

Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling für die homogen katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Dr. rer. nat.

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
der Technischen Universität Dortmund
genehmigte Dissertation

vorgelegt von
M.Sc. Yvonne Brunsch
aus
Werne

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2013

1. Gutachter: Prof. Dr. Arno Behr
2. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker
3. Gutachter: Prof. Dr. David Agar

Dortmund 2013

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 01.10.2010-11.01.2013 am Lehrstuhl Technische Chemie (Chemische Prozessentwicklung) der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Behr durchgeführt. Diese Dissertation ist im Rahmen des Sonderforschungsbereichs/Transregio 63 (SFB/TR 63) „Integrierte Chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen“ (InPROMPT) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) erfolgt.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Beiträge zu wissenschaftlichen Veranstaltungen und Konferenzen

- 11th JCF Frühjahrssymposium, Essen **2009**
Posterbeitrag: "Fruit esters easily made of isoprene"
- 122nd International Summer Course for Scientists and Engineers der BASF, Ludwigshafen **2011**
Posterbeitrag: "Homogeneously catalyzed hydroformylation of higher olefins using temperature-controlled catalyst separation and recycling"
- 8th European Congress of Chemical Engineering (ECCE) together with ProcessNet-Annual Meeting, Berlin **2011**
Posterbeitrag: "Thermomorphic multicomponent solvent systems for the hydroformylation of higher olefins"
Posterbeitrag: "Isomerization in rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in thermomorphic solvent systems"
Vortrag (A. Behr): "Thermomorphic liquid/liquid systems for recycling homogeneous transition metal catalysts"
- 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2012**
Posterbeitrag: "Catalyst performance and recycling for the homogeneously catalyzed hydroformylation of 1-dodecene"
Posterbeitrag: "Kinetisch und modellbasierte Analyse der Isomerisierung & Hydrierung bei der Hydroformylierung von 1- & iso-Dodecen in einem thermomorphen Lösungsmittel"
Posterbeitrag: "Netzwerkanalyse der Hydroformylierung von 1-Dodecen durch gezielte experimentelle Perturbationstechniken"
- Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg **2012**
Plenarvortrag (M. Kraume): "Integrated chemical processes in liquid multiphase systems"
Vortrag (C. Hamel): "Hydroformylierung von 1-Dodecen in einem thermomorphen Lösungsmittelsystem: Netzwerkanalyse und kinetische Modellierung"
- ACHEMA, Frankfurt **2012**
Vortrag: "Thermomorphic Solvent Systems and their Application to Hydroformylation of Higher Olefins"

- 11th International Symposium on Process Systems Engineering (PSE), Singapur **2012**
Posterbeitrag: "Model-based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures"
- 3. Junges Chemie Symposium Ruhr (JCSR), Dortmund **2012**
Posterbeitrag: "Homogeneously catalyzed Hydroformylation of higher olefins using temperature-controlled Catalyst Separation and Recycling"
- 1st International Symposium InPROMPT, Berlin **2012**
Posterbeitrag: "Rhodium catalyzed hydroformylation with temperature-controlled catalyst separation and recycling"
Vortrag (A. Behr): "Thermomorphic Multicomponent Solvent Systems"
Vortrag (M. Kraume): "Challenges and Solution Approaches in the Design of Chemical Multiphase Processes"
- 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar **2013**
Posterbeitrag: "Temperature-controlled catalyst recycling in homogeneous transition metal catalysis and the minimization of catalyst leaching"
- 11th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon **2013**
Vortrag (A. Behr): "Thermomorphic catalyst recycling in homogeneous catalysis: From laboratory to continuously operated miniplant"

Publikationen

- A. Behr, S. Reyer, Y. Brunsch, V. Manz "Specific Polar Solvents as Organocatalysts for the Hydrosilylation of Isoprene", *Synthesis* **2012**, 4, 575-578.
- Y. Brunsch, A. Behr "Homogeneously catalyzed Hydroformylation of 1-Dodecene – Catalyst Performance and Recycling" *Scientific Highlights - Annual Report* der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen (Technische Universität Dortmund, Lehrstuhl Technische Chemie A) **2012**, 49.
- Y. Brunsch, A. Lux, A. Behr "Rhodium nanoparticles as catalysts in the hydroformylation of 1-dodecene and their recycling in thermomorphic solvent systems" *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 22, 2680-2683.
- E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr "Hydroformylation of 1-Dodecene in the Thermomorphic Solvent System Dimethylformamide/Decane. Phase Behavior - Reaction Performance - Catalyst Recycling" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 31, 10296-10306.

- M. D. Hoang, G. Wozny, Y. Brunsch, A. Behr, J. Markert, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Arellano-Garcia "Model-Based Optimal Design of Experiments for Determining Reaction Network Structures" *Comput. Aided Chem. Eng.* **2012**, 31, 705-709.
- Y. Brunsch, A. Behr "Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings" *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5, 1627-1631.
- Y. Brunsch, A. Behr "Temperature-controlled catalyst recycling in homogeneous transition metal catalysis: Minimization of catalyst leaching" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5, 1586-1589.
- J. Markert, Y. Brunsch, T. Munkelt, C. Hamel, A. Behr, A. Seidel-Morgenstern "Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed Hydroformylation of 1-Dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system" *Appl. Catal., A* **2013**, 462-463, 287-295.
- A. Rost, Y. Brunsch, R. Schomäcker, A. Behr "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 Trans.* **2013**, eingereicht.
- J. Steimel, M. Zagajewski, Y. Brunsch, S. Engell, A. Behr, in Bearbeitung.

Reduce, Reuse, Recycle!

Zusammenfassung

Eine wichtige technologische Herausforderung der homogenen Katalyse besteht darin eine effiziente Trennung von Produkt und Katalysator zu gewährleisten, um das wertvolle Katalysatormetall zu rezyklieren. Der Einsatz des Verfahrenskonzeptes der thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme) ermöglicht nach der homogen katalysierten Reaktion eine temperaturgesteuerte Abtrennung und das Recycling des homogenen Katalysators mittels Phasenseparation. Ziel dieser Arbeit ist deshalb die experimentelle Untersuchung der homogen katalysierten Hydroformylierung langkettiger Alkene unter Anwendung des Verfahrenskonzeptes der TML-Systeme.

Als Modellreaktion wurde insbesondere die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung des langkettigen 1-Dodecens zu *n*-Tridecanal mit dem Liganden Biphephos in dem TML-Referenzsystem DMF/Decan betrachtet. Im Sinne einer ganzheitlichen Prozessentwicklung sind grundlegende, systematische Untersuchungen zum Katalysatorsystem, zu TML-Systemen sowie zur Reaktion und Phasenseparation im Labormaßstab erfolgt. Vor allem der Ligand besitzt einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität des homogenen Metallkatalysators.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Fokus auf die systematische Untersuchung der Katalysatorabtrennung gelegt. Um ein wirtschaftlich rentables Verfahren zu ermöglichen, ist eine möglichst vollständige Rückführung des Katalysators erforderlich. Daher wurde in dieser Arbeit untersucht, ob das Katalysatorleaching beeinflusst werden kann, welche Einflussfaktoren signifikant sind und wie es insbesondere effektiv minimiert werden kann. Es wurde nachgewiesen, dass neben dem Austrag der Katalysatorphase auch das Substrat, die Katalysatorkonzentration und das in der Reaktion entstehende Produkt einen Einfluss auf das unerwünschte Katalysatorleaching ausüben. Darüber hinaus bestimmt das Produkt maßgeblich das Phasenverhalten und somit das Betriebsfenster von TML-Systemen.

Erfolgreich angewendet wurde das Konzept der TML-Systeme in Recyclingexperimenten, in denen die Katalysatorphase nach dem Phasenseparationsschritt rezykliert wurde. Durch Absenkung der Separationstemperatur konnte die Effizienz der Trennung von Produkt und Katalysator gesteigert werden. Erstmals wurde ein Katalysatorrecycling in 30 Recyclingzyklen durchgeführt und damit experimentell die Langzeitstabilität des Rhodiumkatalysators nachgewiesen. Darüber hinaus trugen die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zum Design und dem Bau einer kontinuierlichen Miniplant für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene in TML-Systemen bei.

Abstract

One important challenging task of homogeneous catalysis is the efficient separation of product and catalyst to enable recycling of the precious catalyst metal. After homogeneous reaction, thermomorphic solvent systems (TMS systems) offer the opportunity of temperature-controlled separation and recycling of homogeneous catalysts via phase separation. Therefore, the aim of this work is the experimental investigation of the homogeneously catalyzed hydroformylation of long-chain alkenes applying the TMS process concept.

In particular the rhodium catalyzed hydroformylation of 1-dodecene to *n*-tridecanal with the ligand Biphephos in the TMS reference system DMF/decane served as model reaction. For an integrated process development, the catalyst system, TMS systems as well as the reaction and phase separation were investigated systematically through laboratory experiments. Especially the ligand contributes to the homogeneous metal catalyst's activity, selectivity and stability.

Within this work, the investigation of catalyst separation was accomplished systematically. For the development of an economic process, preferably entire recycling of the precious metal is required. Therefore, it was investigated in this work, if catalyst leaching can be influenced, which are significant influencing factors and how catalyst leaching can be minimized efficiently in particular. It was demonstrated that undesired catalyst leaching is based on the loss of catalyst phase and is significantly affected by the substrate, catalyst concentration and the product which is formed during reaction. Moreover, the product influences phase behavior and therefore the operating window of TMS systems.

The TMS concept was successfully applied in recycling experiments. After phase separation the catalyst-containing phase was reused. By reducing the separation temperature, the separation efficiency of product and catalyst can be improved. For the first time, a catalyst recycling in 30 recycling runs was demonstrated in a TMS system. Thus, long-term stability of the rhodium catalyst was established experimentally. Moreover, the conclusions of this work contributed to the design and construction of a continuous miniplant for the rhodium catalyzed hydroformylation of long-chain alkenes in TMS systems.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	<i>Die Hydroformylierung</i>	5
2.1.1	Edukt- und Produktspektrum	6
2.1.2	Katalysatoren	7
2.1.2.1	Reaktionsmechanismen.....	8
2.1.2.2	Industrielle Verfahren.....	10
2.1.3	Hydroformylierung langkettiger Alkene	13
2.2	<i>Thermomorphe Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme</i>	16
2.2.1	Konzept der TML-Systeme.....	16
2.2.2	TML-Systeme und organische Zwei-Phasensysteme in der Hydroformylierung langkettiger Alkene.....	18
3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.1	<i>Hydroformylierung des 1-Dodecens</i>	22
3.2	<i>Katalysatorsystem</i>	26
3.2.1	Rhodium-Precursorscreening.....	26
3.2.2	Ligandenscreening	30
3.2.2.1	Monodentate Phosphanliganden	30
3.2.2.2	Phosphoroxide.....	38
3.2.2.3	Bidentate Phosphanliganden	39
3.2.2.4	Mono- und bidentate Phosphitliganden.....	41
3.2.2.5	Carbenliganden	43
3.2.3	Zusammenfassung Katalysatorsystem	46
3.3	<i>TML-System</i>	49
3.3.1	Auswahlkriterien für TML-Lösungsmittelkomponenten	49
3.3.2	Das TML-Referenzsystem DMF/Decan	50
3.3.3	Weitere polare Lösungsmittelkomponenten.....	54

3.4	<i>Untersuchung des Reaktionsschrittes</i>	55
3.4.1	Temperatur	55
3.4.2	Druck	59
3.4.3	CO/H ₂ -Verhältnis	62
3.4.4	Substrat/Metall-Verhältnis	67
3.4.5	Metall/Ligand-Verhältnis	70
3.4.6	Ligandenvariation	74
3.4.7	Langzeitversuche	77
3.4.8	Einfluss des Lösungsmittels	80
3.4.9	Substratanteil	83
3.4.10	DMF/Decan-Verhältnis	85
3.4.11	Substratvariation	87
3.4.12	Zusammenfassung Reaktionsschritt	91
3.5	<i>Untersuchung des Phasenseparationsschrittes</i>	93
3.5.1	Einfluss der Separationstemperatur auf Modelllösungen	93
3.5.2	Variation des TML-Systems	104
3.5.3	Separationstemperatur	105
3.5.4	Substratanteil	106
3.5.5	DMF/Decan-Verhältnis	110
3.5.6	Variation der unpolaren Lösungsmittelkomponente	112
3.5.7	Vergleich <i>in-situ</i> und nachgeschaltete Extraktion	113
3.5.8	Substrat/Metall-Verhältnis	114
3.5.9	Metall/Ligand-Verhältnis	116
3.5.10	Ligandenvariation	117
3.5.11	Substratvariation	118
3.5.12	Zusammenfassung Separationsschritt	120
3.6	<i>Katalysatorrecycling mit TML-Systemen</i>	121
3.6.1	Katalysatorrecycling mit dem TML-Referenzsystem DMF/Decan	121
3.6.1.1	Metall/Ligand-Verhältnis	127
3.6.1.2	Ligandenvariation	130
3.6.2	Katalysatorrecycling mit verschiedenen TML-Systemen	133
3.6.3	Zusammenfassung Katalysatorrecycling mit TML-Systemen	136
3.7	<i>Hydroaminomethylierung des 1-Dodecens</i>	137
4	Zusammenfassung	140

5	Experimenteller Teil	145
5.1	<i>Chemikalienliste</i>	145
5.2	<i>Analytik</i>	147
5.3	<i>Hydroformylierungsversuche</i>	152
5.4	<i>Untersuchung des Phasenverhaltens von TML-Systemen</i>	155
5.5	<i>Charakterisierung der Produkte</i>	156
6	Literatur	173
7	Anhang.....	180
7.1	<i>Experimentell bestimmte Dreiecksdiagramme weiterer TML-Systeme</i>	180
7.2	<i>Abbildungsverzeichnis.....</i>	184
7.3	<i>Tabellenverzeichnis.....</i>	188
7.4	<i>Eidesstattliche Erklärung.....</i>	191

Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantylrest
BISBI	2,2'-Bis-[(diphenylphosphino)methyl]-1-1'-biphenyl
Biphephos	6,6'-(3,3'-Di- <i>tert</i> -butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)bis(oxy)bis(dibenzo[<i>d,f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin
CO/H ₂	Synthesegas
Cy	Cyclohexylrest
DDC	Dodecen
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPEPhos	Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether
E	Element
eV	Elektronenvolt
F _k	Kalibrierfaktor
FFZP	Flüssig-Flüssig-Zweiphasen
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	fourier transform infra-red
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HAM	Hydroaminomethylierung
ICP-OES	inductively coupled argon plasma optical emission spectrometry
<i>iso</i>	verzweigt bzw. isomer
isoAld	isomere Aldehyde

isoAlk	isomere Alkene
ImesCl	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid
InPROMPT	Integrierte Chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen
Kat.	Katalysator
Konz.	Konzentration
K ^t OBu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LAO	lineare α -Olefine
linAld	linearer Aldehyd
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
LPO	low-pressure-Oxoverfahren
M	Metall
MDC	2-Methyldodecanal
MeO	Methoxygruppe
MHz	Megahertz
min	Minuten
Mio. t	Millionen Tonnen
M/L	molares Verhältnis von Metall zu Ligand
MLS	mizellares Lösungsmittelsystem
Morpholin	Tetrahydro-1,4-oxazin
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis aus Masse zu Ladung
<i>n</i>	normal bzw. linear
<i>n/iso</i>	Verhältnis von linear zu verzweigt
NAPS	non-aqueous phase separation

NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	nuclear magnetic resonance
Nr.	Nummer
PC	Propylencarbonat
PEG	Polyethylenglykol
Ph	Phenylrest
ppm	parts per million
RCH-RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
rpm	revolutions per minute
SFB/TR 63	Sonderforschungsbereich Transregio 63
SHOP	Shell higher olefin process
TDC	<i>n</i> -Tridecanal
TML	thermomorphes oder temperaturgesteuertes Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystem
TPP	Triphenylphosphan
Xantphos	4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
K_i	Verteilung der Komponente i in der Produkt- und Katalysatorphase	[-]
m_i	Masse der Komponente i	[kg]
M_i	molare Masse der Komponente i	[kg/mol]
p	Druck	[bar]
S_i	Selektivität der Komponente i	[%]
t	Zeit	[h]
T	Temperatur	[°C]
TOF	turn over frequency	[h ⁻¹]
TON	turn over number	[-]
T_{Sep}	Separationstemperatur	[°C]
$X_{1\text{-DDC}}$	Umsatz des 1-Dodecens	[%]
Y_i	Ausbeute der Komponente i	[%]

1 Einleitung

Die Katalyse ist eine bedeutende Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie und trägt einen erheblichen Anteil zu ihrer Wertschöpfung bei. Jedoch basieren weit weniger als 10 % der chemischen Prozesse auf homogen katalysierten Reaktionen, bei denen der Katalysator und das Produkt nach der Reaktion in derselben Phase vorliegen [1-3]. Die technologische Herausforderung der homogenen Übergangsmetallkatalyse besteht neben der Suche nach hochselektiven Katalysatorsystemen vor allem in der effizienten Katalysatorabtrennung vom Produkt sowie in dem Recycling des kostbaren Katalysators [2-6].

Die erste großtechnische Anwendung homogener Übergangsmetallkatalysatoren in der chemischen Industrie war die Hydroformylierung. Bei der Hydroformylierung handelt es sich um eine atomökonomische Umsetzung von Alkenen mit Synthesegas zu Aldehyden [2-4]. Weltweit werden mittels Hydroformylierung jährlich über 8 Mio. t Aldehyde und Alkohole produziert [7]. Diese Zwischenprodukte dienen unter anderem zur Herstellung von Detergentien und Weichmachern. Die technisch bedeutendste Hydroformylierung ist die Rhodium-katalysierte Umsetzung des kurzkettigen Alkens Propen. Eine wichtige Verfahrensvariante ist hierbei der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess (RCH-RP), bei dem das Katalysatorrecycling mittels wässrig-organischer Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik (FFZP-Technik) erfolgt [2, 3, 7-9].

Für die Hydroformylierung langkettiger Alkene ist die Verwendung der wässrig-organischen FFZP-Technik für ein Katalysatorrecycling jedoch nicht geeignet. Da sich langkettige Alkene aufgrund der hohen Polaritätsdifferenz nur geringfügig in der wässrigen Katalysatorphase lösen, sind lange Reaktionszeiten und nur geringe Umsätze die Folge [2, 3, 8]. In der chemischen Industrie erfolgt die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene zu Aldehyden mit anschließender Hydrierung zu Alkoholen, indem die langkettigen Produkte unter vermindertem Druck thermisch abgetrennt werden [2, 3, 6]. Das Katalysatorsystem befindet sich im Destillationssumpf und wird kontinuierlich rezykliert. Aufgrund der hohen Siedepunkte der langkettigen Produkte und der damit einhergehenden thermischen Beanspruchung des temperaturempfindlichen Katalysatorsystems erfolgt jedoch mit der Zeit die Zersetzung des Katalysatorsystems [2, 3, 6].

Für die wirtschaftliche Hydroformylierung langkettiger Alkene mit dem aktiven aber teuren Übergangsmetallkatalysator Rhodium ist somit eine chemische Prozessentwicklung unter Anwendung eines effektiven Katalysatorrecyclingkonzeptes erforderlich [2, 3, 10].

Der Forschungsschwerpunkt dieser Dissertation liegt deshalb auf der experimentellen Untersuchung der Hydroformylierung langkettiger Alkene mittels homogener Rhodiumkatalyse unter Anwendung des Katalysatorrecyclingkonzeptes der thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme) (siehe Abbildung 1.1). Der Einsatz von TML-Systemen ermöglicht nach erfolgter Reaktion die temperaturgesteuerte Abtrennung sowie das Recycling des homogenen Rhodiumkatalysators durch einfache Trennung der Katalysator- und Produktphase in einem Phasenseparationsschritt [4, 5].

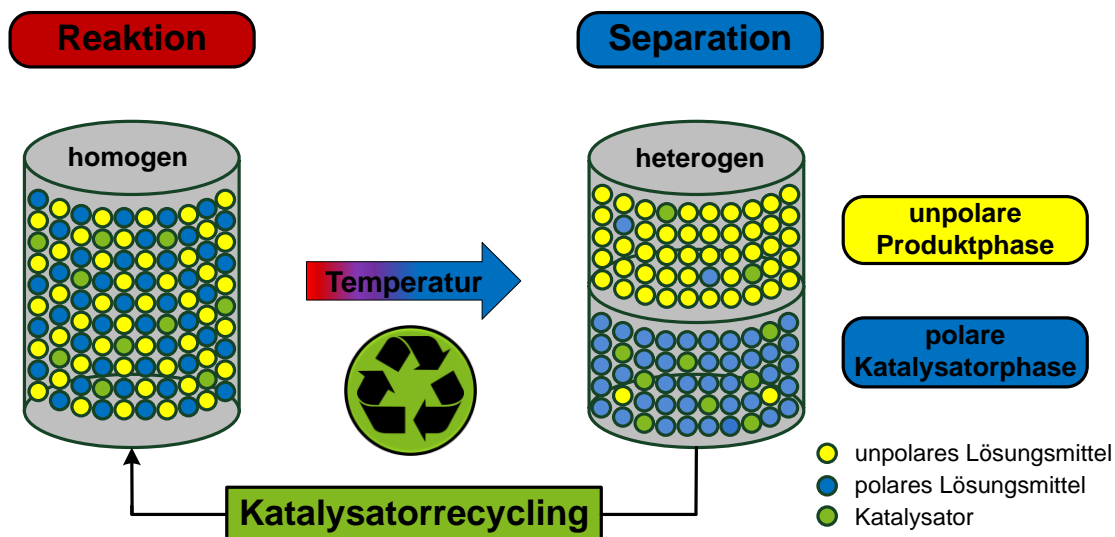


Abbildung 1.1: Schema des TML-Katalysatorrecyclingkonzeptes [2, 3]

Die große Herausforderung bei der Verwendung von TML-Systemen liegt in der gekoppelten und deswegen komplexen Entwicklung geeigneter Stoffsysteme und Betriebsbedingungen. Sowohl das Katalysator- als auch das TML-System müssen jeweils unterschiedlichen Anforderungen der Reaktion sowie Phasenseparation entsprechen. Die Betriebsbedingungen wiederum beeinflussen die Auswahl des Stoffsystems bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit, Produktausbeute, Selektivität, Stabilität des Katalysatorsystems und des unerwünschten Katalysatorleachings.

Ziel dieser Dissertation ist deshalb die systematische Untersuchung chemischer und katalytischer Grundlagen einer Modellreaktion anhand folgender thematischer Schwerpunkte (siehe Abbildung 1.2): Die Betriebsfenster einer Modellreaktion werden anhand eines ausgewählten Katalysatorsystems in einem TML-Referenzsystem in der Reaktion und Phasenseparation ermittelt sowie in Katalysatorrecyclingexperimenten angewendet. Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Dissertation werden unter anderem für eine interdisziplinäre Verfahrensentwicklung benötigt [10].

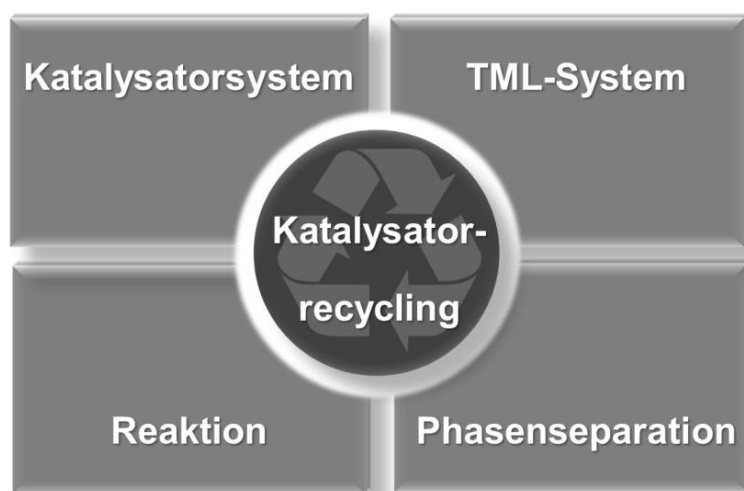


Abbildung 1.2: Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Dissertation zur homogen katalysierten Hydroformylierung langkettiger Alkene in TML-Systemen

Als Modellreaktion wird dazu insbesondere die Hydroformylierung des langkettigen, endständigen 1-Dodecens zum linearen *n*-Tridecanal untersucht. Hierzu werden diskontinuierliche Hydroformylierungsexperimente in Druckautoklaven durchgeführt. Der Umsatz des Alkens, die Aldehydausbeuten und *n/iso*-Verhältnisse werden gaschromatographisch ermittelt. Metall- und Phosphorgehalte der Reaktionslösungen werden mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES Messungen) analysiert. Hinsichtlich des Katalysatorsystems erfolgt ein ausführliches, systematisches Screening unterschiedlicher Rhodium-Precursoren und Liganden. Homogene Rhodiumkatalysatoren sind in der Hydroformylierung hochaktiv und ermöglichen milde Reaktionsbedingungen. Durch den Einsatz von Liganden kann die Produktbildung gesteuert werden. Erwünscht sind möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeiten sowie hohe Umsätze des Alkens, Aldehydausbeuten und *n/iso*-Verhältnisse. Neben gängigen Phosphorliganden werden auch *N*-heterozyklische Carbenliganden (NHC-Liganden)

näher betrachtet. Stellvertreter für unterschiedliche Ligandklassen wie beispielsweise Triphenylphosphan, Triphenylphosphit, Xantphos und Biphephos werden in weiteren Untersuchungen verwendet.

Als repräsentatives TML-System wird das Zwei-Komponenten Stoffsystem *N,N*-Dimethylformamid (DMF)/*n*-Decan detailliert betrachtet [11]. Die Untersuchung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens dieses TML-Referenzsystems soll aufklären, ob es sich um ein TML-System handelt, das sowohl Homogenität während der Reaktion als auch Heterogenität im Phasenseparationsschritt für die Hydroformylierung von 1-Dodecen zu *n*-Tridecanal gewährleistet [11].

In dieser Dissertation werden die katalytischen und chemischen Grundlagen des Katalysatorsystems Rh(acac)(CO)₂/Biphephos im TML-Referenzsystem DMF/Decan untersucht. Im Sinne einer ganzheitlichen Prozessentwicklung wird der Fokus sowohl auf die Ermittlung optimaler Betriebsbedingungen in der Reaktion als auch auf die systematische Untersuchung von Einflussfaktoren auf das Katalysatorleaching in der Phasenseparation gelegt. Dabei wird die Produktbildung im Reaktionsschritt betrachtet sowie die Trennung von Produkt und Katalysator im Phasenseparationsschritt. Zur Untersuchung des Reaktionsschrittes im TML-Referenzsystem erfolgt eine ausführliche Variation der Reaktionsparameter. Reaktionsverläufe unter Variation der Temperatur, des Drucks, der Gaszusammensetzung und der Konzentrationen des Substrates, Katalysatorsystems und Lösungsmittelkomponenten werden aufgenommen. Zur Ermittlung von Einflussfaktoren auf den Phasenseparationsschritt und zur Beurteilung der Effizienz eines Katalysatorrecyclings werden Querlöslichkeiten der Lösungsmittel sowie Produkt- und Katalysatorverteilungen bestimmt. Das Ziel ist an dieser Stelle systematisch die Methoden zu ermitteln, mit denen das unerwünschte Katalysatorleaching effektiv minimiert werden kann.

Angewendet wird das Konzept der TML-Systeme in Recyclingexperimenten, bei denen die Katalysatorphase nach der Reaktion abgetrennt und im nächsten Recyclingdurchgang erneut eingesetzt wird. Es wird außerdem untersucht, inwiefern die Ergebnisse bezüglich der Modellreaktion auf weitere Substrate und auf eine weitere homogen katalysierte Reaktion (Hydroaminomethylierung) übertragbar sind. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen dieser Dissertation wird das TML-Recyclingkonzept in einer parallel verlaufenden Doktorarbeit für die homogene Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene in einer kontinuierlichen Miniplant umgesetzt [10, 12].

2 Allgemeiner Teil

Der Allgemeine Teil dieser Dissertation ist in zwei Kapitel gegliedert. Zunächst wird der Stand der Technik zur homogen katalysierten Hydroformylierung präsentiert (siehe Kapitel 2.1). Anschließend wird das Katalysatorrecyclingkonzept der thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme) für homogen katalysierte Reaktionen vorgestellt (siehe Kapitel 2.2). In beiden Kapiteln wird insbesondere auf die Hydroformylierung langkettiger Alkene eingegangen (siehe auch Kapitel 2.1.3). Diese Dissertation stellt das Potential heraus die Hydroformylierung langkettiger Alkene mit dem TML-Katalysatorrecyclingkonzept für eine chemische Prozessentwicklung zu kombinieren (siehe Kapitel 2.2.2).

2.1 Die Hydroformylierung

Die Hydroformylierung ist die atomökonomische Umsetzung von ungesättigten Verbindungen mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) zu Aldehyden. Sie wird auch als Oxosynthese bezeichnet. Bei der Reaktion eines endständigen Alkens, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist, entstehen zwei Regioisomere, der *n*-Aldehyd und der *iso*-Aldehyd. Hierbei liegt sowohl eine C-C-Knüpfungsreaktion, als auch eine Funktionalisierung vor. Formal betrachtet findet die Addition eines Wasserstoffatoms (H) und einer Formylgruppe (CHO) an eine Doppelbindung statt [4, 13].

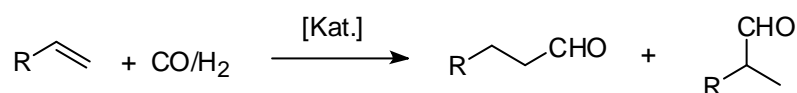


Abbildung 2.1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung eines endständigen Alkens

Die Hydroformylierung wurde 1938 von *Otto Roelen* entdeckt. Am *Kaiser-Wilhelm*-Institut in Mülheim an der Ruhr hat *Roelen* an der technischen Ausgestaltung der *Fischer-Tropsch*-Synthese mitgewirkt. Dabei hat er entdeckt, dass neben Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff-haltige Nebenprodukte gebildet werden und es sich hierbei um eine eigenständige Reaktion - die Hydroformylierung - handelt [14].

2.1.1 Edukt- und Produktspektrum

Heutzutage zählt die Hydroformylierung zu den bedeutendsten homogen katalysierten Prozessen der chemischen Industrie. Als mögliche Edukte kommen prinzipiell alle ungesättigten Verbindungen in Frage, die allerdings mit unterschiedlichen Aktivitäten hydroformyliert werden (siehe Abbildung 2.2). Lineare 1-Alkene - auch α -Olefine genannt - sind am reaktivsten. Substrate mit Verzweigungen oder innenständigen Doppelbindungen weisen eine geringere Aktivität in der Hydroformylierung auf [4, 5].

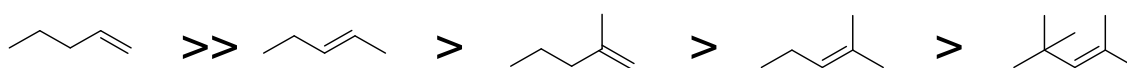


Abbildung 2.2: Reaktivitätsabfolge von Alkenen bei der Hydroformylierung

Im großtechnischen Maßstab wird die Hydroformylierung überwiegend mit Propen zu Butanalen (72 %) durchgeführt. Die Weltkapazität für *n*- und *iso*-Butanale betrug im Jahre 2002 ca. 7,5 Mio. t. Als Substrate finden aber auch Ethen (2 %) sowie mittlere (C_{4-12} -Alkene 20 %) und länger-kettige Alkene ($\geq C_{13}$ -Alkene 6 %) Verwendung [4, 5]. Alkene werden in lineare und verzweigte Olefine eingeteilt. Aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit sind gerade die linearen Alkene von wirtschaftlichem Interesse. Die langkettigen, linearen α -Olefine (LAO) werden industriell mit Hilfe des *Shell higher olefin*-Prozesses (SHOP), des *Ziegler*-Prozesses oder über die Dehydrierung von *n*-Paraffinen hergestellt [4, 5, 9]. Die Weltkapazität der LAOs betrug im Jahr 2000 ca. 4 Mio. t [9]. Die LAOs werden in der Hydroformylierung zu langkettigen Aldehyden umgesetzt (siehe Kapitel 2.1.3) [4, 5]. Als Substrate können auch langkettige Alkene auf der Basis nachwachsender Rohstoffe verwendet werden wie z.B. Oleochemikalien aus Fetten und Ölen oder Terpene [15].

Abbildung 2.3 zeigt das Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung. Die Hydroformylierung ist eine kinetisch kontrollierte sowie exotherme Reaktion und beinhaltet sowohl regio- als auch chemoselektive Aspekte [16]. Die wichtigsten Nebenreaktionen des Substrates bei der Hydroformylierung sind die Isomerisierung der Doppelbindung und die Hydrierung zum Alkan. Je nach Prozessführung entstehen als Folgeprodukte der Aldehyde auch die *n*- und *iso*-Alkohole durch Hydrierung. Weitere meist unerwünschte Folgereaktionen sind die Aldol-Kondensation zu Höfersiedern oder die Oxidation zu Carbonsäuren [4, 5, 9].

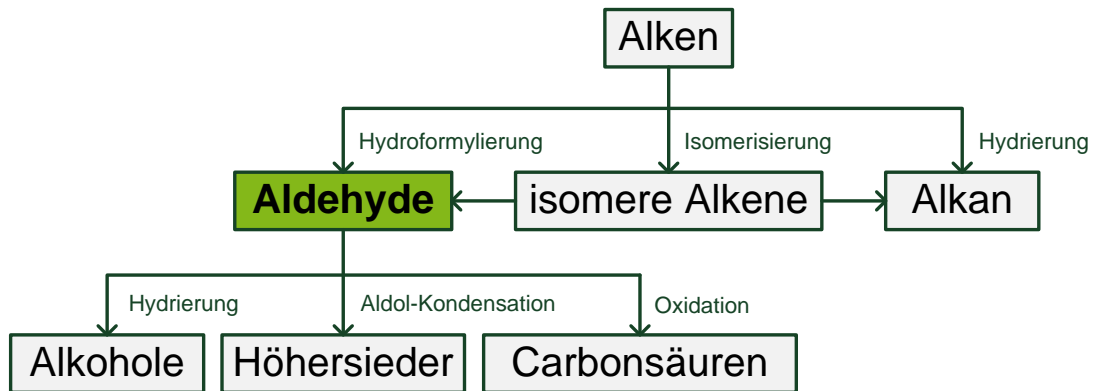


Abbildung 2.3: Reaktionsnetzwerk bei der Hydroformylierung eines Alkens

Die bei der Hydroformylierung entstehenden Aldehyde besitzen eine umfangreiche Folgechemie. Sie können zu Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen, Acroleinen, Diolen und Acetalen umgesetzt werden. Die beiden mengenmäßig größten Folgeprodukte des bei der Hydroformylierung von Propen entstehenden *n*-Butanals sind das 2-Ethylhexanol (54 %) und das *n*-Butanol (37 %). Kurzkettige Alkohole wie *n*-Butanol werden beispielsweise als Lösungsmittel verwendet. Das 2-Ethylhexanol entsteht durch die Aldolkondensation des *n*-Butanals und anschließender Hydrierung. Es wird in großem Umfang mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung des verzweigten Diocylphthalats (DOP) verestert, welches als Weichmacher für Kunststoffe wie Polyvinylchlorid verwendet wird [7, 9].

Langkettige Aldehyde werden in der chemischen Industrie mittels Hydrierung direkt weiter zu Fettalkoholen umgesetzt. Für die Hydrierung können prinzipiell die Katalysatoren der Hydroformylierung eingesetzt werden. Es finden aber auch Nickel- oder Kupfer-Katalysatoren Verwendung. Die weltweite Kapazität zur Herstellung von Alkoholen aus der Oxosynthese betrug im Jahr 2008 ca. 9,1 Mio. t. Oxo-Alkohole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Detergentien in der Waschmittelindustrie [7, 9].

2.1.2 Katalysatoren

Als industrielle Katalysatoren werden für die Hydroformylierung in der Regel homogene Cobalt- oder Rhodiumkomplexe eingesetzt [4]. Die Aktivitätsabfolge der für die Hydroformylierung in Frage kommenden Metalle nach Angabe der Literatur ist im Folgenden aufgelistet [17]:



Der Zusatz von Liganden ermöglicht zum einen eine Selektivitätssteuerung sowohl der Chemo- als auch Regioselektivität und trägt auf der anderen Seite erheblich zur Verbesserung der Löslichkeit, Reaktionsrate und Stabilisierung des Metallkomplexes bei [6]. Eine Zusammenfassung der Entwicklung auf dem Gebiet der Katalysatorsysteme in der Hydroformylierung bieten die Übersichtsartikel von Ungváry [18-30].

2.1.2.1 Reaktionsmechanismen

Als Mechanismus der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung wird im Allgemeinen der vorgeschlagene Katalysezyklus von *Heck* und *Breslow* anerkannt (siehe Abbildung 2.4) [4, 5]. Eine experimentelle Bestätigung des Mechanismus auf der Grundlage kinetischer Messungen gestaltet sich wegen der großen Zahl an Variablen schwierig [31].

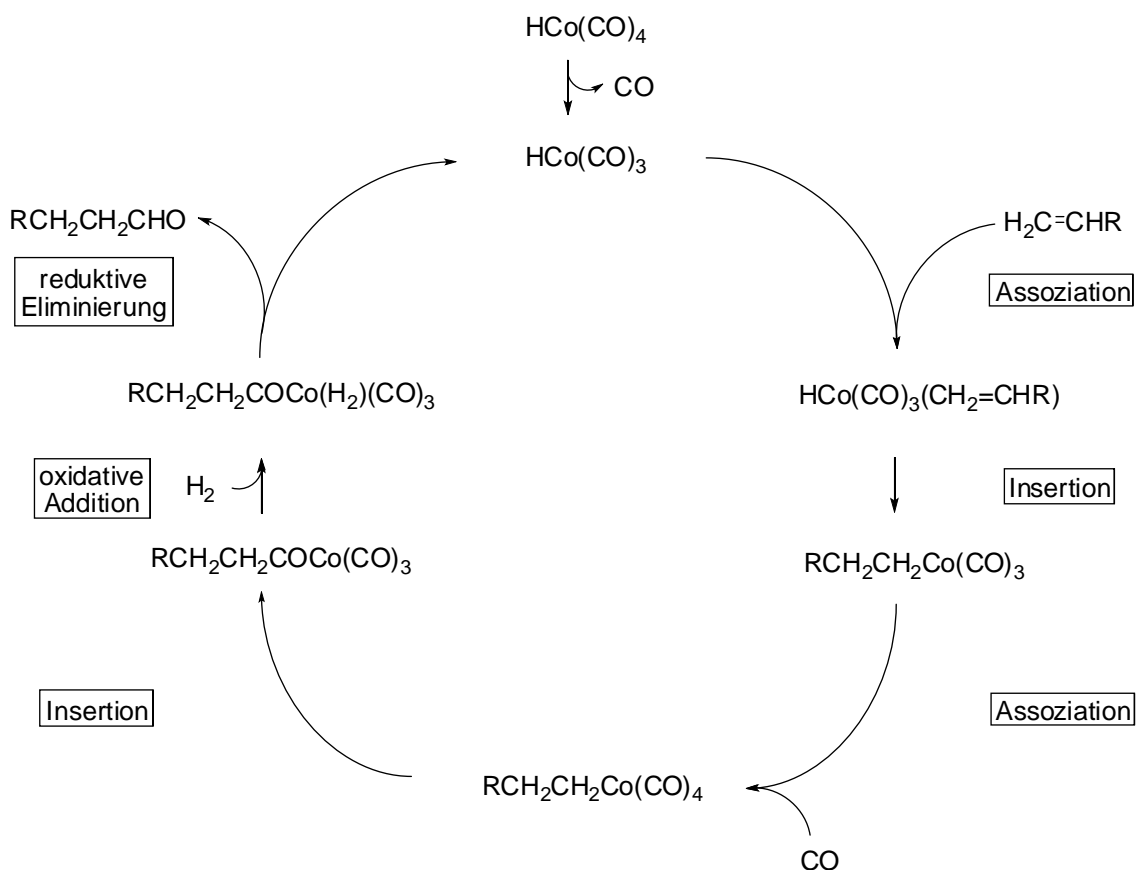


Abbildung 2.4: Mechanismus der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung zum linearen Aldehyd

Die Hydroformylierung liefert ein Gemisch aus *n*- und *iso*-Aldehyden. Die Produktverzweigung ist dabei eine Folge des Insertionsschrittes. Ziel der

Katalysatorentwicklung ist mittels geeigneter Liganden und Metallzentren eine hohe Ausbeute an linearen Produkten zu erhalten, für die eine größere Nachfrage seitens der chemischen Industrie besteht. Unter Verwendung des vergleichsweise aktiveren Rhodiums als Katalysatormetall wird ein höheres *n/iso*-Verhältnis erreicht, mildere Reaktionsbedingungen sind möglich und die Hydrierung des Alkens und Folgereaktionen des Aldehyds erfolgen nur im untergeordneten Maße [31, 32].

Für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung wird im Allgemeinen der Reaktionsmechanismus von *Wilkinson* akzeptiert (siehe Abbildung 2.5) [4, 5]. Die bevorzugte Bildung von linearen Aldehyden ist darauf zurückzuführen, dass im Insertionsschritt aus sterischen Gründen die Anlagerung in *anti-Markownikow*-Richtung erfolgt. Durch den Einsatz sperriger Liganden kann diese Präferenz noch gesteigert werden [31].

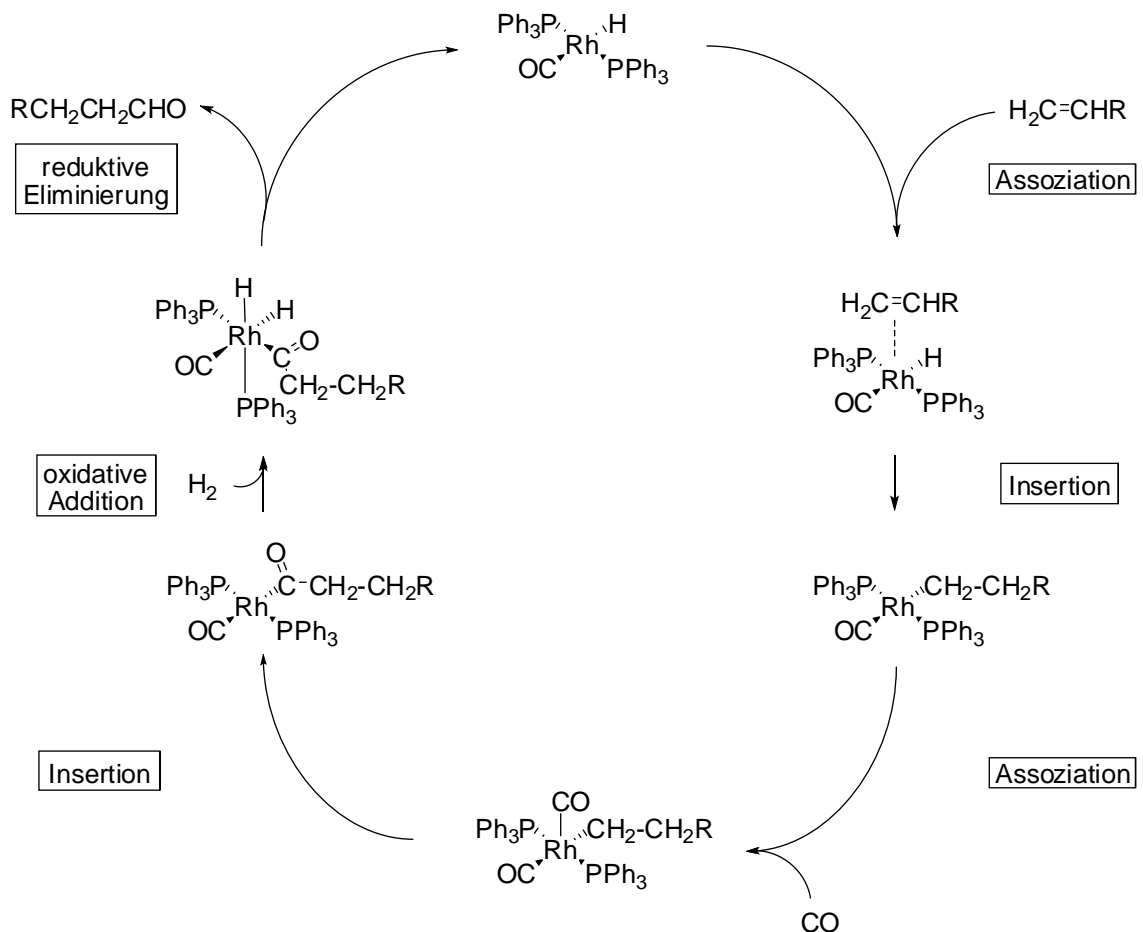


Abbildung 2.5: Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung zum linearen Aldehyd

Folgende Mechanismusstufen werden in beiden Katalysezyklen durchlaufen (siehe Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5): Nach der Dissoziation eines Liganden vom Präkatalysator assoziiert ein Alken an den Katalysatorkomplex und es erfolgt eine Insertion in die Metall-Hydrid-Bindung. Das Katalysatormetall liegt in der Oxidationsstufe +I vor. Ein CO-Molekül assoziiert in den Komplex und insertiert in die Metall-Alkyl-Bindung. Anschließend erfolgt eine oxidative Addition von Wasserstoff und die Änderung der Oxidationsstufe des Metalls von +I auf +III. Mittels einer reduktiven Eliminierung wird unter Rückgewinnung der aktiven Katalysatorspezies der Aldehyd erhalten [4, 5]. Dieser Schritt im Reaktionsmechanismus ist irreversibel [32]. Das Katalysatormetall liegt anschließend erneut in der Oxidationsstufe +I vor und kann den Katalysezyklus von vorne beginnen [4, 5].

2.1.2.2 Industrielle Verfahren

Bei den industriellen Verfahren der Hydroformylierung hat es in den vergangenen Jahrzehnten parallel zur Weiterentwicklung des Katalysatorsystems einen deutlichen Fortschritt auf dem Gebiet des Katalysatorrecyclings gegeben. Die vier verschiedenen Stufen der Entwicklung werden als Katalysatorgenerationen bezeichnet (siehe Tabelle 2.1) [7, 33].

Tabelle 2.1: Vergleich industrieller Hydroformylierungsverfahren [7, 33]

	BASF	Shell	Union Carbide Corporation (LPO)	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH-RP)
Generation	1	2	3	4
Katalysator	$\text{HCo}(\text{CO})_4$	$\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$	$\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$
p [bar]	200-300	50-100	15-20	40-50
T [°C]	110-180	160-200	85-115	110-140
<i>n/iso</i> -Verhältnis	80:20	88:12	98:2	>95:5

Da die Hydroformylierung bei der Cobalt-katalysierten *Fischer-Tropsch*-Synthese entdeckt wurde, besteht die erste Katalysatorgeneration aus Cobalt-Carbonylen. Cobalt ist ein vergleichsweise unreaktiver Katalysator, der hohe Temperaturen für kommerziell brauchbare Reaktionsraten benötigt. Hohe Synthesegasdrücke von über 200 bar werden zur Erhöhung der thermischen Stabilität der Cobaltcarbonyle realisiert. Zur Rückführung des Katalysators kann das Metall mittels chemischem Trennverfahren

durch Erhitzen bei Normaldruck ausgefällt werden. Weitere Varianten zur Wiedergewinnung des Katalysators mittels chemischer Fällung wurden im *BASF*-Prozess und im *Produits Chimiques Ugine Kuhlmann*-Prozess (*Exxon*) realisiert. Das Cobalt wird hierbei mit saurer oder basischer Nachbehandlung in wasserlösliche Salze überführt, die mit Hilfe einer Extraktion von den organischen Produkten abgetrennt, anschließend aufkonzentriert und mit Synthesegas regeneriert werden [4-6].

Diese sehr drastischen Reaktionsbedingungen führten zur Weiterentwicklung der zweiten Katalysatorgeneration, bei der Phosphan-Systeme zur thermischen Stabilisierung des Cobalt verwendet werden. Die katalytisch aktive Spezies ist $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ und es entstehen in diesem *Shell*-Prozess hauptsächlich Alkohole als Produkte. Die Abtrennung vom Katalysator erfolgt durch Destillation [4-6].

Eine entscheidende Weiterentwicklung wurde in der dritten Generation durch den Wechsel von Cobalt zu Rhodium als Katalysatormetall möglich. Die Katalysatoren bestehen aus Rhodium-Phosphanen, die im sogenannten *low-pressure-Oxoverfahren* (LPO) der *Union Carbide Corporation* (UCC) eingesetzt werden. Durch Verwendung von Rhodium als Katalysatormetall kann die Hydroformylierung bei niedrigen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden, was eine höhere Katalysatorstabilität und damit -lebensdauer zur Folge hat. Um den Katalysator darüber hinaus zu stabilisieren, wird ein Überschuss an Ligand eingestellt ($M/L = 1:50-1:300$). Ebenfalls werden Verbesserungen im Bereich der Reaktionsrate und Prozessselektivität (*n/iso*-Verhältnis = 98:2) erzielt. Als Produkte werden überwiegend Aldehyde erhalten. In geringen Mengen erfolgt die Hydrierung des Substrates zum Alkan [4-6].

Eine Verfahrensvariante der dritten Katalysatorgeneration ist der *Union Carbide-Davy Gas-Recycle*-Prozess (*Davy Process Technology Limited* in Kooperation mit *Dow Chemical Company*), bei dem die Produkte unter Reaktionsbedingungen verdampft werden. In einem Kondensator werden die Produkte verflüssigt und abgetrennt, während der Eduktstrom zurück in den Reaktor geführt wird. Die Vorteile sind, dass der Katalysator in einem Lösungsmittel gelöst die ganze Zeit über im Reaktor enthalten ist und die Reaktionswärme zur Verdampfung des Produktes genutzt werden kann. Nachteilig jedoch ist der hohe Energiebedarf für den Kompressor und die Investitionskosten aufgrund der Größe des Reaktors. Da es keine Möglichkeit zur Entfernung von Hörsiedern gibt, muss deren Bildung im Prozess verhindert werden [6].

Eine weitere Verfahrensvariante der dritten Katalysatorgeneration ist der *Liquid-Recycle*-Prozess. Bei diesem Prozess wird die Reaktion vom Separationsschritt entkoppelt, so dass beide Schritte optimiert werden können. Mehrere Reaktoren können in Reihe geschaltet werden, so dass sowohl die Reaktionsrate, als auch der Umsatz des Substrates erhöht werden. Die Produkte werden bei vermindertem Druck in Destillationskolonnen vom Katalysatorsumpf abgetrennt. Beobachtet werden kann die Abnahme der Katalysatoraktivität, die auf den Temperatureinfluss im Verdampfer zurückzuführen ist [6].

Bei der vierten Katalysatorgeneration wird durch Zugabe des sulfonierten Triphenylphosphanliganden erreicht, dass das Rhodium-haltige Katalysatorsystem wasserlöslich wird. Im *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Prozess wird unter Anwendung der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik der im Wasser gelöste Katalysator von den in der organischen Phase enthaltenen Produkten dekantiert und wieder verwendet [4-6]. Darüber hinaus ist die Abfuhr der Reaktionswärme ($\Delta H = -118 \text{ kJ/mol}$) möglich [31]. Da sich geringe Mengen des Liganden mit der Zeit zersetzen, wird dieser stetig nachdosiert ($M/L = 1:50$). Ein Fließbild dieses bei der OXEA durchgeführten Verfahrens zeigt Abbildung 2.6 [4-6].

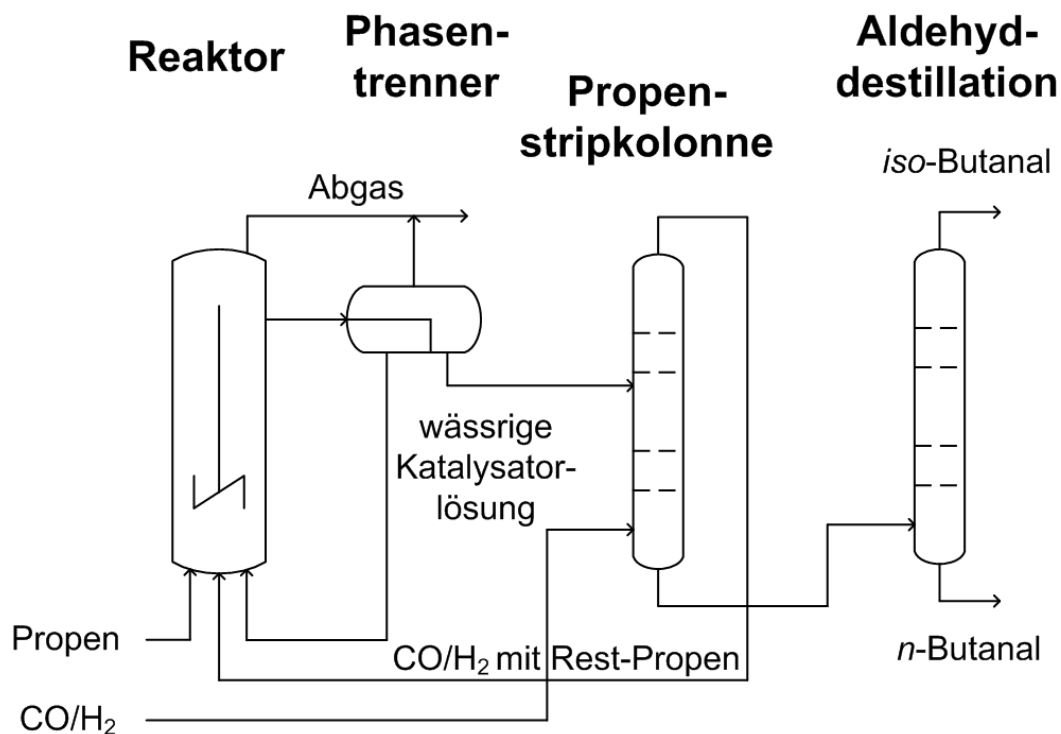


Abbildung 2.6: Fließbild des *Ruhrchemie/Rhône-Poulenc*-Prozesses

Die Substrate Propen und Synthesegas werden kontinuierlich in den Reaktor gegeben (siehe Abbildung 2.6). Nach der Reaktion werden die Katalysator- und Produktphase in einem Phasenabscheider voneinander getrennt und die wässrige Katalysatorlösung zurück in den Reaktor geführt. In einer ersten Desorptionskolonne wird durch den Synthesegasstrom nicht umgesetztes Propen abgetrennt und zurückgeführt. Die Aufreinigung des Rohaldehyds erfolgt in einer Destillationskolonne, wobei *iso*-Butanal über Kopf abgetrennt und das *n*-Butanal im Sumpf erhalten wird [4-6].

Die Verfahrensvarianten der Katalysatorgenerationen drei und vier sind jedoch beschränkt auf die Verwendung kurzkettiger Substrate [4, 5]. Langkettige Aldehyde sind nicht ausreichend flüchtig für die Anwendung in einem *Gas-Recycle*- oder *Liquid-Recycle*-Prozess. Langkettige Alkene lösen sich unter Verwendung eines FFZP-Systems aufgrund der Polaritätsdifferenz nur geringfügig in der wässrigen Katalysatorphase. Es tritt eine Stofftransportlimitierung auf, welche lange Reaktionszeiten und geringe Umsätze zur Folge hat. So wird der Vorteil des wasserlöslichen Katalysatorsystems im Separationsschritt zum Nachteil im Reaktionsschritt [6, 8].

2.1.3 Hydroformylierung langkettiger Alkene

Die technologische Herausforderung bei der Hydroformylierung langkettiger Alkene besteht vor allem in der effizienten Kombination der Reaktion mit dem Separationsschritt, indem der Katalysator vom Produkt abgetrennt und rezykliert wird [6].

Industriell wird die Hydroformylierung langkettiger Alkene mit Cobalt basierten Katalysatorsystemen unter harschen Reaktionsbedingungen (80 bar Synthesegas, 200 °C) durchgeführt. Die Nebenreaktion des Substrates, die Hydrierung zum Alkan, findet verstärkt statt und verringert somit die Gesamtselektivität zum linearen Alkohol auf ca. 80 %. Eine Rhodium basierte Anlage wird von *Sasol* in Afrika betrieben, welche die *Davy*-Prozesstechnologie (vorher *Kvaerner*-Prozesstechnologie) verwendet. Als Substrate werden Alkene der *Fischer-Tropsch*-Synthese verwendet, um Alkohole im Bereich C₁₁₋₁₄ herzustellen. In dieser Anlage wird die Separation der Produkte vom Katalysatorsystem mittels Destillation unter vermindertem Druck durchgeführt. Aufgrund hoher Siedepunkte der Produkte findet jedoch mit der Zeit bei thermischer Belastung die schrittweise Zersetzung des kostenintensiven, empfindlichen Katalysatorsystems statt [6].

Einen weiteren Ansatz längerkettige Alkene zu hydroformylieren ermöglicht die induzierte Phasenseparation [9]. Verwendet wird in dem *Union-Carbide*-Verfahren beispielsweise ein monosulfonierter Phosphanligand, der im organischen Lösungsmittel *N*-Methylpyrrolidon (NMP) löslich ist [4, 5]. So befinden sich der Rhodium-Katalysator und das Substrat während der Reaktion in derselben Phase. Um die Separation von der Produkt- und Katalysatorphase einzuleiten, wird Wasser in einem Separator hinzugefügt. Im Dekanter erfolgt die Phasenseparation der wässrigen Katalysator- und der organischen Produktphase, welche die langkettigen Aldehyde enthält. Der Katalysator wird anschließend über zwei Stufen getrocknet und in den Reaktor zurückgeführt. Die Produktphase wird in den Extraktor geleitet, in dem das restliche Lösungsmittel NMP mit dem destillierten Wasser extrahiert wird. Das NMP wird benötigt, um den Katalysator zu lösen. Limitiert ist dieser Prozess in Bezug auf die Auswahl des Liganden und die Bildung unpolarer Produkte [6].

Die Entdeckung der non-aqueous phase separation (NAPS) (siehe Abbildung 2.7) bietet die Möglichkeit wenig flüchtige und thermisch labile Produkte abzutrennen. Angewendet werden kann das Prinzip sowohl auf polare als auch unpolare Produkte. Entsteht in der Reaktion beispielsweise ein unpolares Produkt, dann wird es mit einem ebenfalls unpolaren Lösungsmittel von der Katalysatorlösung extrahiert, welche einen polaren Liganden enthält und in den Reaktor zurückgeführt wird [6].

Der allgemeine Forschungsschwerpunkt in der Hydroformylierung langkettiger Alkene liegt in der Entwicklung hochaktiver, selektiver Katalysatorsysteme und effizienter Katalysatorrecyclingkonzepte [8]. Vor allem ist die Hydroformylierung von Octen zu *n*-Nonanal ist eine sehr gut untersuchte Reaktion, auf die bereits viele Separationsmethoden angewendet wurden [6]. In der Literatur wird in erster Linie die Durchführung des Katalysatorrecyclings mittels wässrig-organischer FFZP-Technik beschrieben [34-44]. Weitere Konzepte sind der Einsatz von polymerbasierter heterogener Katalyse [45-47], Gas-expandierenden [48, 49], überkritischen [50-54] oder ionischen Flüssigkeiten [55-57] sowie die Verwendung von thermoregulierten Mikroemulsionen und mizellaren Lösungsmittelsystemen (MLS) [58-71].

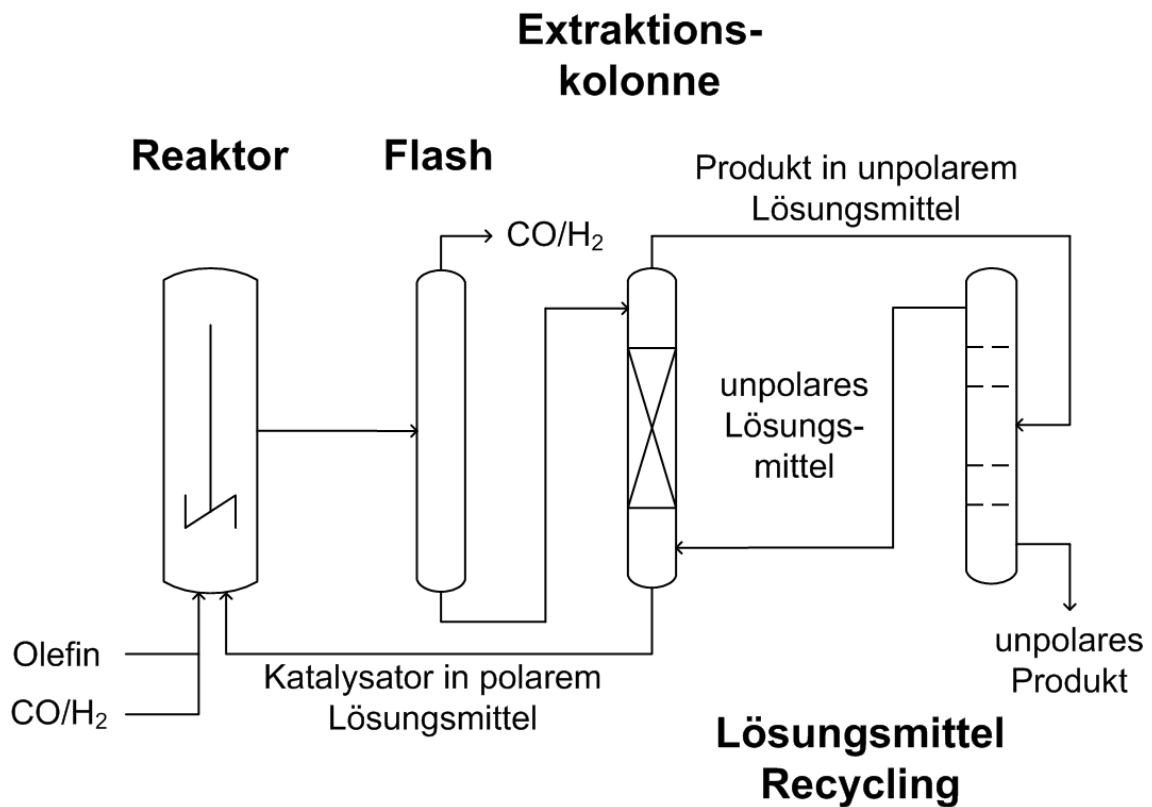


Abbildung 2.7: Fließbild der non-aqueous phase separation für unpolare Produkte

Die in der Literatur bekannten Untersuchungen zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen handeln überwiegend von dem Einsatz *n*-selektiver Liganden [72-75] oder der wässrig-organischen FFZP-Technik zur Entwicklung eines Katalysatorrecyclings [34-41]. Der Einsatz von Tensid-haltigen Systemen wurde beschrieben [60, 76]. Die Kinetik der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung des 1-Dodecens wurde in einem einphasigen System untersucht [77]. Die selektive Hydroformylierung des 1-Dodecens zum endständigen Aldehyd wurde mit dem Katalysatorsystem Rhodium/Biphephos durchgeführt [74]. Die Hydroformylierung von 1-Dodecen hat eine Aldehydausbeute von 70 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von 97:3 ergeben. Als Nebenprodukte wurden 2 % Dodecan und 19 % isomere Dodecene gebildet [74].

2.2 Thermomorphe Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme

In der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Produkt in derselben Reaktionsphase vor. Die Vorteile einer homogenen Reaktionsführung sind häufig milde Reaktionsbedingungen und hohe Selektivitäten. Allerdings stellt die effiziente Trennung von Katalysator und Produkt eine große Herausforderung dar [2-6].

2.2.1 Konzept der TML-Systeme

Auf dieser Grundlage wurde 1999 das Konzept der temperaturgesteuerten (oder auch thermomorphen) Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme, engl.: thermomorphic multi component solvent systems, TMS systems) in der Arbeitsgruppe von *Behr* entwickelt [78-85]. Ziel ist die Kombination der homogenen Übergangsmetallkatalyse mit einer effizienten Katalysatorabtrennung unter Anwendung der Flüssig-Flüssig-Separation. Das Prinzip von TML-Systemen basiert auf einem temperaturabhängigen Phasenverhalten [2, 3, 78-84].

Üblicherweise bestehen TML-Systeme aus zwei bis drei Lösungsmittelkomponenten (siehe Abbildung 2.8). Im Reaktionsschritt liegt ein ideales TML-System bei Reaktionstemperatur einphasig also homogen vor, so dass Stofftransportprobleme bezüglich eines Flüssig-Flüssig-Stoffübergangs vernachlässigt werden können. Im Phasenseparationsschritt besitzt das TML-System nach Absenkung der Temperatur eine Mischungslücke und entmischt sich in zwei flüssige Phasen, eine polare und eine unpolare Phase [2, 3, 78-84].

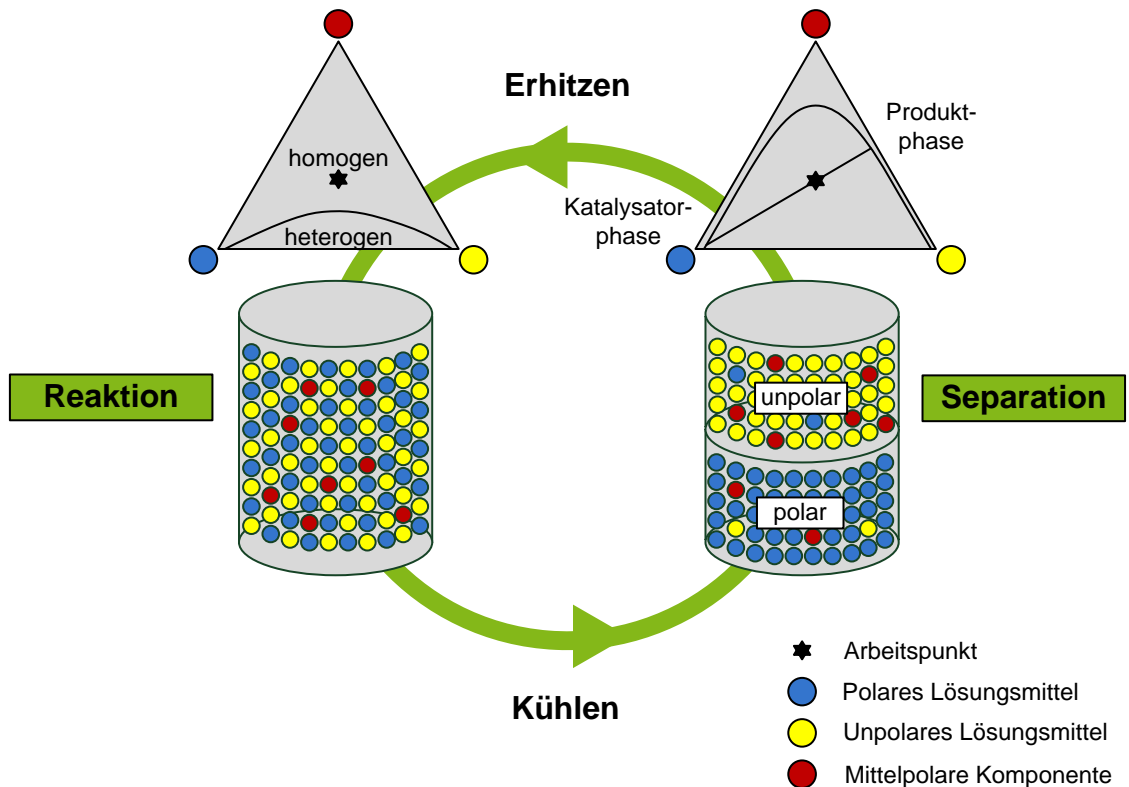


Abbildung 2.8: Schema des TML-Katalysatorrecyclingkonzeptes und graphische Darstellung in Dreiecksdiagrammen

In vielen Fällen eignet sich die polare Flüssigphase zur Aufnahme des homogenen Katalysators und bildet somit die Katalysatorphase. Die unpolare Flüssigphase nimmt das in der Reaktion entstandene Produkt auf (siehe mittelpolare Komponente in Abbildung 2.8) und bildet die Produktphase. Die unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Katalysator und Produkt in den Flüssigphasen ermöglichen so deren Trennung. Die Trennung der Katalysator- und Produktphase wird im Separationsschritt realisiert mittels FFZP-Technik. Einhergehend wird an dieser Stelle das Recycling des Katalysators ermöglicht. Nach der Reaktion und Separation kann die polare Katalysatorphase wiederverwendet werden. Löst sich jedoch der Katalysator in der Produktphase, findet der unerwünschte Austrag des Katalysators aus dem System statt, welcher auch als Katalysatorleaching bezeichnet wird (siehe auch Abbildung 1.1 in Kapitel 1) [2, 3, 78-84].

2.2.2 TML-Systeme und organische Zwei-Phasensysteme in der Hydroformylierung langkettiger Alkene

Das TML-Konzept wurde bereits bei einer Vielzahl homogener katalysierter Reaktionen untersucht wie Oligomerisierungen [86, 87], Telomerisationen [88], Hydroaminierungen [89] und Hydroaminomethylierungen [81, 90]. Auch in der Hydroformylierung langkettiger Alkene wurden verschiedene TML-Systeme und organische Zwei-Phasensysteme eingesetzt, die im Folgenden beschrieben werden (siehe Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Literatur-beschriebene TML-Systeme und organische Zwei-Phasensysteme in der Hydroformylierung langkettiger Alkene

Nr.	Lit.	Substrat	Lösungsmittelsystem	Y _{Aldehyde} [%]	<i>n/iso</i>	max. Katalysatorverlust [%]	Anzahl Recyclingdurchgänge
1	[79]	4-Octen	Propylencarbonat/ <i>N</i> -Octyl-2-pyrrolidon/ <i>n</i> -Dodecan	-	-	21	-
2	[79]	4-Octen	Propylencarbonat/ <i>N</i> -Methylpyrrolidon/ <i>iso</i> -Dodecan	-	-	<1	-
3	[91]	4-Octen	Propylencarbonat/ <i>p</i> -Xylol/ <i>n</i> -Dodecan	-	-	47	-
4	[92-95]	1-Octen	Propylencarbonat/ 1,4-Dioxan/ <i>n</i> -Dodecan	51	11:1	10	-
5	[96]	1-Octen	polares Lösungsmittel wie Propylencarbonat/ <i>n</i> -Heptan	84	8:1	-	8
6	[97]	1-Dodecen	Polyethylenglykol-400/ 1,4-Dioxan/ <i>n</i> -Heptan	94	50:50	1	23

Die Hydroformylierungsreaktionen der hier angegebenen Literaturstellen wurden bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Die isomerisierende Hydroformylierung von *trans*-4-Octen zu *n*-Nonanal konnte selektiv und unter milden Reaktionsbedingungen mit einem Rhodium-Biphephos Katalysator in einem TML-System, bestehend aus Propylencarbonat (PC)/*N*-Octyl-2-pyrrolidon/*n*-Dodecan, durchgeführt werden (siehe Nr. 1, Tabelle 2.2). Es wurden hohe Katalysatorverluste bis zu 21 % beobachtet. In dem TML-System

PC/*N*-Methylpyrrolidon (NMP)/*iso*-Dodecan lag das Rhodium-Leaching und der Austrag des Liganden unter 1 % (siehe Nr. 2, Tabelle 2.2) [79].

Bei dem TML-System PC/*p*-Xylol/*n*-Dodecan konnte beobachtet werden, dass die Selektivität zum linearen Aldehyd mit steigendem Propylencarbonat-Anteil zunimmt (siehe Nr. 3, Tabelle 2.2). Problematisch hingegen waren hohe Katalysatorverluste von bis zu 47 %. Je höher die Menge der eingesetzten mittelpolaren Komponente gewählt wird, desto stärker löst sich die polare Katalysator- in der unpolaren Produktphase und verursacht somit einen signifikanten Katalysatoraustrag. Auffällig ist auch, dass die Zugabe des Produktes einen großen Einfluss auf das Lösungsmittelsystem und sein Phasenverhalten besitzt. Mit Hilfe der Binodalkurven-Vermessung konnte nachgewiesen werden, dass das sich in der Reaktion bildende Nonanal als Lösungsvermittler wirkt und den Arbeitsbereich dieses TML-Systems verkleinert [91].

Die Hydroformylierung des 1-Octens wurde ebenfalls in dem TML-System PC/1,4-Dioxan/*n*-Dodecan durchgeführt (siehe Nr. 4, Tabelle 2.2). Der maximale Katalysatorverlust in die unpolare Phase betrug 10 %. Propylencarbonat zeigte mit steigendem Anteil im eingesetzten TML-System einen positiven Effekt auf die *n*-Selektivität zum linearen Aldehyd. Neben Untersuchungen zu den optimalen Prozessparametern ist auch eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Kinetik des 1-Octens im TML-System PC/1,4-Dioxan/*n*-Dodecan erfolgt [92-95].

Weitere organische Zwei-Phasensysteme, die in der Hydroformylierung des 1-Octens verwendet wurden, bestehen aus einer polaren Komponente wie z.B. PC und dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan (siehe Nr. 5, Tabelle 2.2). Anstelle von PC konnte auch Dimethylsulfoxid (DMSO) oder *N,N*-Dimethylformamid (DMF) als polare Lösungsmittelkomponente eingesetzt werden. In dem Zwei-Phasensystem PC/*n*-Heptan wurde ein Katalysatorrecycling durchgeführt. Der Umsatz sinkt jedoch von anfänglich 65 auf 35 % nach dem fünften Recyclingdurchgang ab. Ebenfalls ist die *n*-Selektivität gesunken. Beobachtet wurde eine schrittweise Zersetzung des Liganden. Aus diesem Grund wurde ein Katalysatorrecycling mit Zugabe von frischem Ligand nach jedem Zyklus durchgeführt. Auch nach acht Recyclingdurchgängen war noch eine Aktivität des Katalysators zu verzeichnen, der das 1-Octen mit einer Ausbeute von 60 % zu den Aldehyden und einer Selektivität von 79 % zum linearen Produkt umgesetzt hat [96].

Bislang wurde in der Literatur noch kein TML-System für die Hydroformylierung des 1-Dodecens beschrieben, das nachweislich homogen während der Reaktion vorliegt.

Bekannt ist jedoch der Einsatz des Lösungsmittelsystems Polyethylenglykol (PEG)-400/1,4-Dioxan/*n*-Heptan (siehe Nr. 6, Tabelle 2.2). Hierbei handelt es sich um ein organisches Zwei-Phasensystem, bei dem die Reaktionslösung während der Reaktion zweiphasig, also heterogen vorliegt. Die ternären Phasendiagramme des Lösungsmittelsystems PEG-400/1,4-Dioxan/*n*-Heptan wurden bei 20, 50 und 80 °C vermessen. Der Einfluss des Substrates oder des Produktes auf das Phasenverhalten des Lösungsmittelsystems wurde nicht ermittelt. Bei Verwendung eines monodentaten Phosphitliganden mit PEG-Ketten wurden Aldehydausbeuten bis zu 94 % mit einem moderaten *n/iso*-Verhältnis von 50:50 erzielt. Ein Katalysatorrecycling wurde in dem Zwei-Phasensystem (PEG)-400/1,4-Dioxan/*n*-Heptan in 23 Recyclingzyklen durchgeführt. Das Rhodiumleaching betrug in den Recyclingdurchgängen durchschnittlich 1 % [97].

Zusammenfassend sind in der Literatur bereits TML-Systeme für die Hydroformylierung langkettiger Alkene bekannt. Um das TML-Katalysatorrecyclingkonzept jedoch für eine interdisziplinäre Prozessentwicklung nutzen und validieren zu können, ist die systematische Untersuchung folgender Aspekte notwendig: Zum einen sollte die Auswahl eines geeigneten TML-Systems für die Hydroformylierung eines langkettigen Alkens gekoppelt zur Auswahl hochselektiver Katalysatorsysteme betrachtet werden, damit eine effiziente Reaktionsführung mit der Katalysatorabtrennung in TML-Systemen kombiniert werden kann. Zum anderen ist die detaillierte Untersuchung des Phasenverhaltens eines ausgewählten TML-Systems bezüglich des Reaktions- und Phasenseparationsschrittes erforderlich.

3 Ergebnisse und Diskussion

In dieser Dissertation fand die experimentelle Untersuchung der Hydroformylierung langkettiger Alkene mittels homogener Rhodiumkatalyse unter Anwendung des Recyclingkonzeptes der thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme) statt (siehe Kapitel 2.1.3). Ziel war die Untersuchung katalytischer und chemischer Grundlagen einer Modellreaktion zur Nutzung der gewonnenen Erkenntnisse für eine interdisziplinäre Verfahrensentwicklung.

Als Modellreaktion wurde dazu die Hydroformylierung des langkettigen, endständigen 1-Dodecens zum linearen *n*-Tridecanal untersucht. In Kapitel 3.1 wird erläutert, welche Reaktionsprodukte bei der Hydroformylierung des 1-Dodecens entstehen können. Zunächst wurden in einem systematischen Screening geeignete Katalysatorsysteme ermittelt, welche möglichst hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und hohe Selektivitäten zum gewünschten linearen Produkt ermöglichen (Kapitel 3.2). Unter Einbeziehung der Katalysatorsysteme wurden geeignete Lösungsmittel für den Einsatz in TML-Systemen ausgewählt (siehe Kapitel 3.3). Dazu wurde der Einfluss von Substrat und Produkt auf das Phasenverhalten untersucht. Das Stoffsystem DMF/Decan wurde als TML-Referenzsystem festgelegt, das eine einphasige Reaktion und eine zweiphasige Phasenseparation ermöglicht. Für dieses TML-Referenzsystem wurden im Sinne einer ganzheitlichen Prozessentwicklung geeignete Betriebsfenster bezüglich der Reaktion (siehe Kapitel 3.4) und Phasenseparation (siehe Kapitel 3.5) ermittelt. Im Rahmen dieser Dissertation wurde erstmals systematisch untersucht, von welchen Faktoren das Katalysatorleaching in TML-Systemen beeinflusst wird und wie es folglich minimiert werden kann (siehe Kapitel 3.5). Angewendet wurde das Konzept der TML-Systeme erfolgreich in Recyclingexperimenten (siehe Kapitel 3.6).

3.1 Hydroformylierung des 1-Dodecens

In dieser Dissertation ist die homogene, Rhodium-katalysierte Hydroformylierung des 1-Dodecens im Labormaßstab erfolgt. Zunächst wird erläutert, welche Reaktionsprodukte bei der Hydroformylierung des 1-Dodecens entstanden sind. Im Folgenden wird zuerst die Hauptreaktion zu den Aldehyden vorgestellt, bevor die Nebenreaktionen des Substrates und anschließend die Folgereaktionen der Aldehyde dargestellt werden (siehe auch Abbildung 2.3).

Hydroformylierung des 1-Dodecens zu Aldehyden

Das gewünschte Hauptprodukt *n*-Tridecanal (TDC) wird durch die Umsetzung des 1-Dodecens unter homogener Übergangsmetallkatalyse mit Synthesegas (CO/ H₂) erhalten. Bei der Hydroformylierung langkettiger Alkene sind somit sowohl gasförmige, als auch flüssige Substrate beteiligt. In der Hydroformylierungsreaktion kann neben dem linearen *n*-Aldehyd auch der verzweigte *iso*-Aldehyd 2-Methyldodecanal (MDC) entstehen (siehe Abbildung 3.1). Das *n/iso*-Verhältnis gibt einen Hinweis darauf wie regioselektiv die Hydroformylierungsreaktion zum linearen Aldehyd verlaufen ist.

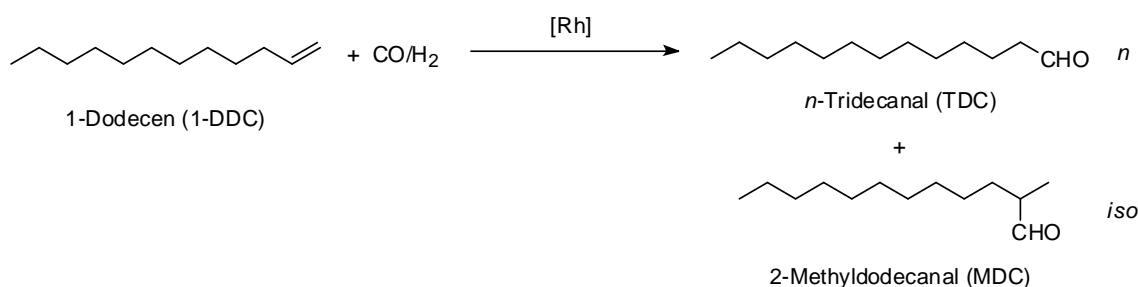


Abbildung 3.1: Reaktionsgleichung der Hydroformylierung des 1-Dodecens

Da eine Isomerisierung des Substrates auftritt, können die sich bildenden isomeren Dodecene ihrerseits in einer Hydroformylierungsreaktion zu verzweigten Aldehyden reagieren. Abbildung 3.2 beschreibt die Bildung der verzweigten Aldehyde, welche im Folgenden mit *isoAld* zusammengefasst und abgekürzt werden.

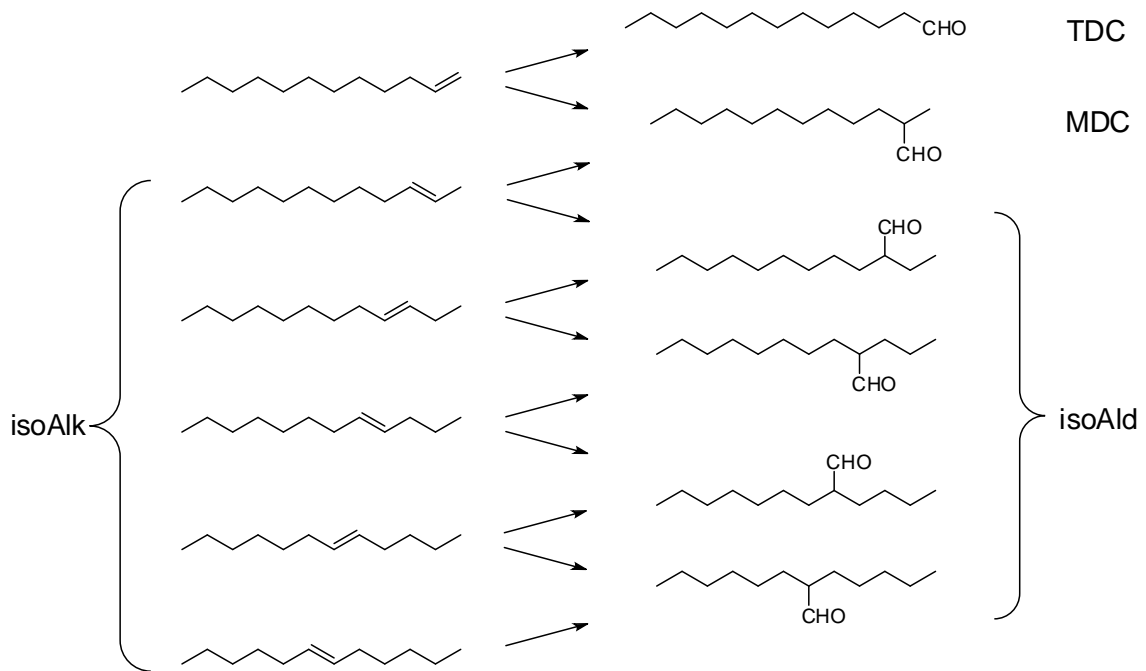


Abbildung 3.2: Bildung verzweigter Aldehyde aus isomeren Dodecenen

Isomerisierung und Hydrierung des 1-Dodecens

Eine mögliche Nebenreaktion des 1-Dodecens ist die Rhodium-katalysierte Isomerisierung. Hierbei findet eine Verschiebung der Doppelbindung entlang der Kohlenstoffkette des Substrates statt (siehe Abbildung 3.3).

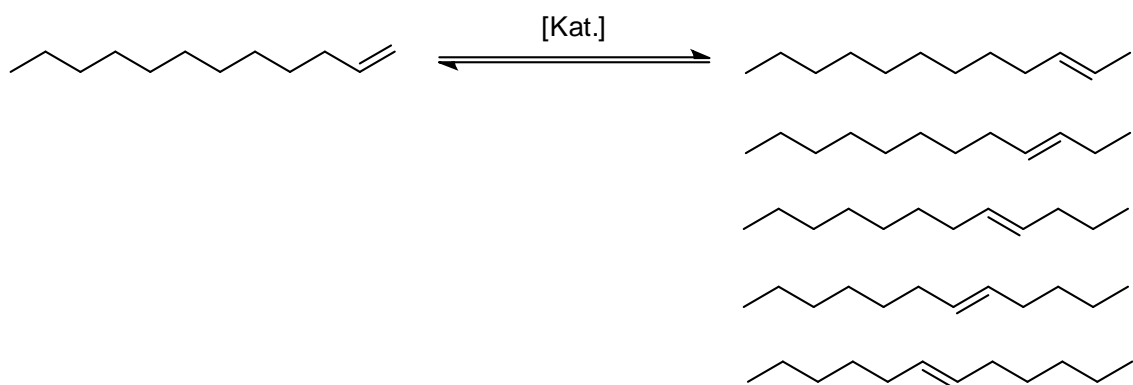


Abbildung 3.3: Reaktionsgleichung der Isomerisierung des 1-Dodecens

Eine differenzierte Auftrennung der einzelnen isomeren Dodecene ist mittels der entwickelten gaschromatographischen Analyse aufgrund der ähnlichen Polarität und Siedepunkte der Isomeren nicht möglich. Im Folgenden werden die isomeren Alkene mit isoAlk zusammengefasst und abgekürzt. Als Alkene wird die Summe des 1-Dodecens und der isomeren Dodecene bezeichnet.

Eine weitere Nebenreaktion des Substrates ist die Hydrierung der Alkene mit Wasserstoff zum Alkan, dem Dodecan (siehe Abbildung 3.4).

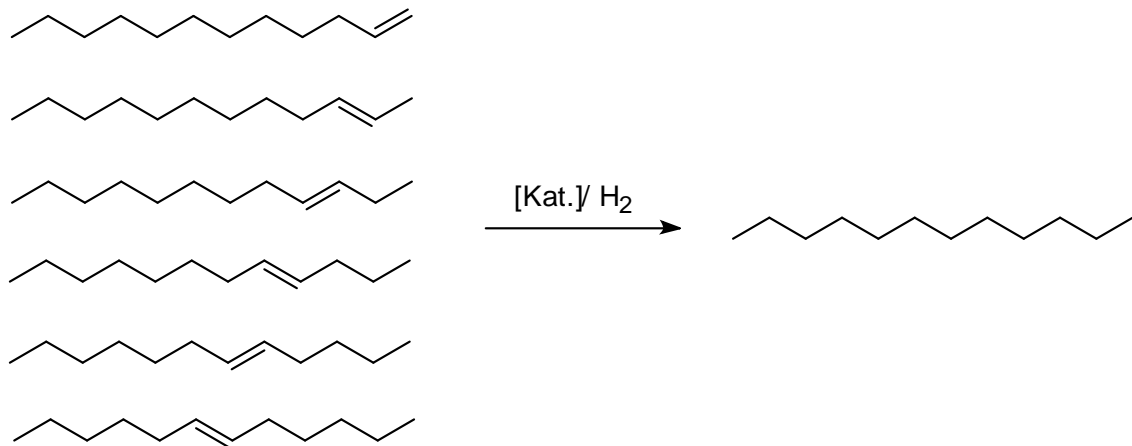


Abbildung 3.4: Reaktionsgleichung der Hydrierung der isomeren Dodecene

Folgereaktionen der Aldehyde

Die Folgereaktionen der in der Hydroformylierungsreaktion entstehenden Aldehyde werden nachstehend aufgelistet. Eine oftmals gewünschte Folgereaktion der Hydroformylierung ist die Hydrierung der gebildeten Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft die Hydrierung des *n*-Tridecanals zu *n*-Tridecanol. Auch die verzweigten Aldehyde können zu verzweigten Alkoholen umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Alkohole in Hydroformylierungsexperimenten nur in Spuren (<1 %) nachgewiesen.

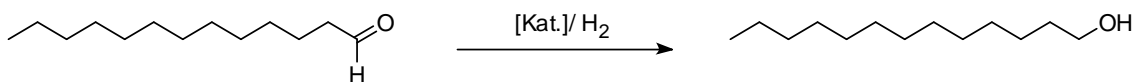


Abbildung 3.5: Reaktionsgleichung der Hydrierung von Tridecanal zu Tridecanol

Die Aldol-Kondensation stellt eine weitere Folgereaktion der Aldehyde dar. Beispielhaft wird die Aldol-Kondensation des *n*-Tridecanals aufgezeigt (siehe Abbildung 3.6). Aldol-Kondensationsprodukte können prinzipiell weiter hydriert werden. Alle möglichen Aldol-Kondensationsprodukte werden als Höhersieder zusammengefasst. Die Ausbeute der Höhersieder wird mit Y_{Aldol} angegeben. Höhersieder wurden in der Hydroformylierung von 1-Dodecen nur bei der Zugabe einer Base gebildet.

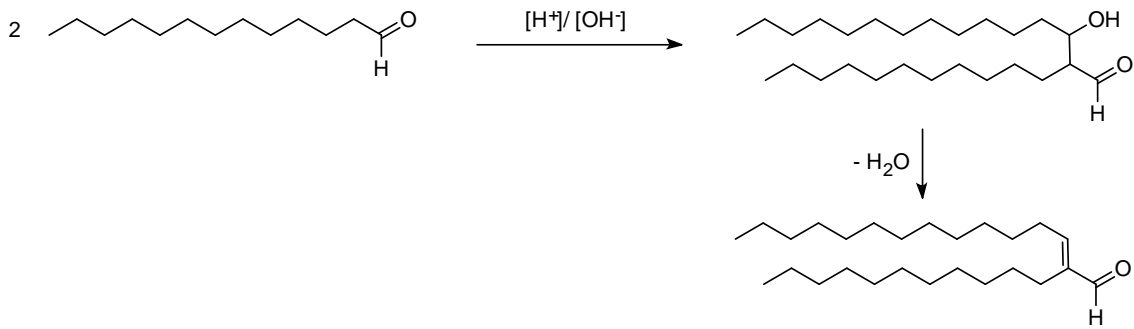


Abbildung 3.6: Reaktionsgleichung der Aldol-Kondensation von Tridecanal

Eine weitere Folgereaktion der Aldehyde ist die Oxidation zu Carbonsäuren. Im Folgenden ist beispielhaft die Oxidation des *n*-Tridecanals zur Tridecansäure dargestellt (siehe Abbildung 3.7). Die verzweigten Aldehyde können ebenfalls zu verzweigten Carbonsäuren umgesetzt werden. Im Rahmen dieser Dissertation wurden Carbonsäuren in Hydroformylierungsexperimenten nur in Spuren (<1 %) nachgewiesen.

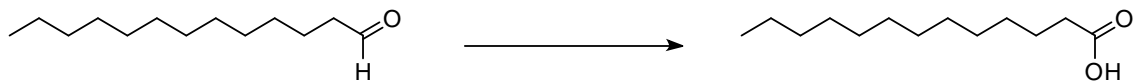


Abbildung 3.7: Reaktionsgleichung der Oxidation von Tridecanal

3.2 Katalysatorsystem

In der chemischen Industrie werden für die Hydroformylierung bislang ausschließlich Cobalt und Rhodium als Katalysatormetalle verwendet [6]. In der neueren Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf den Einsatz weiterer Metalle im Labormaßstab wie z.B. Ruthenium [98, 99], Palladium [100] und Iridium [101, 102]. Rhodium ist jedoch mit Abstand das aktivste Katalysatormetall und ermöglicht milde Reaktionsbedingungen sowie vergleichsweise hohe Regio- und Chemoselektivitäten [6].

In dieser Arbeit wurden deshalb Katalysatorsysteme auf Rhodimbasis untersucht. Das Katalysatorsystem setzt sich zusammen aus einem Rhodium-Precursor und einem Liganden.

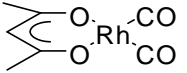
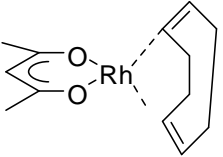
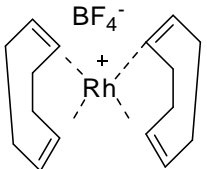
3.2.1 Rhodium-Precursorscreening

In einem systematischen Screening wurden zunächst unterschiedliche Katalysatorkomplexe ohne Ligandenzugabe in der einphasigen Hydroformylierung des 1-Dodecens getestet. Nach einer Reaktionszeit von 2 h in Toluol als Lösungsmittel wurden die Rhodium-Precursoren anhand der Produktausbeute und des *n/iso*-Verhältnisses verglichen.

Mit dem $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (Rh-1.1) wurde eine Gesamtausbeute an Aldehyden von 27 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von 40:60 erzielt (siehe Tabelle 3.1). Der Umsatz des 1-Dodecens lag nach 2 h bei über 50 %. Dieser Rhodiumkomplex ist der Referenzprecursor, der als Ausgangskomplex in dieser Dissertation eingesetzt wurde. Der Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ wird im Folgenden auch als unmodifizierter Rhodiumkomplex bezeichnet. Durch Dissoziation des Acetylacetonato-Liganden (acac) entsteht die Möglichkeit zur Komplexierung des Substrates. Der Acetylacetonato-Ligand kann nicht hydroformyliert werden und es wird angenommen, dass er sich unter Reaktionsbedingungen inert verhält.

Wurden Rhodiumprecursoren eingesetzt, die einen oder zwei Cyclooctadienyl-Liganden enthalten, wurden ähnliche Ergebnisse erzielt (Rh-1.2 und Rh-1.3) wie mit dem unmodifizierten Rhodiumkomplex. Allerdings enthält der cod-Ligand zwei Doppelbindungen und kann somit prinzipiell selbst als Substrat in der Hydroformylierung fungieren. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei Einsatz von Rhodiumkomplexen ohne Phosphorliganden generell bei etwa 40:60.

Tabelle 3.1: Screening von Rhodium-Precursoren

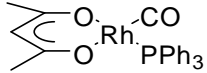
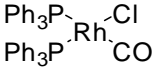
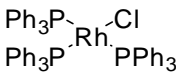
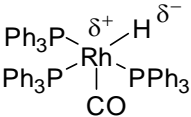
Rh-Precursor	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 Rh-1.1	55	11	9	7	26	2	40:60
 Rh-1.2	58	14	11	7	25	2	44:56
 Rh-1.3	58	13	11	9	23	2	39:61

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rhodium-Precursor, Substrat/M = 1000:1, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Wurden Rhodiumkomplexe verwendet, welche bereits Triphenylphosphanliganden enthalten (siehe Rh-2.1 bis Rh-2.3), wurden im Vergleich zum unmodifizierten Precursor höhere Ausbeuten und Umsätze bei gleicher Reaktionszeit festgestellt (siehe Tabelle 3.2). Vermutlich besitzt die Wahl des Liganden einen Einfluss auf die Aktivierung der Hydroformylierung (siehe auch Kapitel 3.4.5). Vergleichbare *n/iso*-Verhältnisse von 40:60 wurden erzielt. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei dem Wilkinson-Katalysator mit 71:29 (Rh-2.3) jedoch deutlich höher. Wie in der Literatur beschrieben, können Liganden einen deutlichen Einfluss auf das Produktspektrum und somit auf die Selektivitäten ausüben [8].

Bei Verwendung eines Hydridokomplexes (siehe Rh-2.4) wurde die bislang höchste Ausbeute an Aldehyden mit 56 % festgestellt. Es wird vermutet, dass sich durch das Vorhandensein eines Hydridokomplexes die Induktionsperiode reduziert, in der sich die katalytisch aktiven Spezies für die Reaktion bilden (siehe auch Abbildung 2.5). Dieses Phänomen ist interessant für die Verkürzung der Reaktionszeit bei diskontinuierlichen Experimenten.

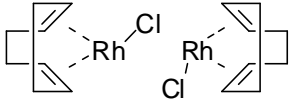
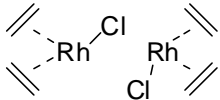
Tabelle 3.2: Screening von Phosphorligand-haltigen Rh-Precursoren

Rh-Precursor	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 Rh-2.1	83	21	16	11	33	2	44:56
 Rh-2.2	58	13	11	9	23	1	39:61
 Rh-2.3	81	16	6	0	59	0	71:29
 Rh-2.4	72	22	17	17	15	1	40:60

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rhodium-Precursor, Substrat/M = 1000:1, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Wurden dimere Rhodiumspezies (siehe Rh-3.1 und Rh-3.2 in Tabelle 3.3) oder Rhodium auf Kohlenstoff (Rh-3.3) in der Hydroformylierung eingesetzt, dann wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit dem unmodifizierten Rhodiumkomplex erzielt. Sogar der Einsatz und erstmalig auch das Recycling von Rhodium-Nanopartikeln (Rh-3.4), welche in polaren Lösungsmitteln stabilisiert wurden, war in der Hydroformylierung von 1-Dodecen möglich, wobei *n/iso*-Verhältnisse von etwa 80:20 verzeichnet wurden [103]. Als inaktiv erwiesen sich Rhodiumsalze in der Oxidationsstufe +III (Rh-3.5 und Rh-3.6). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass für den Katalysezyklus der Hydroformylierung der Wechsel zwischen den Oxidationsstufen +I und +III benötigt wird (siehe auch Abbildung 2.5).

Tabelle 3.3: Screening von dimeren und weiteren Rh-Precursoren

Rh-Precursor	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 Rh-3.1	64	15	14	13	21	1	37:63
 Rh-3.2	55	12	10	7	25	2	41:59
Fibrecat Rhodium Rh-3.3	53	10	9	6	27	2	42:58
Rh-Nanopartikel (*) Rh-3.4	69	10	2	0	55	1	81:19
RhCl ₃ *H ₂ O Rh-3.5	3	0	0	0	3	0	-
Rh(NO ₃) ₃ Rh-3.6	8	0	0	0	8	0	-

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rhodium-Precursor, Substrat/M = 1000:1, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, (*) 8,5 ml DMF (Nanopartikelherstellung [103]: Rh-Precursor in polarem Lösungsmittel und 20 bar H₂ bei 100 °C für 2 h gerührt und anschließend in der Hydroformylierung eingesetzt), 110 °C, 3 h

Zusammengefasst wurde mit den meisten Rhodium-Precursoren ein *n/iso*-Verhältnis von ungefähr 40:60 erzielt. Variieren konnte die Höhe der Ausbeute und somit auch der Umsatz des Substrates. Zur Steigerung der Ausbeute des linearen Aldehyds und des *n/iso*-Verhältnisses wurde in einem systematischen Screening der Einfluss verschiedener Liganden untersucht (siehe Kapitel 3.2.2).

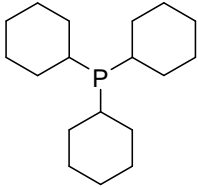
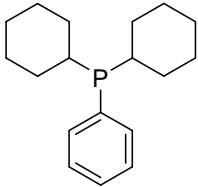
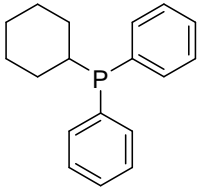
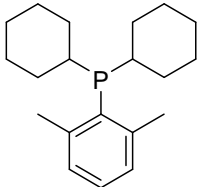
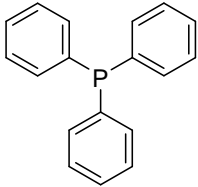
3.2.2 Ligandenscreening

Katalysatorsysteme für die Anwendung im kommerziellen Maßstab besitzen drei essentielle Aspekte: eine hohe Aktivität, Selektivität und Stabilität. Der Einsatz verschiedener Liganden kann diese Eigenschaften unterschiedlich beeinflussen [6]. In dieser Arbeit wurden deshalb in einem umfassenden und systematischen Screening Katalysatorsysteme bestehend aus dem Rh-Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und verschiedenen Liganden getestet. In der Hydroformylierung von 1-Dodecen dienen sowohl der Umsatz des Substrates, die Ausbeuten der Produkte als auch das *n/iso*-Verhältnis als Bewertungskriterien unterschiedlicher Katalysatorsysteme. Für eine deutliche Unterscheidung der regioselektiven Wirkung verschiedener Liganden wurde ein Metall/Ligand-Verhältnis (M/L) von 1:20 also ein Ligandenüberschuss eingestellt. Für die Hydroformylierung wurden verschiedene Ligandenklassen eingesetzt wie beispielsweise mono- sowie bidentate Phosphane und Phosphite als auch *N*-heterozyklische Carbene.

3.2.2.1 Monodentate Phosphanliganden

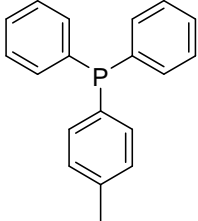
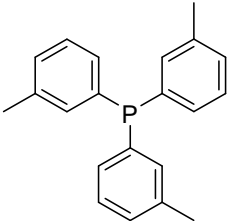
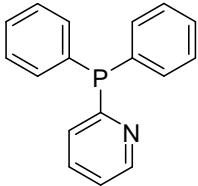
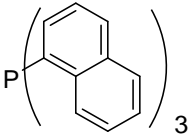
Es wurden verschiedene monodentate Phosphanliganden mit der Strukturformel PR_3 in der einphasigen Hydroformylierung von 1-Dodecen in Toluol (100 °C, 2 h) eingesetzt (siehe Tabelle 3.4). Anhand des *n/iso*-Verhältnisses konnte festgestellt werden, dass die Hydroformylierung selektiver zum linearen Aldehyd verlaufen ist, wenn Cyclohexyl- gegen Arylreste ausgetauscht wurden. Ebenfalls wurden höhere Umsätze von bis zu 99 % erzielt, wenn zwei Arylreste am Phosphoratom gebunden waren anstelle von zwei Cyclohexylgruppen. Mit dem Liganden Triphenylphosphan (L-1.5, TPP) wurden insgesamt 93 % Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von ca. 70:30 erzielt (siehe Tabelle 3.4). Bei Substitution des Arylrestes mit Methylgruppen, wurden vergleichbare Gesamtausbeuten an Aldehyden von über 90 % erreicht (siehe Tabelle 3.5). Bei Verwendung sterisch anspruchsvollerer Naphthylgruppen war der Umsatz und das *n/iso*-Verhältnis vergleichsweise geringer (siehe Tabelle 3.5).

Tabelle 3.4: Screening von Monophosphan-Liganden mit Aryl- oder Cyclohexylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	n/iso
 L-1.1	99	52	33	11	1	1	54:46
 L-1.2	94	47	24	6	16	1	61:39
 L-1.3	99	61	29	3	6	1	66:34
 L-1.4	78	26	9	0	42	1	74:26
 L-1.5	98	66	24	3	4	1	71:29

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Tabelle 3.5: Screening weiterer Monophosphan-Liganden mit Aryl- oder Cyclohexylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-1.6	99	66	25	3	4	2	71:29
 L-1.7	>99	69	25	2	4	0	72:28
 L-1.8	99	69	22	1	8	0	75:25
 L-1.9	63	18	13	7	23	2	47:53

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Um den Einfluss der Menge des Triphenylphosphanliganden auf die Hydroformylierung zu untersuchen, wurde das M/L-Verhältnis variiert (siehe Tabelle 3.6). Die Reaktion wurde einphasig in *n*-Decan durchgeführt, welches als unpolare TML-Lösungsmittelkomponente in Frage kommt (siehe auch Kapitel 3.3). Es konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem Ligandeneinsatz der Umsatz von 50 auf 99 % und das *n/iso*-Verhältnis von etwa 40:60 auf über 70:30 ansteigt. Die maximale Aldehydausbeute lag bei 89 %.

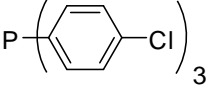
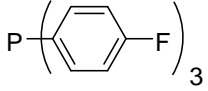
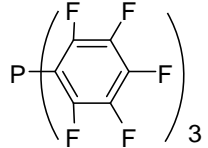
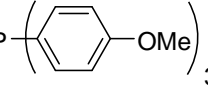
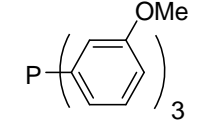
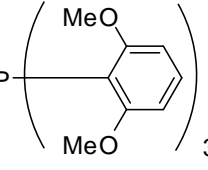
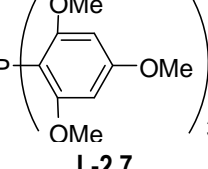
Tabelle 3.6: Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Liganden Triphenylphosphan unter Variation des M/L-Verhältnisses

M/L	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
1:0	51	8	8	6	26	2	37:63
1:1	55	8	8	6	28	2	37:63
1:2	52	9	8	5	28	2	42:58
1:5	81	33	20	8	19	1	54:46
1:10	>99	63	24	2	10	1	71:29
1:20	>99	63	21	2	12	2	74:26

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Triphenylphosphan, 8,5 ml *n*-Decan, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Bei Substitution der Arylreste mit elektronenziehenden Heteroatomen wie Cl und F sowie MeO-Gruppen wurden vergleichbare Ausbeuten von über 90 % und *n/iso*-Verhältnisse von ca. 70:30 erzielt wie mit dem Liganden Triphenylphosphan (siehe Tabelle 3.7). Festgestellt wurden allerdings ein sinkender Umsatz und eine sinkende Produktausbeute, wenn sich mehr als zwei Substituenten am Arylrest befinden (L-2.6 und L-2.7).



Tabelle 3.7: Screening von Monophosphan-Liganden mit substituierten Arylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-2.1	93	58	21	3	10	1	70:30
 L-2.2	99	66	24	2	5	2	71:29
 L-2.3	63	14	14	13	20	2	35:65
 L-2.4	99	68	25	2	3	1	71:29
 L-2.5	99	70	24	2	2	1	73:27
 L-2.6	>99	10	1	4	80	5	67:33
 L-2.7	11	4	1	0	6	0	74:26

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

In der folgenden Tabelle 3.8 sind die Ergebnisse der Hydroformylierungen mit monodentaten Liganden aufgezeigt, die zwei Phenylreste enthalten. Sie ergeben ebenfalls ein *n/iso*-Verhältnis von ca. 70:30. Lediglich die Allylverbindung L-3.5 wies eine geringere Regioselektivität auf.

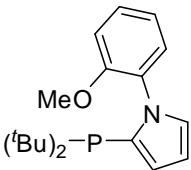
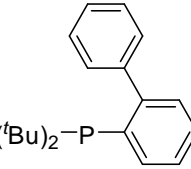
Tabelle 3.8: Screening von Monophosphan-Liganden mit zwei Phenylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	n/iso
Ph ₂ -P-H L-3.1	97	49	19	3	24	2	69:31
Ph ₂ -P-Cl L-3.2	99	67	25	2	5	0	72:28
Ph ₂ -P-SiMe ₃ L-3.3	31	19	9	0	3	0	68:32
(Ph) ₂ -P-  L-3.4	98	63	29	2	4	0	67:33
(Ph) ₂ -P-  L-3.5	94	56	22	8	7	1	56:44

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Wurden monodentate Phosphorliganden mit zwei *tert*-Butylresten verwendet, dann lag das n/iso-Verhältnis bei ca. 40:60 (siehe Tabelle 3.9). Es wurden geringere Ausbeuten erzielt als mit Triphenylphosphan.

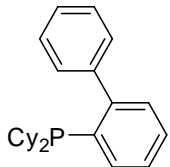
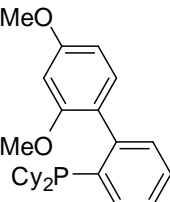
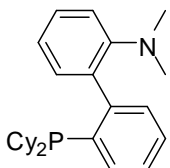
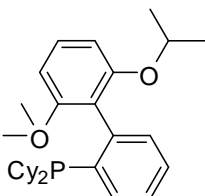
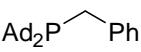
Tabelle 3.9: Screening von Monophosphan-Liganden mit tert-Butylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	n/iso
 L-4.1	63	17	13	10	21	2	42:58
 L-4.2	69	21	16	13	18	1	42:58

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

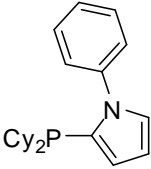
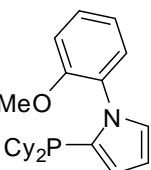
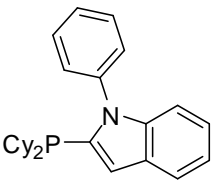
Monodentate Phosphorliganden mit zwei Cyclohexylresten haben ein *n/iso*-Verhältnis von ca. 60:40 ergeben (siehe Tabelle 3.10 und Tabelle 3.11). Das Produktspektrum stimmt mit dem des Liganden P(Cy)₂(Ph) L-1.2 aus Tabelle 3.4 überein.

Tabelle 3.10: Screening von Monophosphan Liganden mit Dicyclohexylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-5.1	97	53	28	5	10	1	61:39
 L-5.2	96	53	25	11	6	1	62:38
 L-5.3	98	46	18	3	24	7	68:32
 L-5.4	>99	53	38	1	7	1	58:42
 L-5.5	>99	54	38	6	1	1	56:44

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Tabelle 3.11: Screening weiterer Stickstoff-haltiger Monophosphan-Liganden mit Dicyclohexylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-5.6	98	53	34	2	9	0	60:40
 L-5.7	98	54	34	2	8	0	60:40
 L-5.8	98	54	31	1	11	1	62:38

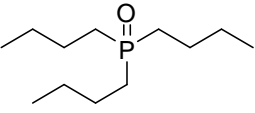
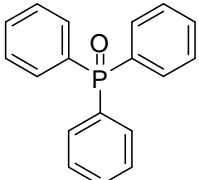
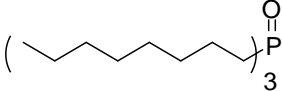
Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Zusammenfassend hat das Ligandenscreening der monodentaten Phosphorliganden ergeben, dass ein Zusammenhang zwischen dem Aufbau des Liganden und dem *n/iso*-Verhältnis besteht. So haben Liganden mit zwei *tert*-Butylresten ein *n/iso*-Verhältnis von ca. 40:60 ergeben, während Liganden mit zwei Cyclohexylresten ein Verhältnis von ca. 60:40 generiert haben. Liganden mit zwei Phenylresten also Liganden, die ähnlich wie Triphenylphosphan aufgebaut sind, haben meist Umsätze von bis zu 99 % erzielt und Aldehydausbeuten über 90 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von ca. 70:30. Triphenylphosphan wurde aufgrund der guten kommerziellen Zugänglichkeit in weiteren Untersuchungen exemplarisch für die Ligandenklasse der monodentaten Phosphorliganden betrachtet.

3.2.2.2 Phosphoroxide

Wurden Phosphoroxide mit der Strukturformel $O=PR_3$ zu der Hydroformylierungsreaktion hinzugegeben, hat sich Tridecanal zu ca. 10 % gebildet mit einem *n/iso*-Verhältnis von 40:60 (siehe Tabelle 3.12). Der Umsatz lag bei etwa 50 %. Dieses Produktspektrum wurde auch in Reaktionen ohne Ligandenzugabe mit dem unmodifizierten Rhodiumkomplex erzielt (siehe Tabelle 3.1). Das Phosphoratom von Phosphoroxiden besitzt kein freies Elektronenpaar, welches eine Wechselwirkung mit einem Metallzentrum eingehen könnte. Bei der Zugabe von oxidierten Liganden hat das unmodifizierte Rhodium die Reaktion katalysiert. Der Ligand hat keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum besessen.

Tabelle 3.12: Screening von Phosphoroxiden

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-6.1	51	8	7	5	29	2	40:60
 L-6.2	56	11	10	8	25	2	39:61
 L-6.3	55	11	10	7	25	2	40:60

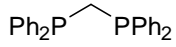
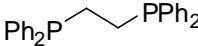
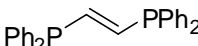
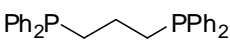
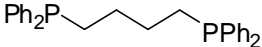
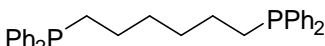
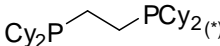
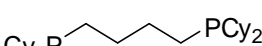
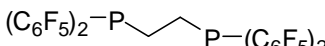
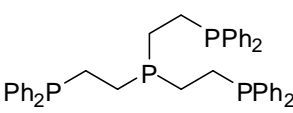
Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

3.2.2.3 Bidentate Phosphanliganden

Bei Einsatz von monodentaten Liganden werden laut Literatur teilweise hohe Überschüsse benötigt, um hohe Regioselektivitäten zu erzielen. Bidentate Liganden bieten durch Chelatbildung den Vorteil einer regioselektiven Reaktionsführung und verringern so den Einsatz des benötigten Liganden [4, 5]. In dieser Arbeit wurden deshalb verschiedene bidentate Phosphanliganden in der einphasigen Hydroformylierung von 1-Dodecen eingesetzt.

Im Folgenden wurden Bisdiphenylphosphan-Liganden unter Variation der Kohlenstoffverbrückung getestet (siehe Tabelle 3.13). Unter Verwendung des Liganden L-7.1 wurden nur 1 % Aldehyde gebildet. Mit Diphosphanen, die über mindestens zwei CH- oder CH₂-Atome verbrückt sind (L-7.2 bis L-7.4), wurde ein *n/iso*-Verhältnis von ca. 50:50 erreicht. Ob es sich bei der Verbrückung um eine Einfach- oder Doppelbindung handelt, hatte keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum (L-7.2 und L-7.3). Enthält die Verbrückung mehr als vier Kohlenstoffatome, hat sich jedoch das *n/iso*-Verhältnis auf über 60:40 (L-7.5 und L-7.6) erhöht. Die Aldehydausbeute stieg ebenfalls auf maximal 95 % an (L-7.6). Auch elektronenziehende Substituenten haben einen positiven Einfluss auf die Bildung des linearen Aldehyds gezeigt (L-7.9). Wie auch bei den monodentaten Liganden wurden höhere *n/iso*-Verhältnisse mit Phenyl- anstelle von Cyclohexylresten am Phosphoratom erzielt. Der Vergleich der bidentaten mit den monodentaten Liganden zeigt, dass unter Verwendung der bidentaten Liganden generell weniger isomere Aldehyde gebildet wurden (siehe Kapitel 3.2.2.1).

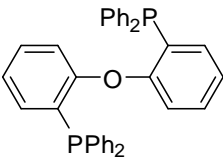
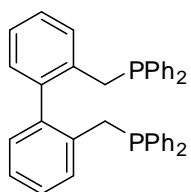
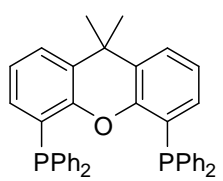
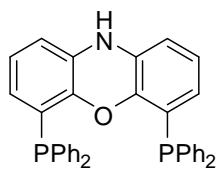
Tabelle 3.13: Screening von Diphosphan-Liganden mit Phenyl- oder Cyclohexylresten

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-7.1	3	1	0	0	2	0	68:32
 L-7.2	48	23	23	0	2	0	50:50
 L-7.3	48	24	22	0	4	0	53:37
 L-7.4	26	11	12	0	3	0	49:51
 L-7.5	67	47	15	0	4	1	71:29
 L-7.6	98	69	26	0	3	0	72:28
 L-7.7	58	32	22	0	4	0	59:41
 L-7.8	10	5	3	0	2	0	62:38
 L-7.9	63	31	22	0	10	0	58:42
 L-7.10	2	0	0	0	2	0	-

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, (*) 20 h

Weitere Diphosphate wurden in der Hydroformylierung des 1-Dodecens eingesetzt (siehe Tabelle 3.14). Mit den Liganden DPEPhos L-8.1 und BISBI L-8.2 wurden hohe Produktausbeuten über 80 % mit *n/iso*-Verhältnissen von über 85:15 erzielt.

Tabelle 3.14: Screening weiterer Diphosphan-Liganden

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-8.1	98	70	12	0	16	0	85:15
 L-8.2	99	80	6	0	10	3	93:7
 L-8.3	98	77	2	0	16	3	97:3
 L-8.4	96	86	1	0	7	2	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

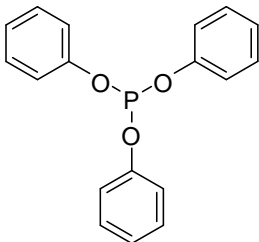
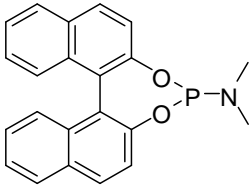
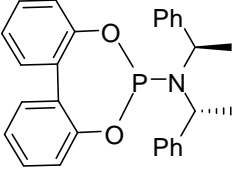
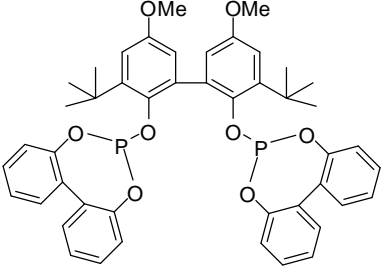
Wie bereits aus der Literatur bekannt, können die Liganden Xantphos L-8.3 und Nixantphos L-8.4 das Produktspektrum zu Gunsten des linearen Aldehyds verschieben [8]. Xantphos und Nixantphos haben ein hohes *n/iso*-Verhältnis von bis zu 98:2 bei Aldehydausbeuten von über 80 % ermöglicht. Deswegen wurden Xantphos und Nixantphos in weiteren Untersuchungen exemplarisch für die Ligandklasse der bidentaten Phosphorliganden betrachtet.

3.2.2.4 Mono- und bidentate Phosphitliganden

In der Hydroformylierung von 1-Dodecen wurden verschiedene Phosphitliganden mit der Strukturformel POR₃ eingesetzt (siehe Tabelle 3.15). Bei Verwendung des monodentaten Triphenylphosphit L-9.1 wurde eine hohe Aldehydausbeute von 87 % mit einem *n/iso*-Verhältnis von 65:35 erzielt. Mit den Phosphoramiditen L-9.2 und L-9.3

wurden ebenfalls hohe Ausbeuten an Aldehyden erreicht, wobei jedoch kein eindeutiger Trend beim *n/iso*-Verhältnis festgestellt wurde. Mit dem bidentaten Phosphitliganden Biphephos L-9.4 wurden 80 % Tridecanal mit einem sehr hohen *n/iso*-Verhältnis von 99:1 gebildet. In weiteren Untersuchungen wurde Triphenylphosphit exemplarisch für die monodentaten Phosphite betrachtet und der Ligand Biphephos als bidentates Phosphit.

Tabelle 3.15: Screening von Monophosphit-, Monophosphoramidit- und Diphosphit-Liganden

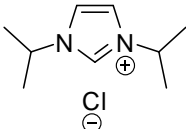
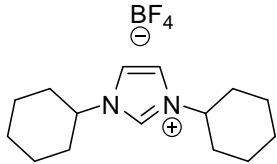
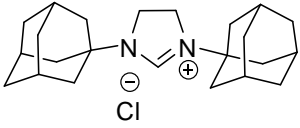
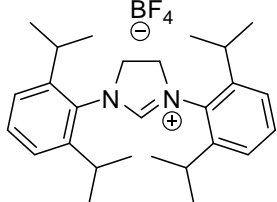
Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
 L-9.1	96	56	27	4	8	1	65:35
 L-9.2	93	64	22	0	7	0	74:26
 L-9.3	98	49	39	14	5	1	52:48
 L-9.4	99	80	1	0	14	4	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

3.2.2.5 Carbenliganden

Es wurden unterschiedlich substituierte *N*-heterozyklische Carbenliganden (NHC-Liganden) in der Hydroformylierung von 1-Dodecen eingesetzt. Die Imidazoliumvorstufen wurden *in-situ* mit der Base Kalium-*tert*-butanolat zum Carben generiert, welches dann in der Lage war eine Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms zum Rhodium einzugehen. Mit aliphatischen Seitenketten (L-10.1 und L-10.2 in Tabelle 3.16) wurden maximale Aldehydausbeuten von 10 % bei einer Reaktionszeit von 20 h erzielt. Der Umsatz lag unter 15 %. Mit dem Liganden L-10.3 ist keine Hydroformylierung erfolgt. Bei Einsatz des L-10.4 wurde eine Aldehydausbeute von insgesamt 22 % erreicht. Es wurden *n/iso*-Verhältnisse von ca. 60:40 erzielt. Aufgrund der Anwesenheit einer Base haben sich geringe Mengen Höhersieder gebildet. Eine Hydrierung des Substrates wurde nicht festgestellt.

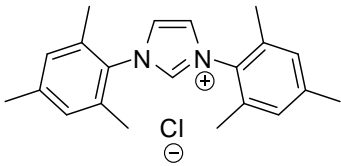
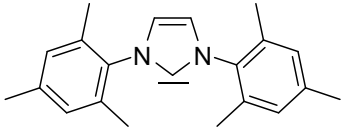
Tabelle 3.16: Screening von Carbenliganden

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Aldol} [%]	<i>n/iso</i>
 L-10.1	14	6	4	0	3	1	62:38
 L-10.2	11	4	3	0	3	1	62:38
 L-10.3	5	0	0	0	5	0	-
 L-10.4	52	14	8	0	27	3	63:37

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, Base = K^tOBu, Base/L = 5:1, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 20 h

Unter Verwendung der Carbenvorstufe ImesCl L-10.5 wurden nach 20 h Aldehydausbeuten von ca. 80 % erzielt (siehe Tabelle 3.17). Das *n/iso*-Verhältnis lag bei ca. 55:45. Obwohl große Mengen an 2-Methyldodecanal gebildet wurden, haben sich die weiteren verzweigten Aldehyde nur in Spuren gebildet. Die Carbenliganden haben somit ein anderes Produktspektrum als bidentate Phosphorliganden erzeugt (siehe Tabelle 3.14). Es wurden bis zu 5 % Höhsieder detektiert.

Tabelle 3.17: Einsatz von ImesCl in der Hydroformylierung des 1-Dodecens

Ligand	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	Y _{Aldol} [%]	<i>n/iso</i>
 L-10.5	42	36	1	9	1	5	53:47
 L-10.6	43	33	3	12	1	5	54:46

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, Base = K^tOBu, Base/L = 5:1, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 20 h

Bei Verkürzung der Reaktionszeit auf 2 h wurden 46 % Aldehyde gebildet mit einem *n/iso*-Verhältnis von 47:53 (siehe Tabelle 3.18). Die Ausbeute des verzweigten 2-Methyldodecanal lag höher als die des Tridecanals. Die Ausbeute der isomeren Dodecene war mit 3 % gering. Die Nebenproduktbildung lag bei der Verwendung von Carbenliganden generell geringer als bei Phosphorliganden (siehe z.B. Kapitel 3.2.2.1).

Tabelle 3.18: Variation des Base/L-Verhältnisses bei Einsatz von ImesCl

Base/L	X _{1-DCC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	Y _{Aldol} [%]	<i>n/iso</i>
5:1	51	22	24	0	3	0	2	47:53
10:1	63	26	29	0	5	0	3	47:53

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, Base = K^tOBu, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

Wurde die Zugabe der Base erhöht, dann konnte die Ausbeute an Aldehyden gesteigert werden, wobei mit Zunahme der Basenmenge auch vermehrt Höhsieder gebildet wurden. Die Base hatte keinen Einfluss auf die Regioselektivität.

Zusammenfassend wird mit *N*-heterozyklischen Carbenliganden ein anderes Produktspektrum als mit Phosphorliganden erhalten. Es werden maximale *n/iso*-Verhältnisse von 47:53 erzielt. Es konnte keine Hydrierung zum Alkan beobachtet werden und die Isomerisierung des Substrates ist langsamer erfolgt. Aber ebenso werden längere Reaktionszeiten für hohe Aldehydausbeuten in der Hydroformylierungsreaktion mit *N*-heterozyklischen Carbenliganden benötigt. Der Einsatz der Base, die zur Erzeugung der Carbenspezies benötigt wird, führt zur Bildung von unerwünschten Höhsiedern. Aus diesen Gründen wurden in folgenden Untersuchungen Phosphorliganden in der Hydroformylierungsreaktion verwendet.

3.2.3 Zusammenfassung Katalysatorsystem

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Katalysatorsysteme bestehend aus einem Rhodium-Precursor und unterschiedlichen Liganden für die Hydroformylierung von 1-Dodecen getestet. Das Produktspektrum der für die Ligandenklassen ausgewählten Phosphorliganden ist in Abbildung 3.8 zusammengefasst (siehe auch Tabelle 3.19). Mit den beiden monodentaten Phosphorliganden Triphenylphosphan und Triphenylphosphit wurden in der Hydroformylierung von 1-Dodecen hohe Aldehydausbeuten von über 90 % erreicht. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei etwa 70:30.

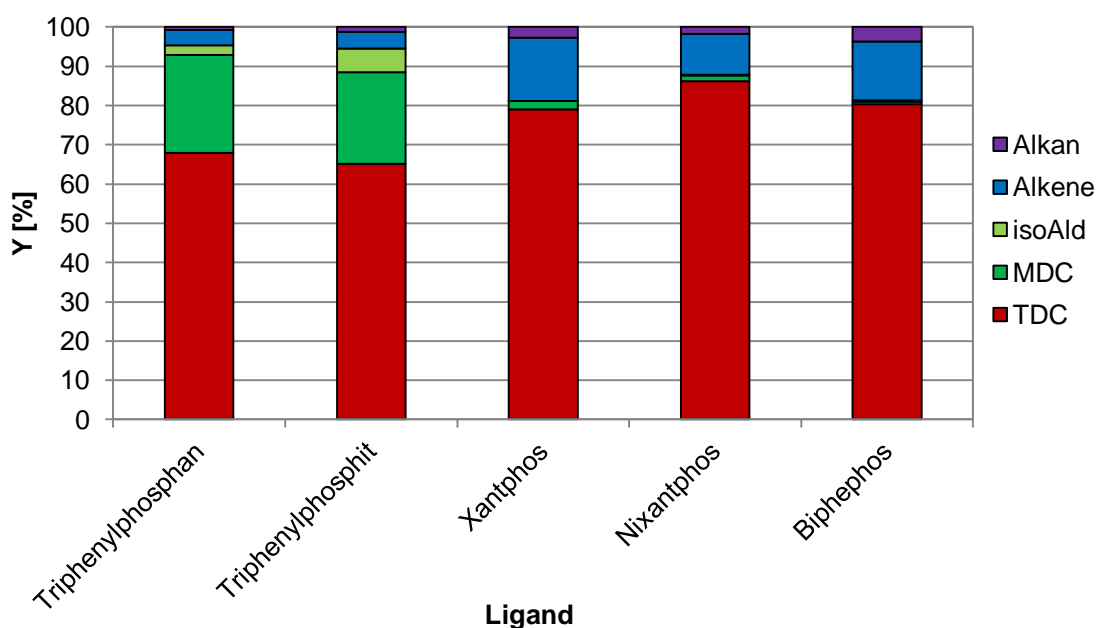


Abbildung 3.8: Produktspektrum der Referenzliganden in der Hydroformylierung

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h

Eine selektivere Reaktionsführung zum linearen Aldehyd konnte mit bidentaten Phosphanliganden wie Xantphos und Nixantphos gewährleistet werden (siehe Abbildung 3.8 und Tabelle 3.19). Mit Nixantphos wurde eine Tridecanalausbeute von 86 % erreicht. Die höchste Regioselektivität zum linearen Aldehyd wurde mit einem *n/iso*-Verhältnis von 99:1 bei der Verwendung des bidentaten Phosphitliganden Biphephos erzielt. Somit konnten im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich zur Literatur sowohl höhere Aldehydausbeuten, als auch Regioselektivitäten bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen erzielt werden [74].

Tabelle 3.19: Hydroformylierungsergebnisse der Referenzliganden

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{Aldehyde} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
Triphenylphosphan L-1.5	98	93	4	1	68	71:29
Triphenylphosphit L-8.1	96	87	8	1	66	65:35
Xantphos L-7.3	98	79	16	3	84	97:3
Nixantphos L-7.4	96	87	7	2	90	98:2
Biphephos L-8.4	99	81	14	4	81	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:20, 8,5 ml Toluol, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h

In weiteren Untersuchungen wurde Rh(acac)(CO)₂ als Rhodium-Precursor verwendet. Durch den Einsatz verschiedener Liganden konnte das *n/iso*-Verhältnis und die Aldehydgesamtausbeute deutlich gesteigert werden. Folgende Referenzliganden wurden in weiteren Experimenten stellvertretend für verschiedene Phosphorligandklassen berücksichtigt (siehe Abbildung 3.9). Als kommerziell sehr gut zugängliches monodentates Phosphan wurde Triphenylphosphan verwendet. Zum Vergleich wurde das strukturell analoge monodentate Phosphit Triphenylphosphit betrachtet. Als bidentate Phosphane wurden Xantphos und Nixantphos eingesetzt. Stellvertreter der bidentaten Phosphite war der Ligand Biphephos.

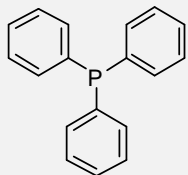
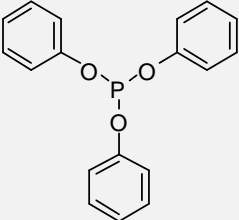
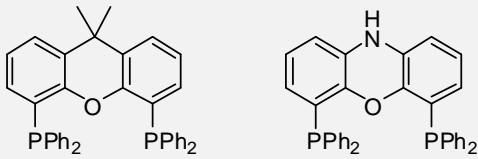
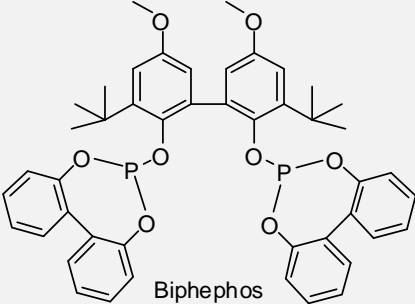
	Phosphan	Phosphit
monodentat	 <p>Triphenylphosphan</p>	 <p>Triphenylphosphit</p>
bidentat	 <p>Xantphos</p> <p>Nixantphos</p>	 <p>Biphephos</p>

Abbildung 3.9: Referenzliganden verschiedener Phosphorligandklassen

3.3 TML-System

Im vorherigen Kapitel wurden die Untersuchungen zum Katalysatorsystem vorgestellt, welches aus einem Rhodium-Precursor und geeigneten Phosphorliganden besteht. Das Übergangsmetall Rhodium ist vergleichsweise kostenintensiv aufgrund der Seltenheit und seiner aufwändigen Gewinnung [6]. Aus diesem Grund ist ein möglichst vollständiges Katalysatorrecycling erstrebenswert. Deshalb wurde im Rahmen dieser Dissertation das Konzept der TML-Systeme für das Katalysatorrecycling angewendet.

Im Folgenden werden die interdisziplinären Untersuchungen der chemischen und physikalischen Grundlagen von TML-Systemen in der Hydroformylierung von 1-Dodecen präsentiert. Zunächst wurden anhand von Auswahlkriterien potentielle Lösungsmittelkomponenten für TML-Systeme festgelegt (siehe Kapitel 3.3.1). Anschließend wurde das Phasenverhalten des TML-Referenzsystems DMF/Decan untersucht, um geeignete Betriebsfenster bezüglich der Temperatur sowie der Zusammensetzung der Reaktionslösung für die Anwendung in der Hydroformylierungsreaktion zu ermitteln (siehe Kapitel 3.3.2). Weitere polare Lösungsmittelkomponenten wurden für den Einsatz in TML-Systemen mit unpolaren Alkanen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen betrachtet (siehe Kapitel 3.3.3).

3.3.1 Auswahlkriterien für TML-Lösungsmittelkomponenten

Für die Auswahl von geeigneten Lösungsmittelkandidaten für TML-Systeme wurden folgende Kriterien betrachtet. Das Lösungsmittelsystem muss sich in der Reaktion inert verhalten, da Inhibierungen und Nebenreaktionen unerwünscht sind. Voraussetzung für eine erfolgreiche Flüssig-Flüssig Separation ist der flüssige Aggregatzustand bei Separationstemperatur. Weitere Auswahlkriterien sind thermische Stabilität sowie möglichst geringe Toxizität. Von Vorteil ist das mögliche Recycling der Lösungsmittel z.B. durch Trennung aufgrund eines niedrigen Siedepunktes. Entscheidend können aber auch die Handhabung, Verfügbarkeit, Reinheit und der Preis eines Lösungsmittels sein [4, 5].

Definitionsgemäß liegt ein TML-System bei Reaktionstemperatur einphasig und bei Separationstemperatur zweiphasig vor (siehe Kapitel 2.2.1). Es ist erwünscht, dass die Mischungslücke während der Reaktion möglichst klein und bei der Separation möglichst groß ist. Das Konzept beinhaltet darüber hinaus, dass sich das

Katalysatorsystem in einem polaren Lösungsmittel löst und die Produkte mit der unpolaren Phase abgetrennt werden [4, 5].

Diese Anforderungen sollen in einem TML-System für die Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal erfüllen. Die Trennung im Phasenseparationsschritt nach der Hydroformylierung erfolgt aufgrund der Polaritätsunterschiede der Lösungsmittel. Das entscheidende Kriterium für das Phasenverhalten eines TML-Systems für die Hydroformylierung von 1-Dodecen ist demnach die Polarität. Einen Hinweis auf die Polarität eines Stoffes gibt beispielsweise das Dipolmoment, die Dielektrizitätskonstante oder der *Hansen-Parameter* [4, 5].

3.3.2 Das TML-Referenzsystem DMF/Decan

Da jeder hinzugefügte Stoff nach der Reaktion wieder aufwändig mit zusätzlichen Kosten entfernt werden muss [4, 5], wurden für TML-Systeme bevorzugt Zwei-Komponentensysteme betrachtet. Für ein Zwei-Komponentensystem werden ein polares und ein unpolares Lösungsmittel benötigt. Langkettige Alkane wie beispielsweise *n*-Decan eignen sich als unpolare Lösungsmittelkomponente [4, 5]. Mit länger-kettigen Alkanen kann der Polaritätsunterschied zum polaren Lösungsmittel zusätzlich gesteigert werden, was sich günstig auf den Separationsschritt aufgrund einer größeren Mischungslücke auswirkt [104]. Als unpolare Lösungsmittelkomponente wurde *n*-Decan festgelegt. Die polare Lösungsmittelkomponente DMF hat sich in Vorversuchen für den Einsatz in der Hydroformylierung als geeignet erwiesen [105].

Im Folgenden wurde überprüft, ob die Anforderungen an das gewünschte Phasenverhalten des Zwei-Komponenten TML-Systems DMF/*n*-Decan erfüllt werden. Es wurden experimentell Phasendiagramme mittels Titration ermittelt (siehe Kapitel 5.4). Bei der methodischen Untersuchung des Reaktionsschrittes wurde der Einfluss des Substrates 1-Dodecen untersucht. Für den Separationsschritt wurde exemplarisch Dodecanal (C₁₂-Aldehyd) als Ersatzstoff betrachtet, da das Produkt Tridecanal (C₁₃-Aldehyd) kommerziell nicht erhältlich war. Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches wurde im Rahmen der thermodynamischen Teilprojekte experimentell überprüft, dass eine Übertragung der Ergebnisse von Dodecanal auf Tridecanal gerechtfertigt ist. Die nachfolgenden Untersuchungen zum Phasenverhalten des TML-Systems DMF/*n*-Decan sollten Aufschluss über mögliche Arbeitspunkte für die Hydroformylierung im Reaktions- sowie Phasenseparationsschritt liefern.

In Bezug auf den Reaktionsschritt wurde zunächst das Phasendiagramm des binären Systems DMF/Decan betrachtet (siehe Abbildung 3.10). Dabei wurde untersucht, bei welcher Temperatur verschiedene Zusammensetzungen dieses binären Systems einphasig werden. Bei den Angaben in Abbildung 3.10 handelt es sich um Gewichtsanteile. Die Abbildung 3.10 zeigt, dass oberhalb einer Temperatur von 86 °C alle Gemische einphasig vorlagen. Die „upper critical solution temperature“ (UCST) liegt also bei 86 °C. Laut Literaturangaben liegt die kritische Mischungstemperatur bei 84,6 °C [106, 107]. Zusätzliche Komponenten verändern die Mischungslücke und setzen so die Temperatur herab, bei der das System einphasig wird [104]. Für die Hydroformylierung in dem TML-System DMF/*n*-Decan kann deshalb angenommen werden, dass unter Reaktionsbedingungen (Temperaturbereich 90-120 °C, siehe Kapitel 3.4.1) Homogenität oberhalb einer Temperatur von 80°C gewährleistet ist (siehe auch Kapitel 3.5.1).

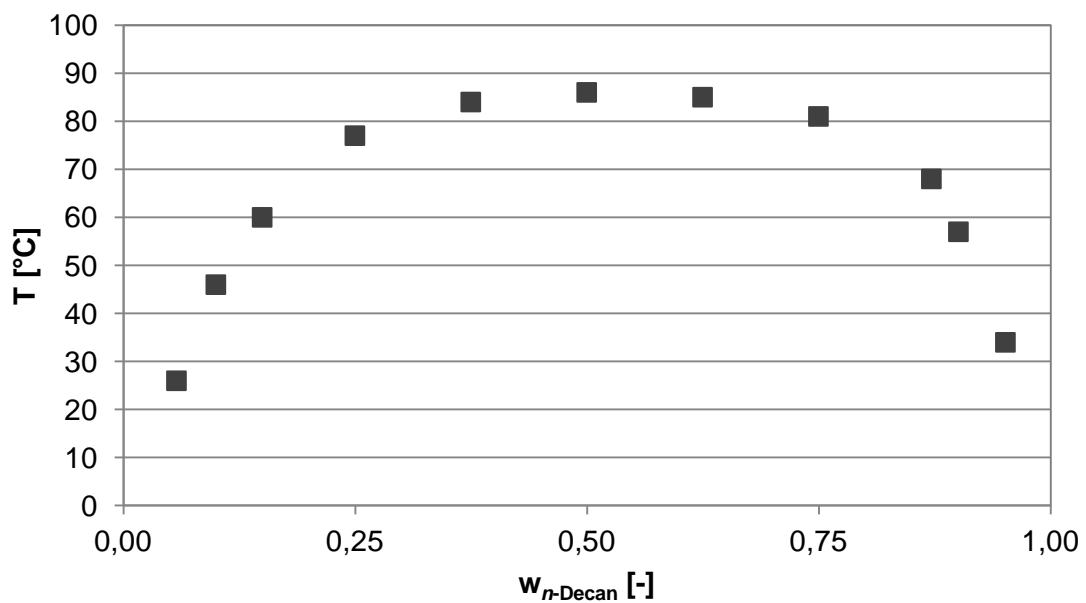


Abbildung 3.10: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des binären Systems DMF/*n*-Decan

Bezüglich des Reaktionsschrittes wurde der Einfluss des Substrates auf das Phasenverhalten des TML-Systems DMF/*n*-Decan untersucht. Dazu wurden bei verschiedenen Temperaturen die Binodalkurven des ternären Systems 1-Dodecen/DMF/*n*-Decan ermittelt und die entsprechenden Gewichtsanteile in ein Dreiecksdiagramm eingetragen (siehe Abbildung 3.11). Bei Raumtemperatur erstreckt sich die geschlossene Mischungslücke über den Großteil des Dreiecksdiagramms. Mit

steigender Temperatur verkleinert sich die Mischungslücke. Es liegt hier also eine Temperaturabhängigkeit des Phasenverhaltens vor.

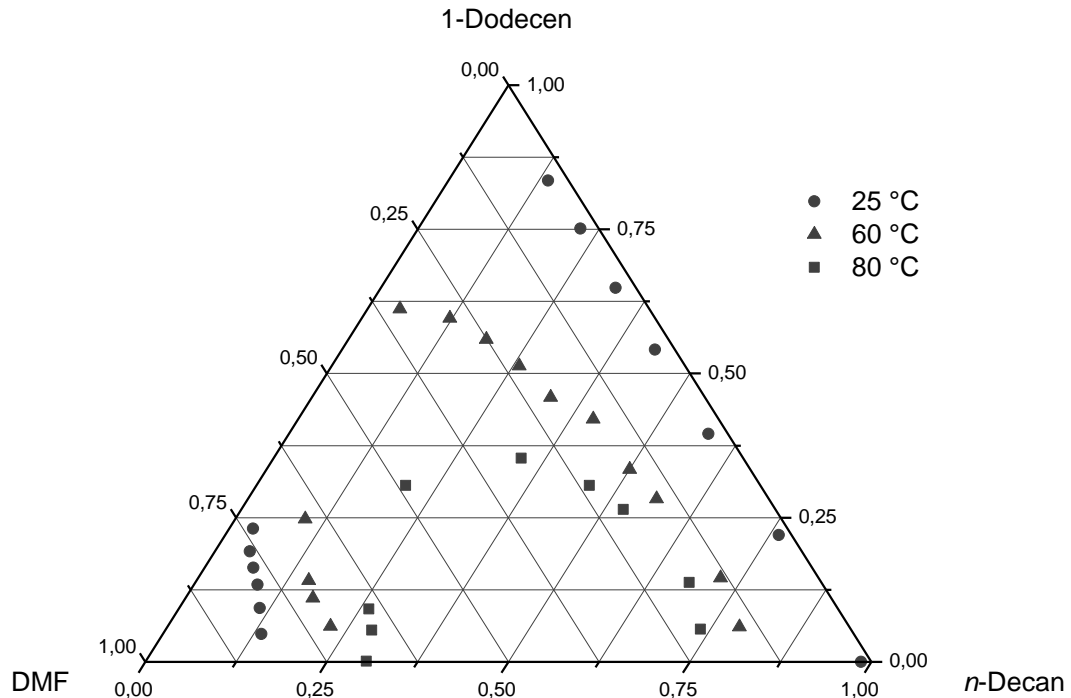


Abbildung 3.11: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems 1-Dodecen/DMF/*n*-Decan bei Variation der Temperatur

In Bezug auf den Separationsschritt ist insbesondere die Binodalkurve bei 25 °C von Interesse, da die Phasenseparation im TML-System bevorzugt bei Raumtemperatur stattfindet. Der Einfluss des langkettigen Aldehyds auf das Phasenverhalten wurde exemplarisch für das ternäre System Dodecanal/DMF/*n*-Decan ermittelt (siehe Abbildung 3.12). Bei den Angaben in Abbildung 3.12 handelt es sich um Gewichtsanteile. Die Vermessung des ternären Stoffsystems ergab eine geschlossene Mischungslücke. Der langkettige Aldehyd wirkt im Vergleich zum langkettigen Alken stärker lösungsvermittelnd. Oberhalb von 0,25 Gewichtsanteilen des Aldehyds liegt das System homogen vor. Übertragen auf das TML-System und dessen Anwendung in der Hydroformylierung bedeutet dies, dass eine Phasentrennung bei Produktanteilen unterhalb von 0,25 erzielt werden kann. Das heißt im Umkehrschluss, dass bei hohen Aldehydanteilen über 0,25 keine Phasentrennung möglich ist (siehe Kapitel 3.5.4). Als Betriebsfenster für die Hydroformylierung von Dodecen zu Tridecanal in dem

TML-System DMF/*n*-Decan ergibt sich demnach das heterogene Gebiet unterhalb der Binodalkurve des ternären Systems DMF/Decan/Aldehyd.

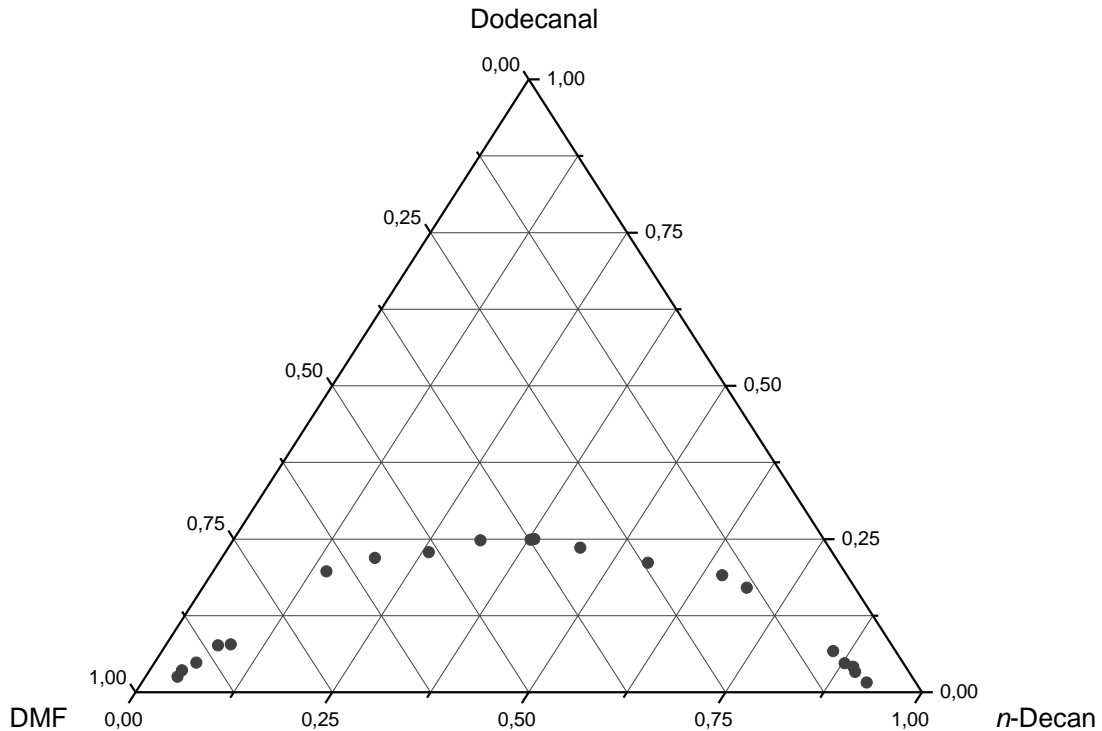


Abbildung 3.12: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurve des ternären Systems Dodecanal/DMF/*n*-Decan bei 25 °C

Die Herausforderung bei der Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittelsystems für die diskontinuierliche Hydroformylierung besteht darin, dass ein dynamisches System vorliegt und sich während der Reaktion die Polarität der Reaktionslösung stark ändert. So entsteht aus einem unpolaren Stoff, dem langkettigen Alken, ein im Vergleich polarer Aldehyd. Beide Komponenten besitzen einen lösungsvermittelnden Charakter, wobei dieser beim Aldehyd aufgrund der Carbonylfunktion deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Separationsschritt ist eine möglichst große Mischungslücke gewünscht, wobei jedoch das lösungsvermittelnde Produkt dafür sorgt, dass sich der Arbeitsbereich für die Separation verkleinert. Es liegen gegenläufige Effekte vor. Die Lage der Mischungslücke im Separationsschritt bestimmt die Wahl des Betriebsfensters der Reaktion und somit die Zusammensetzung der Reaktionslösung in einem TML-System. Die Kombination des Reaktions- und Phasenseparationsschrittes ist aufgrund der geringen Überlappung der Betriebsfenster eine große Herausforderung.

Zusammengefasst vereint das Referenzsystem DMF/*n*-Decan alle Anforderungen eines TML-Systems. Es ist sowohl Homogenität während der Reaktion bei Temperaturen über 80 °C gewährleistet als auch Heterogenität im Separationsschritt bei 25 °C bei Aldehydanteilen unter 0,25. Das TML-Referenzsystem DMF/*n*-Decan wurde zur Untersuchung der chemischen Grundlagen des Reaktions- und Phasenseparationsschrittes verwendet (siehe Kapitel 3.4 und 3.5).

3.3.3 Weitere polare Lösungsmittelkomponenten

Neben DMF wurden weitere polare Lösungsmittelkomponenten auf ihre Eignung in einem TML-System mit dem unpolaren *n*-Decan untersucht (siehe Kapitel 7.1). Der Phasenseparationsschritt bildet das Hauptkriterium zur Ermöglichung eines Katalysatorrecyclings.

Das Lösungsmittel Acetonitril ist aufgrund des Phasenverhaltens für den Einsatz in einem TML-System mit *n*-Decan ebenfalls geeignet. Es sind bis zu 0,4 Gewichtsanteile des Produktes möglich, damit eine Phasentrennung erreicht wird (siehe im Anhang Abbildung 7.1 – Abbildung 7.3). Es werden höhere Reaktionstemperaturen als 80 °C benötigt, um Einphasigkeit zu erzielen [106-108].

Komponenten, die im Vergleich zu DMF eine höhere Polarität besitzen, wie beispielsweise Propylencarbonat (PC) [104] und Methoxy-Polyethylenglykol (MeO-PEG, mittleres Molgewicht = 200 g/mol) ermöglichen generell eine Trennung bei höheren Produktanteilen von 0,50-0,75 (siehe Anhang Abbildung 7.4 – Abbildung 7.6). Jedoch kann der Reaktionsschritt bei Temperaturen unterhalb von 120 °C nicht homogen durchgeführt werden [104]. Höhere Reaktionstemperaturen als 120 °C sind für homogene Reaktionsführungen aufgrund der thermischen Instabilität des Katalysatorsystems nur bedingt möglich [6]. Die Hydroformylierung läuft somit in einem heterogenen Lösungsmittelsystem ab [105]. Um Homogenität während der Reaktion zu erzielen, könnten zusätzliche Lösungsmittel als Lösungsvermittler zugefügt werden.

Grundsätzlich eignen sich aufgrund des Phasenverhaltens neben DMF weitere polare Komponenten für den Einsatz in TML-Systemen wie beispielsweise Acetonitril, PC und MeO-PEG, wobei mit ihnen teilweise die Anforderung der homogenen Reaktionsführung nicht realisiert werden kann.

3.4 Untersuchung des Reaktionsschrittes

Für das TML-Referenzsystem DMF/Decan wurden im Sinne einer ganzheitlichen Prozessentwicklung geeignete Betriebsfenster bezüglich der Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen ermittelt. Aus den experimentellen Untersuchungen zum Phasenverhalten des TML-Referenzsystems ging hervor, dass bei dem Betriebspunkt 1-DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42 die Reaktionslösung oberhalb einer Reaktionstemperatur von 80 °C homogen vorliegt und bei Raumtemperatur eine Phasentrennung erfolgt. Ausgehend von diesem Betriebspunkt wurden die Reaktionsbedingungen Temperatur (siehe Kapitel 3.4.1), Druck (siehe Kapitel 3.4.2), Gaszusammensetzung (siehe Kapitel 3.4.3) und Konzentration (siehe Kapitel 3.4.4, 3.4.5, 3.4.9, 3.4.10) variiert. Es wurden außerdem Reaktionsverläufe bei Verwendung verschiedener Liganden (siehe Kapitel 3.4.6 und 3.4.7) und Lösungsmittelsysteme (siehe Kapitel 3.4.8) aufgenommen, um die Auswirkungen auf die Reaktionsrate und Selektivität zu untersuchen. In einem Substratscreening wurden verschiedene Alkene im TML-Referenzsystem hydroformyliert (siehe Kapitel 3.4.11).

3.4.1 Temperatur

Hydroformylierungsreaktionen wurden in dem für homogene Reaktionen typischen Bereich der Reaktionstemperatur zwischen 80-150 °C durchgeführt. In Abbildung 3.13 ist erkennbar, dass sich die Gesamtaldehydausbeute nach 2 h unter Variation der Reaktionstemperatur zwischen 90 und 120 °C nicht signifikant unterscheidet. Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C betrug die Selektivität zu Tridecanal 82 % und das *n/iso*-Verhältnis 99:1 (siehe auch Tabelle 3.20). Bei einer höheren Reaktionstemperatur steigt die Ausbeute verzweigter Aldehyde von 1 auf 2 % an.

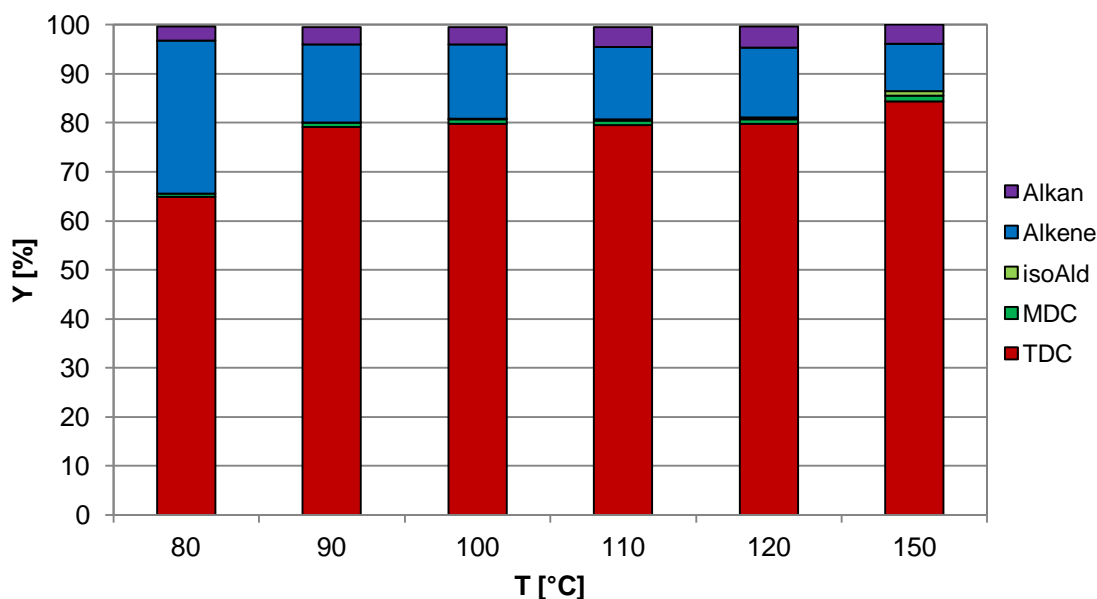


Abbildung 3.13: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation der Reaktionstemperatur

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 2 h

Tabelle 3.20: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation der Reaktionstemperatur

T [°C]	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
80	83	65	1	0	14	3	78	99:1
90	98	79	1	0	14	4	80	99:1
100	98	80	1	0	13	4	82	99:1
110	99	80	1	0	14	4	80	98:2
120	99	80	1	0	14	4	80	98:2
150	97	84	1	1	7	4	87	97:3

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 2 h

Es wurden Reaktionsverläufe bei Variation der Reaktionstemperatur aufgenommen (siehe Abbildung 3.14). Mit steigender Temperatur ist erkennbar, dass die Tridecanalbildung schneller erfolgt ist. Bei 100 °C war die Reaktion bereits nach 45 Minuten beendet, während bei 80 °C ca. 2 h benötigt wurden. Zwischen 100 °C und 120 °C hat sich die Reaktionsgeschwindigkeit kaum verändert. Die Temperatur hat im Bereich von 80 °C bis 120 °C keinen Einfluss auf die Gesamtaldehydausbeute gezeigt, welche bei allen Versuchen bei 80 % lag. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C lag die Gesamtaldehydausbeute bei über 85 %. Nach der Reaktion konnten allerdings Katalysatorabscheidungen und die Verfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden, die voraussichtlich auf die Zersetzung des Katalysatorsystems zurückzuführen sind. Im Reaktionsschritt ist eine möglichst hohe Reaktionsrate gewünscht, welche mittels Temperatursteigerung erzielt werden kann. Ein Kompromiss muss jedoch unter Berücksichtigung der thermischen Stabilität des Katalysatorsystems gefunden werden.

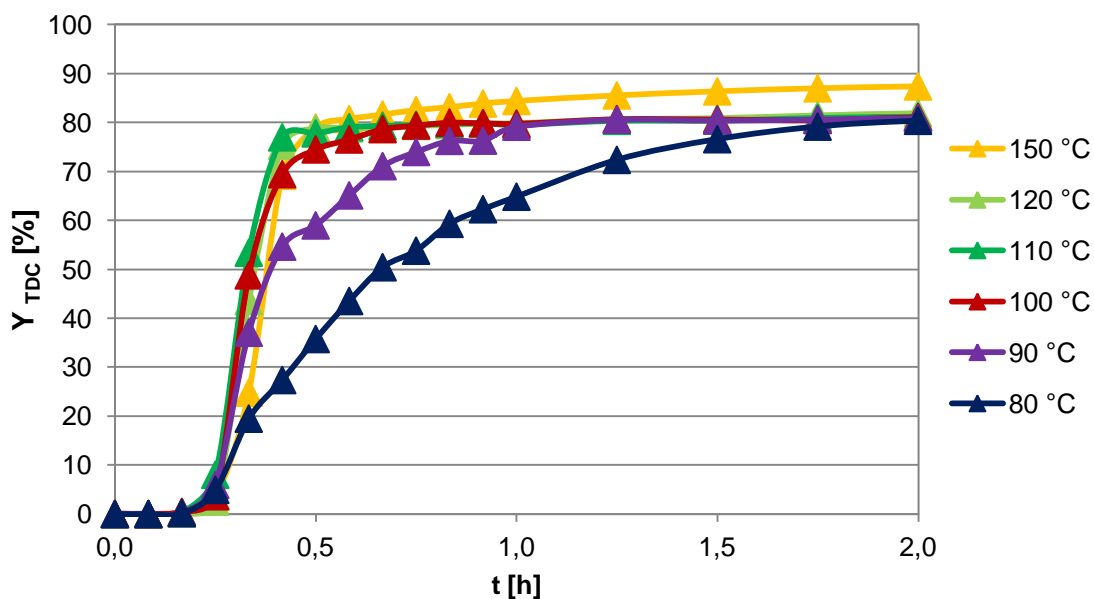


Abbildung 3.14: Tridecanalbildung bei Variation der Reaktionstemperatur

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$

Abbildung 3.15 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf bei 100 °C mit dem Verbrauch der Alkene und der gegenläufigen Aldehydbildung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist

nach Erreichung der Reaktionstemperatur zunächst sehr schnell. Nachdem das 1-Dodecen zu den Aldehyden und isomeren Dodecenen verbraucht wurde, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab (siehe auch Langzeitversuch in Kapitel 3.4.7). Die Hydroformylierung findet anschließend aus den innenständigen Dodecenen statt, die vorher zum endständigen Alken zurück isomerisieren müssen. Im Reaktionsverlauf sind demnach zwei Bereiche zu erkennen: zum einen die Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen bis 0,5 h und zum anderen die sich anschließende isomerisierende Hydroformylierung der isomeren Alkene. Nach 5 h Reaktionszeit haben sich 84 % Aldehyde und 22 % isomere Dodecene gebildet. Die Hydrierungsnebenreaktion fand mit einer Ausbeute von 4 % statt.

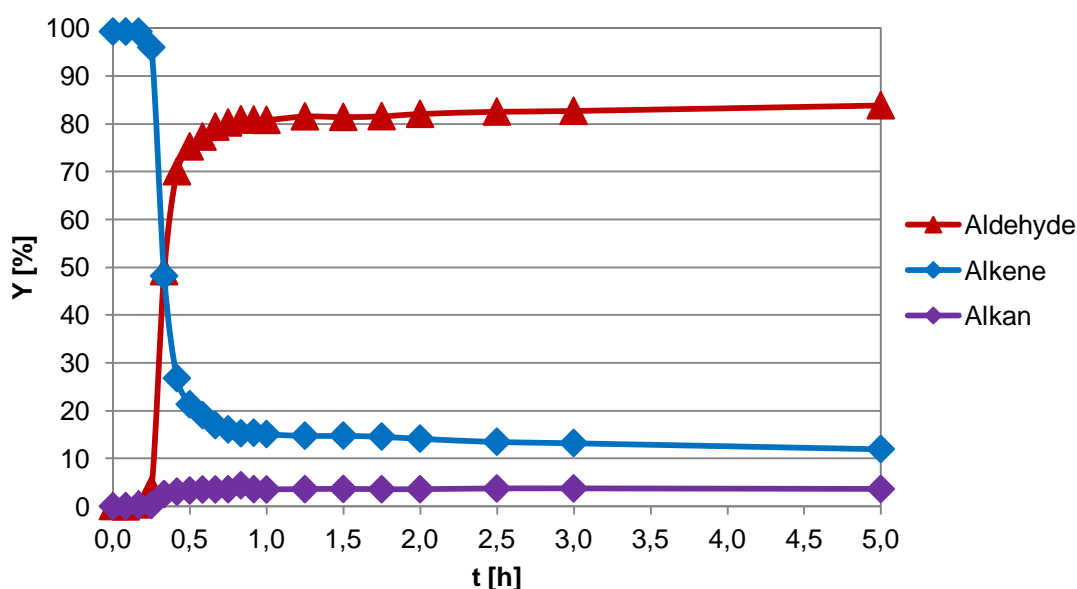


Abbildung 3.15: Reaktionsverlauf bei 100 °C

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Zusammengefasst ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Erhöhung der Temperatur angestiegen. Die Temperatur hat im Bereich von 80-120 °C keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum und die Selektivitäten.

3.4.2 Druck

Der Synthesegasdruck mit einem CO/H₂-Verhältnis von 1:1 wurde im niedrigen Druckbereich zwischen 5-50 bar variiert. Oberhalb von 15 bar hat sich das Produktspektrum kaum geändert (siehe Abbildung 3.16). Die Ausbeuten an Tridecanal lagen bei über 80 %. Bei höheren Gasdrücken von 40 und 50 bar wurden leicht höhere Ausbeuten an Methyl-dodecanal und weiteren isomeren Aldehyden von etwa 2 % erreicht. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei 98:2. Im Standardversuch bei 5 bar Synthesegas wurden nur 50 % Tridecanal gebildet.

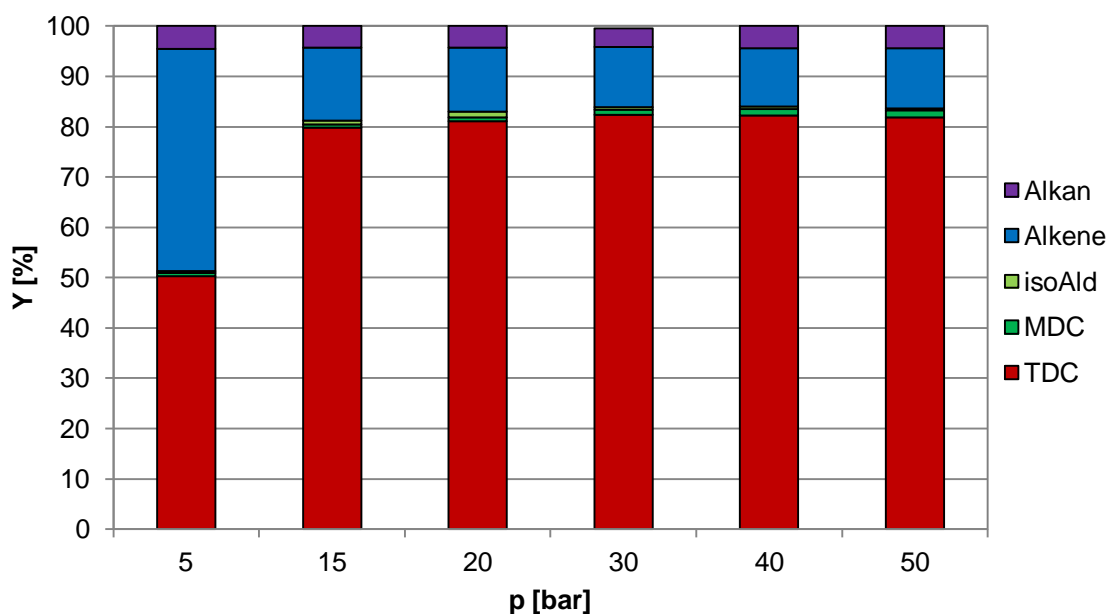


Abbildung 3.16: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des Synthesegasdrucks

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Bei Betrachtung der Reaktionsverläufe (siehe Abbildung 3.17) fällt auf, dass die Bildung des Tridecanals mit steigendem Druck vergleichsweise langsamer verläuft. Vermutlich wurde hier der in der Literatur beschriebene Effekt deutlich [77], dass Hydroformylierungskatalysatoren bei höheren Drücken durch CO-Liganden inhibiert werden. Die Reaktion erfolgte bei Drücken zwischen 20 und 50 bar nach 1 h vollständig.

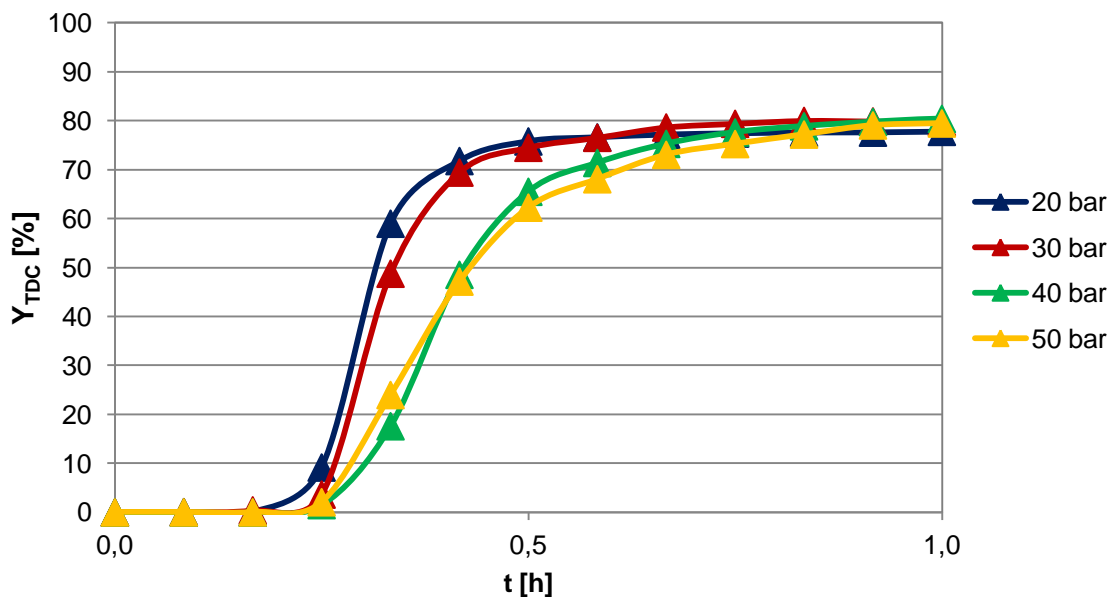


Abbildung 3.17: Tridecanalbildung bei Variation des Synthesegasdrucks

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Zur Erhöhung der Turbulenz und somit Durchmischung in der Reaktionslösung wurde ein Vergleichsversuch mit Begasungsrührer und Strömungsbrecher durchgeführt (siehe Tabelle 3.21). Es wurden dieselben Ausbeuten und Selektivitäten erzielt wie beim Standardversuch bei 30 bar.

Tabelle 3.21: Hydroformylierungsergebnisse mit und ohne Begasungsrührer sowie Strömungsbrecher

Versuch	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
Standard	98	82	1	1	10	4	84	98:2
Begasungsrührer und Strömungsbrecher	98	82	1	1	10	4	84	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 5 h

In Abbildung 3.18 ist erkennbar, dass die Tridecanalbildung beim Versuch mit Begasungsrührer und Strömungsbrecher mit derselben Reaktionsgeschwindigkeit verlaufen ist wie der Standardversuch.

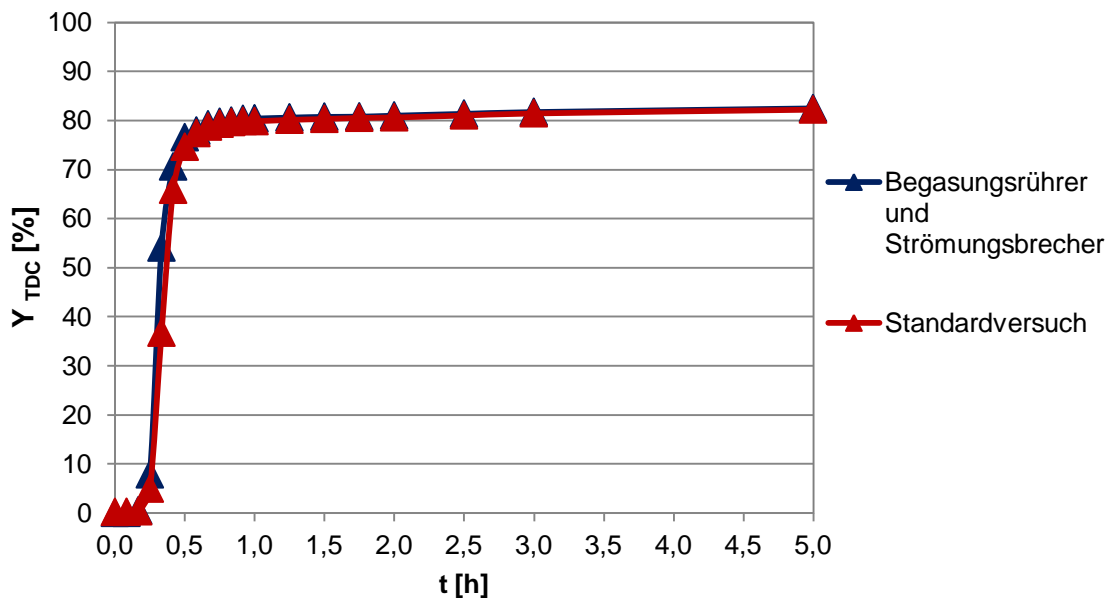


Abbildung 3.18: Tridecanalbildung bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit und ohne Begasungsrührer sowie Strömungsbrecher

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C

Zusammengefasst sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit höherem Synthesegasdruck. Der Gasdruck hat oberhalb von 15 bar keine signifikanten Auswirkungen auf das Produktspektrum und das *n/iso*-Verhältnis. Der Einsatz eines Begasungsrührers und eines Strömungsbrechers hat ebenfalls keinen messbaren Einfluss auf die Reaktion.

3.4.3 CO/H₂-Verhältnis

Die Synthesegaszusammensetzung wurde im Bereich des CO/H₂-Verhältnisses von 5:0 bis 0:5 bei einem Gesamtdruck von 50 bar variiert (siehe Tabelle 3.22). Es wurden sehr hohe *n/iso*-Verhältnisse von über 98:2 erzielt.

Wurde ein Überschuss an Kohlenmonoxid (CO) mit beispielsweise einem Verhältnis von 4:1 eingesetzt, wurden Tridecanalausbeuten und Selektivitäten bis zu 85 % erzielt (siehe Tabelle 3.22).

Tabelle 3.22: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des CO/H₂-Verhältnisses

CO/H ₂	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
5:0	46	0	0	0	45	1	-	-
4:1	99	85	2	0	11	1	85	97:3
3:1	>99	85	2	0	11	2	85	98:2
2:1	99	84	2	0	11	2	84	98:2
1,5:1	99	84	1	0	11	3	84	98:2
1:1	99	83	1	1	10	4	84	98:2
1:1,5	99	82	1	0	11	5	82	98:2
1:2	>99	80	1	1	11	7	81	98:2
1:3	99	78	1	0	11	9	79	98:2
1:4	99	75	1	1	10	12	76	98:2
0:5	95	0	0	0	5	90	-	-

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), 4,5*10⁻⁵ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 50 bar, 100 °C, 5 h

Die Bildung von Tridecanal bei verschiedenen CO/H₂-Verhältnissen ist in Abbildung 3.19 aufgetragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm mit steigendem CO-Anteil ab. Auch an dieser Stelle lag vermutlich ein inhibierender Effekt des Hydroformylierungskatalysators durch CO-Liganden vor [77]. Je mehr CO zur Verfügung steht, desto langsamer verläuft die Hydroformylierung.

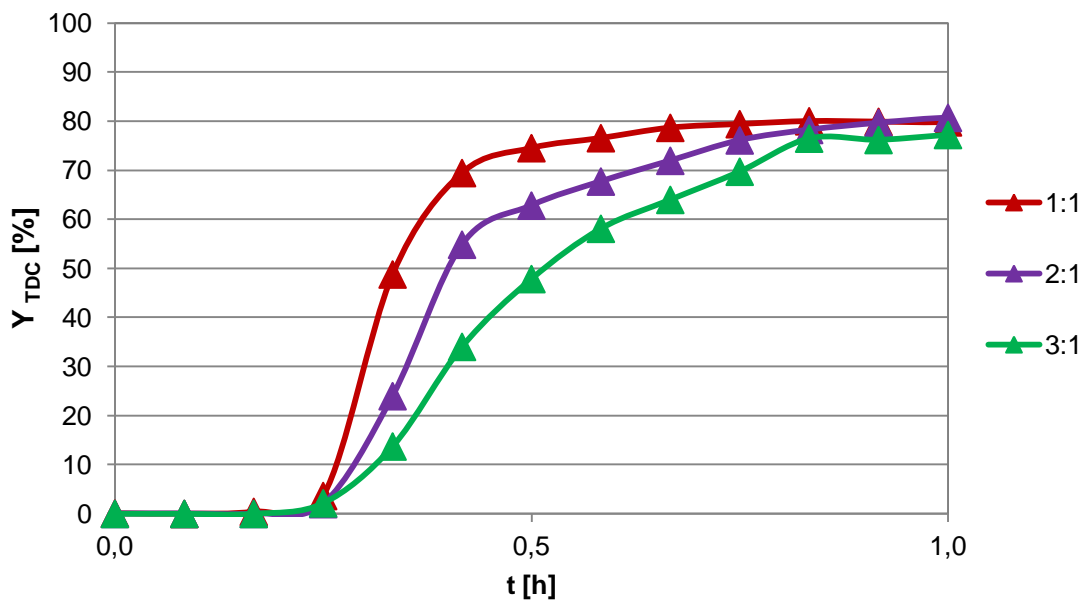


Abbildung 3.19: Tridecanalbildung bei Variation des CO/H₂-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 50 bar, 100 °C

Je höher der Anteil an Wasserstoff (H₂) lag, desto mehr Hydrierungsnebenprodukt wurde gebildet (siehe Abbildung 3.20). Bei einem H₂-Überschuss von 1:4 ist die Selektivität zu Tridecanal auf 76 % gesunken, während die Bildung des Dodecans auf 12 % gestiegen ist (siehe Tabelle 3.22). Das CO/H₂-Verhältnis hat kaum Einfluss auf die Ausbeute an isomeren Dodecenen von etwa 11 %.

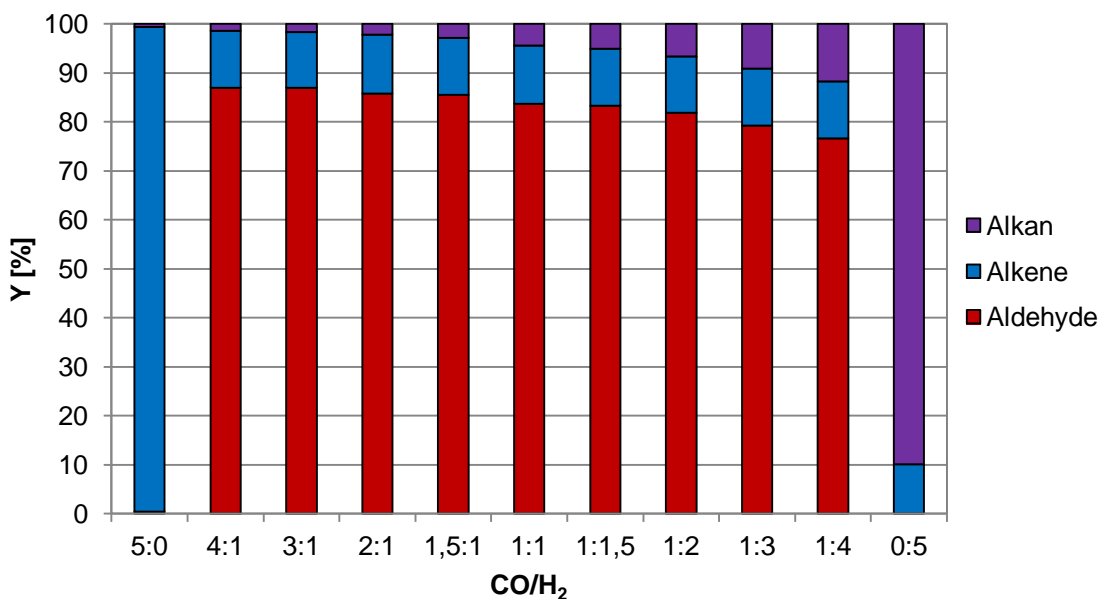


Abbildung 3.20: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des CO/H₂-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 50 bar, 100 °C, 5 h

Wurde nur Kohlenmonoxid oder Wasserstoff als Gaskomponente verwendet, lief die Hydroformylierungsreaktion nicht ab. Unter ausschließlicher Verwendung von CO als Gaskomponente fand langsam die Isomerisierung des Substrates statt. In Abbildung 3.21 ist der annähernd konstante Verbrauch des 1-Dodecens und die Bildung von drei Isomeren A-C aufgetragen, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. In Abbildung 3.21 ist erkennbar, dass zunächst das Isomer A entsteht und die Bildung der Isomere B und C zeitgleich nach etwa 1,5 h einsetzt. Nach 5 h wurden insgesamt über 40 % isomere Dodecene gebildet.

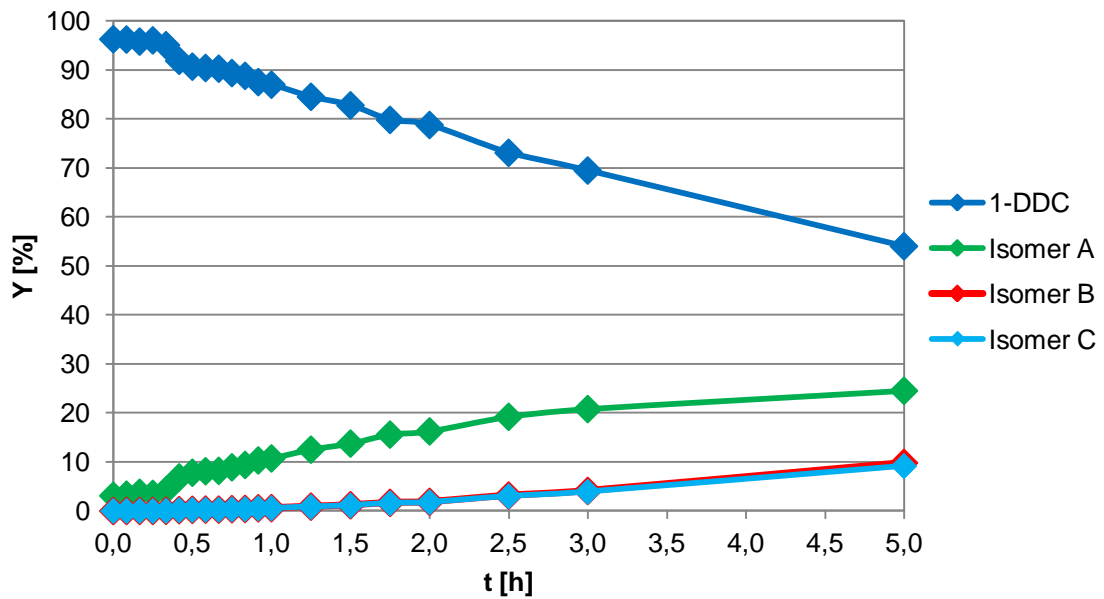


Abbildung 3.21: Reaktionsverlauf bei 50 bar Kohlenmonoxid

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 50 bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 5:0$, 100 °C

Wurde ausschließlich H_2 als Gaskomponente verwendet, dann fanden die Nebenreaktionen des Substrates statt (siehe Abbildung 3.22). Die Isomerisierung erfolgte bereits bei Raumtemperatur vor dem Erhitzen der Reaktionslösung. Die Bildung des Hydrierungsnebenproduktes Dodecan fand während des Aufheizens des Reaktors statt. Nach 0,5 h hat sich bereits über 80 % Dodecan gebildet.

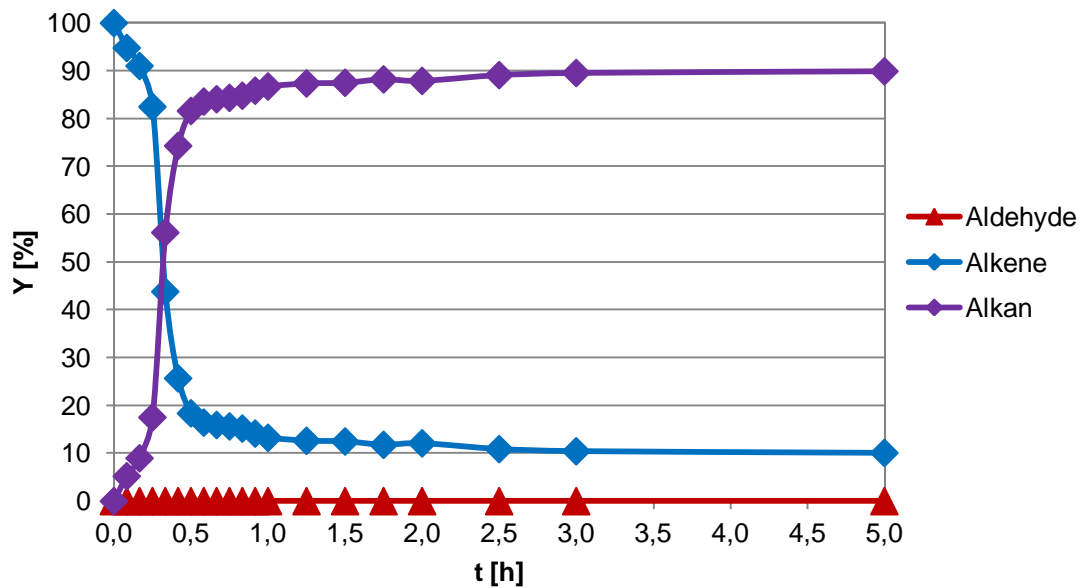


Abbildung 3.22: Reaktionsverlauf bei 50 bar Wasserstoff

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 50 bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 0:5$, 100 °C

Zusammengefasst steigt die Bildung des unerwünschten Hydrierungsnebenproduktes mit steigendem H_2 -Anteil. Ein Überschuss an Wasserstoff sollte demzufolge vermieden werden. Bei einem Überschuss an CO konnte eine leichte Ausbeuten- und somit Selektivitätssteigerung erzielt werden. CO kann als Ligand in der Hydroformylierung fungieren und besitzt somit einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Je mehr CO zur Verfügung steht, desto langsamer verläuft die Hydroformylierung.

3.4.4 Substrat/Metall-Verhältnis

Das molare Substrat/Metall-Verhältnis (DDC/M-Verhältnis) wurde in dem Bereich von 100:1 bis 100 000:1 variiert. Anhand Abbildung 3.23 ist erkennbar, dass die Bildung des Tridecanals bei steigender Katalysatorprecursormenge schneller erfolgt.

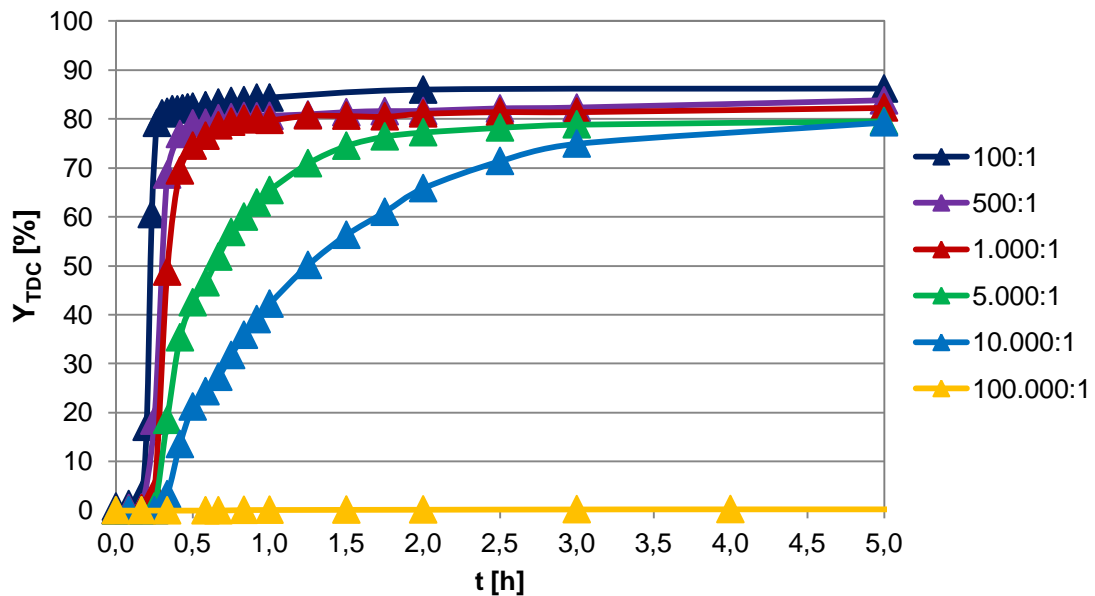


Abbildung 3.23: Tridecanalbildung bei Variation des DDC/M-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), Katalysator-Precursor = Rh(acac)(CO)₂, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C

Umgekehrt wurden längere Reaktionszeiten benötigt, wenn weniger Katalysatorprecursor verwendet wurde. Die Katalysatorkonzentration hat also einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 10 000:1 wird die Reaktion beispielsweise nach 5 h langsamer (siehe Abbildung 3.24), wobei bei einem Verhältnis von 1000:1 dies bereits nach 0,5 h einsetzt (siehe Abbildung 3.23).

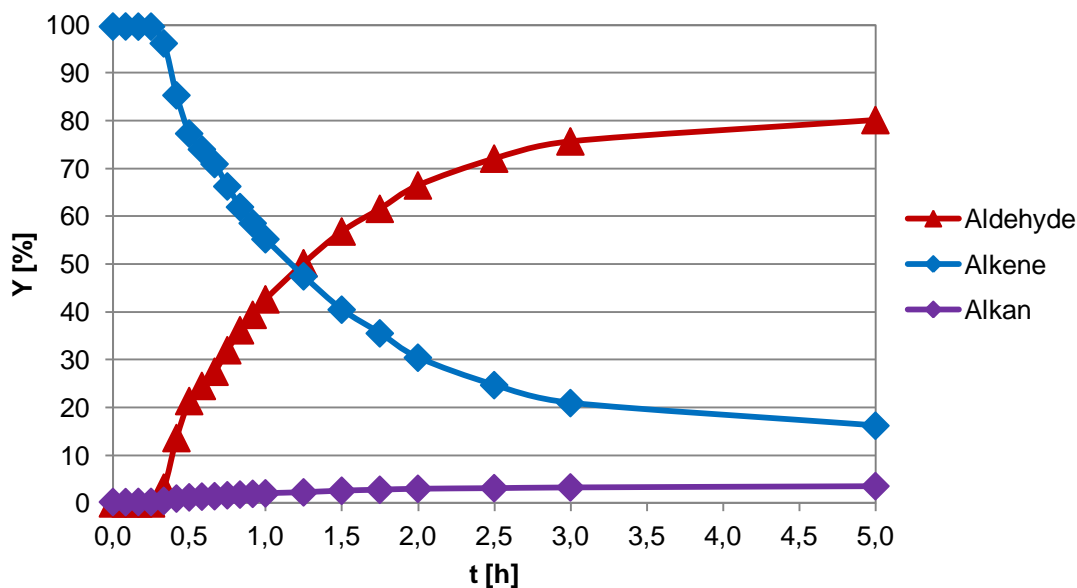


Abbildung 3.24: Reaktionsverlauf bei einem DDC/M-Verhältnis von 10 000:1

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), Katalysator-Precursor = $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, Substrat/M = 10 000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Die Regioselektivität nahm bei höheren Substrat/Metall-Verhältnissen leicht ab, wobei die Selektivität zu Tridecanal von 81 auf 87 % gestiegen ist und auch der Umsatz zunahm (siehe Tabelle 3.23). Eine erhöhte Tridecanalausbeute wurde bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 100:1 festgestellt (siehe auch Abbildung 3.23). Bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 100 000:1 war die Hydroformylierung sehr langsam, so dass lediglich 1 % Tridecanal nach 5 h gebildet wurden.

Tabelle 3.23: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des DDC/M-Verhältnisses

DDC/M	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	n/iso
100:1	99	86	1	1	7	4	87	97:3
500:1	98	84	1	1	8	4	86	98:2
1000:1	98	82	1	1	10	4	85	98:2
3500:1	97	79	1	0	13	4	82	99:1
5000:1	97	80	1	0	12	4	82	99:1
10 000:1	97	79	1	0	13	4	81	99:1
100 000:1	4	1	0	0	3	0	-	>99:1

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), Katalysator-Precursor = Rh(acac)(CO)₂, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Zusammengefasst steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn mehr Katalysatorprecursor eingesetzt wird. Aus Kostengründen wird in der chemischen Industrie stets eine möglichst geringe Katalysatorkonzentration bevorzugt [6]. Auch für die Hydroformylierung von 1-Dodecen sind sehr geringe Katalysatorkonzentrationen von 0,01 Mol.-% möglich. Je weniger Katalysator verwendet wird, desto länger ist die Reaktionszeit.

3.4.5 Metall/Ligand-Verhältnis

Um herauszufinden wie viel Ligand maximal eingesetzt werden muss, um möglichst hohe Regioselektivitäten zu erzielen, wurde das molare Metall/Ligand-Verhältnis (M/L-Verhältnis) im Bereich von 1:0 bis 1:5 variiert. Abbildung 3.25 zeigt, dass bei der Reaktion ohne Ligand 20 % Aldehyde nach 5 h gebildet wurden. Ohne Ligand wurde im TML-System mit 70:30 ein vergleichsweise höheres *n/iso*-Verhältnis verzeichnet als bei der einphasigen Reaktionsführung aus dem Rh-Precursor Screening mit 40:60 (Vergleich Tabelle 3.24 und Tabelle 3.1). Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass das polare Lösungsmittel DMF Einfluss auf das Reaktionsgeschehen besitzt, indem es in Wechselwirkung mit dem Katalysator tritt. Wurde der Ligand Biphephos eingesetzt, wurden Aldehydausbeuten von über 80 % erzielt (siehe Tabelle 3.24). Durch die Ligandenzugabe war der Rhodiumkatalysator deutlich aktiver in der Hydroformylierungsreaktion.

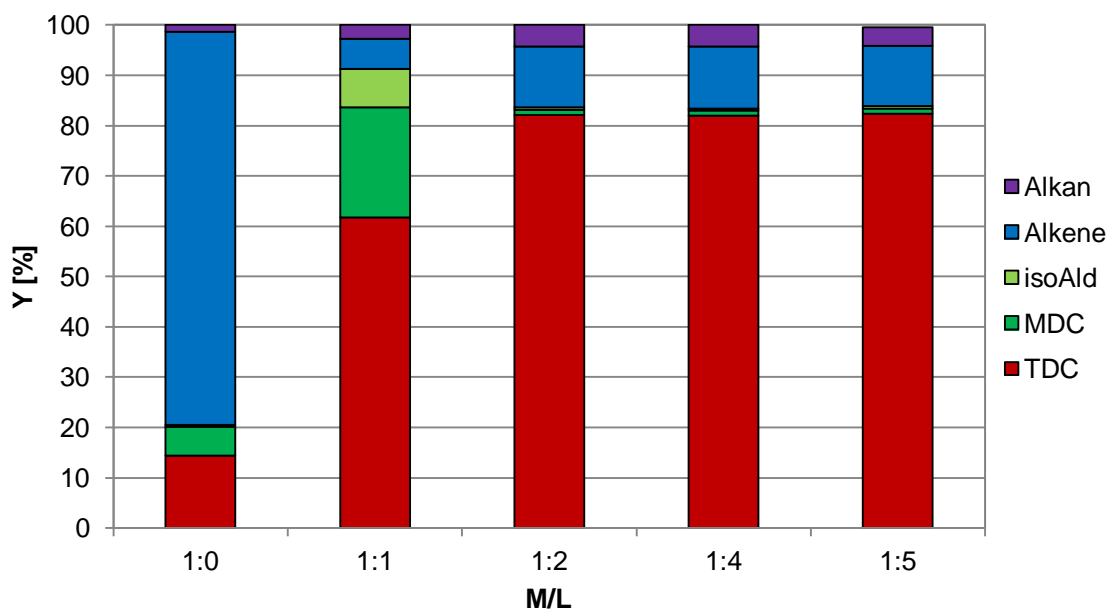


Abbildung 3.25: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des M/L-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Bei einem M/L-Verhältnis von 1:1 lag die Ausbeute an Aldehyden bei 92 % (siehe Tabelle 3.24). Die Reaktion ist vergleichsweise unselektiv verlaufen, was sowohl an

der Selektivität zu Tridecanal als auch am *n/iso*-Verhältnis deutlich wurde und darauf zurückzuführen ist, dass unmodifiziertes Rhodium vorliegt. Wurden geringe Mengen des Liganden verwendet, dann konnte nach der Hydroformylierung der Ausfall des Metallkatalysators festgestellt werden.

Tabelle 3.24: Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation des M/L-Verhältnisses

M/L	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
1:0	92	14	6	0	71	1	16	71:29
1:1	>99	62	22	8	5	3	62	68:32
1:2	98	82	1	1	10	4	84	98:2
1:4	97	82	1	0	10	4	84	98:2
1:5	98	82	1	1	10	4	85	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Die Zugabe des Liganden ab einem M/L-Verhältnis von 1:2 hatte eine positive Auswirkung auf die Regioselektivität (siehe Tabelle 3.24). Das *n/iso*-Verhältnis lag bei 98:2 und die Selektivität zum Tridecanal stieg auf 85 %. Die Gesamtaldehydausbeute bei M/L-Verhältnissen ab 1:2 betrug maximal 84 %.

Bei Betrachtung der Tridecanalbildung bis zu einem M/L-Verhältnis von 1:2 fällt auf, dass sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Ausbeute zwischen einem M/L-Verhältnis von 1:0 und 1:2 zunahm (siehe Abbildung 3.26). Wurde kein Ligand verwendet, fand eine nahezu konstante Bildung des Tridecanals statt. Im variierten Bereich hatte der Ligand ab dem M/L-Verhältnis 1:2 keinen zusätzlichen Einfluss auf das Produktspektrum und die Reaktionsrate.

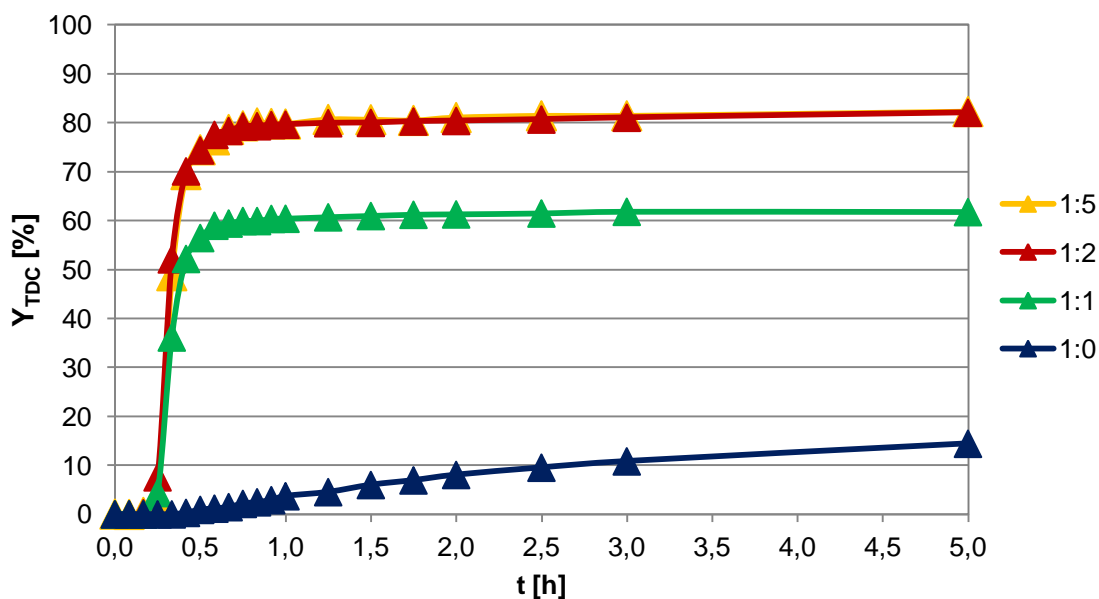


Abbildung 3.26: Tridecanalbildung bei Variation des M/L-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Der Reaktionsverlauf bei dem M/L-Verhältnis von 1:1 zeigt die Bildung des linearen Tridecanals und der verzweigten Aldehyde sowie den Verbrauch der Alkene (siehe Abbildung 3.27). Im Vergleich zu Reaktionen mit höheren M/L-Verhältnissen wurden deutlich höhere Ausbeuten an verzweigten Aldehyden erreicht. Es sind nach 5 h 22 % 2-Methyldodecanal entstanden. Die weiteren verzweigten Aldehyde haben sich verstärkt und dann annähernd konstant nach längeren Reaktionszeiten von über 1 h gebildet. Die Ausbeute betrug am Ende der Reaktion 8 % und das *n/iso*-Verhältnis lag bei 68:32 (siehe Tabelle 3.24).

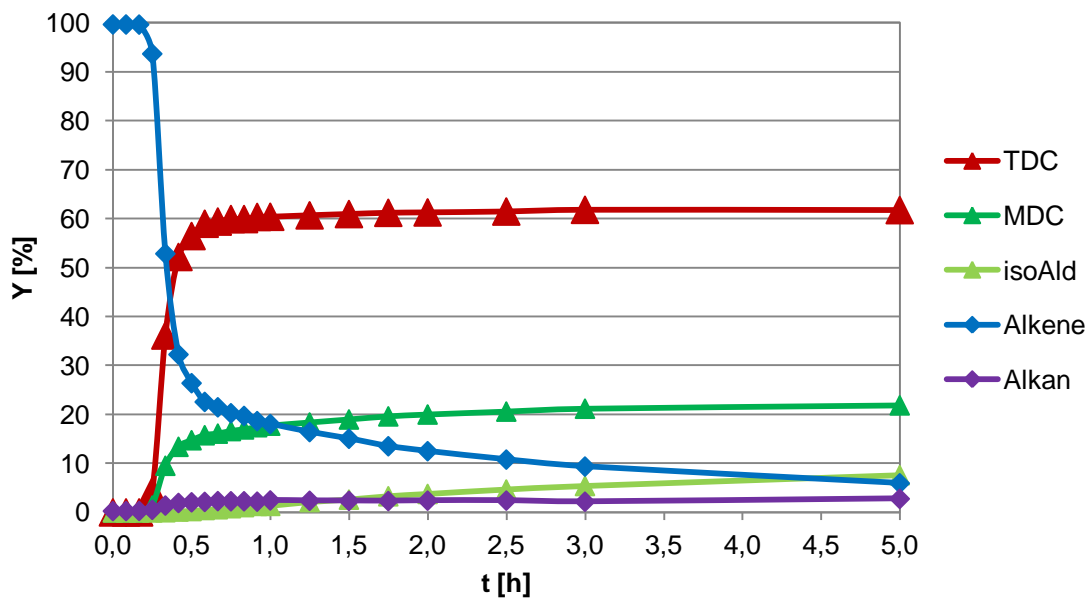


Abbildung 3.27: Reaktionsverlauf bei einem M/L-Verhältnis von 1:1

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:1, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Zusammengefasst ist im variierten Bereich ab einem M/L-Verhältnis von 1:2 keine signifikante Änderung des Produktspektrums, der Reaktionsrate oder der Selektivität zu erkennen. Neben der Aktivierung des Rhodiums und der regioselektiven Steuerung der Produktbildung wurde der Ligand außerdem zur Stabilisierung des Katalysatormetalls verwendet. Für hohe *n*/*iso*-Verhältnisse war ein M/L-Verhältnis von 1:2 ausreichend. Zur Stabilisierung des Katalysatormetalls in Recyclingversuchen wird jedoch vermutlich ein höheres M/L-Verhältnis benötigt.

3.4.6 Ligandenvariation

Es wurden Hydroformylierungsexperimente mit den Referenzliganden durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.3). Getestet wurden monodentate und bidentate Phosphorliganden. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Phosphanen und Phosphiten wurde verglichen.

Tabelle 3.25 zeigt, dass mit den monodentaten Liganden Triphenylphosphan (TPP) und Triphenylphosphit sehr hohe Aldehydausbeuten von über 90 % erzielt wurden. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei etwa 70:30. Höhere *n/iso*-Verhältnisse von 98:2 konnten mit bidentaten Liganden wie Xantphos, Nixantphos und Biphephos erzielt werden. Bei der Verwendung von Nixantphos wurde mit 84 % eine größere Menge Tridecanal gebildet als bei Xantphos mit 63 %.

Tabelle 3.25: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Liganden im TML-Referenzsystem

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
Triphenylphosphan	>99	67	27	3	2	1	67	70:30
Triphenylphosphit	99	61	30	4	3	1	62	64:36
Xantphos	75	63	2	0	8	2	84	97:3
Nixantphos	92	84	2	0	6	2	90	98:2
Biphephos	99	82	1	1	11	4	83	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Die Tridecanalbildung bei Variation des Liganden zeigt Abbildung 3.28. Die Reaktion ist bei Triphenylphosphan, Triphenylphosphit und Biphephos innerhalb von 0,5 h erfolgt. Die Reaktion war mit den bidentaten Phosphanen vergleichsweise langsamer. Laut Literatur ermöglichen Phosphite im Vergleich zu Phosphanen eine leichtere Abspaltung der CO-Liganden vom Metallkomplex aufgrund ihrer geringeren Basizität und der elektronenziehenden Sauerstoffatome am Phosphorsystem [8]. Dies hat höhere Reaktionsraten zur Folge. Dementsprechend besitzt der bidentate Phosphitligand Biphephos eine höhere Reaktionsrate als die bidentaten Phosphanliganden. Außerdem ist erkennbar, dass die Reaktion mit Nixantphos schneller verlaufen ist als mit Xantphos.

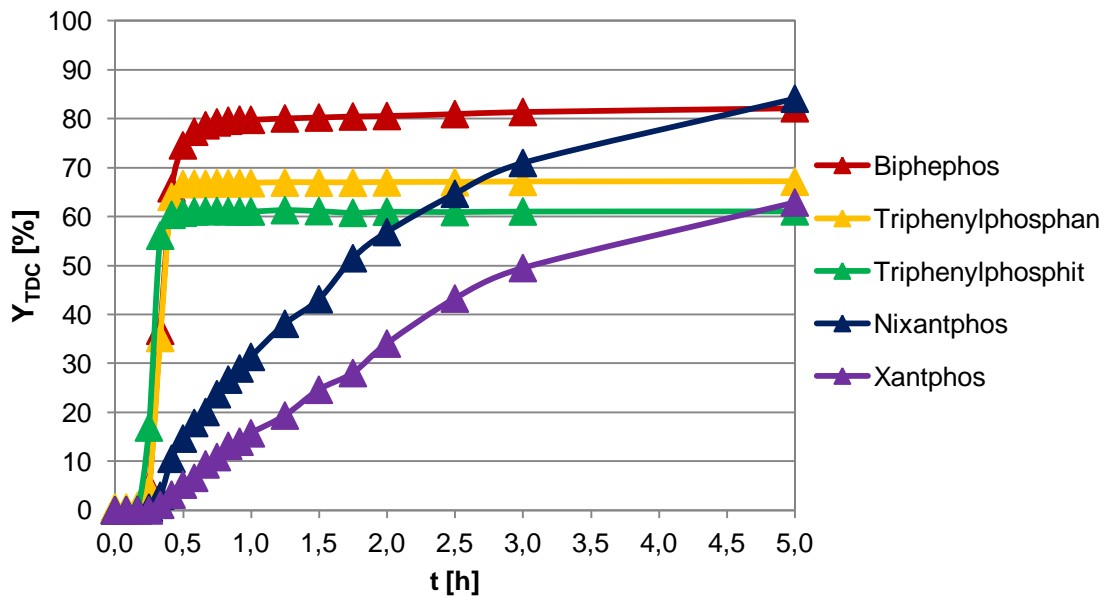


Abbildung 3.28: Tridecanalbildung bei Variation des Liganden

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Bei der Auftragung der Gesamtaldehydausbeute zeigt sich, dass die Kurven für die monodentaten Liganden oberhalb der Kurven der bidentaten Liganden liegen (siehe Abbildung 3.29). Dies verdeutlicht, dass größere Mengen verzweigter Aldehyde mit monodentaten Liganden gebildet wurden. Die maximale Gesamtausbeute war für bidentate Liganden begrenzt. So wurde beispielsweise nach 5 h eine maximale Aldehydausbeute von ca. 85 % erzielt bei der Verwendung von Biphephos.

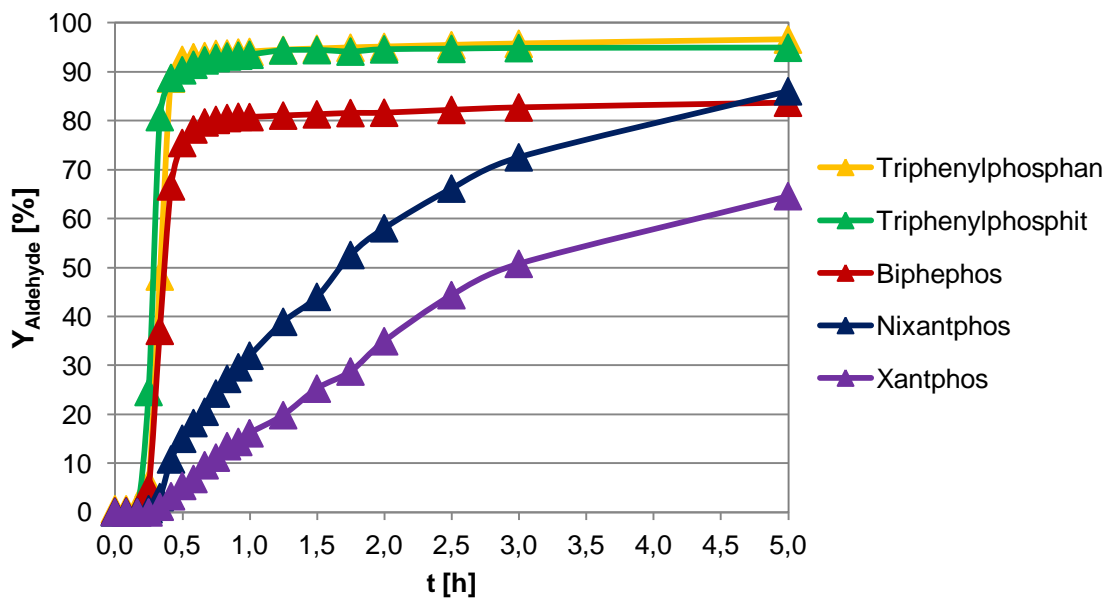


Abbildung 3.29: Aldehydbildung bei Variation des Liganden

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Zusammengefasst liefen die Hydroformylierungen mit monodentaten Phosphorliganden und bidentaten Phosphiten schneller ab als mit bidentaten Phosphanen. Mit monodentaten Liganden waren in 5 h hohe Gesamtausbeuten von über 90 % möglich, während mit bidentaten eine selektive Reaktionsführung zum linearen Aldehyd erfolgt ist.

3.4.7 Langzeitversuche

Um zu überprüfen wie hoch die maximale Aldehydausbeute liegt, wurden Langzeitversuche bei Variation des Liganden durchgeführt. Bei dem Versuch mit Triphenylphosphan (TPP) war die Reaktion nach 1 h abgeschlossen (siehe Abbildung 3.30). Nach 74 h war keine weitere Ausbeutensteigerung zu verzeichnen.

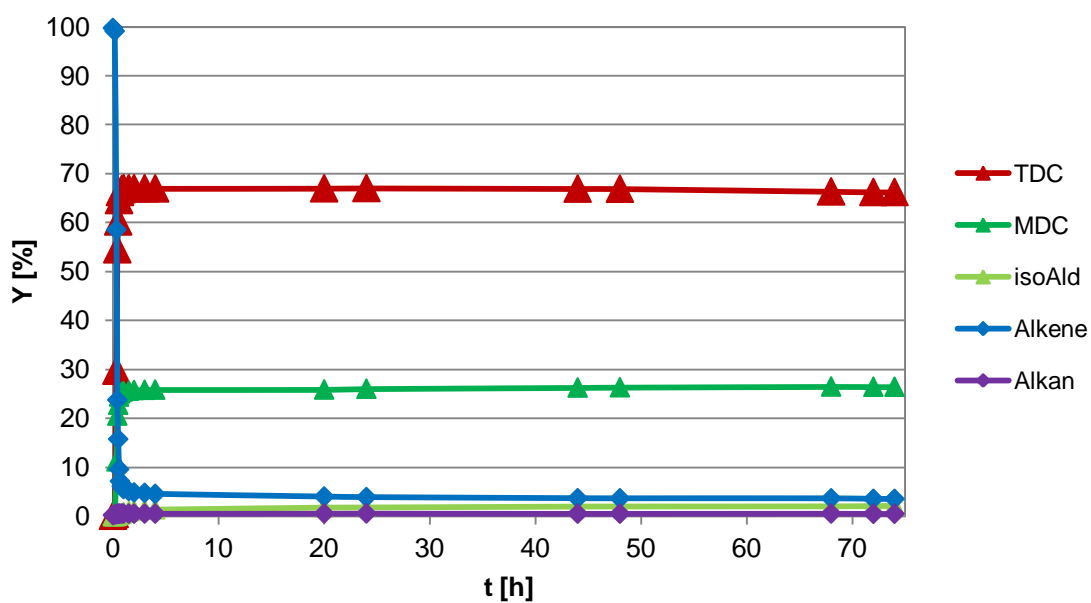


Abbildung 3.30: Langzeitversuch mit dem Liganden Triphenylphosphan

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = TPP, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Wurde Nixantphos in der Reaktion eingesetzt (siehe Abbildung 3.31), war die Reaktionszeit im Vergleich zu Triphenylphosphan länger. Die Reaktion ist nach 6 h nur noch sehr langsam verlaufen. Nach 68 h wurden 90 % Tridecanal erzielt, wobei nach 6 h bereits 86 % gebildet wurden.

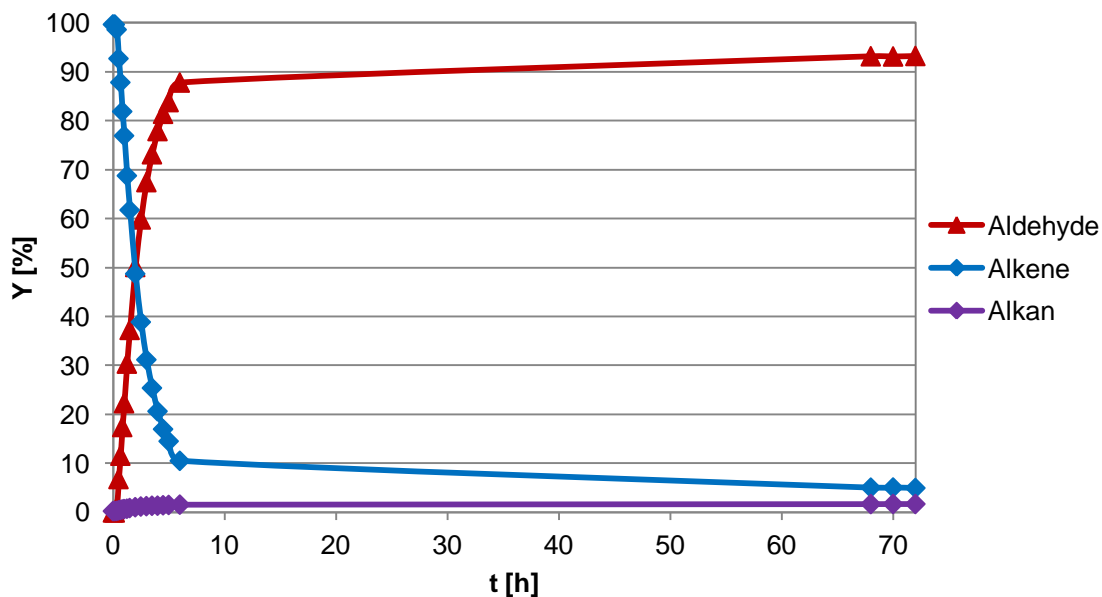


Abbildung 3.31: Langzeitversuch mit dem Liganden Nixantphos

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Nixantphos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Unter Verwendung des Liganden Biphephos lag die maximale Ausbeute von Tridecanal nach 116 h bei 87 % (siehe Abbildung 3.32). Bei allen getesteten Katalysatorsystemen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nach maximal 6 h stark abgesunken. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass innenständige Alkene im Vergleich zu endständigen mit einer wesentlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit zum linearen Aldehyd hydroformyliert werden. Nach 6 h lag kaum noch endständiges Alken vor, weil es zu innenständigen Alkenen isomerisiert ist. Die innenständigen Alkene können im Rahmen einer kontinuierlichen Reaktionsführung somit zurückgeführt werden, wobei deutlich längere Reaktionszeiten im Vergleich zum endständigen Alken vorliegen.

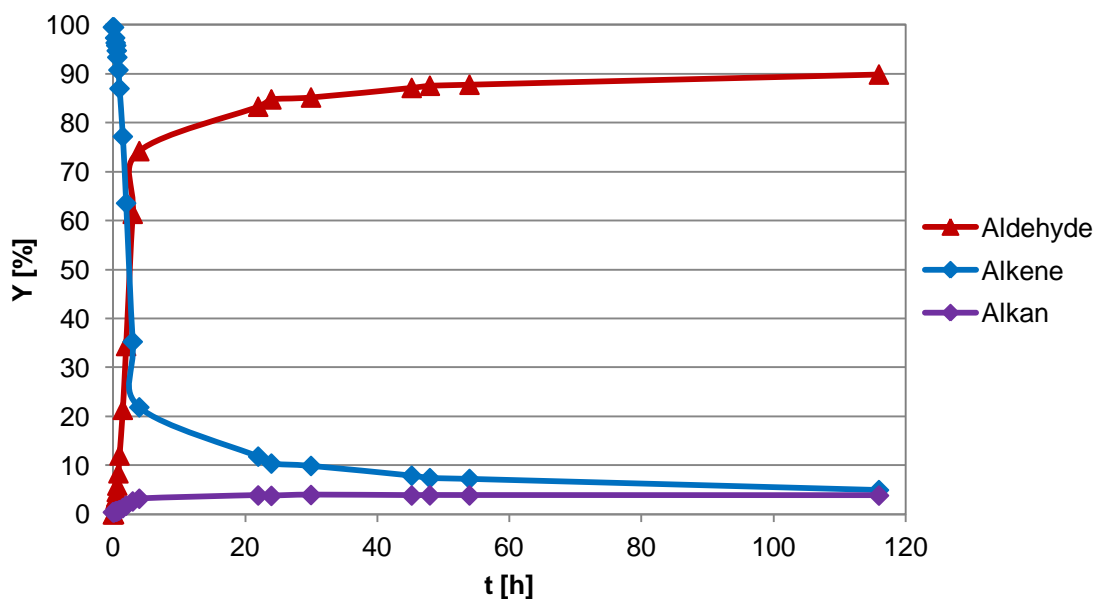


Abbildung 3.32: Langzeitversuch im Referenzsystem

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Die folgende Tabelle 3.26 fasst die Ergebnisse der Langzeitversuche bei Variation des Liganden zusammen. Mit Nixantphos wurde im Vergleich zur Reaktion mit Biphephos eine leicht höhere Tridecanalausbeute von 90 % erzielt. Wurde Biphephos verwendet, wurden nach 116 h 87 % Tridecanal mit einem *n*/*iso*-Verhältnis von 97:3 erreicht. Unter Verwendung eines Substrat/M-Verhältnisses von 100 000:1 und dem Liganden Biphephos wurde lediglich 4 % Tridecanal nach etwa 6 Tagen gebildet.

Tabelle 3.26: Hydroformylierungsergebnisse der Langzeitversuche

Ligand	t [h]	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n</i> / <i>iso</i>
TPP	74	96	66	26	2	2	0	67	70:30
Nixantphos	72	98	90	2	1	3	2	92	97:3
Biphephos	116	98	87	2	2	3	4	89	97:3
Biphephos (*)	142	7	4	0	0	3	0	49	97:3

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 16:42:42, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, (*) Substrat/M = 100 000:1

3.4.8 Einfluss des Lösungsmittels

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses wurden Hydroformylierungsversuche in DMF, Decan und dem TML-System DMF/Decan durchgeführt [11]. Tabelle 3.27 zeigt, dass die Reaktion sowohl in DMF, als auch in Decan sowie in der Mischung beider Lösungsmittel abläuft. In allen Versuchen sind ca. 85 % Aldehyde, 11 % isomere Alkene und 4 % Alkan entstanden.

Tabelle 3.27: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Lösungsmittelsystems unter Verwendung von DMF und Decan

DMF/Decan [Gew.-%]	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	n/iso
100:0	99	83	1	1	11	4	84	98:2
0:100	99	82	1	1	11	4	83	98:2
50:50	99	82	1	1	11	4	83	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), DDC = 16 Gew.-%, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Es konnte beim Vergleich der Reaktionsverläufe kein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit entdeckt werden (siehe Abbildung 3.33).

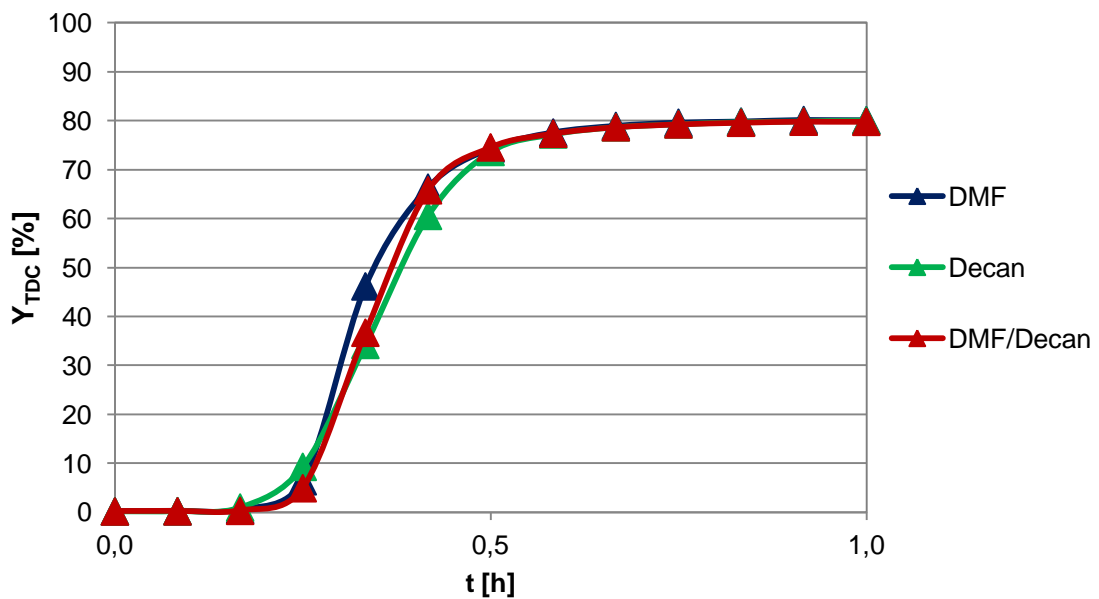


Abbildung 3.33: Tridecanalbildung bei Variation des Lösungsmittelsystems unter Verwendung von DMF und Decan

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), DDC = 16 Gew.-%, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C

Weitere polare Lösungsmittel wie Propylencarbonat (PC), Acetonitril und Polyethylenglykol (PEG)-600 wurden in der Hydroformylierung eingesetzt. Es wurde kein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine negativen Wechselwirkungen oder Inhibierungen der Lösungsmittel mit dem Katalysatorsystem erfolgen (siehe Abbildung 3.34).

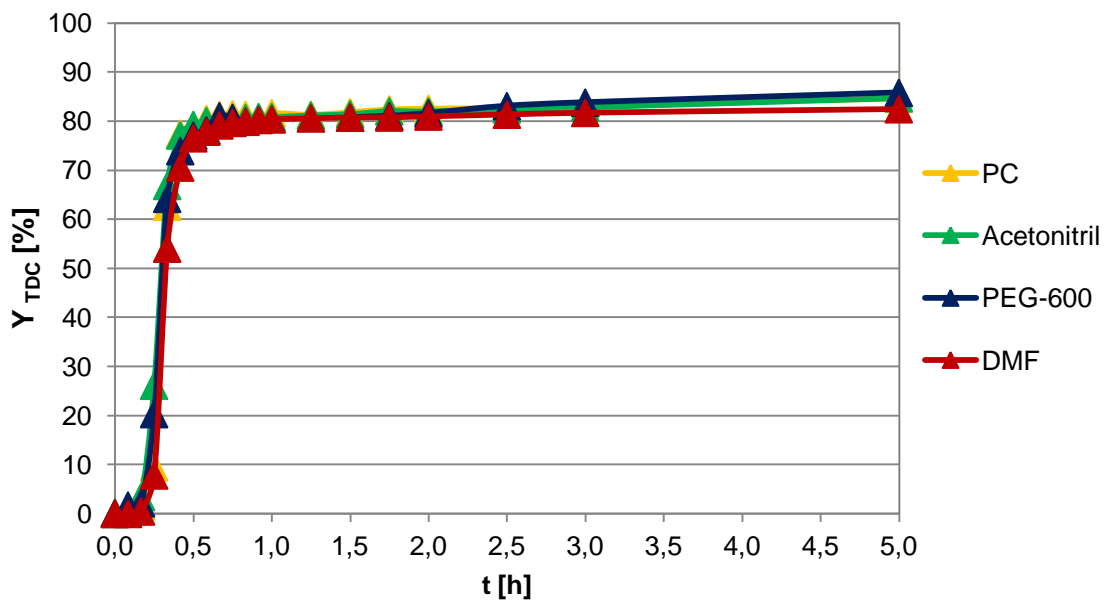


Abbildung 3.34: Tridecanalbildung unter Variation des polaren Lösungsmittels

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), DDC = 16 Gew.-%, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C

Zusammengefasst wurden hohe Tridecanalausbeuten von bis zu 85 % und vergleichbare Reaktionsraten im TML-System DMF/*n*-Decan sowie in weiteren polaren Lösungsmitteln erzielt. Das Lösungsmittel scheint demnach nicht in den Reaktionsablauf einzugreifen.

3.4.9 Substratanteil

Die Untersuchung des TML-Referenzsystems hat ein Arbeitsgebiet bis zu einem Gewichtsanteil des Produktes von 0,25 in der Reaktionslösung bei einer Separationstemperatur von 25 °C ergeben (siehe Kapitel 3.3.2). Die Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde deshalb unter Variation des Substratanteils im Bereich von 0,10-0,25 durchgeführt. Das Lösungsmittelvolumen wurde bei 50 ml und das Substrat/M-Verhältnis bei 1000:1 konstant gehalten. Die Variation des Substratanteils ergab keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum und die Selektivitäten (siehe Tabelle 3.28). Bei allen Versuchen wurden dieselben hohen Aldehydausbeuten von 84 % und *n/iso*-Verhältnisse über 98:2 erzielt.

Tabelle 3.28: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils

DDC-Anteil [g/g]	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
0,10	98	83	1	0	10	4	84	99:1
0,15	98	83	1	0	10	4	84	99:1
0,20	98	83	1	0	10	4	84	98:2
0,25	>99	84	1	1	10	4	84	98:2

Reaktionsbedingungen: Substrat = 1-Dodecen, Katalysatorprecursor = Rh(acac)(CO)₂, Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 5 h

Die Reaktionsverläufe in Abbildung 3.35 zeigen, dass die Reaktion bei höheren Substratanteilen schneller verläuft. Die Reaktion ist bei 0,25 Gewichtsanteilen nach 0,5 h abgelaufen, bei 0,10 Gewichtsanteilen erst nach 1 h. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigendem Substratanteil die Katalysatorkonzentration in der gesamten Reaktionslösung zunahm. Wie bereits in Kapitel 3.4.4 gezeigt wurde, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Katalysatorkonzentration.

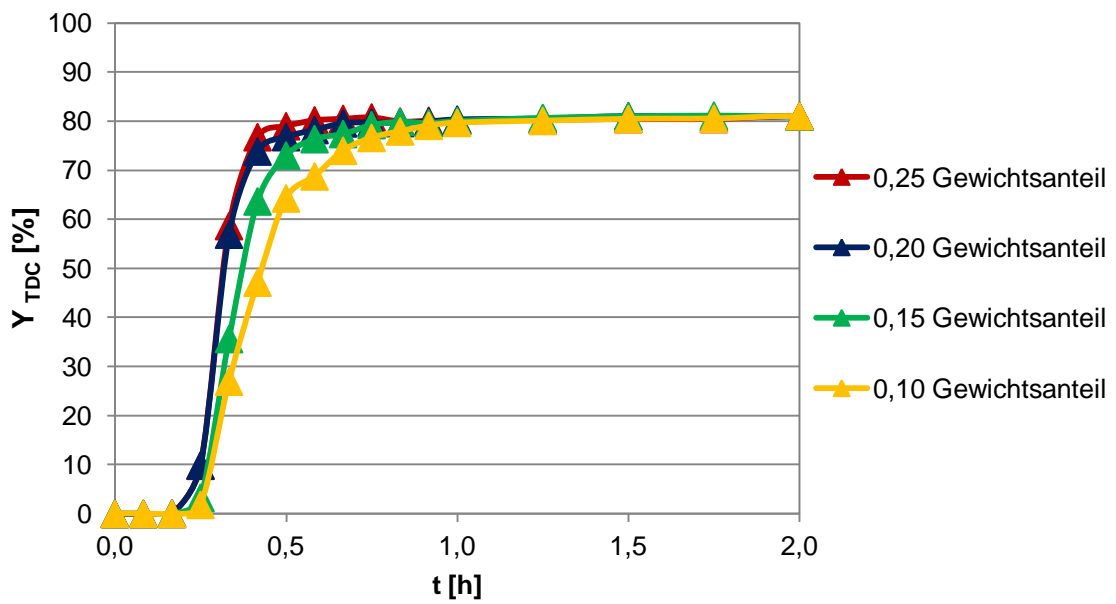


Abbildung 3.35: Tridecanalbildung bei Variation des Substratanteils

Reaktionsbedingungen: Substrat = 1-Dodecen, Katalysatorprecursor = $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Zusammengefasst konnten verschiedene Substratanteile in der Hydroformylierung verwendet werden. Bei allen Versuchen wurden dieselben Ausbeuten und Regioselektivitäten erzielt.

3.4.10 DMF/Decan-Verhältnis

Die Untersuchung des TML-Referenzsystems hat ergeben, dass die Variation des DMF/Decan-Massenverhältnisses im Bereich zwischen 70:30 bis 30:70 für die Hydroformylierung von 1-Dodecen möglich ist (siehe Kapitel 3.3.2) [11]. Bei der Variation des DMF/Decan-Verhältnisses konnte eine steigende Tridecanalausbeute von 78 % auf 86 % bei niedrigen DMF-Anteilen festgestellt werden (siehe Tabelle 3.29). Die Variation des DMF/Decan-Verhältnisses hat einen geringen Einfluss auf das Produktspektrum besessen. Keine Auswirkung wurde in Bezug auf das *n/iso*-Verhältnis detektiert. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu dem in Kapitel 3.4.8 erhaltenen Ergebnis, nach dem das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Reaktion besitzt. Aus diesem Grund wurde die Variation des DMF/Decan-Verhältnisses mehrfach reproduziert, wobei immer wieder eine steigende Aldehydausbeute bei niedrigen DMF-Anteilen festgestellt wurde. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass das Lösungsmittel DMF durch Koordination einen geringen hemmenden Einfluss auf die Hydroformylierungsreaktion ausübt.

Tabelle 3.29: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des DMF/Decan-Verhältnisses

DMF/Decan [Gew.-%]	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
70:30	98	78	1	0	14	5	98:2
60:40	98	81	1	0	12	4	99:1
50:50	99	82	1	0	12	4	99:1
40:60	99	85	1	0	10	3	99:1
30:70	99	86	1	0	9	3	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), DDC = 16 Gew.-%, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, polares Lösungsmittel = DMF, unpolares Lösungsmittel = *n*-Decan, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 3 h

Die Zunahme der Tridecanalausbeute bei Senkung des DMF-Anteils und Erhöhung des Decan-Anteils ist schematisch in Abbildung 3.36 verdeutlicht.

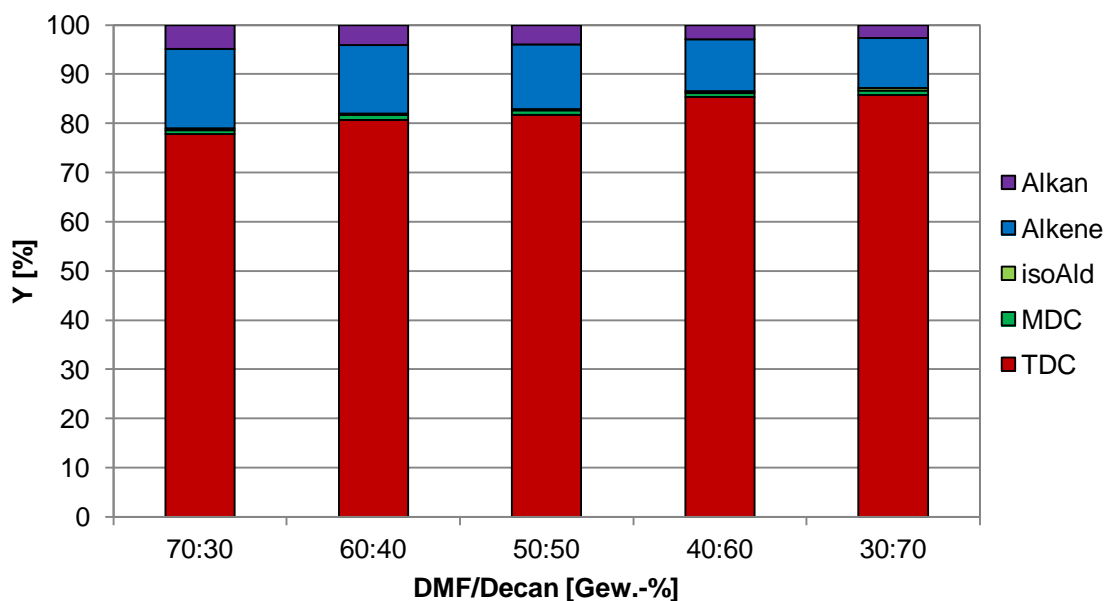


Abbildung 3.36: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), DDC = 16 Gew.-%, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, polares Lösungsmittel = DMF, unpolares Lösungsmittel = *n*-Decan, 800 rpm, 30 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 3 h

3.4.11 Substratvariation

Verschiedene geradkettige α -Alkene wurden in der Hydroformylierung von 1-Dodecen eingesetzt (siehe Tabelle 3.30). Bei Variation der Kettenlänge im Bereich C₆₋₁₈ wurden Aldehydausbeuten von etwa 80 % mit *n/iso*-Verhältnissen von über 97:3 erzielt.

Tabelle 3.30: Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation der Kohlenstoffkettenlänge des Substrates

1-Alken	X _{1-Alken} [%]	Y _{Aldehyde} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{linAld} [%]	<i>n/iso</i>
C ₆	97	82	14	1	81	99:1
C ₈	99	82	16	1	81	98:2
C ₁₀	99	81	17	2	80	99:1
C ₁₂	99	82	13	4	82	99:1
C ₁₄	98	81	13	4	80	98:2
C ₁₆	99	81	16	2	78	97:3
C ₁₈	99	79	18	2	76	97:3

Reaktionsbedingungen: 0,007 mol 1-Alken, $7 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,8 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 3,48 ml DMF (3,30 g), 4,52 ml *n*-Decan (3,30 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 3 h

Die Aldehydbildung bei Variation der Kettenlänge des Substrates zeigt Abbildung 3.37. Mit steigender Kettenlänge sinkt die Aldehydausbeute leicht. Dies ist auf die Isomerisierung der längeren Kohlenstoffketten zurückzuführen. Die geradkettigen 1-Olefine reagieren mit vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten wie 1-Dodecen.

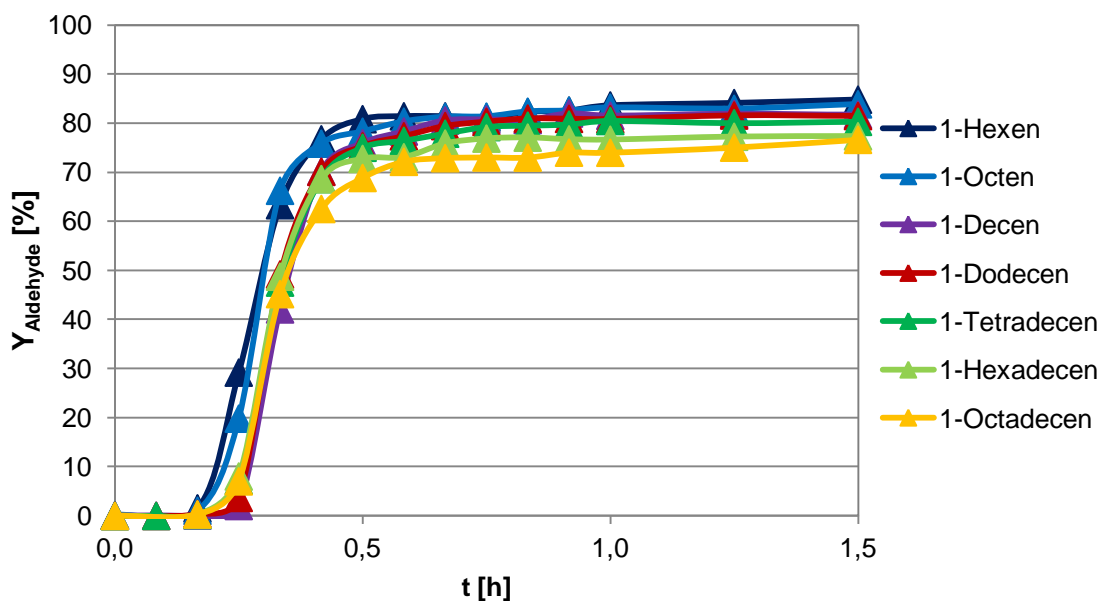


Abbildung 3.37: Aldehydbildung bei Variation des Substrates

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol 1-Alken, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5 (bei 1-Hexadecen und 1-Octadecen M/L = 1:10), 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, bei 1-Decen: 50 ml DMF (47,50 g), 800 rpm, 30 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Im Folgenden wurde die Hydroformylierung von 1-Decen und isomeren Decenen durchgeführt (siehe Abbildung 3.38). Damit eine quantitative Auswertung möglich ist, wurde als Lösungsmittelkomponente DMF verwendet, damit das unpolare Decan nicht das Substrat in den Gaschromatogrammen überlagert. Erkennbar ist, dass die Tridecanalbildung unter Verwendung von 1-Decen wesentlich schneller erfolgt ist und auch höhere Ausbeuten erzielt wurden. Bei der Reaktion der isomeren Decene war die Tridecanalbildung deutlich langsamer, da aufgrund des hochselektiven Katalysatorsystems hauptsächlich der lineare Aldehyd gebildet wurde. Zuvor musste die Doppelbindung der Decene in einem Rhodium katalysierten Isomerisierungsschritt an das Ende der Kohlenstoffkettenlänge wandern. Annähernd linear ist dann die Bildung des linearen Aldehyds aus dem Isomerisierungsgleichgewicht erfolgt. Nach 3 h wurde unter Verwendung der isomeren Decene eine Tridecanalausbeute von unter 10 % erzielt mit einem *n*/*iso*-Verhältnis von 96:4, während mit dem 1-Decen 78 % Tridecanal gebildet wurde mit einem *n*/*iso*-Verhältnis von 99:1. Die Hydroformylierung eines endständigen Alkens verläuft somit deutlich schneller und selektiver als die isomerisierende Hydroformylierung interner Alkene.

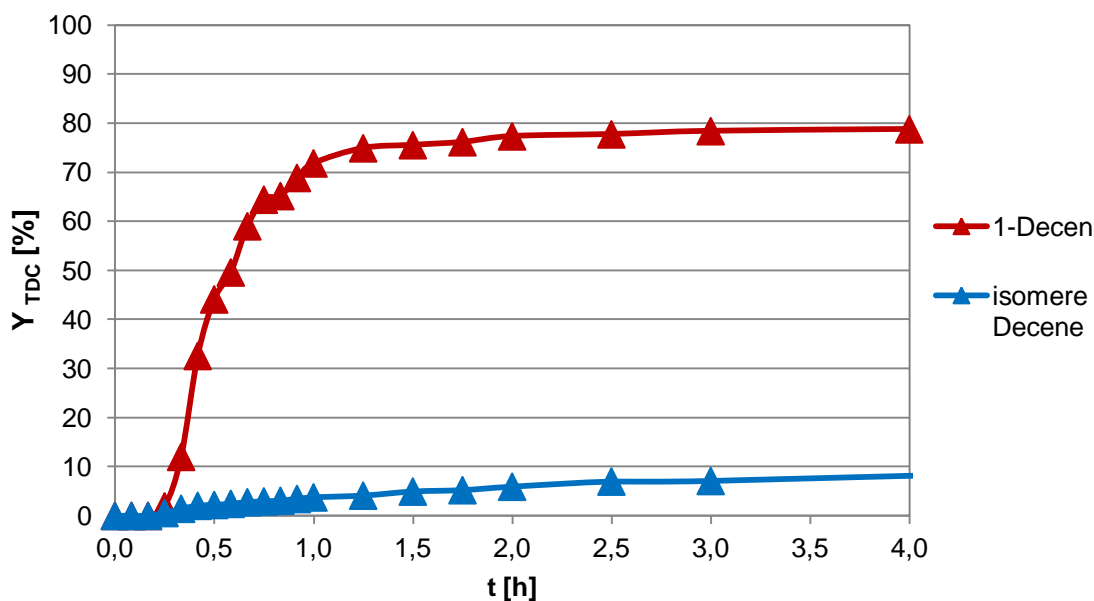

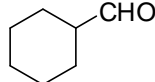
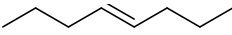
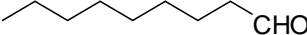
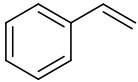
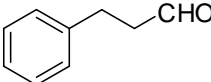
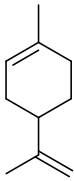
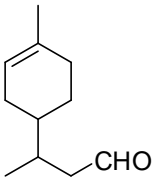
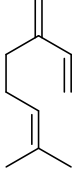
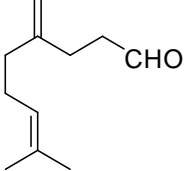
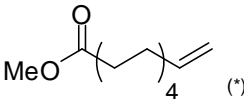
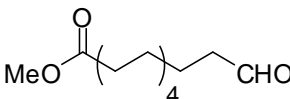
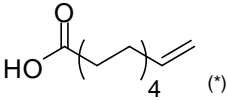
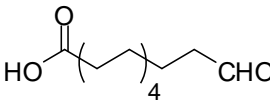
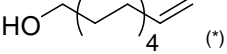
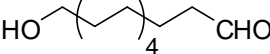
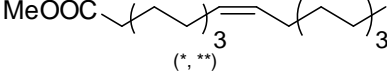
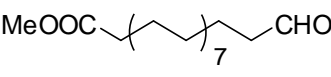


Abbildung 3.38: Tridecanalbildung bei der Hydroformylierung von 1-Decen und isomeren Decenen

Reaktionsbedingungen: 0,045 mol Alken, $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml DMF (47,50 g), 800 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C

Weitere höhere Alkene wurden in der Hydroformylierung in dem TML-Referenzsystem eingesetzt (siehe Tabelle 3.31). Aus dem zyklischen Alken Cyclohexen wurden 21 % Aldehyde gebildet. Eine höhere Ausbeute von 79 % wurde in der isomerisierenden Hydroformylierung des innenständigen 4-Octen erzielt. Das *n/iso*-Verhältnis lag bei 98:2. Ausgehend vom aromatischen Styrol lag das *n/iso*-Verhältnis bei etwa 50:50, während eine sehr hohe Aldehydausbeute von 96 % erreicht wurde. Wurde Limonen oder Myrcen in der Hydroformylierung eingesetzt, dann entstanden 24 % Aldehyde. Bei dem endständig verzweigtem Limonen lag das *n/iso*-Verhältnis mit 99:1 deutlich höher als beim konjugierten Myrcen, bei dem vermehrt isomere Aldehyde gebildet wurden. Beim Einsatz endständig substituierter Substrate wie Undecensäuremethylester wurden hohe Aldehydausbeuten bis zu 95 % erzielt mit *n/iso*-Verhältnissen von 90:10. In der isomerisierenden Hydroformylierung von Ölsäuremethylester wurden 87 % Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von 66:34 gebildet.

Tabelle 3.31: Hydroformylierungsergebnisse zur Substratvariation

Substrat	lineares Produkt	X _{Alken} [%]	Y _{Aldehyde} [%]	<i>n/iso</i>
		22	21	-
		98	79	98:2
		96	96	51:49
		99	24	99:1
		99	23	48:52
		95	95	90:10
		95	86	90:10
		95	91	92:8
		94	87	66:34

Reaktionsbedingungen: 0,007 mol Alken, $7 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,8 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 3,48 ml DMF (3,30 g), 4,52 ml *n*-Decan (3,30 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 3 h, ^(*) 18 h, ^(**) $7 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (18 mg)

Zusammengefasst wurden bei Variation der Kettenlänge des α -Alkens im Bereich C₆₋₁₈ vergleichbare Aldehydausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt. Endständige Alkene im Bereich C₆₋₁₈ reagierten mit über 80 % zum linearen Aldehyd und einem *n/iso*-Verhältnis von über 97:3. Die isomerisierende Hydroformylierung innenständiger Alkene verläuft vergleichsweise langsamer und unselektiver. Des Weiteren konnten

Alkene aus nachwachsenden Rohstoffen wie Terpene und Oleochemikalien als Substrate verwendet werden.

3.4.12 Zusammenfassung Reaktionsschritt

Die Variation der Reaktionsparameter im TML-Referenzsystem hat in den getesteten Bereichen folgende Tendenzen zur Reaktionsgeschwindigkeit, der Selektivität zu Tridecanal und der Katalysatorstabilität ergeben (siehe Tabelle 3.32).

Tabelle 3.32: Zusammenfassung der Einflussfaktoren im Reaktionsschritt

	Reaktions- geschwindigkeit	Selektivität	Stabilität Katalysatorsystem
Temperaturerhöhung	↑	-	↓
Druckerhöhung	↓	-	-
Überschuss CO	↓	↑	-
Überschuss H ₂	-	↓	-
Erhöhung Katalysatorkonzentration	↑	-	-
Erhöhung Ligandenkonzentration	-	↑	↑

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bei Erhöhung der Temperatur und der Katalysatorkonzentration zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt bei höheren Gesamtgasdrücken sowie CO-Partialdrücken. Keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben der Einsatz eines Begasungsrührers und eines Strömungsbrechers sowie die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von dem verwendeten Liganden ab. Hydroformylierungen mit monodentaten Phosphorliganden und bidentaten Phosphiten laufen schneller ab als mit bidentaten Phosphanen. Mit monodentaten Liganden sind höhere Gesamtaldehydausbeuten möglich, während mit bidentaten eine selektive Reaktionsführung zum linearen Aldehyd erfolgt. Die Variation des Substrates hat ergeben, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten endständiger α -Alkene im Bereich C₆₋₁₈ vergleichbar sind. Bei der isomerisierenden Hydroformylierung innenständiger Alkene ist die Reaktionsgeschwindigkeit vergleichsweise geringer.

Einen erheblichen Einfluss auf die Katalysatorstabilität haben die Temperatur und der Einsatz eines Liganden. Zu hohe Temperaturen führen zu Katalysatorausfall. Der

Ligand wird also neben der Aktivierung des Rhodiums und der regioselektiven Steuerung der Produktbildung zur Stabilisierung des Katalysatormetalls benötigt.

Die Regioselektivität steigt mit dem Einsatz des Liganden. Keinen signifikanten Einfluss auf die Selektivität und das Produktspektrum haben die Temperatur, der Gasdruck sowie das Lösungsmittel und der Substratanteil. Je höher der CO-Anteil im Synthesegas liegt, desto höher ist die Aldehydausbeute und Selektivität zu Tridecanal. Die Aldehydausbeute hat ebenfalls eine geringe Abhängigkeit vom DMF/Decan-Verhältnis im TML-Referenzsystem ergeben. Höhere Tridecanalausbeuten werden bei wenig DMF und mehr Decan erreicht. Bei der Variation der Kettenlänge des Substrates im Bereich C₆₋₁₈ wurden hohe *n/iso*-Verhältnisse von über 97:3 und Aldehydausbeuten über 80 % erzielt.

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde ermittelt, welche Parameter Einfluss auf den Phasenseparationsschritt bei der Trennung von Produkt und Katalysator haben.

3.5 Untersuchung des Phasenseparationsschrittes

Eine möglichst vollständige Rückführung des Katalysators ist für ein wirtschaftlich rentables Verfahren mit einem kostbaren Katalysator wie Rhodium erforderlich. Aus diesem Grund ist für die chemische Prozessentwicklung homogen katalysierter Reaktionen in TML-Systemen auch die Kenntnis der Einflussfaktoren auf das Katalysatorrecycling essentiell. Der Fokus dieser Dissertation wurde deshalb auf die systematische Untersuchung der Katalysatorabtrennung gelegt. Es wurde überprüft, von welchen Faktoren das Katalysatorleaching in TML-Systemen beeinflusst wird und wie es folglich minimiert werden kann. Zunächst wurde in Modelllösungen des TML-Referenzsystems DMF/Decan die Verteilung von Substrat, Produkt und Katalysatorsystem in der Produkt- und Katalysatorphase mittels gaschromatographischer und emissionsspektroskopischer Analysen ermittelt (siehe Kapitel 3.5.1). Anschließend wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf den Phasenseparationsschritt geprüft, der sich an die Hydroformylierung des 1-Dodecens anschließt. Dazu ist nach der Hydroformylierungsreaktion die temperierte Phasentrennung von der Katalysator- und Produktphase erfolgt (siehe Kapitel 5.4). Als Betriebspunkt wurde eine Zusammensetzung des ternären Systems DDC/DMF/Decan mit einem Verhältnis von 15,0:42,5:42,5 gewählt, da die Untersuchung des Phasenverhaltens Einphasigkeit bei 100 °C und Zweiphasigkeit bei 25 °C ergeben hat (siehe Kapitel 3.3.2).

Variiert wurden im Folgenden das TML-System (siehe Kapitel 3.5.2), die Separationstemperatur (siehe Kapitel 3.5.3), der Substratanteil (siehe Kapitel 3.5.4), das DMF/Decan-Verhältnis (siehe Kapitel 3.5.5) sowie die unpolare Lösungsmittelkomponente (siehe Kapitel 3.5.6). Die *in-situ* Extraktion wurde mit einer nachgeschalteten Produktextraktion verglichen (siehe Kapitel 3.5.7). Ebenfalls variiert wurden das Substrat/Metall- und das Metall/Ligand-Verhältnis (siehe Kapitel 3.5.8 und 3.5.9). Außerdem wurde der Einfluss des Liganden (siehe Kapitel 3.5.10) und des Substrates (siehe Kapitel 3.5.11) untersucht.

3.5.1 Einfluss der Separationstemperatur auf Modelllösungen

Im Folgenden wurden verschiedene Modelllösungen bei Variation der Separationstemperatur untersucht. Zunächst wurde das binäre System DMF/Decan betrachtet. Danach wurden die ternären Systeme 1-Dodecen/DMF/Decan und

Dodecanal/DMF/Decan untersucht. Darüber hinaus wurde die Separationstemperatur beim quaternären System Dodecanal/1-Dodecen/DMF/Decan variiert. Anschließend wurde die Katalysatorverteilung in die Produkt- und Katalysatorphase der Modelllösungen bei 25 °C bestimmt.

DMF/*n*-Decan

Zur Ermittlung der Querlöslichkeit der Lösungsmittelkomponenten wurde das binäre System DMF/Decan (Gew.-% = 50:50) bei verschiedenen Separationstemperaturen analysiert. Abbildung 3.39 zeigt die Zusammensetzung der polaren, DMF-haltigen Phase, die der Katalysatorphase entspricht. Es ist erkennbar, dass mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit des unpolaren Decans in das polare DMF von 9 Gew.-% bei -18 °C auf über 40 Gew.-% bei 79 °C gestiegen ist.

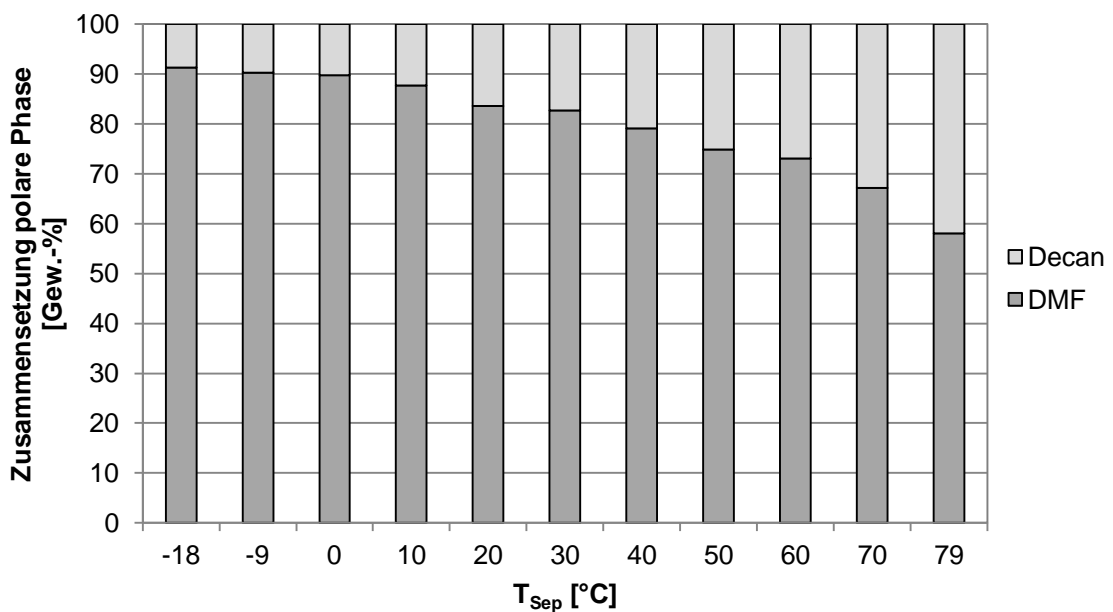


Abbildung 3.39: Zusammensetzung der polaren Phase des binären Systems DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

Die Zusammensetzung der unpolaren Phase, die der Produktphase entspricht, zeigt Abbildung 3.40. Auch hier steigt die Löslichkeit von DMF in die Decan-Phase mit zunehmender Temperatur. Beim Vergleich von Abbildung 3.39 und Abbildung 3.40 ist

erkennbar, dass sich wesentlich weniger DMF in der unpolaren Phase gelöst hat als Decan in der polaren Phase.

Der Austrag des polaren Lösungsmittels aus dem System kann zum Austrag des Katalysators führen, welcher im polaren Lösungsmittel gelöst ist [4, 5]. Der Anteil des polaren Lösungsmittels in der unpolaren Phase wird deshalb als Indikator für den unerwünschten Austrag an Katalysator in die Produktphase betrachtet. Für den Separationsschritt ist vor allem die Phasenzusammensetzung bei Raumtemperatur interessant. Bei 20 °C betrug der Anteil des polaren Lösungsmittels DMF in der unpolaren Phase etwa 2 Gew.-%. Durch Temperatursenkung auf unter 0 °C konnte dieser Anteil auf 0,6 Gew.-% erniedrigt werden (siehe Abbildung 3.40). Die Separationstemperatur hat Einfluss auf den Austrag des polaren Lösungsmittels. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die Separationstemperatur ebenfalls einen Einfluss auf den Katalysatoraustrag ausübt (siehe auch Kapitel 3.5.2). Generell gilt, dass die Querlöslichkeit der Lösungsmittel sinkt, wenn die Separation bei niedrigen Temperaturen erfolgt.

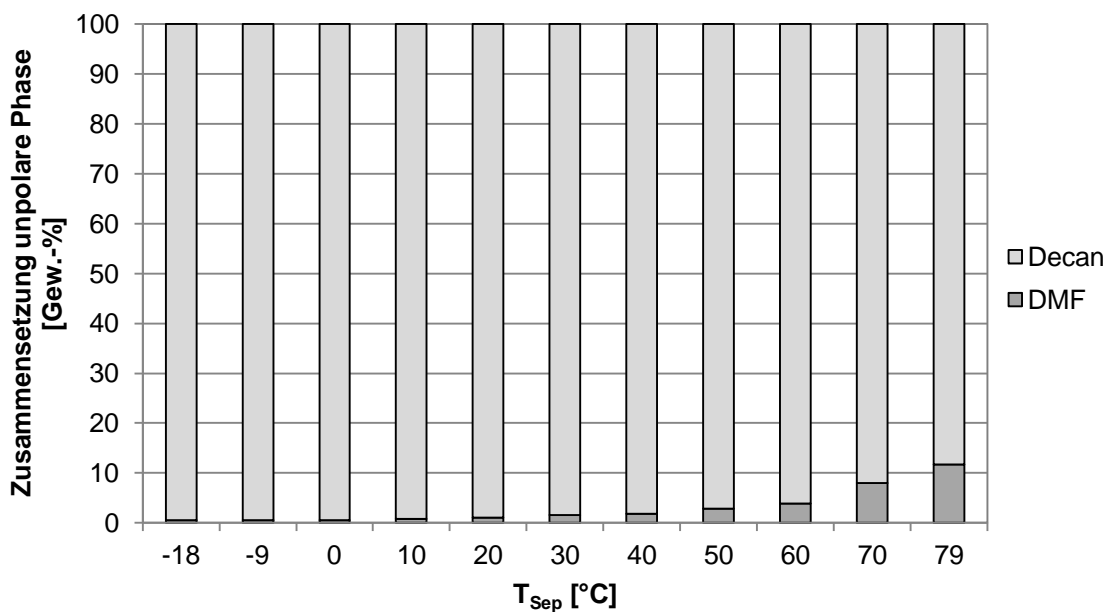


Abbildung 3.40: Zusammensetzung der unpolaren Phase des binären Systems DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

1-Dodecen/DMF/*n*-Decan

Um den Einfluss des Substrates auf das Lösungsmittelsystem zu untersuchen, wurde das ternäre System 1-DDC/DMF/*n*-Decan bei Variation der Separationstemperatur betrachtet. Als Arbeitspunkt wurde exemplarisch die Zusammensetzung 1-DDC/DMF/*n*-Decan im Verhältnis 15,0:42,5:42,5 untersucht. Die Zusammensetzung der polaren Phase, welche der Katalysatorphase entspricht, zeigt Abbildung 3.41. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Alkens in die polare Phase von 2 auf 9 Gew.-% zu. Außerdem steigt die Löslichkeit des unpolaren Lösungsmittels von 5 auf 22 Gew.-%.

Es konnte darüber hinaus beobachtet werden, dass das ternäre Gemisch bei 78 °C einphasig wurde. Die UCST der binären Mischung DMF/*n*-Decan lag bei 86 °C (siehe Kapitel 3.3.2). Bei Zugabe des Alkens wurde die Temperatur gesenkt, bei der das Reaktionsgemisch homogen vorliegt. Somit konnte experimentell die Annahme bestätigt werden, dass Hydroformylierungsreaktionen im TML-Referenzsystem bei 80 °C einphasig erfolgen (siehe Kapitel 3.3.2).

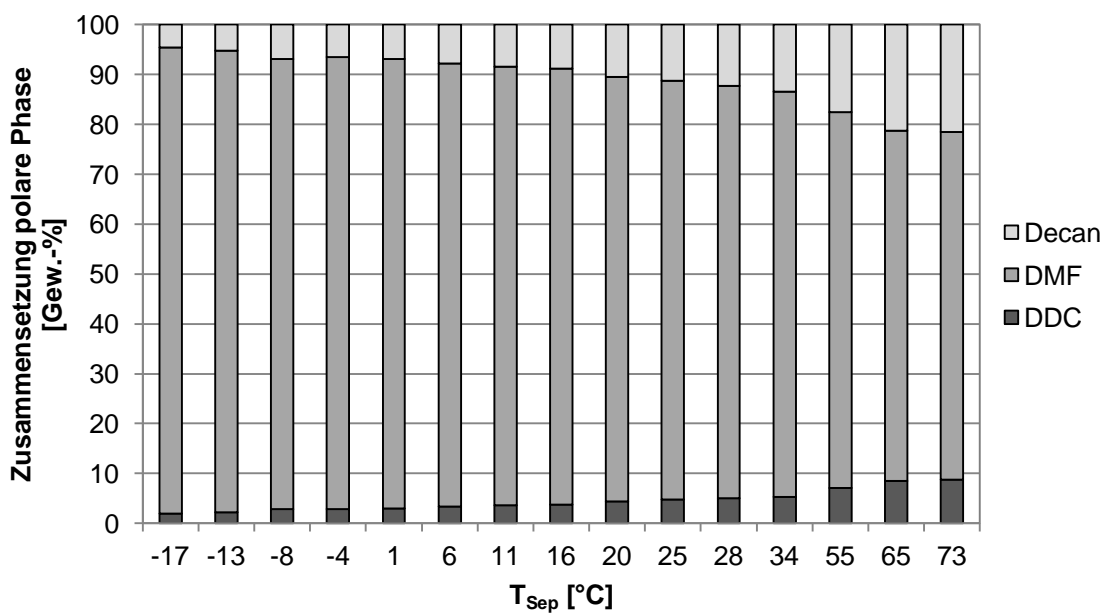


Abbildung 3.41: Zusammensetzung der polaren Phase des ternären Systems DDC/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5

Abbildung 3.42 zeigt die Zusammensetzung der unpolaren Phase des ternären Systems DDC/DMF/*n*-Decan, welche der Produktphase entspricht. Der Anteil des Alkens blieb über den untersuchten Temperaturbereich konstant bei 25 Gew.-% und lag damit höher als in der Katalysatorphase. Erkennbar ist, dass mit steigender Temperatur die Querlöslichkeit der Lösungsmittel zunimmt und somit der Anteil des polaren DMF in der unpolaren Phase steigt. Bei Raumtemperatur hat sich etwa 1 Gew.-% DMF in der Produktphase gelöst. In dem binären System hat sich mit 0,6 Gew.-% etwas weniger DMF in der Produktphase gelöst (siehe Abbildung 3.40). Die Zugabe des Alkens hat sich demnach lösungsvermittelnd ausgewirkt.

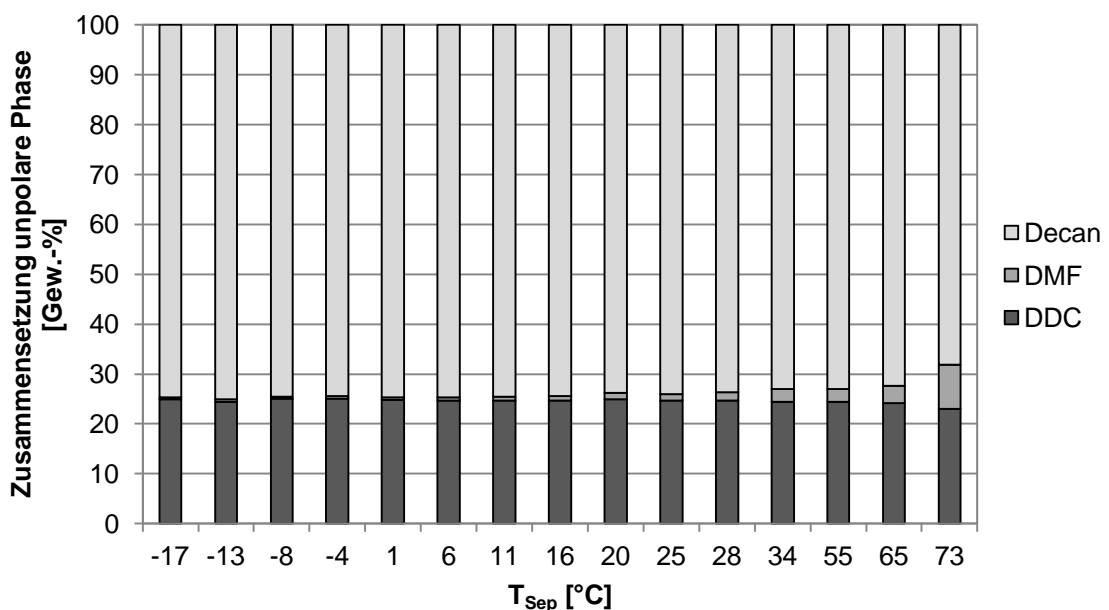


Abbildung 3.42: Zusammensetzung der unpolaren Phase des ternären Systems DDC/DMF/*n*-Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5

Dodecanal/DMF/*n*-Decan

Der Einfluss des langkettigen Produktes (Dodecanal als Modellsubstanz) wurde im Folgenden untersucht. Bei Variation der Temperatur wurde exemplarisch das ternäre System Dodecanal/DMF/*n*-Decan betrachtet. Abbildung 3.43 zeigt die Zusammensetzung der polaren Phase, welche der Katalysatorphase entspricht. Der Anteil an Aldehyd blieb annähernd konstant bei etwa 16 Gew.-%. Über 25 °C hat sich mit über 25 Gew.-% mehr Decan in der polaren Phase gelöst als beim binären System. Die Querklöslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

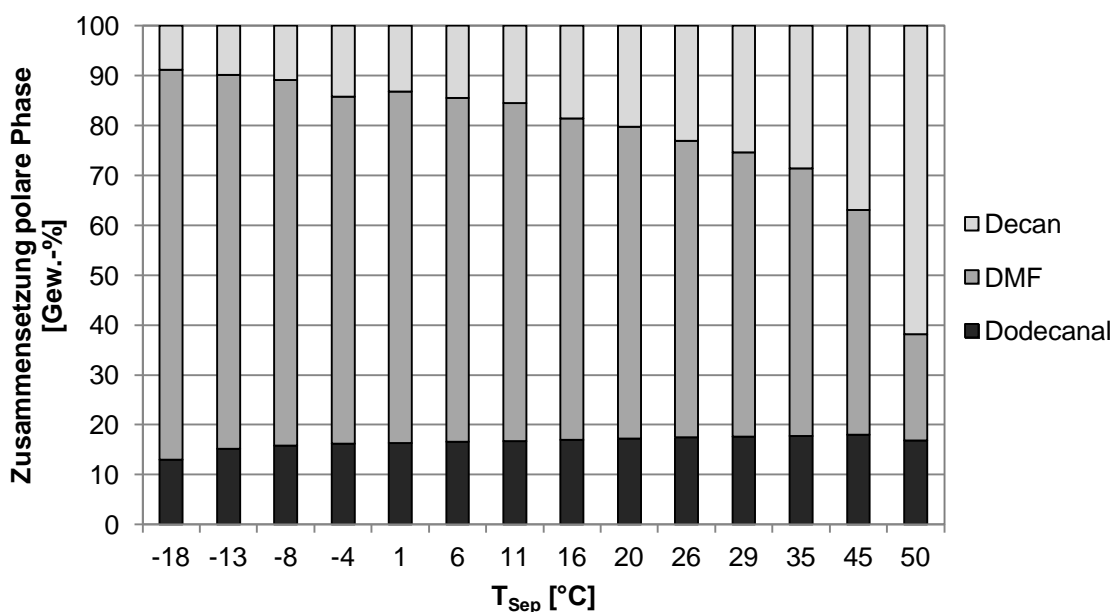


Abbildung 3.43: Zusammensetzung der polaren Phase des ternären Systems Dodecanal/DMF/*n*-Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,026 mol Dodecanal (4,06 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

Die Zusammensetzung der unpolaren Phase, welche der Produktphase entspricht, zeigt Abbildung 3.44. Der Anteil an Aldehyd blieb bei Variation der Temperatur konstant bei etwa 16 Gew.-%. Der Aldehyd hat sich etwa gleichmäßig in beiden Phasen verteilt (Vergleich Abbildung 3.43 und Abbildung 3.44). Mit zunehmender Temperatur stieg der Anteil des DMF, welches sich in der unpolaren Phase löst. Es wurde mit 50 °C eine wesentlich geringere Temperatur benötigt, damit das Reaktionsgemisch einphasig vorliegt. Diese Beobachtung verdeutlicht den stark lösungsvermittelnden Charakter des langkettigen Aldehyds. Bei Raumtemperatur

haben sich 5 Gew.-% des polaren Lösungsmittels in der Produktphase gelöst. Es wurde eine vergleichbar größere Menge des polaren Lösungsmittels mit der Produktphase ausgetragen, da der Anteil an ausgetragem DMF beim ternären System mit Alken sowie dem binären System bei 1 Gew.-% lag. Durch Senkung der Separationstemperatur auf beispielsweise -13 °C konnte im ternären System mit Aldehyd der Austrag an DMF in die Produktphase auf 2 Gew.-% gesenkt werden.

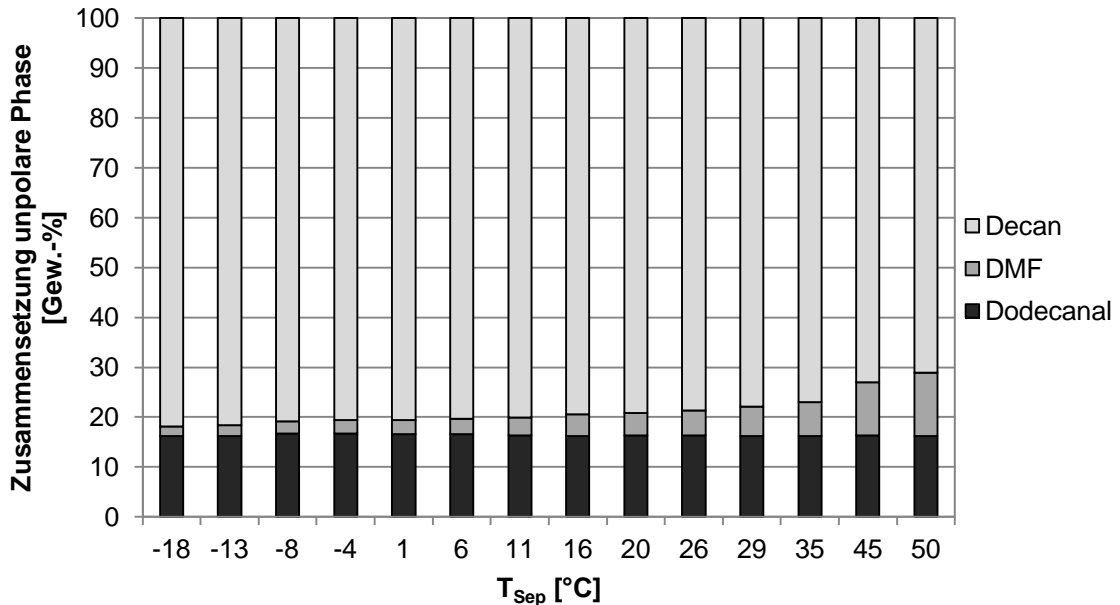


Abbildung 3.44: Zusammensetzung der unpolaren Phase des ternären Systems Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,026 mol Dodecanal (4,06 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

1-Dodecen/Dodecanal/DMF/*n*-Decan

Der Einfluss von Substrat und Produkt wurde anhand des quaternären Systems Dodecen/Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur untersucht. Die Zusammensetzung der polaren Phase, welche der Katalysatorphase entspricht, zeigt Abbildung 3.45. Der Aldehydanteil blieb bei etwa 9 Gew.-% konstant. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit des Alkens von 1 auf 11 Gew.-% und die Querlöslichkeit des unpolaren Decans von 7 auf über 20 Gew.-% bei 35 °C.

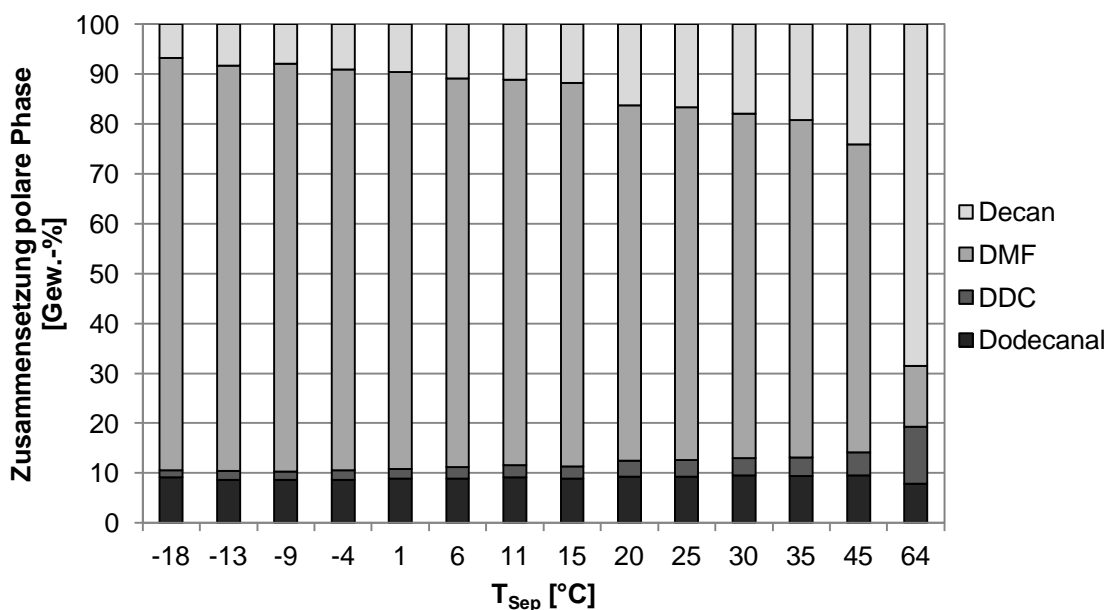


Abbildung 3.45: Zusammensetzung der polaren Phase des quaternären Systems DDC/Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,013 mol 1-Dodecen (2,19 g), 0,013 mol Dodecanal (2,03 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

Die Zusammensetzung der unpolaren Produktphase des quaternären Systems zeigt Abbildung 3.46. Mit steigender Temperatur blieb der Aldehydanteil mit 8 Gew.-% und der Alkenanteil mit 12 Gew.-% nahezu konstant. Die Querlöslichkeit von DMF steigt mit der Temperatur. Bei Raumtemperatur wurden 3 Gew.-% DMF ausgetragen. Im Vergleich zum ternären System mit Dodecanal hat sich weniger DMF in der Produktphase gelöst (siehe Abbildung 3.44).

Einphasigkeit wurde bei einer Temperatur von 64 °C erzielt. In der Nähe des Umschlagspunktes zwischen dem heterogenen und homogenen Gebiet ändert sich die Löslichkeit der Phasen ineinander signifikant (siehe auch Kapitel 3.5.4).

Zusammengefasst kann deshalb festgehalten werden, dass der langkettige Aldehyd einen stärker lösungsvermittelnden Effekt aufweist als das langkettige Alken. Durch Temperatursenkung kann dem lösungsvermittelnden Effekt entgegengewirkt werden.

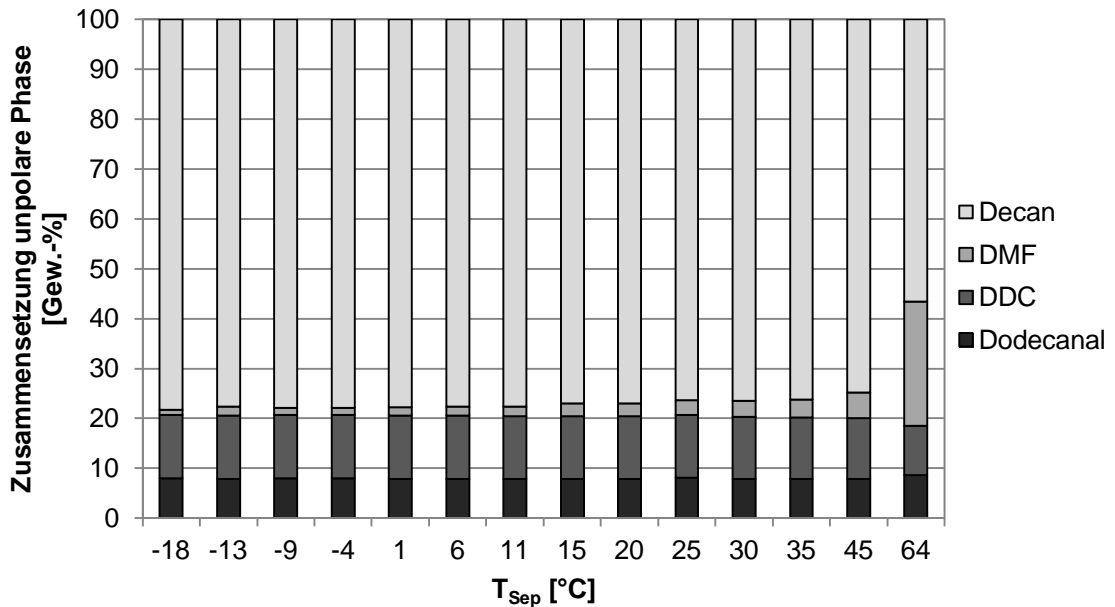


Abbildung 3.46: Zusammensetzung der unpolaren Phase des quaternären Systems DDC/Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur

Zusammensetzung der Modelllösung: 0,013 mol 1-Dodecen (2,19 g), 0,013 mol Dodecanal (2,03 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50

Katalysatorverteilung in Modellösungen bei 25 °C

In Kapitel 3.4.8 wurde verdeutlicht, dass die Hydroformylierungsreaktion sowohl in DMF und Decan sowie im TML-System DMF/Decan katalysiert wird. Das Katalysatorsystem ist folglich in beiden Lösungsmittelkomponenten löslich. Bei Einsatz eines TML-Systems ist von entscheidender Bedeutung wie sich das Katalysatorsystem im Separationsschritt aufgrund der Polarität in den Phasen verteilt.

Anhand von Modellösungen wurde deshalb die Verteilung von Substrat, Produkt, Katalysatorsystem und Lösungsmittel in der Produkt- und Katalysatorphase ermittelt. Tabelle 3.33 gibt die Verteilung bzw. das Massenverhältnis K der Komponenten aus der Reaktionslösung bei unterschiedlich zusammengesetzten Lösungsmittelsystemen an. Definitionsgemäß sollen sich in der Produktphase überwiegend Aldehyde, Alkene und Decan befinden, während der Rhodiumkatalysator und der Phosphorligand in der polaren DMF-Phase enthalten sein sollen.

Beispielsweise bedeutet das Massenverhältnis 3:97 des polaren Lösungsmittels im System DMF/Decan, dass 3 % des polaren Lösungsmittels in der Produktphase enthalten sind und die restlichen 97 % in der Katalysatorphase (siehe Tabelle 3.33).

Tabelle 3.33: Massenverhältnisse von Modellösungen bei 25 °C

	K_{Aldehyd}	K_{Alken}	K_{Decan}	$K_{\text{polares LM}}$	K_{Rh}	K_{P}
DMF/Decan	-	-	93:7	3:97	0,2:99,8	2:98
DDC/DMF/Decan	-	91:9	93:7	4:96	1:99	3:97
Dodecanal/DMF/Decan	70:30	-	89:11	19:81	4:96	6:94
DDC/Dodecanal/DMF/Decan ^(*)	68:32	77:23	87:13	6:94	2:98	4:96
Dodecanal/PC/Decan ^(**)	87:13	-	97:3	2:98	14:86	18:82

Zusammensetzung der Modellösung: 0,026 mol 1-Dodecen oder Dodecanal, ^(*) 0,013 mol 1-Dodecen (2,19 g) und 0,013 mol Dodecanal (2,03 g), 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, ^(**) 18,71 ml PC (13,66 g), 11,29 ml *n*-Decan (13,66 g)

In dem binären System DMF/Decan wurde weniger als 1 % (0,2 %) Rhodium ausgetragen und 2 % Phosphorligand. Wurde das langkettige 1-Dodecen hinzugefügt, lösen sich 4 % des polaren Lösungsmittels in der Produktphase. Das Rh-Leaching betrug 1 %, das Ligandenleaching 3%. Bei Betrachtung des ternären Systems Dodecanal/DMF/Decan konnte festgestellt werden, dass sich fast 20 % des polaren Lösungsmittels in der Produktphase befinden. Der Austrag an Rhodium stieg auf 4 %,

das Ligandenleaching auf 6 %. Sowohl die Zugabe des Alkens, als auch die Zugabe des Aldehyds wirkt sich somit negativ auf den unerwünschten Austrag des polaren Lösungsmittels und des Katalysatorsystems aus.

Das quaternäre System steht stellvertretend für eine Reaktionslösung der Hydroformylierung mit nicht vollständigem Umsatz. Sowohl der Anteil des in der Produktlösung enthaltenen DMF, als auch der Austrag an Rhodium und Ligand lagen höher als in dem ternären System mit Alken und niedriger im Vergleich zum ternären System mit Aldehyd.

Wurde in dem ternären System als polare Lösungsmittelkomponente Propylencarbonat (PC) betrachtet, dann lag die Produktextraktion mit 87 % höher als beim DMF-System mit 70 %. Die Querlöslichkeit der Lösungsmittel war geringer im Vergleich zum DMF-System. Es haben sich nur 2 % des polaren Lösungsmittels in der Produktphase gelöst. Obwohl beim PC-System nur eine geringe Menge des polaren Lösungsmittels in der Produktphase festgestellt wurde, lag der Austrag an Rhodium mit 14 % sehr hoch. Diese Beobachtung deutet daraufhin, dass neben dem Anteil an polarem Lösungsmittel auch das Produkt und dessen Verteilung in den Phasen von entscheidender Bedeutung für das Katalysatorleaching sind (siehe auch Kapitel 3.5.4).

3.5.2 Variation des TML-Systems

Im Folgenden wurde ermittelt, welche Parameter Einfluss auf die Verteilung der Komponenten im Phasenseparationsschritt haben. Zunächst wurden Hydroformylierungsreaktionen in den drei TML-Systemen DMF/Decan, PC/Decan und Acetonitril/Decan durchgeführt (siehe Tabelle 3.34). Die Trennung von der Katalysator- und Produktphase erfolgte bei 25 °C. Die Ausbeuten und Selektivitäten der drei TML-Systeme lagen im gleichen Bereich.

Tabelle 3.34: Hydroformylierungsergebnisse in den TML-Systemen DMF/Decan und PC/Decan

polares LM	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	n/iso
DMF	99	80	1	0	14	4	80	99:1
Acetonitril	99	79	1	0	15	4	79	99:1
PC	98	78	1	0	15	4	79	99:1

Reaktionsbedingungen: Substrat = 1-Dodecen, Rh-Precursor = Rh(acac)(CO)₂, Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, polares Lösungsmittel = 13,04 ml DMF (12,39 g) oder 11,25 ml PC (13,61 g), DDC/polares Lösungsmittel/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Bei Betrachtung der Massenverhältnisse in den drei TML-Systemen fällt auf, dass eine höhere Querlöslichkeit der Phasen bei dem DMF-System bestand (siehe Tabelle 3.35). Das Produkt wurde bei dem PC-System am effektivsten in die Produktphase extrahiert. Bei dem DMF-System haben sich 5 % des Katalysators in der Produktphase gelöst. In dem PC-System lag das Katalysatorleaching mit über 35 % vergleichsweise hoch. Diese Ergebnisse stimmen mit den Tendenzen überein, die sich bei der Untersuchung der Modelllösungen ergeben haben (siehe Kapitel 3.5.1). Der Katalysatorverlust betrug in dem Acetonitril-System sogar 43 %.

Tabelle 3.35: Massenverhältnisse bei Variation des TML-Systems

polares LM	K _{Aldehyde}	K _{Alkene}	K _{Decan}	K _{polares Lösungsmittel}	K _{Rh}	K _P
DMF	60:40	83:17	86:14	12:88	5:95	4:96
Acetonitril	80:20	95:5	95:5	7:93	43:57	34:66
PC	88:12	98:2	97:3	1:99	35:65	36:64

Obwohl sich die Lösungsmittel und Produkte in den TML-Systemen mit Acetonitril und PC günstiger trennen, liegt das Katalysatorleaching sehr hoch. Der geringste Austrag wurde in dem TML-System DMF/Decan detektiert.

3.5.3 Separationstemperatur

Da TML-Systeme temperaturgesteuerte Systeme sind, wurde im Folgenden der Einfluss der Separationstemperatur auf das TML-Referenzsystem DMF/*n*-Decan untersucht. Dazu wurde nach der Standard-Hydroformylierungsreaktion die Trennung der Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Tabelle 3.36 gibt die Massenverhältnisse der Produkte, Lösungsmittel und des Katalysatorsystems bei unterschiedlichen Separationstemperaturen an. Der Produktanteil in der Produktphase stieg von 56 % bei 35 °C auf 77 % bei -9 °C an. Mit sinkender Separationstemperatur wurde demnach die Produktextraktion begünstigt. Ebenfalls stieg der Anteil des Substrates von 79 % auf 94 %. Die Querlöslichkeit von Decan in die polare Katalysatorphase ist von 17 % auf 4 % gesunken. Die Querlöslichkeit von DMF in die unpolare Produktphase konnte von 15 % auf etwa 7 % gesenkt werden. Dementsprechend nahm der Verlust des Rhodiumkatalysators und Liganden in die Produktphase bei Abnahme der Temperatur ab. Bei 35 °C wurden 10 % des Katalysators in die Produktphase ausgetragen, bei 0 °C nur noch 1 %.

Festgestellt werden konnte zudem, dass die Anteile, zu denen sich der Rhodiumkatalysator und der Phosphorligand in der Produktphase gelöst haben, jeweils in denselben Größenordnungen lagen. Katalysatormetall und Ligand wurden zusammen folglich etwa im Verhältnis 1:1 ausgetragen.

Tabelle 3.36: Massenverhältnisse bei Variation der Separationstemperatur

T_{Sep} [°C]	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{DMF}	K_{Rh}	K_{P}
35,0	56:44	79:21	83:17	15:85	10:90	13:87
25,0	60:40	83:17	86:14	12:88	5:95	6:94
15,6	63:37	87:13	90:10	9:91	5:95	4:96
5,2	68:32	91:9	93:7	9:91	4:96	3:97
0,0	68:32	91:9	94:6	8:92	1:99	2:98
-9,4	77:23	94:6	96:4	7:93	0:100	2:98

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass mit Senkung der Separationstemperatur die Trennung von Produkt- und Katalysatorphase begünstigt und das unerwünschte Katalysatorleaching minimiert wurde. Es haben sich die Produkte und isomeren Alkene effektiver in der Produktphase gelöst, während der Katalysator größtenteils in der Katalysatorphase erhalten blieb. Ebenfalls gesunken ist die Querlöslichkeit der beiden Lösungsmittelkomponenten ineinander.

3.5.4 Substratanteil

Basierend auf den Ergebnissen zur Untersuchung des Phasenverhaltens (siehe Kapitel 3.3.2) wurde in dem TML-Referenzsystem DMF/*n*-Decan der Anteil des Substrates im Bereich von 0,10 bis 0,30 Gewichtsanteilen variiert. Bei dem ersten Abschnitt in Tabelle 3.37 wurde bei der Hydroformylierungsreaktion sowohl das Lösungsmittelvolumen bei 30 ml und das Substrat/Metall-Verhältnis bei 1000:1 konstant gehalten. Mit steigendem Substratanteil nahm somit die Katalysatorkonzentration in der Reaktionslösung zu. Im zweiten Abschnitt der Tabelle 3.37 wurde das Lösungsmittelvolumen und die Menge an Katalysator und Ligand konstant gehalten. Die Ergebnisse der Hydroformylierungsexperimente sind in Tabelle 3.37 enthalten.

In allen Versuchen wurden Tridecanalausbeuten von etwa 80 % erreicht mit hohen *n/iso*-Verhältnissen von 99:1. Mit steigendem Substratanteil nahm somit gleichzeitig der Produktanteil in der Reaktionslösung zu.

Tabelle 3.37: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils

DDC-Anteil [g/g]	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	n/iso
0,10	99	79	1	0	15	4	79	99:1
0,15	99	79	1	0	15	4	80	99:1
0,20	99	80	1	0	14	4	80	99:1
0,25	99	80	1	0	14	4	81	99:1
0,30 ^(*)	99	80	1	0	14	4	81	99:1
0,10	>99	82	1	0	13	4	82	>99:1
0,15	99	81	1	0	13	4	81	99:1
0,20	99	81	1	0	13	4	81	99:1
0,25	99	81	1	0	13	4	81	99:1

Reaktionsbedingungen erster Abschnitt: Substrat = 1-Dodecen, Rh-Precursor = Rh(acac)(CO)₂, Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C, ^(*) T_{Sep} < 25 °C; Reaktionsbedingungen zweiter Abschnitt: Substrat = 1-Dodecen, 2,6·10⁻⁵ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Die Massenverhältnisse der Alkene, der Aldehyde und des Katalysatorsystems gibt Tabelle 3.38 wieder. Mit steigendem Substratanteil und somit auch steigendem Produktanteil in der Reaktionslösung nahm die Querlöslichkeit des DMF zu. Ebenfalls ist der Austrag von Katalysator und Ligand signifikant auf 31 % bzw. 45 % angestiegen.

Bei der Reaktion mit 0,25 Gewichtsanteilen Dodecen und steigender Katalysatorkonzentration (erster Abschnitt Tabelle 3.38) haben sich die Löslichkeiten der Stoffe umgekehrt. Es wurden nur noch 40 % der Produkte in die Produktphase extrahiert. Es konnten Katalysatorverluste von bis zu 60 % ermittelt werden.

Bis maximal 0,25 Gewichtsanteilen Produkt war eine Phasentrennung bei 25 °C möglich. Wurde der Substratanteil auf 0,30 Gewichtsanteile erhöht, dann ergab sich im Anschluss an die Hydroformylierung keine Phasentrennung bei Raumtemperatur (erster Abschnitt Tabelle 3.38). Die Phasentrennung ist in diesem Fall bei 13 °C erfolgt. Bestätigt wurde somit experimentell das Arbeitsgebiet, welches sich bereits durch die Vermessung des ternären Stoffsystems Dodecanal/DMF/Decan ergeben hat (siehe Kapitel 3.3.2).

Tabelle 3.38: Massenverhältnisse bei Variation des Substratanteils

DDC-Anteil [g/g]	K _{Aldehyde}	K _{Alkene}	K _{Decan}	K _{DMF}	K _{Rh}	K _P
0,10	63:37	86:14	91:9	8:92	6:94	7:93
0,15	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	9:91
0,20	61:39	79:21	82:18	21:79	17:83	17:83
0,25	40:60	31:69	29:71	61:39	31:69	23:77
0,30 (*)	65:35	81:19	84:16	21:79	27:73	30:70
0,30 (**)	58:42	72:28	75:25	25:75	61:39	61:39
0,10	62:38	90:10	92:8	7:93	3:97	5:95
0,15	62:38	87:13	88:12	11:89	7:93	9:91
0,20	59:41	79:21	80:20	19:81	19:81	21:79
0,25	57:43	75:25	75:25	23:77	45:55	46:54

(*) T_{Sep} = 1,2 °C, (**) T_{Sep} = 10,0 °C

Die Tendenzen des Austrages an polarem Lösungsmittel DMF und Katalysatorsystem in die Produktphase sind bei der Messreihe mit steigender (erster Abschnitt Tabelle 3.38) und gleichbleibender (zweiter Abschnitt Tabelle 3.38) Katalysatorkonzentration vergleichbar. Beim Vergleich der Versuche mit 0,25 Gewichtsanteilen wird deutlich, dass das Katalysatorsystem einen Einfluss auf das Phasenverhalten und die Querlöslichkeiten ausübt. Bei hoher Katalysatorkonzentration hat sich aufgrund der steigenden Querlöslichkeit des Systems das Betriebsfenster für die Hydroformylierung mit anschließender Phasenseparation verkleinert (erster Abschnitt Tabelle 3.38). Trotz einer geringen Katalysatorkonzentration konnte jedoch nicht das Leaching des Katalysatorsystems mit bis zu 45 % verhindert werden (zweiter Abschnitt Tabelle 3.38).

An dieser Stelle wurde also erneut der lösungsvermittelnde Effekt des Produktes nachgewiesen. Neben der Verringerung der Mischungslücke des TML-Systems DMF/Decan, hat das Produkt auch einen Einfluss auf die Massenverhältnisse und Verteilungen der Komponenten in den Phasen besessen. Ist viel Produkt in der Reaktionslösung enthalten, dann hat sich der Lösungsvermittler nachteilig auf den Separationsschritt ausgewirkt. Nachweislich sollte der Arbeitsbereich im Phasenseparationsschritt nicht in der Nähe des Umschlagpunktes vom homogenen in das heterogene Gebiet des TML-Systems liegen, um die Erhöhung der Phasenlöslichkeit ineinander und somit eine ungünstige Produktverteilung sowie den unerwünschten Katalysatoraustrag zu minimieren.

Da in dem TML-System PC/*n*-Decan größere Produktanteile in der Separation möglich sind [104], wurde im Folgenden der Anteil des Substrates im Bereich von 0,15 bis 0,45 Gewichtsanteilen variiert. Die Ergebnisse der Hydroformylierungsexperimente zeigt Tabelle 3.39. Bei 0,15 Gewichtsanteilen wurden 79 % Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von etwa 99:1 gebildet.

Tabelle 3.39: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils im TML-System PC/Decan

DDC-Anteil [g/g]	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
0,15	99	78	1	0	16	4	79	99:1
0,25	99	79	1	0	15	4	79	99:1
0,35	98	79	1	0	14	4	80	98:2
0,45	97	75	1	0	18	3	76	99:1

Reaktionsbedingungen: Substrat = 1-Dodecen, Rh-Precursor = Rh(acac)(CO)₂, Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 11,25 ml PC (13,61 g), PC/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Die Massenverhältnisse der Alkene, Aldehyde, des Katalysatorsystems und der Lösungsmittel zeigt Tabelle 3.40. Die Querlöslichkeit der Lösungsmittel war bei dem PC/Decan-System sehr gering. Bis 0,35 Gewichtsanteilen Substrat haben sich nach der Hydroformylierung nur 1 % des polaren Lösungsmittels in der Produktphase gelöst. Generell konnte jedoch mit zunehmendem Dodecenanteil die schrittweise Erhöhung des Katalysatorverlustes festgestellt werden. Oberhalb von 0,25 Gewichtsanteilen hat sich der Katalysator unerwünschterweise bevorzugt in der Produktphase gelöst. Auch in diesem TML-System wird deutlich, dass sich an der Grenze des Arbeitsbereichs bei einem Produktanteil von 0,45 die Querlöslichkeit der Lösungsmittel signifikant verändert hat [104].

Tabelle 3.40: Massenverhältnisse bei Variation des Substratanteils im TML-System PC/Decan

DDC-Anteil [g/g]	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{PC}	K_{Rh}	K_{P}
0,15	88:12	98:2	97:3	1:99	35:65	36:64
0,25	87:13	97:3	96:4	1:99	55:45	56:44
0,35	89:11	98:2	96:4	1:99	62:38	46:54
0,45	88:12	98:2	44:56	17:83	74:26	67:33

In dem TML-System PC/Decan wurde ein vergleichsweise höherer Katalysatorverlust nachgewiesen als im Referenzsystem DMF/Decan, obwohl die Querlöslichkeit der Phasen ineinander deutlich geringer lag. Diese Beobachtung beweist, dass das Katalysatorleaching nicht allein auf den Austrag des polaren Lösungsmittels zurückzuführen ist, sondern auch auf den Einfluss des Substrates, Produktes und Katalysatorsystems. Das Katalysatorsystem kann durch Koordination mit Doppelbindungen aus der Katalysatorphase ausgetragen werden (siehe auch Kapitel 3.5.1).

3.5.5 DMF/Decan-Verhältnis

Das DMF/Decan-Massenverhältnis im TML-Referenzsystem wurde im Bereich 30:70 bis 70:30 variiert. Die Phasentrennung erfolgte bei 25 °C. Festgestellt wurde erneut eine steigende Tridecanalausbeute von 77 % auf 84 % bei niedrigeren DMF- und höheren Decan-Anteilen (siehe Tabelle 3.41 und Kapitel 3.4.10).

Tabelle 3.41: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses

DMF/ <i>n</i> -Decan [Gew.-%]	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
70:30	99	76	1	0	18	4	76	99:1
60:40	99	78	1	0	16	4	78	99:1
50:50	99	80	1	0	14	4	80	99:1
40:60	99	81	1	0	14	3	82	99:1
30:70	99	83	1	0	12	3	83	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), DDC-Anteil = 15 Gew.-%, $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 30 ml Lösungsmittel, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{sep} = 25 °C

Die Variation des DMF/Decan-Verhältnisses hat keinen Einfluss auf die Massenverhältnisse des Substrates, Produktes und der Lösungsmittel besessen (siehe Tabelle 3.42). Detektiert wurde, dass der Katalysatorverlust höher lag, je mehr Decan verwendet wurde. Umgekehrt ist der Katalysatorverlust in die Produktphase gesunken, wenn mehr DMF in der Reaktionslösung vorhanden war.

Tabelle 3.42: Massenverhältnisse bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses

DMF/ <i>n</i> -Decan [Gew.-%]	K _{Aldehyde}	K _{Alkene}	K _{Decan}	K _{DMF}	K _{Rh}	K _P
70:30	61:39	85:15	86:14	12:88	1:99	2:98
60:40	63:37	85:15	86:14	14:86	4:96	2:98
50:50	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	7:93
40:60	63:37	86:14	88:12	12:88	8:92	7:93
30:70	61:39	85:15	87:13	10:90	14:86	13:87

Für einen möglichst geringen Austrag an Katalysator war ein Überschuss an DMF günstig (siehe Abbildung 3.47). Höhere Aldehydausbeuten wurden hingegen bei möglichst niedrigen DMF-Anteilen erzielt.

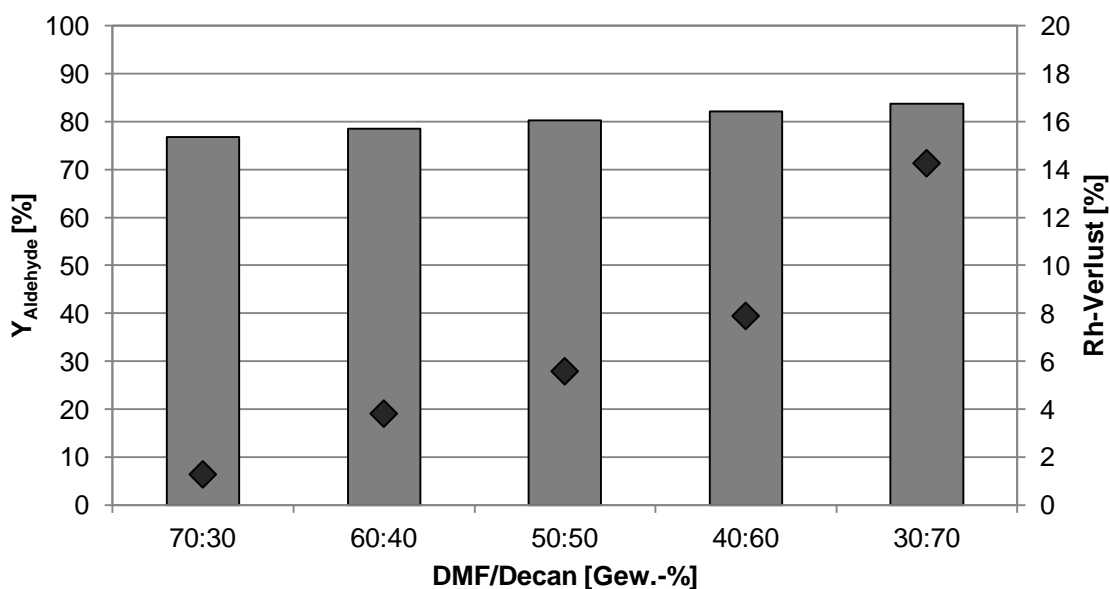


Abbildung 3.47: Aldehydausbeute (Balken) und Rhodiumverlust (Ruten) bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), DDC-Anteil = 15 Gew.-%, $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 30 ml Lösungsmittel, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{sep} = 25 °C

3.5.6 Variation der unpolaren Lösungsmittelkomponente

Ein Kriterium für die Lösungsmittelauswahl für TML-Systeme ist die Polarität. Deswegen wurde im Folgenden die Kohlenstoffkettenlänge der unpolaren TML-Lösungsmittelkomponente (LM) im Bereich von C₆ bis C₁₆ variiert. Mit steigender Kettenlänge des unpolaren Alkans wurde somit die Polaritätsdifferenz zum polaren Lösungsmittel DMF erhöht. Die Ergebnisse der Hydroformylierungsversuche sind in Tabelle 3.43 aufgelistet. Die unpolare Lösungsmittelkomponente hat keinen Einfluss auf die Aldehydausbeute und Selektivität.

Tabelle 3.43: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation der Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente

	unpolares LM	X_{1-DDC} [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	n/iso
C ₆	Hexan	99	80	1	0	15	3	80	99:1
C ₈	Octan	99	80	1	0	14	4	80	99:1
C ₁₀	Decan	99	80	1	0	14	4	80	99:1
C ₁₂	Dodecan	99	80	1	0	14	4	80	99:1
C ₁₄	Tetradecan	99	80	1	0	14	4	80	99:1
C ₁₆	Hexadecan	99	81	1	0	14	3	81	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 30 ml Lösungsmittel, DDC/DMF/unpolares Lösungsmittel (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Bei Variation der Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente verteilen sich die Aldehyde mit etwa 60:40 und die Alkene mit 85:15 in der Produkt- und Katalysatorphase (siehe Tabelle 3.44). Mit zunehmender Kettenlänge des unpolaren Lösungsmittels löst sich weniger des polaren Lösungsmittels in der Produktphase. Somit sinkt ebenfalls der Verlust des Katalysators in die Produktphase von 25 % auf nur 2 %.

Tabelle 3.44: Massenverhältnisse bei Variation der Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente

	unpolares LM	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	$K_{\text{Unpolares LM}}$	K_{DMF}	K_{Rh}	K_{P}
C ₆	Hexan	53:47	68:32	65:35	25:75	25:75	29:71
C ₈	Octan	63:37	83:17	77:23	17:83	21:79	24:76
C ₁₀	Decan	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	7:93
C ₁₂	Dodecan	62:38	86:14	92:8	11:89	6:94	7:93
C ₁₄	Tetradecan	58:42	85:15	92:8	9:91	4:96	4:96
C ₁₆	Hexadecan	57:43	84:16	94:6	7:93	2:98	4:96

Die Erhöhung der Kettenlänge des unpolaren Lösungsmittels hat einen positiven Einfluss auf den Separationsschritt, da sie die Querlöslichkeit der Lösungsmittel und den Austrag des Katalysatorsystems reduziert. Mit Erhöhung der Unpolarität der Produktphase konnte somit eine effektivere Trennung zur Katalysatorphase erzielt werden.

3.5.7 Vergleich *in-situ* und nachgeschaltete Extraktion

In dem TML-System DMF/*n*-Decan erfolgt im Separationsschritt eine *in-situ* Extraktion der Produkte. Zum Vergleich wurde die Hydroformylierung nur in dem polaren Lösungsmittel DMF durchgeführt und anschließend die Produkte im Separationsschritt mit dem unpolaren *n*-Decan extrahiert. Die Hydroformylierungsergebnisse zeigt Tabelle 3.45. In beiden Fällen wurden Aldehydausbeuten über 80 % mit *n/iso*-Verhältnissen von 99:1 erzielt.

Tabelle 3.45: Vergleich von *in-situ* und nachgeschalteter Extraktion

Extraktion	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
<i>in-situ</i>	99	80	1	0	14	4	80	99:1
nachgeschaltet	99	81	1	0	14	3	81	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Bezüglich der Extraktion der Produkte und der Trennung der Lösungsmittel hat die nachgeschaltete Extraktion im Vergleich zur *in-situ* Extraktion eine höhere Extraktionswirkung gezeigt (siehe Tabelle 3.46).

Tabelle 3.46: Massenverhältnisse bei dem Vergleich von *in-situ* und nachgeschalteter Extraktion

Extraktion	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{DMF}	K_{Rh}	K_{P}
<i>in-situ</i>	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	7:93
nachgeschaltet	64:36	87:13	90:10	10:90	12:88	20:80

Bei der nachgeschalteten Extraktion war der unerwünschte Katalysatorverlust erstaunlicherweise jedoch im Vergleich doppelt so hoch wie bei der *in-situ* Extraktion im TML-System. Erwartet wurde zunächst ein geringerer Katalysatorverlust aufgrund einer nicht-idealen Durchmischung. Den Ergebnissen zu Folge war aber der Einsatz des TML-Systems vorteilhaft gegenüber einer homogenen Reaktionsführung mit nachgeschalteter Extraktion.

3.5.8 Substrat/Metall-Verhältnis

Zur Überprüfung, ob die Katalysatorkonzentration einen signifikanten Einfluss auf das Katalysatorleaching ausübt, wurde das molare Substrat/Metall-Verhältnis in dem Bereich von 100:1 bis 5000:1 variiert. Tabelle 3.47 zeigt die Ergebnisse der Hydroformylierungsreaktionen im TML-Referenzsystem. Es wurden Aldehydausbeuten über 80 % erzielt mit *n/iso*-Verhältnissen von 98:2.

Tabelle 3.47: Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des DDC/M-Verhältnisses

DDC/M	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{TDC} [%]	Y_{MDC} [%]	Y_{isoAld} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	S_{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
5000:1 (*)	97	80	2	0	11	4	82	98:2
1000:1	99	80	1	0	14	4	80	99:1
100:1	99	87	1	1	7	3	87	98:2

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), Ligand = Biphepos, M/L = 1:5, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{sep} = 25 °C, (*) 5 h

Bei der Variation des Substrat/Metall-Verhältnisses hat sich ergeben, dass die Querlöslichkeit des unpolaren Lösungsmittels und die Verteilung des Substrates und Produktes in die Produktphase mit steigender Katalysatorkonzentration zunehmen (siehe Tabelle 3.48). Wird eine höhere Menge an Katalysator eingesetzt, ändert sich der Austrag an polarem Lösungsmittel nicht, jedoch steigt das Leaching des Katalysatorsystems an. Bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 5000:1 wurde 1 % des Katalysators ausgetragen. Bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 1000:1 gingen 6 % des Katalysators verloren, während sich bei einem Verhältnis von 100:1 bereits etwa 11 % des Rhodiums in der Produktphase gelöst haben. Diese Beobachtung stimmt mit der Tendenz aus Kapitel 3.5.4 überein, dass der Katalysatoraustrag mit der Katalysatorkonzentration angestiegen ist. Das Katalysatorleaching kann somit nicht nur auf den Austrag des polaren Lösungsmittels zurückgeführt werden, sondern auch auf die Katalysatorkonzentration. Demzufolge kann das Katalysatorleaching durch möglichst geringe Katalysatorkonzentrationen minimiert werden.

Tabelle 3.48: Massenverhältnisse bei Variation des DDC/M-Verhältnisses

DDC/M	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{DMF}	K_{Rh}	K_P
5000:1	63:37	85:15	88:12	11:89	1:99	3:97
1000:1	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	7:93
100:1	55:45	78:22	82:18	11:89	11:89	14:86

Je größer die eingesetzte Menge an Katalysator und Ligand in der Hydroformylierungsreaktion gewählt wurde, desto höher lag das unerwünschte Leaching des Katalysators. Aus diesem Grund ist eine geringe Katalysatorkonzentration zu bevorzugen.

3.5.9 Metall/Ligand-Verhältnis

Um zu überprüfen, ob ein Überschuss an Ligand einen Einfluss auf das Katalysatorleaching ausübt, wurden Hydroformylierungsexperimente bei Variation des molaren M/L-Verhältnisses im Bereich von 1:2 bis 1:20 durchgeführt (siehe Tabelle 3.49). Bei dem M/L-Verhältnis von 1:2 wurden 88 % Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von 70:30 gebildet. Wurde die Menge an Ligand erhöht, dann hat sich das *n/iso*-Verhältnis auf 99:1 erhöht. Es wurden etwa 80 % Aldehyde gebildet.

Tabelle 3.49: Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation des M/L-Verhältnisses

M/L	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
1:2	99	62	23	3	9	1	62	70:30
1:5	99	80	1	0	14	4	80	99:1
1:20	99	79	1	0	16	3	79	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 1 h, T_{Sep} = 25 °C

Die Massenverhältnisse bei Variation des M/L-Verhältnisses gibt Tabelle 3.50 wieder.

Tabelle 3.50: Massenverhältnisse bei Variation des M/L-Verhältnisses

M/L	K _{Aldehyde}	K _{Alkene}	K _{Decan}	K _{DMF}	K _{Rh}	K _P
1:2	60:40	82:18	85:15	12:88	4:96	6:94
1:5	60:40	82:18	86:14	11:89	6:94	7:93
1:20	60:40	84:16	86:14	12:88	5:95	8:92

Es ist erkennbar, dass die Massenverhältnisse der Komponenten aus der Reaktionslösung bei allen drei Versuchen in denselben Bereichen lagen. Die Aldehyde wurden zu 60 % in die Produktphase extrahiert. Kein Unterschied konnte bezüglich der Struktur der Aldehyde festgestellt werden, also ob die Aldehyde linear oder verzweigt waren. Die Alkene wurden zu etwa 82 % in die Produktphase extrahiert. Es haben sich etwa 14 % des Decans in der Katalysatorphase und etwa 12 % des DMF in der Produktphase gelöst. Der Verlust an Rhodium betrug um die 5 %, während etwa 7 % des Liganden ausgetragen wurden.

Es kann festgehalten werden, dass das M/L-Verhältnis im variierten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Querlöslichkeit der Lösungsmittel und auf die Produkt- und Katalysatorverteilung in den Phasen ausübt.

3.5.10 Ligandenvariation

Hydroformylierungsexperimente unter Variation des Liganden wurden durchgeführt (siehe Tabelle 3.51). Mit den monodentaten Liganden Triphenylphosphan und Triphenylphosphit wurden Aldehydausbeuten von über 90 % erzielt mit *n/iso*-Verhältnissen von etwa 70:30. Mit Xantphos wurden etwa 80 % Aldehyde mit einem *n/iso*-Verhältnis von 98:2 gebildet. Die höchste Ausbeute von 82 % und Regioselektivität mit 99:1 wurde mit dem Liganden Biphephos erzielt.

Tabelle 3.51: Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des Liganden

Ligand	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	S _{TDC} [%]	<i>n/iso</i>
Triphenylphosphan	99	61	26	3	8	1	61	68:32
Triphenylphosphit	95	59	24	5	7	1	59	67:33
Xantphos ^(*)	97	77	2	0	18	0	77	98:2
Biphephos	98	81	1	0	14	4	81	99:1

Reaktionsbedingungen: 0,007 mol 1-Dodecen (1,18 g), $7 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,8 mg), Substrat/M = 1000:1, M/L = 1:5, 3,48 ml DMF (3,30 g), 4,52 ml *n*-Decan (3,30 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, T_{Sep} = 25 °C, ^(*) 3 h

Die Massenverhältnisse der Komponenten aus der Reaktionslösung bei Variation des Liganden zeigt Tabelle 3.52. Die Variation des Liganden hat sowohl einen Einfluss auf den Reaktions- als auch Separationsschritt. Abhängig vom eingesetzten Liganden, hat sich das polare Lösungsmittel unterschiedlich in der Katalysator- und Produktphase verteilt. Die Querlöslichkeit des DMF in die Produktphase lag beispielsweise bei dem Liganden Triphenylphosphan mit 15 % am höchsten und bei dem Liganden Xantphos mit 9 % am niedrigsten. Über die Querlöslichkeit der Katalysatorphase konnte aber an dieser Stelle nicht direkt auf den Verlust des Katalysatorsystems geschlossen werden. Unter Verwendung der beiden monodentaten Liganden Triphenylphosphan und Triphenylphosphit wurde mit weniger als 2 % vergleichsweise weniger Rhodium aus der Katalysatorphase ausgetragen als mit den bidentaten Liganden. Voraussichtlich

besteht ein Unterschied zwischen der Wechselwirkung von Rhodium mit monodentaten im Vergleich zu bidentaten, chelatisierenden Liganden.

Tabelle 3.52: Massenverhältnisse bei Variation des Liganden

Ligand	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{DMF}	K_{Rh}	K_{P}
Triphenylphosphan	68:32	86:14	89:11	15:85	2:98	28:72
Triphenylphosphit	61:39	83:17	86:14	12:88	1:99	9:91
Xantphos	62:38	87:13	89:11	9:91	11:89	5:95
Biphephos	64:36	85:15	88:12	13:87	8:92	7:93

Außerdem hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit des Liganden unabhängig von der Verteilung des Rhodiums variieren kann. Bei dem vergleichsweise unpolaren Liganden Triphenylphosphan wurden 28 % des Liganden in die unpolare Phase ausgetragen, während dieser Wert bei Xantphos lediglich 5 % betrug.

3.5.11 Substratvariation

Im Folgenden wurde ermittelt, ob die Kettenlänge des Substrates bzw. Produktes das Katalysatorleaching beeinflusst. Wie in Kapitel 3.4.11 gezeigt wurde, verläuft die Hydroformylierung von α -Alkenen im Kettenlängenbereich von C_{6-18} mit hohen Aldehydausbeuten über 80 % und *n/iso*-Verhältnissen von 98:2. Die Massenverhältnisse bei Variation der Kettenlänge des Substrates zeigt Tabelle 3.53.

Tabelle 3.53: Massenverhältnisse bei Variation der Kettenlänge des Substrates

	Substrat	K_{Aldehyde}	K_{Alkene}	K_{Decan}	K_{DMF}	K_{Rh}	K_{P}
C_6	1-Hexen	46:54	51:49	97:3	5:95	1:99	2:98
C_8	1-Octen	40:60	62:38	88:12	8:92	2:98	4:96
C_{10}	1-Decen	49:51	61:39	87:13	8:92	4:96	6:94
C_{12}	1-Dodecen	62:29	83:17	87:13	13:87	5:95	2:98
C_{14}	1-Tetradecen	86:14	95:5	87:13	14:86	11:89	4:96
C_{16}	1-Hexadecen	83:17	94:6	93:7	11:89	10:90	7:93
C_{18}	1-Octadecen	87:13	95:5	92:8	11:89	13:87	5:95

Reaktionsbedingungen: 0,007 mol 1-Alken, $7 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,8 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 3,48 ml DMF (3,30 g), 4,52 ml *n*-Decan (3,30 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 3 h, $T_{\text{Sep}} = 22$ °C

Mit zunehmender Kettenlänge des Produktes wurden die langkettigen Alkene und Aldehyde effektiver in die Produktphase extrahiert. Der Anteil des polaren Lösungsmittels in der Produktphase ist von 5 % bei Hexen (C_6) auf 11 % bei Octadecen (C_{18}) gestiegen. Dieselbe Tendenz hat ebenfalls der Austrag des Rh-Katalysators wieder gespiegelt. Mit steigender Kettenlänge des Substrates hat sich mehr Rh-Katalysator in der Produktphase gelöst. Die langkettigen Produkte wirken vergleichsweise stärker als Lösungsvermittler als die kurzkettigeren Produkte. Bei Octadecen betrug der Rhodiumverlust 13 %. Je kürzer die Kohlenstoffkette des Substrates bzw. Produktes, desto geringer ist auch das Katalysatorleaching in die unpolare Produktphase.

3.5.12 Zusammenfassung Separationsschritt

Die systematische Untersuchung des Separationsschrittes im TML-Referenzsystem hat folgende Einflussfaktoren auf die Produkt- und Katalysatorverteilung herausgestellt (siehe Tabelle 3.54).

Tabelle 3.54: Zusammenfassung der Einflussfaktoren im Separationsschritt

	Produkt- extraktion	Austrag polares LM (Katalysator- phase)	Katalysator- leaching
sinkende Separationstemperatur	↑	↓	↓
steigender Substrat-/ Produktanteil	-	↑	↑
Überschuss polares Lösungsmittel	-	-	↓
Überschuss unpolares Lösungsmittel	-	-	↑
steigende Kettenlänge unpolares Lösungsmittel	-	↓	↓
nachgeschaltete Extraktion	↑	-	↑
Überschuss an Katalysator und Ligand	-	-	↑
Überschuss Ligand	-	-	-
steigende Kettenlänge Substrat	↑	↑	↑

Die Untersuchung des Substratanteils und des DMF/Decan-Verhältnisses hat ergeben, dass die Arbeitspunkte für die Hydroformylierung nicht in der Nähe des Umschlagpunktes von homogenem und heterogenem Gebiet liegen sollten. Der in der Hydroformylierung entstehende Aldehyd hat sich aufgrund seines lösungsvermittelnden Effektes nachweislich nachteilig auf den Separationsschritt ausgewirkt. Das Katalysatorleaching konnte somit nicht allein auf den Austrag des polaren Lösungsmittels zurückgeführt werden, sondern auch auf den Einfluss des Produktes. Sowohl hohe Produkt- und Katalysatorkonzentrationen, als auch länger-kettige Substrate haben den unerwünschten Katalysatorverlust erhöht. Ein Überschuss an polarem Lösungsmittel (LM) oder länger-kettige, unpolare Lösungsmittel haben den Katalysatoraustrag gesenkt. Einen deutlichen Einfluss auf den Phasenseparationsschritt hat die Separationstemperatur ausgeübt. Die Absenkung der Separationstemperatur hat den Katalysatoraustrag minimiert und zugleich eine effektive Trennung von der Produkt- und Katalysatorphase realisiert.

3.6 Katalysatorrecycling mit TML-Systemen

Angewendet wurde das Konzept der TML-Systeme bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen in Recyclingexperimenten, in denen die obere, produktthaltige Phase nach der Reaktion abgetrennt und die untere, katalysatorhaltige Phase im nächsten Recyclingdurchgang erneut eingesetzt wurde. Das Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem wurde in acht bzw. erstmals in 30 Recyclingzyklen durchgeführt (siehe Kapitel 3.6.1). Variiert wurden das M/L-Verhältnis (siehe Kapitel 3.6.1.1) und der Ligand (siehe Kapitel 3.6.1.2). Darüber hinaus wurden weitere TML-Systeme für die Hydroformylierung eingesetzt (siehe Kapitel 3.6.2).

3.6.1 Katalysatorrecycling mit dem TML-Referenzsystem DMF/Decan

Das Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem ist erfolgreich in acht Recyclingdurchgängen erfolgt [11]. Abbildung 3.48 zeigt, dass die Gesamtaldehydausbeute in der Produktphase in allen Durchgängen nahezu konstant bei über 75 % lag.

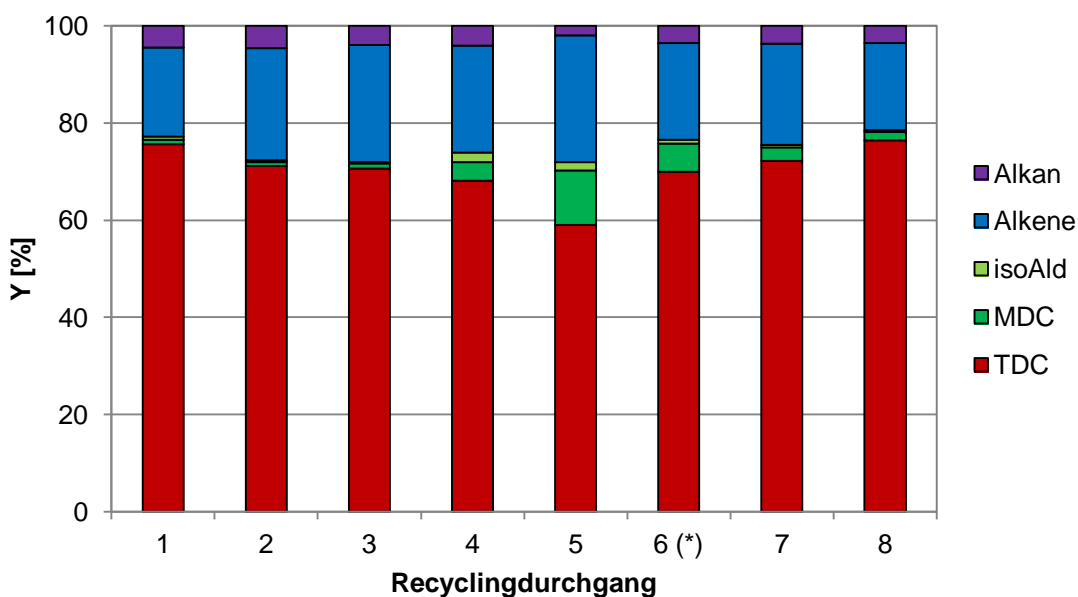


Abbildung 3.48: Recycling mit dem Liganden Biphephos

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphephos, M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, in Recyclingdurchgang 1-4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels, (*) Nachdosierung $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol Ligand

Tabelle 3.55 zeigt, dass ein maximales *n/iso*-Verhältnis von 98:2 erreicht wurde. In Recyclingdurchgang vier und fünf nahm das *n/iso*-Verhältnis ab. Die Aldehydgesamtausbeute ist konstant geblieben, so dass die Bildung verzweigter Aldehyde angestiegen ist (siehe Tabelle 3.55). Diese Beobachtung ist vermutlich auf die Zersetzung des Liganden zurückzuführen [96]. Aus diesem Grund wurde zur Steigerung der *n*-Selektivität in Recyclingdurchgang sechs Ligand nachdosiert. Erkennbar ist, dass das *n/iso*-Verhältnis gestiegen ist. Zur Bestimmung des Gehaltes an Rhodium und Phosphor wurden ICP-OES-Messungen der Produktphase nach jedem Durchgang durchgeführt (siehe Tabelle 3.55). Der geringste Rh-Gehalt in der Produktphase lag bei 3 ppm, der P-Gehalt bei 9 ppm. Auch nach insgesamt acht Recyclingdurchgängen war kein Aktivitätsverlust des Katalysators festzustellen.

Tabelle 3.55: Katalysatorrecycling mit dem Liganden Biphephos

Nr.	X _{1-DDC} [%]	Y _{TDC} [%]	Y _{MDC} [%]	Y _{isoAld} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>	Rh [ppm]	P [ppm]
1	99	76	1	1	17	4	98:2	11	53
2	96	71	1	0	19	5	98:2	6	22
3	99	71	1	0	23	4	98:2	4	9
4	93	68	4	2	15	4	92:8	3	20
5	98	59	11	2	24	2	84:16	3	14
6 ^(*)	>99	70	6	1	19	4	92:8	3	35
7	97	72	3	0	18	4	96:4	4	40
8	99	76	2	0	17	4	98:2	6	36

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,7 mg), Ligand = Biphephos, M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, in Recyclingdurchgang 1-4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels, ^(*) Nachdosierung $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol Ligand (entsprechend M/L = 1:20), T_{sep} = 25 °C

Zur Untersuchung der Langzeitstabilität des Rhodiumkatalysators wurde erstmals ein Katalysatorrecycling in 30 Zyklen durchgeführt (siehe Tabelle 3.56, Abbildung 3.49 und Abbildung 3.50). Um den Katalysatoraustrag in die Produktphase möglichst gering zu halten, ist die Phasenseparation bei -10 °C erfolgt. Um die regioselektive Produktbildung zu erhalten, wurde nach jedem Recyclingdurchgang Ligand nachdosiert. Dabei wurde die Menge des nachzudosierenden Liganden entsprechend einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:3 gewählt bezüglich der Ausgangsmenge des Rhodiumkatalysators. So konnte sicher gestellt werden, dass bei einer potentiellen Zersetzung des Liganden aus der Reaktionslösung in jedem neuen Recyclingdurchgang genügend „frischer“ Ligand für eine regioselektive Reaktionsführung zur Verfügung stand.

Tabelle 3.56: Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem

Recycling- durchgang	$X_{1\text{-DDC}}$ [%]	Y_{Aldehyde} [%]	Y_{isoAlk} [%]	Y_{Alkan} [%]	<i>n/iso</i>
1	99	78	17	4	99:1
2	99	78	17	4	99:1
3	99	79	17	3	99:1
4	99	78	17	4	99:1
5	99	79	17	3	99:1
6	98	77	18	3	99:1
7	98	77	17	4	99:1
8	99	77	18	4	99:1
9	98	78	17	3	99:1
10	98	77	17	4	99:1
11	98	77	17	4	99:1
12	96	74	18	4	99:1
13	96	75	18	3	99:1
14	97	76	18	3	99:1
15	96	75	18	3	99:1
16	93	73	17	3	99:1
17	93	74	16	3	99:1
18	91	71	17	3	99:1
19	90	71	16	3	99:1
20	91	72	16	3	99:1
21	88	69	16	3	99:1
22	86	68	15	3	99:1
23	85	66	16	3	99:1
24	80	62	15	3	99:1
25	78	61	14	3	99:1
26	81	64	14	3	99:1
27	72	56	13	3	99:1
28	70	54	13	3	99:1
29	70	54	13	3	99:1
30	68	54	12	2	99:1

Reaktionsbedingungen siehe Abbildung 3.49

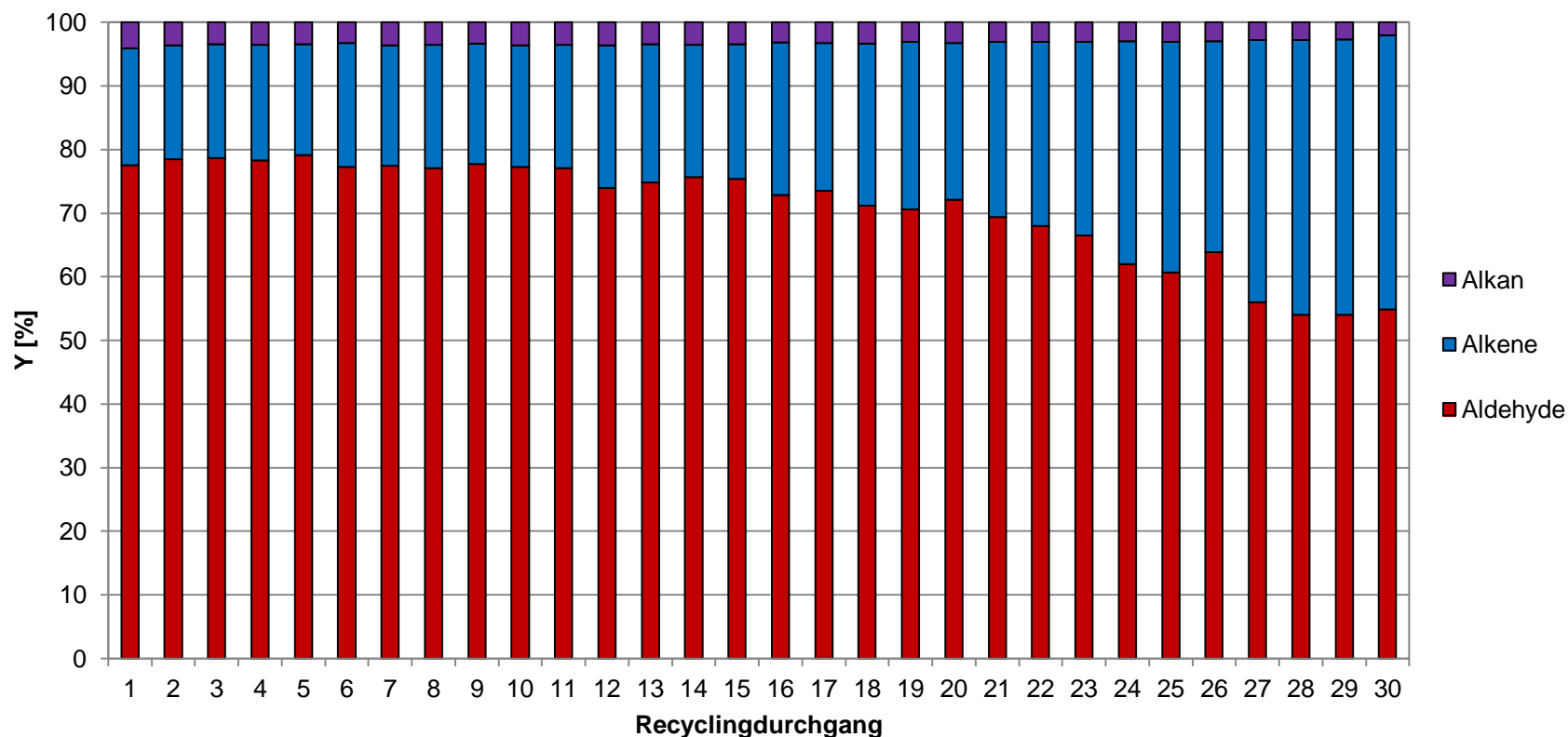


Abbildung 3.49: Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem

Reaktionsbedingungen: Durchgang 1: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $2,6 \cdot 10^{-5}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (6,7 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphepos, M/L = 1:20, 13,04 ml DMF (12,39 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 800 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 1 h, $T_{\text{Sep}} = -10$ °C, Durchgang 2-5: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $7,8 \cdot 10^{-5}$ mol Biphepos (61,4 mg), 1,30 ml DMF (1,24 g), 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), 800 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 1 h, $T_{\text{Sep}} = -10$ °C, Durchgang 6-30: 0,026 mol 1-Dodecen (4,37 g), $7,8 \cdot 10^{-5}$ mol Biphepos (61,4 mg), Auffüllen der Katalysatorphase mit DMF auf insgesamt 12,39 g, 16,96 ml *n*-Decan (12,39 g), 800 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 1 h, $T_{\text{Sep}} = -10$ °C, Durchgang 14-18: 1,25 h, Durchgang 19: 1,6 h, Durchgang 20-25 und 27-30: 2 h, Durchgang 26: 2,25 h

Zunächst konnte festgestellt werden, dass sich die Temperaturabsenkung bei der Phasenseparation nicht negativ auf den Rhodiumkatalysator ausgewirkt hat. Die Hydroformylierung lief auch nach 30 Recyclingdurchgängen ab. Durch den Einsatz des Liganden Biphephos wurde durchgehend ein *n/iso*-Verhältnis von 99:1 erzielt. Es konnte keine Folgereaktion oder Oxidation des teilweise mit der Katalysatorphase zurückgeführten Produktes festgestellt werden.

In der ersten Reaktion wurde ein Substrat/Metall-Verhältnis von 1000:1 gewählt, für welches eine Reaktionszeit von 1 h für vollständigen Umsatz des 1-Dodecens ausreicht (siehe Kapitel 3.4.4, Abbildung 3.23). In den folgenden Recyclingdurchgängen wurden geringe Mengen an Rhodium ausgetragen. Der Rhodiumverlust in die Produktphase betrug nach dem 30.ten Recyclingzyklus 1,7 ppm (1 %), der Phosphorverlust lag bei 14 ppm (1 %). Aus diesem Grund nahm der Umsatz bei gleichbleibender Reaktionszeit mit den Recyclingdurchgängen leicht ab. Durch Verlängerung der Reaktionszeit konnte die Ausbeute an Aldehyd gesteigert werden wie z.B. Recyclingzyklus 26 zeigt. Das konnte durch die Aufnahme des Reaktionsverlaufs von Recyclingdurchgang 30 gezeigt werden (siehe Abbildung 3.50). Nach 6 h wurde eine hohe Aldehydausbeute von fast 80 % mit einem exzellenten *n/iso*-Verhältnis von 99:1 erzielt.

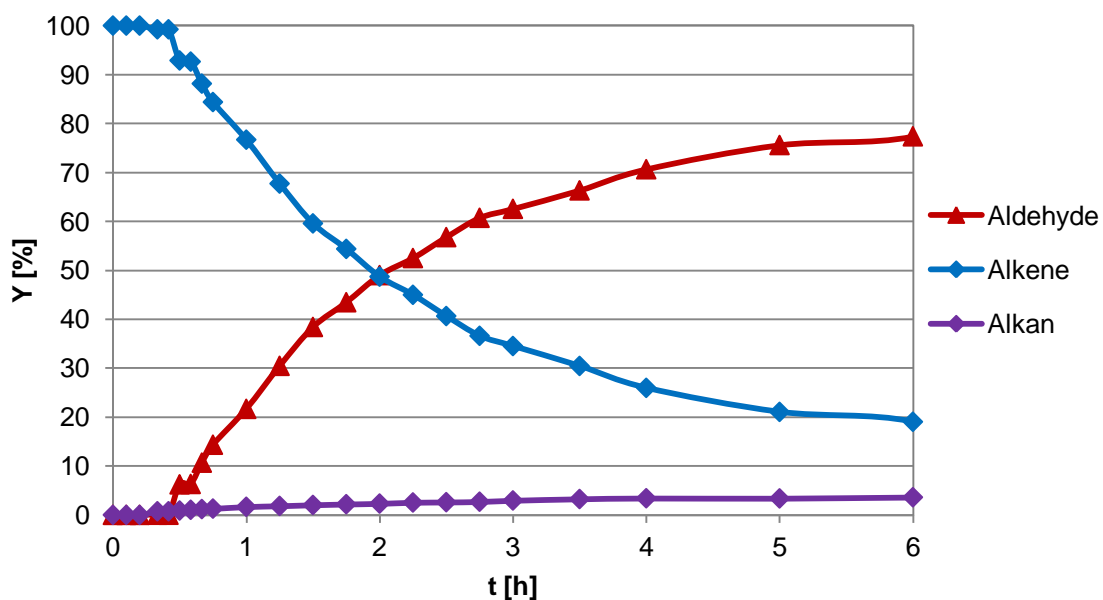


Abbildung 3.50: Reaktionsverlauf von Recyclingdurchgang 30

Zusammengefasst konnte das TML-Recyclingkonzept anhand des Referenzsystems erstmals erfolgreich in 30 diskontinuierlichen Recyclingdurchgängen auf die Hydroformylierung von 1-Dodecen angewendet werden.

3.6.1.1 Metall/Ligand-Verhältnis

Zur Untersuchung der Ligandendesaktivierung wurde im Folgenden das M/L-Verhältnis im Bereich von 1:0 bis 1:5 in jeweils drei Recyclingdurchgängen variiert (siehe Abbildung 3.51). In Recyclingdurchgang zwei und drei wurde kein weiterer Ligand nachdosiert. Wird kein Ligand eingesetzt, steigt die Tridecanalausbeute in den drei Recyclingdurchgängen von 2 auf 8 % an. Dies könnte mit dem Synthesegaseinfluss und der damit verbundenen Bildung aktiver Katalysatorspezies verbunden sein, die sich günstig auf die Reaktionszeit und Ausbeute auswirkt. Unter Verwendung des Liganden Biphephos wurde eine wesentlich höhere Ausbeute von etwa 70 % Tridecanal erzielt. An dieser Stelle wurde erneut deutlich, dass der Ligand einen stark aktivierenden und regioselektiv steuernden Einfluss auf die Hydroformylierungsreaktion ausübt (siehe beispielsweise auch Kapitel 3.2.3).

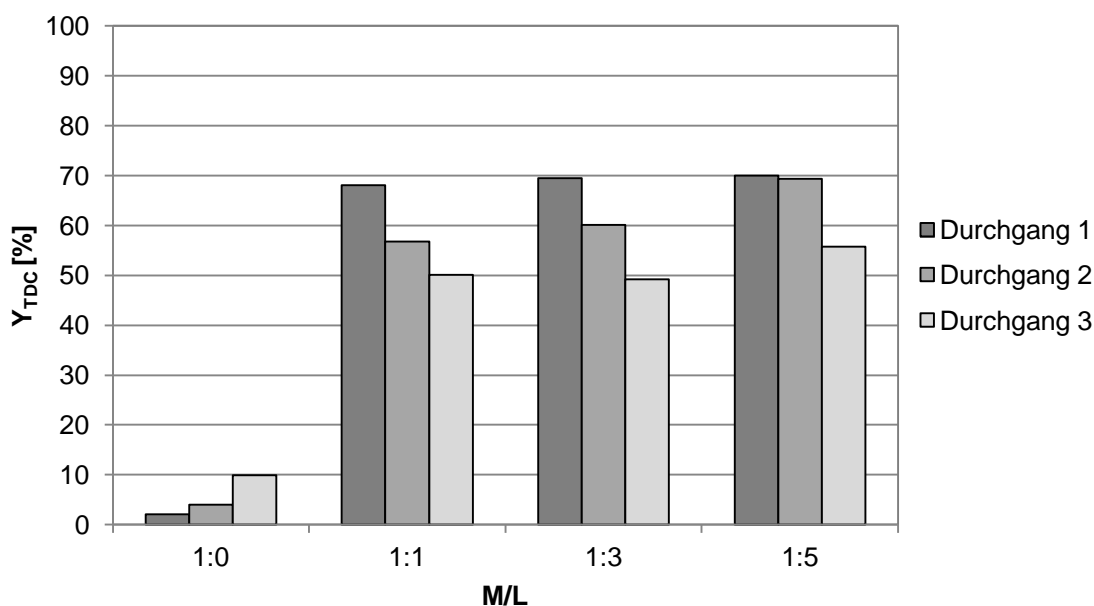


Abbildung 3.51: Tridecanalausbeute beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphephos, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{sep}} = 25$ °C, nach Recyclingdurchgang 1 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels

Die Tridecanalausbeute ist während der Recyclingdurchgänge abgesunken (siehe Abbildung 3.51). Bei Verwendung größerer Mengen des Liganden wie beispielsweise einem M/L-Verhältnis von 1:5 konnte der Abnahme der Tridecanalausbeute vorsorglich aber nicht vollständig entgegengewirkt werden.

Bei Auftragung der Aldehydgesamtausbeute ist erkennbar, dass diese während der Recyclingdurchgänge bei fast allen M/L-Verhältnissen zunahm, was voraussichtlich auf den positiven Einfluss des Synthesegases zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.52). Eine Ausnahme bildete in diesem Fall das M/L-Verhältnis 1:3. Bei Verwendung des Liganden Biphephos konnte beobachtet werden, dass immer dann Gesamtaldehydausbeuten über 85 % möglich sind, wenn eine teilweise Zersetzung erfolgt sein könnte.

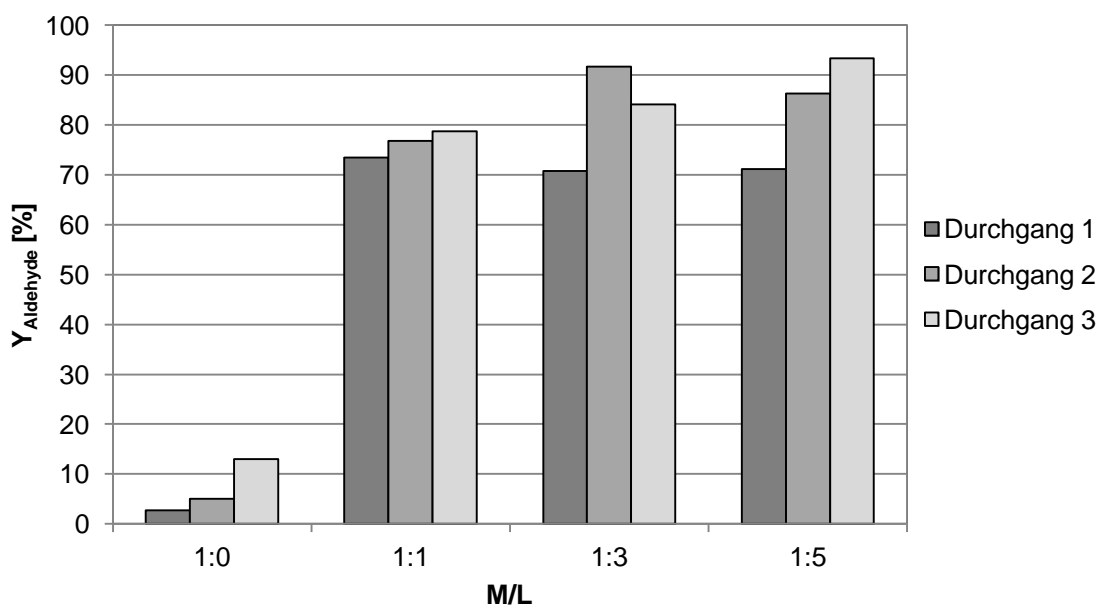


Abbildung 3.52: Aldehydausbeute beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphephos, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{Sep}} = 25$ °C, nach Recyclingdurchgang 1 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels

Der Einfluss des M/L-Verhältnisses auf das *n/iso*-Verhältnis wird in Abbildung 3.53 deutlich. Im ersten Durchgang ist das *n/iso*-Verhältnis mit der Erhöhung der eingesetzten Menge an Ligand gestiegen (siehe auch Abbildung 3.25). Wird kein Ligand verwendet, bleibt das *n/iso*-Verhältnis konstant im Bereich von 75:25 bei

geringen Aldehydausbeuten von maximal 13 % (Abbildung 3.52). Erneut wird bestätigt, dass der Einsatz des TML-Referenzsystems einen positiven Einfluss auf das *n/iso*-Verhältnis der Hydroformylierung mit dem unmodifizierten Rh-Precursor besitzt (siehe auch Kapitel 3.4.5).

Unter Verwendung des Liganden sinkt das *n/iso*-Verhältnis mit jedem Recyclingdurchgang. Beim Vergleich von Abbildung 3.51 und Abbildung 3.53 fällt auf, dass ein direkter Zusammenhang besteht zwischen der Abnahme der Tridecanalausbeute und dem *n/iso*-Verhältnis, was auf die Desaktivierung des Liganden zurückzuführen ist [109]. Parallel dazu ist die Bildung von verzweigten Aldehyden gestiegen, so dass die Gesamtaldehydausbeute zunahm (siehe Abbildung 3.52).

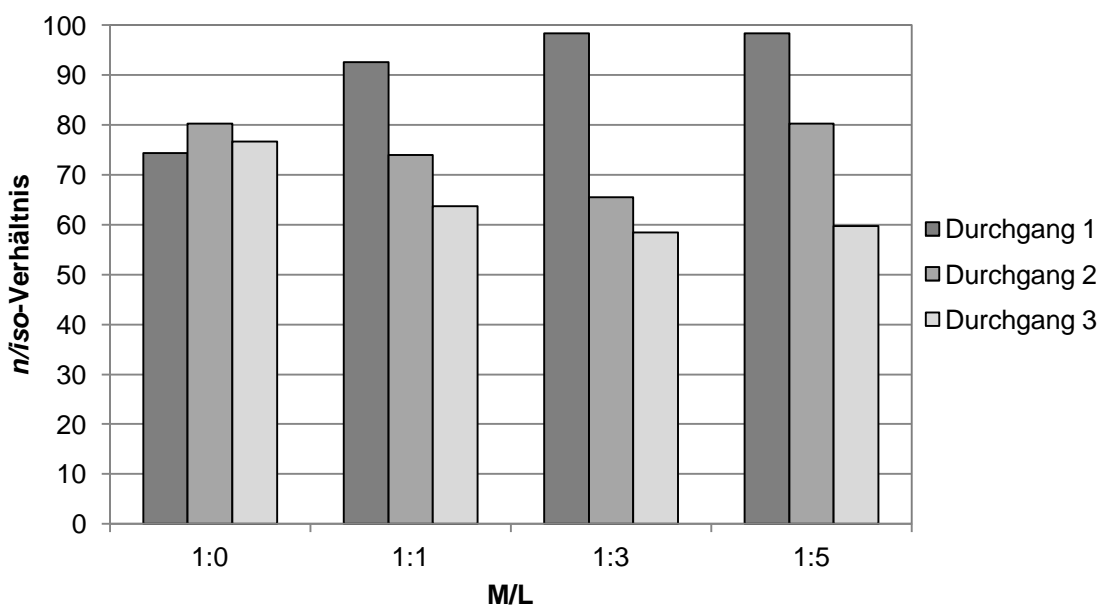


Abbildung 3.53: *N/iso*-Verhältnisse beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphepos, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{sep}} = 25$ °C, nach Recyclingdurchgang 1 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels

Zusammengefasst wurden unter Verwendung größerer Ligandmengen höhere Tridecanalausbeuten und *n/iso*-Verhältnisse erzielt. Es konnte beobachtet werden, dass die regioselektive Wirkung des Liganden auf das *n/iso*-Verhältnis mit den Recyclingdurchgängen abnahm und die Aldehydgesamtausbeute gestiegen ist. Es war

kein eindeutiger Zusammenhang vom M/L-Verhältnis und einer möglichen konstanten Ligandendesaktivierung festzustellen.

3.6.1.2 Ligandenvariation

Die Variation des Liganden ist in Recyclingversuchen mit jeweils acht Durchgängen erfolgt. Eingesetzt wurden die monodentaten Liganden Triphenylphosphan und Triphenylphosphit sowie die bidentaten Liganden Xantphos und Biphephos.

Die Tridecanalausbeute unter Verwendung der Liganden Triphenylphosphan, Triphenylphosphit und Xantphos nahm mit jedem Recyclingdurchgang ab (siehe Abbildung 3.54). In Durchgang fünf betrug die Aldehydausbeute weniger als 20 %, so dass der Ligand aufgefrischt wurde. Nach der Ligandenauffrischung steigt die Tridecanalbildung wieder an. Bei Einsatz des Liganden Biphephos wurde in allen Recyclingdurchgängen die höchste Tridecanalausbeute erzielt.

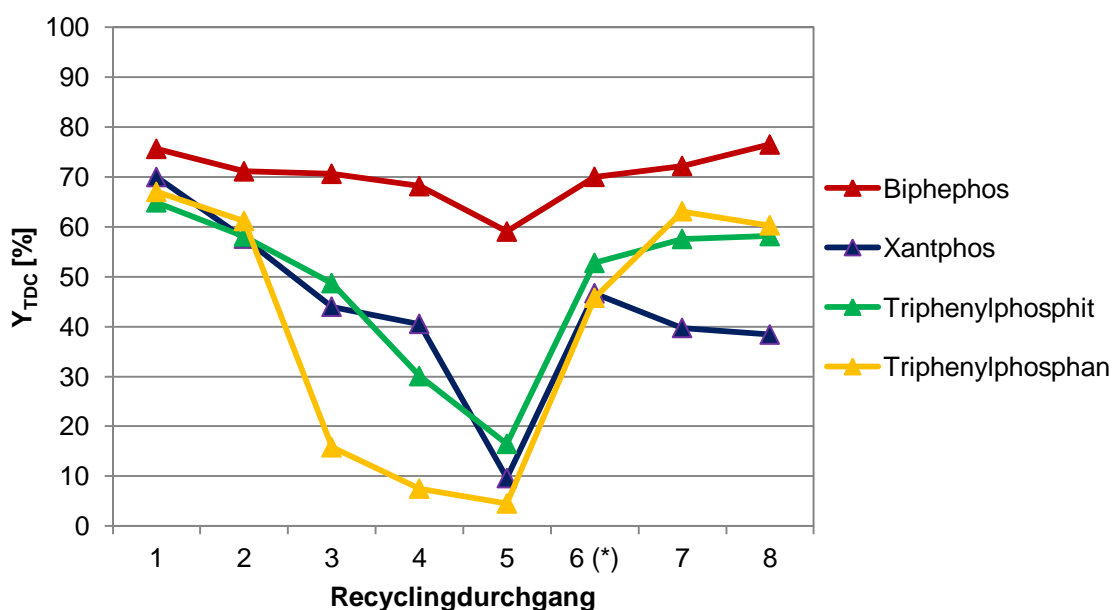


Abbildung 3.54: Tridecanalausbeuten beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{Sep}} = 25$ °C, in Recyclingdurchgang 1-4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels, (*) Nachdosierung von $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol Ligand

Der Verlauf der Aldehydgesamtausbeute ist dem Verlauf der Tridecanalausbeute ähnlich (siehe Abbildung 3.55). Als Unterschiede sind zu nennen, dass zunächst

höhere Ausbeuten mit monodentaten Liganden erzielt wurden, was auf die Bildung von verzweigten Aldehyden zurückzuführen ist (siehe Abbildung 3.56). Die Gesamtausbeute der Aldehyde ist bei Verwendung des Liganden Biphephos konstant bei etwa 75 % geblieben.

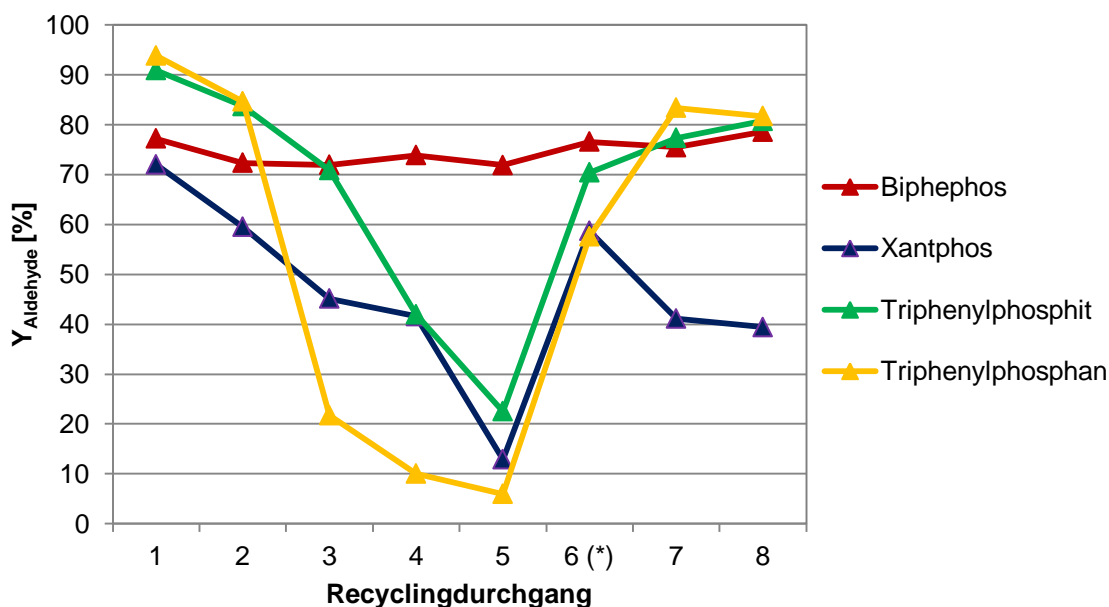


Abbildung 3.55: Aldehydausbeuten beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{Sep}} = 25$ °C, in Recyclingdurchgang 1-4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels, (*) Nachdosierung von $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol Ligand

Das *n/iso*-Verhältnis lag bei der Verwendung von Triphenylphosphan und Triphenylphosphit trotz großer Rückgänge in der Aldehydgesamtausbeute konstant bei etwa 70:30. Die Ursache für die Abnahme der Ausbeute könnte der Austrag des Liganden gewesen sein, da nach Ligandenauffrischung die Aldehydausbeuten signifikant gestiegen ist (siehe auch Kapitel 3.5.10). Das *n/iso*-Verhältnis ist bei Xantphos vergleichsweise stärker abgesunken, als mit dem Liganden Biphephos. Nach der Ligandenauffrischung wiesen alle Systeme eine Erhöhung der Aldehydausbeute auf.

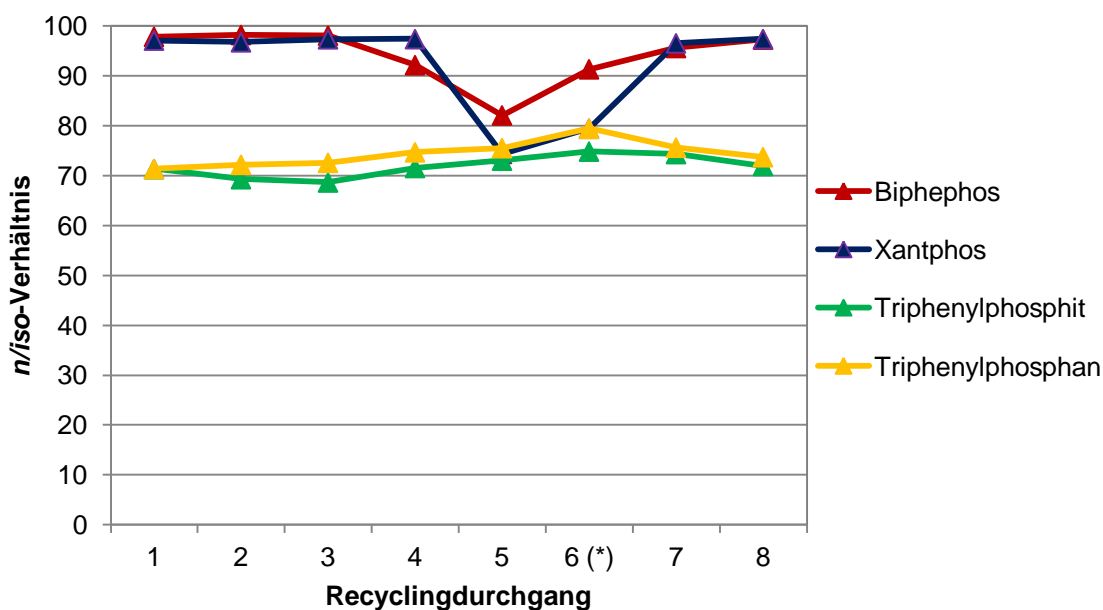


Abbildung 3.56: *n/iso*-Verhältnisse beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{sep}} = 25$ °C, in Recyclingdurchgang 1-4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels, (*) Nachdosierung von $1,4 \cdot 10^{-4}$ mol Ligand

Zusammengefasst war das Katalysatorrecycling unter Verwendung verschiedener Liganden möglich. Es konnte beobachtet werden, dass die Aldehydausbeute bei Verwendung monodentater Liganden mit der Anzahl der Recyclingdurchgänge sinkt, wobei aber das *n/iso*-Verhältnis konstant geblieben ist. Werden bidentate Liganden eingesetzt, dann sinkt das *n/iso*-Verhältnis mit den Recyclingdurchgängen. Bei allen Liganden konnte Ligandendesaktivierung festgestellt werden. Die Ligandenauffrischung hat jedoch einen positiven Effekt auf die Aldehydausbeuten und Selektivitäten.

3.6.2 Katalysatorrecycling mit verschiedenen TML-Systemen

Um zu überprüfen, ob weitere TML-Systeme für die Hydroformylierung von 1-Dodecen angewendet werden können, wurden Katalysatorrecyclingexperimente in verschiedenen TML-Systemen mit jeweils fünf Recyclingdurchgängen durchgeführt. Verschiedene Zwei- und Drei-Komponentensysteme wurden getestet. Als unpolares Lösungsmittel wurde in allen Fällen *n*-Decan eingesetzt. In den folgenden Abbildungen werden die polaren und mittelpolaren Lösungsmittelkomponenten angegeben. Als Ligand wurde Biphephos im ersten Recyclingdurchgang eingesetzt. Anschließend wurde kein weiterer Ligand nachdosiert.

Die Aldehydausbeute in den verschiedenen TML-Systemen ist im Verlauf der Katalysatorrecyclingzyklen in Abbildung 3.57 aufgetragen. Die Aldehydausbeute ist in dem Lösungsmittelsystem PEG-200/*n*-Decan vergleichsweise stärker abgesunken. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass das Lösungsmittel PEG-200 funktionelle OH-Gruppen besitzt, die den Liganden Biphephos angreifen und so zersetzen können [109]. Die Ligandendesaktivierung, die eine Inaktivierung des Katalysatorsystems nach sich zieht, war neben der sinkenden Aldehydausbeute (siehe Abbildung 3.57) auch am sinkenden *n/iso*-Verhältnis erkennbar (siehe Abbildung 3.58). Auch mit dem Lösungsmittelsystem MeO-PEG/Dioxan konnte eine Ligandendesaktivierung beobachtet werden, wobei hingegen mit dem TML-System MeO-PEG/Decan in den vier Recyclingdurchgängen keine Senkung der Tridecanalausbeute und des *n/iso*-Verhältnisses beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 3.58). Eine in etwa gleichbleibende Tridecanalausbeute von 70 % wurde in den TML-Systemen mit den polaren Lösungsmittelkomponenten Propylencarbonat (PC), Acetonitril und PC/Acetonitril erzielt.

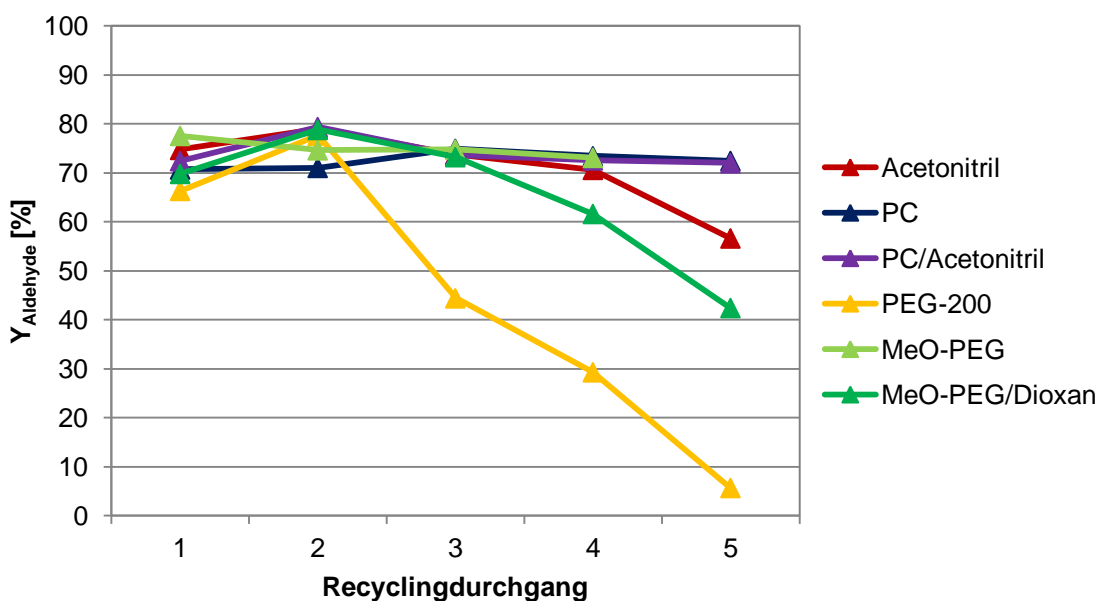


Abbildung 3.57: Aldehydausbeuten beim Recycling in fünf Recyclingdurchgang bei Variation des TML-Systems

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphepos, M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, polares LM/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50 oder polares LM/mittelpolares LM/*n*-Decan (Gew.-%) = 25:25:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{Sep}} = 25$ °C, in Recyclingdurchgang 1, 3 und 4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels

In der Abbildung 3.58 ist zu erkennen, dass während der ersten drei Katalysatorrecyclingdurchgänge in allen Lösungsmittelsystemen hohe *n/iso*-Verhältnisse von bis zu 99:1 erreicht wurden. Anschließend wurde eine Abnahme der *n/iso*-Verhältnisse beobachtet.

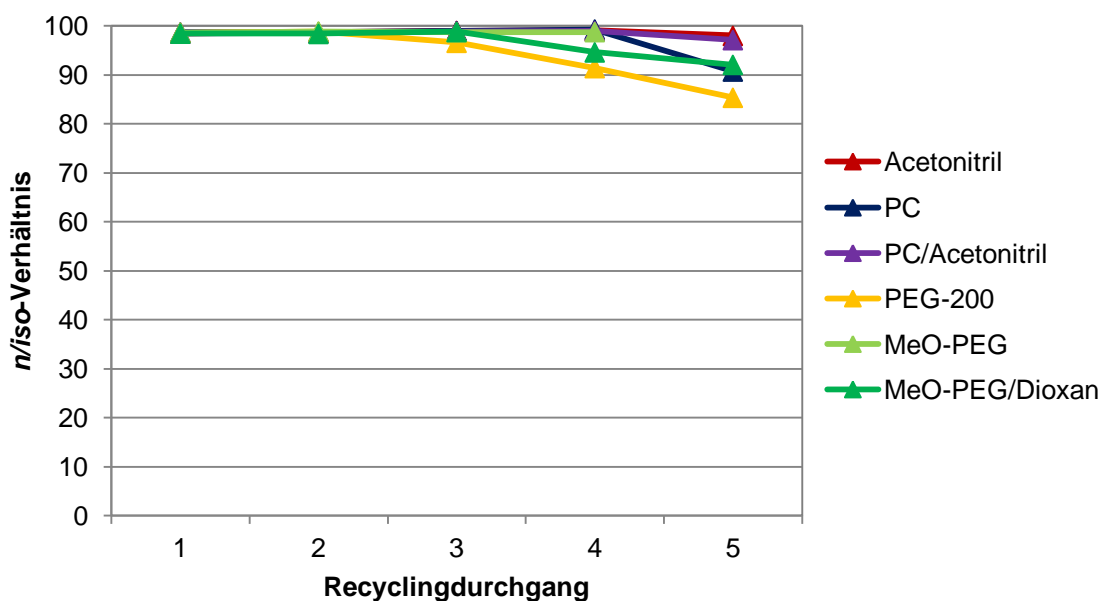


Abbildung 3.58: *n/iso*-Verhältnisse beim Recycling in fünf Recyclingdurchgängen bei Variation des TML-Systems

Reaktionsbedingungen: 0,0068 mol dest. 1-Dodecen (1,14 g), $6,8 \cdot 10^{-6}$ mol $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (1,7 mg), Ligand = Biphepos, M/L = 1:20, 8,5 ml dest. Lösungsmittel, polares LM/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50 oder polares LM/mittelpolares LM/*n*-Decan (Gew.-%) = 25:25:50, 650 rpm, 20 bar CO/H_2 , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, 100 °C, 2 h, $T_{\text{Sep}} = 25$ °C, in Recyclingdurchgang 1, 3 und 4 zusätzliche Zugabe des polaren Lösungsmittels

Zusammengefasst war das Katalysatorrecycling unter Verwendung verschiedener TML-Systeme möglich. Erfolgreich waren ebenfalls TML-Systeme mit Propylencarbonat (PC) und Methoxy-Polyethylenglykol (MeO-PEG), bei denen ein temperaturgesteuertes Phasenverhalten vorliegt, aber keine vollständige Homogenität während der Reaktion erzielt werden kann. Als polare TML-Komponenten konnte ebenfalls Acetonitril eingesetzt werden.

3.6.3 Zusammenfassung Katalysatorrecycling mit TML-Systemen

Das TML-Referenzsystem DMF/*n*-Decan hat sich im Katalysatorrecycling als geeignetes TML-System für die Hydroformylierung von 1-Dodecen herausgestellt. Erstmals wurde ein Katalysatorrecycling in 30 Durchgängen ohne feststellbaren Aktivitätsverlust des Rh-Katalysators durchgeführt. Durch den fortschreitenden Katalysatorverlust mit den Recyclingexperimenten verlängerte sich die Reaktionszeit. Die Langzeitstabilität des Rhodiumkatalysators wurde an dieser Stelle experimentell nachgewiesen. Durch Verwendung des Liganden Biphephos wurden sehr hohe *n/iso*-Verhältnisse von 99:1 erzielt.

Die Variation des M/L-Verhältnisses hat ergeben, dass unter Verwendung größerer Ligandmengen vergleichsweise höhere Tridecanalausbeuten und *n/iso*-Verhältnisse erzielt werden. Beobachtet werden konnte, dass die regioselektive Wirkung des Liganden auf das *n/iso*-Verhältnis mit den Recyclingdurchgängen abnimmt. Die Stabilität des Liganden ist demnach eine kritische Anforderung des homogenen Katalysatorsystems. Mittels Ligandenauffrischung konnte die regioselektive Reaktionsführung aufrecht erhalten und die Aktivität des Katalysators gesteigert werden.

Es wurden verschiedene Liganden beim Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem verwendet. Bei der Verwendung monodentater Liganden ist das *n/iso*-Verhältnis bei etwa 70:30 konstant geblieben, während die Aldehydausbeute mit den Recyclingdurchgängen gesunken ist. Die höchsten Aldehydausbeuten von etwa 80 % und *n/iso*-Verhältnisse von bis zu 98:2 wurden mit dem bidentaten Liganden Biphephos erzielt.

Zusätzlich wurde das Recyclingkonzept für die Hydroformylierung des 1-Dodecens erfolgreich auf weitere TML-Systeme übertragen. Als polare Lösungsmittelkomponenten eignen sich beispielsweise Acetonitril, Propylencarbonat (PC) und Methoxy-Polyethylenglykol (MeO-PEG).

3.7 Hydroaminomethylierung des 1-Dodecens

Die Übertragbarkeit der Untersuchungen zur Hydroformylierung wurde anhand eines weiteren homogen katalysierten Reaktionstyps überprüft. Die Hydroaminomethylierung des 1-Dodecens im TML-Referenzsystem DMF/Decan wurde im Folgenden betrachtet.

Die Hydroaminomethylierung (HAM) ist eine atomeffiziente Auto-Tandemreaktion und setzt sich aus drei Teilschritten zusammen, aus der Hydroformylierung, der Kondensation des Aldehyds mit einem Amin und der anschließenden Hydrierung des entstandenen Enamins [110-117]. Die Reaktionsgleichung der HAM von 1-Dodecen mit dem Amin Piperidin zeigt Abbildung 3.59. Zielprodukte sind die C₁₃-Amine, welche mit Y_{HAM} zusammengefasst werden.

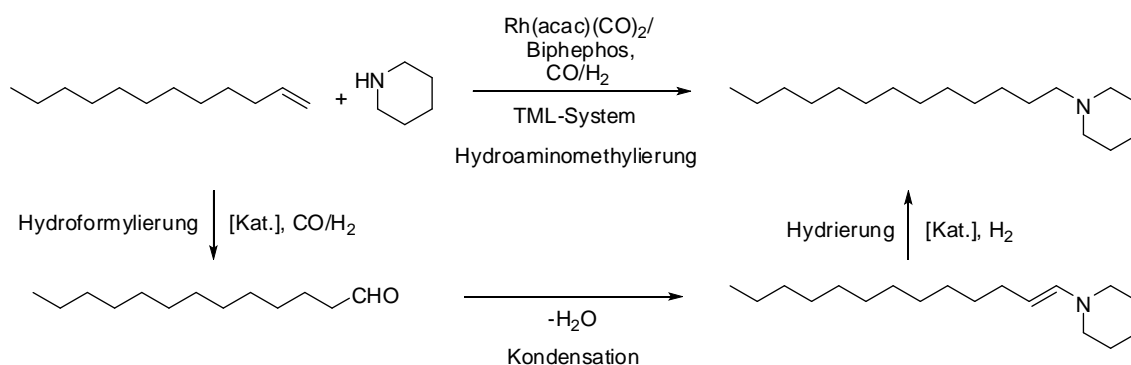


Abbildung 3.59: Reaktionsgleichung der Hydroaminomethylierungsreaktion von 1-Dodecen mit Piperidin

In der Hydroaminomethylierungsreaktion mit Piperidin oder Morpholin im TML-Referenzsystem wurden 25-30 % der gewünschten Produkte nach nur 3 h erzielt (siehe Tabelle 3.57). Ebenfalls sind die Nebenprodukte des Substrates entstanden und Aldehyde wurden als Zwischenprodukte detektiert. Anhand der ICP Messung wurde nachgewiesen, dass sich das Katalysatorsystem überwiegend in der polaren Katalysatorphase löst. Es wurden lediglich 2 % des Rhodiumkatalysators ausgetragen.

Tabelle 3.57: Hydroaminomethylierung des 1-Dodecens

Amin	X [%]	Y _{Aldehyde} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	Y _{HAM} [%]	Y _{Höhsieder} [%]	K _{Rh}	K _P
Piperidin	99	18	28	6	29	18	2:98	7:93
Morpholin	99	22	28	7	25	17	2:98	9:91

Reaktionsbedingungen: 0,007 mol 1-Dodecen (1,18 g), $7 \cdot 10^{-6}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (1,8 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 8 ml Lösungsmittel, 3,48 ml DMF (3,30 g), 4,52 ml *n*-Decan (3,30 g), DDC/DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 15,0:42,5:42,5, 0,007 mol Amin, 650 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 3 h, T_{Sep} = 22 °C

Erstmals wurde aus diesem Grund ein Katalysatorrecycling für die Hydroaminomethylierung in acht Recyclingzyklen durchgeführt (siehe Tabelle 3.58). Als Amin wurde Piperidin eingesetzt. Der Ligand Biphephos wurde in jedem Recyclingzyklus nachdosiert. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurden etwa 18 % der gewünschten Hydroaminomethylierungsprodukte gebildet. Als Nebenprodukte des Substrates sind isomere Alkene zu etwa 30 % entstanden und die Hydrierung zum Alkan fand zu 5 % statt. Als Zwischenprodukte wurden ca. 30 % Aldehyde erhalten. Die Bildung von Höhsiedern lag bei etwa 17 %.

Tabelle 3.58: Katalysatorrecycling der HAM von 1-Dodecen mit Piperidin

Nr.	X _{1-DDC} [%]	Y _{Aldehyde} [%]	Y _{isoAlk} [%]	Y _{Alkan} [%]	Y _{HAM} [%]	Y _{Höhsieder} [%]
1	99	31	28	6	16	18
2	99	27	35	5	15	17
3	98	38	30	5	12	13
4	98	27	34	6	16	15
5	98	16	39	6	18	19
6	98	19	38	5	18	18
7	98	21	38	5	20	14
8	98	34	35	5	12	12

Reaktionsbedingungen: Durchgang 1: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol Rh(acac)(CO)₂ (11,6 mg), Substrat/M = 1000:1, Ligand = Biphephos, M/L = 1:5, 50 ml Lösungsmittel, 21,75 ml DMF (20,66 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), DMF/*n*-Decan (Gew.-%) = 50:50, 0,045 mol Piperidin (3,83 g), 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, T_{Sep} = 20 °C, ab Durchgang 2: 0,045 mol 1-Dodecen (7,56 g), $22,5 \cdot 10^{-5}$ mol Biphephos (177 mg), 6,52 ml DMF (6,20 g), 28,25 ml *n*-Decan (20,62 g), 0,045 mol Piperidin (3,83 g), 800 rpm, 20 bar CO/H₂, CO/H₂ = 1:1, 100 °C, 2 h, T_{Sep} = 20 °C

Gezeigt werden konnte, dass in dem TML-System DMF/*n*-Decan die Trennung von Katalysator und Produkt für die Kaskadenreaktion HAM von 1-Dodecen und auch das Katalysatorrecycling realisierbar sind. Somit konnte das TML-Katalysatorrecyclingkonzept erfolgreich auf eine weitere homogen katalysierte Reaktion übertragen werden. Die vorliegende Arbeit stellt also heraus, dass das TML-Katalysatorrecyclingkonzept sich für eine Vielzahl homogen katalysierter Reaktionen eignet und damit die Möglichkeit für die Entwicklung sowie Umsetzung neuartiger industrieller Verfahren auf der Basis homogener Katalyse bietet.

4 Zusammenfassung

Der Forschungsschwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der experimentellen Untersuchung des TML-Verfahrenskonzeptes für die temperaturgesteuerte Abtrennung und das effektive Recycling homogener Übergangsmetallkatalysatoren bei katalytischen Funktionalisierungen. Mit dem Ziel einer chemischen Prozessentwicklung wurde die Hydroformylierung langkettiger Alkene mittels homogener Rhodiumkatalyse in thermomorphen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen (TML-Systemen) untersucht. Als Modellreaktion wurde insbesondere die Hydroformylierung von 1-Dodecen zu *n*-Tridecanal betrachtet. Es sind sowohl grundlegende, systematische Untersuchungen zum Katalysatorsystem, zu TML-Systemen als auch zum Reaktions- und Phasenseparationsschritt erfolgt. Dabei wurde erfolgreich ein Katalysatorsystem sowie ein geeignetes TML-System für die gewählte Modellreaktion entwickelt und experimentell in der Durchführung von Katalysatorrecyclingexperimenten validiert.

Die drei essentiellen Aspekte eines **Katalysatorsystems** für die Anwendung im kommerziellen Maßstab sind Aktivität, Selektivität und Stabilität. Der Ligand besitzt einen entscheidenden Einfluss auf diese Eigenschaften des homogenen Übergangsmetallkatalysators. Hinsichtlich des Katalysatorsystems wurde deshalb ein systematisches Screening unterschiedlicher Rhodium-Precursoren sowie Phosphor- und NHC-Liganden durchgeführt. Mit Rhodium-Precursoren ohne Ligandenzugabe wurden *n/iso*-Verhältnisse von etwa 40:60 erzielt. Die Selektivität zum gewünschten linearen Produkt und das *n/iso*-Verhältnis konnten durch Ligandenzugabe erhöht werden. Wurde als Ligand die Carbenvorstufe ImesCl eingesetzt, dann wurde ein besonderes Produktspektrum erreicht: Tridecanal und Methyldodecanal wurden im Verhältnis von ca. 50:50 gebildet, aber weitere verzweigte Aldehyde sind nur in Spuren entstanden. Bei der Verwendung von Phosphorliganden war neben der Aktivierung des Rhodiums für die Hydroformylierung auch die regioselektive Steuerung der Produktbildung im Reaktionsschritt möglich. Monodentate Phosphanliganden haben je nach strukturellem Aufbau unterschiedliche *n/iso*-Verhältnisse geliefert. Liganden mit zwei Phenylresten haben beispielsweise *n/iso*-Verhältnisse von etwa 70:30 erzielt. Die Hydroformylierung ist mit monodentaten Phosphorliganden und bidentaten Phosphiten schneller erfolgt als mit bidentaten Phosphanen. Mit monodentaten Liganden waren Gesamtausbeuten von über 90 % möglich, während mit bidentaten eine sehr

regioselektive Reaktionsführung zum linearen Aldehyd erfolgt ist. Die höchste Regioselektivität von 99:1 wurde unter Verwendung des bidentaten Phosphitliganden Biphephos erzielt. Somit konnten im Rahmen dieser Arbeit im Vergleich zur Literatur sowohl höhere Aldehydausbeuten, als auch Regioselektivitäten bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen erzielt werden.

Die Auswahl der Lösungsmittel für **TML-Systeme** wurde gekoppelt zur Auswahl des Katalysatorsystems betrachtet. Bei der Lösungsmittelauswahl wurde unter anderem berücksichtigt, dass keine negativen Auswirkungen des Lösungsmittels wie Zersetzungsreaktionen des Katalysatorsystems zu erwarten sind. Aufbauend auf Untersuchungen zum Phasenverhalten wurde ein TML-Referenzsystem festgelegt, welches systematisch in der Hydroformylierung des 1-Dodecens untersucht wurde. Das TML-Referenzsystem besteht aus den zwei Lösungsmittelkomponenten, dem polaren *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und dem unpolaren *n*-Decan. Das TML-Referenzsystem DMF/Decan ist ein „klassisches“ TML-System, da Homogenität während der Reaktion und Heterogenität im Separationsschritt gewährleistet sind. In der Untersuchung des Phasenverhaltens wurde nachgewiesen, dass das Produkt einen lösungsvermittelnden Effekt ausübt und das Betriebsfenster von TML-Systemen begrenzt. Grundsätzlich haben sich neben DMF weitere polare Komponenten aufgrund ihres Phasenverhaltens für den Einsatz in TML-Systemen mit unpolaren Alkanen als geeignet erwiesen wie beispielsweise Acetonitril, Propylencarbonat (PC) und Methoxy-Polyethylenglykol (MeO-PEG). Mit ihnen kann teilweise die klassische Anforderung der homogenen Reaktionsführung nicht realisiert werden. Diese TML-Systeme ermöglichen jedoch prinzipiell höhere Produktkonzentrationen im Separationsschritt. Das TML-Referenzsystem DMF/Decan wurde in der Untersuchung chemischer Grundlagen bezüglich des Reaktions- und Phasenseparationsschrittes näher betrachtet.

Die Untersuchung des **Reaktionsschrittes** der Hydroformylierung ergab folgende Tendenzen: Die Reaktionsrate der Hydroformylierungsreaktion ist mit Erhöhung der Temperatur und Katalysatorprecursormenge gestiegen. Keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum und die Selektivitäten haben beispielsweise die Reaktionsparameter Temperatur, Gasdruck, Substrat/Metall-Verhältnis, M/L-Verhältnis ab 1:2 und die Kettenlänge des Substrates besessen. Bei der Variation des CO/H₂-Verhältnisses hat sich gezeigt, dass die Aldehydbildung mit steigendem CO-Anteil und die Hydrierung des Substrates mit steigendem H₂-Anteil zunehmen.

Neben der Aktivierung des Rhodiums, der Steigerung der Reaktionsrate und der regioselektiven Steuerung der Produktbildung im Reaktionsschritt wird der Ligand außerdem zur Stabilisierung des Katalysatormetalls benötigt.

Die effiziente Trennung von Katalysator und Produkt ist entscheidend bei homogen katalysierten Reaktionen wie der Hydroformylierung. Traditionell werden Katalysatoren für die Anwendung während der Reaktion im Reaktor designt und nicht dafür Separationsbedingungen standzuhalten. Aus diesem Grund fanden für eine ganzheitliche Prozessentwicklung im Rahmen dieser Dissertation Untersuchungen sowohl zur Reaktion als auch Phasenseparation statt. Für die Auswahl eines TML-Systems und die Bestimmung des Betriebsfensters ist grundsätzlich die Betrachtung des Phasenverhaltens erforderlich. Um jedoch konkret die Effizienz eines TML-Systems beurteilen zu können, ist die Kenntnis der Katalysatorverteilung in der Produkt- und Katalysatorphase entscheidend. Die Untersuchung des **Phasenseparationsschrittes** der Hydroformylierung von 1-Dodecen im TML-Referenzsystem hat ergeben, dass ein wichtiger Einflussfaktor das Produkt darstellt. Sowohl hohe Produktkonzentrationen als auch langkettigere Substrate haben zur Erhöhung des unerwünschten Katalysatorleachings geführt. Der Arbeitspunkt für die Hydroformylierung sollte nachweislich nicht in der Nähe des Umschlagpunktes von homogenem und heterogenem Gebiet liegen, da hier die Löslichkeit der Phasen ineinander signifikant steigt. Das Katalysatorleaching konnte sowohl auf den Austrag des polaren Lösungsmittels zurückgeführt werden, als auch auf den Einfluss des Substrates und Produktes. Der Katalysatorverlust erfolgt meist etwa im Verhältnis 1:1 von Übergangsmetallkatalysator zu Ligand. Vermutlich kann das Katalysatorsystem durch eine Koordination mit Doppelbindungen aus der Katalysatorphase ausgetragen werden. Hohe Katalysatorkonzentrationen führen zu hohen Katalysatorverlusten. Mit geringen Katalysatorkonzentrationen, einem Überschuss an polarem Lösungsmittel oder längerkettigen, unpolaren Lösungsmitteln konnte dem Katalysatorverlust entgegengewirkt werden. Die Untersuchung der Phasenseparation ergab eine starke Abhängigkeit von der Separationstemperatur. Die Absenkung der Separationstemperatur auf beispielsweise -10 °C hat das Katalysatorleaching auf $< 1\%$ minimiert sowie die Querlöslichkeiten der Produkt- und Katalysatorphase erniedrigt. Einen positiven Einfluss hat die Temperaturabsenkung zudem auf die Produktextraktion in die unpolare Phase besessen. Somit konnte eine effektivere Trennung von der Produkt- und Katalysatorphase realisiert werden.

Erstmalig wurde ein **Katalysatorrecycling** in 30 Recyclingzyklen für die Hydroformylierung von 1-Dodecen im TML-Referenzsystem DMF/Decan durchgeführt. Mit Hilfe der Nachdosierung von frischem Ligand konnte die gewünschte regioselektive Reaktionsführung aufrecht erhalten werden. Das TML-Referenzsystem DMF/Decan hat sich sowohl in der Reaktion, als auch in der Phasenseparation sowie im Katalysatorrecycling als geeignetes TML-System für die Hydroformylierung von 1-Dodecen herausgestellt. Somit konnte das TML-Konzept erfolgreich auf das Modellsystem übertragen und die Langzeitstabilität des Rhodiumkatalysators nachgewiesen werden.

Die nachfolgende Tabelle 4.1 fasst die signifikanten, experimentellen Einflussmöglichkeiten bei der Hydroformylierung des 1-Dodecens in TML-Systemen zusammen:

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der signifikanten, experimentellen Einflussmöglichkeiten bei der Hydroformylierung des 1-Dodecens in TML-Systemen

Zielgröße	signifikante, experimentelle Einflussmöglichkeiten
Reaktionsgeschwindigkeit	Reaktionstemperatur, Katalysatorkonzentration, Ligand
Aldehydausbeute	Ligand
(Regio)-Selektivität	Ligand, Synthesegaszusammensetzung
Katalysatorstabilität	Ligand, Reaktionstemperatur
Katalysatorleaching	Separationstemperatur, Produkt, TML-System, Katalysatorkonzentration

Als essentiell hat sich im Rahmen dieser Arbeit der Einsatz des Liganden herausgestellt, der sowohl Einfluss auf der Reaktionsgeschwindigkeit, die Aldehydausbeute, Regioselektivität und Katalysatorstabilität ausübt. Die Veränderung eines Parameters kann sich umgekehrt aber auch auf mehrere Zielgrößen auswirken, wie beispielsweise die Katalysatorkonzentration. Die Zunahme der Katalysatorkonzentration erhöht zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, allerdings auch unerwünschterweise das Katalysatorleaching. Bezüglich der Katalysatorkonzentration muss also ein Kompromiss gefunden werden zwischen einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit und einem möglichst geringen Katalysatorleaching. Generell sind in der Hydroformylierung von 1-Dodecen in TML-Systemen Reaktionsgeschwindigkeiten mit einem vollständigen Umsatz des Alkens in 30 min möglich (TON = 950, TOF = 1900 h⁻¹). Es können Aldehydausbeuten von über 90 %

und Regioselektivitäten bis zu 99:1 erzielt werden. Der Katalysator hat sich in 30 Recyclingzyklen als stabil erwiesen und das Katalysatorleaching kann erfolgreich auf <1 % minimiert werden.

In dieser Dissertation wurde das TML-Konzept für ein temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling erfolgreich auf die Hydroformylierung langkettiger Substrate übertragen. Neben geradkettigen α -Alkenen im Kettenlängenbereich C_{6-18} wurden auch innenständige, aromatische, konjugierte, substituierte und verzweigte Alkene eingesetzt. Dazu zählen auch Alkene auf der Basis nachwachsender Rohstoffe wie z.B. Ölsäuremethylester als ungesättigte Oleochemikalie und Terpene wie Myrcen und Limonen. Das TML-Recyclingkonzept wurde darüber hinaus erfolgreich in acht Recyclingdurchgängen an einem weiteren Reaktionstyp demonstriert - der Hydroaminomethylierung mit Aminen. Für die Hydroaminomethylierung war zuvor kein Katalysatorrecycling mit TML-Systemen beschrieben. In dieser Kaskadenreaktion wird Stickstoff in das Molekülgerüst eingeführt und somit wird durch katalytische C-N-Bindungsknüpfung Zugang zu weiteren wichtigen Zwischenprodukten der chemischen Industrie geschaffen. Die vorliegende Dissertation stellt demnach heraus, dass das TML-Katalysatorrecyclingkonzept ein wertvolles Werkzeug für das schonende Recycling homogener Katalysatoren sein kann und die Möglichkeit für die Entwicklung sowie Umsetzung neuartiger industrieller Verfahren auf der Basis homogener Katalyse bietet. Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen dieser Dissertation konnte das TML-Recyclingkonzept bereits für die homogene Rhodium-katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene in einer kontinuierlichen Miniplant umgesetzt werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalienliste

Für das Screening der Rhodium-Precursoren und Liganden wurde auf den Bestand des Lehrstuhls TCA zurückgegriffen. Weitere verwendete Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Die nachfolgende Tabelle 5.1 gibt die Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien an.

Tabelle 5.1: Chemikalienliste

Chemikalie	Hersteller	Reinheit [%]
Acetonitril	Acros Organics	99
Biphephos	Molisa ^(*)	97
CO/H ₂	Messer Industriegase	99,9999
Cyclohexen	Acros Organics	99
<i>n</i> -Decan	Acros Organics	> 99
1-Decanol	Acros Organics	99
1-Decen	Sigma Aldrich	> 97
Decene	Sasol	99
Dimethylformamid	Acros Organics	> 99
Dodecan	Acros Organics	99
1-Dodecen	VWR	93-95
Ethylenglykol	Acros Organics	99,5
<i>n</i> -Hexadecan	Acros Organics	99
1-Hexadecen	Carl Roth	> 90
<i>n</i> -Hexan	Acros Organics	> 95
1-Hexen	Acros Organics	97
ImesCl	Sigma Aldrich	97
K ⁺ OBu	Sigma Aldrich	99
<i>N</i> -Methylpyrrolidon	Acros Organics	99
Morpholin	Acros Organics	99
Nixantphos	Sigma Aldrich	97
1-Octadecen	Fluka	> 95
<i>n</i> -Octan	Acros Organics	97
1-Octen	Acros Organics	> 99

4-Octen	Acros Organics	99
Piperidin	Acros Organics	99
Polyethylenglykol	Acros Organics	99
Polyethylenglykoldimethylether	Acros Organics	99
Propylencarbonat	Sigma Aldrich	99,7
Rh(acac)(CO) ₂	Umicore	39,9 Rh
Sulfoxantphos	Molisa ^(*)	95
Styrol	Acros Organics	99
<i>n</i> -Tetradecan	Acros Organics	99
1-Tetradecen	Merck	> 95
Tetrahydrofuran	Acros Organics	99,5 (ohne Stabilisator)
Toluol	Acros Organics	> 99
<i>n</i> -Tridecanal	Alfa Aesar	96
<i>n</i> -Tridecanol	Sigma Aldrich	97
<i>n</i> -Tridecansäure	Sigma Aldrich	> 98
Triphenylphosphan	Acros Organics	99
Triphenylphosphit	Sigma Aldrich	97
Undecensäuremethylester	Sigma Aldrich	99
10-Undecensäure	Acros Organics	99
10-Undecenol	Acros Organics	98
Xantphos	Sigma Aldrich	97
Ölsäuremethylester	Sigma Aldrich	> 99

^(*) <http://www.molisa.biz>

5.2 Analytik

Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung

Für die Analyse der Reaktionslösungen wurden ein Gaschromatograph und ein Massenspektrometer (70 eV) der Firma *Hewlett-Packard* aus der Modellserie 6890 verwendet. Die Säulenparameter für die FID- und GC-MS-Messungen sind in der folgenden Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2: Säulenparameter der FID- und GC-MS-Messungen

Parameter	FID	GC-MS
Modellnummer	Agilent 19091J-413	Agilent 19091J-433
Säule	HP-5 5% Phenylmethylsiloxan	HP-5 5% Phenylmethylsiloxan
max. Temperatur [°C]	325	325
Trägergas	N ₂	He
Länge [m]	30	30
Durchmesser [µm]	320	250
Filmdicke [µm]	0.25	0.25
Injektionsvolumen [µl]	1	1
Inlet-Temperatur	275	275

Das Temperaturprofil der GC-Methode ist in der folgenden Tabelle 5.3 angegeben, wobei die Gesamtlaufzeit der Methode 28,7 min beträgt und bei 80°C gestartet wird.

Tabelle 5.3: Temperaturprofil der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Heizrate [°C/ min]	Endtemperatur [°C]	Zeit der Endtemperatur [min]
10	130	2
10	150	5
35	280	4

Die folgende Abbildung 5.1 verdeutlicht graphisch den Temperaturverlauf der GC-Messmethode.

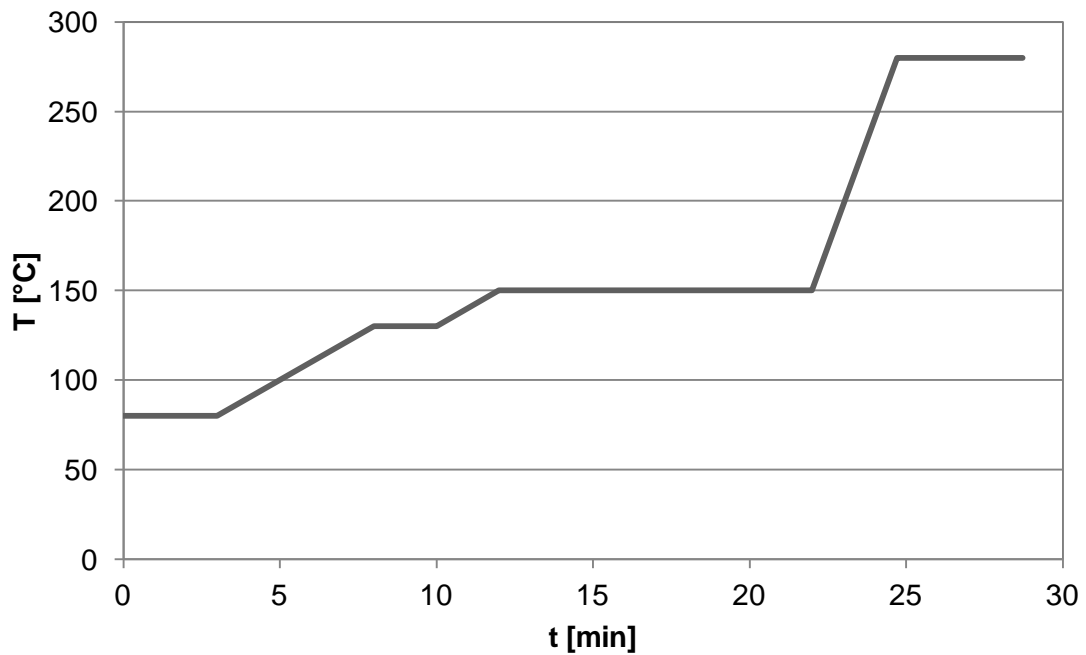


Abbildung 5.1: Temperaturprofil der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Die nachfolgende Tabelle 5.4 beinhaltet die Parameter der GC-Messmethodik für die Hydroformylierung von 1-Dodecen.

Tabelle 5.4: Parameter der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen

Parameter	FID	MS
Betrieb	split	split
Anfangstemperatur [°C]	275	275
Druck [bar]	0,438	0,270
Splitverhältnis	30:1	5:1
Splitfluss [ml/ min]	34,4	3,0
Gesamtfluss [ml/ min]	38,2	6,4
Gassparer	an	an
Sparfluss [ml/ min]	15	15
Sparzeit [min]	2	2

Die nachfolgende Abbildung 5.2 zeigt ein typisches Gaschromatogramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen.

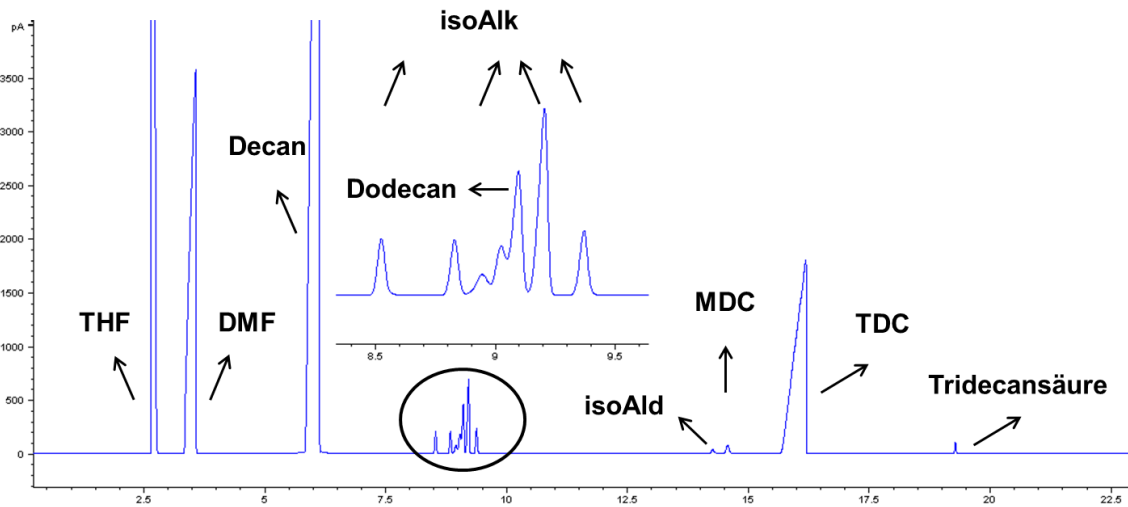


Abbildung 5.2: Gaschromatogramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Komponenten mittels Gaschromatographie ist die Auswertung sowohl anhand von Flächenausbeuten erfolgt als auch nach der Methode des internen Standards mit 1-Decanol für die Hydroformylierung von 1-Dodecen. Die Kalibrierung von *n*-Tridecanal mit 1-Decanol nach der Methode des internen Standards ist nachfolgend beispielhaft in der Abbildung 5.3 dargestellt.

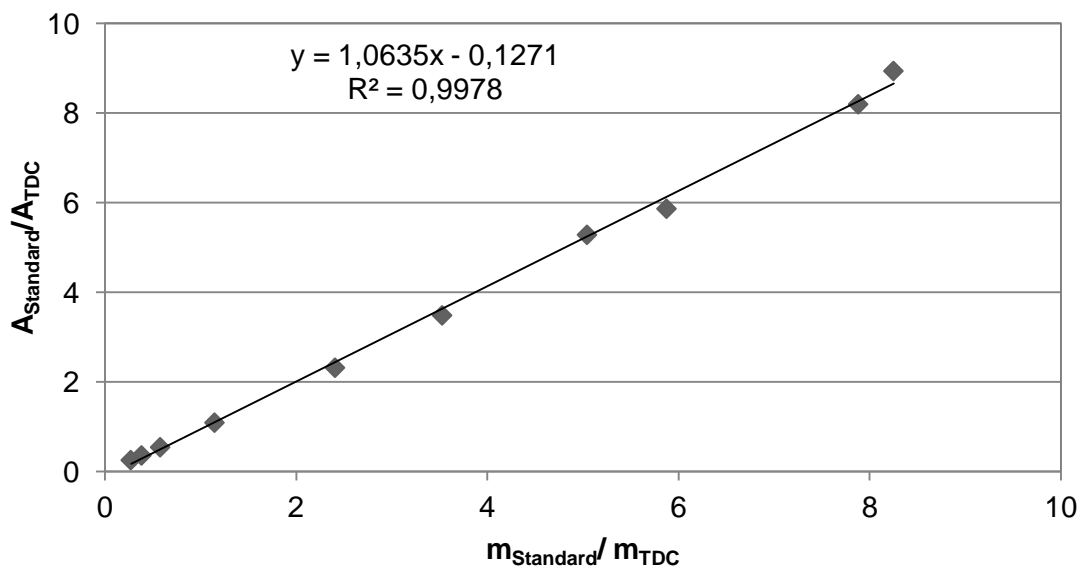


Abbildung 5.3: Kalibrierung von *n*-Tridecanal mit 1-Decanol

Anhand der ermittelten Steigung der Kalibriergeraden (Kalibrierfaktor F_K), den gemessenen Flächen A der Komponente i und des Standards, sowie der eingewogenen Standardmasse kann wie folgt auf die Komponentenmasse in der Probe geschlossen werden (siehe Gleichung 5.1) [118]. Da die isomeren Dodecene und C_{13} -Aldehyde nicht erhalten werden konnten, wurden für diese Substanzen die Kalibrierfaktoren von entweder 1-Dodecen oder n -Tridecanal angenommen (siehe Abbildung 5.3).

$$m_i = F_K \cdot m_{\text{Standard}} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{Standard}}} \quad 5.1$$

Die Ausbeute Y der Komponente i wurde mittels Gleichung 5.2 errechnet und in Prozent angegeben. Die Molzahl des Substrates zu Beginn der Reaktion wird mit $n_{i,0}$ bezeichnet.

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{i,0}} \quad 5.2$$

Der Umsatz des 1-Dodecens wurde in dieser Arbeit über folgende Gleichung angegeben (siehe Gleichung 5.3).

$$X_{1-DDC} = 100 - Y_{1-DDC} \quad 5.3$$

Die Selektivität S der Komponente i wurde wie folgt ermittelt (siehe Gleichung 5.4). Die Selektivität wird ebenfalls in Prozent angegeben.

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{1-DDC}} \quad 5.4$$

Das *n/iso*-Verhältnis ist das Verhältnis von *n*-Tridecanal zu allen gebildeten, verzweigten Aldehyden (siehe Gleichung 5.5).

$$n/iso = \frac{n_{TDC}}{n_{TDC} + n_{MDC} + n_{isoAld}} \quad 5.5$$

Das Massenverhältnis bzw. die Verteilung *K* einer Komponente *i* in der Produktphase zur Katalysatorphase wurde wie folgt ermittelt (siehe Gleichung 5.6):

$$K_i = \frac{\frac{m_i^{Produktphase}}{m_{Ges}^{Produktphase}}}{\frac{m_i^{Katalysatorphase}}{m_{Ges}^{Katalysatorphase}}} \quad 5.6$$

ICP-OES Messungen

Um den Rh- und P-Gehalt von Reaktionslösungen zu bestimmen, wurden die Versuchsproben der Katalysator- und Produktphase (jeweils 0,15-0,25 g) zunächst mit Nitriersäure (2 ml konzentrierte Salpetersäure und 3 ml konzentrierte Schwefelsäure) in einer Micro- μ Prep-A Mikrowelle (MWS GmbH, Schweiz) aufgeschlossen. Nach der Zugabe von Wasserstoffperoxid (0,8 g) zur Entfernung von Nitrosegasen wurde die aufgeschlossene Probe in Wasser aufgenommen und mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) vermessen. Bei der für die Auswertung der Versuche verwendeten optischen Emissionsspektrometer IRIS Intrepid ICP (Thermo Elemental) wurde ein induktiv gekoppeltes Argon-Plasma (ICP) verwendet. Jede organische Probe wurde zweifach aufgeschlossen und anschließend vermessen. Für Rhodium wurden zur Auswertung die Wellenlängen 3396, 3434, 3657 sowie 3692 nm herangezogen und für Phosphor die Wellenlängen 1774, 1782 sowie 2136 nm.

NMR

Es wurde ein Advance DRX-400 beziehungsweise 100 MHz Spektrometer der Firma *Bruker* verwendet. Das Lösungsmittel der ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren war deuteriertes Chloroform (CDCl_3). Die Angabe der Daten geschah folgendermaßen:

$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR [Messfrequenz, Lösungsmittel]: δ [ppm] Chemische Verschiebung (Multiplizität, Kopplungskonstante, Anzahl, Zuordnung)

5.3 Hydroformylierungsversuche

Hydroformylierungsversuche im 300 ml Reaktor

Der Ansatz für die Hydroformylierungsreaktion wurde in ein Schlenkgefäß eingewogen. Der Katalysator-Precursor und eine entsprechende Menge Ligand wurden im Lösungsmittel oder in den Lösungsmitteln gelöst. Anschließend wurde 1-Dodecen hinzugefügt und die Lösung unter Argonschutzgasatmosphäre gesetzt. Es wurde ein 300 ml Stahlautoklav der Firma *Parr* verwendet (siehe Abbildung 5.4), der einen magnetgekuppelten Rührer besitzt und mittels Heizmantel temperiert wurde.



Abbildung 5.4: 300 ml Stahlautoklav der Firma *Parr*

Der Autoklav wurde vor dem Befüllen zweimal sekuriert, d.h. evakuiert und mit Argon gespült. Nach erneutem Evakuieren wurde die Reaktionslösung unter Argonatmosphäre durch einen Teflonschlauch in den Autoklaven eingesogen. Nachdem die Lösung in den Autoklaven überführt wurde, wurde dieser an einer Gasbefüllstation (Hydroformylierungsstand) mit dem gewünschten Synthesegasdruck beaufschlagt [119]. Die Dichtheit der Befüllstation und des Reaktors wurde mittels CO-Handwarngerät (*Honeywell*) überwacht. Am Manometer konnte der Druck innerhalb des Reaktors abgelesen werden. Nun wurde der mit Synthesegas beaufschlagte Reaktor geschlossen und am Versuchsstand unter Rühren auf Reaktionstemperatur gebracht. Die Temperaturmessung ist intern über ein Thermoelement erfolgt. Die Reaktionszeit wurde beim Beginn des Aufheizvorgangs gestartet. Der Aufheizvorgang auf z.B. 100 °C betrug durchschnittlich etwa 20 min. Die Probenentnahme erfolgte mittels einer Kapillare, so dass der Reaktionsverlauf in Abhängigkeit der Zeit verfolgt werden konnte. Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav mit einem Eiswasserbad gekühlt und nicht umgesetztes Synthesegas am Hydroformylierungsstand entfernt. Der Reaktor wurde mindestens fünfmal mit 10 bar Argon beaufschlagt und entgast, um das Kohlenmonoxid aus der Lösung heraus zu treiben. Die Reaktionslösung wurde dem Reaktor entnommen. Die Produkt- und Katalysatorphasen wurden in einem temperierbaren Doppelmantel-Scheidetrichter nach einer Absetzzeit von ungefähr 10 min getrennt. So weit nicht anders angegeben, wurde die Katalysatorphase in Recyclingexperimenten erneut unter Zugabe von Substrat, unpolarem Lösungsmittel und Synthesegas eingesetzt. Für die atomspektroskopische Messung des Katalysatormetall- und Ligandengehaltes wurde eine Probe aus der oberen Produkt- und unteren Katalysatorphase entnommen. Die Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten wurde gaschromatographisch bestimmt (siehe Kapitel 5.2).

Hydroformylierungsversuche im Multiplex-Reaktor

Die Ansätze für die Hydroformylierungsreaktion wurden in Schlenkgefäße eingewogen und unter Argonschutzgasatmosphäre gesetzt. Der Multiplexreaktor besteht aus sechs kleinen Reaktoren, die maximal ca. 20 ml fassen (siehe Abbildung 5.5) [119, 120].

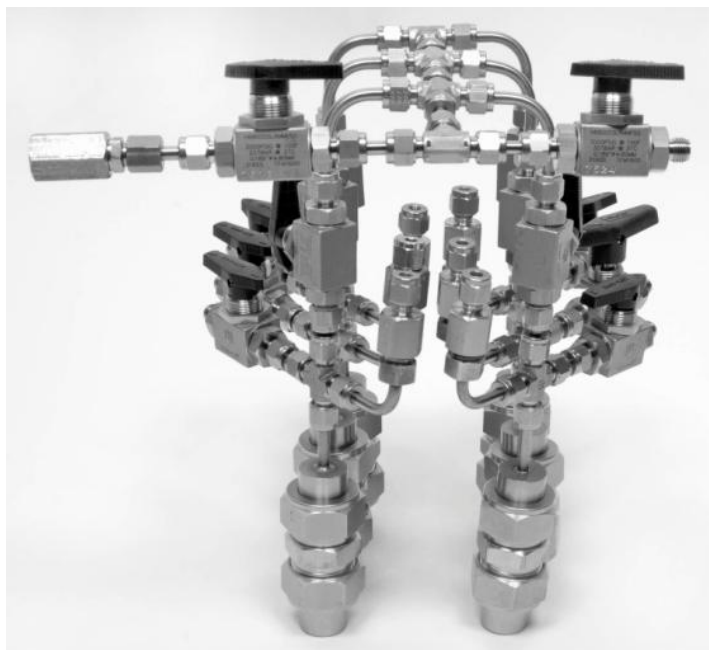


Abbildung 5.5: Multiplexreaktor

Der Multiplexreaktor wurde zweimal sekuriert. Nach erneutem Evakuieren wurden die einzelnen Reaktionslösungen unter Argonatmosphäre durch Teflonschläuche in die Autoklaven eingesogen. Nachdem die Lösung in den Autoklaven überführt wurde, wurde dieser an einer Gasbefüllstation (Hydroformylierungsstand) mit dem gewünschten Synthesegasdruck beaufschlagt. Nun wurde der mit Synthesegas beaufschlagte Reaktor am Versuchsstand in einem Ölbad auf Reaktionstemperatur gebracht, während mit Hilfe von Rührfischen die Durchmischung sicher gestellt wurde. Die Reaktionszeit wurde gestartet, sobald der Reaktor ins Ölbad gestellt wurde. Nach der Reaktionszeit wurde der Multiplexreaktor mit einem Eiswasserbad gekühlt und nicht umgesetztes Synthesegas am Hydroformylierungsstand entfernt. Der Reaktor wurde mindestens zweimal mit 10 bar Argon beaufschlagt und entgast, um das Kohlenmonoxid aus der Lösung heraus zu treiben. Die Reaktionslösungen wurden den einzelnen Reaktoren entnommen. Die Phasen wurden in einem temperierbaren Scheidetrichter getrennt. Die Analyse der Reaktionslösungen ist analog zu Hydroformylierungen im 300 ml Reaktor erfolgt.

5.4 Untersuchung des Phasenverhaltens von TML-Systemen

Binäre Stoffsysteme

Zur Ermittlung der Binodalkurve binärer Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wurden unterschiedliche Phasenzusammensetzungen in Reagenzgläser eingewogen. Die Lösungen wurden in einem Ölbad temperiert und mit Rührfischen durchmischt. Der Phasenübergang wurde bei Variation der Temperatur visuell beobachtet und die entsprechende Temperatur am Thermometer abgelesen.

Ternäre Stoffsysteme

Zur Ermittlung der Binodalkurve eines ternären Stoffsystems wurden Titrations durchgeföhrt. Das ternäre Stoffsystem besteht aus einer polaren, einer unpolaren und einer mittelpolaren Komponente. Die Titration erfolgte, indem binäre Gemische (1-3 g) unterschiedlicher Zusammensetzungen angesetzt und unter Röhren temperiert wurden. Die dritte Komponente wurde langsam hinzugegeben. Es kann entweder vom einphasigen in den zweiphasigen Bereich titriert werden (Trübungstitration), oder vom zweiphasigen in den einphasigen Bereich bis die Lösung aufklart. Durch Wägung der zugegebenen Komponente wurde ermittelt, bei welcher Phasenzusammensetzung der Phasenübergang erfolgt ist.

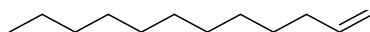
Temperierte Phasentrennung von Reaktionslösungen

Für die temperierte Phasentrennung wurde in einem 50 ml Doppelmantel-Scheidetrichter und einem Kälteumwälzthermostat HAAKE K40 (Thermo Electron Corporation HAAKE DC50) mit interner Temperaturregelung (Temperiermedium Ethylenglykol/Wasser = 1:1) die gewünschte Separationstemperatur eingestellt. Die Temperatur konnte in dem Bereich -20 °C bis +90 °C mit einer Genauigkeit von etwa 0,5 °C eingestellt werden. Nach erfolgter Phasentrennung wurden die Massen der Katalysator- und Produktphase durch Wägung ermittelt und Proben für die GC- bzw. ICP-Analytik entnommen.

5.5 Charakterisierung der Produkte

1-Dodecen

Die Charakterisierung der Reinsubstanz ist über ^1H - und ^{13}C -NMR sowie MS erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



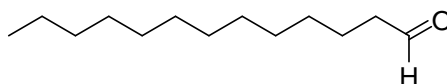
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.26-1.41 (m, 18 H, $-\text{CH}_2-$), 2.05 (dt, $J = 7.2$ Hz, $J = 14$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 4.98 (m, 2 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.82 (m, 1 H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

^{13}C -(^1H)-NMR (100 MHz, CDCl_3): 14.1 ($-\text{CH}_3$), 22.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 29.0 ($-\text{CH}_2-$), 29.3 ($-\text{CH}_2-$), 29.4 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.7 ($-\text{CH}_2-$), 32.0 ($-\text{CH}_2-$), 33.9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 114.0 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 139.2 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

MS, (m/z): 168 [M^+] (13), 140 (1), 125 (1), 111 (6), 97 (18), 96 (3), 83 (31), 82 (7), 81 (6), 79 (5), 77 (4), 69 (60), 67 (22), 65 (5), 55 (92), 54 (24), 53 (15), 51 (3), 43 (41), 41 (100), 40 (63), 39 (37).

n-Tridecanal

Die Zuordnung der Retentionszeit des linearen Tridecanals erfolgte mittels Reinsubstanz. Die Charakterisierung der Reinsubstanz ist über ^1H - und ^{13}C -NMR sowie MS erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



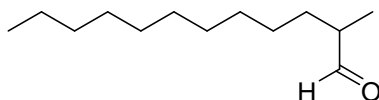
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.29-1.25 (m, 18 H, $-\text{CH}_2-$), 1.68-1.59 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.42 (dt, $J = 7.2$ Hz, $J = 2$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 9.76 (t, $J = 1.6$ Hz, 1 H, $-\text{CHO}$).

^{13}C -(^1H)-NMR (100 MHz, CDCl_3): 14.1 ($-\text{CH}_3$), 22.0 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.7 ($-\text{CH}_2-$), 23.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.2 ($-\text{CH}_2-$), 29.3 ($-\text{CH}_2-$), 29.4 ($-\text{CH}_2-$), 29.5 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 31.9 ($-\text{CH}_2-$), 34.4 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 43.9 ($-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 203.0 ($-\text{CHO}$).

MS, (m/z): 198 [M^+] (0,01), 180 (0.7), 170 (1), 154 (8), 152 (5), 137 (3), 124 (9), 123 (8), 109 (12), 96 (36), 95 (30), 85 (16), 82 (67), 81 (38), 79 (5), 71 (37), 69 (46), 67 (43), 66 (8), 57 (100), 55 (78), 54 (17), 53 (9).

2-Methyldodecanal

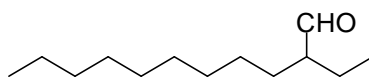
Die Zuordnung der Retentionszeit des 2-Methyldodecanals ist mittels Literaturangabe erfolgt [122]. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,3), 180 (0.07), 156 (2), 140 (7), 111 (2), 109 (3), 96 (4), 95 (6), 85 (6), 84 (2), 81 (8), 71 (20), 69 (12), 67 (8), 58 (100), 55 (32), 53 (5).

2-Ethylundecanal

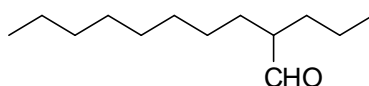
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Literaturangabe erfolgt [122]. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,2), 180 (0.04), 142 (3), 109 (3), 96 (4), 95 (6), 85 (9), 82 (6), 81 (6), 72 (100), 71 (13), 69 (10), 67 (7), 57 (41), 55 (26), 54 (5), 53 (5).

2-Propyldecanal

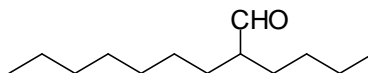
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Literaturangabe erfolgt [122]. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,2), 180 (0.02), 156 (6), 138 (3), 128 (3), 110 (8), 109 (7), 99 (5), 96 (13), 95 (11), 86 (100), 85 (9), 82 (20), 81 (14), 79 (3), 71 (26), 68 (23), 67 (14), 66 (3), 65 (2), 57 (87), 55 (45), 53 (8).

2-Butylnonanal

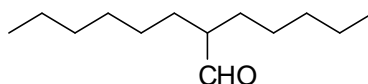
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Literaturangabe erfolgt [122]. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,2), 142 (9), 128 (3), 124 (5), 123 (2), 114 (8), 113 (2), 110 (5), 109 (4), 100 (44), 99 (5), 98 (3), 96 (24), 95 (19), 85 (12), 84 (4), 82 (93), 81 (25), 79 (4), 77 (2), 71 (39), 69 (22), 68 (22), 67 (25), 66 (6), 65 (3), 57 (100), 55 (58), 53 (11).

2-Pentylloctanal

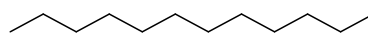
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Literaturangabe erfolgt [122]. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,1), 128 (14), 114 (25), 113 (2), 110 (17), 109 (4), 100 (8), 99 (6), 96 (41), 95 (16), 85 (18), 81 (50), 79 (4), 77 (3), 74 (8), 71 (37), 68 (45), 67 (27), 66 (10), 65 (3), 57 (100), 55 (54), 53 (10).

Dodecan

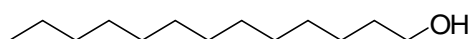
Die Zuordnung der Retentionszeit des Dodecans ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



MS, (m/z): 170 [M^+] (7), 168 (2), 141 (2), 127 (4), 126 (3), 112 (5), 98 (9), 97 (3), 85 (39), 84 (11), 83 (7), 82 (2), 71 (60), 70 (19), 69 (15), 67 (5), 57 (100), 55 (40), 53 (8).

***n*-Tridecanol**

Die Zuordnung der Retentionszeit des linearen Tridecanols ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung der Reinsubstanz ist über ^1H - und ^{13}C -NMR sowie MS und Elementaranalyse erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.25-1.41 (m, 18 H, $-\text{CH}_2-$), 1.56 (pq, $J = 6.4$ Hz, $J = 7.2$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COH}$), 3.63 (t, $J = 6.8$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COH}$).

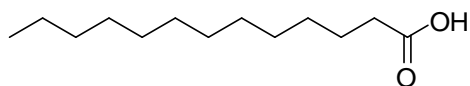
$^{13}\text{C-}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 14.1 ($-\text{CH}_3$), 22.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 25.7 ($-\text{CH}_2-$), 29.3 ($-\text{CH}_2-$), 29.4 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.7 ($-\text{CH}_2-$), 31.9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 32.8 ($-\text{CH}_2-\text{COH}$), 63.0 ($-\text{COH}$).

MS, (m/z): 200 [M^+] (0), 182 (0,8), 154 (5), 137 (3), 125 (8), 111 (23), 110 (4), 97 (49), 96 (10), 95 (2), 83 (74), 82 (31), 81 (7), 73 (2), 69 (82), 68 (313), 67 (16), 57 (62), 56 (61), 55 (100), 54 (11), 53 (7).

Elementaranalyse berechnet (%) von $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}$ (200.36 g/mol) C 77.9, H 14.1, gefunden C 78.0, H 14.2.

***n*-Tridecansäure**

Die Zuordnung der Retentionszeit der linearen Tridecansäure ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung der Reinsubstanz ist über ^1H - und ^{13}C -NMR sowie MS erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



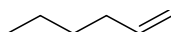
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 0.88 (t, $J = 5.6$ Hz, 3 H, $-\text{CH}_3$), 1.26-1.35 (m, 18 H, $-\text{CH}_2-$), 1.63 (pq, $J = 5.6$ Hz, $J = 6.0$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 2.35 (t, $J = 6$ Hz, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$), ~ 9.8 (bs, 1 H, $-\text{COOH}$).

$^{13}\text{C-}(^1\text{H})\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 14.1 ($-\text{CH}_3$), 22.7 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 24.7 ($-\text{CH}_2-$), 29.1 ($-\text{CH}_2-$), 29.2 ($-\text{CH}_2-$), 29.3 ($-\text{CH}_2-$), 29.4 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 29.6 ($-\text{CH}_2-$), 31.9 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 34.1 ($-\text{CH}_2-\text{CHO}$), 180.0 ($-\text{CHO}$).

MS, (m/z): 214 [M^+] (9,3), 185 (10), 171 (25), 157 (6), 152 (3), 143 (6), 129 (37), 125 (3), 115 (19), 111 (7), 101 (7), 97 (16), 96 (4), 95 (3), 86 (17), 85 (22), 83 (23), 82 (7), 81 (5), 19 (3), 73 (100), 71 (28), 69 (36), 67 (8), 60 (89), 59 (5), 58 (3), 57 (55), 55 (65), 54 (6), 53 (6).

1-Hexen

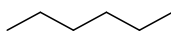
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 84 [M^+] (23,5), 69 (23), 67 (4), 65 (3), 56 (100), 55 (69), 54 (21), 53 (21), 51 (10), 50 (10).

Hexan

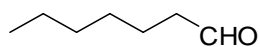
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung erfolgt über Massenspektrometrie.



MS, (m/z): 86 [M^+] (8,6), 84 (21), 71 (3), 69 (18), 67 (4), 65 (3), 63 (2), 56 (100), 55 (71), 54 (13), 53 (17), 52 (5), 51 (11), 50 (10).

Heptanal

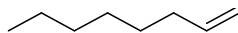
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 84 [M^+] (3,6), 72 (10), 71 (5), 58 (100), 57 (33), 56 (6), 55 (15), 54 (2), 53 (6), 51 (4), 50 (2).

1-Octen

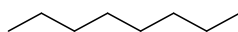
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



MS, (m/z): 112 [M^+] (32), 83 (18), 82 (3), 79 (3), 77 (3), 70 (39), 69 (24), 67 (13), 65 (5), 63 (3), 55 (100), 53 (27), 51 (12), 50 (6).

Octan

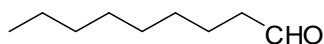
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



MS, (m/z): 114 [M^+] (24,3), 85 (100), 84 (27), 71 (64), 70 (40), 69 (5), 57 (90), 56 (54), 55 (29), 54 (2), 53 (5), 51 (2).

Nonanal

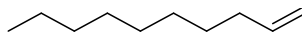
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt. Die Daten sind bereits in einer Datenbank beschrieben [121].



MS, (m/z): 142 [M^+] (0,1), 124 (2), 114 (5), 98 (24), 95 (19), 85 (3), 82 (29), 81 (24), 79 (4), 70 (34), 69 (30), 68 (28), 67 (25), 66 (4), 65 (3), 57 (100), 55 (70), 54 (18), 53 (16), 51 (6), 50 (2).

1-Decen

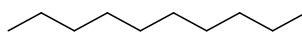
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 140 [M⁺] (8), 111 (4), 97 (10), 84 (12), 83 (11), 82 (4), 81 (3), 79 (2), 69 (43), 67 (14), 65 (3), 55 (100), 53 (20), 52 (3), 51 (5), 50 (2).

Decan

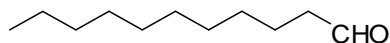
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 142 [M⁺] (11,2), 113 (4), 112 (3), 99 (8), 98 (7), 85 (30), 84 (12), 71 (43), 70 (17), 69 (6), 57 (100), 56 (23), 55 (18), 53 (3).

Undecanal

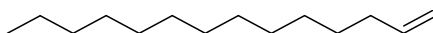
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 170 [M⁺] (0,1), 142 (3), 126 (12), 124 (7), 123 (4), 109 (8), 96 (28), 95 (26), 94 (2), 82 (59), 81 (32), 79 (5), 77 (5), 71 (39), 68 (45), 67 (43), 66 (8), 65 (3), 55 (100), 54 (23), 53 (18), 52 (2), 51 (4).

1-Tetradecen

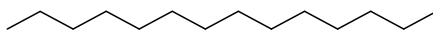
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 196 [M⁺] (3,2), 125 (2), 111 (8), 97 (23), 96 (4), 83 (28), 82 (9), 81 (5), 79 (3), 69 (38), 67 (16), 65 (2), 55 (100), 54 (15), 53 (14), 51 (2).

Tetradecan

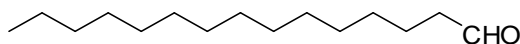
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (1,1), 113 (2), 112 (3), 99 (5), 98 (4), 97 (3), 85 (29), 84 (7), 83 (6), 71 (51), 70 (13), 69 (12), 68 (2), 67 (4), 57 (100), 55 (33), 53 (5).

Pentadecanal

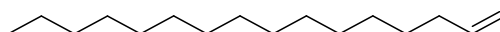
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 226 [M^+] (0,2), 208 (3), 180 (4), 152 (4), 151 (3), 138 (5), 137 (5), 124 (9), 123 (9), 110 (15), 109 (14), 96 (52), 95 (33), 94 (3), 82 (82), 81 (40), 80 (4), 79 (6), 71 (37), 69 (47), 68 (47), 67 (45), 65 (10), 57 (100), 54 (18), 53 (13).

1-Hexadecen

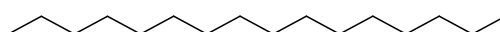
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 224 [M^+] (10,2), 140 (2), 139 (2), 125 (8), 124 (2), 111 (21), 110 (4), 97 (46), 96 (8), 95 (3), 83 (42), 82 (13), 81 (7), 79 (2), 69 (47), 67 (16), 65 (2), 57 (54), 55 (100), 54 (14), 53 (11).

Hexadecan

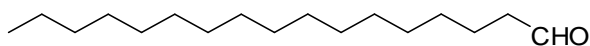
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 126 [M^+] (3,1), 125 (2), 111 (9), 110 (2), 99 (2), 98 (7), 97 (14), 95 (4), 83 (25), 82 (6), 81 (9), 79 (5), 69 (48), 66 (26), 65 (5), 56 (100), 55 (87), 54 (14), 53 (14), 51 (3).

Heptadecanal

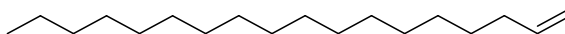
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 254 [M^+] (0,6), 236 (8), 210 (5), 208 (5), 194 (2), 180 (4), 179 (2), 168 (2), 166 (2), 154 (2), 152 (4), 151 (2), 138 (8), 137 (8), 124 (13), 123 (13), 122 (2), 110 (18), 109 (18), 96 (63), 95 (35), 94 (3), 93 (2), 82 (93), 81 (40), 80 (5), 79 (4), 71 (42), 68 (54), 67 (44), 66 (13), 65 (2), 57 (100), 55 (82), 54 (15), 53 (7).

1-Octadecen

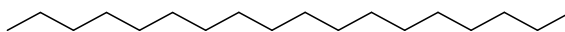
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 252 [M^+] (0,9), 154 (2), 139 (2), 126 (5), 111 (13), 110 (2), 97 (14), 96 (3), 95 (3), 83 (23), 81 (8), 79 (5), 69 (44), 67 (18), 65 (3), 56 (100), 55 (71), 53 (11).

Octadecan

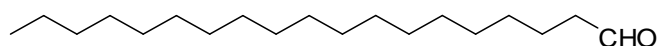
Die Zuordnung der Retentionszeit ist mittels Reinsubstanz erfolgt. Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 254 [M^+] (3,0), 252 (6), 154 (2), 140 (3), 139 (2), 125 (8), 124 (2), 111 (20), 110 (4), 97 (44), 96 (8), 95 (3), 83 (40), 82 (12), 81 (6), 79 (2), 71 (57), 69 (45), 67 (14), 65 (5), 57 (100), 55 (90), 54 (12), 53 (8).

Nonadecanal

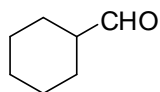
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 282 [M^+] (0,7), 264 (10), 238 (3), 236 (5), 208 (3), 194 (2), 180 (2), 166 (2), 152 (3), 151 (2), 138 (8), 137 (8), 124 (13), 123 (12), 122 (2), 110 (19), 109 (18), 96 (62), 95 (34), 94 (3), 93 (2), 82 (91), 81 (38), 80 (5), 79 (4), 71 (42), 68 (52), 67 (42), 66 (12), 57 (100), 55 (80), 54 (14), 53 (6).

Cyclohexancarbaldehyd

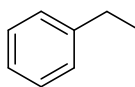
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 112 [M^+] (3,7), 97 (2), 94 (11), 83 (33), 81 (5), 79 (11), 77 (4), 69 (15), 68 (22), 67 (8), 66 (3), 65 (3), 55 (100), 53 (14), 51 (9), 50 (6).

Ethylbenzol

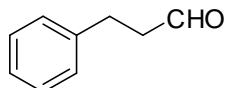
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 106 [M^+] (19,2), 105 (3), 103 (2), 91 (100), 89 (4), 77 (12), 76 (2), 74 (4), 65 (15), 63 (10), 62 (5), 61 (2), 51 (21), 50 (14).

3-Phenylpropanal

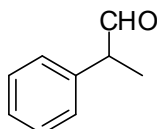
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 134 [M^+] (24,9), 133 (5), 115 (6), 105 (26), 103 (18), 102 (4), 91 (100), 89 (8), 78 (69), 77 (48), 76 (5), 74 (9), 65 (27), 63 (19), 62 (9), 61 (3), 55 (5), 51 (49), 50 (26).

2-Phenylpropanal

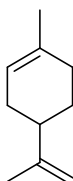
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 134 [M^+] (8,2), 105 (100), 103 (22), 102 (4), 91 (17), 89 (5), 79 (36), 77 (45), 76 (4), 74 (7), 65 (9), 63 (13), 62 (5), 61 (2), 51 (33), 50 (18).

Limonen

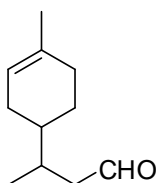
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 136 [M^+] (22,7), 121 (20), 107 (22), 105 (8), 103 (2), 93 (78), 92 (27), 91 (31), 79 (49), 77 (31), 68 (100), 67 (83), 65 (15), 63 (6), 55 (13), 53 (43), 51 (17), 50 (6).

3-(4-Methylcyclohex-3-enyl)butanal

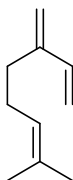
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 166 [M^+] (2,3), 151 (2), 148 (23), 133 (19), 121 (15), 119 (7), 110 (6), 109 (5), 106 (30), 105 (16), 103 (2), 95 (55), 93 (100), 92 (46), 91 (44), 81 (30), 79 (66), 77 (45), 71 (17), 67 (95), 65 (20), 63 (6), 55 (49), 53 (52), 51 (19), 50 (5).

Myrcen

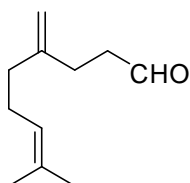
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 136 [M^+] (3,3), 121 (3), 107 (3), 105 (2), 93 (96), 91 (27), 79 (24), 77 (23), 69 (100), 67 (21), 65 (13), 63 (5), 62 (2), 55 (9), 53 (33), 51 (19), 50 (9).

8-Methyl-4-methylen-non-7-enal

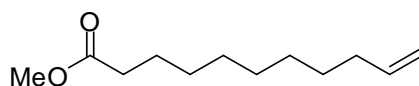
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 166 [M^+] (1,2), 151 (2), 137 (6), 123 (3), 108 (8), 107 (2), 98 (9), 97 (3), 95 (9), 93 (3), 91 (5), 83 (15), 81 (8), 79 (7), 69 (100), 67 (16), 65 (6), 63 (3), 59 (4), 57 (4), 55 (12), 53 (25), 51 (9), 50 (4).

Undec-10-ensäuremethylester

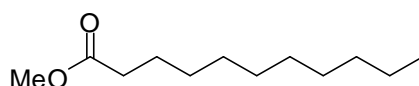
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 198 [M^+] (0,9), 169 (3), 157 (5), 143 (6), 129 (3), 115 (2), 101 (5), 97 (3), 87 (53), 83 (6), 74 (100), 69 (12), 67 (4), 59 (22), 57 (12), 55 (38), 53 (5).

Undecansäuremethylester

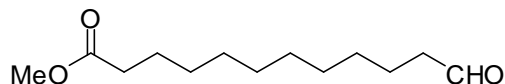
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 200 [M^+] (0,1), 157 (2), 143 (2), 129 (2), 115 (2), 101 (4), 97 (4), 87 (43), 83 (8), 73 (100), 71 (5), 69 (17), 59 (33), 57 (16), 56 (11), 55 (58), 54 (6), 53 (8).

12-Oxododecansäuremethylester

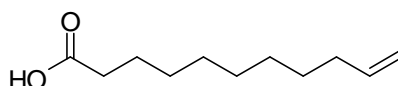
Die Charakterisierung erfolgte über Massenspektrometrie und die Zuordnung mittels Retentionszeit.



MS, (m/z): 228 [M^+] (0,1), 200 (6), 197 (3), 185 (14), 178 (2), 157 (4), 153 (13), 152 (2), 143 (7), 135 (9), 129 (6), 125 (3), 121 (2), 115 (3), 112 (14), 111 (11), 109 (5), 107 (3), 101 (6), 98 (27), 97 (15), 95 (17), 93 (5), 87 (60), 83 (21), 81 (18), 79 (7), 74 (100), 69 (41), 67 (21), 65 (2), 59 (36), 57 (23), 55 (84), 53 (10).

Undec-10-ensäure

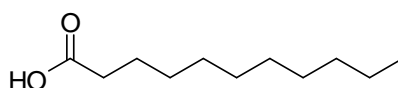
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 184 [M^+] (0,2), 157 (2), 143 (13), 139 (12), 129 (14), 126 (2), 124 (3), 123 (3), 115 (7), 101 (6), 97 (4), 96 (6), 95 (4), 87 (20), 85 (19), 83 (18), 82 (9), 79 (4), 77 (3), 73 (85), 71 (30), 69 (35), 67 (16), 65 (3), 60 (94), 59 (7), 57 (37), 55 (100), 53 (17), 51 (5).

Undecansäure

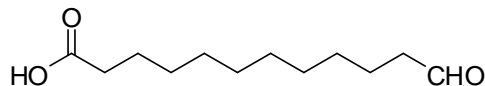
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 186 [M^+] (1,7), 157 (2), 143 (10), 129 (13), 126 (2), 124 (3), 123 (3), 115 (6), 101 (6), 97 (4), 96 (5), 95 (4), 87 (16), 85 (16), 83 (17), 82 (8), 79 (4), 77 (3), 73 (83), 71 (28), 69 (33), 67 (14), 65 (3), 60 (94), 59 (7), 57 (35), 55 (100), 53 (16), 51 (4).

12-Oxododecansäure

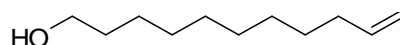
Die Charakterisierung erfolgte über Massenspektrometrie und die Zuordnung mittels Retentionszeit.



MS, (m/z): 214 [M^+] (0,0), 196 (1), 186 (5), 171 (2), 168 (3), 153 (15), 152 (7), 150 (2), 143 (6), 135 (17), 134 (2), 129 (9), 125 (3), 124 (3), 123 (3), 121 (2), 115 (5), 112 (20), 111 (16), 109 (5), 107 (4), 101 (5), 98 (39), 97 (20), 95 (22), 93 (7), 87 (9), 83 (28), 81 (27), 79 (9), 77 (2), 73 (41), 71 (14), 69 (52), 67 (29), 65 (3), 60 (41), 59 (6), 57 (34), 55 (100), 53 (13), 51 (2).

Undec-10-enol

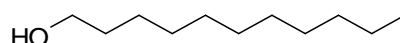
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 170 [M^+] (0,1), 126 (3), 125 (2), 111 (5), 109 (3), 97 (18), 96 (10), 94 (9), 83 (32), 82 (30), 81 (20), 79 (5), 77 (2), 69 (51), 67 (36), 65 (3), 55 (100), 54 (23), 53 (15), 51 (3).

Undecanol

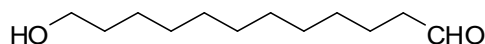
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 172 [M^+] (0,0), 126 (2), 111 (4), 109 (3), 97 (15), 96 (8), 94 (7), 83 (30), 82 (28), 81 (20), 79 (4), 77 (2), 69 (48), 67 (34), 65 (3), 55 (100), 54 (19), 53 (13).

12-Hydroxydodecanol

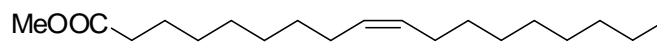
Die Charakterisierung erfolgte über Massenspektrometrie und die Zuordnung mittels Retentionszeit.



MS, (m/z): 200 [M^+] (0,0), 138 (3), 135 (5), 125 (2), 121 (8), 110 (10), 109 (10), 107 (6), 101 (2), 96 (28), 95 (24), 93 (9), 82 (49), 81 (33), 79 (12), 69 (46), 67 (44), 66 (5), 65 (2), 57 (39), 55 (100), 54 (23), 53 (10).

Octadec-9-ensäuremethylester

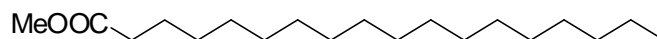
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 296 [M^+] (5,2), 264 (19), 255 (2), 235 (2), 222 (11), 220 (3), 199 (2), 180 (8), 179 (2), 169 (2), 166 (4), 165 (2), 152 (5), 151 (4), 149 (2), 148 (2), 143 (7), 141 (6), 139 (4), 137 (6), 135 (2), 134 (2), 133 (2), 129 (5), 128 (4), 125 (7), 123 (11), 121 (3), 119 (2), 115 (6), 114 (4), 110 (16), 109 (11), 108 (3), 107 (3), 101 (7), 97 (34), 96 (34), 95 (20), 94 (4), 93 (4), 91 (2), 87 (44), 83 (37), 81 (27), 79 (10), 77 (3), 74 (75), 73 (5), 69 (54), 67 (35), 59 (25), 57 (31), 55 (100), 54 (23), 53 (10).

Octadecansäuremethylester

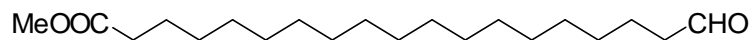
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 298 [M^+] (0,0), 270 (8), 239 (3), 227 (5), 199 (2), 185 (3), 171 (3), 143 (12), 129 (5), 115 (2), 101 (5), 97 (7), 95 (2), 87 (67), 83 (10), 91 (3), 74 (100), 71 (6), 69 (17), 67 (5), 59 (16), 57 (20), 55 (41), 54 (4), 53 (4).

19-Oxonadecansäuremethylester

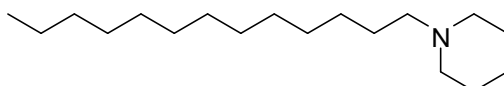
Die Charakterisierung erfolgte über Massenspektrometrie und die Zuordnung mittels Retentionszeit.



MS, (m/z): 326 [M^+] (0,1), 298 (7), 255 (4), 199 (4), 185 (3), 171 (3), 168 (2), 164 (3), 157 (5), 154 (3), 153 (3), 150 (5), 149 (2), 143 (15), 139 (4), 138 (2), 136 (4), 135 (3), 129 (8), 125 (7), 124 (2), 123 (3), 121 (4), 115 (6), 111 (12), 109 (8), 107 (4), 101 (6), 98 (24), 97 (23), 95 (19), 93 (7), 91 (2), 87 (62), 83 (31), 81 (27), 79 (10), 77 (2), 74 (57), 73 (6), 71 (15), 69 (45), 67 (28), 66 (3), 65 (2), 59 (29), 57 (60), 55 (100), 54 (10), 53 (9).

Tridecylpiperidin

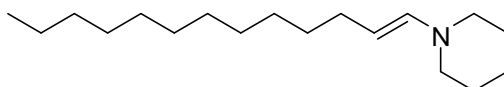
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 267 [M^+] (0,6), 124 (2), 98 (100), 96 (2), 85 (2), 84 (3), 81 (2), 70 (3), 69 (4), 55 (11), 54 (2), 53 (2).

Tridec-1-enylpiperidin

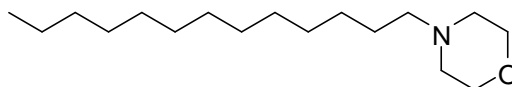
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 265 [M^+] (7,4), 264 (3), 222 (3), 208 (2), 194 (2), 180 (3), 166 (2), 138 (2), 124 (100), 122 (3), 111 (6), 110 (4), 98 (8), 96 (4), 94 (2), 84 (4), 81 (2), 80 (2), 68 (4), 67 (3), 55 (7), 54 (2), 53 (2).

4-Tridecylmorpholin

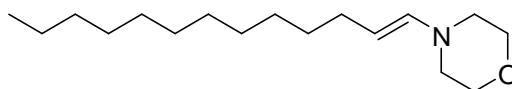
Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 269 [M⁺] (0,2), 126 (4), 100 (100), 98 (2), 87 (8), 86 (3), 82 (2), 70 (5), 69 (3), 68 (2), 67 (2), 55 (11), 54 (2), 53 (2).

4-Tridec-1-enylmorpholin

Die Charakterisierung ist über Massenspektrometrie erfolgt.



MS, (m/z): 267 [M⁺] (10,1), 224 (3), 210 (2), 196 (2), 182 (3), 168 (2), 140 (2), 126 (100), 113 (5), 112 (2), 100 (10), 98 (3), 96 (2), 87 (2), 86 (3), 82 (3), 81 (2), 80 (2), 68 (5), 67 (3), 55 (11), 54 (3).

6 Literatur

- [1] F. Schüth "Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnology der chemischen Industrie" *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 2, 92-103.
- [2] Y. Brunsch, A. Behr "Temperature-controlled Catalyst Recycling in homogeneous transition metal catalysis: Minimization of catalyst leaching" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201208667.
- [3] Y. Brunsch, A. Behr "Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings" *Angew. Chem.* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201208667.
- [4] A. Behr "Angewandte homogene Katalyse" **2008**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [5] A. Behr, P. Neubert "Applied Homogeneous Catalysis" **2012**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [6] D.J. Cole-Hamilton, R.P. Tootze "Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design" **2006**, Springer, Dordrecht.
- [7] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken "Technische Chemie" **2006**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [8] P.W.N.M. Van Leeuwen, C. Claver "Rhodium catalyzed Hydroformylation - Catalysis by Metal Complexes" **2000**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- [9] K. Weissermel, H.J. Arpe "Industrial Organic Chemistry" **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [10] <http://www.inprompt.tu-berlin.de/>
- [11] E. Schäfer, Y. Brunsch, A. Behr, G. Sadowski "Hydroformylation of 1-Dodecene in the Thermomorphic Solvent System Dimethylformamide/Decane. Phase Behavior - Reaction Performance - Catalyst Recycling" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 31, 10296-10306.
- [12] M. Zagajewski "Design, Bau und Inbetriebnahme einer kontinuierlichen Miniplant zur Hydroformylierung langkettiger Olefine in thermomorphen Lösungsmittelsystemen" Technische Universität Dortmund, Doktorarbeit, in Bearbeitung.
- [13] A. Behr, D.W. Agar, J. Jörissen "Einführung in die Technische Chemie" **2010**, Spektrum - Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [14] B. Cornils "Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse" *Angew. Chem.* **1994**, 106, 21, 2219-2238.
- [15] A. Behr, A.J. Vorholt "Hydroformylation and related reactions of renewable resources" *Top. Organomet. Chem.* **2012**, 39, 103-128.
- [16] B.D. Gupta, A.J. Elias "Basic Organometallic Chemistry: Concepts, Syntheses, and Applications of Transition Metals" **2010**, Universities Press.
- [17] K.A. Alekseeva, M.P. Vysotskii, N.S. Imyanitov, V.A. Rybakov "Carbonylation" *Zh. Vses. Khim. o-va im. D I Mendeleeva* **1977**, 22, 1, 45-54.
- [18] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1994" *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 547-570.
- [19] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1996" *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 167, 233-260.
- [20] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1995" *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 160, 129-159.
- [21] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1997" *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 170, 245-281.

- [22] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1998" *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 188, 263-296.
- [23] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2000" *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 218, 1-41.
- [24] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1999" *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 1-50.
- [25] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2001" *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 1, 61-82.
- [26] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2002" *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 241, 1-2, 295-312.
- [27] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2003" *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 9-10, 867-880.
- [28] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2004" *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 24, 2946-2961.
- [29] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2005" *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 15-16, 2072-2086.
- [30] F. Ungváry "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 2006" *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 15-16, 2087-2102.
- [31] C. Elschenbroich "Organometallchemie" **2005**, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden.
- [32] D. Steinborn "Fundamentals of Organometallic Catalysis" **2012**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [33] K.D. Wiese, D. Obst "Hydroformylation" *Top. Organomet. Chem.* **2006**, 18, 1-33.
- [34] H. Chen, Y.Z. Li, R.X. Li, P.M. Cheng, X.J. Li "Highly regioselective hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by Rh-BISBIS in aqueous two-phase system" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 1-2, 1-7.
- [35] H. Klein, R. Jackstell, M. Beller "Synthesis of linear aldehydes from internal olefins in water" *Chem. Commun.* **2005**, 17, 2283-2285.
- [36] E. Pätzold, G. Oehme, C. Fischer, M. Frank "Phosphinoethyl-sulfonatoalkylthioethers and diphenyl-omega-sulfonatoalkyl-phosphines as ligands and polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene triblock copolymers as promoters in the rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in aqueous two-phase systems" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 200, 1-2, 95-103.
- [37] W.J. Tic "A Study of the Separation of 1-Dodecene and 1-Tetradecene Hydroformylation Products in Aqueous Medium" *Sep. Sci. Technol.* **2009**, 44, 11, 2609-2625.
- [38] C. Yang, X.Y. Bi, Z.S. Mao "Effect of reaction engineering factors on biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 1, 35-46.
- [39] M. Yuan, H. Chen, R.X. Li, Y.Z. Li, X.J. Li "High active and regioselective hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by Rh-BISBIS in a two-phase system" *Catal. Lett.* **2004**, 94, 1-2, 15-16.
- [40] Y. Zhang, Z.S. Mao, J. Chen "Interfacial kinetics of biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex by a combined numerical and experimental approach" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 21, 4496-4505.
- [41] Y.Q. Zhang, Z.S. Mao, T.Y. Chen "Macro-kinetics of biphasic hydroformylation of 1-dodecene catalyzed by water-soluble rhodium complex" *Catal. Today* **2002**, 74, 1-2, 23-35.
- [42] P.J. Baricelli, F. Lopez-Linares, A. Bruss, R. Santos, E. Lujano, R.A. Sanchez-Delgado "Biphasic hydroformylation of olefins by the new binuclear water

- soluble rhodium complex $[\text{Rh}([\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TPPTS})]_2]$ " *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 1-2, 130-137.
- [43] P.J. Baricelli, E. Lujano, M. Modrono, A.C. Marrero, Y.M. Garcia, A. Fuentes, R.A. Sanchez-Delgado "Rhodium-catalyzed hydroformylation of C₆ alkenes and alkene mixtures - a comparative study in homogeneous and aqueous-biphasic media using PPh₃, TPPTS and TPPMS ligands" *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 23, 3782-3792.
- [44] M. Ferreira, F.X. Legrand, C. MaxHut, S. Tilloy, E. Monflier "Aqueous biphasic hydroformylation in the presence of cyclodextrins mixtures: Evidence of a positive synergistic effect" *Dalton Trans.* **2012**, 41, 28, 8643-8647.
- [45] Z. Ma, X. Liu, G. Yang, C. Liu "Hydroformylation of mixed octenes catalyzed by supported rhodium-based catalyst" *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 10, 1241-1246.
- [46] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra "Hydroformylation of alkenes using heterogeneous catalyst prepared by intercalation of $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ complex in hydrotalcite" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 316, 1-2, 153-162.
- [47] P.W.N.M. Van Leeuwen, A.J. Sandee, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer "Xantphos-based, silica-supported, selective, and recyclable hydroformylation catalysts: A review" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182-183, 107-123.
- [48] J.P. Hallett, J.W. Ford, R.S. Jones, P. Pollet, C.A. Thomas, C.L. Liotta, C.A. Eckert "Hydroformylation catalyst recycle with gas-expanded liquids" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 8, 2585-2589.
- [49] B. Subramaniam "Gas-expanded liquids for sustainable catalysis and novel materials: Recent advances" *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 15-16, 1843-1853.
- [50] S.I. Fujita, S. Akihara, S. Fujisawa, M. Arai "Hydroformylation of 1-hexene using polymer-supported rhodium catalysts in supercritical carbon dioxide" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 268, 1-2, 244-250.
- [51] F. Patcas, C. Maniut, C. Ionescu, S. Pitter, E. Dinjus "Supercritical carbon dioxide as an alternative reaction medium for hydroformylation with integrated catalyst recycling" *Appl. Catal., B* **2007**, 70, 1-4, 630-636.
- [52] T.E. Kunene, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton "Highly selective hydroformylation of long-chain alkenes in a supercritical fluid ionic liquid biphasic system" *Green Chem.* **2011**, 13, 6, 1476-1481.
- [53] T.J. Koch, S.L. Desset, W. Leitner "Catalytic supercritical fluid extraction: Selective hydroformylation of olefin mixtures using scCO₂ solubility for differentiation" *Green Chem.* **2010**, 12, 10, 1719-1721.
- [54] X. Zhao, D. He, L.T. Mika, I.T. Horváth "Fluorous hydroformylation" *Top. Curr. Chem.* **2012**, 308, 275-290.
- [55] Q. Lin, W. Jiang, H. Fu, H. Chen, X. Li "Hydroformylation of higher olefins in halogen-free ionic liquids catalyzed by water-soluble rhodium-phosphine complexes" *Appl. Catal., A* **2007**, 328, 1, 83-87.
- [56] A. Peschel, B. Hentschel, H.J. Freund, K. Sundmacher "Design of optimal multiphase reactors exemplified on the hydroformylation of long chain alkenes" *Chem. Eng. J.* **2012**, 188, 126-141.
- [57] A. Riisager, K.M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann "Propene and 1-octene hydroformylation with silica-supported, ionic liquid-phase (SILP) Rh-phosphine catalysts in continuous fixed-bed mode" *Catal. Lett.* **2003**, 90, 3-4, 149-153.
- [58] B. Fell, D. Leckel, C. Schobben "Mizellare Zweiphasen-Hydroformylierung von ungesättigten Fettstoffen mit wasserlöslichen Rhodiumcarbonyl/tert. Phosphan-Komplekxkatalysatoren" *Fat Sci. Technol.* **1995**, 6, 219-228.
- [59] M. Gimenez-Pedros, A. Aghmiz, C. Claver, A.M. Masdeu-Bulto, D. Sinou "Micellar effect in hydroformylation of high olefin catalysed by water-soluble

- rhodium complexes associated with sulfonated diphosphines" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 200, 1-2, 157-163.
- [60] M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker "Hydroformylation of 1-dodecene using Rh-TPPTS in a microemulsion" *Appl. Catal., A* **2002**, 225, 1-2, 239-249.
- [61] M. Haumann, H. Koch, R. Schomäcker "Hydroformylation in microemulsions: conversion of an internal long chain alkene into a linear aldehyde using a water soluble cobalt catalyst" *Catal. Today* **2003**, 79, 1-4, 43-49.
- [62] M. Haumann, H. Yildiz, H. Koch, R. Schomäcker "Hydroformylation of 7-tetradecene using Rh-TPPTS in a microemulsion" *Appl. Catal., A* **2002**, 236, 1-2, 173-178.
- [63] L. Leclercq, M. Lacour, S.H. Sanon, A.R. Schmitzer "Thermoregulated Microemulsions by Cyclodextrin Sequestration: A New Approach to Efficient Catalyst Recovery" *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 26, 6327-6331.
- [64] M. Li, Y.Z. Li, H. Chen, Y.E. He, X.J. Li "Studies on 1-dodecene hydroformylation in biphasic catalytic system containing mixed micelle" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 194, 1-2, 13-17.
- [65] J.S. Milano-Brusco, H. Nowothnick, M. Schwarze, R. Schomäcker "Catalytic Reactions in Surfactant Systems: Product Isolation and Catalyst Recycling" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3, 1098-1104.
- [66] C.C. Miyagawa, J. Kupka, A. Schumpe "Rhodium-catalyzed hydroformylation of 1-octene in micro-emulsions and micellar media" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 234, 1-2, 9-17.
- [67] L. MonnerEAU, D. Semeril, D. Matt, L. Toupet "Micellar Effects in Olefin Hydroformylation Catalysed by Neutral, Calix[4]arene-Diphosphite Rhodium Complexes" *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 10, 1629-1636.
- [68] A. Riisager, B.E. Hanson "CTAB micelles and the hydroformylation of octene with rhodium/TPPTS catalysts - Evidence for the interaction of TPPTS with micelle surfaces" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 189, 2, 195-202.
- [69] R. Schomäcker, M. Schwarze, H. Nowothnick, A. Rost, T. Hamerla "Mizellare Lösungen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedien für katalytische Reaktionen" *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 9, 1343-1355.
- [70] M. Schwarze, A. Rost, T. Weigel, R. Schomäcker "Selection of systems for catalyst recovery by micellar enhanced ultrafiltration" *Chem. Eng. Process.* **2009**, 48, 1, 356-363.
- [71] H.H.Y. Unveren, R. Schomäcker "Rhodium catalyzed hydroformylation of 1-octene in microemulsion: comparison with various catalytic systems" *Catal. Lett.* **2006**, 110, 3-4, 195-201.
- [72] A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser "Highly selective tandem isomerization-hydroformylation reaction of trans-4-octene to n-nonanal with rhodium-BIPHEPHOS catalysis" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 1-2, 179-184.
- [73] X.Y. Huang, R.X. Li, H. Chen, X.J. Li "The performance of rhodium complex-diphosphine systems in the hydroformylation of 1-dodecene" *Chin. Chem. Lett.* **2003**, 14, 6, 623-626.
- [74] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer, U. Kragl "Highly selective hydroformylation of internal and terminal olefins to terminal aldehydes using a rhodium-BIPHEPHOS-catalyst system" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 232, 1-2, 41-44.
- [75] E. Billig, A.G. Abatjoglou, D.R. Bryant **1992**, EP0214622B1.
- [76] M. Li, B. Xu, H. Chen, H.J. Zheng, X.Y. Huang, Y.Z. Li, X.J. Li "Biphasic catalytic hydroformylation of 1-dodecene in micellar system with cationic gemini surfactants" *Chin. Chem. Lett.* **2004**, 15, 9, 1022-1024.

- [77] B.M. Bhanage, S.S. Divekar, R.M. Deshpande, R.V. Chaudhari "Kinetics of hydroformylation of 1-dodecene using homogeneous HRh(CO)(PPh₃)₃ catalyst" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115, 2, 247-257.
- [78] A. Behr, G. Henze, L. Johnen, C. Awungacha "Advances in thermomorphic liquid/liquid recycling of homogeneous transition metal catalysts" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 285, 1-2, 20-28.
- [79] A. Behr, G. Henze, D. Obst, B. Turkowski "Selection process of new solvents in temperature-dependent multi-component solvent systems and its application in isomerising hydroformylation" *Green Chem.* **2005**, 7, 9, 645-649.
- [80] A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker "Thermoregulated liquid/liquid catalyst separation and recycling" *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 12-13, 1485-1495.
- [81] A. Behr, R. Roll "Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme für homogene Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen" *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 6, 748-752.
- [82] A. Behr, B. Turkowski, R. Roll, R. Schöbel, G. Henze "Multiphase Catalysis in Temperature-dependant Multi-Component Solvent (TMS) Systems" *Top. Organomet. Chem.* **2008**, 23, 19-52.
- [83] A. Behr, A. Wintzer "Baukastensystem zur Auswahl von Lösungsmitteln in homogenkatalytischen Reaktionen" *Chem. Ing. Tech.* **2011**, 83, 9, 1356-1370.
- [84] B. Cornils, W.A. Herrmann "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications" **2004**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [85] A. Behr, N. Toslu "Einphasige und zweiphasige Reaktionsführung der Hydrosilylierungsreaktion" *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 493-496.
- [86] A. Behr, C. Fängewisch "Rhodium-catalysed synthesis of branched fatty compounds in temperature-dependent solvent systems" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 1-2, 115-126.
- [87] A. Behr, M. Qiang "A new temperature-dependent solvent system based on polyethylene glycol 1000 and its use in rhodium catalyzed cooligomerization" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 222, 1-2, 127-132.
- [88] A. Behr, L. Johnen, A.J. Vorholt "Telomerization of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems" *ChemCatChem* **2010**, 2, 10, 1271-1277.
- [89] A. Behr, L. Johnen, N. Rentmeister "Novel Palladium-Catalysed Hydroamination of Myrcene and Catalyst Separation by Thermomorphic Solvent Systems" *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 11-12, 2062-2072.
- [90] A. Behr, R. Roll "Hydroaminomethylation in thermomorphic solvent systems" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 239, 1-2, 180-184.
- [91] A. Behr, D. Obst, B. Turkowski "Isomerizing hydroformylation of trans-4-octene to n-nonanal in multiphase systems: acceleration effect of propylene carbonate" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 226, 2, 215-219.
- [92] M.S. Shaharun "Selectivity of Rhodium-catalyzed Hydroformylation of 1-Octene in a Thermomorphic Solvent System" *J. Appl. Sci.* **2011**, 11, 7, 1157-1163.
- [93] M.S. Shaharun, B.K. Dutta, H. Mukhtar, S. Maitra "Hydroformylation of 1-octene using rhodium-phosphite catalyst in a thermomorphic solvent system" *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 1, 273-281.
- [94] M.S. Shaharun, H. Mukhtar, B.K. Dutta "Solubility of carbon monoxide and hydrogen in propylene carbonate and thermomorphic multicomponent hydroformylation solvent" *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 11, 3024-3035.
- [95] M.S. Shaharun, H. Mukhtar, B.K. Dutta "Solubility of carbon monoxide and hydrogen in propylene carbonate and thermomorphic multicomponent hydroformylation solvent" *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 12, 3903-3905.

- [96] J. Tijani, B. El Ali "Selective thermomorphic biphasic hydroformylation of higher olefins catalyzed by $\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3/\text{P}(\text{OPh})_3$ " *Appl. Catal., A* **2006**, 303, 2, 158-165.
- [97] Y.C. Yang, J.Y. Jiang, Y.H. Wang, C. Liu, Z.L. Jin "A new thermoregulated PEG biphasic system and its application for hydroformylation of 1-dodecene" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 2, 288-292.
- [98] C.P. Casey "Tandem Rh/Ru Hydroformylation/Hydrogenation of Terminal Olefins to Linear Alcohols" *ChemCatChem* **2010**, 2, 10, 1209-1211.
- [99] D.K. Dutta, B. Deb "Potential rhodium and ruthenium carbonyl complexes of phosphine-chalcogen (P-O/S/Se) donor ligands and catalytic applications" *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 15-16, 1686-1712.
- [100] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, R. Franke, K.D. Wiese, M. Beller "Palladium-Catalyzed Isomerization and Hydroformylation of Olefins" *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 26, 6383-6388.
- [101] M.V. Baker, S.K. Brayshaw, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams "Synthesis and structure of N-heterocyclic carbene complexes of rhodium and iridium derived from an imidazolium-linked cyclophane" *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 9, 2312-2322.
- [102] I. Piras, R. Jennerjahn, R. Jackstell, A. Spannenberg, R. Franke, M. Beller "A General and Efficient Iridium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins" *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1, 280-284.
- [103] A. Behr, Y. Brunsch, A. Lux "Rhodium nanoparticles as catalysts in the hydroformylation of 1-dodecene and their application in thermomorphic solvent systems" *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 2680-2683.
- [104] E. Schäfer, G. Sadowski "Liquid-Liquid Equilibria of Systems with Linear Aldehydes. Experimental Data and Modeling with PCP-SAFT" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 44, 14525-14534.
- [105] Y. Brunsch "Hydroformylierung des 1-Dodecens unter Einsatz von temperaturgesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen" **2010**, Technische Universität Dortmund, Masterarbeit.
- [106] J. Lobos, I. Mozo, M.F. Regulez, J.A. Gonzalez, I.G. de la Fuente, J.C. Cobos "Thermodynamics of mixtures containing a strongly polar compound. 8. Liquid-liquid equilibria for N,N-dialkylamide plus selected N-alkanes" *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 2, 623-627.
- [107] M. Antosik, A. Stafiej, R. Stryjek "Mutual Solubility of binary *trans*-Decalin and *n*-Decane + polar component mixtures" *Fluid Phase Equilib.* **1990**, 58, 325-333.
- [108] K. Kurihara, Y. Yamanaka, H. Matsuda, K. Tochigi "Determination and correlation of liquid-liquid equilibria for nine binary acetonitrile + *n*-alkane systems" *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 302, 109-114.
- [109] P.W.N.M. Van Leeuwen, J.C. Chadwick "Homogeneous Catalysts: Activity - Stability - Deactivation" **2011**, Wiley-VCH, Dordrecht.
- [110] M. Ahmed, R.P.J. Bronger, R. Jackstell, P.C.L. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, M. Beller "Highly selective hydroaminomethylation of internal alkenes to give linear amines" *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 35, 8979-8988.
- [111] K.S. Müller, F. Koc, S. Ricken, P. Eilbracht "Synthesis of polyamines via hydroaminomethylation of alkenes with urea - a new, effective and versatile route to dendrons and dendritic core molecules" *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 5, 826-835.
- [112] B. Gall, M. Bortenschlager, O. Nuyken, R. Weberskirch "Cascade reactions in polymeric nanoreactors: Mono (Rh)- and bimetallic (Rh/Ir) micellar catalysis in the hydroaminomethylation of 1-octene" *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 11, 1152-1159.

- [113] B. Hamers, P.S. Bauerlein, C. Müller, D. Vogt "Hydroaminomethylation of n-alkenes in a biphasic ionic liquid system" *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 2, 332-342.
- [114] A. Behr, S. Reyer, V. Manz "Hydroaminomethylation of Isoprene: Recycling of the Homogeneous Rhodium Catalyst in Aqueous Biphasic Systems" *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84, 1-2, 108-113.
- [115] A. Behr, M. Becker, S. Reyer "A highly efficient method for the hydroaminomethylation of long-chain alkenes under aqueous, biphasic conditions" *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 18, 2438-2441.
- [116] A. Behr, M. Fiene, C. Buss, P. Eilbracht "Hydroaminomethylation of fatty acids with primary and secondary amines - A new route to interesting surfactant substrates" *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, 102, 7, 467-471.
- [117] Y.Y. Wang, M.M. Luo, Y.Z. Li, H. Chen, X.J. Li "The catalytic hydroaminomethylation of long chain alkenes with dimethylamine in aqueous-organic two-phase system" *Appl. Catal., A* **2004**, 272, 1-2, 151-155.
- [118] W. Gottwald "GC für Anwender" **1995**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [119] G. Henze "Wertprodukte aus Butadien, Kohlendioxid und weiteren Basischemikalien" **2008**, Technische Universität Dortmund, Dissertation.
- [120] A. Behr, G. Henze, L. Johnen, S. Reyer "Selective catalytic formation of unsaturated aminoacids from petrochemicals and carbon dioxide - Application of high-throughput catalyst screening" *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 1-2, 95-101.
- [121] <http://webbook.nist.gov/>
- [122] W. Cornely "Untersuchungen zur Isomerisierung und Kinetik bei der Hydroformylierung isomerer Dodecene" **1979**, Technische Hochschule Aachen, Dissertation.

7 Anhang

7.1 Experimentell bestimmte Dreiecksdiagramme weiterer TML-Systeme

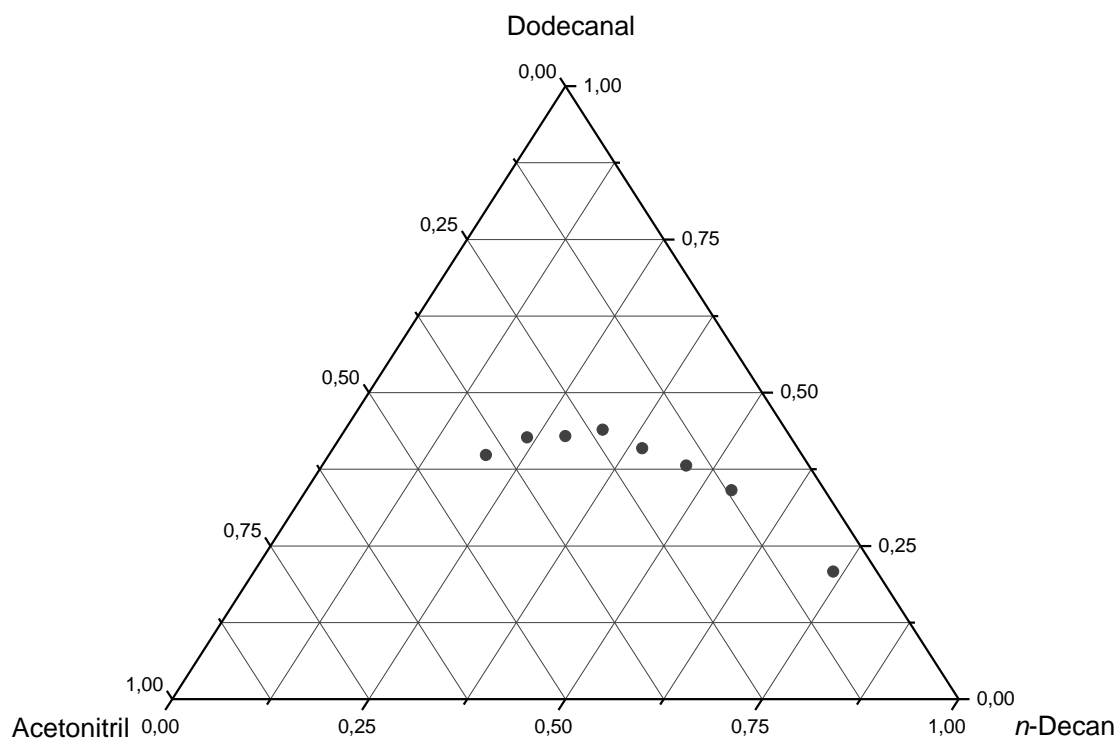


Abbildung 7.1: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurve des ternären Systems Dodecanal/Acetonitril/*n*-Decan bei 25 °C

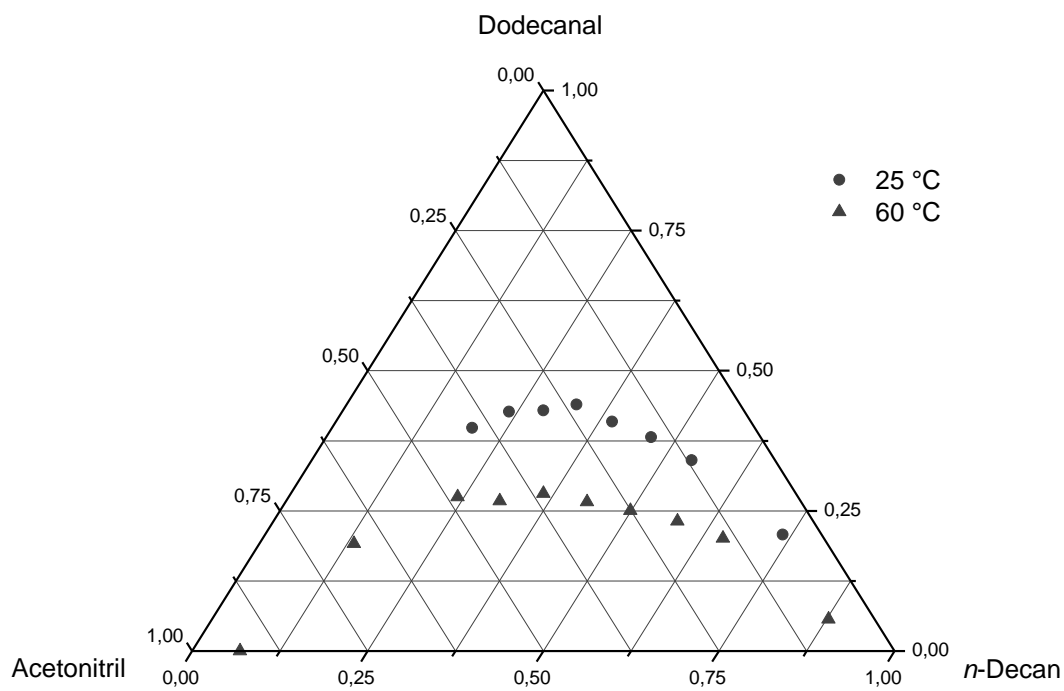


Abbildung 7.2: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/Acetonitril/*n*-Decan bei Variation der Temperatur

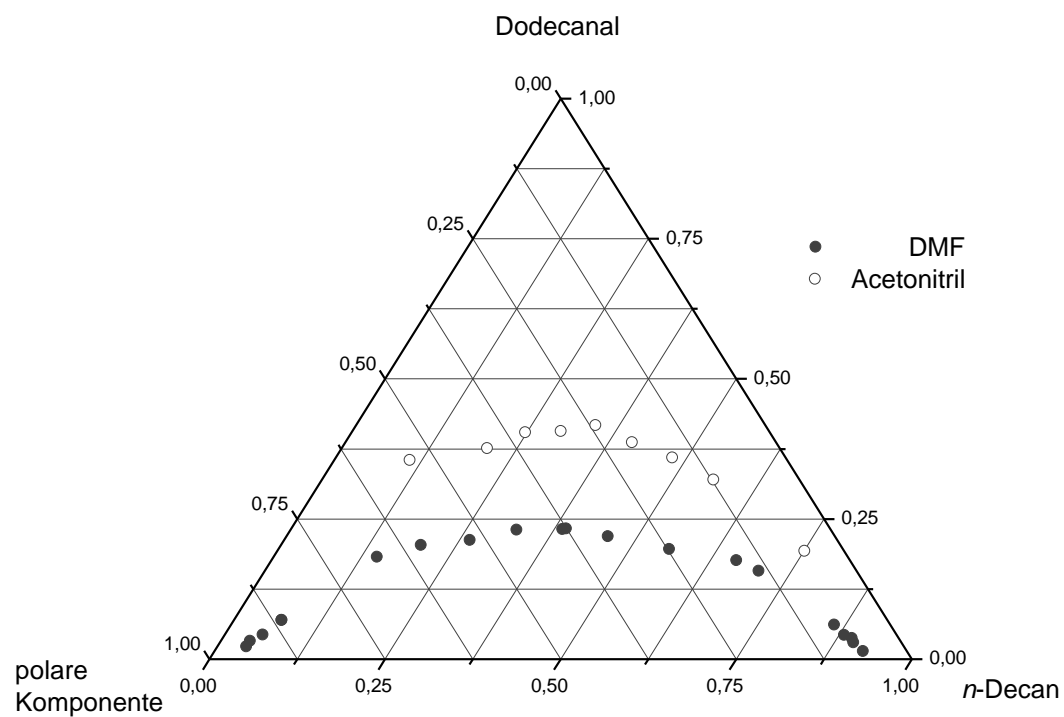


Abbildung 7.3: Vergleich des Verlaufs der Binodalkurven bei 25 °C unter Verwendung von DMF oder Acetonitril als polare Komponente

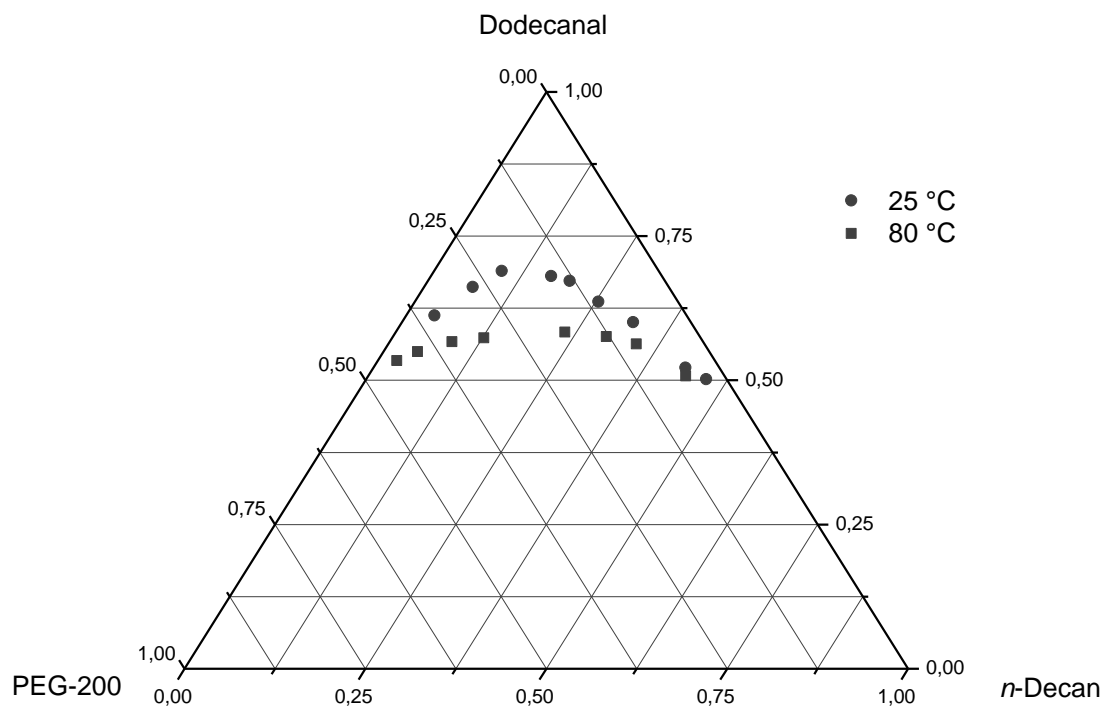


Abbildung 7.4: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/PEG 200/*n*-Decan bei Variation der Temperatur

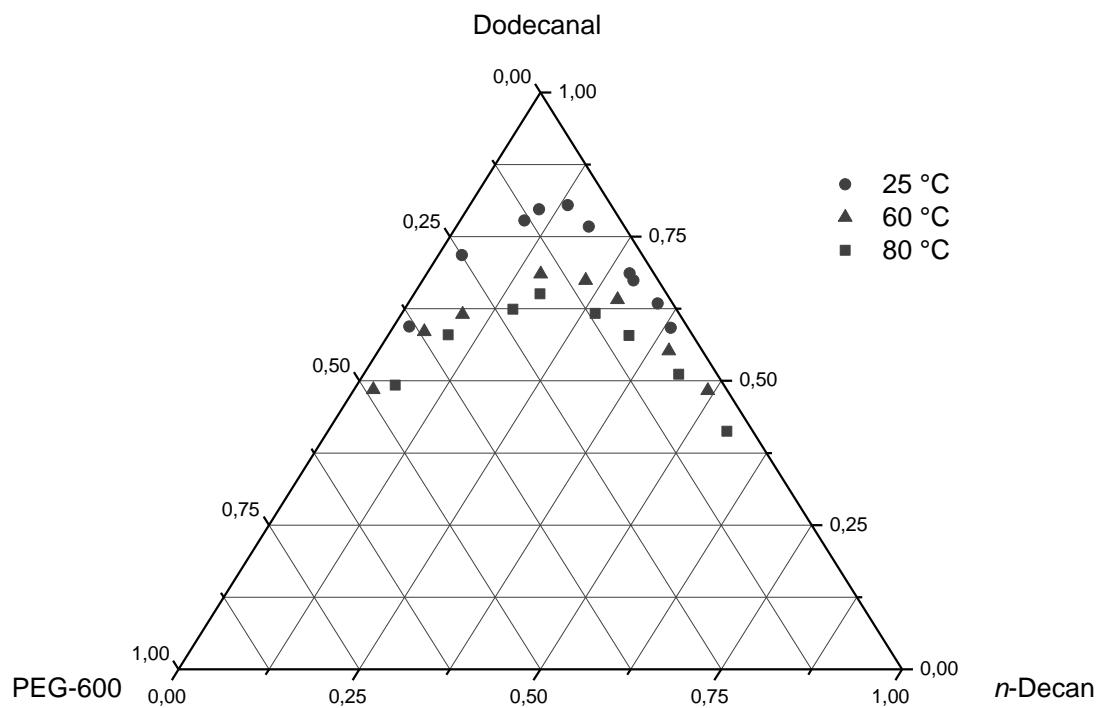


Abbildung 7.5: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/PEG 600/*n*-Decan bei Variation der Temperatur

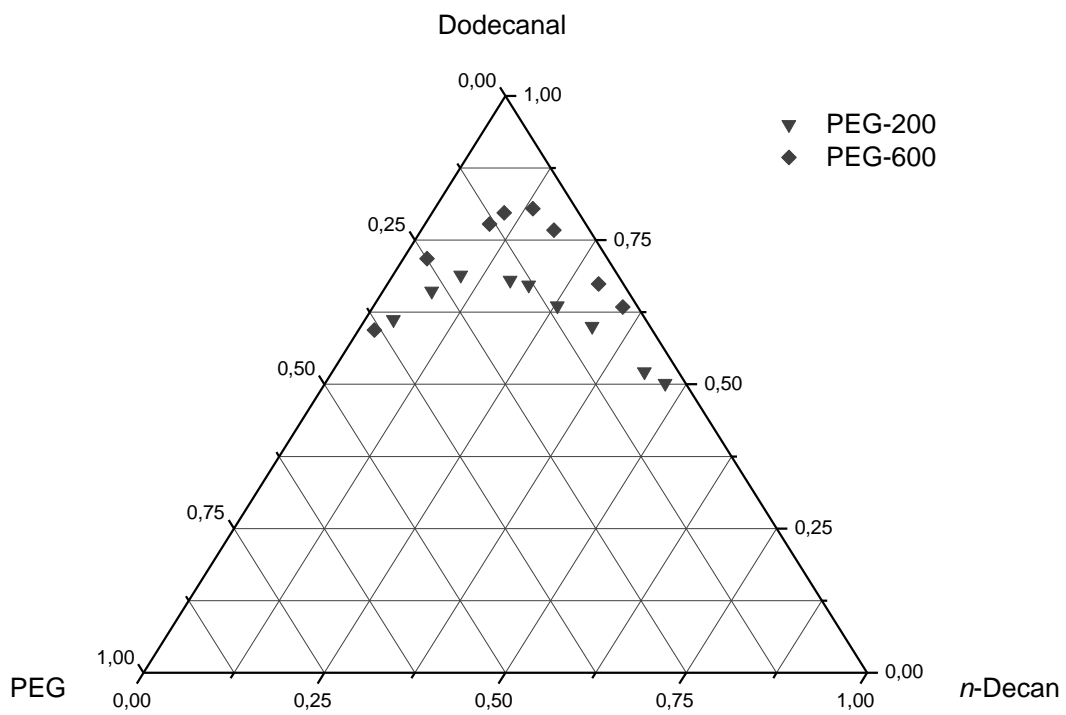


Abbildung 7.6: Vergleich des Verlaufs der Binodalkurven bei 25 °C unter Variation der PEG-Komponente

7.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Schema des TML-Katalysatorrecyclingkonzeptes [2, 3]	2
Abbildung 1.2:	Thematische Schwerpunkte der vorliegenden Dissertation zur homogen katalysierten Hydroformylierung langkettiger Alkene in TML-Systemen .	3
Abbildung 2.1:	Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung eines endständigen Alkens	5
Abbildung 2.2:	Reaktivitätsabfolge von Alkenen bei der Hydroformylierung	6
Abbildung 2.3:	Reaktionsnetzwerk bei der Hydroformylierung eines Alkens	7
Abbildung 2.4:	Mechanismus der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung zum linearen Aldehyd.....	8
Abbildung 2.5:	Mechanismus der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung zum linearen Aldehyd.....	9
Abbildung 2.6:	Fließbild des <i>Ruhrchemie/Rhône-Poulenc</i> -Prozesses.....	12
Abbildung 2.7:	Fließbild der non-aqueous phase separation für unpolare Produkte	15
Abbildung 2.8:	Schema des TML-Katalysatorrecyclingkonzeptes und graphische Darstellung in Dreiecksdiagrammen.....	17
Abbildung 3.1:	Reaktionsgleichung der Hydroformylierung des 1-Dodecens	22
Abbildung 3.2:	Bildung verzweigter Aldehyde aus isomeren Dodecenen	23
Abbildung 3.3:	Reaktionsgleichung der Isomerisierung des 1-Dodecens	23
Abbildung 3.4:	Reaktionsgleichung der Hydrierung der isomeren Dodecene.....	24
Abbildung 3.5:	Reaktionsgleichung der Hydrierung von Tridecanal zu Tridecanol .	24
Abbildung 3.6:	Reaktionsgleichung der Aldol-Kondensation von Tridecanal	25
Abbildung 3.7:	Reaktionsgleichung der Oxidation von Tridecanal.....	25
Abbildung 3.8:	Produktspektrum der Referenzliganden in der Hydroformylierung..	46
Abbildung 3.9:	Referenzliganden verschiedener Phosphorligandklassen	48
Abbildung 3.10:	Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des binären Systems DMF/ <i>n</i> -Decan	51
Abbildung 3.11:	Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems 1-Dodecen/DMF/ <i>n</i> -Decan bei Variation der Temperatur	52
Abbildung 3.12:	Experimentelle Bestimmung der Binodalkurve des ternären Systems Dodecanal/DMF/ <i>n</i> -Decan bei 25 °C.....	53
Abbildung 3.13:	Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation der Reaktionstemperatur	56
Abbildung 3.14:	Tridecanalbildung bei Variation der Reaktionstemperatur.....	57

Abbildung 3.15: Reaktionsverlauf bei 100 °C	58
Abbildung 3.16: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des Synthesegasdrucks	59
Abbildung 3.17: Tridecanalbildung bei Variation des Synthesegasdrucks	60
Abbildung 3.18: Tridecanalbildung bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit und ohne Begasungsrührer sowie Strömungsbrecher	61
Abbildung 3.19: Tridecanalbildung bei Variation des CO/H ₂ -Verhältnisses	63
Abbildung 3.20: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des CO/H ₂ -Verhältnisses	64
Abbildung 3.21: Reaktionsverlauf bei 50 bar Kohlenmonoxid.....	65
Abbildung 3.22: Reaktionsverlauf bei 50 bar Wasserstoff	66
Abbildung 3.23: Tridecanalbildung bei Variation des DDC/M-Verhältnisses	67
Abbildung 3.24: Reaktionsverlauf bei einem DDC/M-Verhältnis von 10 000:1	68
Abbildung 3.25: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des M/L-Verhältnisses	70
Abbildung 3.26: Tridecanalbildung bei Variation des M/L-Verhältnisses	72
Abbildung 3.27: Reaktionsverlauf bei einem M/L-Verhältnis von 1:1.....	73
Abbildung 3.28: Tridecanalbildung bei Variation des Liganden	75
Abbildung 3.29: Aldehydbildung bei Variation des Liganden	76
Abbildung 3.30: Langzeitversuch mit dem Liganden Triphenylphosphan	77
Abbildung 3.31: Langzeitversuch mit dem Liganden Nixantphos.....	78
Abbildung 3.32: Langzeitversuch im Referenzsystem	79
Abbildung 3.33: Tridecanalbildung bei Variation des Lösungsmittelsystems unter Verwendung von DMF und Decan.....	81
Abbildung 3.34: Tridecanalbildung unter Variation des polaren Lösungsmittels	82
Abbildung 3.35: Tridecanalbildung bei Variation des Substratanteils	84
Abbildung 3.36: Produktspektrum der Hydroformylierung von 1-Dodecen bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses	86
Abbildung 3.37: Aldehydbildung bei Variation des Substrates.....	88
Abbildung 3.38: Tridecanalbildung bei der Hydroformylierung von 1-Decen und isomeren Decenen	89
Abbildung 3.39: Zusammensetzung der polaren Phase des binären Systems DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur.....	94

Abbildung 3.40: Zusammensetzung der unpolaren Phase des binären Systems DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur.....	95
Abbildung 3.41: Zusammensetzung der polaren Phase des ternären Systems DDC/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur	96
Abbildung 3.42: Zusammensetzung der unpolaren Phase des ternären Systems DDC/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur	97
Abbildung 3.43: Zusammensetzung der polaren Phase des ternären Systems Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur.....	98
Abbildung 3.44: Zusammensetzung der unpolaren Phase des ternären Systems Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur.....	99
Abbildung 3.45: Zusammensetzung der polaren Phase des quaternären Systems DDC/Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur	100
Abbildung 3.46: Zusammensetzung der unpolaren Phase des quaternären Systems DDC/Dodecanal/DMF/Decan bei Variation der Separationstemperatur	101
Abbildung 3.47: Aldehydausbeute (Balken) und Rhodiumverlust (Routen) bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses	111
Abbildung 3.48: Recycling mit dem Liganden Biphephos	122
Abbildung 3.49: Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem.....	125
Abbildung 3.50: Reaktionsverlauf von Recyclingdurchgang 30	126
Abbildung 3.51: Tridecanalausbeute beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses	127
Abbildung 3.52: Aldehydausbeute beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses	128
Abbildung 3.53: <i>N/iso</i> -Verhältnisse beim Recycling in drei Recyclingdurchgängen bei Variation des M/L-Verhältnisses	129
Abbildung 3.54: Tridecanalausbeuten beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden	130
Abbildung 3.55: Aldehydausbeuten beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden	131
Abbildung 3.56: <i>N/iso</i> -Verhältnisse beim Recycling in acht Recyclingdurchgängen bei Variation des Liganden	132
Abbildung 3.57: Aldehydausbeuten beim Recycling in fünf Recyclingdurchgang bei Variation des TML-Systems	134

Abbildung 3.58: <i>N/iso</i> -Verhältnisse beim Recycling in fünf Recyclingdurchgängen bei Variation des TML-Systems	135
Abbildung 3.59: Reaktionsgleichung der Hydroaminomethylierungsreaktion von 1-Dodecen mit Piperidin.....	137
Abbildung 5.1: Temperaturprofil der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	148
Abbildung 5.2: Gaschromatogramm der Hydroformylierung von 1-Dodecen.....	149
Abbildung 5.3: Kalibrierung von <i>n</i> -Tridecanal mit 1-Decanol.....	149
Abbildung 5.4: 300 ml Stahlautoklav der Firma <i>Parr</i>	152
Abbildung 5.5: Multiplexreaktor	154
Abbildung 7.1: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurve des ternären Systems Dodecanal/Acetonitril/ <i>n</i> -Decan bei 25 °C	180
Abbildung 7.2: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/Acetonitril/ <i>n</i> -Decan bei Variation der Temperatur	181
Abbildung 7.3: Vergleich des Verlaufs der Binodalkurven bei 25 °C unter Verwendung von DMF oder Acetonitril als polare Komponente	181
Abbildung 7.4: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/PEG 200/ <i>n</i> -Decan bei Variation der Temperatur	182
Abbildung 7.5: Experimentelle Bestimmung der Binodalkurven des ternären Systems Dodecanal/PEG 600/ <i>n</i> -Decan bei Variation der Temperatur	182
Abbildung 7.6: Vergleich des Verlaufs der Binodalkurven bei 25 °C unter Variation der PEG-Komponente	183

7.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Vergleich industrieller Hydroformylierungsverfahren [7, 33]	10
Tabelle 2.2:	Literatur-beschriebene TML-Systeme und organische Zwei-Phasensysteme in der Hydroformylierung langkettiger Alkene.....	18
Tabelle 3.1:	Screening von Rhodium-Precursoren.....	27
Tabelle 3.2:	Screening von Phosphorligand-haltigen Rh-Precursoren.....	28
Tabelle 3.3:	Screening von dimeren und weiteren Rh-Precursoren	29
Tabelle 3.4:	Screening von Monophosphan-Liganden mit Aryl- oder Cyclohexylresten.....	31
Tabelle 3.5:	Screening weiterer Monophosphan-Liganden mit Aryl- oder Cyclohexylresten.....	32
Tabelle 3.6:	Ergebnisse der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit dem Liganden Triphenylphosphan unter Variation des M/L-Verhältnisses	33
Tabelle 3.7:	Screening von Monophosphan-Liganden mit substituierten Arylresten 34	
Tabelle 3.8:	Screening von Monophosphan-Liganden mit zwei Phenylresten	35
Tabelle 3.9:	Screening von Monophosphan-Liganden mit tert-Butylresten.....	35
Tabelle 3.10:	Screening von Monophosphan Liganden mit Dicyclohexylresten ...	36
Tabelle 3.11:	Screening weiterer Stickstoff-haltiger Monophosphan-Liganden mit Dicyclohexylresten	37
Tabelle 3.12:	Screening von Phosphoroxiden.....	38
Tabelle 3.13:	Screening von Diphosphan-Liganden mit Phenyl- oder Cyclohexylresten.....	40
Tabelle 3.14:	Screening weiterer Diphosphan-Liganden.....	41
Tabelle 3.15:	Screening von Monophosphit-, Monophosphoramidit- und Diphosphit-Liganden	42
Tabelle 3.16:	Screening von Carbenliganden	43
Tabelle 3.17:	Einsatz von ImesCl in der Hydroformylierung des 1-Dodecens	44
Tabelle 3.18:	Variation des Base/L-Verhältnisses bei Einsatz von ImesCl	44
Tabelle 3.19:	Hydroformylierungsergebnisse der Referenzliganden	47
Tabelle 3.20:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation der Reaktionstemperatur	56

Tabelle 3.21:	Hydroformylierungsergebnisse mit und ohne Begasungsrührer sowie Strömungsbrecher.....	60
Tabelle 3.22:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des CO/H ₂ -Verhältnisses.....	62
Tabelle 3.23:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des DDC/M-Verhältnisses	69
Tabelle 3.24:	Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation des M/L-Verhältnisses	71
Tabelle 3.25:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Liganden im TML-Referenzsystem	74
Tabelle 3.26:	Hydroformylierungsergebnisse der Langzeitversuche	79
Tabelle 3.27:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Lösungsmittelsystems unter Verwendung von DMF und Decan	80
Tabelle 3.28:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils ...	83
Tabelle 3.29:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des DMF/Decan-Verhältnisses.....	85
Tabelle 3.30:	Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation der Kohlenstoffkettenlänge des Substrates	87
Tabelle 3.31:	Hydroformylierungsergebnisse zur Substratvariation.....	90
Tabelle 3.32:	Zusammenfassung der Einflussfaktoren im Reaktionsschritt.....	91
Tabelle 3.33:	Massenverhältnisse von Modelllösungen bei 25 °C.....	102
Tabelle 3.34:	Hydroformylierungsergebnisse in den TML-Systemen DMF/Decan und PC/Decan.....	104
Tabelle 3.35:	Massenverhältnisse bei Variation des TML-Systems.....	104
Tabelle 3.36:	Massenverhältnisse bei Variation der Separationstemperatur	105
Tabelle 3.37:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils .	107
Tabelle 3.38:	Massenverhältnisse bei Variation des Substratanteils	108
Tabelle 3.39:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des Substratanteils im TML-System PC/Decan.....	109
Tabelle 3.40:	Massenverhältnisse bei Variation des Substratanteils im TML-System PC/Decan.....	110
Tabelle 3.41:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses.....	110
Tabelle 3.42:	Massenverhältnisse bei Variation des DMF/Decan-Verhältnisses	111

Tabelle 3.43:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation der Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente.....	112
Tabelle 3.44:	Massenverhältnisse bei Variation der Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente.....	113
Tabelle 3.45:	Vergleich von <i>in-situ</i> und nachgeschalteter Extraktion.....	113
Tabelle 3.46:	Massenverhältnisse bei dem Vergleich von <i>in-situ</i> und nachgeschalteter Extraktion	114
Tabelle 3.47:	Hydroformylierungsergebnisse zur Variation des DDC/M-Verhältnisses.....	114
Tabelle 3.48:	Massenverhältnisse bei Variation des DDC/M-Verhältnisses	115
Tabelle 3.49:	Hydroformylierungsergebnisse bei der Variation des M/L-Verhältnisses.....	116
Tabelle 3.50:	Massenverhältnisse bei Variation des M/L-Verhältnisses	116
Tabelle 3.51:	Hydroformylierungsergebnisse bei Variation des Liganden	117
Tabelle 3.52:	Massenverhältnisse bei Variation des Liganden.....	118
Tabelle 3.53:	Massenverhältnisse bei Variation der Kettenlänge des Substrates.....	118
Tabelle 3.54:	Zusammenfassung der Einflussfaktoren im Separationsschritt.....	120
Tabelle 3.55:	Katalysatorrecycling mit dem Liganden Biphephos	123
Tabelle 3.56:	Katalysatorrecycling im TML-Referenzsystem.....	124
Tabelle 3.57:	Hydroaminomethylierung des 1-Dodecens.....	138
Tabelle 3.58:	Katalysatorrecycling der HAM von 1-Dodecen mit Piperidin	138
Tabelle 4.1:	Zusammenfassung der signifikanten, experimentellen Einflussmöglichkeiten bei der Hydroformylierung des 1-Dodecens in TML-Systemen.....	143
Tabelle 5.1:	Chemikalienliste	145
Tabelle 5.2:	Säulenparameter der FID- und GC-MS-Messungen	147
Tabelle 5.3:	Temperaturprofil der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	147
Tabelle 5.4:	Parameter der gaschromatographischen Messmethode für die Hydroformylierung von 1-Dodecen	148

7.4 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Alle Stellen, die aus veröffentlichten oder noch nicht veröffentlichten Quellen entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Prüfungsbehörde eingereicht worden.



(Yvonne Brunsch)

Dortmund, den 19.07.2013

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Yvonne Brunsch
Geburtsdatum: 05.02.1986
Geburtsort: Werne

Schulische Ausbildung

1992 - 1996 Grundschule
1996 - 2005 Gymnasium, Allgemeine Hochschulreife

Akademische Ausbildung

2005 – 2008 Studium Chemie, TU Dortmund, Bachelor of science
2008 – 2010 Studium Chemie, TU Dortmund, Master of science

Berufliche Tätigkeit

10/ 2010 – 04/2013 Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Lehrstuhl Technische Chemie
(Chemische Prozessentwicklung)

Technische Universität Dortmund

seit 07/2013 Prozessingenieurin bei Evonik Industries AG

(Process Technology & Engineering, Abteilung:
Reaktionstechnik, Arbeitsgruppe: Katalytische Verfahren)

Dortmund, 2013