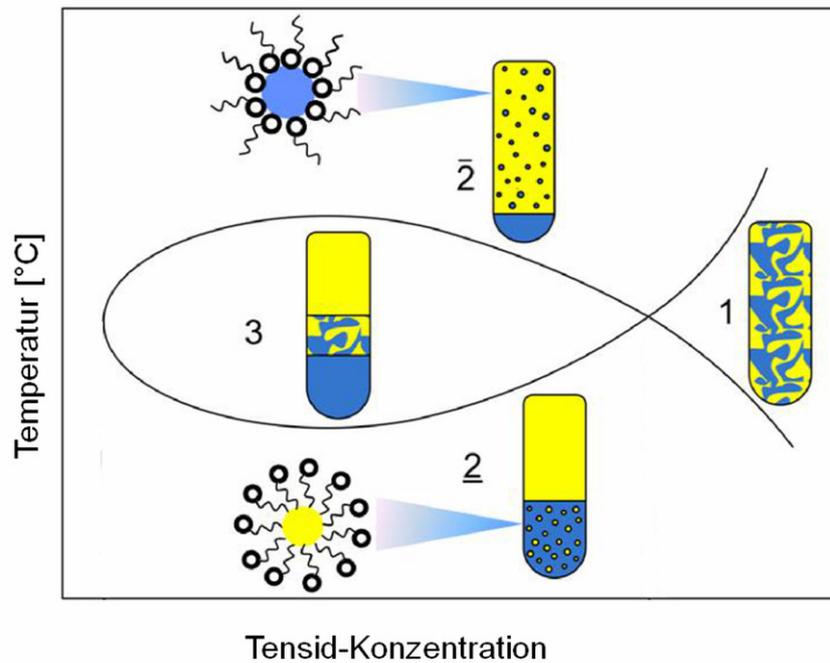


Abbildung 2.6. Phasendiagramm für nichtionische Tenside ($\alpha = 0.5$) [122]

In Abbildung 2.6. ist das Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur und des Tensid-Massenanteils gezeigt. Der „Fisch-Körper“ entspricht dem Dreiphasengebiet und der „Fisch-Schwanz“ charakterisiert das Einphasengebiet. Im Dreiphasengebiet ist das Tensid hauptsächlich in der Mittelphase und steht im Gleichgewicht mit einer Ölphase (oben) und einer Wasserphase (unten). Bei niedrigen Temperaturen (unter dem Fisch) spricht man vom $\underline{2}$ - (2unten) - Phasengebiet, hier bilden sich in der wässrigen Phase normale Mizellen aus, die Öltröpfchen solubilisieren können. Diese wässrige und tensidreiche Phase steht mit der öligen Exzessphase im Gleichgewicht. Bei höheren Temperaturen (über dem Fisch) erhält man das $\bar{2}$ (2oben)-Phasengebiet. Dabei ist das Tensid in der organischen Phase gelöst und es bilden sich inverse Mizellen, die Wassertropfen in der Ölphase solubilisieren können in der Ölphase. Die untere wässrige Exzessphase steht dabei mit der tensidreichen Ölphase im Gleichgewicht.

Das Einphasen- und Dreiphasengebiet ist durch eine bikontinuierliche Struktur charakterisiert. Solch eine Struktur ist in Abbildung 2.7. skizziert. Es bildet sich eine dynamische Schwammstruktur aus, in der sich netzwerkartig die Öl (1-Dodecen)-Kanäle und Wasser-Kanäle durchdringen. In der bikontinuierlichen Phase sind Wasser und Öl zu etwa gleichen Anteilen enthalten [127]. Das Tensid lagert sich an die Grenzfläche zwischen Öl und Wasser an, so dass der hydrophile Kopf zur Wasserphase zeigt und die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette zur Öl-Phase. Der wasserlösliche Katalysator-Komplex kann sich damit ebenso an der Grenzfläche anlagern und so die Hydroformylierung der langkettigen Olefine zu den Aldehyden ermöglichen.

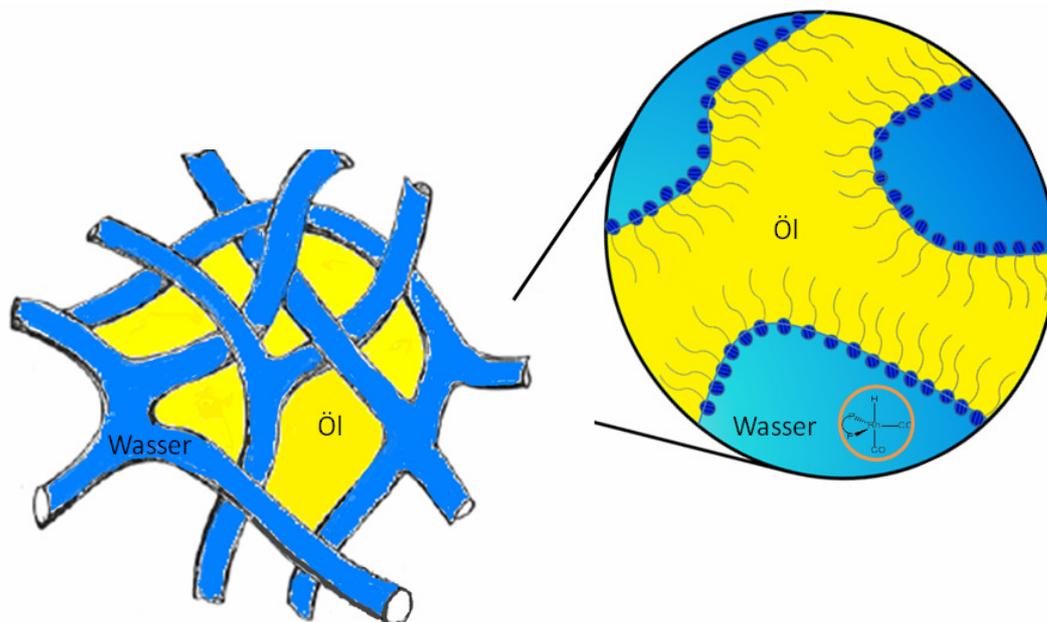


Abbildung 2.7. Schema der Schwammstruktur der bikontinuierlichen Phase (einphasige und dreiphasige Mikroemulsion)[18]

In Abbildung 2.8. ist das Phasenverhalten für ein ternäres System bei konstanter Temperatur in einem Gibbs'schen Phasendreieck zusammengefasst. Es handelt sich dabei um ein Dreieckskoordinatensystem, in dem je eine Komponente einer Ecke zugeordnet wird. Die Ecken des Dreiecks symbolisieren die reine

Komponente zu 100 Gew.-%. In der wasserreichen Ecke bilden sich die Mizellen in der wässrigen Lösung aus, man spricht von einer o/w (Öl in Wasser)-Mikroemulsion. Auf der rechten Seite ist eine inverse Mizelle dargestellt, hier ist eine w/o (Wasser in Öl)-Mikroemulsion vorhanden. Zwischen beiden Fällen bildet sich die bikontinuierliche Phase, mit Öl- und Wasserdomänen aus. Von wässrig-mizellaren bzw. invers-mizellaren Medien spricht man, wenn sich die Zusammensetzung der ternären Mischung in den äußersten Ecken im Phasen-Dreieck befindet. Anhand dieses Koordinaten-Dreiecks lässt sich die Zusammensetzung einfach ermitteln. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit ist für jede Temperatur ein neues Phasen-Dreieck zu erstellen [127].

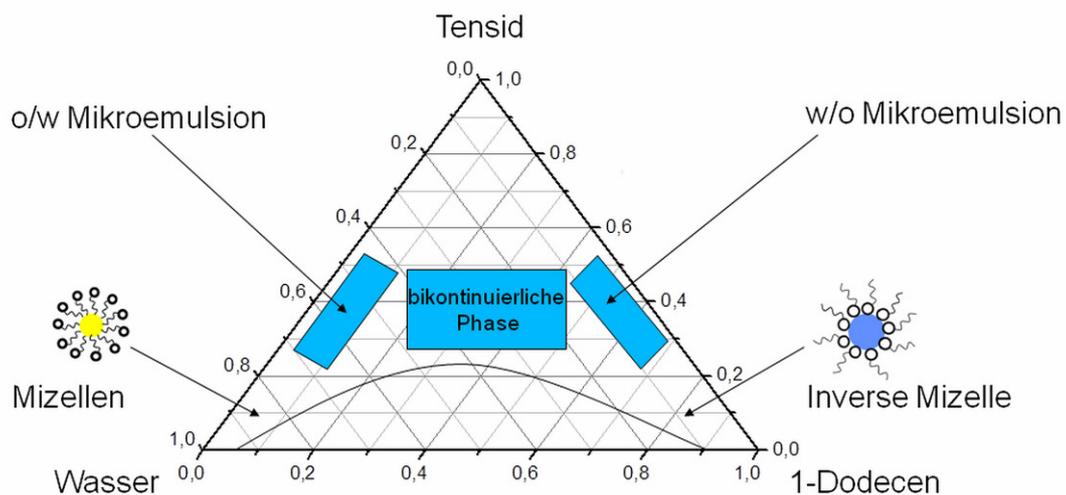


Abbildung 2.8. Dreieckskoordinaten-Diagramm als Zusammenfassung für verschiedene Mikroemulsionsgebiete ($p, T = \text{konst.}$) [127]

Nichtionische technische Tenside

Als nichtionische Tenside werden Tenside bezeichnet, die nicht dissoziierbare funktionelle Gruppen enthalten. Allerdings sind nichtionische Tenside wie auch alle anderen Tenside aus zwei verschiedenen Bestandteilen aufgebaut, den hydrophilen (polaren) und hydrophoben (unpolaren) Teil (siehe Abbildung 2.9.).

Der unpolare Bestandteil ist eine Kohlenwasserstoffkette, meistens ein Fettalkohol (C12 bis C18) oder ein Octyl- bzw. Nonylphenol. Die polare Gruppe enthält oft Ethoxylatgruppen (O-C₂H₄) [141-144].

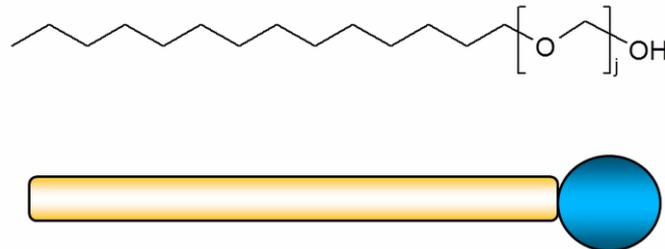


Abbildung 2.9. Schematische Struktur nichtionischer Tenside C_iE_j mit i = Länge der Kohlenwasserstoffkette und j = Länge der Ethoxylat-Gruppe

Tenside können in unterschiedliche Formen aggregieren. Es können sich sowohl Kugeln, Stäbchen oder gar mehrere Schichten durch Anlagerung der Tenside ausbilden. Ab einer bestimmten Konzentration an Tensiden (cmc = Mizellbildungskonzentration) bilden sich diese Aggregate spontan. Die cmc ist abhängig vom Medium, der Temperatur und der Struktur des jeweiligen Tensids [141].

In dieser Arbeit werden die Tenside in folgende Gruppen unterteilt. NPEO (Nonylphenoethoxylate) sind Tenside mit einem aromatischen Ring in der Kohlenwasserstoffkette. AEO (Alkylethoxylate) sind Tenside mit einer linearen Kohlenwasserstoffkette. Unter „verzweigte“ sind solche Tenside zu verstehen, die eine Seitenkette an der linearen Kohlenwasserstoffkette aufweisen. Tensid-Strukturen werden in dieser Arbeit mit dem Index j für den Ethoxylierungsgrad und dem Index i für die Kohlenstoffanzahl in der Kohlenwasserstoffkette angegeben (siehe Tabelle 5.2.).

Die Lage und Form des Kahlweit'sche Fisch im Phasendiagramm der ternären Mischung von Wasser, Öl und Tensid wird davon beeinflusst, mit welcher Reinheit die Tenside eingesetzt werden [119]. In dieser Arbeit werden für die Bildung der Mikroemulsion technische Tenside verwendet. Es ist dabei zu

beachten, dass in technischen Tensiden die Länge der Ethoxylat-Kette in einem bestimmten Bereich variieren kann (siehe Abbildung 2.10.). Des Weiteren können technische Tenside Restalkohole oder Stabilisatoren aus dem Herstellungsprozess enthalten, die das Phasenverhalten nachweislich beeinflussen [119]. In den Arbeiten von Strey und Kahlweit wurden ausführlich Phasengleichgewichte mit diesen komplexen Mischungen diskutiert [131-133].

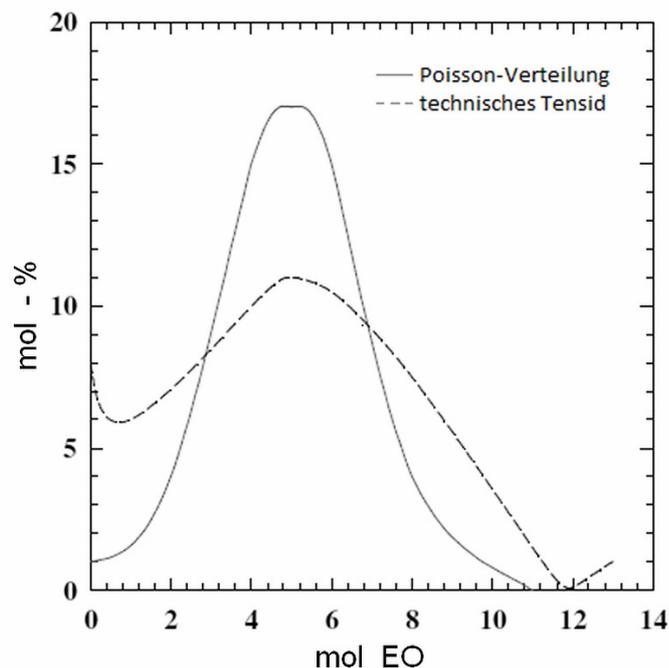


Abbildung 2.10. Verteilung des Ethoxylierungsgrades technischer Tenside [133]

2.5. Liganden für wasserlösliche Katalysatoren

Liganden sind in der homogenen Katalyse unverzichtbar, da diese die *n*/iso-Selektivität der Reaktion enorm zu steigern vermögen. Es wird in einzählige (Monoligand) und zweizählige (Chelat-Ligand) Liganden unterschieden. Als Donoratome können unter anderem Phosphor, Stickstoff und Sauerstoff dienen. Für die Hydroformylierung werden hier Phosphine (PR_3) und Phosphite (P(OR)_3) vorgestellt. Daneben gibt es auch Phosponite (RP(OR)_2) und Phosphinite ($\text{R}_2\text{P(OR)}$), für den Rest R können sowohl Alkyl-Gruppen als auch Aryl-Gruppen

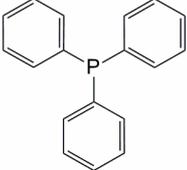
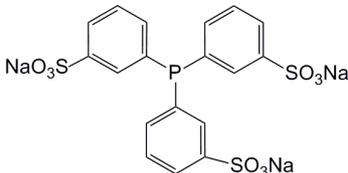
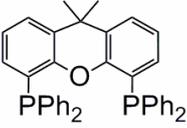
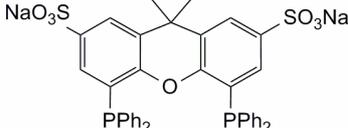
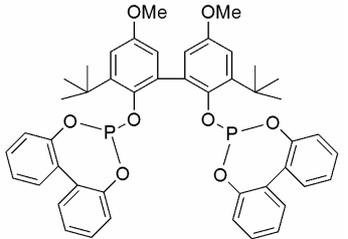
fungieren [1]. Für die wässrig/organische Mehrphasenkatalyse sollte ein Ligand gesucht werden, der bevorzugt in der wässrigen Phase löslich ist. In der Literatur lassen sich dazu eine Vielzahl von Beispielen finden. In den Arbeiten von Bischoff [145-146], Fell [147-149] Goedheijt [150-151], Kohlpaintner und Hanson [152-153] wurden unterschiedliche wasserlösliche Liganden untersucht, sowohl einzähnige als auch Chelatliganden. Zu der Gruppe der wasserlöslichen Liganden gehören ebenso die Chelat-Liganden BISBIS und BINAS. Amphotere Liganden und nichtionische, polare Phosphine stellen weitere Alternativen für wasserlösliche Liganden dar [1, 154-159].

Wie an der Vielzahl der Veröffentlichungen zu erkennen ist, ist die Auswahl geeigneter wasserlöslicher Liganden sehr groß [146-159]. Dabei spielen Aspekte für die Auswahl des Liganden wie Raumerfüllung (Tolman-Winkel), Basizität und Chelat-Komplexe eine entscheidende Rolle. Wichtig für die Auswahl ist jedoch auch die Stabilität, die Verfügbarkeit und Kosteneffizienz eines Liganden [1]. Phosphin-Liganden wie zum Beispiel XantPhos oder TPPTS sind in der Regel wesentlich aktiver, stabiler und leichter herstellbarer als Phosphit-Liganden (z.B. BiPhePhos) [14, 160-162]. Nachteil der Phosphit-Liganden ist, dass Nebenreaktionen wie Hydrolyse, Alkoholyse und Michaelis-Arbuzov-Umlagerung bzw. Folgereaktionen mit dem Produkt auftreten können [154]. Einer der am einfachsten chemisch zugänglichen wasserlöslichen Liganden ist das TPPTS, welcher im Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Prozess eingesetzt wird (siehe Kapitel 2.2). Den Liganden TPPTS für die homogene Katalyse einzusetzen, ist sehr weit verbreitet, wie man an der Vielzahl von Publikationen sieht; dies gilt insbesondere für Reaktionen wie Hydrierung, Hydrocyanierung und Carbonylierung, Kupplungsreaktionen wie Suzuki- und Heck-Reaktion [1, 3, 163]. Für diese Reaktionen ist die wässrige Zweiphasenkatalyse von großem Vorteil. In den Arbeiten von Haumann und Yildiz (2002) wurde ebenfalls der Ligand TPPTS für die Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mikroemulsionen benutzt es konnten hohe Umsätze (ca. 90 %), allerdings mit nur geringe n/iso-Selektivitäten von 75:25 erreicht werden [62-64]. Einzähnige Liganden wie TPPTS können aufgrund der Komplexbildung (siehe Abbildung 2.11.) unselektive Carbonyle bilden; diese werden durch ein zu niedriges Metall/Ligand-Verhältnis sowie höhere Kohlenmonoxid drücke

begünstigt [1, 64,164-165]. In verschiedenen Arbeiten von van Leeuwen et al. wurden Hydroformylierungen mit zweizähligen Liganden untersucht und die Struktur des Katalysators spektroskopisch mit Hochdruck-NMR und Infrarot-Spektroskopie charakterisiert [86, 100, 150, 164-175]. Als Reaktionsmedium sind in diesen Arbeiten sowohl homogene organische Lösungsmittel als auch alternative Medien wie ionische Flüssigkeiten, überkritisches Kohlendioxid und perfluorierte Lösungsmittel verwendet worden (siehe Kapitel 2.1.1.) [34-61,91-98]. In den Arbeiten von Beller, Selent, Baumann und Börner (2011/2012) [176-180] wurden Derivate des BiPhePhos-Liganden in organischen Medien eingesetzt und spektroskopisch mit Hochdruck-NMR untersucht. In diesen Arbeiten konnten ebenso hohe Aktivitäten wie auch n/iso-Selektivitäten (> 99:1) erreicht werden. Auch alternative Edelmetall-Katalysatoren wie Iridium und Palladium wurden in diesem Arbeitskreis getestet allerdings mit geringeren Aktivitäten als bei Verwendung von Rhodium-Katalysatoren [181-183]. In der Arbeitsgruppe Behr wurde der Diphosphit- Ligand BiPhePhos in thermomorphen Lösungsmitteln für die Hydroformylierungen eingesetzt. Dafür wurden als Reaktanten sowohl fossile langkettige Olefine und nachwachsende Rohstoffe wie zum Beispiel Ölsäure, sowie innenständige Olefine wie das trans-4-Octen eingesetzt [21-29].

In Tabelle 2.1. sind die Liganden, die in dieser Arbeit verwendetet wurden, aufgelistet. Bei der Auswahl ging es vor allem um die Verfügbarkeit, Stabilität und Zweizähligkeit eines Ligandens, um damit einen aktiven und selektiven Katalysator für die Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen zu finden.

Tabelle 2.1. Liganden für die Hydroformylierung

Ligand (IUPAC) [CAS-Nr.]	Strukturformel	M [g/mol]	Preis [€/g]
TPP (Triphenylphosphin) [115-86-6]		262.28	0,12 *
TPPTS (Tris-(natrium-meta-sulfonatophenyl)-phosphan) [63995-70-0]		568.42	279,00**
XantPhos (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen) [161265-03-8]		578.62	43,30*
SulfoXantPhos [2,7-Bis(SO3Na)-4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen] [161265-03-8]		784.71	
BiPhePhos (6,6'-[(3,3'-Di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin) [121627-17-6]		786.78	265,00*

(*Sigma Aldrich Nov.12, ** Alfa Aesar Nov. 12)

2.6. Reaktionsmechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung

Durch Vorüberlegungen kann die Auswahl der geeigneten Liganden für die selektive Reaktionsführung eingegrenzt werden, wenn die Anzahl der sich ausbildenden Metall-Ligand-Komplexe minimiert werden soll. Einzählige Liganden können vier mögliche Komplexe erzeugen (siehe linke Abbildung 2.11.), wovon nur zwei Aktivität zeigen. Durch Assoziation eines Liganden erfolgt die Umwandlung der quadratisch planaren Anordnung des Komplexes (2 und 3) zur trigonalen bipyramidalen Anordnung (1 und 4) [184,185]. Für zweizählige Liganden sind nur 2 Anordnungen des Liganden möglich (siehe rechte).

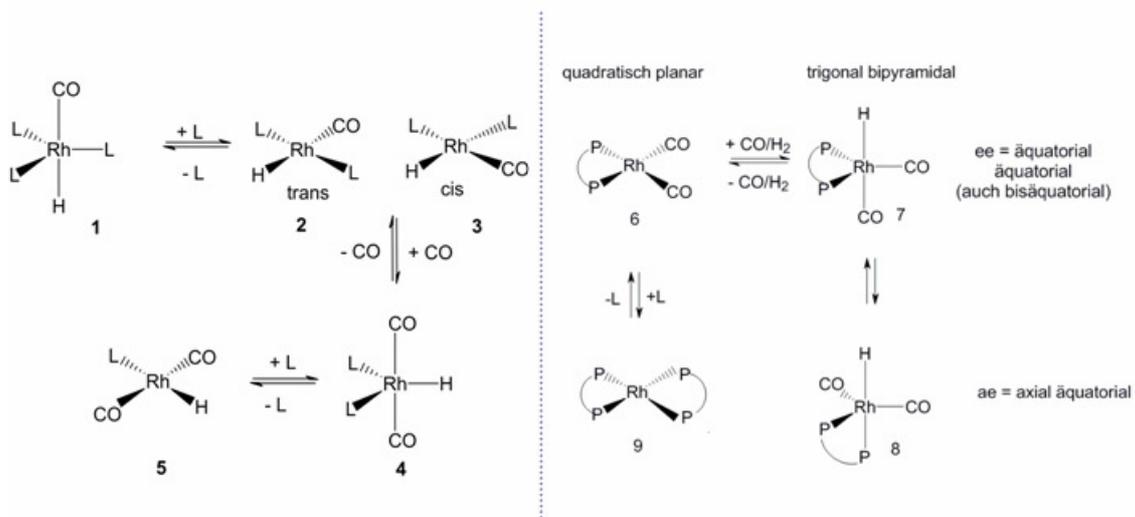


Abbildung 2.11. Komplexbildung für einzählige Liganden (links) und zweizählige Liganden (rechts)

Die Bildung der zwei aktiven Komplexe, ae (axial-äquatorial = 7) und ee (bisäquatorial bzw. äquatorial-äquatorial = 8) sind abhängig vom Bisswinkel des Chelat-Liganden. Bei einem hohen Verhältnis Metall zu Ligand besteht die Möglichkeit eines Bis-Chelat-Komplexes (9), welcher inaktiv für die Reaktion ist [186].

Die n/iso-Selektivität und Aktivität des Rhodium-Komplexes mit dem einzähnigen Liganden wird maßgeblich durch die Anordnung bestimmt. Diese wird durch die Konzentration an Ligand und dem Partialdruck des Kohlenmonoxids, aber auch durch die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des ausgewählten Liganden beeinflusst [1, 154, 164-166]. Ist die Konzentration an Ligand hoch und der CO-Partialdruck niedrig, bilden sich bevorzugt die CO-armen Komplexe **1** bis **3**, die das lineare Produkt bilden. Bei hohem CO-Partialdruck entstehen somit die CO-reichen Komplexe **4** und **5**, bis zum Tetra-Carbonyl, welche die verzweigten Produkte bilden. Sterisch anspruchsvolle Liganden bilden somit auch vorrangig die CO-ärmeren Komplexe in höheren Konzentrationen als die CO-reicheren Strukturen [154].

Die Katalyse-Forschung hat sich in den letzten 50 Jahren intensiv mit dem Katalysezyklus der Hydroformylierung beschäftigt. Ein allgemein anerkannter Mechanismus liegt mit dem Wilkinson-Mechanismus vor [187-189]. Van Leeuwen ist einer der Vorreiter für die Untersuchung des Mechanismus für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung mit ein- und zweizähnigen Liganden. Mittels IR- und Hochdruck-NMR-Spektroskopie konnte er verschiedene Spezies eindeutig nachweisen [190].

Eine Gemeinsamkeit aller Reaktionszyklen ist, dass diese prinzipiell aus drei Schritten bestehen:

Komplexbildung durch Assoziation; Oxidative Addition

Produktbildung durch oxidative Kupplung; Insertion

Produkteliminierung durch reduktive Eliminierung; Dissoziation

Diese drei Schritte werden auch als Elementar-Schritte der homogenen Katalyse bezeichnet [1]. Der Katalysezyklus der Hydroformylierung für zweizähnige Liganden beginnt unter Synthesegas-Druck mit einer Dissoziation (**A**) des Liganden (siehe Abbildung 2.12.) von der trigonalen bipyramidalen Struktur mit 18-Valenzelektronen (VE) **1** zu einer katalytisch aktiven quadratisch planaren Struktur mit 16-VE **2**. Durch die Anlagerung (**B**) eines Olefins **3** wird zunächst der π -Komplex **4** gebildet.

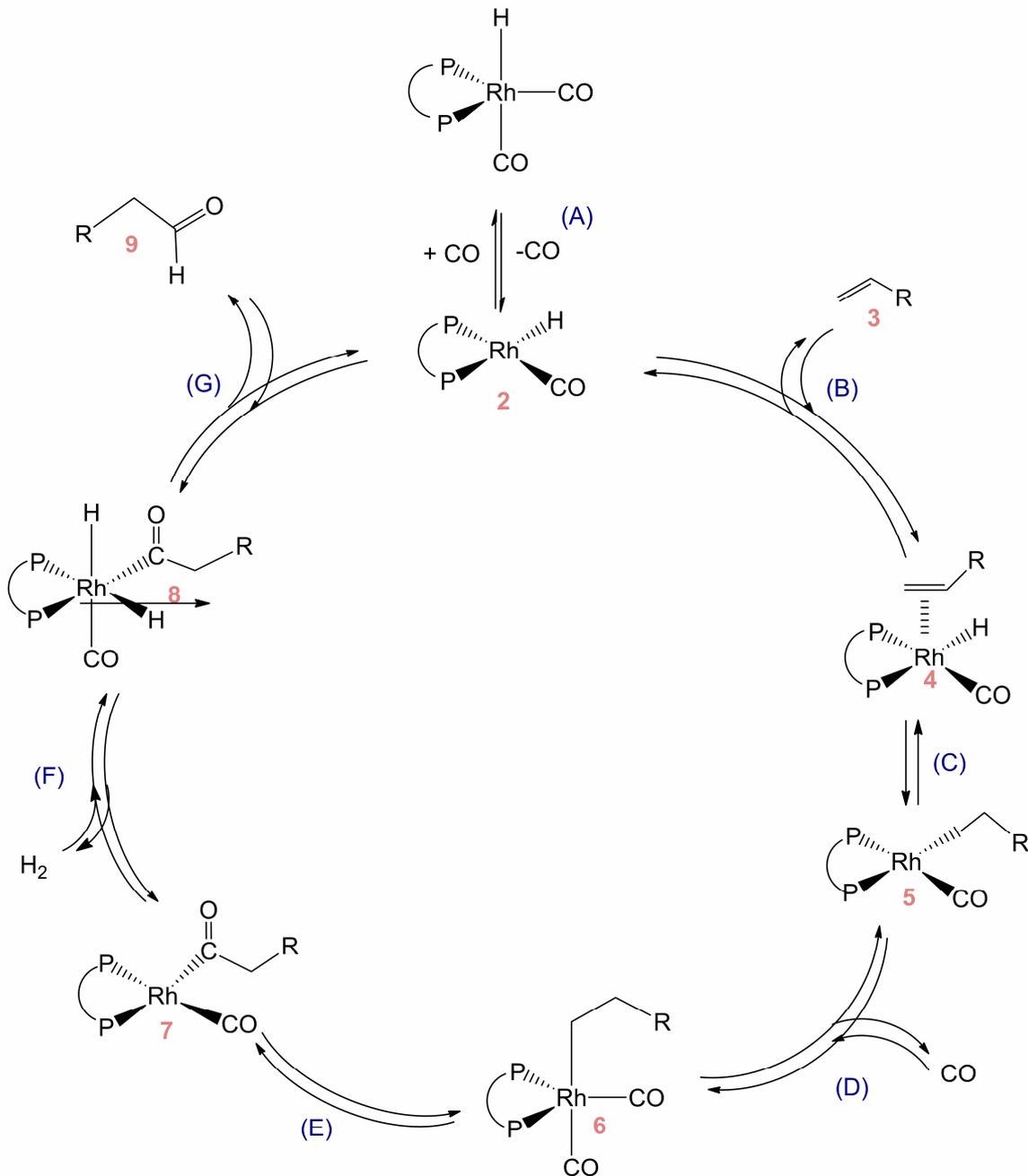


Abbildung 2.12. Reaktionsmechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung [186-190]

Nach der Olefin-Insertion **(C)** in die Rh-H-Bindung ergibt sich durch die Isomerisierung der vierfach koordinierte quadratisch planare σ -Alkyl-Komplex **5**. Je nach Ausrichtung der Liganden bilden sich hieraus der lineare Aldehyd oder der verzweigte Aldehyd. Kohlenmonoxid wandelt im nächsten Schritt durch

oxidative Addition (**D**) den Komplex in die trigonale bipyramidale Struktur **6** um und wird durch die Insertion des Kohlenmonoxid in die Alkylgruppe (**E**) wieder in den vierfach koordinierten planare Acylkomplex **7** umgewandelt. Anschließend erfolgt der Katalyse-Schritt (**F**) der oxidativen Addition von Wasserstoff an die trigonale bipyramidale Rhodium(III)-Struktur **8**. Zum Schluss wird durch reduktive Eliminierung (**G**) der Aldehyd **9** freigesetzt und die katalytisch aktive Spezies **2** zurückgebildet.

2.7. Nebenreaktionen der Hydroformylierung

Eine weitere Herausforderung der Hydroformylierung langkettiger Olefine besteht in der Verhinderung der Isomerisierungsreaktion des Olefins. Diese sollte langsamer ablaufen als die Reaktion zum Aldehyd. Viele Arbeitsgruppen arbeiten auf diesem Gebiet, um die Isomerisierung des Olefins im Detail zu untersuchen [24, 154, 161]. In Abbildung 2.13. ist das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung schematisch dargestellt. Neben der Reaktion zu den Aldehyden kann die Hydrierung zum Alkan, aber auch die Hydrierung des Aldehyds zum Alkohol erfolgen. Des Weiteren sind Kopplungsprodukte der Aldehyde durch die Aldolkondensation denkbar, so dass „Höfersieder“ (langkettige Kopplungsprodukte) entstehen können. Diese werden als Nebenprodukte in dieser Arbeit betrachtet.

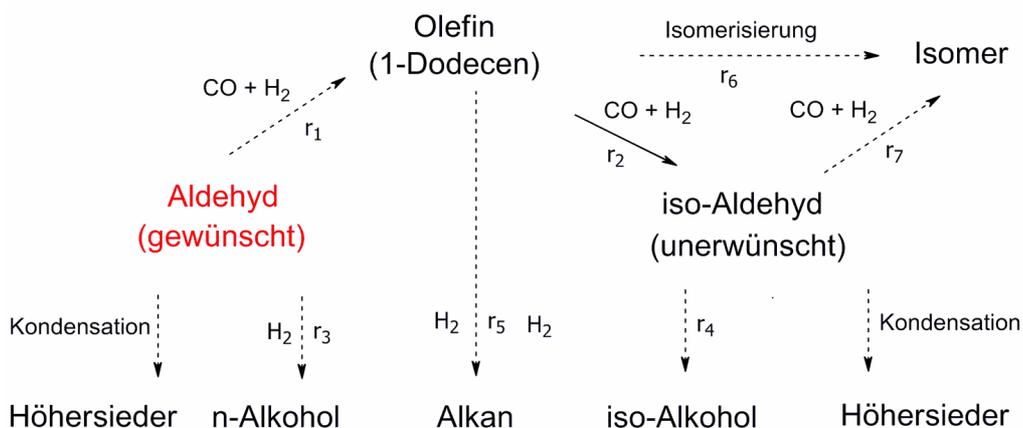


Abbildung 2.13. Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen [125]

Als Isomere werden zwischen Isomeren des Olefins (Iso-Olefine) und die des Produktes (Iso-Aldehyde) unterschieden. Durch die Verwendung des langkettigen Olefins 1-Dodecen sind sechs verschiedene Isomere der Reaktanten und ebenso sechs verschiedene Isomere des Produktes möglich (siehe Abbildung 2.14.). Bei der Isomerisierungsreaktion der endständigen zu den innenständigen Doppelbindungen im Olefin handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Deren Einstellung lässt sich mithilfe von Druck und Temperatur beeinflussen. Je höher die Temperatur und je kleiner der CO-Partialdruck ist, umso schneller erfolgt die Isomerisierung des 1-Dodecens zu Isomeren mit interner Doppelbindung [192].

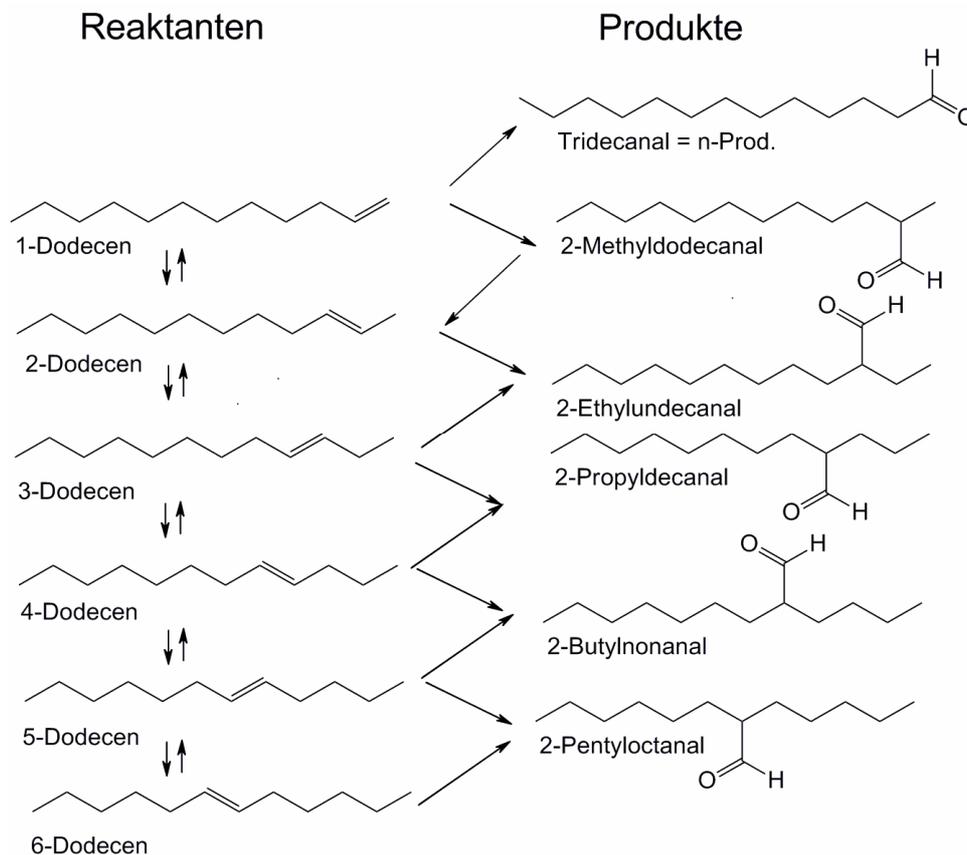


Abbildung 2.14. Isomerisierung des 1-Dodecens und daraus entstehende Hydroformylierungsprodukte

Die Isomerisierung ist allerdings unerwünscht, da sie zu den isomeren

Aldehyden führt. Ziel ist es daher, mit einem zweizähnigen Liganden eine sehr selektive Reaktionsführung zum n-Aldehyd (Tridecanal) zu finden. Dabei spielt die Auswahl des aktiven Katalysator-Ligand-Systems und auch das Reaktionsmedium eine entscheidende Rolle [23]. In der Arbeit von Kubis (2012) wurden bewusst Olefine eingesetzt, die keine Isomerisierung eingehen können. Diese Olefine wurden ausgewählt, um detailliert kinetische und spektroskopische Untersuchungen durchführen zu können [179].

Nebenreaktionen wie die Hydrierung werden bei hohen Reaktionstemperaturen begünstigt, wobei eine Hydrierung des Produktes zu den linearen Alkoholen von Vorteil sein kann [193-196]. Eine Aldolkondensation konnte nicht beobachtet werden, ist allerdings unter basischen bzw. sauren Reaktionsbedingungen möglich. Die Oxidation des Produktes geschieht in Gegenwart von Sauerstoff. Das heißt, die Reaktion zur Tridecansäure konnte beobachtet werden, wenn das Reaktionsgemisch nach der Reaktion im Glasgefäß längere Zeit im Labor stehen gelassen wurde.

2.8. Aktivität und n/iso-Selektivität homogener Katalysatoren

Damit katalytische Systeme besser miteinander verglichen werden können, sind bestimmte Kenngrößen vorab zu definieren [1-3].

Die turnover frequency (TOF) wird als Maß (Umlaufzahl) für katalytische Systeme verwendet. Für die Beschreibung der Aktivität in dieser Arbeit wurde der TOF-Wert nach Gleichung (3) für eine Aldehyd-Ausbeute von 20 % bestimmt und miteinander verglichen. In dieser Arbeit wird die Einheit der TOF in [1/h] angegeben. Die TOF ermöglicht eine Aussage über die Produktivität oder Leistungsfähigkeit eines Katalysators.

$$\text{TOF} = \frac{n_{0,\text{Olefin}} \cdot Y_{\text{Aldehyd}}}{n_{\text{Kat}} \cdot t_{\text{R}}} \quad (3)$$

Die Ausbeute ist als Verhältnis von gebildeter Menge zu maximal möglicher Stoffmenge an gebildetem Produkt, bei vollständiger Reaktion definiert.

$$\text{Ausbeute (Y)} = \frac{\text{gebildete Stoffmenge an Produkt}}{\text{max. mögliche Stoffmenge an Produkte}} \quad (4)$$

Die Selektivität, hier die Regioselektivität, gibt den Anteil des erwünschten Produktes (n-Aldehyd) gegenüber den isomeren Verbindungen an, die gebildet werden können. Die Menge des iso-Produktes wird hier aus allen gebildeten iso-Produkten zusammengefasst. Die Selektivität wird in dieser Arbeit über das Verhältnis n:iso-Aldehyd und auf 100% normiert angegeben.

$$\text{Selektivität (S)} = \frac{\text{gewünschtes Produkt}}{\text{gebildete isomere Produkte}} \quad (5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit (r) für Reaktionen 1. Ordnung ist definiert über die Änderung des Umsatzes mit der Zeit:

$$r = \frac{dX}{dt} c_{\text{olefin},0} \quad (6).$$

Zur Bestimmung der Aktivität wird die Turnover frequency (TOF) über die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes ($r_{\text{Prod.}}$), dividiert durch die Katalysator-Konzentration (c_{Kat}), ermittelt. Dieser Zusammenhang wird mit Gleichung (7) beschrieben:

$$\text{TOF} = \frac{r_{\text{Produkt}}}{c_{\text{Kat}}} \quad (7).$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit r kann als Funktion der Geschwindigkeitskonstanten k , der Olefinkonzentration und der Funktion $f(p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}})$, welche durch den Synthesegasdruck gegeben ist, zusammengesetzt werden (siehe Gleichung 8)

$$r = k_{\text{app}} \cdot c_{\text{olefin}} = k \cdot f(p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}) \cdot c_{\text{olefin}} \quad (8).$$

3 Material und Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien, Aufbauten und Methoden verwendet, die im Detail im Kapitel 3 vorgestellt werden sollen. Im ersten Abschnitt wird der Aufbau der Hydroformylierungsanlage dargestellt, im darauf folgenden Abschnitt der Aufbau zur Bestimmung des Phasenverhaltens der Mikroemulsion. Des Weiteren werden die Methoden der Analytik vorgestellt, die für die Ermittlung der einzelnen Komponenten in den unterschiedlichen Phasen sowie zur Bestimmung des Katalysatorleaching benutzt wurden.

3.1. Chemikalien

Name	CAS-Nummer	Firma	Reinheit
1-Dodecen	112-41-4	Sigma-Aldrich	95 %
1-Octen	111-66-0	Sigma-Aldrich	98 %
1-Decen	872-05-9	Sigma-Aldrich	94 %
1-Tetradecen	1120-36-1	Sigma-Aldrich	92 %
Dodecanal	112-54-9	ABCR	95 %
Methanol	67-56-1	Roth	99.9 % HPLC-grade
Aceton	67-64-1	Roth oder VWR	99.9 % HPLC-grade
Isopropanol	67-63-0	Roth	≥ 99.9 %
Butyraldehyd	123-78-8	Merk	99%
Chloroform	67-66-3	Roth	≥ 99%
Toluol	108-88-3	Roth	≥ 99 %
Tetrahydrofuran	109-99-9	Roth	≥ 99.9 %
Gase			
Synthesegas		Air Liquide	CO N18 H ₂ N50
Wasserstoff		Air Liquide	N 50
Katalysator			
Rh(acac)(CO) ₂	14874-82-9	Sigma- Aldrich	98 %

Name	CAS-Nummer	Firma	Reinheit
Liganden			
BiPhePhos*	121627-17-6	Molisa	
XantPhos	161265-03-8	Sigma-Aldrich	97 %
SulfoXantPhos*		Molisa	
TPP	603-35-0	Fluka	98 %
TPPTS	63995-70-0	Celanese	30.7 wt %
Mikrowellenaufschluss			
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	Roth	31% ultrapure
Wasser	7732-18-5	Roth	≥ 99.9% HPLC
Schwefelsäure	7664-93-9	Roth	98 %
Salpetersäure	7697-37-2	Roth	95 %
Salzsäure	7647-01-0	Roth	32 %
Karl-Fischer-Reagenz			
Hydranal - Methanol dry		Fluka	max. 0.01% H ₂ O
Hydranal - Composite 5		Fluka	5 mg H ₂ O/mL
Hydranal - Wasser - Standard 10.0		Fluka	10 mg H ₂ O/g
Referenzsubstanzen			
n-Decan	124-18-5	Merck	≥ 99 %
Dodecansäure	143-07-7	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
Tridecanal	10486-19-8	Sigma-Aldrich	≥ 95 %
Tridecansäure	638-53-9	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Tridecanol	112-70-9	Alfa Aesar	96 %
n-Tetradecan	629-59-4	Merck	99.5 %
TPPTS (Puder) - Referenz	63995-70-0	ABCR	10-15 % Oxide
TPPTS (Puder)	63995-70-0	ABCR	< 5 % Oxide
ICP-Standards			
P-ICP-Std		Sigma-Aldrich	1000 ppm
Rh-ICP-Std		Sigma-Aldrich	1011 ppm

Name	CAS-Nummer	Firma	Reinheit
NMR – Lösungsmittel			
Trichlormethan – d1	865-49-6	Deutero GmbH	99.50 %
Methanol – d4	811-98-3	Deutero GmbH	99.80 %
Aceton – d6	666-52-4	Deutero GmbH	99.80 %
Dichlormethan – d2	1665-00-5	Deutero GmbH	99.96 %
Tenside			
Triton X-100	9002-93-1	Sigma-Aldrich	techn.
Genapol X 80	9043-30-5	Sigma-Aldrich	techn.

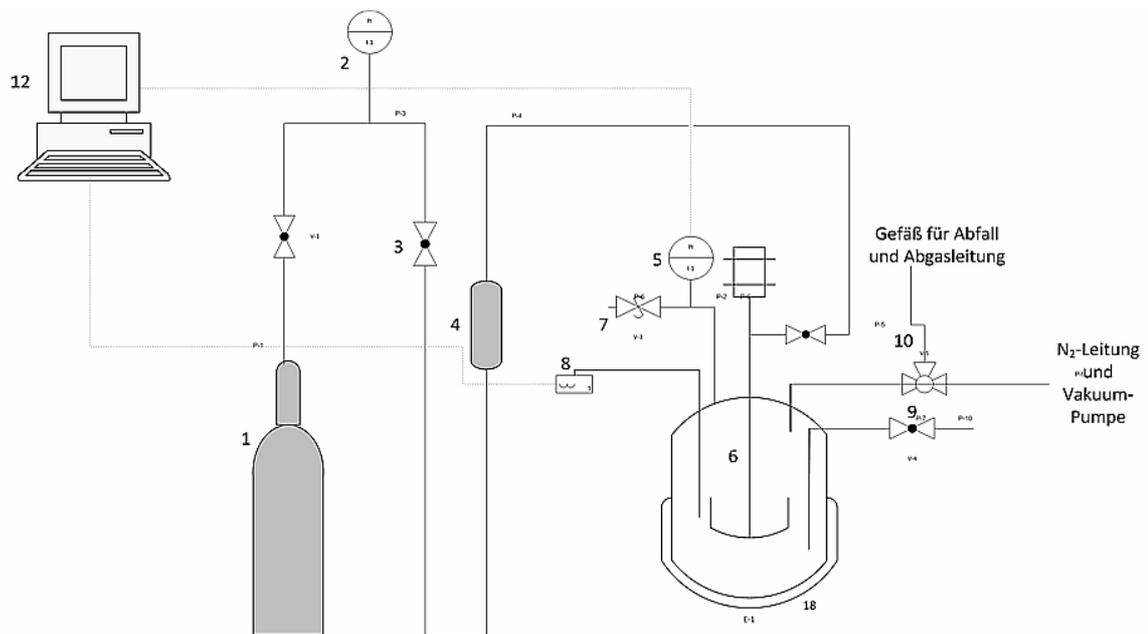
Diverse nichtionische Tenside wurden von der Firma BASF (früher Cognis) und Sasol als Spende überlassen, unter anderem Marlophen NP 5 bis NP 9, Marlipal 24/70 und 24/90, engverteiltes Tensid Novel 8, Marlipal O13/80 von Sasol und BASF-Tenside wie Dehydol 54, Dehypon LS 12 und ein engverteiltes Tensid mit EO 6,5. Eine genauere Einteilung der Tenside erfolgt im Kapitel 2.4.2. und im Kapitel 5.2.1. in der Tabelle 5.2.

Der Ligand TPPTS wurde in einer wässrigen Lösung (30.7 Gew.-%) von der Firma Celanese als Schenkung an den Arbeitskreis Schomäcker zur Verfügung gestellt.

* Seit Bewilligung des SFB Inprompt-Projektes werden beide Liganden (BiPhePhos und SulfoXantPhos) von der Firma Molisa für alle Teilprojekte des SFB hergestellt.

3.2. Reaktor für Hydroformylierungsreaktionen

In Abbildung 3.1. ist das Fließbild für den Hydroformylierungsreaktor skizziert. In den nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 3.2. und 3.3.) sind Fotos dazu zu sehen. Alle Hydroformylierungsreaktionen wurden in dem 100 mL Edelstahl-Hochdruck-Reaktor der Firma Parr (Schweiz) durchgeführt. Beheizt wurde der Reaktor mit einem Ölbad der Firma Huber (Deutschland).



1. Synthesegasflasche
2. Reduzierventil (zum Einstellen des Vordruckes)
3. Reduzierventil (zum Einstellen des Druckes)
4. 300 mL Vorratsgefäß
5. Druck-Controller
6. 100 mL Edelstahlreaktor mit Begasungsrührer
7. Überdruckventil, Berstscheibe 200 bar
8. Temperaturfühler
9. Probenentnahmeventil
10. Drei-Wege-Hahn (Druckentlastung bzw. Intertisierung)
11. Ölbad
12. PC-Steuerinheit zu Regulierung der Temperatur im Reaktor/Ölbad und Druckerfassung

Abbildung 3.1. Fließschema Hydroformylierung

Über einen Computer wurde mithilfe eines Labview-Programmes die konstante Temperatur gewährleistet. Der Gaseintrag erfolgte über einen Begasungsrührer. Der Deckel des Reaktors verfügte über 5 Anschlüsse (siehe Abbildung 3.3.) mit Berstscheibe (7), Temperaturfühler (8), Probenentnahmeventil (9) Anschluss mit Dreiweghahn zur Rohrleitung zum Evakuieren und Schutzgas-Zufuhr (Stickstoff), zum Druck Entlasten und eine Zudosiereinheit (10).



Abbildung 3.2. Hydroformylierungsreaktor mit temperierbarem Ölbad (Kryostat mit Öl Baysilon 20 oder Thermal H20S der Firma Julabo, Germany)

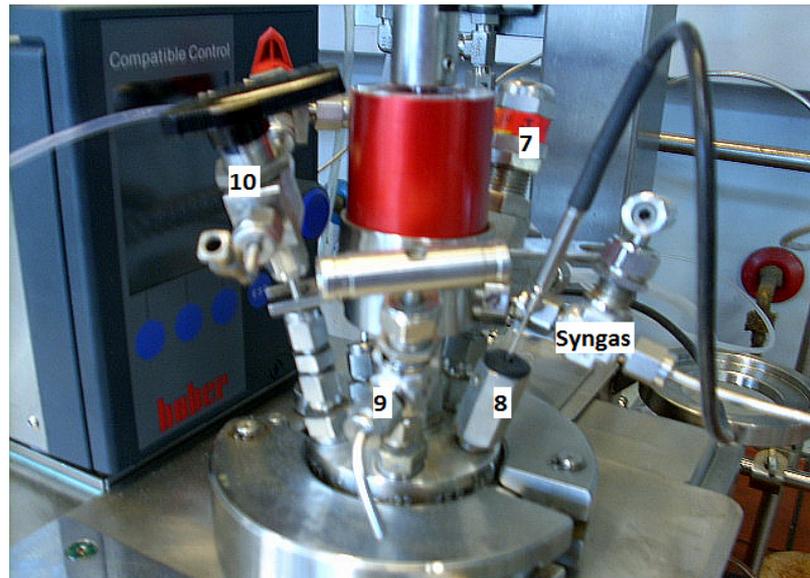


Abbildung 3.3. Anschlüsse am Reaktordeckel

- (7) Berstscheibe
- (8) Temperaturfühler
- (9) Probenentnahmeventil
- (10) Anschluss mit Dreiwegehahn zur Rohrleitung zum Evakuieren und Besticken, zum Druck Entlasten und zur Zudosiereinheit

3.3. Durchführung der Hydroformylierungsreaktion

Zur Vorbereitung des aktiven Rhodium-Ligand-Komplexes wird der Rhodium-Präkursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (grüne Späne) 12.9 mg (0.05 mmol) mit dem Liganden SulfoXantPhos (weißes Pulver) 158 mg (0.20 mmol) in ein 10 mL Schlenk-Röhrchen eingewogen. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Pulvergemisch nach Zugabe von 4 mL Wasser (Lösungsmittel eine Stunde mit Stickstoff gespült) über Nacht für 24 Stunden gerührt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelrot. Bei Braunfärbung ist davon auszugehen, dass der Katalysator-Ligand-Komplex zerstört ist.

Für den Liganden BiPhePhos wurde die Vorbereitung etwas verändert. Auch hier wurde der Rhodium-Präkursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (grüne Späne) 12.9 mg

(0.05 mmol) mit dem Liganden BiPhePhos (weißes Pulver) 155 mg (0.20 mmol) eingewogen. Unter Stickstoffatmosphäre wurde das Pulvergemisch nach Zugabe von 4 mL Tetrahydrofuran (THF) (Lösungsmittel gespült mit Stickstoff eine Stunde) für ca. 30 bis 60 Minuten gerührt. Dabei lösten sich alle Komponenten und die Lösung färbte sich hellgelb.

Für eine Reaktion wurden 40 mL (30.3 g = 180 mmol) 1-Dodecen, Wasser und Tensid (je nach Reaktionsführung) in den 100 mL Reaktor gefüllt, anschließend dreimal evakuiert und jeweils mit Stickstoff gespült. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Katalysator-Ligand-Lösung über ein Dosierventil dazugegeben und mit einem Teil des Lösungsmittels nachgespült. Bis zum Erwärmen auf Reaktionstemperatur wurde der Rührer auf 500 rpm (rotation per minute) eingestellt. Zu Reaktionsbeginn, d.h. mit Zugabe des Synthesegases, wurde die Drehfrequenz des Begasungsrührers auf 1000 rpm erhöht. Vorher wurde das Gasreservoir (300 mL) mit 40 bar Synthesegas befüllt. Reaktionsbeginn war mit Zugabe des Synthesegases und Einschalten des Begasungsrührers. In bestimmten Zeitintervallen wurden Proben über das Probenentnahmeventil (9) gezogen, das heißt, zuerst wurden wenige Milliliter verworfen, dann 3 - 4 Tropfen in einem Glas-Vial aufgefangen und mit 1 mL Aceton versetzt. Anschließend wird die Probe am Gaschromatografen vermessen.

Tabelle 3.1. Standard-Rezeptur für $\alpha = 0.6$ und $\gamma = 0.08$

		M [g/mol]	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
Präkursor	Rh(acac)(CO) ₂	258.03	0.050	12.9	
Ligand	SulfoXantPhos	784.71	0.200	158	
Reaktant	1-Dodecen	168.1	180	30300	40
Lösungsmittel	Wasser	18.0		20000	20
Tensid	Marlophen NP 9			4500	

In Tabelle 3.1. sind die Einsatzmengen für einen Standardversuch mit $\alpha = 0.6$ und $\gamma = 0.08$ aufgelistet, wobei für die meisten Reaktionen ein Volumen von

40 mL 1-Dodecen eingesetzt wurde und nur der Anteil an Lösungsmittel bzw. an Tensid variiert wurde. Das heißt, zum Beispiel für eine Reaktionsführung mit $\alpha = 0.88$ werden 40 mL 1-Dodecen mit 4 mL Wasser und 3.0 g Marlophen NP 9 für einen Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ eingesetzt.

3.4. Analytische Messmethoden

In dieser Arbeit wurden verschiedene analytische Verfahren verwendet. Für die Bestimmung der Olefinkonzentration bzw. der Produktkonzentration während der Reaktion wurde die Gaschromatografie (GC) verwendet. Die Gaschromatografie wurde auch für die Bestimmung der Konzentration von Reaktant bzw. Produkt nach der Phasenseparation genutzt. Die HPLC kam zur Bestimmung der Konzentration von 1-Dodecen, Tensid und Ligand in der wässrigen Phase nach der Reaktion und der Phasenseparation zum Einsatz. Der Rhodiumverlust in der organischen Phase wurde nach der Reaktion mithilfe eines sauren Mikrowellenaufschlusses mit anschließender Messung mit der ICP-OES ermittelt. Die wässrige Phase konnte direkt mit der ICP-OES vermessen werden, um den Gehalt an Phosphor oder Rhodium zu bestimmen. Die Konzentration der aromatischen Tenside Marlophen NP5 - NP9 kann mit einem UV-Photometer bestimmt werden, während aliphatische nichtionische Tenside, aufgrund der geringen Absorption der Doppelbindung im UV/VIS, nur über die HPLC bestimmbar sind. Der Wassergehalt der organischen Phase nach der Phasentrennung wurde durch Karl-Fischer-Titration analysiert. Die NMR-Spektroskopie wurde zur Beurteilung der Liganden nach deren Herstellung verwendet, aber auch zur Bestimmung der aktiven Spezies des Katalysator-Ligand-Komplexes. In den kommenden Abschnitten werden die einzelnen analytischen Verfahren kurz vorgestellt. Literaturhinweise zur Beschreibung der analytischen Methode an sich sind im Anhang zu finden.

3.4.1. Gaschromatografie (GC)

Um die Konzentration an Olefin und Aldehyd während der Reaktion zu bestimmen, wurde eine gaschromatografische Analyse durchgeführt. Dafür wurde ein Gerät der Firma Hewlett Packard 5890 mit Probenteller verwendet.

Als Trennsäule wurde eine Restek RTX-5MS mit einer Länge von 30 m, 0.25 mm Durchmesser und einer Filmdicke 0.25 μm benutzt. Mit hochreinen Referenzsubstanzen wurden qualitativ die einzelnen Peaks im Chromatogramm zugeordnet. Für 1-Dodecen und Tridecanal wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Zum Vergleich der Messgenauigkeit wurden Proben definierter Menge in 1 mL Aceton und dem internen Standard Dekan vermessen.

Zur Bestimmung der Umsätze und Ausbeuten (in Massenprozent) wurde das Verhältnis der Peakflächen mit der Gleichung (8) verwendet [197-198]. Der Kalibrierungsfaktor F_{GC} wurde durch die Kalibrierung mit der Reinsubstanz ermittelt.

$$\text{Massenprozent (Substanz)} = F_{GC} \cdot \frac{\text{Fläche}_t}{\sum \text{Flächen}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Um den Umsatz an 1-Dodecen zu einem bestimmten Zeitpunkt $c_{Olefin,t}$ zu erhalten, wurde vor der Reaktion die Konzentration $c_{Olefin,0}$ in der Probe bestimmt und der Umsatz daraus im Verhältnis nach Gleichung (9) berechnet.

$$X = \frac{c_{Olefin,0} - c_{Olefin,t}}{c_{Olefin,0}} \cdot 100\% \quad (10)$$

Für die Ermittlung der Ausbeute an Aldehyd wurden die Massenprozentage aller gebildeten Aldehyde summiert.

Tabelle 3.2. GC-Temperatur-Programm für Reaktant/Produkt

	Rate [°C/min]	Final-Temp. [°C]	Final-Time [min]
Level 1	10	160	2
Level 2	30	330	15

Folgendes Temperaturprogramm (siehe dazu Tabelle 3.2.) wurde verwendet. Ein Ausheizen der Säule musste nach jeder Messung durchgeführt werden, um zu verhindern, dass sich Tenside auf der Säule festsetzen und somit die nachfolgende Messung verfälschen. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

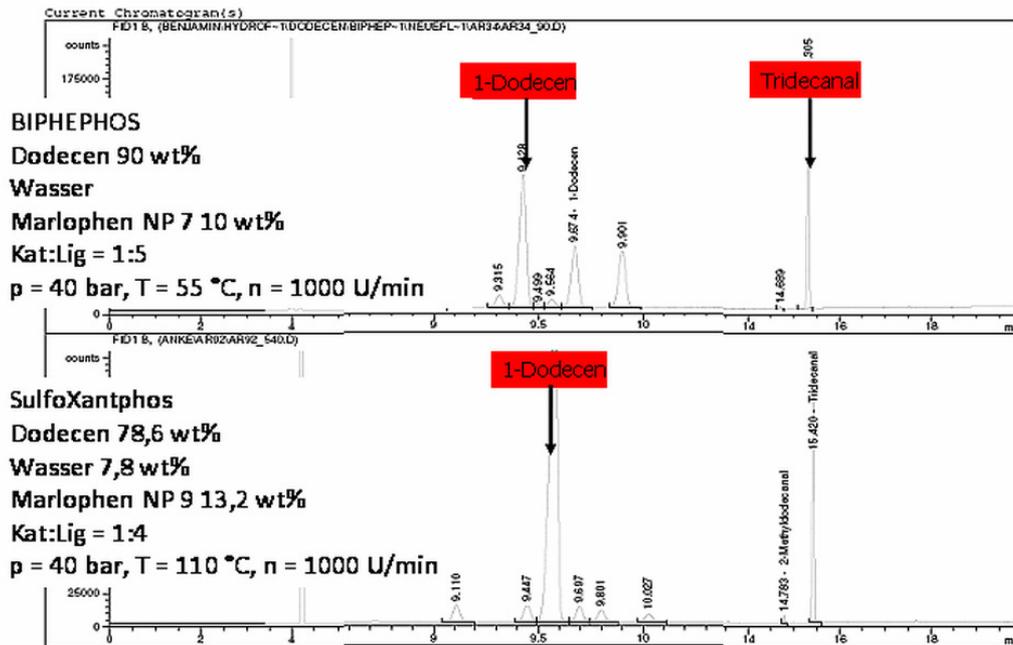


Abbildung 3.4. GC - Diagramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rhodium mit dem Liganden BiPhePhos (oben) und SulfoXantPhos (unten)

In Abbildung 3.4. ist das Gaschromatogramm für die Reaktion einmal mit Rh/BiPhePhos und im unteren Beispiel mit Rh/SulfoXantPhos nach Reaktionsende aufgezeigt. Zu beachten ist hier die Isomerisierung des Olefins (Retentionszeiten zwischen 9.4 bis 10 min) bei Rh/BiPhePhos (Siehe Kapitel 7.2.). Für weitere mögliche Nebenprodukte wurden anhand von Referenzsubstanzen (siehe Kapitel 3.1.) die Retentionszeiten bestimmt. Zum Beispiel für Tridecanol (16.1 min), Tridecansäure (17.5 min) und 1-Dodecan (9.9 min). Je nach Einstellung des Gaschromatografen und dem Alter der Trennsäule ändern sich die Trennzeiten ein wenig im Laufe der Zeit. Ein Gemisch der Standardsubstanzen wurde nach jeder Änderung an der Apparatur oder Methode neu vermessen.

Des Weiteren wurde die Gaschromatografie benutzt, um technische Tenside zu charakterisieren. Dafür wurde ein Gaschromatograf der Firma Agilent HP 5890 mit Cool on Column Inlet mit einer DB-5HT-Säule (Länge von 30 m, 0.32 mm Innendurchmesser und einer Filmdicke 0.1 μm) verwendet.

Tabelle 3.3. GC-Temperatur-Programm für Tensidbestimmung

	Rate [°C/min]	Final- Temp. [°C]	Final-Time [min]
Level 1	20	150	0
Level 2	5	380	11.50
Level 3	60	80	1

In Abbildung 3.5. ist ein Beispiel für das technische nichtionische Tensid Marlupal 24/70 gezeigt. Es ist deutlich die Verteilung des Ethoxylierungsgrades im Tensid ersichtlich. Dabei ist eine Verteilung von EO = 3-12 ersichtlich.

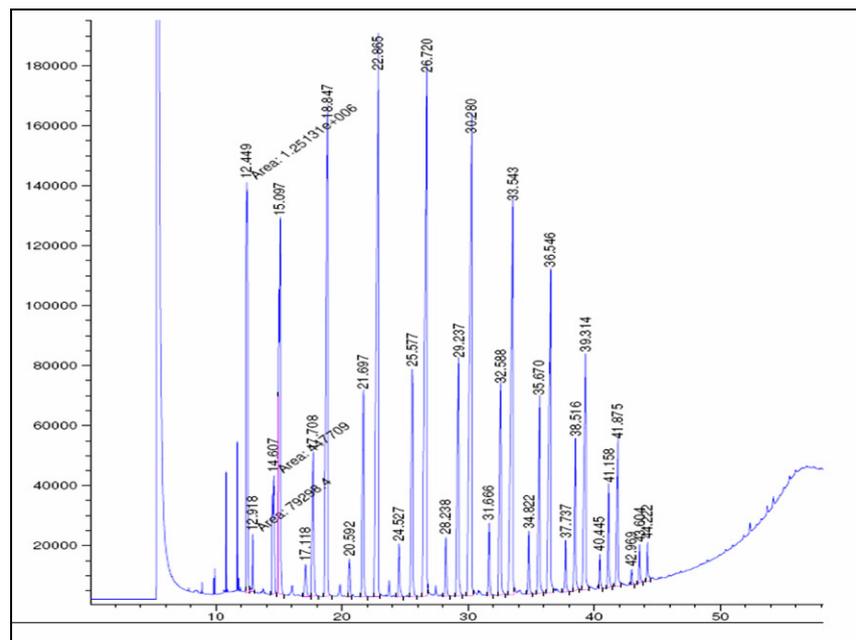


Abbildung 3.5. Gaschromatogramm des nichtionischem Tensids Marlupal 24/70

Abbildung 3.6. zeigt das Gaschromatogramm für das nichtionische Tensid Marlophen NP 9. Hier ist eine Verteilung des Ethoxylierungsgrads von 6 bis 14 zu beobachten.

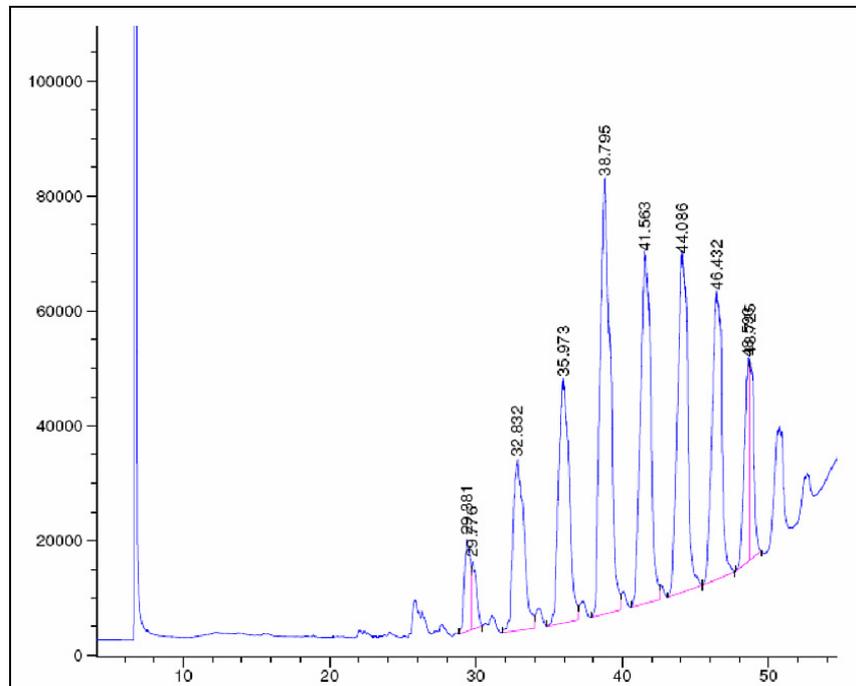


Abbildung 3.6. Gaschromatogramm des nichtionischen Tensids Marlophen NP 9

Als Referenzsubstanz ist ein hochreines Tensid aus dem Arbeitskreis Enders (SFB-Projekt A5) verwendet worden. Dabei handelt sich um ein C12E8-Tensid. Mit der oben genannten Methode konnte festgestellt werden, dass das hochreine Tensid mit einer Retentionszeit von 29 min eluiert.

3.4.2. Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Charakterisierung der Liganden und der aktiven Katalysator-Spezies wurde ein NMR-Gerät der Firma Bruker AC 200 MHz verwendet. NMR-Röhrchen von 5 mm Durchmesser wurden von der Firma Roth benutzt. Alle Messungen wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden ^{13}C -, ^1H - und ^{31}P -Spektren vermessen. Als Probenkopf wurde ein

BBO-10 mm der Firma Bruker eingesetzt. Mit dem NMR-Programm Mestrec konnten die Spektren ausgewertet werden. Die chemischen Verschiebungen werden jeweils in ppm angegeben und die Kopplungskonstanten in Hertz. Als Referenz wurde für ^1H und ^{13}C Trimethylsilan und für ^{31}P 85 %ige H_3PO_4 (Phosphorsäure) verwendet [199-200].

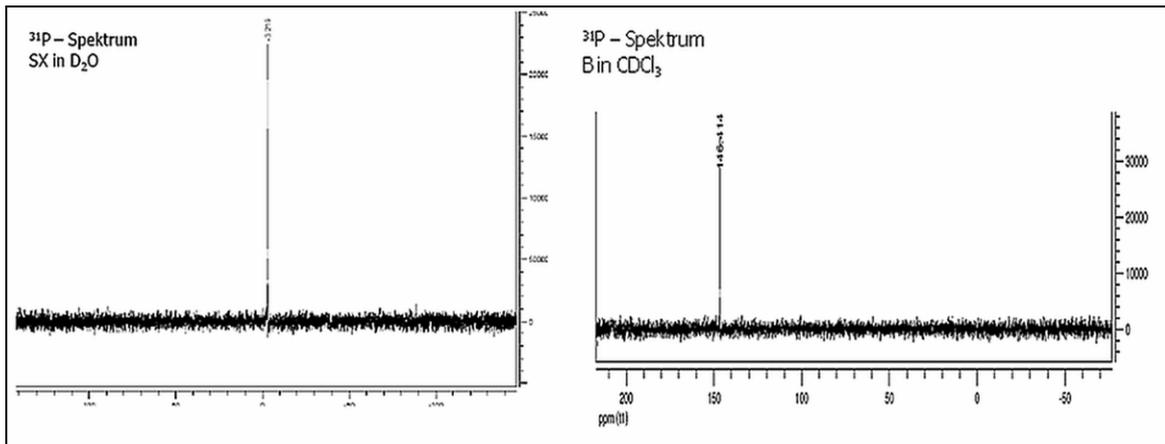


Abbildung 3.7. NMR-Spektren der Liganden BiPhePhos (rechts) und SulfoXantPhos (links) ^{31}P -Spektrum: BiPhePhos (CDCl_3) $\delta = 146.4$ ppm
SulfoXantPhos (D_2O) $\delta = -3.2$ ppm

Auch für die Bestimmung des Trimers der Aldehyde kann die NMR-Spektroskopie benutzt werden. So wurden Proben der gelieferten Produkte Dodecanal und Tridecanal auf Trimere untersucht [201].

3.4.3. Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC)

Die HPLC wurde für die quantitative Bestimmung von 1-Dodecen und Tridecanal in der wässrigen Phase benutzt. Einsatz fand dafür die Umkehrphasen-HPLC (reversed-phase HPLC). Dafür werden eine unpolare stationäre Phase (z.B. Kieselgel) und eine polare mobile Phase verwendet. So eluieren polare Substanzen schneller als unpolare Substanzen.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Konzentration von 1-Dodecen und Tridecanal in der wässrigen Phase entwickelt. Mit der Gaschromatografie ist eine Konzentrationsbestimmung des Olefins bzw. der Produkte in Wasser nicht

möglich. Dafür wurde ein Gerät der Firma Agilent (Agilent Technologie Serie 1200) mit einer Trennsäule C18 der Firma Ziemer Chromatografie (Multospher 120 RP 18 - 5 μm ; der Länge 250 mm und einem Durchmesser 4 mm) verwendet. Als Laufmittel wurde reines Methanol (Firma Roth, HPLC grade) benutzt, eine Probenmenge von 25 μl injiziert und das Eluat mit einer Wellenlänge $\lambda = 200 \text{ nm}$ detektiert. Die Flussrate wurde mit 1 mL/min eingestellt. Die Proben aus dem Reaktionsgemisch wurden, je nach Bedarf, mit einem Gemisch aus Wasser und Isopropanol in einem Verhältnis 1:4 verdünnt.

Tabelle 3.4. HPLC Retentionszeiten verschiedener Substrate

Substanz	Retentionszeit [min]	Anmerkung
SulfoXantPhos (Ligand)	1.38	
Marlipal 24/70 (Tensid)	2.12	
Wasser (Lösungsmittel)	2.48	negativer Peak
1-Dodecen (Reaktant)	4.47	
Dodecanal (simuliertes Produkt)	3.58	
Tridecanal (Produkt)	3.56	

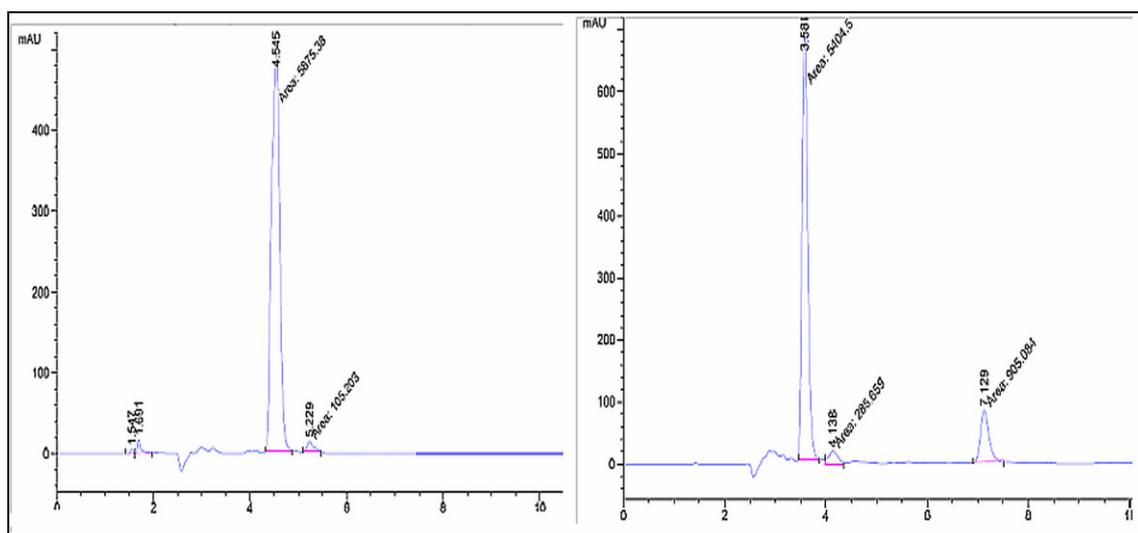


Abbildung 3.8. HPLC-Chromatogramm der Standards 1-Dodecen (links) und Dodecanal (rechts)

Anhand einer Kalibrierung für die einzelnen Komponenten konnte deren Gehalt in der wässrigen Phase quantitativ bestimmt werden. In Tabelle 3.4. sind die Retentionszeiten für die Reinsubstanzen aufgelistet und in der Abbildung 3.8. sind die Chromatogramme für die Reinsubstanzen von 1-Dodecen (links) und für Dodecanal (rechts) zu sehen.

In Abbildung 3.9. ist das Chromatogramm einer wässrigen Probe zu sehen diese wurde nach der Hydroformylierung von der organischen Reaktant/Produkt-Phase getrennt.

Die HPLC kann auch für die Bestimmung der nichtionischen Tenside genutzt werden. Untersuchungen für die aliphatischen Tenside Marlipal 24/70 und 24/90 wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit im Arbeitskreis Schomäcker durchgeführt [202-203].

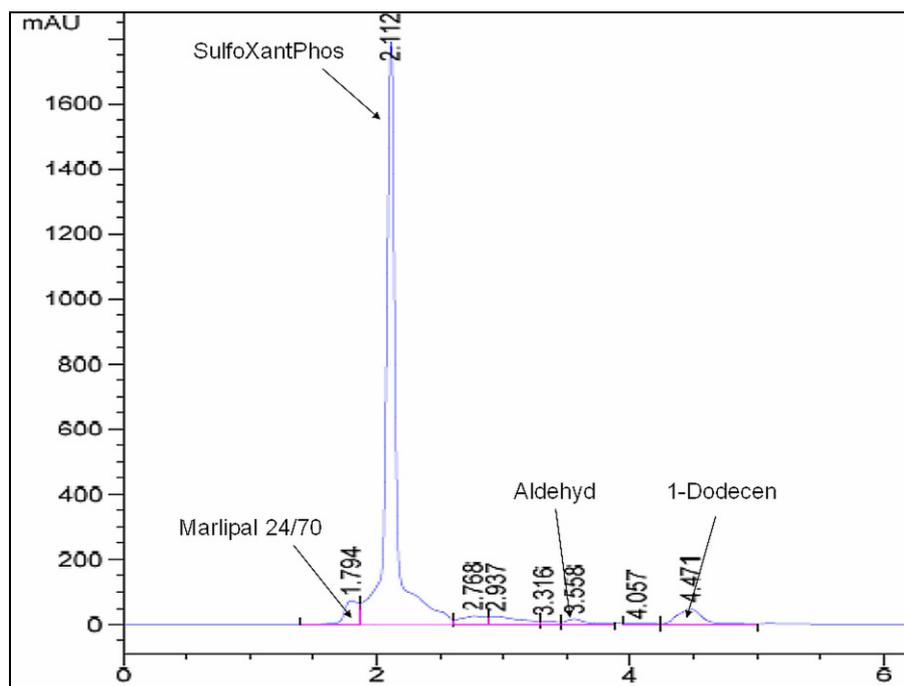


Abbildung 3.9. HPLC-Chromatogramm einer wässrigen Probe nach Hydroformylierungsreaktion und Phasentrennung

3.4.4. UV/VIS-Photometrie

Ein Photometer der Firma Perkin Elmer (Uvikon 100) wurde eingesetzt, um die Konzentration der nichtionischen Tenside Marlophen NP 7 und NP 9 zu bestimmen. Anhand von Kalibriergeraden für die Tenside in wässriger Lösung, wie auch in Olefin-Lösung konnte die Konzentration bestimmt werden. Dafür wurden Glasküvetten mit $d = 1 \text{ cm}$ verwendet. Die Proben mussten 1:100 oder 1:1000 mit Wasser bzw. Olefin verdünnt werden. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit der Wellenlänge von $\lambda = 234 \text{ nm}$ bzw. 276 nm durchgeführt (siehe maximale Absorption in der Abbildung 3.10.).

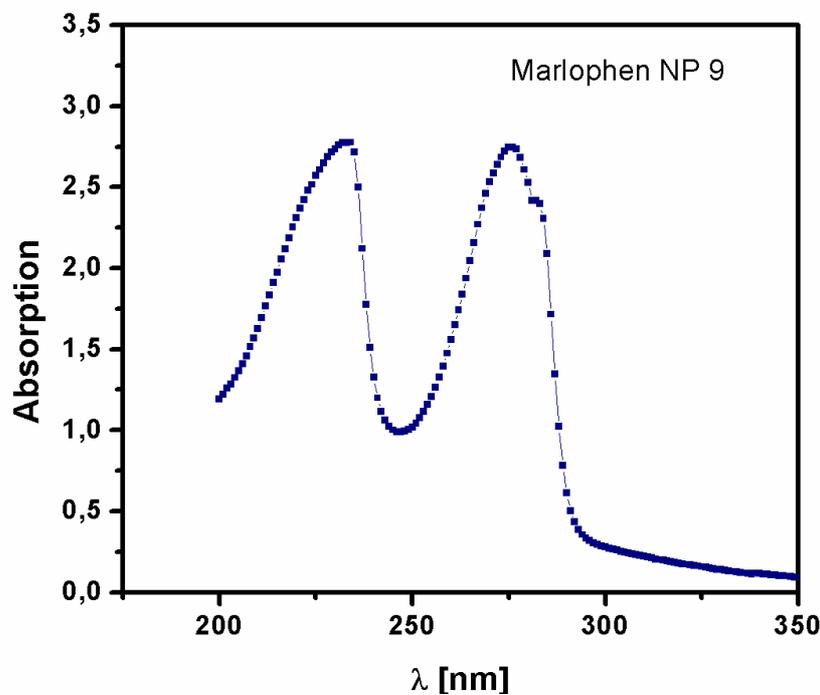


Abbildung 3.10. UV-Spektrum des technischen Tensids Marlophen NP 9

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

Nach der Phasenseparation wird der Gehalt an Rhodium und Phosphor in der organischen Phase mithilfe der ICP-OES (Firma Varian 715-ES) analysiert. Somit kann der Rhodium-Verlust in der organischen Phase berechnet werden.

Die Bestimmung des Rhodium- und Phosphorgehaltes in der wässrigen Phase konnte ohne vorherige Behandlung erfolgen, meist wurde die Lösung 1:10 mit Wasser (HPLC-grade) verdünnt. Bei sehr tensidhaltigen, wässrigen Lösungen und organischen Proben erfolgte ein Säure-Aufschluss mit der Mikrowelle (AD 1058 von der Firma CEM). Dazu werden 100 bis 250 mg der Probe mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure und 3 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Es wurde ein Programm für den Aufschluss organischer Proben mit folgendem Temperaturprogramm entwickelt (siehe Tabelle 3.5.).

Tabelle 3.5. Temperaturprogramm für Mikrowellenaufschluss (Methode „Organik“)

	Rampe-Zeit [min]	Final- Temp. [°C]	Halte-Zeit [min]
Level 1	2	100	2
Level 2	3.5	140	5
Level 3	3.5	180	15

Während des Aufheizprogramms soll das Gerät die Probe bei 2 bar Innendruck belüften. Die Lösungen wurden anschließend mit 1 mL Wasser (HPLC-grade) und 0.8 mL H₂O₂ (suprapure von Sigma-Aldrich) versetzt, um gelöste nitrose Gase zu zerstören.

Anschließend wird die klare Lösung in der ICP-OES bei einer Wellenlänge von 343 nm für Rhodium und von 213 nm für Phosphor vermessen. Es wurden fünf Standards mit Konzentrationen für Rhodium zwischen 0.05 ppm bis 5 ppm und für Phosphor zwischen 0.5 ppm bis 50 ppm angesetzt.

Für das ICP-OES-Gerät ist die Nachweisgrenze für Rhodium ca. 0.1 ppm daher muss die organische Phase aufkonzentriert werden. Es wurde von der klaren und farblosen organischen Phase 10 g eingewogen und in einem Porzellan-Tiegel verbrannt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe, ölige Rückstand mit

3 mL H₂SO₄ and 2 mL HNO₃ aufgenommen und in dem Mikrowellen-Gerät mit dem „Organik-Programm“ (wie oben beschrieben) aufgeschlossen.

3.4.6. Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration wurde zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes in der organischen Phase verwendet, aber auch um den Wassergehalt nichtionischer Tenside zu bestimmen. Dafür werden 200 mg Probe in den vollautomatischen Titrator der Firma SI Analytics gespritzt und aus dem Verbrauch an methanolischem Reagenz Hydranal Composite 5 (Fluka) der Gehalt an Wasser bestimmt [204].

4 Ergebnisse zum Phasenverhalten

In dieser Arbeit wurden als Mehrphasensysteme ternäre Mischungen aus Wasser, 1-Dodecen und nichtionischen Tensiden untersucht. Um Reaktionen in diesen Medien durchführen zu können, ist es von großer Bedeutung, das jeweilige Phasenverhalten zu kennen, um später die Möglichkeit zur Optimierung des Reaktionsverlaufes zu haben.

4.1. Bestimmung des Phasenverhalten

Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, in welchem Phasengebiet die Reaktion stattfindet, wurden Voruntersuchungen zum Phasenverhalten durchgeführt. Dafür wurden in einem 25 mL Messzylinder 1-Dodecen, Wasser und Tensid genau abgewogen (Gesamtmenge beträgt dabei 20 g) und in ein temperierbares Wasserbad (siehe Abbildung 4.1.) gestellt, vorher gut geschüttelt und ausreichend lange gewartet bis sich das Phasengleichgewicht eingestellt hat. Dies ist der Fall, wenn sich klare Phasen ausbilden. Dabei wurde ein Temperaturintervall zwischen 50 bis 88 °C in Schritten von 4 °C durchlaufen. In Abbildung 4.2. ist das Phasenverhalten für das nichtionische Tensid Marlophen NP 7 ausführlich dargestellt. Der skizzierte Fischkörper stellt dabei das Dreiphasengebiet der ternären Mischung 1-Dodecen, Wasser ($\alpha = 0.5$) und Tensid ohne den aktiven Katalysator-Komplex dar. Die linken Fotos zeigen das Phasenverhalten für die jeweiligen Temperaturen bei Gleichgewichtseinstellung mit klaren durchsichtigen Phasen.



Abbildung 4.1. Wasserbad für Phasenuntersuchungen [Quelle Y. Kasaka]

In den rechten Fotos, mit der roten Färbung, wird gezeigt wie sich der aktive Katalysator in den unterschiedlichen Phasenzuständen verhält. Es ist anzumerken, dass die Fotos bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Es soll verdeutlichen, wie die einzelnen Phasen aussehen und in welcher Phase sich der aktive Katalysator befindet. Als Beispiel für den aktiven Katalysator ist hier der Rh/SulfoXantPhos gezeigt.

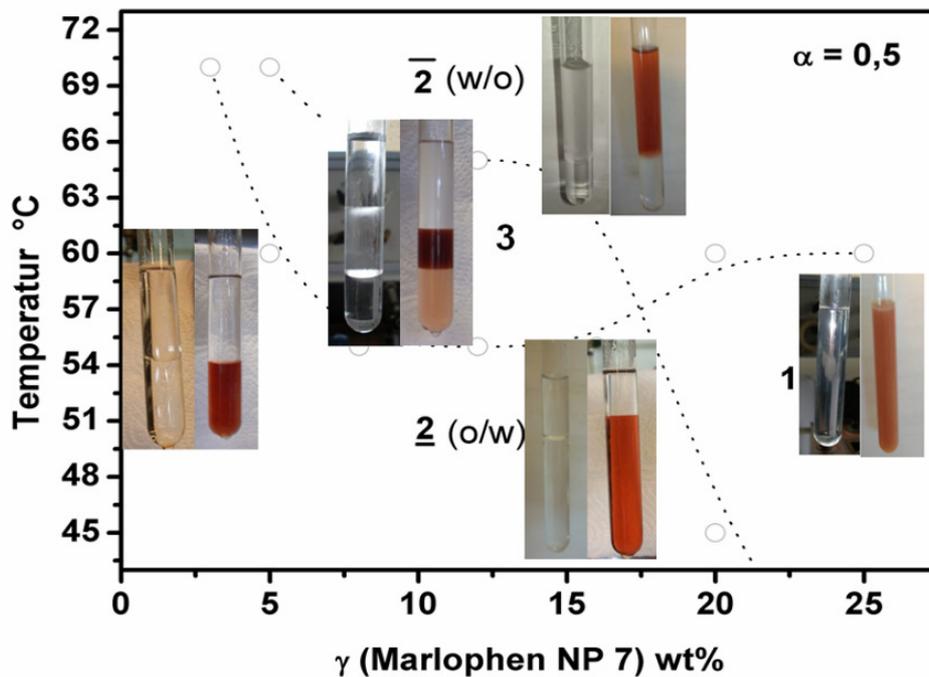


Abbildung 4.2. Temperaturabhängiges Phasenverhalten von 1-Dodecane und Wasser in Anwesenheit des Tensids Marlophen NP 7

Es ist eindeutig zu erkennen, dass der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator dem Tensid folgt. Das heißt, im Dreiphasengebiet ist der Katalysator und das Tensid in der mittleren Phase akkumuliert. Erhöht man die Temperatur und das $\bar{2}$ -Phasengebiet bildet sich, ist durch die Rotfärbung der oberen organischen Phasen erkennbar, dass der Katalysator dem Tensid in die Olefinphase folgt. Hier ist der Katalysator in den inversen Mizellen solubilisiert. Wird die Temperatur so weit erniedrigt, dass sich das $\underline{2}$ -Phasen-Gebiet bildet, ist der

Katalysator gleichmäßig in der wässrigen Phase verteilt. Es entsteht dann eine Öl-in-Wasser (o/w)-Mikroemulsion, d.h. kleine Öltröpfchen befinden sich in den Mizellen. In der einphasigen Mikroemulsion sind Tensid und Katalysator in der gesamten Mischung gleichmäßig verteilt. Wird der Mischung das Tensid unter der cmc (kritischen Mizellbildungskonzentration) zugesetzt, bleiben die Phasen wie in den ersten beiden Bildern gezeigt, zwei nicht mischbare Flüssigkeiten. Weitere Ergebnisse zu verschiedenen Tensiden sind im Kapitel (5.3.1.) dargestellt. Damit kann die Behauptung aufgestellt werden, dass in allen Phasenzuständen, in denen eine Tensidkonzentration über der cmc verwendet wird, die Hydroformylierung stattfinden kann.

5 Ergebnisse zur Hydroformylierung

5.1. Ligandenauswahl für die Hydroformylierung in Mikroemulsions-systemen

In der Literatur gibt es eine Fülle von Liganden, die für die Hydroformylierung geeignet sein können. Daher wurde ein Ligandenscreening für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung in Tensid-Systemen durchgeführt. Es wurden die einzähnigen Liganden TPP und TPPTS, die in den Arbeiten von Haumann [62-63] und Yildiz [64] ausführlich getestet wurden, zum Vergleich erprobt. Es sollte ein wasserlöslicher Katalysator gefunden werden, der eine höhere n/iso-Selektivität als TPPTS aufweist. Der Ligand SulfoXantPhos wurde als der am viel versprechendsten angesehen. Dieser fand bereits in der Wasserscheid-Gruppe für Hydroformylierungsreaktionen in ionischen Flüssigkeiten seinen Einsatz (siehe Kapitel 2.1.1.) [48-52]. Durch die Sulfonierung des zweizähnigen XantPhos-Moleküls sollte der Ligand eine ähnliche Löslichkeit aufweisen wie TPPTS, allerdings eine Hydroformylierung mit höheren n/iso-Selektivitäten ermöglichen. Es wurde weiterhin erwartet, dass eine einfache Trennung der wässrigen Phase, die den Rh/SulfoXantPhos-Katalysator enthält, von der organischen Reaktant/Produktphase möglich ist.

In Abbildung 5.1. sind Hydroformylierungen mit allen Liganden aufgeführt, die in Mikroemulsionssystemen mit einem Wasser/Dodecen-Gemisch ($\alpha = 0.6$) und einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.1$ untersucht wurden. Als technisches nichtionisches Tensid wurde Marlophen NP 9 ausgewählt. Voruntersuchungen zeigten, dass der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator zur vollen Entfaltung seiner Aktivität eine höhere Reaktionstemperatur als 80 °C benötigt. In der Literatur werden Reaktionstemperaturen von 80 bis 120 °C für den Rh/SulfoXantPhos-Katalysator vorgeschlagen [55, 95, 190, 165]. Es wurde ein Tensid mit einem Ethoxyierungsgrad größer sieben ausgewählt, um die Hydroformylierung unter ähnlichen Reaktionsbedingungen in den Mikroemulsionssystemen wie in den Arbeiten von Haumann, Nowothnick und Milano durchführen zu können [62-64,

190, 205]. Als Vergleich wird der Ligand BiPhePhos, der in der Arbeitsgruppe Behr verwendet wird, in Abbildung 5.1. mit aufgeführt (siehe Kapitel 7.2). Durchgeführt wurde diese Reaktionen der einphasigen Mikroemulsion mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 7 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.2$) bei einer Reaktionstemperatur von 55 °C.

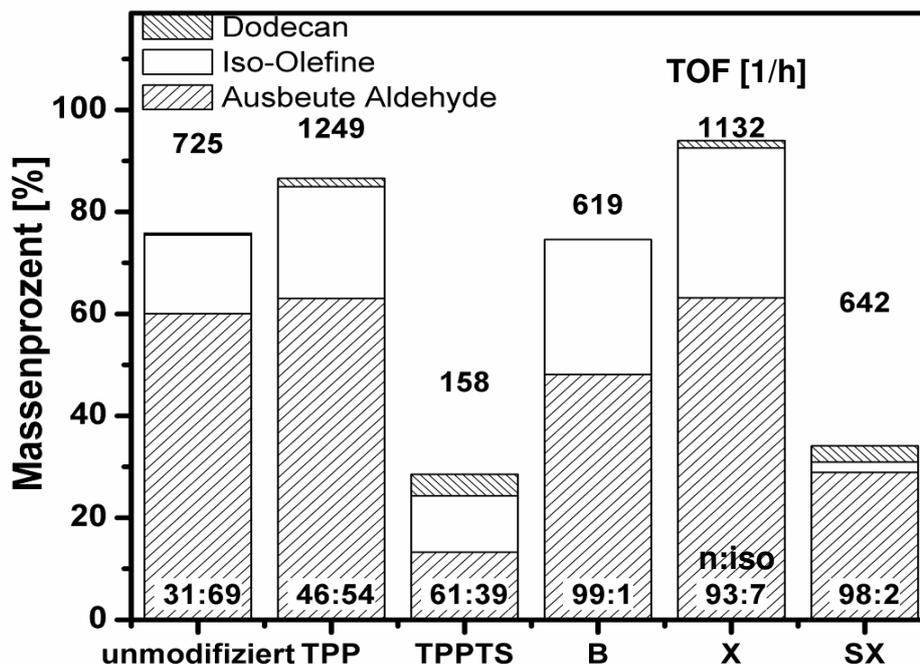


Abbildung 5.1. Vergleich unterschiedlicher Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystem

Reaktionsbedingungen: $t_R = 180$ min, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, $T = 110$ °C, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.25 mmol Ligand, 180 mmol 1-Dodecen,

$\alpha = 0.6$, γ (Marlophen NP9) = 0.1 (weitere Angaben Tabelle 5.3.)

(B) BiPhePhos: Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.25 mmol BiPhePhos,

121 mmol 1-Dodecen, $T = 55$ °C und Tensid Marlophen NP 7 (weitere Angaben Tabelle 5.3.)

In Tabelle 5.1. sind die Reaktionsbedingungen für jeden Versuch detailliert dargestellt. Im Falle der einzähnigen Liganden TPP und TPPTS müssen höhere Ligandkonzentrationen eingesetzt werden, um eine vollständige Umsetzung zum Aldehyd zu erreichen [62-64]. Für alle Reaktionen wurden

versucht, die gleichen Reaktionsbedingungen zu schaffen, um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle 5.1. Ligandenauswahl für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen - Zusammensetzung der Reaktionsgemische

	alpha	gamma	M:L	T [°C]	p [bar]	Tensid Marlophen
ohne Ligand	0.602	0.082	1:0	110	40	NP 9
TPP	0.589	0.102	1:14	110	40	NP 9
TPPTS	0.600	0.092	1:10	110	40	NP 9
BiPhePhos (B)	0.510	0.200	1:5	55	40	NP 7
XantPhos (X)	0.602	0.096	1:5	110	40	NP 9
SulfoXantPhos (SX)	0.603	0.096	1:4	110	40	NP 9

Die höchsten Umsätze wurden mit den modifizierten Katalysatoren mit den Liganden TPP (46:54) und XantPhos (93:7) erzielt. Dabei ist die n/iso-Selektivität in diesen beiden Fällen geringer als bei Verwendung der Liganden SulfoXantPhos (98:2) und BiPhePhos (99:1). Die geringste Isomerisierung des Olefins wurde für den Rh/SulfoXantPhos-Katalysator beobachtet (4 %). Die stärkste Isomerisierung des Olefins ist für den Rh/BiPhePhos-Katalysator (26 %) bei einer Temperatur von 55 °C und für Rh/XantPhos-Katalysators (29 %) bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C festgestellt worden. Nach Gleichung (3) wurden die TOF-Werte für eine Aldehyd-Ausbeute von 20 % berechnet, wobei 20 % Aldehyd-Ausbeute je nach Katalysator mit unterschiedlichen Reaktionszeiten erreicht wurden. Dies wird in der Abbildung 5.2. deutlich. Anhand der Ausbeute-Zeit-Verläufe ist die unterschiedliche Aktivität der Rh/Ligand-Komplexe sichtbar.

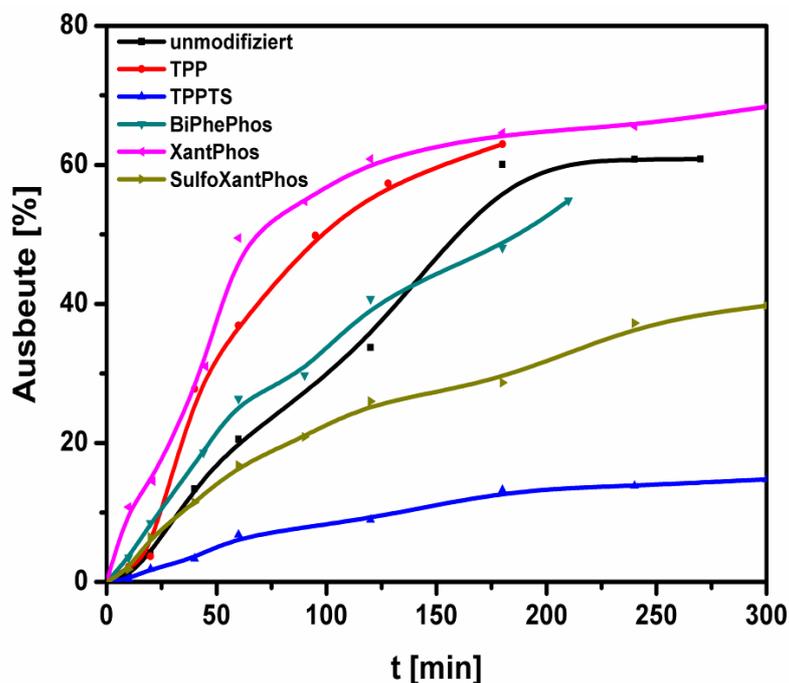


Abbildung 5.2. Vergleich der Reaktionsverläufe der Katalysatoren mit unterschiedlichen Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystem

Reaktionsbedingungen: $t_R = 180$ min, $T = 110$ °C, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol Ligand, 180 mmol 1-Dodecen,
 $\alpha = 0.6$, γ (Marlophen NP9) = 0.1 (weitere Angaben Tabelle 5.3.)

(B) BiPhePhos: Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos,
 121 mmol 1-Dodecen, $T = 55$ °C und Tensid Marlophen NP 7 (weitere Angaben Tabelle 5.3.)

Am schnellsten erfolgte die Hydroformylierung von 1-Dodecen zum Tridecanal mit den modifizierten Katalysatoren Rh/BiPhePhos und Rh/XantPhos. Innerhalb von ca. 40 Minuten bildeten sich 20 % Aldehyd. Allerdings verlangsamte sich die Reaktion nach 180 Minuten. Grund dafür ist, dass die Isomerisierung des Olefins schneller abläuft als die Hydroformylierung zum Aldehyd und nach zwei Stunden ausschließlich die Isomere des 1-Dodecens vorliegen. Für die Katalysatoren Rh/TPP und Rh/XantPhos wurden somit TOF-Werte über 1000 h⁻¹ erreicht, sowie für den Katalysator Rh/BiPhePhos ein TOF-Wert von 619 h⁻¹. Dagegen erreichte die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung

von 1-Dodecen im Mikroemulsionssystem mit dem Ligand SulfoXantPhos erst nach einer Stunde eine Ausbeute von 20 % Aldehyd, womit sich ein TOF-Wert von 642 h^{-1} ergibt. Generell ist die Hydroformylierung in dem gewählten Mikroemulsionssystem mit den wasserlöslichen Katalysatoren (Rh/TPPTS und Rh/SulfoXantPhos) etwas langsamer als mit anderen Katalysatoren. Aber der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator ist sehr selektiv und eine Wiederverwendbarkeit des Katalysators ist nach einer Reaktion gegeben.

5.2. Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionssystemen

Nach der Festlegung des wasserlöslichen zweizähligen Liganden SulfoXantPhos für die Bildung des Katalysators für die weiteren Hydroformylierungsreaktionen werden nun die optimalen Parameter für das Mikroemulsionssystem ermittelt. In den Vorarbeiten von Haumann und Yildiz wurden bereits erfolgreich Hydroformylierungen in einphasigen Mikroemulsionen durchgeführt [62-64]. Nichtionische Tenside wie zum Beispiel Marlipal O13/70 und Marlipal O13/80 wurden für die Hydroformylierung von Octen, Dodecen und Tetradecen mit dem Rh/TPPTS-Katalysator verwendet [62-64].

Aus diesen Arbeiten konnten somit schon Reaktionsbedingungen übernommen werden. Für die meisten Hydroformylierungen wurde ein Synthesegasdruck von 40 bar verwendet. Der eingesetzte Begasungsrührer wurde mit einer Drehzahl von 1000 rpm betrieben, um eine Sättigung des Reaktionsgemisches mit Synthesegas zu gewährleisten. Es musste nun überprüft werden, ob die gewählten Reaktionsbedingungen des Katalysators Rh/TPPTS auf die des selektiveren Rh/SulfoXantPhos-Katalysators übertragbar sind, beziehungsweise ob andere Parameter für die Hydroformylierung und die Rückgewinnung des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators von Vorteil sind.

Dafür ist zuerst eine Auswahl eines geeigneten Mikroemulsionssystems sowohl für die Hydroformylierung als auch für die Phasenseparation zu finden.

5.2.1. Tensidwahl für das Mikroemulsionssystem

Nichtionische Tenside

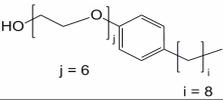
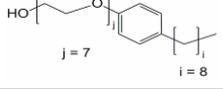
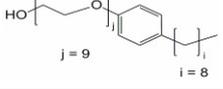
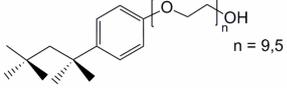
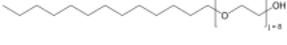
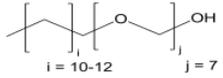
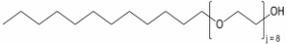
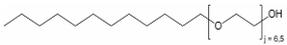
Auf dem Markt gibt es eine Reihe von Firmen, die nichtionische Tenside für Waschmittelindustrie, Kosmetikindustrie und chemische Industrie herstellen. Firmen wie die BASF (ehemals Cognis) und Sasol stellten uns eine Reihe verschiedener nichtionischer Tenside zu Forschungszwecken zur Verfügung.

In dieser Arbeit wurden verschiedene dieser technischen nichtionische Tenside unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck und Metall/Ligand-Verhältnis) für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator getestet. In Tabelle 5.2. sind die nichtionischen Tenside mit ihrer Struktur und den Ergebnissen des Eignungstestes aufgelistet. Die Eignung eines Tensids für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen wurde an der Aktivität des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators und nach der Möglichkeit einer einfachen Phasentrennung nach der Reaktion beurteilt.

Die Tenside können in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Unter NPEO sind Nonylphenylethoxylate zu verstehen, die einen Phenylring in der chemischen Struktur haben. Eine weitere Kategorie sind die Alkylethoxylate (AEO) mit einer linearen Kohlenwasserstoffkette als hydrophoben Teil. Des Weiteren sind diese Tenside als engverteilte AEO oder NPEO erhältlich. Darunter ist eine enge Verteilung des Ethoxylierungsgrades zu verstehen. Zum Beispiel besteht das engverteilte aliphatische Tensid Novel 8 aus einer Kohlenwasserstoffkette C12 und einer Ethoxylierungsgruppe von acht. Dagegen ist das Tensid Marlipal 24/70 ein Gemisch, in dem zum einen die Kohlenwasserstoffkette aus C12 und C14 besteht und zum anderen auch einer großen Verteilung des Ethoxylierungsgruppe von drei bis zwölf EO vorliegt (siehe dazu Abbildung 3.5.) Das hochreine Tensid C12E8 zeigt im Gaschromatogramm einen einzigen Peak bei einer Retentionszeit von 29 Minuten. Vergleicht man dazu das Chromatogramm von Marlipal 24/70, so können alle Ethoxylate unter acht EO-Einheiten vor einer Retentionszeit von 29 Minuten und Ethoxylate mit mehr als acht EO-Einheiten nach einer Retentionszeit von 29 Minuten zugeordnet werden. Im Chromatogramm

(Abbildung 3.5.) sind für jedes Ethoxylat drei Peaks zu erkennen, diese zeigen deutlich das Verhältnis der Kohlenwasserstoffketten von C12 (1/3) und C14 (2/3) und einen geringen Anteil an Restalkohol, der nicht umgesetzt wurde.

Tabelle 5.2. Tensid – Auswahl für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen

	Tenside	Strukturformel	geeignet	nicht geeignet
NPEO	Marlophen NP 6			X
	Marlophen NP 7			X
	Marlophen NP 9		X	
Verzweigte NPEO	Triton X-100		X	
AEO	Marlipal O13/80		(X)	
	Marlipal O13/100		(X)	
	Marlipal O13/200		(X)	
	Marlipal 24/70		X	
Engverteilt AEO	Novel 8		X	
	BASF 6,5			X

Zuckertenside werden als so genannte „grüne“ Tenside bezeichnet, da sie keine schädlichen Abbauprodukte erzeugen. Allerdings war ein ausgewähltes APG-Zuckertensid (APG 220) für eine Hydroformylierung in Mikroemulsionen

ungeeignet, da keine Reaktion des 1-Dodecens zum Tridecanal beobachtet werden konnte. Ebenso wurde unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit den nichtionischen Tensiden Lutensol XA 60, Dehydol LS 54 und Dehydol LS 10 keine Umsetzung zum Aldehyd ermittelt.

Tabelle 5.3. Hydroformylierungen in Mikroemulsionen mit verschiedenen Tensiden

Tensid	Umsatz 1-Dodecen [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	n/iso Selektivität
Marlophen NP 5	4	4	99:1
Marlophen NP 6	8	6	99:1
Marlophen NP 7	10	9	98:2
Marlophen NP 9	15	13	98:2
Triton X-100	18	16	98:2
Marlipal O13/80	20	19	99:1
Marlipal O13/100	23	22	98:2
Marlipal O13/200	17	11	96:4
Marlipal 24/70	15	14	98:2
Novel 8	17	15	98:2
BASF 6,5	6	5	98:2

Reaktionsbedingungen: $t_R = 240$ min, $T = 110$ °C, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.6 - 0.88$, $c_{\text{Tensid}} > \text{cmc}$

In Tabelle 5.3. sind die erzielten Hydroformylierungsergebnisse hinsichtlich Aktivität und n/iso-Selektivität zu finden. In allen Hydroformylierungsreaktionen

wurde ein Umsatz des 1-Dodecen zum linearen Produkt Tridecanal mit einer hohen n/iso-Selektivität (> 96:4) beobachtet. Daher sind diese getesteten Tenside für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Katalysator Rh/SulfoXantPhos einsetzbar, allerdings unterscheiden sich die Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit.

In Tabelle 5.3. ist ersichtlich, dass für die technischen Tenside mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 7 und 10 eine Ausbeute des Aldehyds um 15 % innerhalb von vier Stunden Reaktionszeit erreicht wird. Daher wurden diese Tenside in der Tabelle 5.2. als geeignet markiert. Für die Tenside Marlipal O13/80 bis O13/200 wurde nach der Reaktion keine Trennung der beiden Phasen beobachtet, daher sind diese Tenside für ein Katalysator-Recycling nicht zu empfehlen. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellung der Tenside sind Stabilisatoren enthalten, die das Phasenverhalten entscheidend beeinflussen können [130].

5.2.2. Ionische Tenside

Für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen wurden nicht nur nichtionische Tenside getestet, sondern auch ionische Tenside. Dafür wurde als kationisches Tensid CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) und als anionisches Tensid SDS (Natriumdodecylsulfat) ausgewählt. Die Struktur dieser ionischen Tenside sind in Abbildung 5.3. dargestellt.

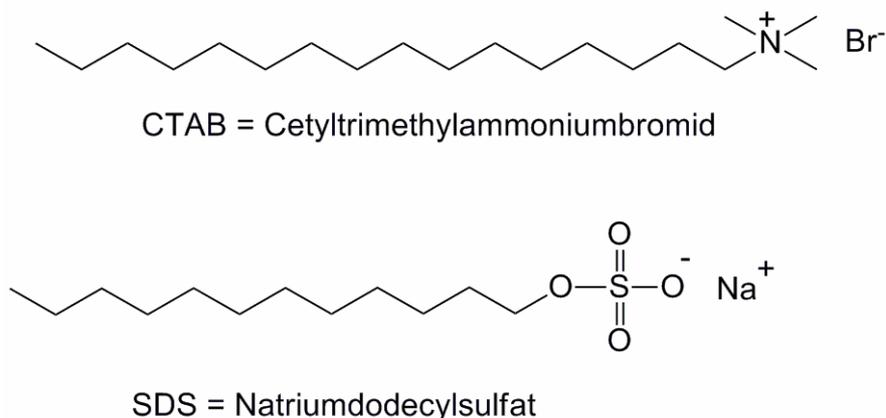


Abbildung 5.3. Struktur der ionische Tenside

In Tabelle 5.4. sind die Ergebnisse aufgelistet für einen Vergleich zwischen den beiden ionischen Tensiden und dem nichtionischem Tensid Marlophen NP 9.

Tabelle 5.4. Vergleich der Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden und dem nichtionischem Tensid Marlophen NP 9

Ligand + Tensid + Medium	Umsatz 1-Dodecen [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	Alkane [%]	iso- Olefine [%]	TOF* [h ⁻¹]	n/iso Selektivität
SulfoXantphos + CTAB	83	72	2	8	591	99:1
SulfoXantPhos + SDS	8	4	1	5	38	64:36
SulfoXantPhos + Marlophen NP 9 (MLS)	38	34	1	6	353	98:2
XantPhos + (homogen)	98	76	5	16	1112	97:3
XantPhos + Marlophen NP 9 (MLS)	98	75	4	16	1123	94:6

Reaktionsbedingungen: $t_R = 300$ min, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol Ligand, 180 mmol 1-Dodecen;

SX_MLS: $\alpha = 0.88$, $\gamma = 0.1$, T = 110 °C --> 80 °C

SX_CTAB/SDS: $\alpha = 0.88$, $\gamma = 0.026$, T = 110 °C

X_homogen: $\alpha = 1$, $\gamma = 0$, T = 110 °C bzw. X_MLS : $\alpha = 0.6$, $\gamma = 0.09$, T = 110 °C

* TOF bei 20 % Ausbeute Aldehyde

Zum Vergleich wurden in der Tabelle 5.4. die Ergebnisse für den Liganden XantPhos mit dargestellt. Für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator unter der Verwendung des kationischen Tensid CTAB wurden sehr gute Ergebnisse hinsichtlich der Aldehyd-Ausbeute und der

n/iso-Selektivität erhalten. Es wurden Ausbeuten über 70 % nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden mit einer n/iso-Selektivität von 99:1 erhalten. Ähnlich hohe Ausbeuten von über 70 % Aldehyd konnten mit dem Katalysator Rh/XantPhos im homogenen wie auch im Mikroemulsionssystem beobachtet werden (siehe Abbildungen 5.2. und 7.1.).

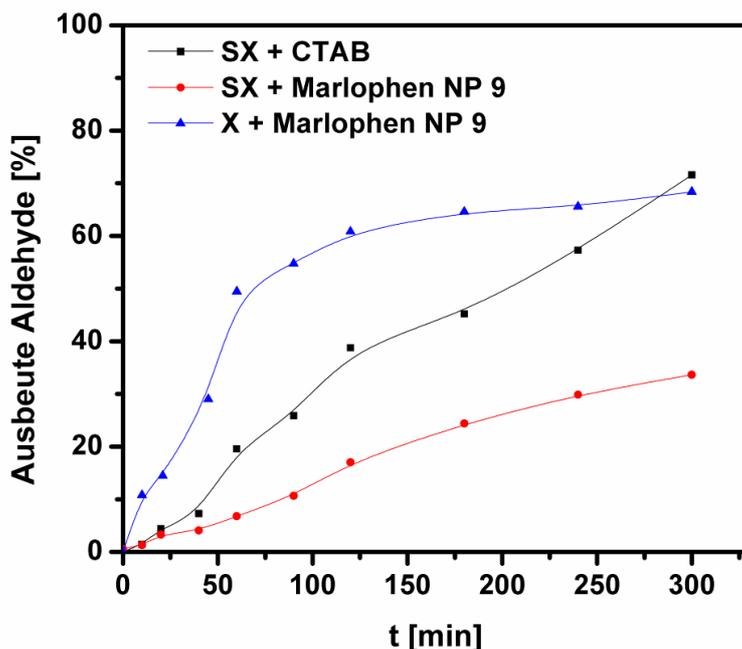


Abbildung 5.4. Vergleich Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion mit dem ionischen Tensid CTAB und mit nichtionischen Tensid Marlophen NP 9

Reaktionsbedingungen: $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40 \text{ bar}$, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.25 mmol Ligand, 180 mmol 1-Dodecen;

SX_MLS: $\alpha = 0.88$, $\gamma = 0.1$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 80 \text{ }^\circ\text{C}$

SX_CTAB: $\alpha = 0.88$, $\gamma = 0.026$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$

X_MLS: $\alpha = 0.6$, $\gamma = 0.09$, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in der Mikroemulsion mit dem anionischen Tensid SDS verlief unter den gewählten Bedingungen kaum ab. Es wurde lediglich eine Aldehyd-Ausbeute von 8 %

nach fünf Stunden erreicht, mit einer n/iso-Selektivität von 64:36. Daher ist das anionische Tensid SDS für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen nicht verwendbar.

In der Abbildung 5.4. sind zum Vergleich die Reaktionsverläufe mit nichtionischen und ionischen Tensiden dargestellt: zum einem sind es verschiedene Versuche mit dem Katalysator Rh/SulfoXantPhos und zum anderen Versuche mit dem Katalysator Rh/XantPhos. Es wurde festgestellt, dass die Hydroformylierung mit Rh/XantPhos eine wesentlich schnellere Anfangsgeschwindigkeit aufweist. Allerdings verlangsamt sich die Reaktion bei einer Aldehyd-Ausbeute von 75 % aufgrund der Isomerisierung des Olefins (16 %). Bei Verwendung des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators ist die Isomerisierung des Olefins (ca. 5 %) viel weniger zu beobachten. Die Hydroformylierungsreaktion in der Mikroemulsion mit dem kationischen Tensid CTAB verläuft erheblich schneller als unter Verwendung des nichtionischen Tensids Marlophen NP 9.

Eine Erklärung für die sehr schnelle Umsetzung zum linearen Aldehyd unter Verwendung des kationischen Tensids CTAB konnte durch folgende Beobachtung und Literaturrecherche gefunden werden.

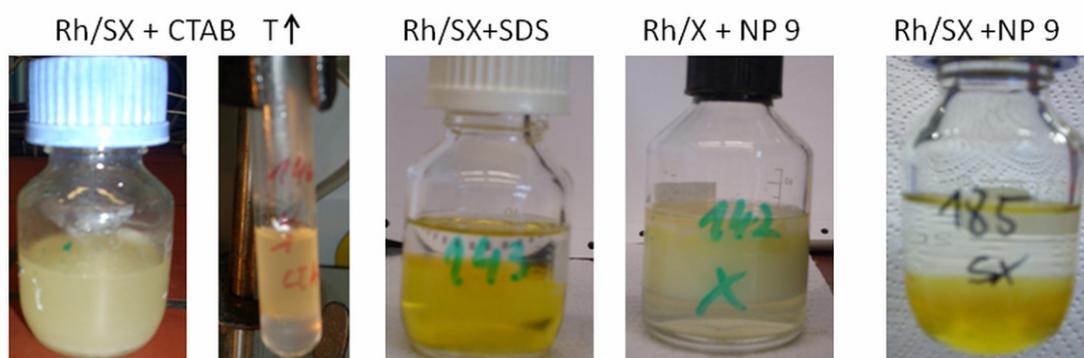


Abbildung 5.5. Phasentrennung nach der Reaktion bei Raumtemperatur

In Abbildung 5.5. sind die verschiedenen Reaktionsmischungen nach der Reaktion dargestellt. Diese Reaktionsmischungen sind nach dem Abkühlen meist zweiphasig. Der Katalysator ist durch seine intensive Gelbfärbung leicht erkennbar. In der Reaktionsmischung mit dem kationischen Tensid CTAB befindet sich der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator (Rh/SX) in der oberen organischen Reaktant/Produkt-Phase, wobei das Reaktionsgemisch mit CTAB erst erwärmt werden musste, denn unter 20 °C kristallisiert das Produkt Tridecanal aus (Vergleich Foto T↑). Das gleiche Ergebnis der Phasentrennung konnte für den Rh/XantPhos-Katalysator (Rh/X) in der Mikroemulsion mit Marlophen NP 9 beobachtet werden. Im Vergleich dazu befindet sich der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in der unteren wässrigen Phase, wenn die Mikroemulsion mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 9 gebildet wurde. Diese Beobachtung wurde auch für die Reaktionsmischung mit dem anionischen Tensid SDS erhalten.

Ähnliche Ergebnisse für die Hydroformylierung von 1-Octen mit dem wasserlöslichen Rh/TPPTS-Katalysator und dem Tensid CTAB wurde bereits von Riisager et al. 2002 beschrieben (siehe Abbildung 5.6.) [206].

In diesen Lösungen bilden sich Mizellen aus, deren hydrophile Kopfgruppe nach außen und deren hydrophobe Kohlenwasserstoffkette nach innen gerichtet sind. Das Olefin hält sich somit in der Nähe der Kohlenwasserstoffketten zwischen den einzelnen Tensidmolekülen auf. Der Katalysator Rh/TPPTS legt sich durch die Ionenpaarbildung der Sulfonatgruppe (SO_3^-) des Ligand und der Ammoniumionengruppe (NMe_3^+) des Tensids außen an die Mizelle. Diese hydrophobe Mizelle führt zu einer Aktivitätssteigerung in der Bildung des Aldehyds allerdings zu keiner Trennung des Rh/TPPTS-Katalysators vom Produkt.

Mit der Beobachtung der Phasentrennung nach der Reaktion und den Ergebnissen von Riisager et al. (2002) für das ionische Tensid CTAB konnten die hohen Aktivitäten dieses Tensidsystems erklärt werden. Durch Ionenpaarbildung zwischen dem positiven Ammoniumionen (NMe_3^+) des kationischen Tensids CTAB und den negativen Sulfonatgruppen (SO_3^-) des Liganden SulfoXantPhos entsteht eine hydrophobe Mizelle.

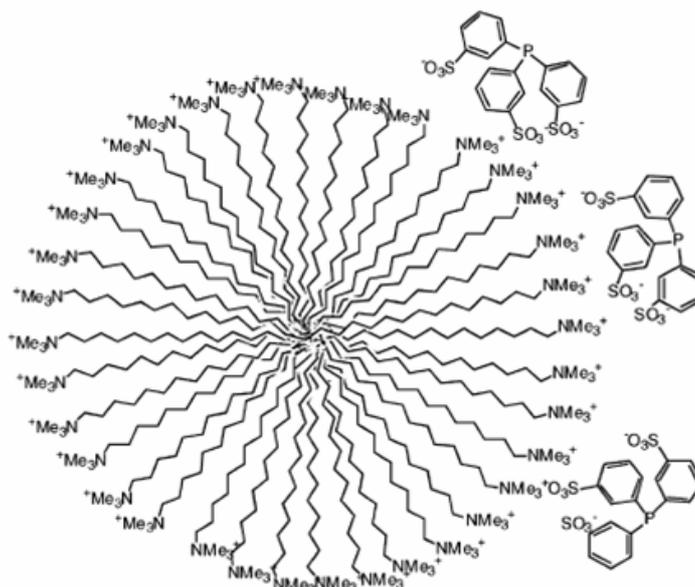


Abbildung 5.6. CTAB-Mizelle mit Ligand TPPTS [206]

Somit bevorzugt diese Mizelle eine lipophile Umgebung und geht in die Olefinphase über. Daher sind die hier erhaltenen Ergebnisse der Aktivität der Hydroformylierung mit denen des Rh/XantPhos-Katalysator vergleichbar.

5.2.3. Hydroformylierung in den unterschiedlichen Phasengebieten des Phasendiagramms

Um den Ort der Reaktion in Mikroemulsionen zu bestimmen, wurde die Hydroformylierung in den unterschiedlichen Phasengebieten des Phasendiagramms durchgeführt. In Kapitel 4 wurde bereits die Untersuchung des Phasenverhaltens beschrieben und festgestellt, dass der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator sich jeweils in der Phase befindet, in der auch das Tensid ist. Damit sollte die Hydroformylierung in allen Phasengebieten des Phasendiagramms möglich sein. Nach Vorüberlegung wurde davon ausgegangen, dass eine Reaktion im $\bar{2}$ -Phasengebiet am günstigsten sein sollte. Die Löslichkeit von Kohlenmonoxid ist in der organischen Phase mit höherer Temperatur begünstigt und eine hohe Olefinkonzentration sollte zu höheren Ausbeuten

führen [119, 192-193, 207, 208]. Abbildung 5.7. zeigt schematisch die Typen der Mikroemulsion, auf der linken Seite die o/w-Mikroemulsion die im $\underline{2}$ -Phasengebiet vorliegt und auf der rechten Seite die w/o-Mikroemulsion abgebildet, die durch das $\bar{2}$ -Phasengebiet beschrieben wird.

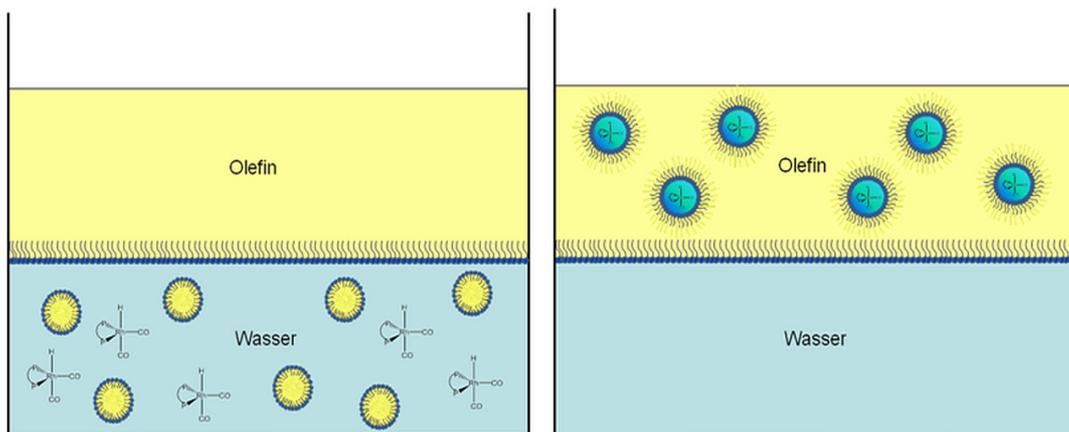


Abbildung 5.7. Schema w/o-Mikroemulsion ($\bar{2}$ -Phasengebiet) links und o/w-Mikroemulsion ($\underline{2}$ -Phasengebiet) rechts

In den inversen Mizellen im $\bar{2}$ -Phasengebiet ordnet sich das Olefin zwischen den hydrophoben Kohlenwasserstoffgruppen des Tensids an, so dass die Doppelbindung zur wässrigen katalysatorhaltigen inversen Mizelle gerichtet ist. Siehe dazu Abbildung 5.8., die eine Skizze einer inversen Mizelle darstellt.

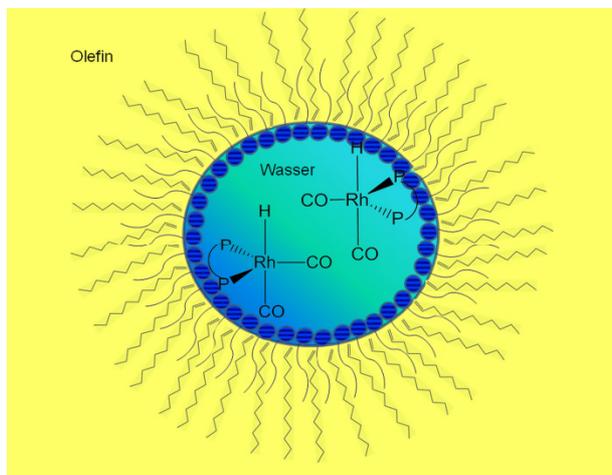


Abbildung 5.8. Schema inverse Mizelle (w/o-Mikroemulsion)

Es sollten somit Tenside mit gleicher Struktur aber unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad ausgewählt werden, um die Reaktionen unter gleichen Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur, Katalysator-Substrat-Verhältnis und Tensidkonzentration überhaupt miteinander vergleichen zu können. Das Tensid Marlophen NP 6 (Quadrate in Abbildung 5.9.) wurde ausgewählt, um die Hydroformylierung im $\bar{2}$ -Phasengebiet des Phasendiagrammes durchführen zu können. In Abbildung 4.2. wurde bereits das Phasendiagramm für das Tensid Marlophen NP 7 dargestellt. Für das ternäre System 1-Dodecen, Wasser und Tensid ($\alpha = 0.5$) wird das Dreiphasengebiet zwischen 54 °C und 66 °C beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich das Dreiphasengebiet zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, wenn der Ethoxylierungsgrad verringert wird [127,130]. Bei der gewählten Reaktionstemperatur von 110 °C kann die Hydroformylierung mit großer Sicherheit angenommen werden, dass die Reaktion in der w/o-Mikroemulsion stattfindet. Das nichtionische Tensid Marlophen NP 9 (Dreiecke in der Abbildung 5.9.) zeigte bei einer Temperatur von 90 °C den unteren Phasenübergang vom $\underline{2}$ -Phasengebiet zum Dreiphasengebiet (siehe Abbildung 5.11.). Es wurde vermutet, dass bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C das Dreiphasengebiet für das gleiche ternäre System gebildet wird. Ein Marlophen NP 10 oder 15 konnte nicht erhalten werden, so dass das Tensid Marlupal O13/200 (Kreise in Abbildung 5.9.) für die Reaktion im $\underline{2}$ -Phasengebiet ausgewählt wurde. Aufgrund des hohen Ethoxylierungsgrades von 20, ist die Phasengrenze zum Dreiphasengebiet weit über 120 °C zu finden. Es wurden alle Hydroformylierungen bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C gestartet. Die Versuche wurden bei noch nicht optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt, deshalb zeigen diese eine leicht geringe Aldehyd-Ausbeute als die folgenden Versuche. Diese Versuche erfolgten mit einem Olefin-Massenbruch von $\alpha = 0.88$ und einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$. Vergleicht man die unteren drei Kurvenverläufe, so sind alle Reaktionen ähnlich aktiv für die gewählten Mikroemulsionen. Es konnte somit bestätigt werden, dass die Reaktion in allen Phasengebieten des Phasendiagrammes möglich ist. Durch eine Temperaturerniedrigung, in diesem Fall nach 90 Minuten, steigt die

Aktivität des Katalysators im Mikroemulsionssystem mit dem Tensid Marlophen NP 9 enorm an. Für die Reaktionen in den Mikroemulsionen mit Marlophen NP 6 und Marlupal O13/200 wurden keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperaturerniedrigung festgestellt. Dies führte zur der Schlussfolgerung, dass die Reaktion im Dreiphasengebiet des Phasendiagrammes am günstigsten ist. Es wurde gefunden, dass eine Erniedrigung der Temperatur mehr als eine Verdopplung der Ausbeute zum Aldehyd (> 30 %) nach vier Stunden Reaktionszeit zur Folge hatte (siehe Tabelle 5.3. und Abbildung 5.9.).

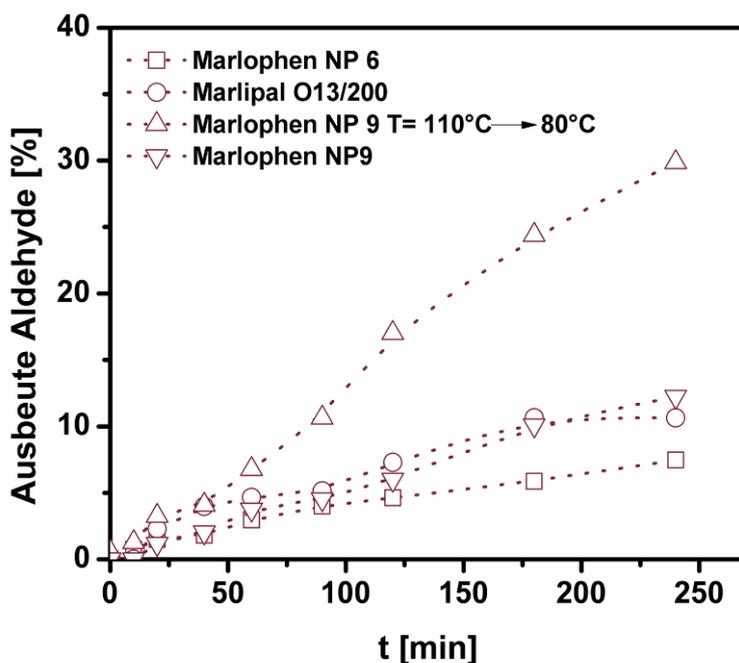


Abbildung 5.9. Reaktionsverlauf der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionssystemen in verschiedenen Phasen-zuständen [123]

Reaktionsbedingungen: T = 110 °C, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol

1-Dodecen; $\alpha = 0.88$ und γ (Tensid) $\cong 0.08$

△ Abkühlen nach 90 Minuten von 110 °C auf 80 °C

Dieselbe Reaktionsführung wurde nun für die Hydroformylierung mit den geeigneten nichtionischen Tensiden aus Tabelle 5.2. wiederholt. Es erfolgte eine Temperaturerniedrigung von 110 °C auf 80 °C nach drei Stunden Reaktionszeit bei der ca. 20 % Aldehyd-Ausbeute erreicht war. In allen Reaktionen mit Temperaturerniedrigung für die nichtionischen Tenside mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 7 und 9 erfolgte eine Steigerung der Aldehyd-Ausbeute um mindestens 10 % (Vergleich Abbildung 5.10. und Tabelle 5.3.). Für die Hydroformylierung in der Mikroemulsion mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 9 konnte sogar eine Ausbeutesteigerung um mehr als das Doppelte beobachtet werden. Aus diesem Grund werden im kommenden Kapitel die Ergebnisse des überraschend positiven Effektes der Temperaturerniedrigung eingehender dargestellt.

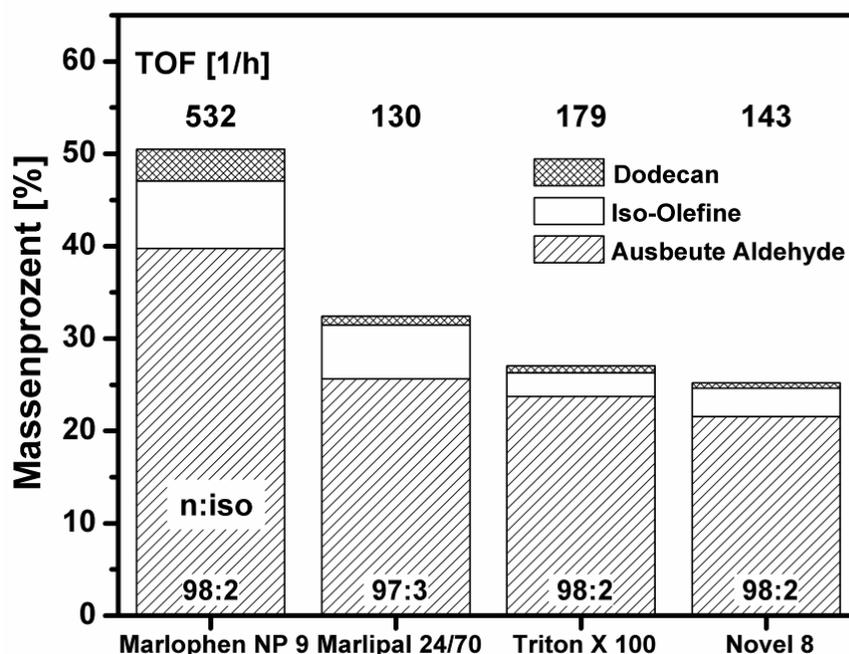


Abbildung 5.10. Vergleich der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit verschiedenen technischen Tensiden

Reaktionsbedingungen: $t_R = 240$ min, $T = 110$ °C \rightarrow 80 °C (3h), $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, 1000 rpm; Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol 1-Dodecen; $\alpha = 0.6$, γ (Tensid) = 0.1

Es wurde vermutet, dass verschiedene Parameter, wie Art des Tensids, Produktbildung (Aldehydkonzentration) sowie Kettenlänge des Reaktantes einen Einfluss auf das Phasenverhalten haben können.

5.2.4. Detailliertere Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der verschiedenen Einflussfaktoren auf das Phasenverhalten der Mikroemulsion gezeigt werden. Zuerst wurde ein struktureller Einfluss des nichtionischen Tensids vermutet. Dafür wurden verschiedene nichtionische Tenside aus der Tabelle 5.2. für die Bildung der Mikroemulsion getestet. Diese unterscheiden sich im Ethoxylierungsgrad und in der Struktur des Tensids.

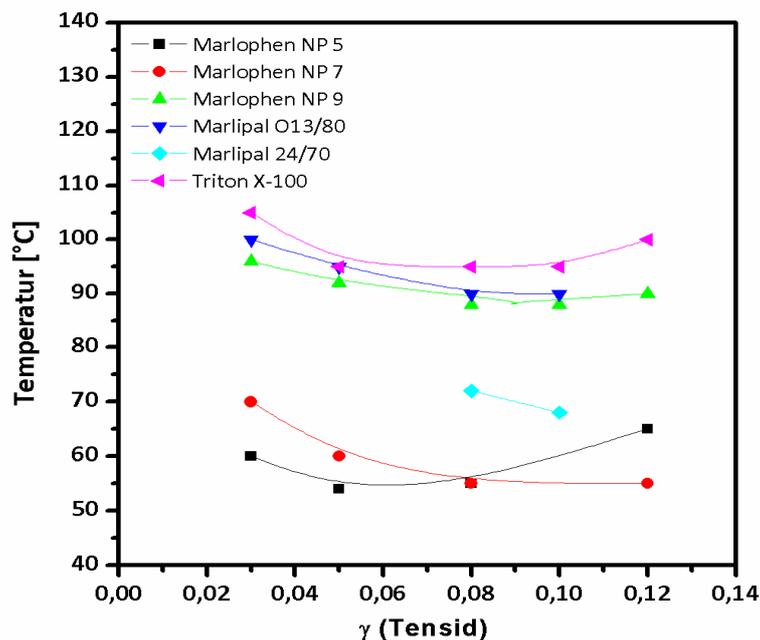


Abbildung 5.11. Phasenübergang nichtionischer Tenside vom $\underline{2}$ -Phasengebiet zum Dreiphasengebiet ($\alpha = 0.5$) - untere Phasengrenze des „Fischkörpers“

Es wurde das Phasenverhalten aliphatischer und aromatischer Tenside in Abhängigkeit der Temperaturen und dem Tensid-Massenbruch untersucht. Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3. wurde für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen das Dreiphasengebiet als am günstigsten herausgefunden. Daher mussten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, die die Bildung des Dreiphasengebietes der ternären Mischung Olefin/Wasser und nicht-ionisches Tensid beeinflussen können.

In Abbildung 5.11. ist die untere Phasengrenze des Dreiphasengebietes für die ausgewählten nichtionische Tenside dargestellt. Die Markierungen in der Abbildung stellen den Phasenübergang vom 2-Phasengebiet zum Dreiphasengebiet dar. Das Phasenverhalten wurde in einem Temperaturabstand von 4 °C untersucht. Dafür wurde eine Mischung aus 1-Dodecen, Wasser und Tensid unterschiedlicher Konzentration angesetzt.

In der Literatur ist bekannt, dass sich das Phasenverhalten mit dem Ethoxylierungsgrad eines Tensids verschiebt [127]. Wird der Ethoxylierungsgrad erhöht, so ist der „Phasen-Fisch“ bei höheren Temperaturen zu finden. Dies ist sehr gut in der Abbildung 5.11. für die Tenside Marlophen NP 5 (EO = 5) bis Marlophen NP 9 (EO = 9) erkennbar. Dagegen sind kaum Unterschiede im Phasenübergang zwischen dem verzweigten aromatischen Tensid (Triton X-100) und linearen aromatischen (Marlophen NP 9) sowie zu dem linearen aliphatischen Tensid (Marlipal O13/80) zu erkennen. Alle haben einen ähnlichen Ethoxylierungsgrad zwischen 8 und 9.5. Es ist aber zu bedenken, dass es sich hier um technische Tenside handelt, die einer relativ breiten Verteilung des Ethoxylierungsgrades unterliegen (siehe Abbildung 2.10.). Ebenso können durch den Herstellungsprozess Verunreinigungen wie zum Beispiel Alkohole enthalten sein, die das Phasenverhalten nachweislich beeinflussen [130].

Daraus lässt sich ableiten, dass man keine grundlegende Regel aufstellen kann, welche Tensidstruktur, ob ein aliphatisches oder aromatisches Tensid besonders gut geeignet ist für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen. Als wichtige Steuerungsgröße zur Einstellung des Phasenverhaltens kann der Ethoxylierungsgrad des Tensids zu Grunde gelegt werden. Wie in Tabelle 5.3.

bereits gezeigt wurde, ist ein Ethoxylierungsgrad größer 7 für eine gewählte Reaktionstemperatur von mindestens 80 °C für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos günstig. Sehr gute Ergebnisse sind mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 9 erhalten worden. Daher wurden für alle weiteren Hydroformylierungsreaktionen der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator und das nichtionische Tensid Marlophen NP 9 verwendet. Es mussten folgende Fragestellungen im Detail untersucht werden: Wie genau ändert sich das Phasenverhalten bei Zunahme der Produktkonzentration? Welchen Einfluss hat der Metall-Ligand-Komplex und welche Reaktionsbedingungen sind einzustellen, wenn ein Katalysator-Recycling mit geringem Rhodium-Verlust durchführbar sein soll?

Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten

Um den Effekt der Aktivitätssteigerung mit Erniedrigung der Reaktionstemperatur zu erklären, wurde das Phasenverhalten in einem Temperaturintervall zwischen 50 und 100 °C in Abhängigkeit von dem Tensid-Massenbruch ($\gamma = 0.03 - 0.35$) und der Produktkonzentration näher untersucht. Es erfolgten Untersuchungen des Phasenverhaltens unter Zusatz des Aldehyds, um den Umsatz der Reaktion zu simulieren. Dafür wurde das preisgünstigere Dodecanal anstelle von Tridecanal verwendet. Eine Vergleichsuntersuchung zwischen dem Aldehyd Tridecanal und Dodecanal erbrachten keine Unterschiede im Phasenverhalten.

Der größte Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten der ternären Mischung (bestehend aus 1-Dodecen, Wasser und Marlophen NP 9) wurde zwischen 0 und 10 % Aldehyd-Ausbeute gefunden. Die Temperaturverschiebung beträgt dabei ca. 14 K. Betrachtet man die Phasengrenze des 2-Phasengebiet zum Dreiphasengebiet für die ternäre Mischung mit einem Tensid-Massenbruch γ (Marlophen NP 9) = 0.08, so ist diese bei ca. 90 °C, wenn noch keine Umsetzung zum Aldehyd vorliegt (siehe Abbildung 5.11.). Mit einer Aldehyd-Ausbeute von 10 % wird bei 76 °C die Phasengrenze zum Dreiphasengebiet beobachtet (siehe Abbildung 5.12.).

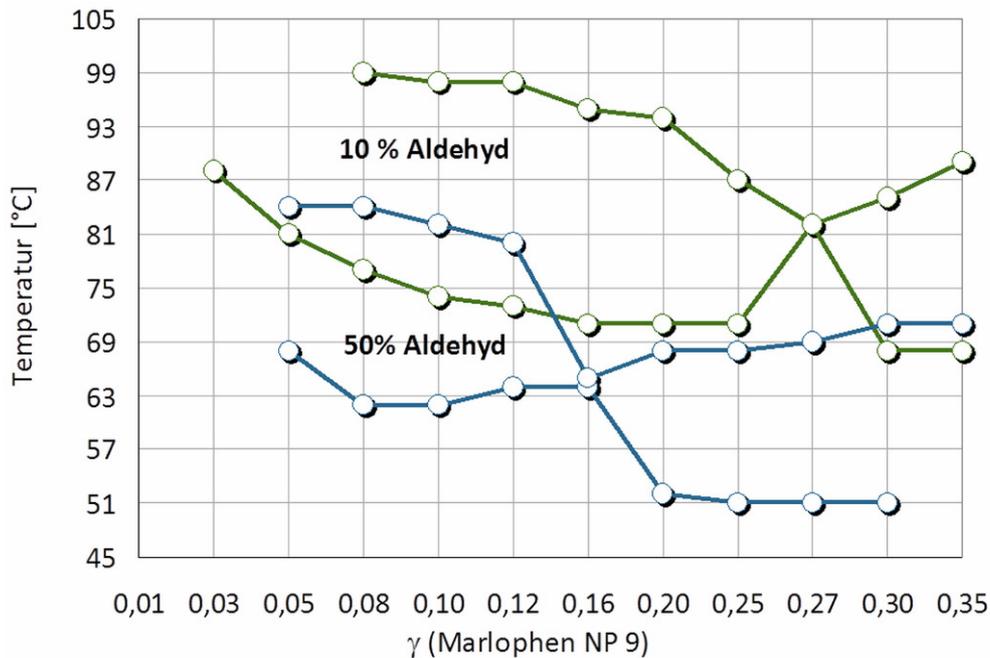


Abbildung 5.12. Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten der ternären Mischen 1-Dodecane, Wasser ($\alpha = 0.5$) und Marlophen NP 9 [122]

Wird die Aldehydkonzentration auf 50 % erhöht, so ist die untere Grenze vom Dreiphasengebiet bei 62 °C zu finden. Nicht nur der Temperaturbereich ändert sich, sondern auch die Ausdehnung des Dreiphasengebietes. Mit Zunahme der Aldehyd-Ausbeute wird der Temperaturbereich des Dreiphasengebietes nicht nur schmaler, sondern auch der Konzentrationsbereich wird kleiner. Die einphasige Mikroemulsion bildet sich bei dieser Zusammensetzung schon bei niedrigerer Tensidkonzentration. Bei einer Ausbeute von 10 % Aldehyd bildet sich die einphasige Mikroemulsion bei einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.27$. Erhöht man die Konzentration des Aldehyds auf 50 %, so bildet sich die einphasige Mikroemulsion bereits bei einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.16$.

In unserer Veröffentlichung von Hamerla et al. (2013) [122] ist folgendes Diagramm (Abbildung 5.13.) gezeigt, das den Einfluss der Aldehyd-Ausbeute zwischen 10 bis 80 % Umsatz auf das Phasenverhalten beschreibt. Hier wird deutlich, dass ein linearer Trend mit Erhöhung der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten zu erkennen ist.

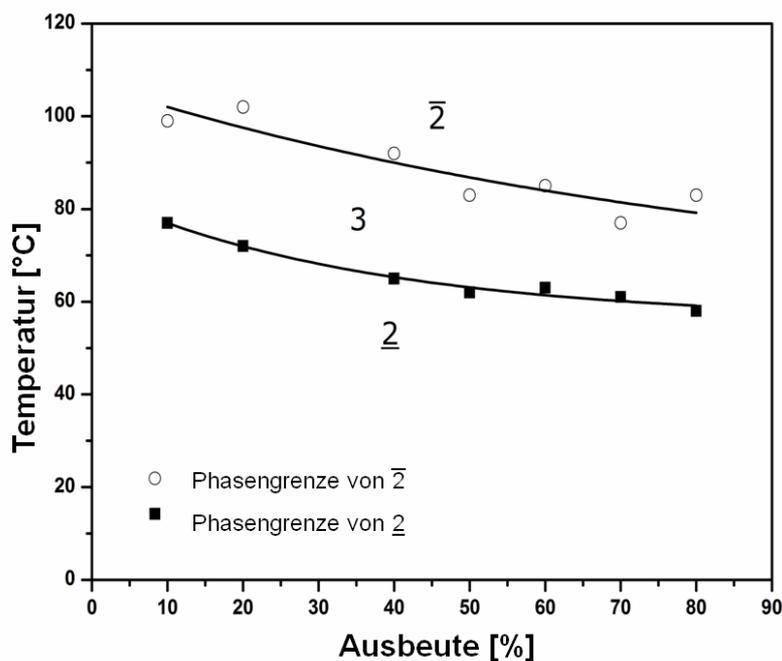


Abbildung 5.13. Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten Marlophen NP 9 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.08$) [122]

Das Dreiphasengebiet wird hier durch die untere Grenze (schwarze Quadrate) und durch die obere Grenze (weiße Kreise) beschrieben.

Die Phasenuntersuchungen wurden für das ternäre System 1-Dodecan, Wasser und Marlophen NP 9 durchgeführt. Auch hier wurde die Aldehyd-Ausbeute mit Dodecanal simuliert. Alle Voruntersuchungen des Phasenverhaltens wurden anfangs ohne den Rh/SulfoXantPhos-Katalysators durchgeführt. Es wurde jedoch festgestellt, dass auch die Konzentration des Katalysators beziehungsweise die des Liganden einen Einfluss auf die Bildung des Dreiphasengebietes hat. In Abbildung 5.11. wurde bereits der Phasenübergang von $\underline{2}$ - zum Dreiphasengebiet des Tensids Marlophen NP 9 (grüne Dreiecke) im ternären System (Wasser, 1-Dodecan und Tensid) dargestellt.

In Abbildung 5.14. ist dazu das Phasenverhalten mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator (roter Fisch) und mit 50 % Aldehyd-Ausbeute (grüner Fisch) skizziert. Dabei wurde in dieser Arbeit das Phasenverhalten nur an ausgewählten Punkten untersucht. Es wurde der Einfluss der Aldehydkonzentration und der Katalysatorkonzentration auf das Phasen-

verhalten für einen Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ und 0.10 genauer erforscht. Genauere Untersuchungen erfolgten in einem weiteren Teilprojekt des SFB-Transregio-Projektes.

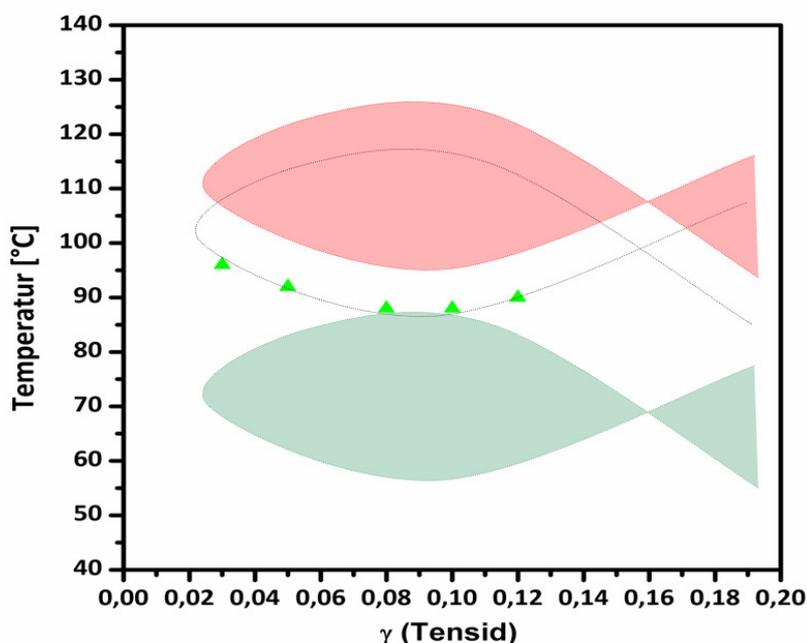


Abbildung 5.14. Phasenverhalten des ternären Systems: Wasser, 1-Dodecane und Marlophen NP 9 (schematisch)

Gestrichelte Linie = ternäres System bei $\alpha = 0.5$, grüne Dreiecke experimentelle Werte

Roter Fisch = ternäres System bei $\alpha = 0.5$ mit Rh-SX-Komplex

Grüner Fisch = ternäres System bei $\alpha = 0.5$ mit ca. 50 % Umsatz (1-Dodecane)

In Abbildung 5.15. sind verschiedene Fotos gezeigt, die den Einfluss der Aldehyd-Ausbeute auf die Bildung des Dreiphasengebietes bildlich darstellen.

In Abbildung 5.15 (a) ist eine Mischung aus 1-Dodecane, 10 % Aldehyd-Ausbeute (Dodecaneal), Wasser und Marlophen NP 9 ($\gamma = 0.08$) bei einer Temperatur von $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezeigt. In Abbildung 5.15. (b) ist in der Mischung eine Aldehyd-Ausbeute von 50 % enthalten. Das Dreiphasengebiet wird hier bei ungefähr $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet. Fügt man der ternären Mischung bei gleicher Aldehyd-Ausbeute von 50 % den Rh/SulfoXantPhos-Katalysator hinzu, bildet sich das Dreiphasengebiet bei $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus (siehe Abbildung 5.15. (c)).

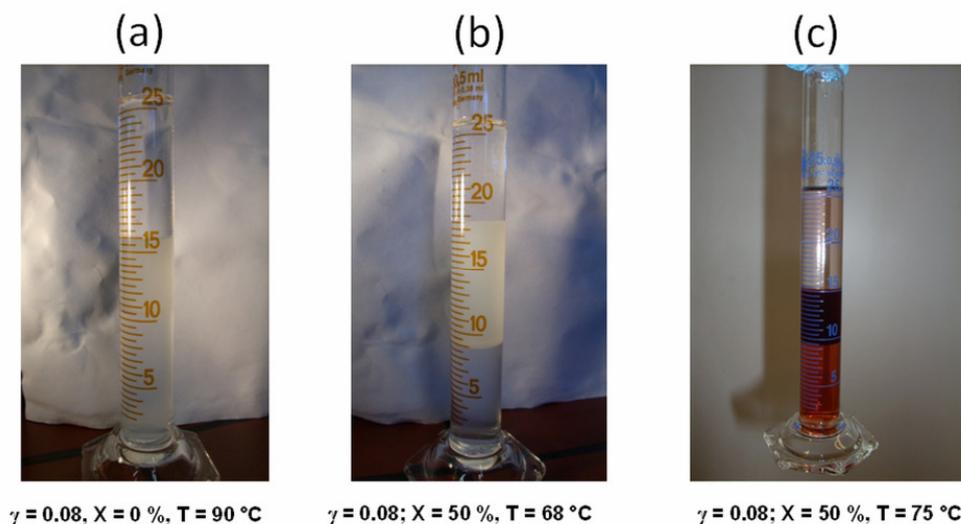


Abbildung 5.15. Phasenverhalten von Marlophen NP 9 ($\alpha = 0.5$)
Einfluss des Umsatzes ($X = 50 \%$) und des Katalysators (Rh/SulfoXantPhos)

Für das nichtionische aliphatische Tensid Marlupal 24/70 wurden die gleichen Untersuchungen des Phasenverhaltens vorgenommen. Es konnte festgestellt werden, dass der Einfluss des Produktes auf das Phasenverhalten sich weniger stark auswirkt als bei der Verwendung des aromatischen Tensids Marlophen NP 9. Es wurde lediglich eine Verschiebung von ca. 10 K für eine Aldehyd-Ausbeute von 50 % beobachtet. Daraus kann man schlussfolgern, dass für jedes einzelne Tensid und jede Olefin/Wasser-Mischung das Phasenverhalten sehr genau untersucht werden muss, um die optimale Temperatur für die Hydroformylierung im Dreiphasengebiet sowie die geeignete Separationstemperatur zu ermitteln.

So wurde nun festgelegt, dass für die folgenden Hydroformylierungsreaktionen von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionen mit Marlophen NP 9 die Reaktionstemperatur nach drei Stunden von 110 °C auf 80 °C erniedrigt wird, wenn eine Aldehyd-Ausbeute von ca. 20 % erreicht wurde. Bei Aldehyd-Ausbeuten über 50 % muss eine weitere Temperaturerniedrigung um 10 K erfolgen (siehe Tabelle 5.5.).

Tabelle 5.5. Reaktionsbedingungen für Hydroformylierung in Mikroemulsionen

Aldehyd- Ausbeute [%]	nichtionisches Tensid	α	γ	T [°C]
0	Marlophen NP 9	0.5	0.08	110 °C
≤ 20	Marlophen NP 9	0.5	0.08	80 °C
≤ 50	Marlophen NP 9	0.5	0.08	70 °C

Die meisten gezeigten Ergebnisse in dieser Arbeit für die Hydroformylierung wurden nach einer Reaktionszeit von ca. 8 - 9 Stunden abgebrochen, dies entspricht einem Umsatz von ca. 50 %.

5.2.5. Hydroformylierung von Olefinen mit unterschiedlicher Kettenlänge in Mikroemulsionssystemen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von unterschiedlichen Reaktanten vorgestellt. Als Modellsubstrat für die Hydroformylierung langkettiger Olefine wurde vorher 1-Dodecen gewählt. Daher wurden langkettige Olefine mit unterschiedlicher Kettenlänge ausgewählt, um den Einfluss der Kettenlänge des Olefins, hinsichtlich Aktivität und n/iso-Selektivität für die Reaktion beurteilen zu können.

Die Hydroformylierung mit Rh/SulfoXantPhos in dem Mikroemulsionssystem mit Marlophen NP 9 konnte für 1-Octen (C8), 1-Decen (C10) und 1-Tetradecen (C14) erfolgreich durchgeführt werden. In Abbildung 5.16. sind die Ausbeute-Zeit-Verläufe für die vier verschiedenen Olefine aufgetragen. Für 1-Tetradecen wurde ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie mit 1-Dodecen mit n/iso-Selektivitäten von 98:2 erreicht. Für die Hydroformylierung mit den Olefinen 1-Octen und 1-Decen wurde festgestellt, dass sich die Reaktion erst nach dem Abkühlen der Reaktionstemperatur beschleunigte.

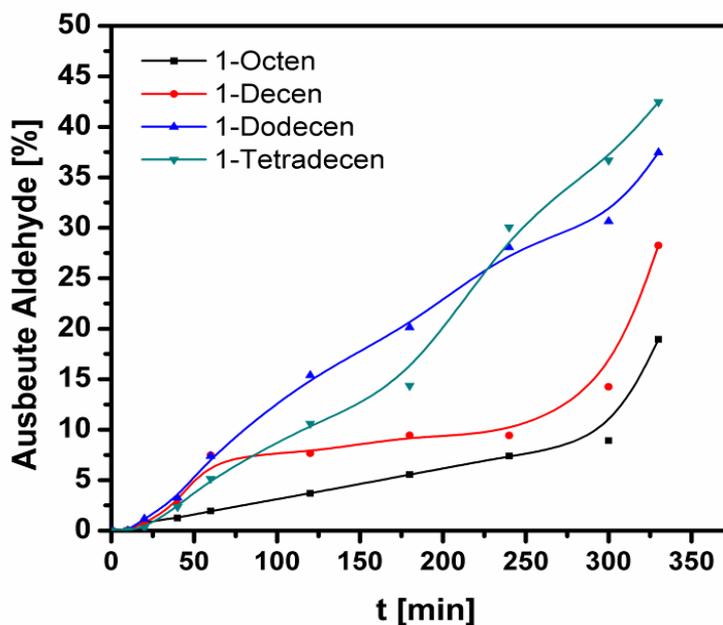


Abbildung 5.16. Einfluss der Kettenlänge des Olefins auf die Reaktionsverläufe der Hydroformylierungen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator

Reaktionsbedingungen: T = 110 °C --> 80 °C nach 3h, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol

1-Dodecen; $\alpha = 0.6$ und γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Es wurde nach der Temperatur-erniedrigung innerhalb einer Stunde doppelt so viel Aldehyd gebildet als innerhalb der ersten vier Stunden. Dies führte zur Annahme, dass kürzerkettige Olefine ($\leq C_{12}$) als 1-Dodecen das Dreiphasengebiet unter 90 °C ausbilden.

Daraufhin wurde erneut detailliert das Phasenverhalten für die einzelnen Reaktanten 1-Octen und 1-Decen in der jeweiligen ternären Mischung mit Olefin, Wasser und dem Tensid Marlophen NP 9 untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich das Dreiphasengebiet bereits ab einer Temperatur von 85 °C ausbildet.

Diese Ergebnisse zeigen nochmals den enormen Einfluss des Phasenverhaltens für die Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen. Werden andere Reaktanten wie zum Beispiel 1-Octen oder 1-Decen verwendet, müssen vorher Phasenuntersuchungen erfolgen, um die Reaktion im Dreiphasengebiet durchführen zu können. Man muss somit die Reaktionen bei

einer Reaktionstemperatur von 85 °C durchführen, und später (nach etwa drei Stunden) auf 70 °C abkühlen, um vergleichbare Ergebnisse für diese Hydroformylierung zu erhalten.

Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen mit Marlophen NP 9

Im Vergleich zu Arbeiten von Haumann (2002) [62-64], in denen Hydroformylierungsreaktionen in einem Temperaturbereich von 40 - 120 °C durchgeführt werden konnte, ist dies für dieses Mikroemulsionssystem nicht so einfach möglich. Eine Temperaturänderung bei gleichen Reaktionsbedingungen (zum Beispiel für $\alpha = 0.6$ und $\gamma = 0.09$ in Abbildung 5.17.) würde eine Änderung des Phasengebietes im Phasendiagramm zeigen. Dieses Dreiphasengebiet ist für das technische nichtionische Tensid Marlophen NP 9 ca. 10 K groß. Daher wurde keine weitere Temperaturabhängigkeit für die Hydroformylierung dieses gewählten Mikroemulsionssystems durchgeführt. Eine Veränderung von 5 K hätte keinen größeren Einfluss auf die Aktivität gezeigt.

In Abbildung 5.17. werden die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.3. bestätigt. Die roten Kreise beschreiben die Hydroformylierung die im Dreiphasengebiet startet, aber durch die Bildung des Aldehydes im Zweiphasengebiet weiter verläuft. Nach ca. drei Stunden bei einer Aldehyd-Ausbeute von ca. 20 % befindet sich die Reaktionsmischung im $\bar{2}$ -Phasengebiet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung verlangsamt sich. Die grünen Dreiecke beschreiben die Hydroformylierung in der $\underline{2}$ -Mikroemulsion bei einer längeren Reaktionszeit, wäre das Dreiphasengebiet erreicht worden. Dann müsste eine Reaktionsbeschleunigung wie in der Abbildung 5.16. aufgetreten. Die blauen Quadrate beschreiben die Hydroformylierung in einer dreiphasigen Mikroemulsion. Diese wird nur durch die Erniedrigung der Reaktionstemperatur gewährleistet. Die Temperaturerniedrigung muss erfolgen, wenn die Aldehydausbeute 20 % übersteigt.

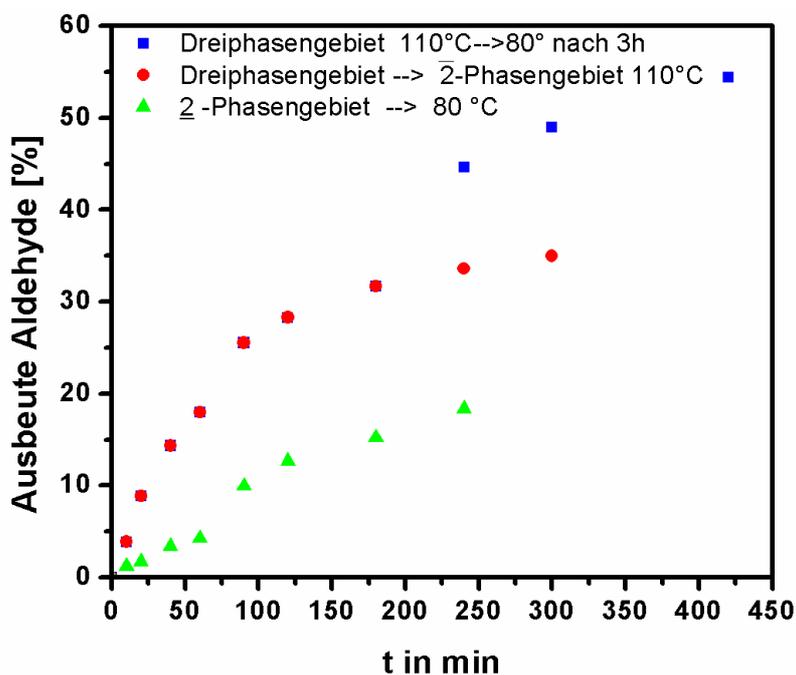


Abbildung 5.17. Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Phasenverhalten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos im Mikroemulsions-system

Reaktionsbedingungen: T variabel, p (CO/H₂ 1:1)= 40 bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.20 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol

1-Dodecen; $\alpha = 0.60$, γ (Marlophen NP 9)= 0.09

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Kapitels führten zu der neuen Erkenntnis, in welchen Typ Mikroemulsion die Hydroformylierungsreaktion am besten abläuft. Es wurde festgestellt, dass das Dreiphasengebiet für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator am günstigsten ist. Für die Einstellung dieses Phasenverhaltens können nichtionische Tenside mit einem Ethoxylierungsgrad von 7 bis 10 eingesetzt werden, wenn die Reaktionstemperatur für die Hydroformylierung von 1-Dodecen bei 110 °C gewählt wird. Das nichtionische Tensid Marlophen NP 9 wurde als am besten geeignet für die Hydroformylierung unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen gefunden.

Nachteil der Wahl des Tensids Marlophen NP 9 ist die mangelhafte biologische Abbaubarkeit. Seit den 90iger Jahren besteht ein freiwilliger Selbstverzicht in der industriellen Wasch- und Reinigungsmittelherstellung für den Einsatz von Nonylphenoethoxylaten. Seit 2003 ist eine Verwendung von NPEO in der EU stark limitiert. In Studien wurde festgestellt, dass sich NPEO zu 4-Nonylphenol zersetzt, welches ein stark toxisches Umweltgift ist. AEO's sind in der Hinsicht biologisch besser abbaubar, solange keine Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette besteht und sich die Ethoxylatgruppe endständig befindet. Am besten biologisch abbaubar sind Zuckertenside der Gruppe APG, zudem werden diese aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten. Daher sind Faktoren wie biologische Abbaubarkeit, Umweltverträglichkeit und Kosten für die Wahl des technischen nichtionischen Tensids von großer Bedeutung.

Werden niedrigere Temperaturen für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen gewählt, sollte der Ethoxylierungsgrad des Tensids angepasst werden, damit die Reaktion im Dreiphasengebiet stattfinden kann. Die im Dreiphasengebiet vorliegende Struktur der Dispersion kann durch eine bikontinuierliche schwammartige Struktur beschrieben werden (siehe Kapitel 2.4.2. in Abbildung 2.7.). Damit stellen sich jetzt die Fragen: Wo befindet sich die aktive Katalysator-Spezies im Dreiphasengebiet? Welchen Einfluss hat die Katalysatorkonzentration auf die Aktivität und welchen Einfluss hat der Synthesegasdruck auf die Reaktion und auf die Komplexbildung der aktiven Spezies? Welchen Einfluss haben die Reaktionsparameter wie Olefin-Massenbruch α und die Tensid-Massenbruch γ für die Reaktion im Dreiphasensystem?

In Abbildung 5.18. ist eine schematische Darstellung der bikontinuierlichen Struktur gezeigt, die sowohl die einphasige als auch die dreiphasige Mikroemulsion beschreibt. Die Reaktion wird vermutlich an der Phasengrenze zwischen der Olefinphase (gelb) und der Wasserphase (blau) stattfinden. Beide Phasen sind in der bikontinuierlichen Struktur zu gleichen Anteilen in Art von Kanälen schwammartig angeordnet. Wie groß sind dabei die lokalen Konzentrationen der beteiligten Reaktionspartner? Kommt es zu einer Substrathemmung oder wird vom Katalysator nur ein geringer Anteil des Olefins

wahrgenommen? Diese Fragen sollen im kommenden Kapitel beantwortet werden.

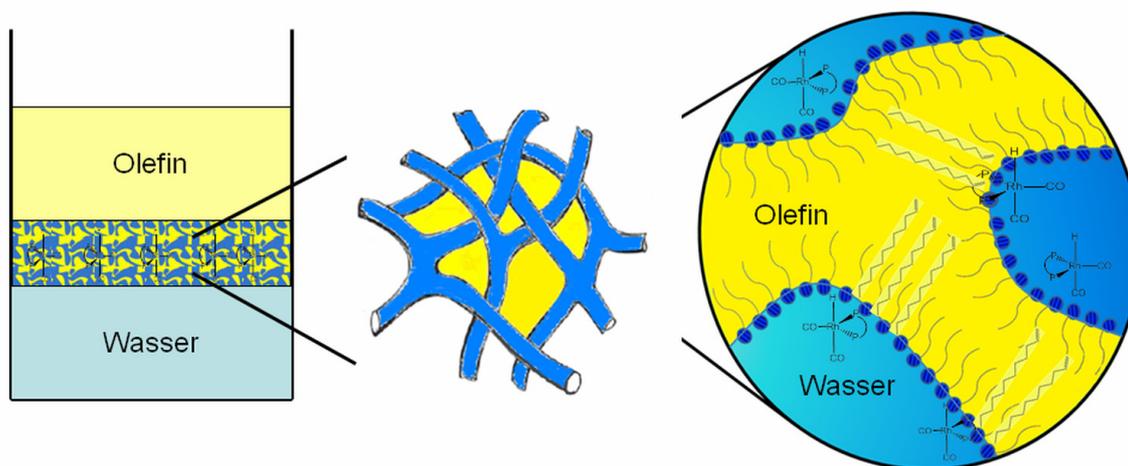


Abbildung 5.18. Detaillierteres Schema der bikontinuierlichen Struktur in der ein- und dreiphasigen Mikroemulsion

5.2.6. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Aktivität der Hydroformylierungs-Katalysatoren

In dem vorhergehenden Kapitel wurde das nichtionische Mikroemulsionssystem für die Hydroformylierung mit dem Katalysator Rh/SulfoXantPhos ausführlich untersucht. Es wurde sich auf das ternäre System 1-Dodecen, Wasser und Marlophen NP 9 festgelegt. Anhand von Literaturdaten und Vorarbeiten von Haumann und Yildiz wurden ein Synthesegasdruck von 40 bar [62-64], ein Metall/Ligand-Verhältnis von 1:5 und eine Rhodiumkonzentration von 100 ppm als geeignet ausgewählt [1-3, 52]. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Variation dieser Reaktionsparameter dargestellt, um zu zeigen, welchen Einfluss sie auf die Aktivität und n/iso-Selektivität der Hydroformylierung in Mikroemulsionen haben.

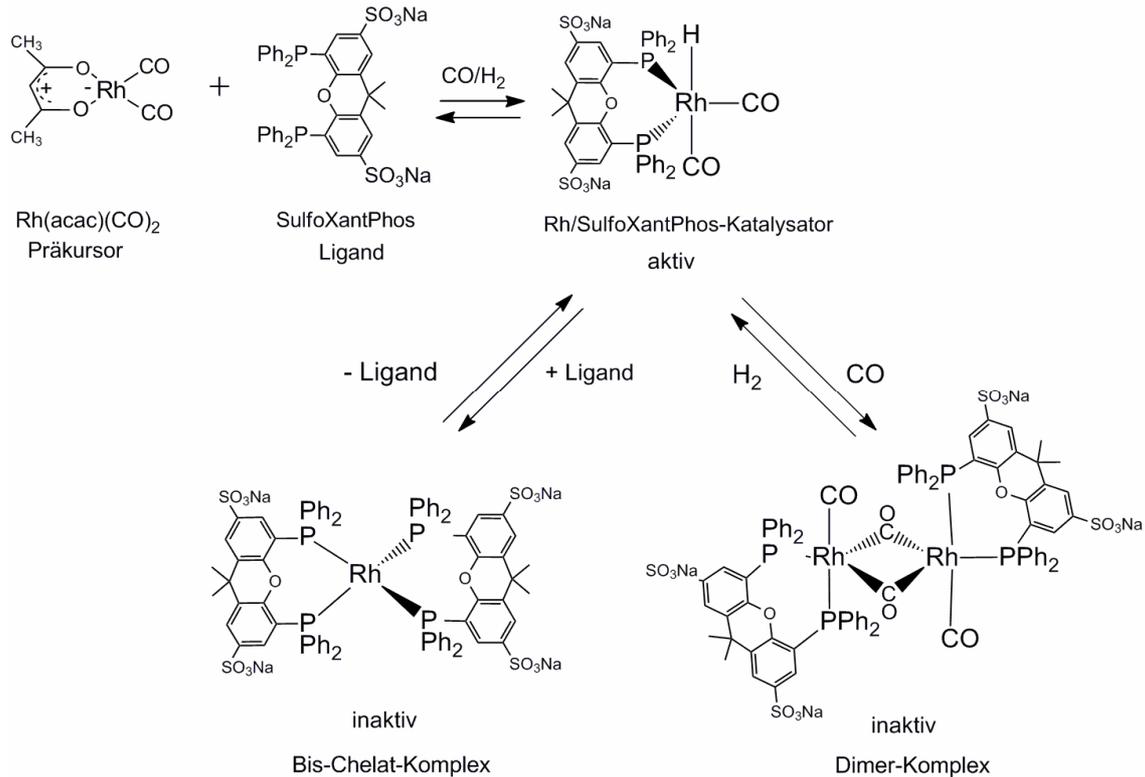


Abbildung 5.19. Katalysator-Spezies mit SulfoXantPhos: aktiver Komplex (oben) und inaktiver Bis-Chelat-Komplex (unten links) und inaktiver Dimer-Komplex (rechts unten) [122]

Abbildung 5.19. zeigt die Bildung der Katalysator-Spezies, die aus dem Rhodium-Präkursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und dem Liganden SulfoXantPhos in Wasser gebildet werden (siehe Katalysatorvorbereitung Kapitel 3.3.). Die Bildung der aktiven Spezies ist abhängig von der Rhodiumkonzentration und der Ligandenkonzentration, das heißt, welches Metall/Ligand-Verhältnis eingestellt wird sowie vom Druck und dem Verhältnis von CO/H_2 (Synthesegas). Anders als in homogenen Lösungen können auch der Volumenanteil der wässrigen Phase und die Tensidkonzentration die Lage des Gleichgewichts des Katalysatorsystems beeinflussen, da sich damit die Konzentrationen in den beteiligten Phasen verändern.

Einfluss des Metall/Ligand-Verhältnisses

Ausgehend von der Literatur sind die ersten Hydroformylierungen alle mit einem Metall/Ligand-Verhältnis 1:5 durchgeführt worden [1-3, 52]. In Abbildung 5.20. sind die Reaktionen für unterschiedliche Metall/Ligand-Verhältnisse (M:L) dargestellt. Prinzipiell sollte ein Metall/Ligand-Verhältnis von 1: 2 genügen, um eine vollständige Komplexierung zu gewährleisten. Es konnte aber festgestellt werden, dass für den zweizähligen wasserlöslichen Liganden SulfoXantPhos ein Metall/Ligand-Verhältnis von 1:2 nicht ausreichend ist, um das Rhodium vollständig zu komplexieren. Ein großer Teil des Katalysators lag als Rhodiumtetracarbonyl-Komplex vor, der 1-Dodecen sehr unselektiv zu den Aldehyd-Isomeren umsetzt.

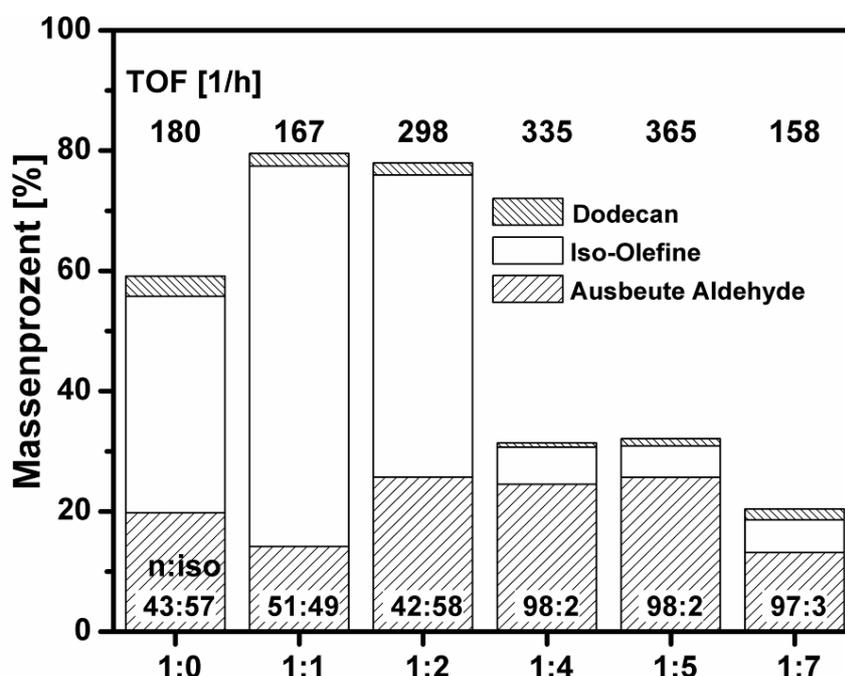


Abbildung 5.20. Einfluss des Metall/Ligand-Verhältnisses auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystem mit dem Tensid Marlophen NP 9

Reaktionsbedingungen: $t_R = 180$ min, $T = 110$ °C, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, variabel SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.7$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Des Weiteren ist die Nebenreaktion der Isomerisierung des Olefins stark ausgeprägt. Erst mit einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:4 verlief die Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit einer gewünschten n/iso-Selektivität von 98:2 ab. Es wurden kaum Isomere des Olefins gebildet (unter 5 %), darüber hinaus wurden keine weiteren Nebenprodukte detektiert. Des Weiteren kann eine Bis-Chelatbildung des Katalysatorkomplexes bei zu hohem Verhältnis von Metall zu Ligand angenommen werden. Bei dem Versuch mit einem Verhältnis von Metall zu SulfoXantPhos von 1:7 sinken die Aktivität und die n/iso-Selektivität. Dies kann bedeuten, dass sich ein Bis-Chelat-Komplex gebildet hat, welcher dann für die Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Dies ist in Abbildung 5.19. auf der linken Seite skizziert. Eine weitere Möglichkeit ist, dass nur ein Phosphoratom des SulfoXantPhos am Rhodium komplexiert und damit die Reaktion unselektiver wird. Die turnover frequency (TOF) ist am größten für die Metall/Ligand-Verhältnisse 1:4 (335 h^{-1}) und 1:5 (365 h^{-1}). In beiden Fällen wurden nach drei Stunden Reaktionszeit über 20 % Aldehyd sehr selektiv erhalten.

Für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen sollte daher ein Metall/Ligand-Verhältnis von mindestens 1:4 für eine selektive Reaktionsführung gewählt werden. Ob dabei die Katalysator-Vorbereitung eine Rolle spielt, galt es noch zu untersuchen. In Abbildung 5.21. sind die Ergebnisse unterschiedlicher Katalysatorvorbereitung (Präformierung des Katalysator und in situ-Herstellung) dargestellt. Eine Präformierung des Katalysators bedeutet, dass der Katalysator 24 h vorher in Wasser unter Stickstoff angesetzt und anschließend für zwei Stunden unter 40 bar Synthesegas zu dem aktiven Katalysator umgesetzt wird. Über eine HPLC-Pumpe wurde 40 mL Olefin mit Marlophen NP 9 in den Reaktor hinzugefügt, ohne dass das Reaktionsgemisch gerührt wurde. Mit Einschalten des Rührers wurde die Reaktion gestartet. Bei der in situ-Herstellung des Katalysator-Komplexes wurde der aktive Komplex erst in der Olefinmischung gebildet und anschließend die Hydroformylierung gestartet (siehe Kapitel 3.3.).

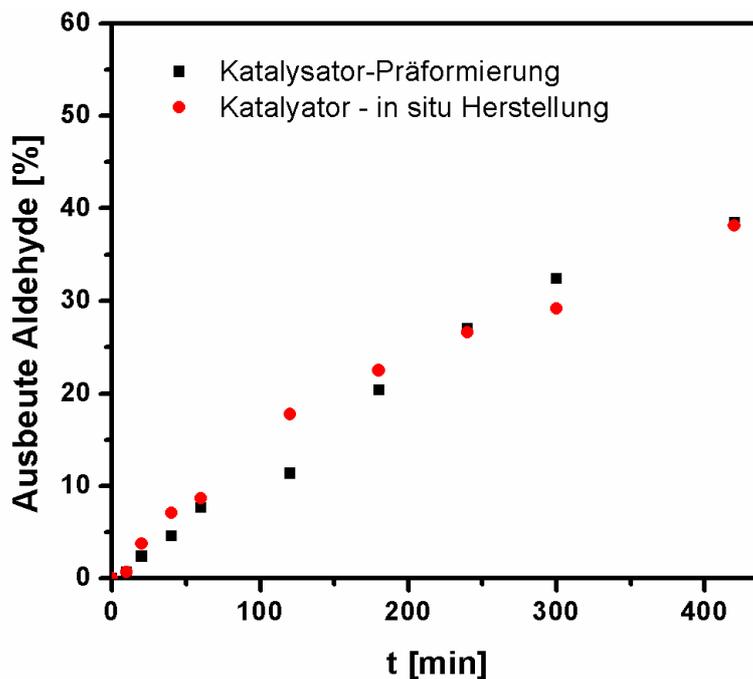


Abbildung 5.21. Einfluss der Katalysatorvorbereitung auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionen

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\ 1:1) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.20 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.6$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Aus der Abbildung 5.21. wird deutlich, dass die unterschiedliche Katalysatorvorbereitung keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität und n/iso-Selektivität hat. Es wurden kaum Isomere der Olefine gebildet (unter 5 %) und auch keine Nebenprodukte im GC detektiert. Das Verhältnis von Tridecanal zu Iso-Aldehyde betrug 98:2.

Einfluss des Synthesegasdruckes auf die Hydroformylierung mit Rh/SulfoXantPhos

Von Haumann et al. (2002) wurden die Hydroformylierungsreaktionen mit verschiedenen Synthesegasdrücken durchgeführt [62-64]. Als Katalysator wurde dabei Rh/TPPTS verwendet. Es konnte nachgewiesen werden, dass

eine Erhöhung des Synthesegasdruckes eine Erhöhung der Aldehyd-Ausbeute zur Folge hatte. Es wurden Drücke zwischen 40 und 140 bar getestet, welche zu einem Umsatz von 1-Dodecen zu Tridecanal von 40 % bis 95 % führten. Die n/iso-Selektivität war dagegen unbefriedigend (maximal 75:25).

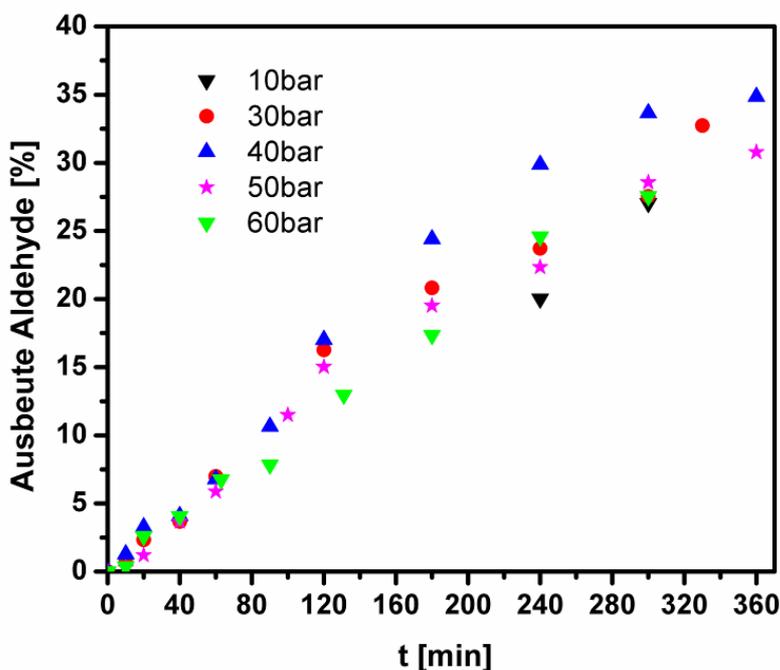


Abbildung 5.22. Einfluss des Synthesegasdruckes auf die Aldehyd-Ausbeute für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\ 1:1)$ variabel, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

In Abbildung 5.22. sind die Reaktionsverläufe für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem wasserlöslichen Rh/SulfoXantPhos-Katalysator bei verschiedenen Synthesegasdrücken dargestellt. Die Synthesegasmischung betrug in allen Versuchen 1:1, das heißt, gleicher Anteil Kohlenmonoxid und Wasserstoff. In der Literatur führt dieses Verhältnis zu den besten Ergebnissen für die Selektivität und Aktivität der Hydroformylierung [63, 114, 120]. Es wurden Experimente zwischen 10 bar und 60 bar durchgeführt. Alle

Experimente in dieser Arbeit wurden mit Druckabnahme des Synthesegases während der Versuche durchgeführt. Das heißt, die Reaktion wurde bei 40 bar gestartet und durch die Umsetzung des Olefins wurde Synthesegas verbraucht und eine Druckerniedrigung entsprechend der Zunahme des Produktes beobachtet. Es wurde ermittelt, dass die Wahl des Synthesegasdruckes von 40 bar bereits optimal war, höhere Drücke führten zu niedrigeren Ausbeuten. Dies führt zu der Annahme, dass die Dimerbildung des aktiven Katalysators durch eine Erhöhung des Synthesegases und somit eine Erhöhung des Kohlenmonoxid-Gehaltes im Reaktionsgemisch begünstigt wird (siehe rechte Abbildung 5.19.). Mithilfe der Hochdruck-NMR konnte diese Dimerbildung von van Leeuwen et al. (1999) nachgewiesen werden [190].

Folglich genügt bereits ein Synthesegasdruck zwischen 10 - 40 bar, um Ausbeuten über 20 % nach vier Stunden Reaktionszeit zu erreichen. Es konnte ebenfalls festgestellt werden, dass die Druckerhöhung keinen Einfluss auf die n/iso-Selektivität hat. In allen Reaktionen wurde eine n/iso-Selektivität des linearen Aldehyds zu den verzweigten Aldehyden von 98:2 erreicht. Die unerwünschte Hydrierung des Olefins betrug weniger als 5 % und eine Hydrierung des Produktes sowie eine Aldolkondensation konnte nicht beobachtet werden.

Einfluss des Tensid-Massenbruchs auf die Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit Marlophen NP 9

Für den Vergleich der verschiedenen Tensid-Massenbrüche zwischen $\gamma = 0.00$ und 0.10 wurde ein Olefin/Wasser-Verhältnis von $\alpha = 0.88$ gewählt. In Abbildung 5.23. sind die Reaktionsverläufe für 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen mit dem Tensid Marlophen NP 9 dargestellt.

Eine Hydroformylierung von 1-Dodecen ohne Tensid ($\gamma = 0.00$; rote Kurve) war nicht erfolgreich, es wurde kein Aldehyd gebildet. Grund dafür ist die geringe Löslichkeit von 1-Dodecen in Wasser (siehe Kapitel 2.3.).

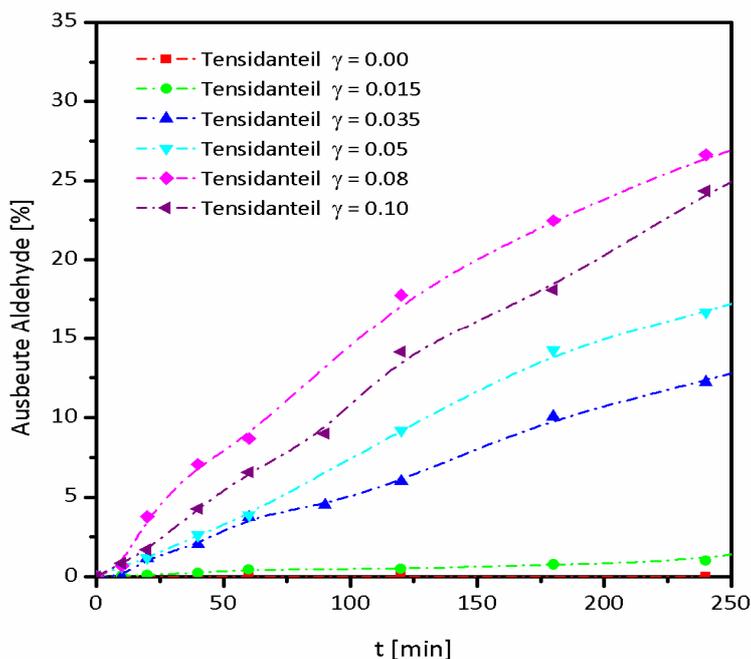


Abbildung 5.23. Einfluss des Tensid-Massenbruchs auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen
 Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\text{ 1:1}) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol 1-Dodecen, $\alpha = 0.88$, $\gamma = \text{variabel}$

Somit kann es zu keinem Kontakt zwischen Katalysator und Olefin kommen. Wird Tensid hinzu gegeben, so reagiert 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysators in Anwesenheit von Synthesegas zum Tridecanal. Aber es ist erkennbar, dass es nicht ausreicht eine Konzentration über der cmc ($6.7 \cdot 10^{-6}$ mol/l, entspricht $\gamma = 0.0046$) des Tensids einzustellen. Anhand der beiden blauen Kurvenverläufe ($\gamma = 0.035$ und 0.05) ist anzunehmen, dass die Hydroformylierung hier noch nicht im Dreiphasengebiet stattgefunden hat. Erst ab einer Konzentration von mehr als $\gamma = 0.08$ sind hohe Ausbeuten zu verzeichnen. Das heißt, dass für die gewählte Reaktionstemperatur von 110 °C bei einem Tensid-Massenbruch zwischen $\gamma = 0.08$ und 0.10 am günstigsten ist. Dies lässt die folgende Schlussfolgerung zu, dass die Phasengrenzfläche (siehe Abbildung 5.18.) zwischen der wässrigen Phase und der Olefinphase bei niedrigen Tensid-Massenbrüchen ($\gamma < 0.05$) für die aktive Katalysatorspezies

(siehe Abbildung 5.19) nicht im ausreichendem Maße zur Verfügung steht und somit geringere Ausbeuten erhalten werden. Die Hydroformylierung verlief bei allen gewählten Tensid-Massenbrüchen sehr selektiv (98:2). Es wurden kaum Isomere der Olefine gebildet (unter 5 %).

Der sprunghafte Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit Zunahme des Tensid-Massenbruchs kann durch das Auftreten des Dreiphasengebiets im Phasendiagramm erklärt und bestätigt werden. Der so genannte „Fischkörper“, der das Dreiphasengebiet charakterisiert, ist nicht ideal geformt, wie in Abbildung 5.14. beschrieben ist. Oft ist es der Fall, dass bei den niedrigeren Tensid-Massenbrüchen der „Fischkörper“ nach oben gedreht ist (siehe Abbildung 5.24.). Dies kommt auch noch verstärkt hinzu, wenn eine Mischung von 1-Dodecen und Wasser mit $\alpha > 0.5$ gewählt wird [129-130].

In Abbildung 5.24. wurden für die Untersuchungen des Phasenverhaltens ein Olefin-Massenbruch von 0.5 und eine simulierte Aldehydbildung von 10 % benutzt.

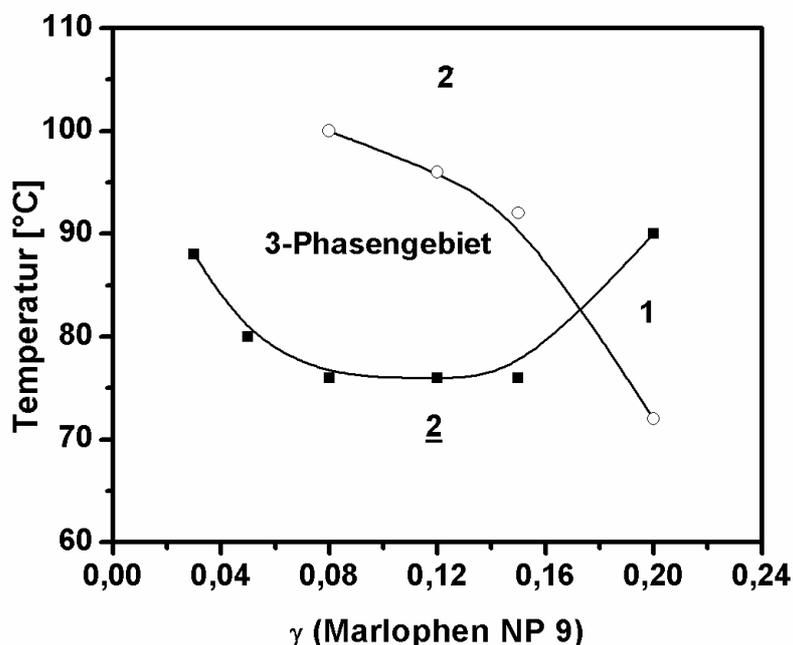


Abbildung 5.24. Phasenverhalten der ternären Mischung 1-Dodecen, Wasser ($\alpha = 0.5$) und Marlophen NP 9 mit Rh/SulfoXantPhos 80 ppm und 10 % Dodecanal

In den Reaktionen mit unterschiedlichen Synthesegasdrücken wurde allerdings ein Olefin-Massenbruch von 0.88 verwendet. Daher zeigt das oben genannte Phasendiagramm nur eine Tendenz, wie sich das Phasenverhalten der ternären Mischung entwickelt.

Detailliertere Untersuchungen erfolgten in anderen Teilprojekten des SFB-Transregio für das Tensid Marlophen NP 9 und Marlipal 24/70. Für Reaktionen mit anderen Olefin/Wasser-Zusammensetzungen als $\alpha = 0.5$ verändert sich auch der Beginn der einphasigen Mikroemulsion [129-130]. Daher lässt sich für den Olefin-Massenbruch von $\alpha = 0.88$ nur abschätzen, dass sich ab einem Tensid-Massenbruch von mehr als $\gamma = 0.16$ die einphasige Mikroemulsion für dieses ternäre Gemisch ausbilden kann. Somit ist der wählbare Bereich der Tensidkonzentration für die Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen limitiert. Diese Grenze verschiebt sich während der Reaktion bei Zunahme der Aldehyd-Konzentration zu kleineren Tensidkonzentrationen. Daher ist ein Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ bis 0.12 für die hier gewählte dreiphasige Mikroemulsion optimal.

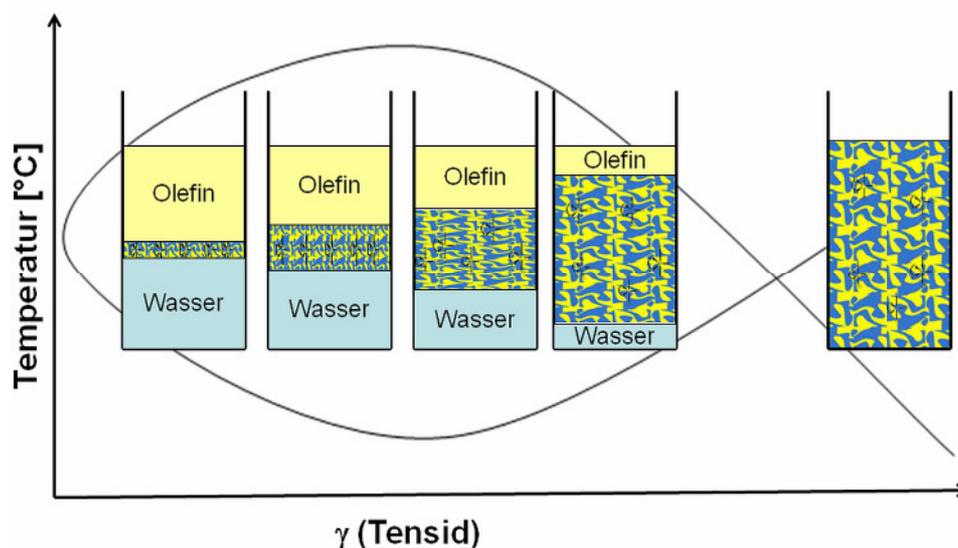


Abbildung 5.25. Vergrößerung der mittleren tensidreichen Phase mit Zunahme der Tensidkonzentration

Damit ist eine möglichst große mittlere tensidreiche und somit katalysatorhaltige Phase (siehe Abbildung 5.25.) für die Reaktion verfügbar, kann aber nicht durch die Aldehydzunahme in die einphasige Mikroemulsion übergehen.

In Abbildung 5.26. ist der Vergleich der Hydroformylierung in der einphasigen Mikroemulsion (schwarze Linie) und in der dreiphasigen Mikroemulsion (rote Linie) für das Tensid Marlophen NP 9 aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass die Reaktion in beiden Fällen identische, sehr gute Ergebnisse zum linearen Aldehyd bringt. Es wurde eine *n*/iso-Selektivität für beide Reaktionen von 98:2 erhalten. Die Nebenreaktionen wie zum Beispiel die Hydrierung erfolgte unter 5 % sowie die Isomerisierung des Olefins wurde unter 4 % im GC detektiert.

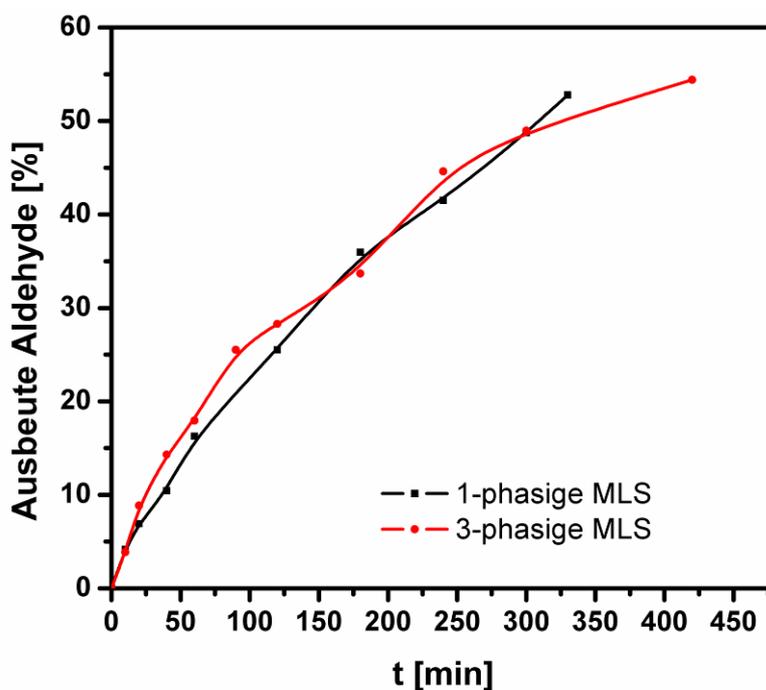


Abbildung 5.26. Vergleich des Reaktionsverlaufes der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in einphasiger und dreiphasiger Mikroemulsion

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\text{ } 1:1) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.20 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.60$, Marlophen NP 9 (einphasig $\gamma = 0.16$) und (dreiphasig $\gamma = 0.09$)

Eine Separation der Katalysatorphase ist allerdings nur in der dreiphasigen Mikroemulsion möglich. Ein weiterer Nachteil ist die hohe Tensidkonzentration in der einphasigen Mikroemulsion, zudem kann das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur fest werden. Daher wurde dieser Vergleich bei einem Olefin-Massenbruch von $\alpha = 0.60$ durchgeführt.

Einfluss unterschiedlicher Verhältnisse von Olefin- zu wässriger Katalysatorphase

Des Weiteren wurden Experimente mit unterschiedlichen Volumen-Verhältnissen von 1-Dodecen zur wässrigen Katalysatorphase bei gleich bleibender Tensid-konzentration durchgeführt. Dafür wurde der Parameter des Olefinmassenbruchs α variiert. Dieser setzt sich zusammen aus dem Verhältnis des Olefins zur Gesamtmenge Olefin und Wasser (siehe Gleichung (1)).

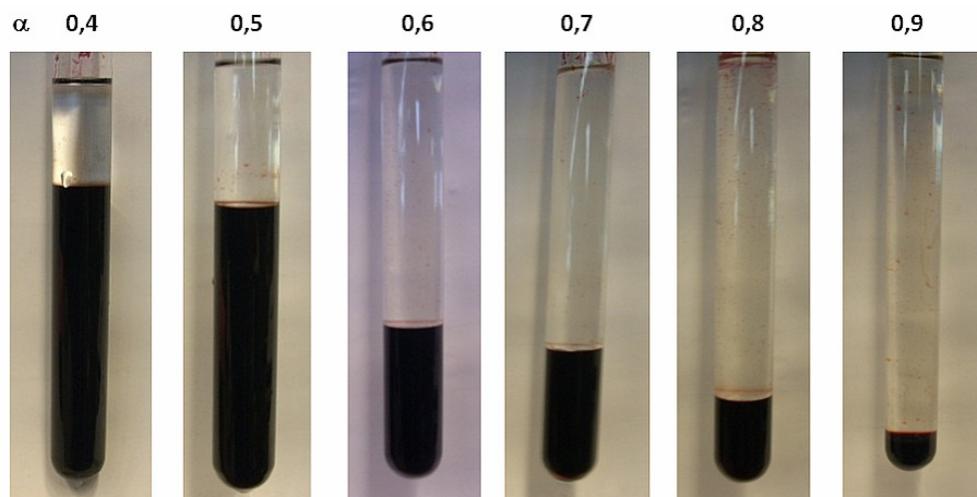


Abbildung 5.27. Variation des Massenbruchs von 1-Dodecen zu wässriger Katalysatorphase bei gleicher Katalysatorkonzentration $c_{Rh,Wasser} = 200$ ppm und für γ (Marlophen NP 9) = 0.08 bei 70 °C

In Abbildung 5.27. sind die Fotos der Voruntersuchungen zum Phasenverhalten abgebildet. Man erkennt deutlich die dunkelrote wässrige, katalysatorhaltige Phase gegenüber der klaren und farblosen Ölphase (Olefin und Produkt). Das Tensid befindet sich dabei in der wässrigen Phase, da die Fotos bei 70 °C aufgenommen wurden und somit das $\underline{2}$ -Phasengebiet in allen Bildern dargestellt ist. Um die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses zu erhöhen, wird versucht so wenig wie möglich an Lösungsmitteln einzusetzen. Daher wäre es ideal, wenn der Reaktionsparameter des Olefin-Massenbruchs α möglichst groß eingestellt wird.

Für die Bestimmung des Phasenübergangs vom $\underline{2}$ - zum Dreiphasengebiet, wurde eine wässrige katalysatorhaltige Lösung mit 200 ppm Rhodium vorbereitet (mg elementares Rhodium auf Volumen der wässrigen Phase bezogen).

Tabelle 5.6. Rhodiumkonzentration in unterschiedlicher Olefin/Wasser-Zusammensetzung ($\gamma = 0.08$ und $X = 10$ %) für Phasenuntersuchung des Übergangs von $\underline{2}$ zu 3-Phasengebiet

α	Wasser [ml]	Öl (Olefin + Aldehyd) [ml]	$V_{\text{ges}} = 12.50$ ml Rh [ppm]	Rh [mg]
0.4	7.50	5.00	120	1.50
0.5	6.25	6.25	100	1.25
0.6	5.00	7.50	80	1.00
0.7	3.75	8.75	60	0.75
0.8	2.50	10.00	40	0.50
0.9	1.25	11.25	20	0.25

Für die Untersuchungen des Phasenverhaltens wurde die jeweilige Menge an wässriger Katalysator-Lösung, Ölmischung (Olefin und Aldehyd) und Tensid

Marlophen NP 9 ($\gamma = 0.08$) eingewogen. Dies führt allerdings zu einer unterschiedlichen Katalysatorkonzentration in der gesamten Mikroemulsion. In Tabelle 5.6. sind die unterschiedlichen Rhodiumkonzentrationen mit Zunahme des Olefin-Massenbruches α gezeigt. Aus den Voruntersuchungen für die Bestimmung des Phasenübergangs von der zweiphasigen (2) zur dreiphasigen Mikroemulsion konnte festgestellt werden, dass das Reaktionsgemisch bei der gewählten Reaktionstemperatur von 110 °C für alle Zusammensetzungen (siehe Tabelle 5.6.) im Dreiphasengebiet startet und nach drei Stunden Reaktionszeit bei ca. 20 % Aldehydausbeute eine Temperaturerniedrigung notwendig ist, um die dreiphasige Mikroemulsion beizubehalten. Die unterschiedliche Katalysatorkonzentration in der gesamten Mikroemulsion zeigte dabei kaum einen Unterschied.

Für die Hydroformylierung mit unterschiedlicher Zusammensetzung Olefin zu katalysatorhaltiger wässriger Phase wurde versucht, die Katalysatorkonzentration in der gesamten Reaktionsmischung nahezu konstant zu halten (Siehe Tabelle 5.7.).

Tabelle 5.7. Rhodiumkonzentration für die Hydroformylierung in unterschiedlicher Olefin/Wasser-Zusammensetzung für Mikroemulsion mit Marlophen NP 9 ($\gamma = 0.08$)

α	Wasser [ml]	Olefin [ml]	V_{ges} [ml]	Rh [mg]	Rh [ppm]
0.60	20	40	60	12.8	86
0.70	13	40	53	12.8	96
0.75	10	40	50	12.8	102
0.80	7	40	47	12.5	106
0.88	4	40	44	12.7	118

Aufgrund der unterschiedlichen Gesamtvolumina ergaben sich für die Hydroformylierungsreaktionen mit unterschiedlichen Olefin-Massenbrüchen eine Rhodiumkonzentration zwischen 86 und 118 ppm.

In Abbildung 5.28. sind die Ausbeute-Zeit-Verläufe dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die Hydroformylierung in allen Zusammensetzungen von $\alpha = 0.6$ bis 0.88 gleich gut hinsichtlich Aktivität und n/iso-Selektivität abläuft. Es wurde in allen Reaktionen eine n/iso-Selektivität von 98:2 erreicht. Des Weiteren wurden kaum Olefinisomere gebildet (unter 5 %) sowie keine Nebenprodukte im GC detektiert.

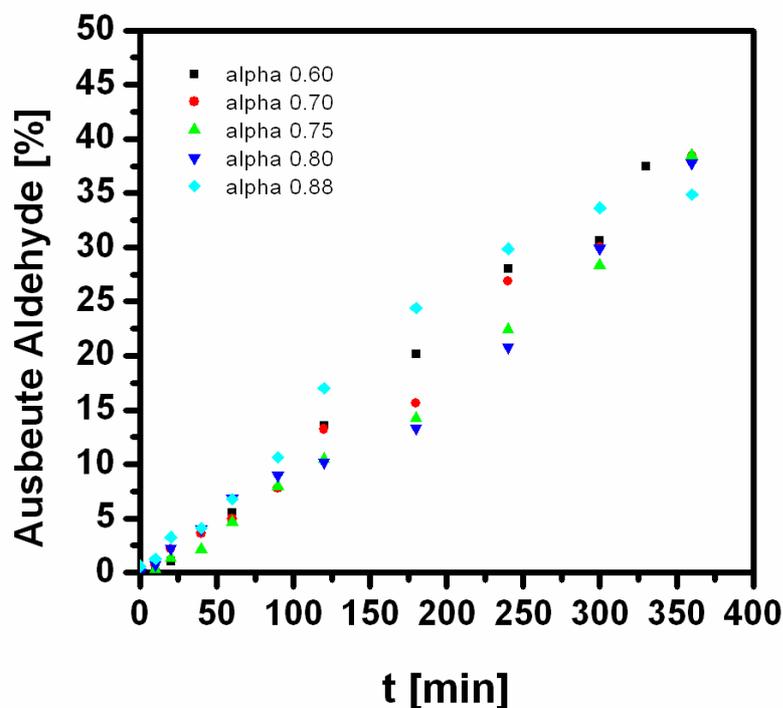


Abbildung 5.28. Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionen mit unterschiedlichen Massenbrüchen des Olefins (Variation von α)

Reaktionsbedingungen: $T = 110 \text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40 \text{ bar}$, 1000 rpm; Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.20 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol 1-Dodecen; $\alpha = \text{variabel}$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Im Zeitraum zwischen 90 bis 240 Minuten wurden geringfügige Abweichungen im Reaktionsverlauf beobachtet (siehe Abbildung 5.28.). Die Reaktionstemperatur wurde bei jedem Versuch nach drei Stunden (bei ca. 20 % Aldehyd-Ausbeute) von 110 °C auf 80 °C erniedrigt. Die Abkühlung dauert ca. 30 Minuten, bis sich die neue Reaktionstemperatur wieder eingestellt hat. Bis sich das System auf die neue Reaktionstemperatur eingestellt hat, kann es unterschiedlich lang dauern. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden wurden für alle Versuche ähnliche Ausbeuten von ca. 30 % erzielt.

Dieses Ergebnis zeigt, dass bei gleichem Tensid-Massenbruch $\gamma = 0.08$ und unterschiedlichen Olefin-Massenbrüchen α die Hydroformylierung im Dreiphasengebiet eine gleich gute Aktivität und n/iso-Selektivität erhalten wird. Damit kann festgestellt werden, dass trotz geringer Katalysatorkonzentration in den wasserarmen Zusammensetzungen ($\alpha = 0.8$ bis 0.9) die Hydroformylierung im Dreiphasengebiet mit der bikontinuierlichen Struktur kaum einer Konzentrationsabhängigkeit unterliegt. Dagegen ist eine Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration für Hydroformylierungen in homogenen Medien bekannt [22, 153, 173]. Das bedeutet, dass die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies (siehe Abbildung 5.19.) in der dreiphasigen Mikroemulsion nicht vom Volumenanteil der Wasserphase abhängig ist. Das Gleichgewicht befindet sich auf der Seite der aktiven Katalysatorspezies. Dabei muss eine Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ und eine Reaktionstemperatur von 110 °C gewährleistet sein.

Einfluss der Olefin- und Katalysatorkonzentration auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden die Ergebnisse des Einflusses der Konzentration vom Olefin dargestellt. Es wurde der Volumenanteil des Olefins variiert bei gleicher Katalysatorkonzentration.

Tabelle 5.8. Einsatzmengen für Variation der Substratmenge ($\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9 = 0.08))

Metall zu Olefin	Rhodium [mmol]	Ligand SX [mmol]	1-Dodecen [mmol]	1-Dodecen [mL]	Dekan [mL]
1:1000	0.05	0.20	50	10	30
1:1800	0.05	0.20	90	27	13
1:3600	0.05	0.20	180	40	0

Die genaue Zusammensetzung ist in der Tabelle 5.8. zu finden. Damit das Phasenverhalten des ternären Systems 1-Dodecen/ Wasser und Marlophen NP 9 beibehalten wurde, ist die reduzierte Menge des 1-Dodecens durch n-Dekan ersetzt worden.

Abbildung 5.29. zeigt den Reaktionsverlauf der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rhodium/SulfoXantPhos-Katalysator in der Mikroemulsion mit Marlophen NP 9. Die linke Auftragung zeigt den Verlauf der Aldehyd-Konzentration gegen die Reaktionszeit. Die rechte Abbildung von 5.29. zeigt die Aldehyd-Ausbeute, als Funktion der Zeit.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Rh/SulfoXantPhos-Katalysator bei allen Olefinkonzentrationen das 1-Dodecen sehr selektiv (98:2) und aktiv (ca. 30 % Ausbeute nach vier Stunden) zu Tridecanal umsetzt. Die Rhodium-Konzentration betrug bei allen ca. 80 ppm (Masse elementares Rhodium auf Gesamtmenge des Reaktionsgemisches bezogen). Im rechten Diagramm ist für das Metall/Olefin-Verhältnis von 1:3600 zu erkennen, dass die Reaktion nach vier Stunden sich zu verlangsamen beginnt. In der linken Abbildung 5.29. ist die Abhängigkeit der Umsetzung vom Olefin zum Aldehyd für die unterschiedliche Anfangskonzentration des 1-Dodecens dargestellt.

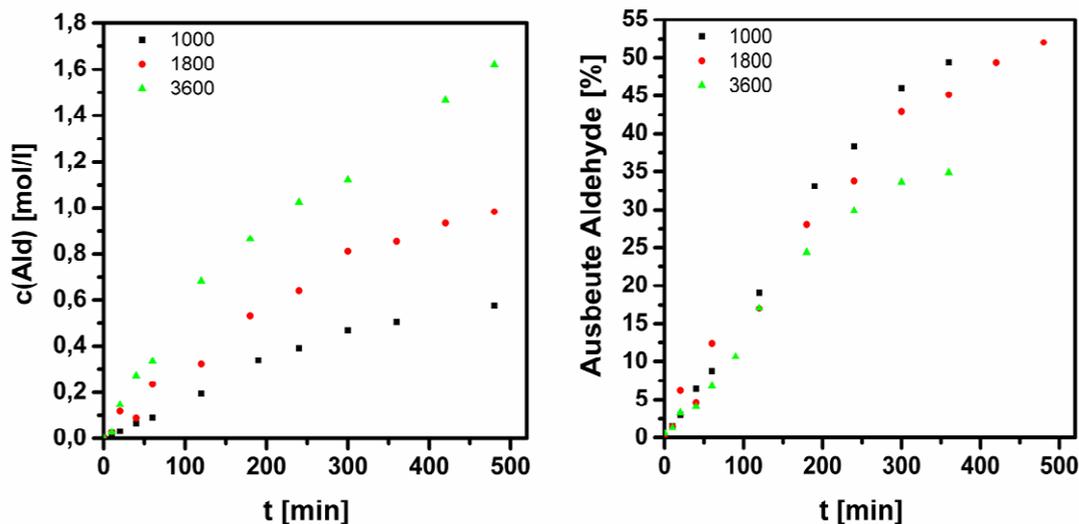


Abbildung 5.29. Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion mit gleicher Katalysatorkonzentration (Rh/SulfoXantPhos) in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\ 1:1) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm; Dekan als organisches LM; Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.20 mmol SulfoXantPhos; variabel 1-Dodecen, $\alpha = 0.88$ und γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Aus den Ergebnissen dieses Abschnitts lässt sich somit eine vereinfachte kinetische Aussage für das Olefin treffen. Die Reaktions-geschwindigkeit der Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen stellt damit eine Reaktion 1.

Ordnung bezüglich des Olefins $r \propto c_{\text{Olefin}}^1$ dar.

Welchen Einfluss die Katalysatorkonzentration auf Hydroformylierung im Mikroemulsionssystem hat, wurde in einer weiteren Versuchsreihe untersucht und dargestellt. Dafür wurden Reaktionen mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration bei gleicher Olefinkonzentration von 2.4 mol/l (entsprechen 40 mL 1-Dodecen) durchgeführt (siehe Abbildung 5.30.). Es wurden die Effektivität verschiedener Katalysatormengen getestet, die zwischen 0.02 mmol bis 0.1 mmol Rh(acac)(CO)₂-Präkursor lagen und einer Konzentration von 40 ppm bis 220 ppm Rhodium entsprachen. Alle Versuche

wurden für ein Olefin/Wasser-Verhältnis von 0.88 und einer Tensid-Massenbruch von 0.08 durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde wieder nach 3 h von 110 °C auf 80 °C bei einer Aldehyd-Ausbeute von ca. 20 % reduziert. In Tabelle 5.9. sind die Einwaagen des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators gezeigt.

Tabelle 5.9. Variation der Katalysatorkonzentration ($\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08)

Katalysatorkonz. [mg/l]	Rhodium [mmol]	Ligand SX [mmol]	1-Dodecen [mmol]	1-Dodecen [mL]
40 ppm	0.023	0.09	180	40
80 ppm	0.051	0.20	180	40
220 ppm	0.102	0.51	180	40

Alle Hydroformylierungen von 1-Dodecen mit unterschiedlicher Katalysatorkonzentration verliefen gleich selektiv (98:2). Es wurden kaum Isomere der Olefine gebildet (unter 5 %) sowie keine Hydrierprodukte im GC detektiert. Eine Rhodiumkonzentration von 220 ppm erweist sich als etwas aktiver als die 40 ppm oder 80 ppm. Das heißt, es wurde nach fünf Stunden Reaktionszeit unter gleichen Reaktionsbedingungen bei einer Rhodium-konzentration von 220 ppm ca. 44 % Aldehyd-Ausbeute erhalten, während mit 40 ppm bzw. 80 ppm nur eine Aldehyd-Ausbeute von ca. 30 % festgestellt wurde.

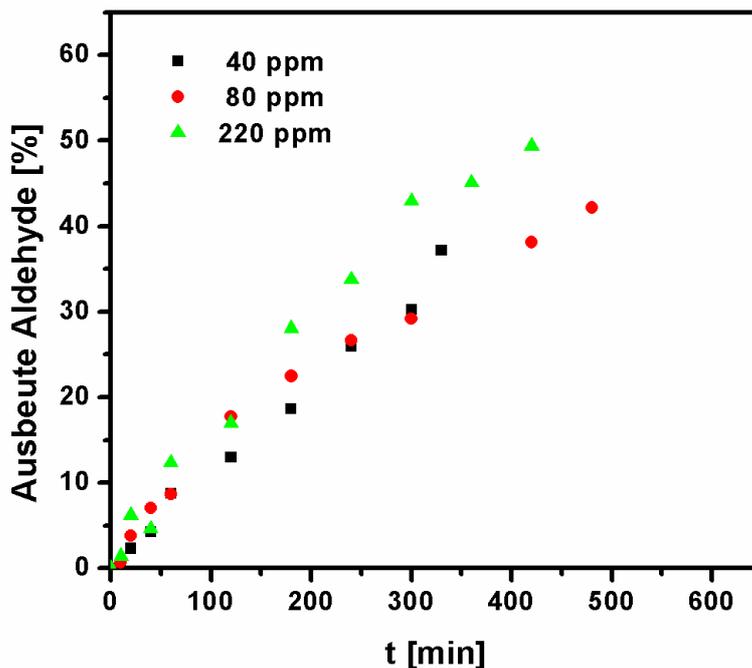


Abbildung 5.30. Einfluss unterschiedlicher Katalysatorkonzentrationen auf die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystemen

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\ 1:1) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.20 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.88$ und γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Dieses Ergebnis ist überraschend, da eine deutliche Steigerung der Umsetzung des Olefins zum Aldehyd mit Zunahme der Katalysatorkonzentration erwartet worden war. Das führt zur Annahme, dass nur ein Bruchteil des Katalysators für die Hydroformylierung von 1-Dodecen zum Tridecanal aktiv ist. Eine Erhöhung des Angebotes an Rh/SulfoXantPhos-Katalysator führt zu keiner Steigerung der Aktivität, da anscheinend ein Großteil der eingesetzten Menge in Form des inaktiven Komplexes (siehe Abbildung 5.19.) innerhalb des Gleichgewichtssystems vorliegt. Daher kann aus diesem Ergebnis die Abhängigkeit der Reaktions-geschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration folgendermaßen aufgestellt werden: $r \propto C_{\text{Kat}}^{n \ll 1}$.

5.2.7. Zusammenfassung Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionen

In Tabelle 5.10. sind aus den letzten beiden Kapiteln 5.2.5. und 5.2.6. die optimalen Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen zusammengefasst. Es wurden verschiedene Tenside für die Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen getestet. Aufgrund der guten Ergebnisse hinsichtlich der Katalysator-Aktivität während der Reaktion und der Phasentrennung nach der Reaktion wurde das nichtionischen Tensids Marlophen NP 9 mit einem Ethoxylierungsgrad von 9 aus der Gruppe der NPEO ausgewählt. Eine gute Alternative stellt das Tensid Marlipal 24/70 für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionssystemen dar, da es besser biologisch abbaubar ist. Allerdings müssen dafür noch detailliertere Phasenuntersuchungen erfolgen. Deshalb muss der Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten und die Dynamik der Phasenseparation für dieses ternäre System noch analysiert werden. Ferner ist der Einfluss der Ligandkonzentration auf das Phasenverhalten zu analysieren und die analytische Voraussetzung für die Erfassung des Tensidgehaltes zu schaffen. Aufgrund der aromatischen Struktur kann das Tensid Marlophen NP 9 wesentlich leichter als AEO's analysiert werden, sowohl mittels UV/VIS als auch in der HPLC. Daher wurde Marlophen NP 9 bevorzugt für die Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionen verwendet.

Nichtionische Tenside mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 7 und 10 sind optimal für die Bildung der Mikroemulsion, wenn eine Reaktionstemperatur zwischen 80 °C und 120 °C für die Hydroformylierung angestrebt wird. Das Phasenverhalten sollte für jede andere Kombination aus Tensid und Olefin ausführlich vor einer Reaktion untersucht werden.

Weiter wurden langkettige Olefine mit einer Kohlenwasserstoffkette zwischen C8 bis C14 eingesetzt und konnten effektiv zu langkettigen linearen Aldehyden umgesetzt werden.

Tabelle 5.10. Optimale Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung langkettiger Olefine mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen

Parameter		Bemerkung
Tensidwahl	$7 \leq \text{EO} \leq 10$	für AEO bzw. NPEO; Ethoxylierungsgrad entscheidend
Temperatur	80 – 110°C	Je nach Lage des Dreiphasengebietes für entsprechende Tensid
Olefinauswahl	C8 bis C14	1-Octen bis 1-Tetradecen - Beachten des Phasenverhaltens
Metall/Ligand-Verhältnis	zwischen 1:4 bis 1:5	Bei höherer Ligandkonzentration inaktiver Bis-Chelat-Katalysator
Synthesegasdruck	10 - 40 bar	bei höherem Druck inaktiver Dimer-Katalysator
Tensid-Massenbruch (gamma)	$\gamma = 0.08 - 0.10$	wichtig Dreiphasengebiet
Olefin-Massenbruch (alpha)	zwischen 0.5 bis 0.8	Besser ein geringerer Lösungsmittel-Anteil
Metall-Olefin-Verhältnis	1:3600	
Rh(acac)(CO) ₂ -Konzentration	≤ 0.05 mmol in ca. 60 ml	

Wichtig für die Reaktionsführung in Mikroemulsionen ist es, das Phasenverhalten zu kennen und zu wissen welche Einflüsse das Produkt und die aktive Katalysator-Spezies auf das System haben. Das Dreiphasengebiet im Phasendiagramm erwies sich für die Hydroformylierung als bester Phasenzustand sowohl für die Reaktion und als auch hinsichtlich der Phasenseparation nach der Reaktion. Der Olefin-Massenbruch (alpha) sollte zwischen

0.6 bis 0.8 gewählt werden. Es ist von Vorteil einen geringen Lösungsmittelanteil für eine wirtschaftliche Reaktionsführung zu verwenden.

Einen Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ bis 0.10 ist dabei optimal für die Bildung der dreiphasige Mikroemulsion. Die Reaktion ist in diesem Typ der Mikroemulsion am schnellsten, nahezu unabhängig von der zugesetzten Menge Rh/SulfoXantPhos-Katalysator. Als Rhodium-Präkursor wurde $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ benutzt. Es wurde ein Metall/Ligand-Verhältnis von 1:4 bis 1:5 als am besten herausgefunden. Dabei wurde festgestellt, dass die Konzentration des aktiven Katalysators an der Phasengrenzfläche (siehe Abbildung 5.18.) eine wesentlich geringer ist als die dem gesamten System zugesetzte Menge Rhodium.

Dieses Ergebnis muss hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Edelmetalleinsatzes betrachtet werden, um zu prüfen, wie viel Rhodium eingesetzt werden sollte, wenn dafür eine bestimmte Menge an Produkt (Aldehyd) erhalten werden kann. Die Kosten-Nutzen-Relation ist von enormer Bedeutung. Die Kosten für reines Rhodium liegen heute (Stand Februar 2013) bei 28 €/g.

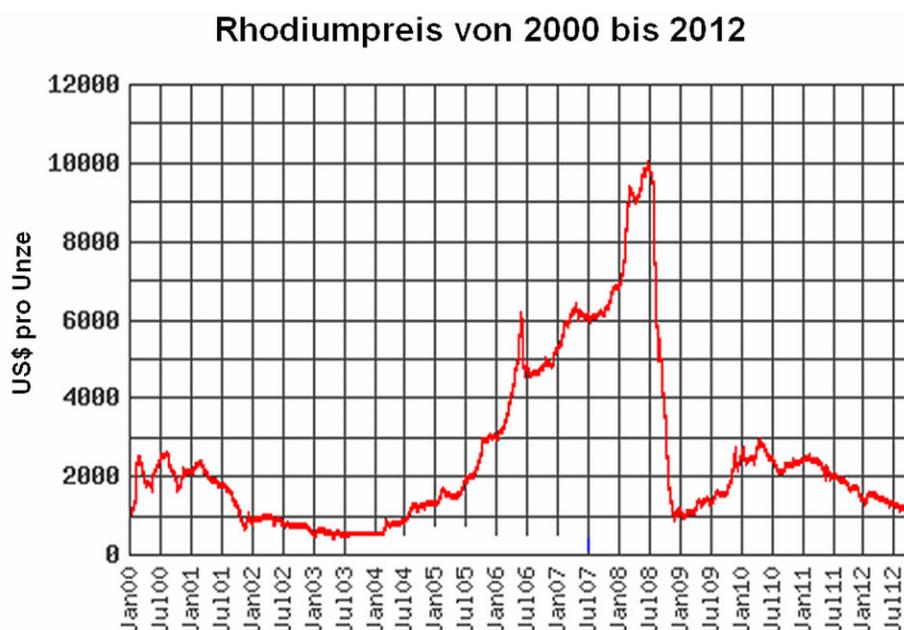


Abbildung 5.31. Verlauf des Rhodiumpreises von 2000-2012 [209]

In Abbildung 5.31. ist der Verlauf des Rhodumpreises der letzten 10 Jahre dargestellt (eine Unze entspricht 28.35 g). Daher sollte der Gesamtprozess der rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsions-systemen in Hinblick auf die Verbesserung der Wertschöpfung beurteilt werden.

Abbildung 5.32. verdeutlicht das Schema der Mikroemulsion, welches sich vereinfachen lässt, da die Reaktion in der tensidreichen Phase bevorzugt stattfindet. Somit lässt sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung in Mikroemulsionen folgendermaßen zusammenfassen.

$$r \propto c_{\text{Olefin,T}} c_{\text{Kat,T}}^{n \ll 1} p^{<1}$$

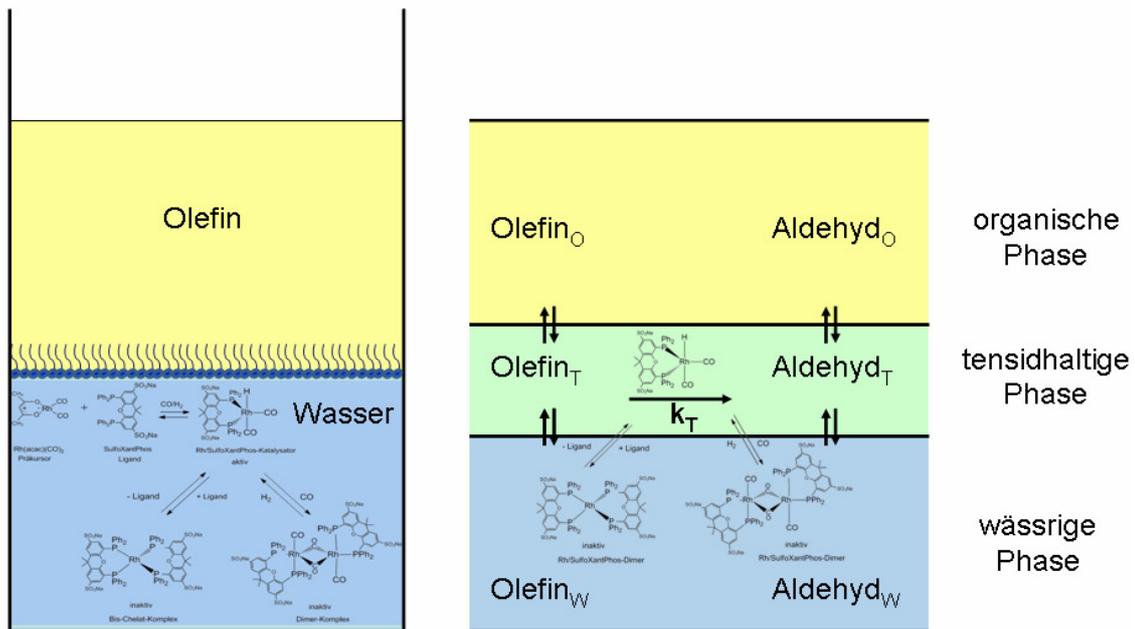


Abbildung 5.32. Schema Hydroformylierung in Mikroemulsionen

Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist abhängig von der Olefinkonzentration (1.Ordnung), der Katalysatorkonzentration (Reaktionsordnung viel kleiner als 1) und dem Synthesegasdruck (Reaktionsordnung kleiner als 1). Dabei befinden sich der aktive Katalysator in der tensidreichen Phase und die inaktive

Katalysator-Spezies in der wässrigen Phase. Dieses Katalysatorgleichgewicht ist somit abhängig vom Synthesegasdruck und vom Metall/Ligand-Verhältnis.

Die Hydroformylierung für das hier gewählte Mikroemulsionssystem erfolgte optimal mit einer Starttemperatur von 110 °C und einem Synthesegasdruck von 40 bar. Dabei wurde die Reaktionstemperatur erniedrigt, um dem Dreiphasengebiet mit steigender Aldehydbildung zu folgen. Anhand dieser Ergebnisse können nun Versuche zum Katalysator-Recycling geplant und durchgeführt werden.

6 Katalysatorrecycling

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Wiederverwendung des kostenintensiven Rh/SulfoXantPhos-Katalysators zu optimieren. Dazu wurden die Reaktionsbedingungen entsprechend Tabelle 5.9. gewählt unter denen die Hydroformylierung hoch aktiv und sehr selektiv verläuft und die Phasentrennung im Anschluss schnell und einfach möglich ist. Dafür wurde ein Olefin-Massenbruch von $\alpha = 0.88$ gewählt, das heißt mit einer sehr kleinen wässrigen Katalysatorphase (4 mL) und einer großen Olefinphase (40 mL) (siehe Abbildung 5.27.). Der Vorteil dieser Zusammensetzung liegt in der einfachen Trennung nach der Reaktion und der maximalen Ausbeute an Tridecanal (siehe Abbildung 5.28.). Die Phasenseparation nach der Hydroformylierung kann für eine vollständige Trennung bei niedrigeren Olefin-Massenbrüchen unter Umständen 60 Minuten und länger dauern.

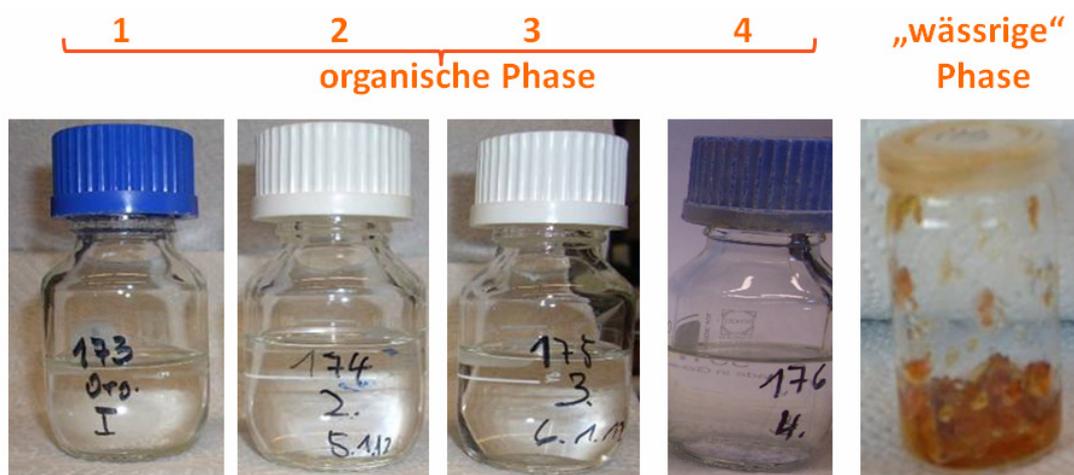


Abbildung 6.1. Bilder nach der Phasentrennung für das Katalysatorrecycling

* „wässrige Phase“ ist unter Reaktionsbedingungen gelb und flüssig, bei Raumtemperatur und in Anwesenheit von Luftsauerstoff fest und braun

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.* (2013) 3, 600-605.

Das Separationsverhalten des ternären Systems 1-Dodecen/Wasser und Marlophen NP 9 wurde im Teilprojekt B4 im SFB/TR 63 sowohl für das Zweiphasengebiet als auch für das Dreiphasengebiet ausführlich untersucht [123]. Es wurde festgestellt, dass eine schnelle Trennung innerhalb weniger Minuten beim Vorliegen des Dreiphasengebietes möglich ist.

Im Recyclingversuch wurden vier Reaktionsdurchgänge erfolgreich durchgeführt. Ein Reaktionsdurchgang dauerte acht Stunden; nach anschließendem Abkühlen über Nacht konnten beiden Phasen vollständig von einander getrennt werden.

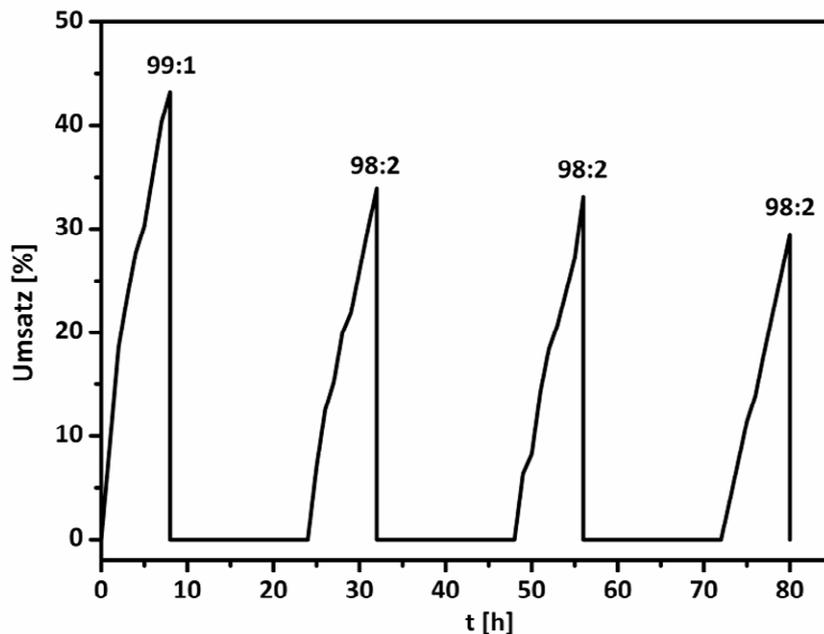


Abbildung 6.2. Recyclingversuche mit vier Durchgängen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysators im Mikroemulsionssystem mit Marlophen NP 9

Reaktionsbedingungen: $T = 110\text{ °C} \rightarrow 80\text{ °C}$ nach 3 h, $p(\text{CO}/\text{H}_2\ 1:1) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
 1-Dodecen; $\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

Nach der Synthesegas-Druckentlastung des Reaktors konnte die überstehende organische (Reaktant/Produkt)-Phase in einen Probenbehälter dekantiert werden (siehe Abbildung 6.1.), die untere „wässrige“ Phase verblieb im Reaktor. Es wurde neues Olefin (40 mL) hinzugegeben und die Reaktion nach Evakuieren und unter Stickstoffatmosphäre mit 40 bar Synthesegasdruck neu gestartet.

Es konnte festgestellt werden, dass der kurze Dekantierprozess unter Luftsauerstoff-Atmosphäre keinen Einfluss auf die n/iso-Selektivität und Aktivität des Katalysators hatte. In Abbildung 6.2. und in Tabelle 6.1. sind die Ergebnisse bezüglich der Aktivität (Umsatz-Zeit-Kurven) und der n/iso-Selektivität dargestellt. Das Tensid-Wasser-Gemisch hat dabei einen guten Einfluss auf die Stabilität des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators. Unter Sauerstoff-Atmosphäre kommt es zur Verfärbung des Komplexes, der in der Abbildung 6.1. dargestellt ist. Diese Aufnahme wurde zwei Tage nach Ende der Reaktion erstellt. Alle organischen Phasen waren nach der Trennung klar und farblos.

Tabelle 6.1. Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos im Mikroemulsionssystem mit viermaligem konsekutiven Katalysator-Recycling

Recycling	Ausbeute Aldehyd [%]	n/iso-Selektivität	TOF* [1/h]
1	42	99:1	266
2	34	98:2	192
3	34	98:2	173
4	30	98:2	152

Reaktionsbedingungen: T = 110 °C → 80 °C nach 3 h, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;
Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 180 mmol
1-Dodecen; α = 0.88, γ (Marlophen NP 9) = 0.08

* TOF bei 20 % Aldehyd-Ausbeute bestimmt

In Tabelle 6.1. ist nach dem ersten Durchgang ein kleiner Verlust an Aktivität zu erkennen. Es wurde im ersten Durchgang eine Aldehyd-Ausbeute von 42 % nach acht Stunden erreicht. In den folgenden drei Durchgängen wurde eine Ausbeute von ca. 30 % ermittelt. Eine Erklärung für dieses Phänomen könnte sein, dass der verwendete Ligand SulfoXantPhos durch geringe Mengen an unsulfonierten beziehungsweise teilsulfoniertem Liganden kontaminiert sein könnte. Dies erklärt auch den etwas erhöhten Rhodium- und Phosphorverlust nach der ersten Phasentrennung (siehe Tabelle 6.2.). Es wurden n/iso-Selektivitäten von mindestens 98:2 für alle vier Durchgänge erhalten. Es wurden TOF-Werte zwischen 150 bis 250 h⁻¹ erreicht. Des Weiteren wurde in der organischen Phase ein höherer Tensid-Gehalt vom Marlophen NP 9 nach der ersten Phasentrennung ermittelt (siehe Tabelle 6.2.). Es ist davon auszugehen, dass es sich dabei um niedrig ethoxyliertes Marlophen handelt. Tenside mit Ethoxylierungsgraden kleiner als fünf solubilisieren bevorzugt in der organischen Reaktant/Produkt Phase. Bei der photometrischen Untersuchung können Unterschiede im Ethoxylierungsgrad des Tensids Marlophen nicht gefunden werden. Der Wassergehalt in der organischen Phase wurde mit Karl-Fischer-Titration bestimmt, für alle Proben lag der Wert unter 0.1 %. Es ist zu beachten, dass für jede weitere Reaktion nur neues Olefin zugegeben wurde. Es wurde kein Ligand oder Tensid nachdosiert.

Tabelle 6.2. Ergebnisse der Analytik der organischen Phasen der Katalysator-Recycling-Versuche

Recycling-Run	Wasser-Gehalt [%]	Tensid-Gehalt [%]	Rhodium-Gehalt [ppm]	Phosphor-Gehalt [ppm]
1 (organische Phase)	0.131	2.88	0.13	1.69
2 (organische Phase)	0.084	1.91	0.04	1.07
3 (organische Phase)	0.073	1.19	0.05	0.87
4 (organische Phase)	0.071	0.65	0.05	0.73

Die Rhodiumverluste bei der Hydroformylierung mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in der Mikroemulsion wurden unter 50 ppb bestimmt. Damit kann das Katalysator-Recycling in Mikroemulsionen sehr gut mit anderen Ansätzen zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators konkurrieren [30, 51, 210-212].

Ein Nachteil für die Wahl dieser Mikroemulsion mit $\alpha = 0.88$ und $\gamma = 0.08$ ist, dass dies nur für den Batch-Versuch im Labor möglich ist. Eine Übertragung auf die kontinuierliche Reaktionsführung in einer Miniplant mit dieser Zusammensetzung ist nicht zu empfehlen. Die untere Phase der Reaktionsmischung könnte im Rohrleitungssystem bei zu geringer Temperatur fest werden und die Leitungen verstopfen. Ein vergleichbares Katalysator-Recycling mit einem anderen Olefin-Massenbruchs, zum Beispiel mit $\alpha 0.6$, sollte die gleiche Aktivität und n/iso-Selektivität zeigen. Wie sich dabei die Verteilung der Rh/SulfoXantPhos-Spezies in den einzelnen Phasen gestaltet, wurde bisher nicht untersucht.

Weiterhin wurden Untersuchungen zur Phasentrennung durchgeführt, insbesondere, um die Verteilung von Katalysator, Reaktant/Produkt und Tensid in den einzelnen Phasen zu ermitteln. Diese Experimente erfolgten in 25 mL Messzylindern ohne Synthesegas. Es wurde ein Umsatz von 10 % durch Zusatz von Dodecanal simuliert. Um die Phasentrennung zu beschleunigen wurde 1 Gew.-% Salz (NaCl) zur Gesamtmischung hinzu gegeben [1-2, 129-131]. Eine Phasentrennung erfolgte bei 84 °C im $\bar{2}$ -Phasengebiet. Ausnahmen bilden dabei die Proben mit einem Tensid-Massenbruch $\gamma = 0.08$ und 0.10 Tensid. Diese wurden bereits bei 75 °C getrennt, wobei diese Temperatur noch im Dreiphasengebiet liegt. Bei einer Temperatur von 84 °C sind die beiden Proben mit einem Tensid-Massenbruchs $\gamma = 0.08$ und 0.10 deutlich im $\bar{2}$ -Phasengebiet.

In Tabelle 6.3. sind die Rhodium- und Phosphorkonzentrationen in der organischen Phase nach der Phasentrennung gezeigt. Die Rhodiumverluste sind vergleichbar mit denen im Recycling-Versuch (Tabelle 6.2.).

Tabelle 6.3. Einfluss des Tensid-Massenbruches auf die Verteilung der Rh/SulfoXantPhos-Spezies, des Tensid- sowie des Wassergehaltes in der organischen Phase ($\alpha = 0.5$, $X = 10\%$, 1 Gew.-% NaCl)

Tensid – Massenbruch γ	Wasser- Gehalt [%]	Tensid- Gehalt [%]	Rhodium- Gehalt [ppm]	Phosphor- Gehalt [ppm]
0.00	0.0099	--	0.03	0.62
0.01	0.0095	1.4	0.05	0.89
0.03	0.0194	2.7	0.06	0.83
0.05	0.0326	3.6	0.09	0.44
0.08*	0.0257	4.4	0.71	0.73
0.10*	0.0456	5.6	0.83	0.58

Reaktionsbedingungen: α (Olefin/Wasser) = 0.5, g (Marlophen NP 9) variabel,
Metall/Ligand: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol SulfoXantPhos, 100 ppm Rhodium
simulierter Umsatz (Dodecanal) = 10 % Phasentrennung bei 84 °C, * 75 °C

Es ist eine Trennung im Zweiphasengebiet gegenüber der im Dreiphasengebiet vorzuziehen, da diese den Rhodium- und Phosphor-Verlust erheblich vermindert. Im Dreiphasengebiet, bei einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.08$ wurden 0.71 ppm Rhodium in der organischen Phase gefunden. Im z-Phasengebiet mit einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.05$ wurde dagegen ein Rhodiumverlust von 0.09 ppm in der organischen Phase ermittelt. Eine Vermutung ist, dass die Zeit (30 Minuten) nicht ausreichte, damit sich die Phasentrennung vollständig ausbilden konnte. Die Tensidkonzentrationen in den organischen Phasen nehmen in etwa in allen Proben gleich zu. Dies ist wieder ein Hinweis auf die homologe Verteilung des Ethoxylierungsgrades des Tensids. Die Wassergehalte waren in allen Proben unter 0.05 Gew.-%.

7 Vergleich Hydroformylierung in verschiedenen Medien

7.1. Vergleich eines homogenen Mediums und eines Mikroemulsions-system mit Marlophen NP 9

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Dodecen hinsichtlich Aktivität und n/iso-Selektivität im homogenen Medium (reines Olefin, keine weiteren Lösungsmittel) und dem Mikroemulsionssystem miteinander verglichen. Dafür wurde der Ligand XantPhos für das homogene Medium und SulfoXantPhos für das Mikroemulsionssystem verwendet. Die Verwendung des sulfonierten Liganden SulfoXantPhos im homogenen Medium führte wegen der Unlöslichkeit des Rh/SulfoXantPhos-Katalysators in 1-Dodecen zu keiner Reaktion. Der hydrophile Ligand bildet einen Katalysator, der nur im wässrigen Medium löslich ist. Aufgrund der geringen Löslichkeit des 1-Dodecens (siehe Abbildung 2.3.) in Wasser kann keine Reaktion zum linearen Aldehyd in einem Zweiphasensystem bestehend aus Wasser und 1-Dodecen stattfinden. So ist es notwendig, Lösevermittler wie nichtionische Tenside einzusetzen.

Die Hydroformylierung mit dem Katalysator Rh/XantPhos wurde sowohl in reinem Olefin (Abbildung 7.1.) als auch in der Mikroemulsion (Abbildung 5.2.) durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass kein Einfluss des Mediums auf die Aktivität und n/iso-Selektivität vorliegt. In beiden Fällen wurden eine Aldehyd-Ausbeute über 60 % nach drei Stunden Reaktionszeit mit einer n/iso-Selektivität von mindestens 95:5 erhalten.

In Abbildung 7.1. sind die Reaktionsverläufe für den Katalysator Rh/XantPhos (links) im homogenen Medium und für Rh/SulfoXantPhos (rechts) in der Mikroemulsion dargestellt. Als Mikroemulsion wurde hier ein ternäres System aus Wasser, 1-Dodecen ($\alpha = 0.88$, dies entspricht 40 mL Olefin und 4 mL Wasser) und dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 9 mit einer Konzentration von $\gamma = 0.1$ eingesetzt.

T. Hamerla, **A. Rost**, Y. Kasaka, R. Schomäcker "Hydroformylation of 1-dodecene with water-soluble rhodium catalysts with bidentate ligands in multiphase systems" *ChemCatChem* (2012) DOI: 10.002/cctc.201200744

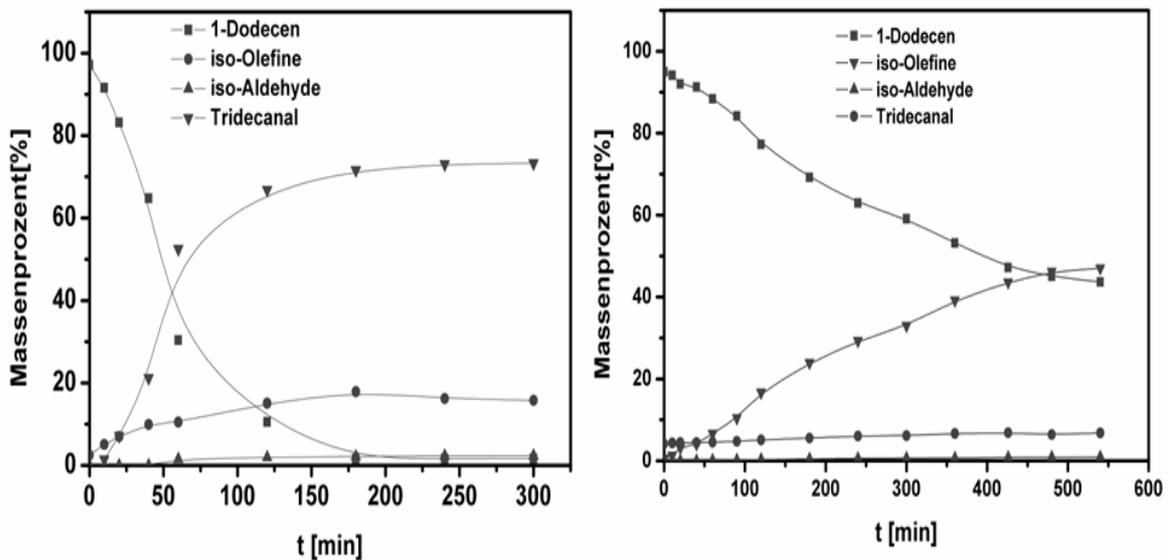


Abbildung 7.1. Vergleich der Reaktionsverläufe mit modifiziertem Rhodium-Katalysator XantPhos in reinem 1-Dodecen (links) und SulfoXantPhos in einem Mikroemulsionssystem (rechts)

Reaktionsbedingungen: $T = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40 \text{ bar}$, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin 0.05 mmol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, 0.20 mmol Ligand, 180 mmol 1-Dodecen;

homogen: $\alpha = 1$, kein Tensid

MLS: $\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP9) = 0.1, $T = 110 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 80 \text{ }^\circ\text{C}$

Es wurde festgestellt, dass die Aktivität vom Rh/XantPhos im homogenen System größer ist, jedoch die Selektivität geringer. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis des Produktes Tridecanal zu den verzweigten Iso-Aldehyden 95:5 betrug. Es wurde ein vollständiger Umsatz für die Hydroformylierung von 1-Dodecen nach drei Stunden ermittelt. Die Isomerisierung des Olefins wird stärker begünstigt durch den Rh/XantPhos-Katalysator als mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator. Mit dem Rh/XantPhos-Katalysator wurden innerhalb kürzester Zeit 20 % Iso-Olefine im homogenen Medium gebildet. Ist die Isomerisierung zu internen Olefinen erfolgt, so ist die Hydroformylierung zum gewünschten Tridecanal nur noch sehr langsam. Das Isomerisierungsgleichgewicht der Iso-Olefine verschiebt sich nur sehr langsam wieder zurück zum 1-Dodecen.

Für den Katalysator Rh/SulfoXantPhos bleibt der Anteil des isomerisierten Olefins konstant bei 4 %. Für die Reaktion im homogenen Medium mit dem Katalysator Rh/XantPhos beträgt die Turnover frequency (TOF) für eine Ausbeute von 20 % Aldehyd (nach 40 min) 1890 h^{-1} . Für die Reaktion mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in der Mikroemulsion ($\alpha = 0.88$ und $\gamma = 0.1$) wurde eine TOF von 353 h^{-1} bei der gleichen Ausbeuten ermittelt. Die Selektivität in der Mikroemulsion mit Rh/SulfoXantPhos (98:2) ist dabei höher als im homogen Medium mit Rh/XantPhos (95:5).

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Aktivität der Hydroformylierung in Mikroemulsionen gleichwertig zu betrachten ist wie die Hydroformylierung in homogenen Medien. Dabei wird das Olefin (1-Dodecen) wesentlich selektiver zum Aldehyd umgesetzt als bei Verwendung des homogenen Mediums. Mit dem wasserlöslichen Rh/SulfoXantPhos-Katalysator ist jedoch eine Wiederverwertbarkeit des Katalysators mithilfe einfacher Phasentrennung möglich.

7.2. Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/BiPhePhos in homogenem Medium

Ein Vergleich der Hydroformylierung in Mikroemulsionen (MLS) und der Hydroformylierung in thermomorphen Lösungsmittelsystem (TML) kann nur stattfinden, wenn ein Katalysator gefunden wird, der in beiden Systemen aktiv ist. Der Rh/XantPhos-Katalysator wurde in TML-Systemen ausprobiert. Wurde aber aufgrund geringerer Selektivität und Aktivität nicht weiter verwendet. Zweizählige Liganden aus der Gruppe der Phosphite sind dagegen in der Arbeitsgruppe von Prof. Behr sehr erfolgreich getestet worden [21-33]. Aus diesem Grund wurden genauere Untersuchungen mit dem zweizähligen Diphosphit-Liganden BiPhePhos in homogenen Systemen in dieser Arbeit begonnen, um die Reaktion später in mizellaren Medien überführen und vergleichen zu können. Dabei wurde zuerst die optimale Reaktionstemperatur für das homogene System ermittelt. Die Reaktion erfolgte in reinem Olefin (1-Dodecen) ohne weitere Lösungsmittel.

Der Rh/BiPhePhos-Katalysator wurde separat (siehe Kap. 3.3.) vorbereitet und beim Start der Reaktion im Reaktor mit Olefin versetzt. In Arbeiten von van Leeuwen [206], Beller [201] und Behr [24] werden Temperaturen von 100 °C vorgeschlagen, doch konnte in unseren Versuchen festgestellt werden, dass der Rh/BiPhePhos-Katalysator im homogenen Medium sehr gute Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und n/iso-Selektivität bei wesentlich geringeren Temperaturen erzielt. In Abbildung 7.2. sind die Ergebnisse der Versuche zwischen 55 °C und 100 °C aufgetragen. Die Nebenreaktionen (Hydrierung und Isomerisierung) nehmen mit zunehmender Reaktionstemperatur zu. Für weitere Versuche wurde daher eine Reaktionstemperatur von 65 °C ausgewählt, um Nebenreaktionen gezielt zu unterdrücken.

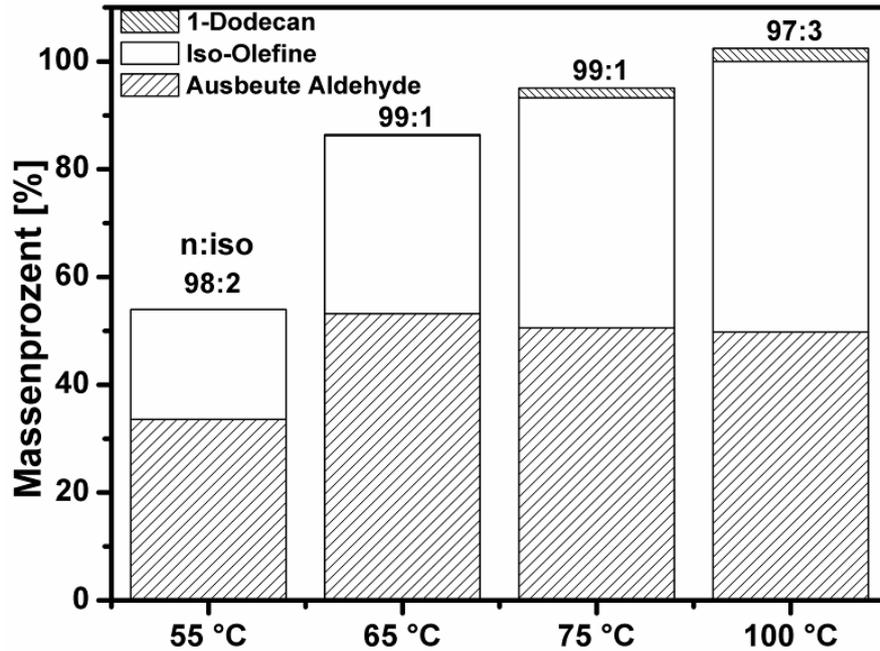


Abbildung 7.2. Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung von 1-Dodecan mit dem Rh/BiPhePhos-Katalysator im homogen Medium

Reaktionsbedingungen: $t_R = 60$ min, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos, 180 mmol 1-Dodecan

Bei einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:2 sollte das Rhodium vollständig in aktiver Form vorliegen (siehe Abbildung 2.11.). Nach unserer Vorbereitungs- methode für den Rh/BiPhePhos-Katalysator wurde festgestellt, dass ein Verhältnis von mindestens 1:5 zu wählen ist (siehe Abbildung 7.3.), um eine n/iso-Selektivität von 99:1 zu erreichen. In den Arbeiten von Behr [24] und Beller [201] wird ebenfalls ein Verhältnis von Metall (Rhodium) zu Ligand (Biphephos) von 1:5 vorgeschlagen. Für den späteren Einsatz in einem kontinuierlichen Prozess muss beachtet werden, dass zweizählige Liganden wesentlich teurer sind als einzählige Liganden, wie zum Beispiel TPP (siehe Tabelle 2.1.).

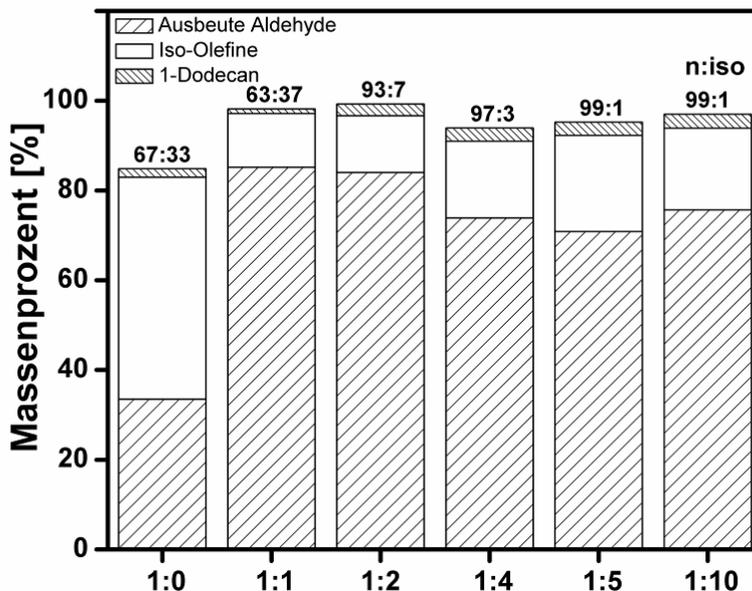


Abbildung 7.3. Variation des Metall/Ligand-Verhältnisses bei der Hydroformylierung von 1-Dodecan mit Rh/BiPhePhos im homogenen Medium

Reaktionsbedingungen: $t_R = 180$ min, $T = 65$ °C, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos, 180 mmol 1-Dodecan

Daher ist eine Optimierung hinsichtlich der Reaktionsführung zu hoher n/iso-Selektivität und Stabilität des Katalysator-Ligand-Komplexes, aber auch eine sinnvolle Kosten-Nutzen-Relation zu beachten. Um eine hohe n/iso-Selektivität zu gewährleisten wurden alle folgenden Versuche mit einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:5 durchgeführt. Das gewünschte Produkt mit der endständigen Aldehydgruppe (Tridecanal) wird trotz des Auftretens isomerer Olefine gebildet. Das Isomerisierungsgleichgewicht liegt durch den Rh/BiPhePhos-Katalysator wieder auf der Seite des α -Olefins, allerdings ist eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. So wurde festgestellt, dass nach zwei Stunden Reaktionszeit nur noch Isomere des Olefins vorhanden waren, trotzdem bildete sich nur der lineare Aldehyd im weiteren Reaktionsverlauf. In Abbildung 7.3. sind nach drei Stunden Reaktionszeit ca. 20 % Isomere des 1-Dodecan zu finden, wohingegen nach einer Stunde ca. 30 % Isomere nachweisbar waren. Die Hydrierung zum Dodecan erfolgte nur in geringen Maßen bis maximal ca. 4 %.

7.2.1. Rh/BiPhePhos in Mikroemulsionssystemen

Für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen wurde das nichtionische Tensid der Firma Sasol mit dem Handelsnamen Marlophen NP 7 benutzt. Dabei handelt es sich um Nonylphenolheptaethoxylat, dessen Struktur in Tabelle 5.2. zu finden ist. In Abbildung 7.4. ist das Phasendiagramm für Wasser, 1-Dodecen und Marlophen NP 7 bei unterschiedlichen Tensidgehalten für das Temperaturintervall von 30 bis 70 °C aufgetragen, um das Dreiphasengebiet abzubilden. Dies sind nur Anhaltspunkte für das Phasenverhalten, welches genauer in Kapitel 4.1. beschrieben ist. Wird die Reaktion in der einphasigen Mikroemulsion durchgeführt, entspricht dies einem Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.20$ und einem Temperaturintervall zwischen ca. 35 °C und 60 °C. Bei einer zweiphasigen Mikroemulsion wird ein Tensid-Massenbruch von $\gamma = 0.10$ verwendet. Hierbei ist zu beachten, bei welcher Temperatur die Reaktion, aber auch die Separation durchgeführt werden soll.

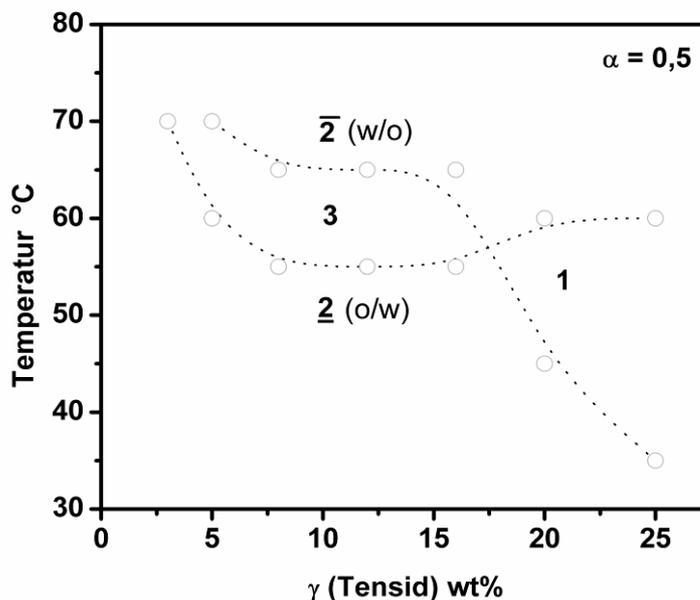


Abbildung 7.4. Phasendiagramm für eine Mikroemulsion mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 7 mit $\alpha = 0.5$ (Wasser/1-Dodecen)

Das heißt, bei 65 °C verläuft die Reaktion im Dreiphasengebiet, während bei Raumtemperatur (ca. 25 °C) das Gemisch im 2-Phasen-Gebiet getrennt werden kann.

Im Mikroemulsionssystem wurden ebenfalls das Metall/Ligand-Verhältnis und die Reaktionstemperatur variiert, um den Einfluss auf die n/iso-Selektivität und Aktivität des Katalysators zu untersuchen. In Abbildung 7.5. ist deutlich ersichtlich, dass mit Erhöhung der Temperatur eine Zunahme der Nebenprodukte zu beobachten ist. Die Hydrierung zum Dodecan lag in allen Versuchen unter 4 %. Allerdings wurde festgestellt, dass die Isomerisierung in Mikroemulsionen stärker auftritt als im homogenen Medium, aber eine n/iso-Selektivität von mindestens 95:5 und höher erreicht wird. Dies führt zu der Annahme, dass sich in dem Mikroemulsionssystem zwei verschiedene Reaktionsräume (siehe Abbildung 2.7.) ausbilden.

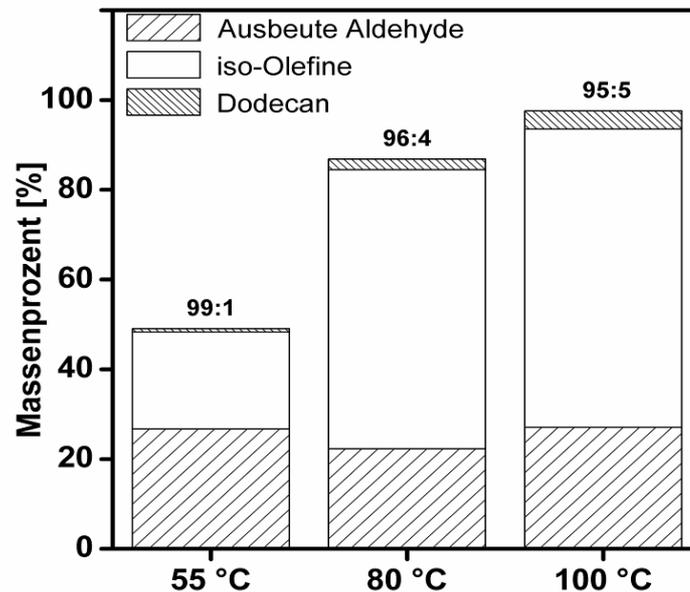


Abbildung 7.5. Temperaturabhängigkeit der Produktbildung in einer einphasigen Mikroemulsion

Reaktionsbedingungen: $t_R = 60$ min, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand /Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos, 121 mmol 1-Dodecen;

$\alpha = 0.5$, γ (Marlophen NP 7) = 0.20

Es wird angenommen, dass ein Reaktionsraum mit ausreichend Synthesegas (organisches Medium) und ein Reaktionsraum mit Synthesegas-Mangel (wässriges Medium) vorhanden sind. Der Reaktionsraum mit ausreichend Synthesegas fördert die Isomerisierungsreaktion und behindert die

Hydroformylierung zum Tridecanal. Die Löslichkeit des Kohlenmonoxids ist in organischen Medien deutlich höher als im Wasser sowie stark von Druck und Temperatur abhängig [191-192].

Daher ist es von Vorteil, die Hydroformylierung in Mikroemulsion mit Rh/BiPhePhos-Katalysator bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Die nachfolgenden Versuche in Mikroemulsionssystemen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 55 °C durchgeführt.

Es wurde festgestellt, dass sich das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Reaktion noch verändert. Es konnte mit Hilfe der GC-Analytik nachgewiesen werden, dass sich durch den Wasser- und Sauerstoffanteil in der Lösung Tridecansäure bildete. Die erneute GC-Messung erfolgte vier Wochen nach der Reaktion. Die Bildung der Tridecansäure wurde durch das Ausfallen eines weißen Niederschlages beobachtet.

In Tabelle 7.1. sind die Ergebnisse der Versuche in Mikroemulsionen mit unterschiedlichem Metall zu Ligand-Verhältnis zusammengestellt.

Tabelle 7.1. Metall/Ligand-Verhältnis in einphasigen Mikroemulsionen

Rh/BiPhePhos [M:L]	Umsatz 1-Dodecen [%]	Ausbeute Aldehyde [%]	Alkane [%]	Iso- Olefine [%]	n/iso Selektivität
1:0	84	33	2	49	67:33
1:1	69	25	2	42	59:41
1:3	91	40	2	49	58:42
1:5	86	22	2	62	96:4
1:8	83	26	2	55	98:2

Reaktionsbedingungen: $t_R = 60$ min, $T = 80$ °C, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, 1000 rpm;

Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos, 121 mmol 1-Dodecen;

$\alpha = 0.5$, γ (Marlophen NP 7) = 0.20

Die n/iso-Selektivität ist stark davon abhängig, wie stabil der Rh/BiPhePhos-Katalysator in Wasser ist. Es ist deutlich erkennbar, dass ein hoher Liganden-Überschuss (BiPhePhos) für die selektive Reaktionsführung von Vorteil ist.

In dieser Tabelle sind die Ergebnisse für die Reaktionstemperatur von 80 °C aufgeführt. Diese Reaktionstemperatur wurde gewählt, um einen Vergleich der Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit den Reaktionen in thermomorphen Lösungsmittelsystemen (TML) ziehen zu können.

Bei Reaktionstemperaturen von 80 °C ist die Hydroformylierung in MLS erst bei einem Verhältnis von mindestens 1:8 hochselektiv (98:2). Vergleicht man dazu das TML-System aus der Arbeitsgruppe Behr, ist der Rh/BiPhePhos-Katalysator schon bei einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:2 hochselektiv (99:1) [18]. Werden Reaktionstemperaturen niedriger als 80 °C eingestellt, ist die hohe n/iso-Selektivität in Mikroemulsionen auch schon für ein Verhältnis von 1:5 zu beobachten, wie auch im homogenen Medium (siehe Abbildung 7.3.).

7.2.2. Hydroformylierung mit Rh/BiPhePhos-Katalysator in verschiedenen Reaktionssystemen

Jetzt kann die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/BiPhePhos-Katalysator in verschiedenen Lösungsmittelsystemen untersucht und verglichen werden. Als Vergleichsreaktion wird dabei auch der „unmodifizierte“ Katalysator (ohne Ligand) in reiner Olefinphase betrachtet. In Abbildung 7.6. sind die Umsatz-Zeit-Verläufe für die verschiedenen Reaktionen aufgeführt. Alle Reaktionen mit einem modifizierten Katalysator sind mit dem Liganden BiPhePhos durchgeführt worden. Die Reaktionen in den Mikroemulsions-systemen (MLS) unterscheiden sich in der Konzentration des Tensids. Je nach Tensid-Gehalt bildet sich eine einphasige Mikroemulsion oder eine zweiphasige Mikroemulsion aus, siehe dazu das Phasendiagramm in Abbildung 7.4.

Alle Reaktionen wurden bei 55 °C durchgeführt. Die Zusammensetzungen der Reaktionsgemische sind unter der Tabelle 7.2. zu finden. Die Reaktionsbedingungen des unmodifizierten Katalysators bilden eine Ausnahme. Diese Reaktion wurde bei 80 °C durchgeführt, da die Aktivität bei 55 °C zu

gering war. Werden die verschiedenen Reaktionssysteme aus Tabelle 7.2. miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass die Reaktion sowohl in der einphasigen wie auch in der zweiphasigen Mikroemulsion sehr ähnlich verläuft. Die n/iso-Selektivität und die Ausbeute an langkettigem Aldehyd unterscheiden sich nur geringfügig. Die höchste Ausbeute von Tridecanal (72 % nach drei Stunden Reaktionszeit) ist im modifizierten und homogenen Medium ohne Tensid zu beobachten. Das unmodifizierte und homogene System ist bei 80 °C aktiv, aber sehr unselektiv mit einem n/iso-Verhältnis von 55:45. Die Hydrierung zum Dodecan lag in allen Versuchen wieder unter 4 %.

Tabelle 7.2. Vergleich der verschiedenen Systeme mit Ligand BiPhePhos

System	Umsatz 1- Dodecen	Ausbeute Aldehyd [%]	Alkane [%]	Iso- Olefine [%]	n/iso Selektivität
unmodifiziert, homogen	85	51	2	32	55:45
modifiziert/homogen	93	72	4	17	98:2
modifiziert/homogen mit Tensid	97	65	2	30	93:7
modifiziert/zweiphasige MLS	86	49	1	36	97:3
modifiziert/einphasige MLS	78	48	1	29	99:1

Reaktionsbedingungen: $t_R = 180$ min, $p(\text{CO}/\text{H}_2 \text{ 1:1}) = 40$ bar, 1000 rpm;

unmodifiziert homogen: Metall/BiPhePhos/Olefin = 1:0:3600, $T = 80$ °C

modifiziert homogen: Metall/BiPhePhos/Olefin = 1:5:3600, $T = 55$ °C

homogen mit Tensid: Metall/BiPhePhos/Olefin = 1:5:3600, $T = 55$ °C, $\gamma(\text{Marlophen NP 7}) = 0.10$

zweiphasige MLS: Metall/BiPhePhos/Olefin = 1:5:2400, $T = 55$ °C, $\gamma(\text{Marlophen NP 7}) = 0.10$

einphasige MLS: Metall/BiPhePhos/Olefin = 1:5:2400, $T = 55$ °C, $\gamma(\text{Marlophen NP 7}) = 0.20$

In Abbildung 7.6. sind die Umsatz-Zeit-Kurven für die verschiedenen Systeme dargestellt. Allerdings sind auch diese Versuche bei einer Reaktionstemperatur

von 80 °C durchgeführt worden, um die Ergebnisse zwischen den beiden Systemen MLS und TML vergleichen zu können [18]. Die Umsatz-Zeit-Kurven (Abbildung 7.6.) zeigen auch hier die Ähnlichkeit der Ergebnisse bezüglich der Mikroemulsionssysteme. Die Hydroformylierung in der einphasigen und zweiphasigen Mikroemulsion verlaufen nahezu identisch. Das homogene modifizierte System ist wieder am aktivsten und selektivsten (99:1). Diese Ergebnisse sind mit vielen Resultaten in der Literatur vergleichbar [24, 162, 196, 206]. Der unmodifizierte Katalysator ist bei höheren Temperaturen viel aktiver, im Gegensatz zu den hier dargestellten Ergebnissen bei 80 °C.

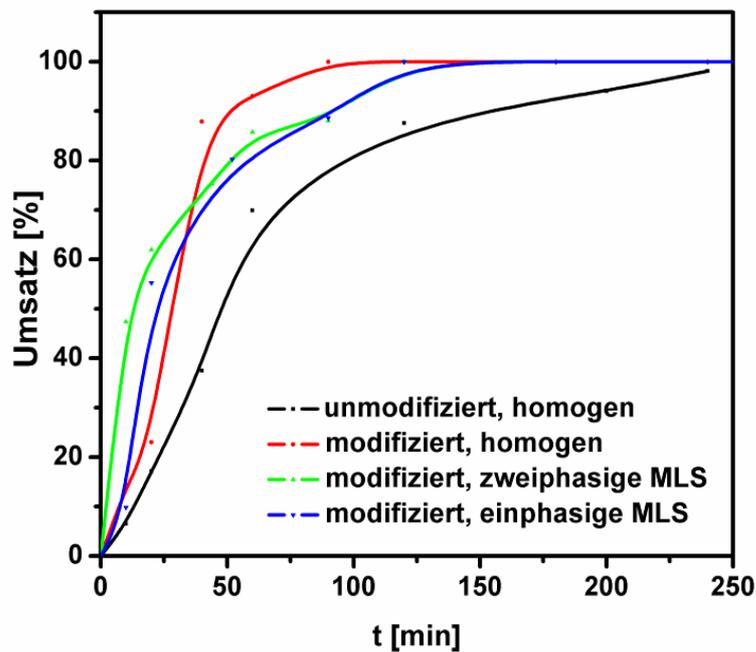


Abbildung 7.6. Vergleich der Umsatz-Verläufe mit Rh/BiPhePhos-Katalysator in verschiedenen Medien

Reaktionsbedingungen: T = 80 °C, p (CO/H₂ 1:1) = 40 bar, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos
 homogenen Medium: 180 mmol 1-Dodecen,
 MLS: 121 mmol 1-Dodecen; $\alpha = 0.5$, γ (Marlophen NP 7) = 0.20

Damit die verschiedenen Systeme besser miteinander verglichen werden können, wurden die Turnover frequency (TOF) für das jeweilige System nach

den Gleichungen (6), (7) und aus der Abbildung 7.6. ermittelt. Durch die Auftragung der TOF-Werte gegen die Olefin-Konzentration ist ein Vergleich der verschiedenen Reaktionen möglich, auch dann, wenn unterschiedliche Anfangskonzentrationen des Olefins vorliegen.

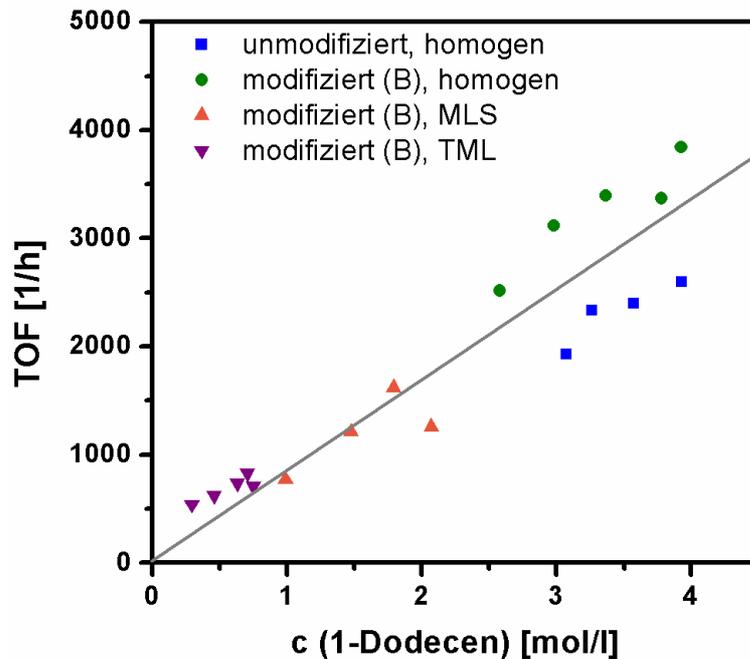


Abbildung 7.7. Vergleich verschiedener Systeme mit Rh/BiPhePhos-Katalysator

Reaktionsbedingungen: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p(\text{CO}/\text{H}_2\text{ 1:1}) = 40\text{ bar}$, 1000 rpm;
 Metall/Ligand/Olefin: 0.05 mmol Rh(acac)(CO)₂, 0.25 mmol BiPhePhos
 homogenen Medium: 180 mmol 1-Dodecen,
 MLS: 121 mmol 1-Dodecen; $\alpha = 0.5$, γ (Marlophen NP 7) = 0.20

So wurde für die Mikroemulsionssysteme ein Metall zu Substrat-Verhältnis von 1:2400 eingesetzt dies entspricht einer Anfangskonzentration von 2.0 mol/l für das Olefin bei einem Gesamtvolumen der Reaktionsmischung von 60 mL. Für das homogene System wurde das Verhältnis Metall zu Substrat mit 1:3600 eingesetzt, welches einer Konzentration von 4.3 mol/l entspricht.

In den thermomorphen Systemen der Arbeitsgruppe Behr [30] wurde ein Metall/Substrat-Verhältnis von 1:1000 verwendet mit einem Volumen der Gesamtmischung von 60 mL, so dass hier eine Anfangskonzentration für das Olefin von 0.75 mol/l vorlag. Es konnten somit Werte für die TOF für eine Hydroformylierung im Dekan/DMF-Medium mit dem Rh/BiPhePhos-Katalysator zwischen 600 und 800 h⁻¹ ermittelt werden. Alle Reaktionen in diesem Medium verliefen mit hoher n/iso-Selektivität (99:1) und hoher Ausbeute (80 % nach einer Stunde Reaktionszeit) [18, 30].

In Abbildung 7.7. zeigt der lineare Trend, dass die Hydroformylierungs-Reaktion in allen Systemen ähnlich effektiv abläuft. Es wurde von einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Olefins ausgegangen. Durch die gemeinsame Steigung in Abbildung 7.7. lässt sich für alle Systeme auf eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{app} schließen (siehe Gleichung (8)). Die geringfügige niedrigere TOF-Zahl für das Mikroemulsionssystem kann durch die unterschiedliche Synthesegas-Löslichkeit in den verschiedenen Medien verursacht worden sein (siehe Kapitel 7.2.1.). Daraus lässt sich ableiten, dass die Aktivität und die Zugänglichkeit des Rh/BiPhePhos-Katalysators zum Olefin und Synthesegas in allen Medien ohne Stofftransportlimitierungen gleichermaßen gut sind. Dies gilt auch, wenn das TML-System in den Vergleich eingeschlossen wird. Die erhaltenen TOF-Werte liegen bei niedriger Olefin-Konzentration ebenso auf dieser Geraden [18].

7.2.3. Recycling des Katalysators Rh/BiPhePhos

In der Einführung der Mehrphasensysteme (Kapitel 2.3.) wurde bereits die enorme Bedeutung des Recycling des Katalysators beschrieben. Daher wurde versucht, eine Wiederverwendung des Rh/BiPhePhos-Katalysators zu realisieren. In den Fotos der Abbildung 7.8. ist deutlich zu erkennen, welches Problem eine Separation des Katalysators mit sich bringt. Im homogenen Medium ist der Rh/BiPhePhos-Katalysator in der gesamten Lösung gleichmäßig verteilt. In der zweiphasigen Mikroemulsion befindet sich der Katalysator vorwiegend in der organischen Phase (1-Dodecen und Tridecanal). Dabei wurden 90 % des Rhodiumkatalysators in der Olefin-Phase und 10 % in

der wässrigen Phase gefunden. Diese Ergebnisse wurden mit der ICP-OES erhalten. In der einphasigen Mikroemulsion ist der Rh/BiPhePhos-Katalysator durch seine amphiphile Struktur wahrscheinlich an der Grenzoberfläche zwischen der organischen Phase und wässrigen Phase gebunden (siehe Abbildung 2.7.).

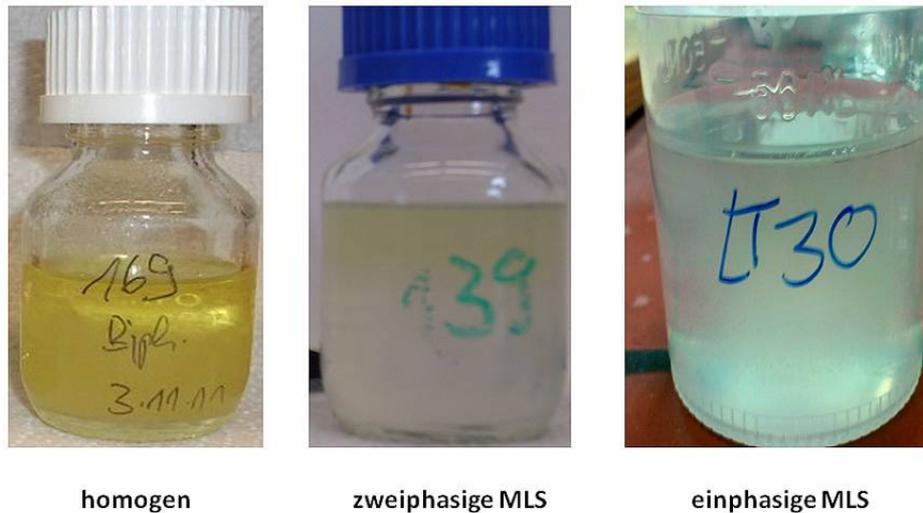


Abbildung 7.8. Reaktionsmischungen nach der Reaktion bei Raumtemperatur

Versuche durch MEUF (micellar enhanced ultrafiltration) den Rh/BiPhePhos-Katalysator aus der Mikroemulsion wiederzugewinnen, ergaben keinen Erfolg [153, 213]. Die ausgewählten Membranen (PES 10 und CE 10) quollen sehr schnell auf trotz vorheriger Behandlung mit iso-Propanol. Eine Ultrafiltration der Mikroemulsion stellte sich somit als nicht geeignet heraus. Deshalb wurde eine Extraktion des Rh/BiPhePhos-Katalysators mit Wasser versucht. Dafür wurden 8 g Reaktionsgemisch mit 10 mL Wasser versetzt, geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Dabei bildeten sich zwei Phasen aus, die anschließend per ICP-OES analysiert wurden und ein ähnliches Ergebnis ergaben wie die zweiphasige Mikroemulsion. In der wässrigen Extraktionsphase wurden nur 15 % des Rhodiums gefunden und in der organischen Phase 85 %.

7.2.4. Zusammenfassung Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Katalysator Rh/ BiPhePhos

Die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/BiPhePhos-Katalysator konnten sowohl im homogenen Medium als auch in der Mikroemulsion mit sehr guten Aktivitäten und *n/iso*-Selektivitäten durchgeführt werden, trotz leichter Hydrolyse des Liganden BiPhePhos. In dieser Arbeit erfolgte die Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen mit dem Diphosphit-Liganden (BiPhePhos) schon bei Reaktionstemperaturen von 55 °C. Aufgrund ihrer Struktur sind zweizählige Liganden schon bei geringem Metall/Ligand-Verhältnis wesentlich aktiver und selektiver als einzählige Liganden. Es wurden TOF-Werte bei einer Ausbeute von 20 % Aldehyd von über 1000 h⁻¹ erreicht und *n/iso*-Selektivitäten höher als 98:2. Allerdings musste für das Mikroemulsionssystem ein höheres Metall/Ligand-Verhältnis von 1:8 eingestellt werden. Im homogenen System wurde 1:5 für das optimale Metall/Ligand-Verhältnis ermittelt. Weiterhin musste festgestellt werden, dass der Ligand für den Einsatz in Mikroemulsionssysteme weniger gut geeignet ist, da er temperaturempfindlich, leicht hydrolysierbar und oxidierbar ist und zum anderen keine schnelle und einfache Lösung des Katalysatorrecycling möglich ist. Es wurde festgestellt, dass sich der Rh/BiPhePhos-Katalysator bevorzugt in der organischen Reaktant/Produkt-Phase statt in der wässrigen Phase löst. Es wurde eine Sulfonierung des Liganden BiPhePhos versucht, um den Liganden hydrophilere Eigenschaften zu verleihen. Es musste aber als vergeblich angesehen werden, da der Ligand durch die stark sauren Eigenschaften der Sulfonierungsmittel sofort zerstört wurde. Auch eine vorherige Sulfonierung des 2,2-Biphenol, welches als Vorstufe für die Synthese des Liganden BiPhePhos dient, blieb ohne Ergebnis [1, 161].

8 Diskussion und Ausblick

Für die Hydroformylierung langkettiger Olefine sind durch zahlreiche Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten enorme Fortschritte erreicht worden. Es konnte eine Aktivitätssteigerung um den Faktor 10000 durch die Verwendung von Rhodiumkatalysatoren gegenüber den zunächst verwendeten Cobaltkatalysatoren erreicht werden [1]-[3]. Die n/iso-Selektivität ließ sich durch die Verwendung von zweizähligen Liganden auf bis zu 99:1 erhöhen. Eine Immobilisierung des homogenen Katalysators ermöglichte eine Wiederverwendbarkeit des Katalysators als Voraussetzung für einen wirtschaftlichen und umweltbewussten Prozess. Durch den Übergang vom homogenen zu zweiphasigen bzw. mehrphasigen Systemen konnte die Entwicklung einer kontinuierlichen Prozessführung die Herstellung langkettiger linearer Aldehyde ermöglicht werden.

Es wurde in Anlehnung die wässrige Flüssig-flüssig-Zweiphasenkatalyse des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens nach einem wasserlöslichen Katalysator wie Rh/TPPTS gesucht. Es wurde der zweizählige wasserlösliche Ligand SulfoXantPhos ausgewählt, der sowohl hoch aktiv, als auch hoch selektiv eine Hydroformylierung von 1-Dodecen (als Modell-Olefin) ermöglicht. Nach der Wahl eines geeigneten Katalysators konnten die Auswahl eines nichtionischen Tensids als Lösevermittler zwischen der organischen Olefinphase und der wässrigen Katalysatorphase erfolgen. Dieses erforderte detailliertere Untersuchungen zum Phasenverhalten der Mikroemulsion. Die Entscheidung fiel auf das nichtionische Tensid Marlophen NP 9. Die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in einer Mikroemulsion mit Marlophen NP 9 konnte zum einem mit hoher Aldehyd-Ausbeute und n/iso-Selektivität durchgeführt werden und zum anderen war eine schnelle und einfache Phasentrennung nach der Reaktion möglich. Nach den Voruntersuchungen sollte jedes nichtionische Tensid mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 7 und 10 für die Katalyse bei einer Reaktionstemperatur zwischen 80 °C und 120 °C geeignet sein. Es konnte festgestellt werden, dass sich das Dreiphasengebiet im Phasendiagramm für

die Hydroformylierung am besten ist. Für eine Prozessentwicklung muss für jedes Tensid und jedes Olefin das Phasenverhalten genau untersucht werden, um das Dreiphasengebiet für das jeweilige Reaktionsgemisch zu ermitteln. Somit können auch Olefine unterschiedlicher Kohlenwasserstoffkettenlänge in Mikroemulsionssystemen hydroformyliert werden. Des Weiteren wurde ein Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten der ternären Mischung 1-Dodecen, Wasser und Marlophen NP 9 analysiert. Aufgrund der Ergebnisse wurde die Reaktionstemperatur von 110 °C auf 80 °C nach drei Stunden gesenkt, dies entspricht einer Aldehyd-Ausbeute von ca. 20 %. Dabei wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es wurde ein optimales Verhältnis Metall zu Ligand zwischen 1:4 bis 1:5 für den Rh/SulfoXantPhos-Katalysator ermittelt. Der Olefin-Massenbruch (α) ist für die Geschwindigkeit der Umsetzung von 1-Dodecen zum Tridecanal nicht entscheidend, ebenso wenig der Synthesegasdruck zwischen 20 bis 40 bar. Für ein Katalysator-Recycling wurde folgende Zusammensetzung gewählt, mit einem Olefinanteil $\alpha = 0.88$ und einem Tensid-Massenbruch von γ (Marlophen NP 9) = 0.08. Das Katalysator-Recycling konnte erfolgreich in vier Durchgängen durchgeführt werden, mit einem Rhodiumverlust in die organische Phase unter 50 ppb. In den meisten Hydroformylierungen von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator konnte eine n/iso-Selektivität von 98:2 erreicht werden.

Ein Vergleich der Hydroformylierung in Mikroemulsionen und verschiedener Medien zeigte gute vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich Aktivität und Selektivität. Dafür wurde ein Rh/BiPhePhos-Katalysator verwendet, der in allen gewählten Medien (homogen, TML und MLS) die Hydroformylierung von 1-Dodecen durchführen kann.

Für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos im Mikroemulsionssystem mit nichtionischen aliphatischen Tensiden müssen noch detailliertere Untersuchungen zur Katalysatoraktivierung bzw. Katalysatordeaktivierung erfolgen. Ebenso gilt es, die Kinetik für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen zu ermitteln und mit den Kinetiken in homogenen bzw. in TML-Systemen zu vergleichen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Behr „Angewandte Homogene Katalyse“ Wiley-VCH Weinheim (2008). b) A. Behr, P. Neubert „Applied Homogeneous Catalysis“, Wiley-VCH Weinheim (2012).
- [2] B. Cornils, W. Herrmann “Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds”, Wiley-VCH Weinheim (2002).
- [3] B. Cornils, W. Herrmann „Aqueous-Phase Organometallic Catalysis“, Wiley-VCH Weinheim, 2. Auflage (2004).
- [4] O. Roelen (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. B. H.), DE849548 (1938).
- [5] O. Roelen (Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen m. B. H.), US2327066 (1943).
- [6] B. Cornils, J. Hibbel, W. Konkol, B. Lieder, J. Much, V. Schmidt, E. Wiebus (Ruhrchemie AG, Oberhausen), DE3234701 (1982).
- [7] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2219-2238.
- [8] C. Kohlpaintner, M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, Wiley-VCH Weinheim (2008).
- [9] E. Wiebus, B. Cornils, *CIT* 66 (1994) 916-923.
- [10] K. Weissermel, H.J. Arpe “Industrial Organic Chemistry”, Wiley-VCH Weinheim (2003).
- [11] A. I. M. Keulemans, A. Kwantes, Th. van Bavel, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.* 67 (1948) 298-308.
- [12] W. Ahlers, D. Wiebelhaus, R. Paciello, M. Bartsch, R. Baumann, D. Vogt, A. Hewat (BASF), DE 10046026 (2002).
- [13] W. Ahlers, R. Paciello, M. Röper, P. Hofmann, M. Tensfeldt, A. Goethlich (BASF), DE 10101939 (2002).
- [14] D. Röttger, R. Kadyrov, A. Börner, D. Selent, D. Hess (Oxeno Olefinchemie), DE 10031493 (2002).
- [15] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* 9 (2007) 927-934.
- [16] P. Anastas “Handbook of Green Chemistry”, Wiley-VCH Weinheim (2009).
- [17] J. Clark, D. Macquarie „Handbook of Green Chemistry and Technology“, Blackwell Science (2002) Kap. 10.
- [18] A. Rost, Y. Brunsch, A. Behr, R. Schomäcker, *Catalysis Letter A* (2013) submitted.

- [19] P. Jessop, D. Heldebrant, X. Li, C. Eckert, C. Liotta, *Nature* 436 (2005) 1102-1102.
- [20] R. A. Sheldon, *Green Chemistry* 7 (2005) 267-278.
- [21] A. Behr, C. Fängewisch, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 197 (2003) 115-126.
- [22] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, *CIT* 76 (2004) 904-910.
- [23] A. Behr, D. Obst, B. Turkowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 215-219.
- [24] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 179-184.
- [25] A. Behr, G. Henze, L. Johnen, C. Awungacha, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 285 (2008) 20-28.
- [26] A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1485-1495.
- [27] A. Behr, G. Henze, D. Obst, B. Turkowski, *Green Chem.* 7 (2005) 645-649.
- [28] A. Behr, Q. Miao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 222 (2004) 127-132.
- [29] A. Behr, R. Roll, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 239 (2005) 41-44.
- [30] M. Shaharun, B. Dutta, H. Mukhtar, S. Maitra, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 273-281.
- [31] X. Zheng, J. Jiang, X. Liu, Z. Jin, *Catal. Today* 44 (1998) 175-182.
- [32] Y. Brunsch, A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1586-1589; *Angew. Chem.* 125 (2013) 1627-1631.
- [33] E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 10296-10306.
- [34] P. G. Jessop, W. Leitner (Eds.) "Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids", Wiley-VCH Weinheim (1999).
- [35] S. Desset, D. Foster, D. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* (2007) 1933-1935.
- [36] S. Desset, S. Reader, D. Cole-Hamilton, *Green Chemistry* 11 (2009) 630-637.
- [37] S. Desset, U. Hintermair, Z. Gong, C. Santini, D. Cole-Hamilton, *Topics in Catalysis* 53 (2010) 963-968.
- [38] T. Koch, S. Desset, W. Leitner, *Green Chemistry* 10 (2010) 1719-1721.
- [39] U. Hintermair, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3691-3701.

- [40] U. Hintermair, Z. Gong, A. Serbanovic, M. Muldoon, C. Santini, D. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.* 39 (2010) 8501-8510.
- [41] U. Hintermair, G. Zhao, C. Santini, M. Muldoon, D. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* 14 (2007) 1462-1464.
- [42] U. Hintermair, T. Höfener, T. Pullmann, G. Franciò, W. Leitner, *ChemCatChem* 2 (2010) 150-154.
- [43] U. Hintermair, W. Leitner, P. Jessop, "Expanded Liquid Phases in Catalysis: Gas-expanded Liquids and Liquid-Supercritical Fluid Biphasic Systems" W. Leitner, P. Jessop (Eds.) "Handbook of Green Chemistry", Vol. 4; Wiley-VCH Weinheim (2010).
- [44] B. Subramaniam, G. Akien, *Chem. Eng.* 1 (2012) 336-341.
- [45] M. Solinas, A. Pfaltz, P. G. Cozzi, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1610-1614.
- [46] M. Sellin, D. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1681-1683.
- [47] J. Langanke, W. Leitner, *Top. Organometal. Chem.* 23 (2008) 91-108.
- [48] G. Kiss, E.J. Mozeleski, K.C. Nadler, E. VanDriessche, C. DeRoover, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 138 (1999) 155-176.
- [49] R. Bronger, S. Silva, P. Kamer, P. van Leeuwen, *Dalton Trans.* (2004) 1590-1596.
- [50] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Top. Catal.* 40 (2006) 91-102.
- [51] M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* 3 (2011) 1822-1827.
- [52] M. Jakuttis A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 4492-4495.
- [53] A. Riisager, R. Fehrmann, S. Flicker, M. Haumann, R. van Hal, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 815-819 .
- [54] A. Riisager, K. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* 90 (2003) 149-153 .
- [55] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, B. Gorle, P. Wasserscheid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 9853-9859.
- [56] M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 425-431.
- [57] C. Mehnert, R. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 12932-12933.

- [58] H. Ha, D. Duc, T. Dao, M. Le, A. Riisager, R. Fehrmann, *Catal. Commun.* 25 (2012) 136-141.
- [59] A. M. Scurto, W. Leitner, *Chem. Comm.* (2006) 3681-3683.
- [60] J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chem.* 5 (2003) 136-142.
- [61] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Molter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, *Green Chem.* (2003) 136-146.
- [62] M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* 225 (2002) 239-249.
- [63] M. Haumann, H. Yildiz, H. Koch, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* 236 (2002) 173-178.
- [64] H. Ünveren, R. Schomäcker, *Catal. Lett.* 110 (2006) 195-201.
- [65] M. Roeper, P. Lorz, D. Koeffler (BASF) DE 4204808 (1994).
- [66] H. Nienburg, R. Kummer, H. Hohenschutz, M. Strohmeyer, DE 2206252 (1973).
- [67] D. Bunning, M. Blessing (Union Carbide Corporation) EP 0188246 (1986).
- [68] H. Delmas, U. Jauregui-Haza, A. Wilhelm in B. Cornils et al. "Multiphase Homogeneous Catalysis", Wiley-VCH Weinheim (2005) Bd 1, Chapter 2.6.
- [69] M. Dessoudeix, U. Jauregui-Haza, M. Heughebaert, A. Wilhelm, H. Delmas, A. Lebugle, P. Kalck, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 406-412.
- [70] B. Cornils, W. Herrmann, I.T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogts, "Multiphase Homogeneous Catalysis", Wiley-VCH Weinheim (2005) Bd 1, Chapter 1.
- [71] D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze, "Catalyst separation, recovery and recycling": *Chemistry and process Design*, Springer Dordrecht (2006) Chapter 1.
- [72] E. Wiebus, B. Cornils, "Catalyst separation, recovery and recycling": *Chemistry and process Design*, Springer Dordrecht (2006) Chapter 5.
- [73] P. Wasserscheid, M. Haumann, "Catalyst separation, recovery and recycling": *Chemistry and process Design*, Springer Dordrecht (2006) Chapter 7.
- [74] T. Kunene, P. Webb, D. Cole-Hamilton, *Green Chem.* 34 (2011) 1476-1481.
- [75] P. Webb, M. Sellin, T. Kunene, S. Williamson, A. Slawin, D. Cole-Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15577-15588.
- [76] P. Webb, T. Kunene, D. Cole-Hamilton, *Green Chem.* 7 (2005) 373-379.
- [77] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1391.

- [78] A. Sandee, D. Dimitrijevic, R. van Haaren, J. Reek, P. Kramer, P. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 309 (2002) 182-183.
- [79] J. Blum, D. Avnir „Handbook of Sol-Gel Science and Technology“, Bd 3, Kluwer Academic Publ. Boston (2005) 507-526.
- [80] A. Sandee, L. van der Veen, J. Reek, P. Kramer, M. Lutz, A. Speck, P. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int.* 38 (1999) 3231-3235.
- [81] J. Blum, D. Avnir, H. Schumann, *Chemtech* 29 (1999) 32-38.
- [82] L. Huang, Y. He, S. Kawi, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 213 (2004) 241-249.
- [83] B. Choudary, C. Sridhar, M. Sateesh, B. Sreedhar, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 212 (2004) 237-243.
- [84] K. Reddy, N. Kumar, P. Reddy, B. Sreedhar, M. Kantam, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 252 (2006) 136-141.
- [85] B. Fell, W. Rupilius, F. Asinger, *Tetrahedron Letters* 9 (1968) 3261-3266.
- [86] R. van Heerbeek, P. Kramer, P. van Leeuwen, J. Reek, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3717-3756.
- [87] S. Shylesh, D. Hanna, S. Werner, A. T. Bell, *ACS Catal.* 2 (2012) 487-493.
- [88] C. Kohlpaintner, R. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 219-225.
- [89] R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhrchemie AG, Oberhausen), DE3235030 (1982).
- [90] E. Perperi, Y. Huang, P. Angeli, G. Manos, C. Mathison, D. Cole-Hamilton, D. Adams, E. Hope, *Dalton Transactions* (2004) 2062-2064.
- [91] I. Horvath, G. Kiss, R. Cook, J. Bond, P. Stevens, J. Rabai, E. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3133-3143.
- [92] X. Zhao, D. He, L. Mika, I. Horváth, “Fluorous Chemistry Topics in Current Chemistry”, (Eds.) I. Horváth, Springer Berlin-Heidelberg (2012) vol. 308, 275-289.
- [93] M. Janssen, J. Wilting, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 7738-7741.
- [94] S. Shimizu, S. Shirakawa, Y. Sasaki, C. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1256-1259.
- [95] L. Leclercq, F. Hapiot, S. Tilloy, K. Ramkisoensing, J. Reek, P. van Leeuwen, E. Monflier, *Organomet.* 24 (2005) 2070-2075.
- [96] S. Tilloy, G. Crownly, E. Monflier, P. van Leeuwen, J. Reek, *New J. Chem.* 30 (2006) 377-383.
- [97] F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy, E. Monflier, *C. R. Chim.* 14 (2011) 149-166.

- [98] E. Monflier, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Angew. Chem.* 107 (1995) 2450-2452.
- [99] B. Bhanage, M. Shirai, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 145 (1999) 69-74.
- [100] B. Fell, G. Papadogianakis, W. Konkol, J. Weber, H. Bahrmann, *J. Prakt. Chem.* 335 (1993) 75-82.
- [101] Y. Sasson, R. Neumann (Eds.) "Handbook of Phase-Transfer Catalysis", Blackie Academics and Professional London (1997).
- [102] V. Nair, B. Bhanage, R. Desphande, R. Chaudhari, *Surf. Sci. Catal.* 113 (1998) 529-539.
- [103] H. Alper, *Adv. Organomet. Chem.* 19 (1981) 183-201.
- [104] Z. Jin, X. Zheng, B. Fell, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 116 (1997) 55-58.
- [105] M. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.* 95 (1995) 849-864.
- [106] Z. Jin, Y. Wang "Multiphase homogeneous Catalysis" (Eds.) B. Cornils, W.A. Herrmann, Wiley-VCH Weinheim (2005) Bd.1, Chapter 2.3.
- [107] Y. Huang, E. Perperi, G. Manos, D. Cole-Hamilton, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 210 (2004) 17-21.
- [108] R. Tuba, V. Tesevic, L. Dinh, F. Hampel, J. Gladysz, *Dalton Trans.* (2005) 2275-2283.
- [109] C. McNamara, M. Dixon, M. Bradley, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3275-3299.
- [110] D. Bergbreiter, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3345-3384.
- [111] D. Bergbreiter, S. Sung, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1352-1366.
- [112] E. Kuntz FR 2314910 (1975).
- [113] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today* 42 (1998) 373-379.
- [114] P. Purwanto, H. Delmas, *Catal. Today* 24 (1995) 135-140.
- [115] C. Frohning, C. Kohlpaintner "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis", (Eds.) B. Cornils W. Herrmann, 2nd Ed., Wiley-VCH Weinheim (2004).
- [116] L. Tinucci, F. Platone, *Eniricerca SpA*, EP 0.380.154 (1994); C.A. (1990) 113.214259.
- [117] H. Chen, Y. Li, J. Chen, P. Cheng, Y. He, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 149 (1999) 1-6.
- [118] R. Chen, J. Jiang, Y. Wang, Z. Jin, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 149 (1999) 113-117.
- [119] F.V. Vyve, A. Renken, *Catal. Today* 48 (1999) 237-243.

- [120] C. Miyagawa, J. Kupka, A. Schumpe, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 234 (2005) 9-17.
- [121] P. Schrader, A. Culaguin-Chicaroux, S. Enders, *J. CES* (2012) DOI:10.1016/j.CES.2012.08.020.
- [122] T. Hamerla, A. Rost, Y. Kasaka, R. Schomäcker, *ChemCatChem* (2013) DOI: 10.002/cctc.201200744.
- [123] A. Rost, M. Müller, T. Hamerla, Y. Kasaka, R. Schomäcker, G. Wozny, *Chem. Eng. Proc.* 67 (2013) 130-135.
- [124] J. Markert, Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *Appl. Cat. A*, (2013) DOI: 10.1016/j.apcata.2013.04.005.
- [125] G. Kiedorf, D.H. Minh, A. Müller, A. Jörke, J. Markert, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern, C. Hamel, *Chemical Reaction Engineering Science* (2013) submitted.
- [126] T. P. Hoar, J. H. Schulmann, *Nature* 152 (1943) 102-103.
- [127] H.-D. Dörfler „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“, Springer-Verlag (2002).
- [128] K. Wormuth, O. Lade, M. Lade, R. Schomäcker “Handbook of Appl. Surf. And Colloid Science”, Wiley and Sons (2001), Chapter 27, 605-627.
- [129] C. Stubenrauch “Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives” (Eds: C. Stubenrauch), John Wiley & Sons Oxford (2008).
- [130] M. Kahlweit, „Mikroemulsionen“; *Tenside Surfactants Detergents*, 30 (1993) 83-89.
- [131] M. Kahlweit, R. Strey, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 3881-3894.
- [132] M. Kahlweit, E. Lessner, R. Strey, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 5032-5040.
- [133] R. Strey, „Experimentelle Grundlagen Physikalische Chemie - Versuch 14 - Phasengleichgewichte in komplexen Medien“, *Praktikum - Skript*, www.strey.pc.uni-koeln.de/fileadmin/user_upload/Download/PC-F-V14.pdf
- [134] S. Friberg “Interfacial Phenomena in Apolar Media” (Eds.) H.- F. Eicke, G. Parfitt, (1987) Chapter 3.
- [135] S. Friberg, *J. Am. Soc.* 48 (1971) 578-581.
- [136] S. Ahmad, K. Shinoda, S. Friberg, *J. Colloid and Interface Science* 47 (1974) 32-37.
- [137] T. Sottmann, M. Lade, M. Stolz, R. Schomäcker, *Tensid Surf. Det.* 39 (2002) 20-27.
- [138] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, R. Schomäcker, *Langmuir* (1988) 499-511.

- [139] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker, D. Haase, *Langmuir* 5 (1989) 305-315.
- [140] G. Bode, M. Lade, R. Schomäcker, *Chem. Ing. Tech.* 71 (1999) 877-881.
- [141] R. Schomäcker, M. Schwarze, H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla, *CIT* 83 (2011) 1-14.
- [142] H. Stache „Tensid-Taschenbuch“, Carl Hanser Verlag München (1981).
- [143] M.R. Porter “Handbook of Surfactants”, Blackie & Son, Glasgow/London (1994).
- [144] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem.* 117 (2005) 7338-7364; *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7174-7199.
- [145] S. Bischoff, M. Kant, *Catal. Today* 66 (2001) 183-189.
- [146] S. Bischoff, M. Kant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4808-4913.
- [147] B. Fell, D. Leckel, C. Schobben, *Fat. Sci. Technol.* 6 (1995) 219-228.
- [148] B. Fell, C. Schobben, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 101 (1995) 179-186.
- [149] B. Fell, G. Papadogianakis, *J. Mol. Catal. A* 66 (1991) 143-154.
- [150] M. Schreuder Goedheijt, B. Hanson, J. Reek, P. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1650-1657.
- [151] M. Schreuder Goedheijt, P. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 134 (1998) 243-249.
- [152] B. Hanson, H. Ding, C. Kohlpaintner, *Catal. Today* 42 (1998) 421-429.
- [153] H. Ding, B. Hanson, T. Bartik, B. Bartik, *Organomet.* 13 (1994) 3761-3763.
- [154] A. Andreetta, G. Barberis and G. Gregorio, *Chim. Ind. Milano* 60 (1978) 887-892.
- [155] D. Adams, D. Cole-Hamilton, D. Harding, E. Hope, P. Pogorzelec, A. M. Stuart, *Tetrahedron* 60 (2004) 4079-4085.
- [156] F. Joó, A. Kathó, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 116 (1997) 3-26
- [157] M. Mokhadinyana, S. Desset, D. Williams, D. Cole-Hamilton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 1648-1652.
- [158] K. Nozaki, N. Sakai, T. Nanno, T. Higashijima, S. Mano, T. Horiuchi, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 4413-4423.
- [159] E. Rafter, D. Gilheany, J. Reek, P. van Leeuwen, *ChemCatChem* 2 (2010) 387-391.
- [160] E. Billig, A. Abatjoglou, D. Bryant (Union Carbide Corporation) EP0214622B1 (1992).

- [161] G. Cuny, G. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 2066-2067.
- [162] J. Johnson, G. Cuny, S. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1995) 1760-1761.
- [163] H. Nowothnick, J. Blum, R. Schomäcker, *Angew. Chem.* 123 (2011) 1959-1962; *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1918-1921.
- [164] P. van Leeuwen, C. Claver "Rhodium catalyzed Hydroformylation", Kluwer Academic Publishers (2002).
- [165] P. Kamer, A. van Rooy, G. Schoemaker, P. van Leeuwen, *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 2409-2424.
- [166] P. Kramer, P. van Leeuwen "Phosphorus (III) Ligands in Homogeneous Catalysis - Design and Synthesis", Wiley-VCH Weinheim 2012.
- [167] M. Garland, G. Bor, *Inorgan. Chem.* 28 (1989) 410-413.
- [168] P. van Leeuwen, Z. Freixa, László Kollár "Modern Carbonylation Methods", Wiley-VCH Weinheim (2008) Bite Angle Effects of Diphosphines in Carbonylation Reaction.
- [169] A. Buhling, J. Elgersma, S. Nkrumah, P. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 2143-2154.
- [170] S. Kanagasabapathy, Z. Xia, G. Papadogianakis, B. Fell, *J. prakt. Chem.* 337 (1995) 446-450.
- [171] A. Buhling, P. Kamer, P. van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 98 (1995) 69-80.
- [172] A. Buhling, P. Kamer, P. van Leeuwen, J. Elgersma, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 116 (1997) 297-308.
- [173] A. Rooy, E. Orji, P. Kramer, P. van Leeuwen, *Organomet.* 14 (1995) 34-43.
- [174] W. Herrmann, C. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 (1993) 1524-1544.
- [175] A. Buhling, P. Kamer, P. van Leeuwen, *Organometallics* 16 (1997) 3027-3037.
- [176] H. Klein, R. Jackstell, K. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem.* 113 (2001) 3505-3508.
- [177] D. Selent, D. Hess, K. Wiese, D. Röttger, C. Kunze, A. Börner, *Angew. Chem.* 113 (2001) 1739-1741.
- [178] D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner, *Organometal.* 30 (2011) 4509-4515.
- [179] C. Kubis, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Chem. Eur. J.* (2012) in print DOI: 10.1002/chem.201200603.

- [180] R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675-5732.
- [181] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 280-284.
- [182] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, R. Franke, K. Wiese, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* 695 (2010) 479-486.
- [183] R. Jennerjahn, I. Piras, R. Jackstell, R. Franke, K. Wiese, M. Beller *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 6383-6388.
- [184] C. Bianchini, H. Lee, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics*. 19 (2000) 849-853.
- [185] L. Van Veen, P. Kramer, P. Van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 336-338.
- [186] Z. Xie, W. K. Snavely, A. M. Scurto, B. Subramaniam, *Journal J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 1633-1642.
- [187] G. Wilkinson, G. Yagupsky, D. Evens, *J. Chem. Soc. A* (1968) 2660-2665.
- [188] G. Wilkinson, J. Osborn, D. Evens, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3133-3142.
- [189] G. Wilkinson, C. Brown, *J. Chem. Soc. A* (1970) 2753-2758.
- [190] A. Sandee, V. Slagt, J. Reek, P. Kamer, P. van Leeuwen, *Chem. Commun.* (1999) 1633-1634.
- [191] K. Schöffski, *Chem. In unserer Zeit* 34 (2000) 215-219.
- [192] R. Deshpande, A. Kelkar, A. Sharma, C. Julcour-Lebigue, H. Delmas, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1631-1639.
- [193] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri, *J. American Chemical Society*. 76, (1954) 4049-4050.
- [194] O. Diebolt, C. Müller, D. Vogt, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 773-777.
- [195] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1996) 2698-2700.
- [196] G. Duembgen, D. Neubauer, *CIT* 41 (1969) 974-980.
- [197] G. Schomburg „Gaschromatography“, Wiley-VCH Weinheim (1990).
- [198] W. Gottwald „GC für Anwender“, Wiley-VCH Weinheim (1995).
- [199] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 7. Auflage, Thieme-Verlag Stuttgart (2005).
- [200] W. Herzog, M. Messerschmidt „NMR-Spektroskopie für Anwender“, Wiley-VCH Weinheim (1995).
- [201] J. Starr, O. Vogl, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 12 (1978) 1017-1039.
- [202] W. Gottwald, „RP-HPLC für Anwender“, Wiley-VCH Weinheim (1993).

- [203] S. Kromidas „HPLC für Neueinsteiger“, Skript der Firma Novia, www.novia.de/fileadmin/novia/Downloads/docs/HPLC_fuer_Neueinsteiger.pdf (2012).
- [204] K. Fischer, *Angew. Chemie* 48 (1935) 394-396.
- [205] J. Milano-Brusco, M. Schwarze, R. Schomäcker, *CIT* 80 (2008) 1264-1266.
- [206] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2006) 695-706.
- [207] R. M. Deshpande, H. Purwanto, H. Delmas, R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 126 (1997) 133-140.
- [208] J. Tijani, B. El Ali, *Appl. Catal. A* 303 (2006) 158-165.
- [209] www.kitco.com (Rhodiumpreis 2000-2012)
- [210] H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla, R. Schomäcker C. Müller, D. Vogt, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 600-605.
- [211] K. Kunna, C. Müller, J. Loos, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7289-7292.
- [212] C. Vogl, E. Pätzold, C. Fischer, U. Kragl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 232 (2005) 41-44.
- [213] L.A.T. Nguyen, M. Minding, M. Schwarze, A. Drews, R. Schomäcker, M. Kraume, *J. Membrane Science* 433 (2013) 80-87.

10 Abbildungsverzeichnis

1. Abbildung 1.1. Reaktionsgleichung der Hydroformylierung.....	19
2. Abbildung 1.2. Schaltbare Lösungsmittel (tunable solvents) [18].....	20
3. Abbildung 1.3. Schema unterschiedlicher Bedingungen für die Reaktion und der Phasenseparation durch Temperaturveränderung.....	22
4. Abbildung 2.1. Homogene Katalyse - Möglichkeiten des Katalysator- Recyclings [70].....	25
5. Abbildung 2.2. Schema des Ruhrchemie-Rhône-Poulenc-Verfahrens [1]..	27
6. Abbildung 2.3. Löslichkeit von Olefin bzw. Aldehyde in Wasser [113,115]	29
7. Abbildung 2.4. Recycling-Konzept für die Hydroformylierung langkettiger Olefine in Mikroemulsionssystemen.....	30
8. Abbildung 2.5. Gibbs'sches Phasenprisma [127].....	32
9. Abbildung 2.6. Phasendiagramm für nichtionische Tenside ($\alpha = 0.5$) [122]	33
10. Abbildung 2.7. Schema der Schwammstruktur der bikontinuierlichen Phase (einphasige und dreiphasige Mikroemulsion)[18].....	34
11. Abbildung 2.8. Dreieckskoordinaten-Diagramm als Zusammenfassung für verschiedene Mikroemulsionsgebiete ($p, T = \text{konst.}$) [127].....	35
12. Abbildung 2.9. Schematische Struktur nichtionischer Tenside C_iE_j mit $i = \text{Länge der Kohlenwasserstoffkette}$ und $j = \text{Länge der Ethoxylat-Gruppe}$	36
13. Abbildung 2.10. Verteilung des Ethoxylierungsgrades technischer Tenside [133]	37
14. Abbildung 2.11. Komplexierung für einzählige Liganden (links) und zwei- zählige Liganden (rechts).....	41

15. Abbildung 2.12. Reaktionsmechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung [186-190].....	43
16. Abbildung 2.13. Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen [125]	44
17. Abbildung 2.14. Isomerisierung des 1-Dodecens und daraus entstehende Hydroformylierungsprodukte	45
18. Abbildung 3.1. Fließschema Hydroformylierung	51
19. Abbildung 3.2. Hydroformylierungsreaktor mit temperierbarem Ölbad (Kryostat mit Öl Baysilon 20 oder Thermal H20S der Firma Julabo, Germany)	52
20. Abbildung 3.3. Anschlüsse am Reaktordeckel	53
21. Abbildung 3.4. GC - Diagramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rhodium mit dem Liganden BiPhePhos (oben) und SulfoXantPhos (unten).....	57
22. Abbildung 3.5. Gaschromatogramm des nichtionischem Tensids Marlupal 24/70	58
23. Abbildung 3.6. Gaschromatogramm des nichtionischen Tensids Marlophen NP 9	59
24. Abbildung 3.7. NMR-Spektren der Liganden BiPhePhos (rechts) und SulfoXantPhos (links) 31P-Spektrum: BiPhePhos (CDCl ₃) $\delta = 146.4$ ppm SulfoXantPhos (D ₂ O) $\delta = -3.2$ ppm	60
25. Abbildung 3.8. HPLC-Chromatogramm der Standards 1-Dodecen (links) und Dodecanal (rechts).....	61
26. Abbildung 3.9. HPLC-Chromatogramm einer wässrigen Probe nach Hydroformylierungsreaktion und Phasentrennung	62
27. Abbildung 3.10. UV-Spektrum des technischen Tensids Marlophen NP 9.	63

28.	Abbildung 4.1. Wasserbad für Phasenuntersuchungen [Quelle Y. Kasaka]	66
29.	Abbildung 4.2. Temperaturabhängiges Phasenverhalten von 1-Dodecen und Wasser in Anwesenheit des Tensids Marlophen NP 7.....	67
30.	Abbildung 5.1. Vergleich unterschiedlicher Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystem.	70
31.	Abbildung 5.2. Vergleich der Reaktionsverläufe der Katalysatoren mit unterschiedlichen Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystem.....	72
32.	Abbildung 5.3. Struktur der ionische Tenside.....	77
33.	Abbildung 5.4. Vergleich Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion mit dem ionischen Tensid CTAB und mit nichtionischen Tensid Marlophen NP 9	79
34.	Abbildung 5.5. Phasentrennung nach der Reaktion bei Raumtemperatur .	80
35.	Abbildung 5.6. CTAB-Mizelle mit Ligand TPPTS [206]	82
36.	Abbildung 5.7. Schema w/o-Mikroemulsion (2-Phasengebiet) links und o/w-Mikroemulsion ($\bar{2}$ -Phasengebiet) rechts	83
37.	Abbildung 5.8. Schema inverse Mizelle (w/o-Mikroemulsion)	83
38.	Abbildung 5.9. Reaktionsverlauf der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionssystemen in verschiedenen Phasen-zuständen [123]	85
39.	Abbildung 5.10. Vergleich der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit verschiedenen technischen Tensiden.....	86
40.	Abbildung 5.11. Phasenübergang nichtionischer Tenside vom 2-Phasengebiet zum Dreiphasengebiet ($\alpha = 0.5$) - untere Phasengrenze des „Fischkörpers“	87

41. Abbildung 5.12. Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten der ternären Mischen 1-Dodecen, Wasser ($\alpha = 0.5$) und Marlophen NP 9 [122]	90
42. Abbildung 5.13. Einfluss der Aldehydkonzentration auf das Phasenverhalten Marlophen NP 9 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.08$) [122]	91
43. Abbildung 5.14. Phasenverhalten des ternären Systems: Wasser, 1-Dodecen und Marlophen NP 9 (schematisch)	92
44. Abbildung 5.15. Phasenverhalten von Marlophen NP 9 ($\alpha = 0.5$) Einfluss des Umsatzes ($X = 50\%$) und des Katalysators (Rh/SulfoXantPhos)	93
45. Abbildung 5.16. Einfluss der Kettenlänge des Olefins auf die Reaktionsverläufe der Hydroformylierungen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator	95
46. Abbildung 5.17. Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Phasenverhalten Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos im Mikroemulsionssystem.....	97
47. Abbildung 5.18. Detaillierteres Schema der bikontinuierlichen Struktur in der ein- und dreiphasigen Mikroemulsion	99
48. Abbildung 5.19. Katalysator-Spezies mit SulfoXantPhos: aktiver Komplex (oben) und inaktiver Bis-Chelat-Komplex (unten links) und inaktiver Dimer-Komplex (rechts unten) [122]	100
49. Abbildung 5.20. Einfluss des Metall/Ligand-Verhältnisses auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystem mit dem Tensid Marlophen NP 9..	101
50. Abbildung 5.21. Einfluss der Katalysatorvorbereitung auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionen.....	103

51. Abbildung 5.22. Einfluss des Synthesegasdruckes auf die Aldehyd-Ausbeute für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen.....	104
52. Abbildung 5.23. Einfluss des Tensid-Massenbruchs auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in Mikroemulsionssystemen.....	106
53. Abbildung 5.24. Phasenverhalten der ternären Mischung 1-Dodecen, Wasser ($\alpha = 0.5$) und Marlophen NP 9 mit Rh/SulfoXantPhos 80 ppm und 10 % Dodecanal.....	107
54. Abbildung 5.25. Vergrößerung der mittleren tensidreichen Phase mit Zunahme der Tensidkonzentration	108
55. Abbildung 5.26. Vergleich des Reaktionsverlaufes der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysator in einphasiger und dreiphasiger Mikroemulsion	109
56. Abbildung 5.27. Variation des Massenbruchs von 1-Dodecen zu wässriger Katalysatorphase bei gleicher Katalysatorkonzentration $c_{Rh,Wasser} = 200$ ppm und für γ (Marlophen NP 9) = 0.08 bei 70 °C.....	110
57. Abbildung 5.28. Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos in Mikroemulsionen mit unterschiedlichen Massenbrüchen des Olefins (Variation von α).....	113
58. Abbildung 5.29. Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Mikroemulsion mit gleicher Katalysatorkonzentration (Rh/SulfoXantPhos) in Abhängigkeit von der Olefinkonzentration.....	116
59. Abbildung 5.30. Einfluss unterschiedlicher Katalysatorkonzentrationen auf die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Dodecen in Mikroemulsionssystemen.....	118
60. Abbildung 5.31. Verlauf des Rhodumpreises von 2000-2012 [209]	121

61. Abbildung 5.32. Schema Hydroformylierung in Mikroemulsionen.....	122
62. Abbildung 6.1. Bilder nach der Phasentrennung für das Katalysatorrecycling.....	124
63. Abbildung 6.2. Recyclingversuche mit vier Durchgängen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/SulfoXantPhos-Katalysators im Mikroemulsionssystem mit Marlophen NP 9	125
64. Abbildung 7.1. Vergleich der Reaktionsverläufe mit modifiziertem Rhodium-Katalysator XantPhos in reinem 1-Dodecen (links) und SulfoXantPhos in einem Mikroemulsionssystem (rechts).....	131
65. Abbildung 7.2. Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Rh/BiPhePhos-Katalysator im homogen Medium	134
66. Abbildung 7.3. Variation des Metall/Ligand-Verhältnisses bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/BiPhePhos im homogen Medium	135
67. Abbildung 7.4. Phasendiagramm für eine Mikroemulsion mit dem nichtionischen Tensid Marlophen NP 7 mit $\alpha = 0.5$ (Wasser/1-Dodecen)	136
68. Abbildung 7.5. Temperaturabhängigkeit der Produktbildung in einer einphasigen Mikroemulsion.....	137
69. Abbildung 7.6. Vergleich der Umsatz-Verläufe mit Rh/BiPhePhos- Katalysator in verschiedenen Medien	141
70. Abbildung 7.7. Vergleich verschiedener Systeme mit Rh/BiPhePhos- Katalysator	142
71. Abbildung 7.8. Reaktionsmischungen nach der Reaktion bei Raumtemperatur	144

11 Tabellenverzeichnis

1. Tabelle 2.1. Liganden für die Hydroformylierung	40
2. Tabelle 3.1. Standard-Rezeptur für $\alpha = 0.6$ und $\gamma = 0.08$	54
3. Tabelle 3.2. GC-Temperatur-Programm für Reaktant/Produkt.....	56
4. Tabelle 3.3. GC-Temperatur-Programm für Tensidbestimmung	58
5. Tabelle 3.4. HPLC Retentionszeiten verschiedener Substrate	61
6. Tabelle 3.5. Temperaturprogramm für Mikrowellenaufschluss (Methode „Organik“	64
7. Tabelle 5.1. Ligandenauswahl für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung in Mikroemulsionssystemen - Zusammensetzung der Reaktionsgemische.....	71
8. Tabelle 5.2. Tensid – Auswahl für die Hydroformylierung in Mikroemulsionen	75
9. Tabelle 5.3. Hydroformylierungen in Mikroemulsionen mit verschiedenen Tensiden.....	76
10. Tabelle 5.4. Vergleich der Hydroformylierung in Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden und dem nichtionischem Tensid Marlophen NP 9	78
11. Tabelle 5.5. Reaktionsbedingungen für Hydroformylierung in Mikroemulsionen	94
12. Tabelle 5.6. Rhodiumkonzentration in unterschiedlicher Olefin/Wasser- Zusammensetzung ($\gamma = 0.08$ und $X = 10\%$) für Phasenuntersuchung des Übergangs von 2 zu 3-Phasengebiet	111
13. Tabelle 5.7. Rhodiumkonzentration für die Hydroformylierung in unterschiedlicher Olefin/Wasser-Zusammensetzung für Mikroemulsion mit Marlophen NP 9 ($\gamma = 0.08$)	112

14. Tabelle 5.8. Einsatzmengen für Variation der Substratmenge ($\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08)	115
15. Tabelle 5.9. Variation der Katalysatorkonzentration ($\alpha = 0.88$, γ (Marlophen NP 9) = 0.08)	117
16. Tabelle 5.10. Optimale Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung lang-kettiger Olefine mit Rh/SulfoXantPhos- Katalysator in Mikroemulsionssystemen	120
17. Tabelle 6.1. Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rh/ SulfoXantPhos im Mikroemulsionssystem mit viermaligem konsekutiven Katalysator-Recycling	126
18. Tabelle 6.2. Ergebnisse der Analytik der organischen Phasen der Katalysator-Recycling-Versuche	127
19. Tabelle 6.3. Einfluss des Tensid-Massenbruches auf die Verteilung der Rh/SulfoXantPhos-Spezies, des Tensid- sowie des Wassergehaltes in der organischen Phase ($\alpha = 0.5$, X = 10 %, 1 Gew.-% NaCl)	129
20. Tabelle 7.1. Metall/Ligand-Verhältnis in einphasigen Mikroemulsionen...	138
21. Tabelle 7.2. Vergleich der verschiedenen Systeme mit Ligand BiPhePhos	140

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)

